

**T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**ARTIK MATERYAL KULLANILARAK ADSORPSİYON
YÖNTEMİ İLE ATIKSULARDAN KURŞUN GİDERİMİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SELAHİ GÜNEŞ

DENİZLİ, ARALIK - 2018

**T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**



**ARTIK MATERYAL KULLANILARAK ADSORPSİYON
YÖNTEMİ İLE ATIKSULARDAN KURŞUN GİDERİMİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SELAHİ GÜNEŞ

DENİZLİ, ARALIK - 2018

KABUL VE ONAY SAYFASI

Selahi Güneş tarafından hazırlanan “Artık Materyal Kullanılarak Adsorpsiyon Yöntemi İle Atıksulardan Kurşun Giderimi” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 03/12/2018 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği / ~~oy çokluğu~~ ile Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

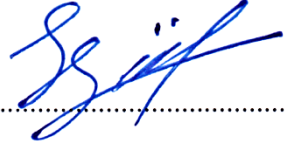
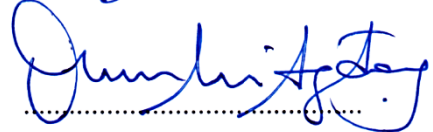
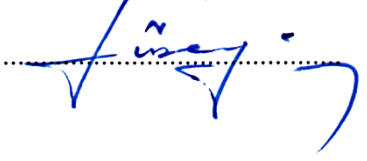
Jüri Üyeleri

İmza

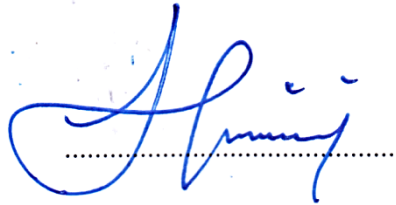
Danışman
Dr. Öğr. Üyesi Levent GÜREL
Pamukkale Üniversitesi

Üye
Prof. Dr. Osman Nuri AĞDAĞ
Pamukkale Üniversitesi

Üye
Dr. Öğr. Üyesi Hüseyin CÜCE
Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi


.....

.....

.....

Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
08/01/2019 tarih ve 02/12... sayılı kararıyla onaylanmıştır.


.....

Prof. Dr. Uğur YÜCEL

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmalarının yapılması ve bulgularının analizlerinde bilimsel etiğe ve akademik kurallara özenle riayet edildiğini; bu çalışmanın doğrudan birincil ürünü olmayan bulguların, verilerin ve materyallerin bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini ve alıntı yapılan çalışmalara atfedildiğine beyan ederim.


Selahi GÜNEŞ

ÖZET

**ARTIK MATERYAL KULLANILARAK ADSORPSİYON YÖNTEMİ
İLE ATIKSULARDAN KURŞUN GİDERİMİ**
YÜKSEK LİSANS TEZİ
SELAHİ GÜNEŞ
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
(TEZ DANIŞMANI: DR. ÖĞR. ÜYESİ LEVENT GÜREL)
DENİZLİ, ARALIK - 2018

Gelişen teknoloji, insanların tüketim alışkanlıklarını değiştirerek, endüstrinin farklı üretim potansiyelini ortaya çıkarmıştır. Sanayileşmenin artması, hammadde ve ürün çeşitliliğini etkilemiştir. Üretimden sonra fabrikalarda çeşitli atıklar açığa çıkar ve bu zehirli maddeler çevreye bırakılır. Deşarj edilen atıklar çevrede biriktiklerinde oldukça zehirlidir. Bu atıklar yapısında ağır metalleri de içerirler. Ağır metallerden biri kurşun (II) iyonudur. Son yıllarda sanayilerden kaynaklanan atıksuların çeşitliliği ve miktarı artmaktadır. Atıksulardaki bu çeşitlilik, atıkların bertarafında kullanılan klasik arıtma yöntemlerini yetersiz kılmaktadır. Ayrıca bu arıtma yöntemleri iyileştirme maliyetlerini artırabilmektedir. Değerli metallerin geri kazanımı, farklı arıtma metotlarının önemini artırmaktadır. Araştırmalar, ağır metalleri uzaklaştırmak için birçok yöntemin kullanıldığını göstermiştir. Bu çalışmada, sentetik ve akü sanayi atıksularından kurşun (II) iyonlarının biyosorpsiyonu için Kapyra biberi (*Capsicum annuum* L.) çekirdeklerinin kullanımı araştırılmıştır. Çalışmalarda Kapyra biber çekirdeklerine ön kimyasal işlem uygulanmamıştır. Kurşun, en çok batarya endüstrisinde kullanılan bir ağır metaldir. Bu yüzden çalışmalarda akü sanayi atıksuyu seçilmiştir. Deneysel çalışmalarda kullanılan biyokütle boyutu 125-250 µm aralığındadır. Yapılan deneylerde optimum pH değerinin sentetik atıksu için 5 olduğu bulunmuştur. Çalışmalar, 25°C sabit sıcaklıkta ve başlangıç kurşun konsantrasyonu genellikle ortalama 100 mg/L olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalarda adsorbent dozajı 1,2 g/L olarak belirlenmiştir. Biyosorpsiyon süreci için detaylı kinetik ve izoterm çalışmaları gerçekleştirilmiştir. İzoterm analizlerinde Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modelleri kullanılmıştır. Bu çalışmada değerlendirilen kinetik modeller ise yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve Weber Morris modelleridir. Çalışmalar sonunda biyosorpsiyonun yalancı 2. derece kinetik modeli ve Langmuir izoterm modeli ile açıklanabileceği belirlenmiştir. Langmuir izoterm modeline göre maksimum tutma kapasitesi 29,67 mg/g olarak bulunmuştur. Deneysel çalışmalar sonucunda sentetik atıksu ile yapılan çalışmalarda, 5,4 g/L adsorbent dozajı ile ortalama 100 mg/L kurşun içeren sentetik atıksuda 90 dakika sonunda maksimum % 94 lük bir giderim verimine ulaşılmıştır. Gerçek atıksu kullanılarak yapılan adsorbent dozajı deneyinde 10 g/L ve 8 g/L miktarda biyokütle kullanımı sonunda sırasıyla % 37,5 ve % 71 lik giderim verimine ulaşılmıştır.

ANAHTAR KELİMELEER: Biyosorpsiyon, Kurşun giderimi, Kapyra biber çekirdeği, Kinetik, İzoterm

ABSTRACT

LEAD REMOVAL FROM WASTEWATERS BY ADSORPTION USING WASTE MATERIAL

MSC THESIS

SELAHİ GÜNEŞ

PAMUKKALE UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE

ENVIRONMENTAL ENGINEERING

(SUPERVISOR: DR. TEACHING STAFF LEVENT GÜREL)

DENİZLİ, DECEMBER 2018

Developing technology has revealed the different production potential of the industry by changing the consumption habits of people. Increasing in industrialization affected the variety of raw materials and products. Various wastes emerge after manufacturing processes in factories and these toxic wastes are released into environment. The discharged wastes are quite toxic when they accumulate in environment. These wastes contain heavy metals in their structure. One of the heavy metals is lead (II) ion. The variety and quantity of wastes originating from industries are increasing in recent years. Classical treatment methods which used for disposal of wastes are inadequate due to this variety of wastewaters. Also, these treatment methods can increase reclamation costs. Recovery of precious metals raises the importance of different treatment methods. Studies have showed that a lot of methods could be used to remove heavy metals. In this study, the use of *Capsicum annuum* L.) seeds for biosorption of lead (II) ions from synthetic and storage battery industry wastewaters has been investigated. The biomass was used without pretreatment by chemicals. Lead is a heavy metal mostly used in storage battery industries. Therefore, storage battery industry wastewater was chosen. The size of the biomass used in the studies was in the range of 125-250 μm . It was found in the experiments that the optimum pH value for synthetic wastewater was 5. Studies were conducted at a constant temperature of 25°C. The average initial lead concentration in synthetic wastewater was 100 mg/L, generally. In experimental studies, the adsorbent dosage was determined as 1.2 g/L. Kinetic and isotherm studies for biosorption process were carried out in detail. Langmuir, Freundlich and Temkin isotherm models were used in isotherm analyses. The kinetic models evaluated in this study are pseudo first order, pseudo second order and Weber Morris models. At the end of the studies, it was determined that the biosorption could be explained with pseudo second order kinetic model and Langmuir isotherm model. Maximum sorption capacity was found to be 29.67 mg/g according to Langmuir isotherm model. At the end of the studies conducted with synthetic wastewaters, a maximum removal efficiency of 94% was obtained by using 5.4 g/L biomass with synthetic wastewater containing approximately 100 mg Pb^{2+} /L at the end of 90 minutes treatment. In the study of adsorbent dose carried out with real wastewater, removal efficiencies of 37.5% and 71% were obtained by using 10 g/L and 8 g/L biomass, respectively.

KEYWORDS: Biosorption, Lead removal, *Capsicum* pepper seed, Kinetic, Isotherm

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
TABLO LİSTESİ	vii
ÖNSÖZ.....	viii
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER	5
2.1 Su ve Atıksularda Bulunan Ağır Metaller	5
2.1.1 Ağır Metaller ve Özellikleri.....	5
2.1.2 Ağır Metallerin Toksik Etkileri	8
2.2 Kurşun	10
2.3 Kurşunun Toksik Etkisi.....	11
2.4 Kurşun Giderim Yöntemleri.....	11
2.4.1 Ters Osmoz	12
2.4.2 Elektrodializ.....	12
2.4.3 Ultrafiltrasyon	13
2.4.4 İyon Değişimi	13
2.4.5 Adsorpsiyon	14
2.4.6 Kimyasal Çöktürme	14
2.4.7 Fitoremediasyon.....	15
2.4.8 Emülsiyon Sıvı Membran (ELM).....	15
2.5 Akü Sanayisi ve Atıkları	15
2.6 ADSORPSİYON	19
2.6.1 Adsorpsiyon Çeşitleri	19
2.6.1.1 Fiziksel Adsorpsiyon (Van der Waals Adsorpsiyonu).....	19
2.6.1.2 Kimyasal Adsorpsiyon	20
2.6.1.3 İyonik Adsorpsiyon.....	20
2.6.1.4 Biyolojik Adsorpsiyon	21
2.6.2 Adsorpsiyonda Kullanılan Maddeler	21
2.6.2.1 Aktif Karbon	22
2.6.2.2 Kapsa Biber Çekirdeği (Capsicum annuum L.).....	23
2.6.3 Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler	23
2.6.3.1 pH.....	24
2.6.3.2 Sıcaklık.....	24
2.6.3.3 Adsorplanan Maddenin Özellikleri	25
2.6.3.4 Adsorbent Maddenin Özellikleri.....	25
2.6.3.5 Yabancı Çözünenlerin Etkisi.....	26
2.6.3.6 Polarite	26
2.6.4 Adsorpsiyon İzotermi	26
2.6.4.1 Langmuir İzotermi	27
2.6.4.2 Freundlich İzotermi.....	30

2.6.4.3	Temkin İzotermi.....	32
2.7	BİYOSORPSİYON	33
2.7.1	Biyosorpsiyon mekanizması	34
2.7.1.1	Hücre zarı boyunca taşınım.....	36
2.7.1.2	Fiziksel Adsorpsiyon.....	36
2.7.1.3	İyon Değişimi.....	37
2.7.1.4	Kompleksleşme	37
2.7.1.5	Çöktürme.....	38
2.7.2	Biyosorpsiyonda Kullanılan Biyokütleler	38
2.7.3	Metal Biriktirme Mekanizması	39
2.7.4	Biyosorpsiyon Kinetiği	41
2.7.5	Biyosorpsiyon Yönteminin Avantaj ve Dezavantajları	43
2.7.6	Desorpsiyon ve Metal Geri Kazanımı	43
2.8	Literatür Araştırması	44
3.	YÖNTEM.....	47
3.1	Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler	47
3.2	Deneylerde Kullanılan Biyosorbentin Hazırlanması.....	47
3.3	Deneylerde Kullanılan Cihaz ve Kitler	50
3.4	DeneySEL Çalışmalar	55
4.	BULGULAR	56
4.1	Sentetik Atıksu Kullanılarak Kurşun (II) İyonlarının Kopya Biber Çekirdeği Tozu İle Giderim Çalışmaları	56
4.1.1	pH'ın Kurşun(II) İyonlarının Biyosorpsiyonuna Etkisi.....	56
4.1.2	Biyosorbent Dozajının Kurşun(II) İyonlarının Biyosorpsiyonuna Etkisi	58
Şekil 4.4:	Biyosorbent dozajının Kurşun (II) konsantrasyonuna etkisi	59
4.1.3	Başlangıç Kurşun Konsantrasyonunun Biyosorpsiyona Etkisi ...	60
4.1.4	Temas Süresinin Kurşun(II) İyonlarının Biyosorpsiyonuna Etkisi	62
4.1.5	Biyosorpsiyon Kinetikleri.....	64
4.1.6	Biyosorpsiyon İzotermi	67
4.2	Gerçek Atıksu Kullanılarak Kurşun (II) İyonlarının Kopya Biber Çekirdeği Tozu İle Giderim Çalışmaları	70
4.2.1	Akü Sanayi Atıksuyu İçeriğinin Belirlenmesi ve Biyosorpsiyon Çalışmaları	70
4.2.2	Kopya Biber Çekirdeği Tozu ile Gerçek Atıksu Dozajının Kurşun (II) İyonlarının Biyosorpsiyonuna Etkisi.....	71
5.	SONUÇ VE ÖNERİLER	75
6.	TEŞEKKÜR.....	78
7.	KAYNAKLAR.....	79
8.	ÖZGEÇMİŞ	89

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: Vücut sıvısındaki konsantrasyona bağlı olarak ağır metallerin etkileri...9	9
Şekil 2.2: Akü üretim prosesleri blok diyagramı18	18
Şekil 2.3: Langmuir adsorpsiyon izoterminin grafiksel ifadesi29	29
Şekil 2.4: Langmuir izoterminin lineer grafiksel ifadesi30	30
Şekil 2.5: Freundlich izoterminin grafiksel ifadesi31	31
Şekil 2.6: Freundlich izoterminin lineerize edilmiş şekli.....31	31
Şekil 2.7: Biyosorpsiyon mekanizması35	35
Şekil 2.8: Metal biriktirme işlemlerini içeren mekanizmalar.....40	40
Şekil 3.1: Deneysel çalışmada kullanılan çekirdeğin elde edildiği kopya biberi48	48
Şekil 3.2: Deneysel çalışmalar öncesinde çeşitli işlemlerden geçirilen biber çekirdekleri48	48
Şekil 3.3: Biber çekirdeklerinin toz haline getirilerek elenmesi ve boyutlandırılması49	49
Şekil 3.4: Homojen olarak karıştırmada kullanılan inkibatör cihazı.....50	50
Şekil 3.5: Deneysel çalışmada kullanılan santrifüj cihazı50	50
Şekil 3.6: pH ölçümleri için kullanılan pH metre cihazı.....51	51
Şekil 3.7: Kurşun konsantrasyon ölçümleri için kullanılan kitler.....51	51
Şekil 3.8: Nikel konsantrasyon ölçümleri için kullanılan kitler.....52	52
Şekil 3.9: Bakır konsantrasyon ölçümleri için kullanılan kitler.....52	52
Şekil 3.10: KOİ testlerinde kullanılan test kitleri.....53	53
Şekil 3.11: KOİ testlerinde kullanılan kaynatma cihazı.....53	53
Şekil 3.12: Kurşun konsantrasyon ve KOİ tespitinde kullanılan fotometre.....54	54
Şekil 3.13: Akü sanayi atıksuyuna ön filtreleme işleminin yapıldığı kum filtre54	54
Şekil 4.1: pH etkisi deneyleri ve analizler sonrası numunelerin son hali57	57
Şekil 4.2: pH'ın Kurşun (II) Biyosorpsiyonuna etkisi57	57
Şekil 4.3: Biyosorbent dozajı ölçümü için hazırlanan erlenler58	58
Şekil 4.4: Biyosorbent dozajının Kurşun (II) konsantrasyonuna etkisi59	59
Şekil 4.5 : Konsantrasyon ölçümü için hazırlanan numuneler.....61	61
Şekil 4.6 : Kurşun başlangıç konsantrasyonunun biyosorpsiyona etkisi61	61
Şekil 4.7 : Temas süresinin kurşun (II) biyosorpsiyonunda tutma kapasitesine etkisi63	63
Şekil 4.8 : Temas Süresinin Kurşun (II) biyosorpsiyonunda verime etkisi63	63
Şekil 4.9: Pb+2 biyosorpsiyonunun temas süresine göre Weber-Moris kinetik denklem grafiği.....64	64
Şekil 4.10: Pb+2 biyosorpsiyonunun temas süresine göre Yalancı 1. Derece kinetik denklem grafiği65	65
Şekil 4.11: Pb+2 biyosorpsiyonunun temas süresine göre Yalancı 2. Derece kinetik denklem grafiği65	65
Şekil 4.12: Kopya biber çekirdeği tozu ile biyosorpsiyonda başlangıç ve nihai kurşun konsantrasyonlarının değişimi.....67	67
Şekil 4.13: Laboratuvar ortamında hazırlanan Kurşun (II) iyonlarının biyosorpsiyonunda Temkin İzotermi.....68	68
Şekil 4.14: Laboratuvar ortamında hazırlanan Kurşun (II) iyonlarının biyosorpsiyonunda Freundlich İzotermi69	69

Şekil 4.15: Laboratuvar ortamında hazırlanan Kurşun (II) iyonlarının biyosorpsiyonunda Langmuir İzotermi	69
Şekil 4.16: Biber çekirdeği tozuna akü sanayi atıksuyundaki kurşun(II) iyonlarının adsorpsiyonu.....	72

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 2.1: İçme suyunda bulunabilecek ağır metallere ait sınır değerler	6
Tablo 2.2: Sulama suyunda bulunabilecek ağır metallere ait sınır değerler	6
Tablo 2.3: Spesifik ağır metallerin antropojenik kaynakları.....	7
Tablo 2.4: Akü sanayi atıksularına ait deşarj standartları	17
Tablo 2.5: Adsorbent olarak kullanılan doğal ve yapay adsorbentler.....	22
Tablo 4.1: Biyosorpsiyon kinetiğinde hesaplanan R^2 değeri ve hız sabiti	66
Tablo 4.2: İzoterm deneylerinde hesaplanmış izoterm sabitleri	70
Tablo 4.3: Akü sanayi atıksuyu örneğindeki parametreler	71
Tablo 4.4: Akü sanayi atıksuyu ağır metal içerikleri	71
Tablo 4.5: Biyosorpsiyonda kullanılan biyosorbentlerin kurşun giderimi açısından karşılaştırılması	74

ÖNSÖZ

Tez konusunun belirlenmesinde, çalışmamın teorik ve deneysel kısımlarında her zaman yol gösteren, yardımcı olan, yüksek lisans eğitimim boyunca yakın ilgisini esirgemeyen Tez Danışmanım Sayın Dr. Öğr. Üyesi Levent GÜREL' e teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimime devam etmemi sağlayarak Pamukkale Üniversitesi Çevre Mühendisliğinin öğrencilerinden olmama vesile olan başta Çevre Mühendisliği Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. Osman Nuri AĞDAĞ olmak üzere, Çevre Mühendisliği Bölümünün değerli öğretim üyeleri ve araştırma görevlilerine teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Çalışmalarım esnasında bana desteğini hiçbir zaman esirgemeyen ve her zaman yanımda olan kıymetli eşim Pınar GÜNEŞ'e teşekkür ederim.

1. GİRİŞ

Dünyada toplumların öncelikli ihtiyaçlarından biri sağlıklı, güvenilir ve sürekli su temini olup, bir diğeri ise kullanım sonrası oluşan atık suyun sağlıklı ve güvenli bir şekilde uzaklaştırılmasıdır. Ancak uzaklaştırılan atıksuyun deşarj edileceği ortamında sürekliliğinin sağlanması ve herhangi bir kirlilik meydana gelmemesi unutulmamalıdır (Mackenzie, 2015).

Son yıllardaki hızlı nüfus artışı, düzensiz kentleşme, enerji ve besin ihtiyacının artması, aşırı tüketim gibi nedenler bir takım çevre sorunlarını oluşturmaktadır. Söz konusu sorunların çözümü için meydana gelen teknolojik gelişmeler endüstrileşmeyi hızla arttırmıştır. Bu gelişme insanoğluna yarar sağlarken küçümsenmeyecek oranda da çevrede nitel ve nicel yönden farklı atıkların oluşmasına ve birikimine sebep olmuştur (Sağlam ve Cihangir, 1995).

Endüstriler çeşitli ve çok sayıda ürün meydana getirerek üretimin yapılmasını amaçlamaktadır. Bu üretim sonunda meydana gelen değişik fazlardaki atıkların toplanarak arıtma tesislerinde arıtılması için uygun işletme sistemlerinin kurulması sanayiye ek bir maliyet getirmektedir. Atık önleme ve bertaraf yönetiminin iyi belirlenmesi sanayide meydana gelebilecek ek maliyetlerin azaltılması için önemlidir. Teknolojinin gelişmesiyle değişen ürünler endüstri üretimini etkilemekte ve farklılaşmaktadır. Bu farklılık atıksuların kalitatif ve kantitatif özelliklerini etkilemektedir. Bu nedenle arıtım teknolojilerinin belirlenmesinde bu özellikler dikkate alınmalıdır. Endüstriyel atıksular doğal su sistemlerine zarar verebilecek atıklar barındırmaktadır. Fabrika içerisinde atıksuların kontrolü ve atık önleme sistemlerinin iyi planlanması gerekmektedir (Şengül, 1989).

Hızlı endüstrileşme, üretimde kapasite artışına giderek, kullanılan doğal kaynak miktarını arttırmaktadır. Kullanılan bu doğal kaynaklar üretim sonunda çeşitli atıklar oluşturur ve bu atıklar çevrede büyük risk meydana getirir. Çevre ve maliyet açısından önemli olan, bu doğal kaynakların kullanım sonrasında geri kazanılmasıdır. Klasik arıtma üniteleri atıksudan çevreye salınan zararlı maddelerin giderimi için yeterli iken, doğal maddelerin çevreye deşarj edilmeden geri

kazanılması için herhangi bir işlevi bulunmamaktadır. Arıtım proseslerinin teknolojik gelişmeler ışığında geliştirilerek atıksudan hem zararlı maddelerin arıtılması hem de tekrar kullanılabilir maddelerin geri kazanılabilir şekilde yapılandırılması gerekmektedir (Gürel, 2005).

Arıtım prosesinde etkili bir arıtımın yapılması ilgili endüstri kuruluşlarında maliyet yükünü arttırmaktadır. Bu nedenle, günümüzde endüstri kuruluşlarının önemli sorunu olan bu tür zararlı atıkların arıtımında; maliyeti ucuz, uygulaması kolay arıtım süreçlerine yönelik farklı bilimsel araştırmalar yapılmaktadır. Çevre kirliliğini artıran ve ekolojik dengenin bozulmasında önemli rol oynayan endüstri kuruluşlarının başında, atıksularında ağır metal içeren kuruluşlar gelmektedir. İlgili endüstri kuruluşları, üretim aşaması gereği çeşitli ağır metalleri kullanmakta ve atıklarında civa, çinko, kobalt, bakır, demir, kurşun, krom, arsenik ve gümüş gibi metal iyonlarını ihtiva etmektedir (Sağlam ve Cihangir, 1995).

Ağır metal kontaminasyonunun başlıca kaynakları kentsel ve endüstriyel aerosoller, hayvanlardan gelen katı atıklar, madencilik faaliyetleri, endüstriyel ve tarımsal kimyasalları içerir. Endüstriyel ve tüketici atıksularında bulunan ağır metaller toprağa, akarsulara, göllere ve yeraltı sularına karışırlar. Aynı zamanda havada askıda bulunan ağır metaller, yağmurlar ile bu yayılımında artışa sebep olurlar (Alluri ve diğ., 2007).

Atıksulardan ağır metallerin ve radyoaktif fosforların uzaklaştırılması genellikle deşarj öncesi fizikokimyasal proseslerle sağlanmaktadır. Atıksudan ağır metal giderimi için kullanılan fizikokimyasal işlemler, kimyasal çökeltme, koagülasyon, indirgeme işlemi, iyon değişimi, membran teknolojileri (ultrafiltrasyon, elektrodializ ve ters ozmoz gibi) ve adsorpsiyonu içerir. Bununla birlikte, kimyasal çökeltme ve elektrokimyasal arıtma, özellikle sulu çözeltideki metal iyonu konsantrasyonu 1 ila 100 mg/L arasında olduğu zaman etkisiz olmakta ve büyük zorluklara neden olan çok miktarda çamur üretmektedir. Membran proseslerinin yüksek maliyetleri, proses karmaşıklığı ve düşük uzaklaştırma verimi nedeniyle ağır metal gideriminde kullanılmasını sınırlandırmıştır. Aktif karbon adsorpsiyonu, atıksudan ağır metallerin giderilmesi için kabul gören yaygın bir yöntemdir. Ancak aktif karbonun yüksek maliyeti adsorpsiyonda kullanımını sınırlar (Wang ve Chen, 2009).

Ağır metalleri çok seyreltik sulu çözeltilerden bile ayıran ve yoğunlaştıran belirli inaktif, ölü mikrobiyal biyokütlenin bir özelliği olan biyosorpsiyon, arıtım için kullanılabilecek en umut verici teknolojilerden biri olarak ön plana çıkmaktadır. Biyosorpsiyonda, fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon, iyon değişimi, koordinasyon, kompleksleşme, şelatlaşma ve mikro çöktürme gibi çok çeşitli fiziksel veya kimyasal işlemler söz konusu olabilir. Başlıca polisakkaritler, proteinler ve lipitlerden oluşan biyokütle hücre duvarları, karboksilat, hidroksil, sülfat, fosfat ve amino grupları gibi metal iyonlarını bağlayabilen birçok fonksiyonel grup içermektedir. Bu fonksiyonel gruplara ek olarak, polisakkaritler genellikle iyon değişim özellikleri sergilerler (Göksungur ve diğ., 2005).

Çevresel biyoteknoloji alanında son gelişmeler, ağır metaller için sorbent olarak mikroorganizmaların araştırılmasını da kapsar. Bakteriler, mantarlar, maya ve yosunlar, ağır metaller ve radyoaktif elementleri sulu çözeltilerden önemli miktarlarda arıtılabilirler. Biyokütle ile ağır metallerin giderilmesi biyoakümülyasyon olarak bilinen aktif mod (metabolik aktiviteye bağlı olarak) veya biyosorpsiyon olarak adlandırılan pasif bir mod (emme ve/veya kompleksleşme) ile gerçekleştirilebilir (Kapoor ve Viraraghavan, 1995).

Kurşun bilinen en eski ağır metallerden bir tanesidir ve günümüzde halen çeşitli endüstrilerde kullanılmaktadır. Kurşunun en çok kullanıldığı endüstrilerden biri de akü sanayisidir. Akü sanayisinde kurşun enerji elde etmek amacıyla kurşun-asit bataryalarda kullanılmaktadır. Son zamanlarda gittikçe artan kolay enerji elde etme isteği, kurşun kullanımının giderek artmasına neden olmaktadır. Kurşun, iletkenliği, korozyona karşı olan direnci ve kurşun oksit ile sülfürik asit arasında meydana gelen özel tersinir reaksiyondan dolayı bataryalar için uygun bir elementtir. Kurşun toksik olması ve geri kazanılmasının ekonomik olarak maliyeti etkileyeceğinden arıtılarak geri kazanılması gerekli bir maddedir (Gürel, 2005).

Düşük maliyetli ve kolay erişilebilen bir adsorbent arayışı potansiyel metal sorbentleri olarak endüstriyel yan ürünler ile birlikte tarımsal ve biyolojik kökenli materyallerin araştırılmasına yol açmıştır. Metal giderimi için test edilen çeşitli doğal malzemeler, Girdish kömürü, ezilmiş hindistan cevizi kabuğu, turba, kabuk, saman, limon kabuğu, tavuk tüyü, atık lastik kauçuğu ve insan saçı, gibi örnekleri içerir (Kapoor ve Viraraghavan, 1995). Kurşun gideriminde ve geri kazanımında birçok

yöntem kullanılmakta olup, kullanılan bu proseslerden biri de adsorpsiyondur. Günümüzde yapılan çalışmalarda adsorpsiyonun ağır metallerin gideriminde etkin ve uygulanabilir bir proses olduğu belirlenmiştir. Bu konuda yapılan çalışmalar incelendiğinde genellikle sentetik olarak hazırlanan metal çözeltilerinden çeşitli adsorbent maddeler kullanılarak metal iyonlarının giderim mekanizmaları araştırılmıştır. Bu adsorbentlerden biri de biber çekirdeğidir.

Yapılan bu tez çalışmasında, evlerden günlük kullanım neticesinde ortaya çıkan ve aynı zamanda salça fabrikalarının da atığı olan kapyra biber çekirdekleri kullanılmış, öğütülerek toz haline getirilen biber çekirdeklerine sentetik olarak hazırlanan ve gerçek akü sanayi atıksuyunda bulunan kurşun (II) iyonlarının biyosorpsiyonu incelenmiştir. Biyosorpsiyon çalışmaları esnasında pH, biyokütle miktarı, başlangıç kurşun (II) konsantrasyonu, zaman parametrelerinin etkileri belirlenmiş, izoterm ve kinetik çalışmalar gerçekleştirilmiş ve gerçek bir atıksu ile deneme yapılmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Su ve Atıksularda Bulunan Ağır Metaller

2.1.1 Ağır Metaller ve Özellikleri

Dünya su kaynaklarının yaklaşık % 3'den daha az kısmının kullanılabilir olması, ayrıca son yıllarda artan kuraklık ve kirlilik ile bu miktarın daha da azalması kullanılabilir suyun önemini arttırmaktadır. Kullanılabilir suyun içeriğinde bulunan her türlü madde belli konsantrasyon oranlarının üzerine çıktığında çevre ve insan sağlığı için tehlike oluşturmaktadır. Bu maddelerden toksik nitelikte olanların küçük oranları bile biriktiklerinde insan sağlığına zarar verebilecek dereceye gelmektedir. Küçük miktarlarda olsa bile çevre kirliliğine neden olan ve insan sağlığına zarar veren maddeler arasında en önemli yeri ağır metaller almaktadır.(Karadağ, 2008)

Ağır metal terimi genellikle 5 g/cm³ den daha yüksek yoğunluğa sahip metaller ve metaloidler için kullanılır. Bu gruba kurşun, kadmiyum, krom, demir, kobalt, bakır, nikel, civa ve çinko olmak üzere 60'tan fazla metal dahildir. Ağır metal kirliliği fark edilemez, yayılma girişimi yüksek ve geri döndürülemez bir tehlike oluşturur. Bu tür bir kirlilik atmosferde yayılmakla kalmaz, aynı zamanda su kaynaklarının ve toprağın yapısına katılarak gıda zincirine katılır. Gıda yoluyla canlıların vücudunda birikerek sağlıklı yaşamı tehdit eder (Zhiyuan Li ve diğ., 2014)

Bu metaller biyolojik olarak yıkıma uğramadıkları için insan metabolizmasında zararsız son ürünlere dönüştürülemezler, vücutta birikerek organizma için büyük tehlike oluştururlar. Bu sebeple ağır metal kirliliklerin gideriminin önemi günümüzde daha da artmaktadır. Fakat bazı ağır metaller insan ve canlılar için gereklidir. Günümüzde pek çok ülke içme suyu niteliklerini belirlemiş ve atık sularda bulunması gereken metal miktarlarını hazırladıkları çeşitli yönetmeliklerle güvence altına almışlardır (Eroğlu, 2008).

Ülkemizde TS 266 olarak bilinen İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik (İTSHY 2005) ile içme sularında bulunabilecek maksimum metal konsantrasyonları Tablo 2.1’de, Atıksu Arıtma Tesisleri Teknik Usuller Tebliğindeki (AATTUT 2010) sulama suyu için müsaade edilen ağır metal değerleri ise Tablo 2.2’de verilmiştir.

Tablo 2.1: İçme suyunda bulunabilecek ağır metallere ait sınır değerler (İTSHY 2005)

Ağır Metaller	Parametrik değer	Birim
Kurşun(Pb)	10	µg/L
Selenyum(Se)	10	µg/L
Arsenik(As)	10	µg/L
Krom (IV) (Cr)	5	µg/L
Siyanür(CN ⁻)	50	µg/L
Kadmiyum(Cd)	5	µg/L
Bakır(Cu)	2	mg/L
Nikel (Ni)	20	µg/L

Tablo 2.2: Sulama suyunda bulunabilecek ağır metallere ait sınır değerler (AATTUT 2010)

Elementler	Birim alana verilebilecek maksimum toplam miktarlar, kg/ha	İzin verilen maksimum konsantrasyonlar	
		Her türlü zeminde sürekli sulama yapılması durumunda sınır değerler mg/L	pH değeri 6,0-8,5 arasında olan killi zeminlerde 24 yıldan daha az sulama yapıldığında, mg/L
Alüminyum (Al)	4600	5,0	20,0
Arsenik (As)	90	0,1	2,0
Kadmiyum (Cd)	9	0,01	0,05
Krom (Cr)	90	0,1	1,0
Kobalt (Co)	45	0,05	5,0
Bakır (Cu)	190	0,2	5,0
Demir (Fe)	4600	5,0	20,0
Kurşun (Pb)	4600	5,0	10,0
Manganez (Mn)	920	0,2	10,0
Nikel (Ni)	920	0,2	2,0
Selenyum (Se)	16	0,02	0,02
Çinko (Zn)	1840	2,0	10,0

Ağır metallerin çevreye olan yayılımı iki şekilde meydana gelmektedir. Ağır metaller doğal yollar ve antropojenik kaynaklar (insan faaliyetleri sonucu) ile çevreye yayılır. Antropojenik kaynaklar arasında elektrokaplama, metalürji, çimento üretimi, demir çelik sanayi, termik santraller, cam üretimi, çöp ve atık çamur yakma tesisleri, deri işleme, zirai ilaçlar, havacılık ve atom enerjisi malzemeleri, enerji ve yakıt üretimi, fotoğrafçılık gibi endüstriyel ve tarımsal faaliyetler bulunurken en önemli doğal kaynaklar ise toprak erozyonu ve volkanik aktiviteler sonucu minerallerin ayrışarak metallerin toprağa karışması ile ortaya çıkar. Tablo 2.3 çevrede bulunan spesifik ağır metallerin antropojenik kaynaklarını göstermektedir (Kahvecioğlu, 2004; Hazrat Ali ve diğ., 2013; Wang ve Chen, 2009).

Tablo 2.3: Spesifik ağır metallerin antropojenik kaynakları (Wang ve Chen 2009)

Ağır Metaller	Ağır Metal Kaynakları
Arsenik (As)	Pestisitler ve Ahşap Koruyucu
Kadmiyum (Cd)	Boyalar ve pigmentler, plastik stabilizatörler, elektolizleme, kadmiyum içeren plastiklerin yakılması, fosfat gübreleri
Krom (Cr)	Tabakhane, çelik endüstrisi, uçucu kül
Bakır (Cu)	Pestisitler ve Gübreler
Civa (Hg)	Medikal atıklar, Altın ve Gümüş ayırma kombinasyonları
Nikel (Ni)	Endüstriyel atıklar, Mutfak aletleri, Cerrahi malzemeler, Demir alaşımlar, Otomobil bataryaları
Kurşun (Pb)	Herbisitler ve İnsektisitler, Akü sanayi, Kurşun içeren petrol ürünlerinin havaya karışması

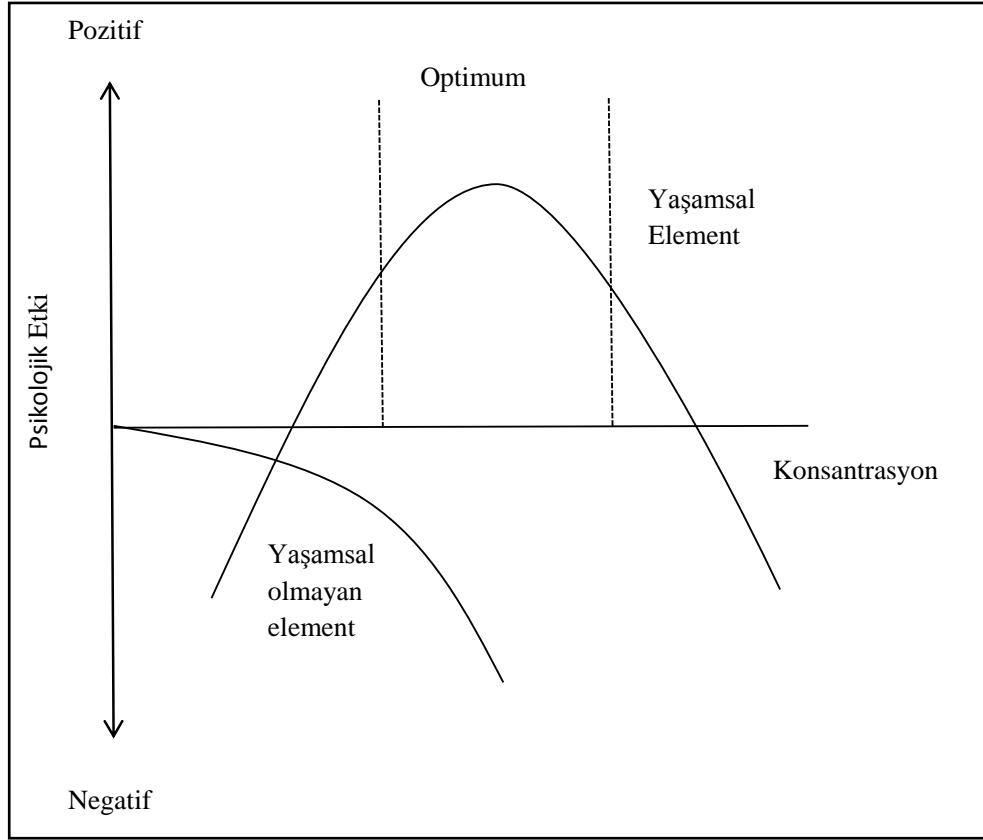
Yayınım şekli olarak kirleticiler çevreye iki şekilde ulaşırlar. Bunlar noktasal ve noktasal olmayan deşarjlardır. Endüstriyel kaynaklar ve atıksu deşarjları noktasal olup yayılan bölge bilinir ve sabittir. Noktasal olmayan deşarjlar ise tehlikeli atık bertaraf bölgeleri ve kaza sonucu sızmalardan yayılan maddeleri kapsar. Yayılımın tespiti çok önemlidir. Noktasal kaynaklı yayılan kirleticileri tespit etmek ve karakterizasyonunu yapmak kolaydır. Noktasal olmayan deşarjlar dikkate alındığında, özellikle tarımda zararlı böceklerin yok edilmesine yönelik kullanılan pestisitlerin topraktan yayılması, atmosferdeki ve yaşam alanlarındaki gizli ağır metal sızıntılarının çevreye olan zararlarının geç farkedilmesi bu sızıntıların tespitini zorlaştırmaktadır. Noktasal olmayan deşarjlar kompleks karışımlardır. Zararlı maddelerin miktarını, özelliklerini ve birikim zamanını belirlemek zordur. Deşarj edilen sudaki metaller nehirler ve akarsular aracılığıyla göllere, denizlere ve hatta

okyanuslara kadar yayılabilirler. Bu metallerin birçoğu yine karasal kaynaklıdır (Taylan ve Özkoç, 2007).

2.1.2 Ağır Metallerin Toksik Etkileri

Ağır metaller bitkilerin yapısında depolanmakta ve enzimlerle birlikte pek çok yaşamsal faaliyeti düzenlemektedir. Ağır metallerin zehirleyici etkilerinden dolayı ekosistem kirlenmekte, bununla birlikte direk veya dolaylı olarak insan sağlığı da tehlike altına girmektedir. Doğada bulunan ağır metaller, besin zincirine katılarak canlıların bünyelerinde birikmesi ve zehirli etkisinden dolayı bitki, hayvan ve insan yaşamı açısından büyük bir tehdit haline gelmektedir. Bu nedenle ağır metal içeren evsel ve endüstriyel atık sular deşarj edilmeden önce kesinlikle arıtılmalıdır (Horsfall ve Spiff, 2005).

Arıtma tesislerinin son ürünlerinden olan arıtma çamurunda bir miktar ağır metal bulunmaktadır. Suda çözülmüş halde ise noktasal veya noktasal olmayan deşarjlar nedeniyle yüzey suları sayesinde içme ve kullanma sularına ulaşarak çok kolay yayılabilirler. Suyu karışarak yayılım alanını arttıran metaller bitkiler ve hayvanlar üzerinden besin zincirine katılarak insanlar üzerine etki etmektedirler. Ağır metaller vücuttan atılmadıkları için çeşitli dokularda (yağ dokusu, kemik vb.) birikirler. Vücutta biriken metaller belirli bir değeri aştığı zaman zararlı etkileri görünür hale gelir. Metaller insan vücuduna çeşitli yollarla alınmaktadır. Bunlar solunum, ağız yolu ve deri yolu olabilmektedir. Alınım şekli aynı zamanda zararlı etkilerini de yönlendirmektedir (Bakar ve Baba, 2009).



Şekil 2.1: Vücut sıvısındaki konsantrasyona bağlı olarak ağır metallerin etkileri (Bakar ve Baba, 2009)

Şekil 2.1’de görüldüğü gibi ağır metaller belirli konsantrasyon değerini aştıklarında toksik etkileri ortaya çıkmaktadır. Ağır metaller sadece vücutta birikim konsantrasyonuna göre etki göstermezler, aynı zamanda etki canlı türüne ve metal iyonunun yapısına bağlıdır (çözünürlük değeri, kimyasal yapısı, redoks ve kompleks oluşturma yeteneği, vücuda alınış şekline, çevrede bulunma sıklığına, lokal pH değeri vb.) (Bakar ve Baba, 2009).

Sucul sistemlerdeki ağır metal kirliliği biyolojik olarak bozulmayan ve dolayısıyla kalıcı özellik gösterdiğinden günümüzde ciddi bir tehdit haline gelmiştir. Atıkların içerisindeki metaller topraklardan ve sızıntı sularından yayılarak besin ağına karışır. Metaller zamanla besin zincirinin her düzeyinde birikim seviyesini artırır ve biyomagnifikasyon olarak adlandırılan bir sonraki yüksek seviyeye geçilir. Düşük konsantrasyonlarda bile ağır metaller insanlarda ve diğer canlılarda toksik etkiye neden olur. Metal iyonunun toksisitesi, protein molekülleri ile bağlanma ve DNA'nın replikasyonunu önleme ve dolayısıyla hücre bölünmesini önleme

kabiliyetlerine bağlıdır. Sağlık tehlikelerini önlemek için, bu toksik ağır metallerin atılmadan önce atık sudan uzaklaştırılması esastır (Alluri ve diğ., 2007).

İnsanların ağır metallerce zengin besinler tüketmesi vücuttaki ağır metal konsantrasyonlarını artırabilmektedir. Bu besinler karaciğer, mantarlar, deniz kabukluları, midye, ıstakoz, kakao tozu ve deniz yosunları gibi besinler olmakla birlikte incelendiğinde çoğunluğu deniz ürünleridir. Ağır metaller ilk olarak kan aracılığı ile karaciğere oradan proteinlerle böbreklere kadar taşınırlar. Böbreklerinde dahil olduğu boşaltım sistemine büyük oranda zarar verirler (Köysüren ve Dursun, 2013).

2.2 Kurşun

Yeryüzünde bulunan ağır metallere biri de kurşun elementidir. Kurşun periyodik cetvelde 34. sırada yer alır, atom numarası 82 ve atom ağırlığı 207,2'dir. Keşfedildiği tarihten buyana insan faaliyetleri neticesinde çevreye yayılan ve zarar veren metaldir. Varlığı günümüzden 5000 yıl öncesinde bilinen kurşun, antik çağlarda gümüş üretimi sırasında yan ürün olarak elde edilmiştir. Ergime noktası 327 °C, kaynama noktası 1525°C olan kurşun gri renkli, kristalleşme özelliği olan parlak bir metaldir. Aynı zamanda dayanıklı, kolay şekil alabilir ve çeşitli alaşımlar oluşturabilir. Kurşun, PbO, PbO₃, PbO₄, PbO₂ ve Pb₂O olmak üzere 5 tipte oksitli bileşik oluşturur. PbO en bilinen ve dayanıklı olan kurşun alaşımıdır (Bakar ve Baba, 2009).

Kurşun, yaygın kullanımı nedeniyle dünyanın birçok yerinde çevresel kirlenme ve sağlık sorunları meydana getiren oldukça zehirli bir metaldir. Kurşun, kuru ortamda hafif mavimsi bir parlak gümüş metaldir. Hava ile temas ettiğinde lekelenmeye başlar, bu nedenle şartlara bağlı olarak çeşitli karmaşık bileşikler oluşturur. Kurşun maruziyetinin başlıca kaynakları endüstriyel prosesler, yiyecekler, sigara, içme suyu ve yerel kaynakları içerir. Çeşitli kurşun bileşiklerinin [Kurşun tetra etil Pb(C₂H₅)₄] benzine ilave edilmesiyle çevreye zararlı etkisi artmıştır. Bu zararın fark edilmesiyle kurşunsuz benzin üretimi yaygınlaşmış ve zarar bir miktar azaltılmıştır. Buna rağmen kurşunsuz benzinde halen az miktarda da olsa

bulduğunda çevreye birikim neticesinde zararı devam etmektedir (Jaishankar ve diğ., 2014; Bakar ve Baba, 2009).

ABD'de, taşıt egzozlarından atmosfere yılda 100 ila 200.000 tondan fazla kurşun salınmaktadır. Bu gazlar bazı bitkiler tarafından toplanır, toprağa emilir ve su kaynaklarına karışır. Dolayısıyla genel popülasyonda insanın kurşun maruziyeti ya yiyecek ya da içme sularından kaynaklanır. Kurşun, çeşitli bitkilerin fizyolojik süreçlerini bozan çinko, bakır ve manganez gibi diğer metallerin aksine, herhangi bir biyolojik fonksiyonda rol oynamadığı için aşırı derecede zehirli bir ağır metaldir. Kurşun, sentetik olarak kurşun (II) nitrat ($Pb(NO_3)_2$) bileşiğinden temin edilmektedir. Kurşun (II) nitratın sudaki çözünürlüğü 20°C de 486 g/L dir (Merck güvenlik bilgi formu, 2017). Kurşunun kullanım alanları; akü imalatı, tetraetil kurşun $Pb(C_2H_5)_4$, litarj (Kurşun oksit), kablo kaplaması, kalafat kurşunu, kurşun yünü, lehim, milyatağı alaşımları, balast kullanımı, radyasyon kalkanı ve kurşun boyalardır (Jaishankar ve diğ., 2014; Bakar ve Baba, 2009).

2.3 Kurşunun Toksik Etkisi

Kurşun elementinin insan sağlığı üzerine farklı ve zararlı etkileri olduğu bilinmektedir. Çevre Koruma Ajansı'na (EPA) göre kurşun, kanserojen olarak kabul edilir. Kurşunun, vücudun farklı bölgelerinde önemli etkileri vardır. Vücutta kurşun dağılımı başlangıçta çeşitli dokulara kan akışına bağlıdır ve kurşunun neredeyse % 95'i iskelet kemiklerinde çözünmez ve fosfat şeklinde depolanır. Kurşun zehirlenmesi olarak da adlandırılan kurşun toksisitesi, akut veya kronik olabilir. Anemi, hipertansiyon, çocuklarda gelişim sırasında bilişsel fonksiyonlarda bozulma, ensefalit, böbrek fonksiyon bozuklukları, bağışıklık sistemi bozuklukları, üreme fonksiyonlarında bozulmalar bu zehirlenmelere örnek olarak verilebilir (Jaishankar ve diğ., 2014; Kahvecioğlu ve diğ., 2004; Bakar ve Baba, 2009).

2.4 Kurşun Giderim Yöntemleri

Ülkelerin nüfus ve tüketim alışkanlıklarının değişmesiyle ağır metal kirliliğinin artması insanlar ve diğer canlılar üzerinde büyük bir tehdit

oluşturmaktadır. Ağır metallerin öncelikle içme suyu kaynaklarında olmak üzere, tarım toprakları, besin maddeleri ve atık sularda görülmesi neticesinde, hükümetler tarafından çıkarılan yönetmeliklerle atık ağır metal değerleri sınırlandırılarak çevreye etkilerinin azaltılması amaçlanmıştır (Dursun ve Köysüren, 2014).

Metal türü ve metalin özellikleri arıtma yöntemlerinin belirlenmesinde önemlidir. Yöntem belirlenirken maliyeti ucuz ve işlem süreci kullanışlı olanlar tercih edilmelidir. Bu metotlar içinde kimyasal çöktürme, iyon değişimi, adsorpsiyon, membran filtrasyonu, elektrodializ vb. arıtma yöntemleri sayılabilir. Ayrıca günümüzde çalışmalar mevcut metotların geliştirilmesi amacıyla hızla devam etmektedir (Dursun ve Köysüren, 2014).

2.4.1 Ters Osmoz

Çevre Mühendisliği alanında en çok kullanılan arıtım yöntemlerinden biridir. Ters osmoz su ve deniz suyu arıtımı uygulamalarında dünya çapında kabul gören bir yöntemdir. Yarı geçirgen bir zar ile besleme suyunda bulunan çözünmüş bileşenlerin ayrıldığı işlemidir. Bu işlemde sürücü kuvvet durgun sıvı basınç farkıdır. Atıksuyun içindeki çözünmüş katıların neden olduğu ozmotik basınçtan daha yüksek bir basınçta yarı geçirgen bir zar vasıtasıyla gerçekleştirilen bir işlemidir. Bu ayrılma çözünen, çözücü, membran arasındaki boyut, yük dışlanması ve fiziksel-kimyasal etkileşimlerden kaynaklanır. Ters osmoz, yarı geçirgen zardan suyun geçişine izin verirken diğer moleküllerin ve iyonların geçişine izin vermediği için kullanışlı bir arıtım yöntemidir. İşlem verimliliği, operasyonel parametrelere, membran ve besleme suyu özelliklerine bağlıdır. Bu işlemin maliyetli olması dezavantajdır (Bahadır, 2005; Malaeb ve Ayoub, 2011).

2.4.2 Elektrodializ

Çevre Mühendisliğinde elektrodializ günümüzde halen kullanılmakla birlikte gelecekte daha çok kullanım olanağı söz konusudur. Bu işlem de kütle aktarımı için gereken gücü bir elektrik akımı kuvvetinden alır. İyonik bileşenler olan ağır metaller yarı geçirgen ve iyon seçici membranlar kullanılarak ayrılır. İki elektrot

arasında bir elektrik potansiyeli uygulanması ile ilgili elektrotlarda katyonların ve anyonların yer değiştirmesi söz konusu olur. Katyon ve anyon geçirgen zarların alternatif aralıkları nedeniyle, hücreler konsantre hale getirilir ve seyreltik tuzlar oluşur. Bir elektrodializ zarı, geçirgen, tabaka halinde, yapay iyon değişimi reçinesidir. Zarların yapısı göz önünde bulundurulduğunda, elektrodializin bir tür iyon değişimi olduğu düşünülebilir. Elektrodializ yönteminin dezavantajı, metal hidroksitlerin zamanla birikerek membranın geçirgenliğini azaltmasıdır (Ahalya ve diğ., 2003).

2.4.3 Ultrafiltrasyon

Ultrafiltrasyon (UF) membranları, ters osmoz (RO) membranları için de geçerli bir ayırma prensibine sahiptir ancak gözenek boyutları çok daha büyüktür (0,001-0,1 µm). Ultrafiltrasyon, çözünmüş ve kolloidal materyalin uzaklaştırılması için düşük transmembran basınçlarında çalışan bir membran tekniğidir. UF membranlarının gözenek boyutları, hidratlanmış iyonlar formunda çözünmüş metal iyonlarından veya düşük moleküler ağırlıktaki komplekslerden daha büyük olduğundan, bu iyonlar UF membranlarından kolaylıkla geçebilir. Membran boyunca basınçla itici güç oluşturulur ve sistem 30-80 psig gibi düşük basınçlarda işletilir. Bu yöntem daha çok makromoleküllerin ve kolloidal maddelerin giderilmesinde kullanılır. Ultrafiltrasyon yönteminde çamur meydana gelmesi bir dezavantajdır. UF'nin ilaç ve gıda endüstrisi, fabrika atık sularının arıtılması ve değerlendirilmesinde, meyve suyu ve süt üretiminde uygulamaları mevcuttur (Bahadır, 2005; Fu ve Wang, 2011).

2.4.4 İyon Değişimi

İyon değişimi süreci, bir sıvı evredeki iyonlarla bir katı evredeki iyonlar arasında gerçekleşen kimyasal tepkimeye dayanır. İlk olarak kullanılan iyon değişim malzemesi doğal olarak oluşan ve zeolit olarak bilinen gözenekli kumdur. Son yıllarda çok daha büyük iyon değişim kapasitesine sahip yapay organik iyon değişim reçineleri kullanılmaktadır. Bu reçineler kullanılarak, seyreltik çözeltilerden gelen

metal iyonları, elektrostatik kuvvetler tarafından tutulan iyonlarla bu reçineler üzerinde değiştirilir. İyon değişiminin en fazla kullanıldığı alan kalsiyum ve magnezyum iyonları ile sodyum iyonlarının yer değiştirmesiyle suyun yumuşatılmasıdır (Reynolds ve Richards, 2011).

2.4.5 Adsorpsiyon

Atıksudan kurşun gideriminde kullanılan yöntemler arasında araştırmalara konu olan alternatif yöntemlerden biri de adsorpsiyondur. Adsorpsiyon günümüzde atıksudan ağır metal arıtımı için etkili ve ekonomik bir yöntem olarak kabul edilmektedir. Adsorpsiyon prosesi, tasarım ve operasyonda esneklik sağlar ve birçok durumda yüksek kaliteli arıtılmış atık su üretir. Ayrıca adsorpsiyon bazen tersinir olduğundan, adsorbentler uygun desorpsiyon prosesi ile rejenere edilebilir. Adsorpsiyon çözülmüş halde bulunan sıvı ya da gaz fazındaki maddelerin uygun katı yüzeylere fiziksel veya kimyasal kuvvetlerle tutularak bağlanması işlemidir (Büyükgüngör, 2003; Fu ve Wang, 2011). Adsorpsiyon yöntemi ayrıntılı olarak konu başlığı altında incelenecektir.

2.4.6 Kimyasal Çöktürme

Kimyasal çöktürme işlemi, ağır metal içeren atıksuya şap, kireç, demir tuzları, alüminyum sülfat ve diğer organik polimerler gibi koagülantların eklenmesiyle gerçekleştirilir. Alüminyum sülfat (alum) daha ucuz olduğu için demir tuzlarından daha çok kullanılmaktadır. Kireç-soda yumuşatma sürecinde kireç, kalsiyum karbonat ve magnezyum hidroksitten oluşan yoğun bir çökelek ya da yumak oluşturduğu için koagülant görevi yapar. En çok kullanılan koagülantlar alum ve kireçtir (Reynolds ve Richards, 2011).

Kimyasal çöktürmenin dezavantajlarından biri genellikle arıtılmış atıksuyun toplam çözülmüş katı miktarının net bir artış göstermesidir. İşlem sırasında üretilen toksik bileşikler içeren çok miktardaki çamur oluşumu başlıca dezavantajdır. Bu çamurların toksik madde içerdiğinden dolayı arıtılması ve uzaklaştırılması zordur (Saltabaş, 1998; Ahalya ve diğ., 2003).

2.4.7 Fitoremediasyon

Fitoremediasyon işlemi; toprak, tortu ve metallerle kirlenmiş suyun temizlenmesi için belirli bitkilerin kullanılmasıdır. Dezavantajları, metallerin uzaklaştırılması için uzun bir zaman alması ve daha fazla biyosorpsiyon için bitki rejenerasyonunun zor olmasıdır. Dolayısıyla bu dezavantajlar, ağır metal arıtımında farklı metotların kullanılması gerekliliğini ortaya koymaktadır (Ahalya ve diğ., 2003).

2.4.8 Emülsiyon Sıvı Membran (ELM)

Emülsiyon sıvı membran (ELM) ayırma işlemi üç fazdan meydana gelen bir yöntem olup 1968 yılında bilim adamı Norman Li tarafından keşfedilmiştir. Bahse konu yöntemde dış, membran ve iç faz bulunur. Birbirine karışmayan iki farklı stabil faz oluşturarak, örneğin su-yağ (W/O) emülsiyonu gibi bir emülsiyon meydana getirilir ve bu emülsiyon karıştırma işlemi ile birlikte arıtılacak olan üçüncü bir faza eklenir ve böylelikle ekstraksiyon işlemi gerçekleştirilmiş ve ELM sistemi oluşturulmuş olur. ELM sistemleri çok kademeli emülsiyonlar olup, su-yağ-su (W-O-W) ve yağ-su-yağ (O-W-O) şeklinde tasarlanabilirler. Yapılan arıtım çalışmalarında büyük ölçüde su-yağ-su (W-O-W) sisteminin kullanım alanı bulunduğu göze çarpmaktadır. Bu yöntemde kirlenmelerin giderimi yanında konsantrasyonun artırılması da mümkün olmaktadır (Gürel, 2005).

2.5 Akü Sanayisi ve Atıkları

Akü sanayisinde kurşun-asit akülerin üretimi ilk sıralarda yer almaktadır. Dayanıklı ve düşük bakım masrafına sahip olmaları sebebiyle her alanda kullanılırlar. Gündelik hayatın hemen hemen her alanında karşımıza çıkan aküler, başlıca alan olarak ulaşımda, endüstriyel tesislerde, elektrik enerjisi ile çalışan endüstriyel araçlarda, ev ve işyerlerinde kesintisiz güç kaynaklarının yapısında kullanılmaktadır. Dünyada üretilen yaklaşık 450 milyon adet akü imalatının yaklaşık 4,5 milyon adedi Türkiye’de üretilmektedir. Türkiye’de faaliyet gösteren 25 akü işletmesi bulunmaktadır. Bu işletmelerin toplam üretim kapasitesi ise yaklaşık

15 milyon adettir, ancak şu an kapasitenin yaklaşık üçte biri kullanılmaktadır (Aslantaş, 2016).

Normal şartlarda sıradan bir otomobil aküsünün ortalama kurşun içeriğinin 9,1 kg olduğu bilinmektedir. Genel olarak bir akü % 38,5 aktif çamur ($PbO_x, PbSO_4$), % 20 asit ($H_2O+H_2SO_4$), %27,7 kurşun metali, % 1,4 kablolar, % 4,9 separatörler, % 7,5 kutu bileşenlerinden oluşmaktadır (Daniel ve diğ., 2003). Kurşun akü sanayinde iletkenlik, korozyon direnci ile kurşun, kurşun oksit ve sülfürik asit arasındaki reaksiyonun tersine çevrilebilirliği gibi özellikleri nedeniyle kullanılmaktadır (Dermentzis ve diğ., 2012). Akü sanayinde su kullanımında genel olarak formasyon işlemi dikkati çekmekte ve bu işlemden sonra atıksu oluşumunun meydana gelmesi söz konusu olmaktadır (Gürel, 2005). Kurşun-asit aküleri ile ilgili detaylı bilgiler Gürel (2005) tarafından gerçekleştirilen çalışmada daha detaylı olarak yer almaktadır.

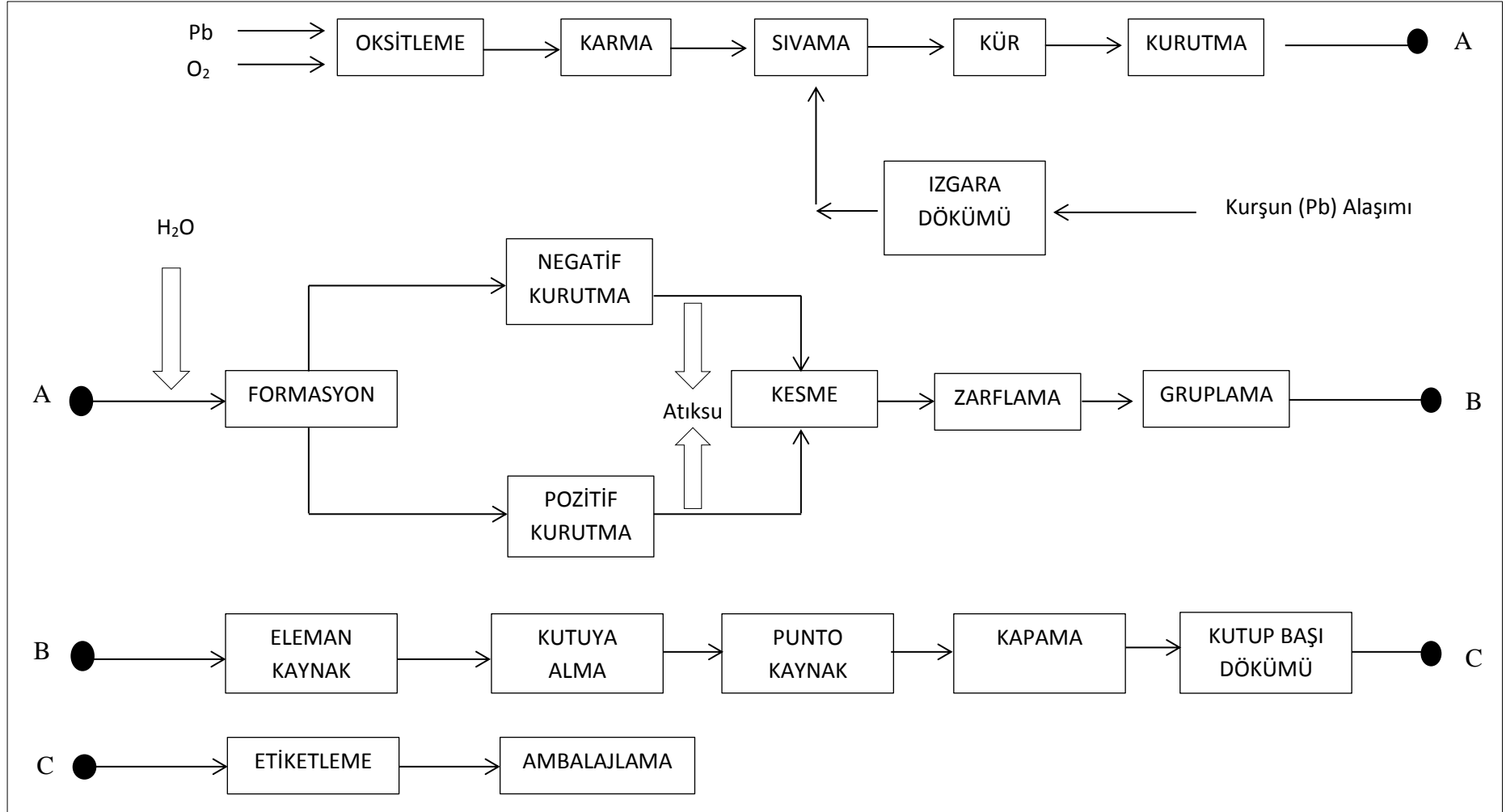
Akü sanayi atıksularının içeriği incelendiği takdirde sülfürik asit çözeltilerinin neden olduğu oldukça düşük değerlerdeki pH ile çözülebilir ve zaman zaman tanecik formundaki kurşun konsantrasyonları dikkati çeker (Gürel 2005). Khaoya ve Pancharoen (2012) yaptıkları çalışmada bazı akü imalat firmalarının atıksularındaki pH değerlerinin 1,6 ve 2,9; kurşun konsantrasyonlarının ise 5-15 mg/L arasında değiştiğini tespit etmişlerdir.

Tablo 2.4'de Su Kirliliği ve Kontrolü Yönetmeliği kapsamında akü sanayi atıksuları için alıcı ortam deşarj standartları sunulmaktadır.

Akü sanayi üretim işlemi Şekil 2.2'de gösterilmektedir. Şekil 2.2 incelendiği takdirde akü sanayi atıksuyunun oluşmasına neden olan suyun genellikle formasyon işleminden geldiği görülebilmektedir.

Tablo 2.4: Akü sanayi atıksularına ait deşarj standartları (SKKY 2004)

Parametre	Birim	Kompozit numune 2 saatlik	Kompozit Numune 24 saatlik
Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ)	(mg/L)	250	-
Askıda Katı Madde (AKM)	(mg/L)	125	-
Yağ Ve Gres	(mg/L)	20	-
Amonyum Azotu (NH ₄ -N)	(mg/L)	150	-
Sülfür (S ⁻²)	(mg/L)	2	-
Kurşun (Pb)	(mg/L)	2	-
Civa (Hg)	(mg/L)	0,05	-
Kadmiyum (Cd)	(mg/L)	-	0,2
Demir (Fe)	(mg/L)	3	-
Bakır (Cu)	(mg/L)	2	-
Nikel (Ni)	(mg/L)	3	-
Çinko (Zn)	(mg/L)	5	-
Gümüş (Ag)	(mg/L)	0,1	-
Balık Biyodeneyi (ZSF)	-	8	
pH	-	6-9	6-9



Şekil 2.2: Akü üretim prosesleri blok diyagramı (Gürel 2005)

2.6 ADSORPSİYON

Adsorpsiyon prosesi bir yüzey veya arakesit üzerinde maddenin fiziksel veya kimyasal kuvvetlerle tutularak bağlanması ve derişimini arttırması olarak tanımlanır. Adsorpsiyon, gaz-katı, sıvı-katı gibi iki değişik faz arasında meydana gelebilir. Bu fazlarda meydana gelen adsorpsiyon prosesinde yüzeyde tutunan maddeye “adsorbat”, yüzeyinde tutan maddeye “adsorbent” denir. Yüzeyde tutulan maddenin tekrar yüzeyden ayrılmasına ise “desorpsiyon” adı verilir. Adsorpsiyon, molekül veyahutta atomların bir fazdan diğer bir faza homojen bir şekilde geçiş yapması olarak tanımlanabilir (Şengül ve Küçükgül,1990).

Adsorpsiyon, farklı fazlardaki yüzeyler arasında gerçekleştiğinden, işlemdeki yüzey özellikleri son derece önemlidir. Adsorbentın yüzey alanı büyüdükçe adsorpsiyon artar. Adsorpsiyon işlemindeki atom veya moleküller değerlikleri nedeniyle dengelenmiş durumdadırlar. Ancak, adsorbent yüzeyindeki atomların dengelenmemiş kuvvetleri, çözeltideki maddeleri adsorbent yüzeyine çekerler ve yüzey kuvvetleri dengelenmiş olur. Böylelikle sıvı ortam içerisinde yer alan maddelerin, adsorbent materyalinin yüzeyi üzerine tutunması gerçekleşir. Günümüzde adsorpsiyon işlemi birçok doğal olarak gerçekleşen fiziksel, kimyasal ve biyolojik işlemlerde önemli bir yer teşkil etmektedir. Ayrıca adsorpsiyon işlemi, kirlenmiş sıvı ortamlarda yer alan organik ve inorganik özellikli kirletici maddelerin katı yüzey üzerinde tutularak uzaklaştırılması işleminde de sıklıkla kullanım alanı bulmaktadır (Kılıç, 2004).

2.6.1 Adsorpsiyon Çeşitleri

2.6.1.1 Fiziksel Adsorpsiyon (Van der Waals Adsorpsiyonu)

Fiziksel adsorpsiyon, düşük sıcaklıklarda dengelenmemiş Van der Waals kuvvetleri yardımıyla gerçekleşen adsorpsiyon türüdür. Adsorbe edilen madde adsorbent üzerinde Van der Waals kuvvetleri ile tutunmaya başlar ve çok fazla yüzey üzerinde birikir. Bu nedenle adsorplanan maddeler birden çok tabaka oluşturabilir.

Sıcaklığın artması veya adsorbe edilen bileşiğin sıcaklık eşiğinin aşılması gibi nedenlerle, adsorpsiyon hızla azalmaktadır. Bu işlem sırasında açığa çıkan ısı 2-5 kcal/mol dır. Bu işlemde herhangi bir aktivasyon enerjisi yoktur ve işleme elektrostatik kuvvetler eşlik etmektedir. Bu adsorpsiyon türü çoğunlukla tersinir özellik gösterir (Büyükgüngör, 2003).

2.6.1.2 Kimyasal Adsorpsiyon

Adsorbat ile adsorbent arasında meydana gelen fonksiyonel gruplar vasıtasıyla ortaya çıkan kimyasal olaylar sayesinde oluşan adsorpsiyon olayı kimyasal adsorpsiyon olarak tanımlanır. Fiziksel adsorpsiyona göre daha kuvvetli güçlerin etkisi sonucu oluşur. Adsorpsiyon sırasındaki aktivasyon enerjisi büyüktür ve bundan dolayı kimyasal adsorpsiyonun yüksek sıcaklıklarda çok daha hızlı seyretmesi söz konusu olmaktadır. Bunun nedeni, adsorbent materyalinin yüzeyinde bulunan faal bölgelerle kuvvetli bağların ortaya çıkmasıdır. 10-50 kcal/mol değerindeki bir aktivasyon enerjisinden bahsedilebilir. Sıcaklığın artmasıyla birlikte adsorbat ile adsorbent materyali arasında oluşan bağlanma kimyasal tepkilemelerdekine benzer şekilde daha da kuvvetlenmektedir. Kimyasal adsorpsiyonda tutulan maddenin tekrar geri kazanılması mümkün olmayıp, bu işlem tersinmez bir özelliğe sahip olabilmektedir (Şengül ve Küçükgül, 1990; Büyükgüngör, 2003; Alemdar, 2011).

2.6.1.3 İyonik Adsorpsiyon

Adsorbent yüzeyindeki yüklü bölgelere, çözelti içerisindeki iyonik karakterdeki çözünmüş maddelerin elektrostatik kuvvetler ile bağlanması iyonik adsorpsiyondur. Adsorplayan ile adsorplananın zıt elektrik yükleri birbirini çekmektedir. İyonlar aynı yüke sahip ise, moleküler boyut olarak daha küçük olan tercihli olarak yüzeye tutunur. Çoğu adsorpsiyon olayında bu üçü birlikte veya hepsi birlikte sırasıyla görülebilmektedir (Alemdar, 2011; Bahadır, 2005).

2.6.1.4 Biyolojik Adsorpsiyon

Biyolojik adsorpsiyon kavramı dikkate alındığında iki olay ile karşılaşmak mümkündür. Bunlar biyoakümülyasyon ve biyosorpsiyon olaylarıdır. Literatürde sıkça bu iki ifade birbirine karıştırılmaktadır. Biyoakümülyasyon, canlı organizmalar ile gerçekleşen arıtım işlemini ifade ederken, biyosorpsiyon ise cansız veya inaktif biyoküteller ile meydana gelen arıtım prosesini ifade etmektedir. Daha net açıklamak gerekirse, biyoakümülyasyonda toksik maddeler hücre içerisine transfer olabilir, hücre membranı boyunca ve hücre metabolik döngüsünden geçerek hücre içinde birikebilir. Aksine, biyosorpsiyonda metabolizmadan bağımsız birtakım prosesler hücre duvarında meydana gelir ve burada giderimden sorumlu mekanizmalar biyokütle tipine bağılı olarak değişiklik gösterir (Vijayaraghavan ve Yun, 2008).

2.6.2 Adsorpsiyonda Kullanılan Maddeler

Su arıtımında adsorpsiyon teknikleri için çeşitli kimyasal maddeler kullanılmaktadır. Alümina, silika jel, fuller toprağı, makroporöz reçineler ve aktif karbon en çok bilinen adsorbent maddelerdir. Ağır metal gideriminde ilk kez kullanılmasından bu yana, kuşkusuz ki aktif karbon dünya çapında atıksu arıtma uygulamalarında en popüler ve en yaygın olarak kullanılan adsorbent olmuştur. Aktif karbon, bu denli etkin kullanımına rağmen kalitesi yüksek olduğu için pahalı bir materyaldir. Aktif karbon da inorganik maddeler için temizleme performansını artırmak amacıyla kompleks yapıcı ajanlar gerektirebilir. Bu durum nedeniyle, maliyeti de söz konusu olduğunda küçük ölçekli sanayilerde yaygın olarak kullanılmaktan çekinilmektedir. Son yıllarda kullanımı maliyetli olan aktif karbonun yerine daha ucuz maliyetli, elde edilmesi kolay ve metal giderimi gerçekleştirebilen adsorbent maddeler üzerinde araştırmalar yoğunlaşmıştır. Düşük maliyetleri ve yerel temin edilebilirlikleri nedeniyle, uçucu kül, kömür ve oksitler gibi endüstriyel işlemlerden elde edilen bazı atık maddeler ve kitosan, zeolitler ve kil gibi doğal malzemeler düşük maliyetli adsorbentler olarak sınıflandırılır (Babel ve Kurniawan, 2003).

Ağır metal kirliliği bulunan suyun ekonomik olarak etkili bir şekilde arıtmadan geçirilmesi için fındık kabuğu, pirinç kabuğu, süpürge ağızlığı, badem

kabuğu, kabak kabukları gibi kullanılmayan diğer kaynaklar, kimyasal modifikasyon veya ısıtma ile aktif karbona dönüştürüldükten sonra ağır metal alımı için bir adsorbent olarak kullanılabilir. Ancak bu işlem, enerji ve kimyasal madde tüketimi nedeniyle pahalı olabilir (Kurniawan ve diğ., 2006). Bununla birlikte, Bailey ve diğ. (1999), Babel ve Kurniawan (2003), ilave işlemden sonra adsorbentlerin gelişmiş adsorpsiyon kapasitesinin bu tür bir proseste maliyeti telafi edebileceğini bildirmişlerdir.

Adsorbent olarak kullanılan maddeler doğal ve yapay adsorbentler olarak sınıflandırılmıştır. Doğal adsorbentler inorganik ve organik adsorbentler olarak ayrılmış, kullanılan adsorbentlerin örnekleri Tablo 2.5’de sınıflandırılarak verilmiştir.

Tablo 2.5: Adsorbent olarak kullanılan doğal ve yapay adsorbentler (Demir ve Yalçın, 2014)

Doğal İnorganik Adsorbentler	Doğal Organik Adsorbentler	Yapay Adsorbentler
Zeolit Mineralleri	Mikrroorganizmalar, Mantarlar, Algler.	Aktif Karbon
Kil Mineralleri	Selüloz, Kitosan	Silika jel
Perlit	Tahıl, Talaş, Tohumlar	Aktif Alümina
-	Ağaç ve Meyve Kabukları	Uçucu Kül
-	Çay, Kahve posaları vb.	Reçineler ve Polimerler

Son zamanlarda organik ve inorganik, doğal ve yapay adsorbentlerin birlikte kullanılarak polimerik ‘hibrit adsorbentler’ geliştirilmiş olup, bu maddeler adsorpsiyon işleminde kullanılmak üzere çalışmalar gerçekleştirilmektedir (Demir ve Yalçın, 2014).

2.6.2.1 Aktif Karbon

Aktif karbon, bir karbonun oksitleyici gazlar, dehidre edici kimyasal maddelerle işlenmesi veya karbonlu malzemelerin karbonizasyonu yoluyla üretilen gözenekli bir karbon grubunun toplu adıdır. Bütün bu karbonlar, yüksek derecede gözeneklilik ve genişletilmiş bir iç yüzey alanı sunarlar. Aktif karbonun ana

uygulamasý, bir adsorpsiyon prosesi ile gaz ve sývılardan yabancı maddelerin uzaklaştırılmasıdır. Aktif karbonun yüzeyi, moleküler sıvı veya gaz fazlarından, Van Der Waals'ın fiziksel kuvvetleri tarafından bağlanabilir. Aktif karbon atıksudan zararlı maddelerin gideriminde kullanıldığı gibi renk, tat, koku giderici olarak kullanılan bir maddedir. Bu nedenle dünyada su ve atık su arıtımında çoğunlukla tercih edilen bir adsorbenttir. Bir aktif karbon 0,2-1,0 cm³/g gözenek yapısına, 400-1000 m²/g aralığında yüzey alanına sahiptir. Aktif karbonun boyut ve şekillerine göre granüler, toz ve pellet aktif karbon olmak üzere üç çeşidi bulunmaktadır (Rodriguez ve Silvestre, 2001).

2.6.2.2 Kapyá Biber Çekirdeği (Capsicum annum L.)

Dünyada ve ülkemizde gıda sektöründe çok fazla tüketilen biber, Patlıcangiller (Solanaceae) ailesinin Capsicum cinsine ait olan yıllık veya çok yıllık olarak yetiştirilen bir bitkidir. Kapyá biberi (Capsicum annum L.) kırmızı renkli, uzun, etli, konik şekilli “salçalık” ya da “yağlık” biber olarak ta bilinmektedir. Kapyá biberi genellikle salça yapımında kullanıldığı gibi, kurutulmuş, közlenmiş olarak, sos, baharat, konserve ve taze şekilde tüketilebilmektedir (Karaağaç ve Balkaya, 2010). Türkiye’de 2017 yılında 333.132 dekar alanda 1.107.713 ton kapyá biberi üretilmiştir (Hekimoğlu ve Altindeğer, 2018). Son yıllarda üretimde yüksek bir üretim paritesi yakalayan kapyá biberi, salça fabrikalarının kullanımını sonrasında bir atık madde oluşturma potansiyeline sahiptir. Deneysel çalışmalarımızda kullandığımız kapyá biber çekirdeği aktif karbona bir alternatif olarak ağır metal adsorpsiyonunda kullanılmak amacıyla seçilmiştir.

2.6.3 Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Adsorpsiyon işleminin verimini adsorbat ve adsorbent maddenin fiziksel ve kimyasal özellikleri ile adsorpsiyonun gerçekteştiği ortamın karakteristik özellikleri önemli derecede etkilemektedir.

1. Adsorbentin özellikleri

- a) Yüzel Alanı
- b) Gözeneklerin yapısı ve gözenek büyüklüğü dağılımı
- c) Parçacık Büyüklüğü
- d) Üretim sırasında yüzeyde oluşan fonksiyonel gruplar

2. Adsorbatın özellikleri

- a) Sıvı içerisindeki çözünürlük
- b) Molekül büyüklüğü
- c) Moleküldeki fonksiyonel gruplar ya da molekülün yapısı

3. Ortam karakteristiği

- a) Sıcaklık
- b) pH
- c) Ortamdaki diğer çözünmüş maddeler (Büyükgüngör, 2003).

2.6.3.1 pH

Adsorpsiyonda ortamın pH'ı önemli bir etkidir. Çözeltide bulunan hidronyum ve hidroksil iyonları kuvvetle adsorplandıklarından ve her iki iyonda pH'ın ana etkeni olduğundan diğer iyonların adsorpsiyonu çözeltinin pH'ından etkilenir. Bundan başka, adsorpsiyonu etkileyen önemli bir faktör asidik veya bazik maddelerin iyonizasyon dereceleridir (Arslan, 2009).

2.6.3.2 Sıcaklık

Bir sorpsiyon reaksiyonunun gerçekleştiği sıcaklık, çoğu reaksiyonun sıcaklıktan bağımsız veya ekzotermik reaksiyonlar olması ile nadiren önem taşımaktadır. Bununla birlikte, sıcaklığın genellikle çözelti içindeki metal iyonlarının stabilitesini, metal-emici kompleksin stabilitesini ve hücre duvarı kimyasal parçalarının iyonlaşmasını etkileyerek, biosorbent ve metal iyonları arasındaki etkileşimi sağlamaktadır (Mack ve diğ., 2007).

Adsorpsiyon reaksiyonları sıcaklığa bağlı olarak endotermik veya ekzotermik olabilmektedir. Birçok reaksiyonda genellikle sıcaklık arttığında reaksiyon hızının

arttığı ifade edilmektedir. Adsorpsiyon işlemi genellikle ekzotermiktir ve buna bağlı olarak sıcaklığın azalması ile adsorpsiyon artar. Sıcaklığın artması, çözeltinin yoğunluğuna bağlı olarak adsorbat bileşiğinin adsorbent partikülünün gözeneklerine doğru ve sınır tabakasında difüzyon oranını artırmaktadır (Bahadır, 2005; Arslan, 2009).

2.6.3.3 Adsorplanan Maddenin Özellikleri

Adsorpsiyon işleminde, adsorbatın özellikleri, adsorpsiyonun hızı ve davranışını belirlemede çok büyük önem taşır. Adsorpsiyon işleminin miktarı sıvı ortamda çözünen maddenin sudaki çözünürlüğünden ciddi oranda etkilenmektedir. Yapısında hidrofilik ve hidrofobik gruplar içeren moleküllerde, molekülün hidrofobik ucu yüzeye tutunma eğilimi gösterecektir. Yoğunlukla adsorbent hidrofobik özellik göstermesi durumunda, sıvı içerisindeki çözülmüş maddenin sudaki çözünürlüğünün artması ile adsorbent madde üzerine adsorplanması daha da zor bir hal alır. Artan çözünürlük çözücü ve çözünen arasında bulunan bağ kuvvetlendirir ve adsorpsiyon miktarında azalma meydana gelir. Hidrofilik özellikteki yüzeyler hidrofilik inorganik bileşikler adsorbe ederken; hidrofobik yüzeyler ise tercihen hidrofobik özellik gösteren organik maddeleri adsorbe edecektir (Arslan, 2009; Alemdar, 2011).

2.6.3.4 Adsorbent Maddenin Özellikleri

Özgül yüzey alanı tutunma işleminin gerçekleştiği alan olarak tanımlandığı takdirde, bunun adsorpsiyon miktarını ciddi olarak etkilemesinden bahsetmek oldukça önemlidir. Adsorbent materyalinde aranan özelliklerden en önemlileri yüksek gözeneklilik ve bunun yanı sıra yüksek yüzey alanına sahip olmasıdır. Küçük partikül boyutu, büyük yüzey alanı ve yüksek gözeneklilik sayesinde adsorpsiyon kapasitesinde yüksek oranda artışın olması muhtemeldir (Arslan, 2009; Alemdar, 2011).

2.6.3.5 Yabancı Çözünenlerin Etkisi

Adsorpsiyon prosesinde çözelti içerisindeki yabancı çözünenlerin varlığı giderilmek istenen maddenin yerine adsorbent yüzeyine girişim oluşturabilir. Bu nedenle adsorpsiyon verimi düşer istenilen sonuç elde edilemez (Bahadır, 2005).

2.6.3.6 Polarite

Hidrofilik ve hidrofobik özellikler dikkate alındığı takdirde polar özellik gösteren yüzeylerde yüksek polar olan maddeler tutulurken, polar olmayan yüzeylerde ise düşük polar özellikli maddeler adsorplanmaktadır (Arslan, 2009).

2.6.4 Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon olayında meydana gelen denge prosesin önemli bir özelliği olup, bu dengeyi ifade etmek amacıyla adsorpsiyon izoterm modelleri adı verilen bağıntılar geliştirilmiştir. Adsorplanabilen madde miktarı, bu maddenin çözelti içindeki derişimi ve sıcaklığının bir fonksiyonudur. Adsorplanan madde miktarı, sabit sıcaklıkta derişimin bir fonksiyonu olarak tayin edilir ve ortaya çıkan fonksiyon adsorpsiyon izotermi olarak ifade edilmektedir. Bir adsorpsiyon izotermi, adsorbe edilen metal miktarı ile solüsyondaki metal iyonu konsantrasyonu arasındaki ilişkiyi tanımlar. Deneysel adsorpsiyon denge verilerini analiz etmek için birçok denklem bulunmaktadır. Eşitlik parametreleri ve bu denge modellerinin altında yatan termodinamik varsayımlar sıklıkla hem adsorpsiyon mekanizması hem de emici maddenin yüzey özellikleri ve doygunluğu hakkında bir fikir vermektedir (Perez-Marin ve diğ., 2009).

Bir adsorbent üzerine adsorbe edilen çözünmüş madde miktarı desorbe edilen miktara eşit olduğunda bir denge oluşur. Denge çözeltisi konsantrasyonu sabit kalır. Sıvı faz konsantrasyonuna karşı katı faz konsantrasyonunun çizilmesi, grafiksel olarak denge adsorpsiyon izotermi göstermektedir (Allen ve diğ., 2004).

İdeal bir adsorpsiyon sistemine erişmede yeni adsorbentlerin araştırılmasına yönelik çabada, adsorpsiyon parametrelerinin güvenilir bir şekilde tahmin edilmesi ve farklı adsorbent sistemlerin adsorbe edici davranışının karşılaştırılması için vazgeçilmez olan en uygun adsorpsiyon denge korelasyonunun oluşturulması esastır. Bu perspektifle, genellikle adsorpsiyon izotermi olarak bilinen denge ilişkileri, kirleticilerin adsorbent malzemelerle nasıl etkileşime girdiğini açıklar ve bu nedenle adsorpsiyon mekanizmasının optimizasyonu, adsorbentlerin yüzey özelliklerinin ve kapasitelerinin ifade edilmesi ile adsorpsiyonun etkin tasarımı için kritik önem taşımaktadır (Foo ve Hameed, 2010).

Adsorpsiyon izotermi matematiksel açıdan uygun formüllerle ifade edilmesi için birçok yaklaşım bulunmaktadır. Yıllar boyunca çok çeşitli denge izotermi geliştirilmiştir. Langmuir, Freundlich, Brunauer–Emmett–Teller, Redlich–Peterson, Dubinin–Radushkevich, Temkin, Toth, Koble–Corrigan, Sips, Khan, Hill, Flory–Huggins ve Radke–Prausnitz izoterm modelleri bunlar arasında sayılabilir. Adsorpsiyon mekanizmasını açıklamak için en çok kullanılan izoterm modelleri; Langmuir ve Freundlich izoterm modelleridir (Perez-Marín ve diğ., 2009).

2.6.4.1 Langmuir İzotermi

Langmuir adsorpsiyon izotermi, başlangıçta aktif karbona gaz-katı faz adsorpsiyonunu tanımlamak üzere geliştirilmiş olup, farklı biyolojik sorbentlerin performansını belirlemek ve karşılaştırmak için geleneksel olarak kullanılmaktadır. Formülasyonunda bu ampirik model tek katmanlı adsorpsiyonu varsaymaktadır. Bu varsayımda adsorbe edilen katman bir molekül kalınlığındadır. Adsorpsiyon işleminin aynı ve eşdeğer olan belirli miktarlardaki sabit lokal bölgelerde yanal etkileşim ve yapısal engelleme olmaksızın gerçekleşmesi dikkate alınmaktadır. Langmuir izotermi, kökeninde homojen bir adsorpsiyona değinmektedir (Foo ve Hameed, 2010).

Langmuir izotermi bir takım varsayımlara dayanmaktadır. Bunlar;

- Metal iyonları sabit sayıdaki iyi tanımlanmış bölgelere kimyasal olarak adsorbe edilir,

- Her bölge yalnızca bir iyon tutabilir,
- Tüm bölgeler enerjik olarak eşdeğerdir,
- İyonlar arasında hiçbir etkileşim yoktur (Perez-Marin ve diğ., 2007).

Langmuir izoterminde tek katmanlı bir adsorpsiyon meydana geldiğinden, ilk başta adsorplanan maddenin başlangıç konsantrasyonu ile birlikte adsorpsiyon doğrusal olarak artar, bir süre sonra maksimum doyma noktasına ulaşıldığında, yüzey tek tabaka ile kaplanır ve yüzeyde tutulmuş madde miktarı sabit kalır.

$$q_e = \frac{X}{m} = \frac{q_m \cdot b \cdot C}{1 + bC} \quad (2.1)$$

Burada;

$q_e = X/m$: Birim adsorbent üzerine adsorblanan madde miktarı (mg/g)

m : Adsorbent madde ağırlığı (g),

X : Adsorblanan kirletici miktarı (mg),

q_m : Birim adsorbent başına tek sıralı filmde tutulan madde miktarı,

b : Sabit,

C : Adsorpsiyondan sonra çözeltilerde kalan maddenin konsantrasyonunu (mg/L),

ifade etmektedir.

Katı yüzeyine adsorblanan ilk ve son adsorbat konsantrasyonları arasındaki fark olan “ q ” değeri aşağıdaki şekilde hesaplanabilir.

$$q_e = \frac{V \times (C_0 - C)}{m} \quad (2.2)$$

Burada;

V : Çözelti hacmi (L),

C_0 : Çözeltideki başlangıç kirletici konsantrasyonu (mg/L),

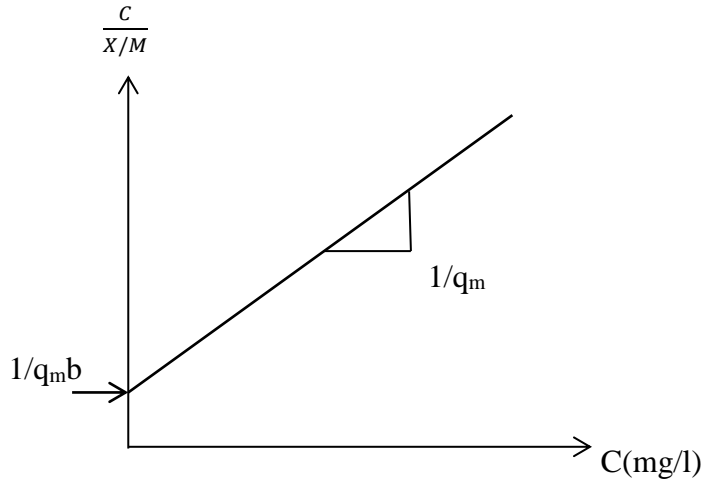
C : Çözeltideki son kirletici konsantrasyonu (mg/L),

m : Adsorblayıcı madde miktarı (g)'dir.

Langmuir izoterminin lineerize edilmiş şekli ile aşağıdaki denklem elde edilir.

$$\frac{c}{q_e} = \frac{c}{X/m} = \frac{1}{q_m \cdot b} + \frac{c}{q_m} \quad (2.3)$$

Bu denklem kullanılarak C' ye karşı C/(X/m) değerleri grafiğe geçirilerek q_m ve b adsorpsiyon sabitleri hesaplanarak bulunur.



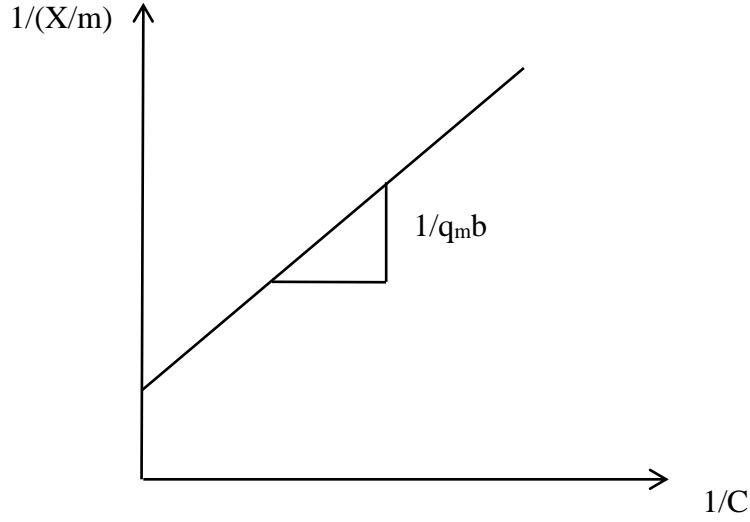
Şekil 2.3: Langmuir adsorpsiyon izoterminin grafiksel ifadesi (Şengül ve Küçükgül, 1990)

Langmuir adsorpsiyon izoterminin diğer bir ifade ile;

$$\frac{1}{\frac{X}{m}} = \frac{1}{q_m} + \left(\frac{1}{q_m b}\right)\left(\frac{1}{C}\right) \quad (2.4)$$

şeklinde yazılması da mümkündür.

Bu denklem grafiğe geçirilerek ifade edildiğinde Şekil 2.3 elde edilir.



Şekil 2.4: Langmuir izoterminin lineer grafiksel ifadesi(Şengül ve Küçükgül, 1990)

2.6.4.2 Freundlich İzotermi

Freundlich ifadesi üstel bir eşitliktir ve dolayısıyla adsorbat konsantrasyonu arttıkça adsorbent yüzeyindeki adsorbat konsantrasyonunun da arttığı varsayılmaktadır (Allen ve diğ. 2004).

Freundlich izotermi ampirik bir denklem olup adsorplanan iyonlar arasındaki etkileşimler ile çok tabakalı adsorpsiyonu tanımlamak için kullanılmaktadır. Bu model, sıvı fazda yer alan metal konsantrasyonunda artış olduğu sürece adsorbent üzerindeki metal konsantrasyonunun artacağını öne sürmektedir (Perez-Marin ve diğ., 2009). Bu model heterojen sistemlerde geniş çapta uygulama alanı bulmaktadır (Perez-Marin ve diğ., 2007).

Freundlich izotermi aşağıdaki formül ile ifade edilmektedir:

$$q_e = \frac{X}{m} = K_f \cdot C^{1/n} \quad (2.5)$$

Burada;

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

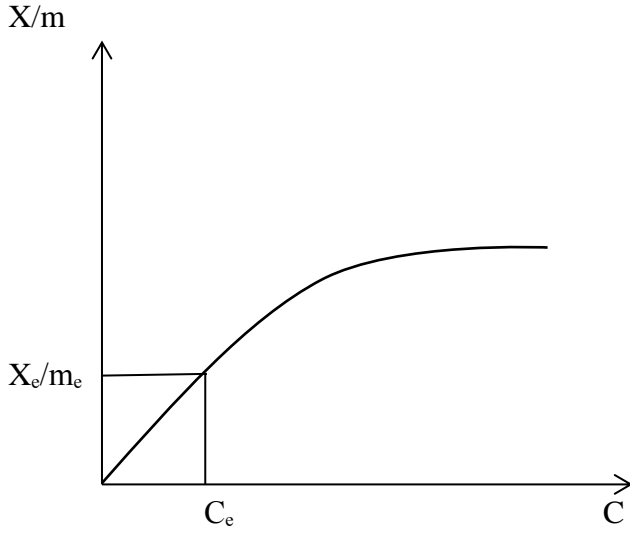
m : Adsorbent maddenin miktarı

X : Adsorplanan madde miktarı

K_f : Freundlich sabiti

n : Adsorbsiyonun yoğunluğunu gösteren sabit (Freundlich izotermi sabiti).

C : Denge halindeki çözeltide (adsorbent) konsantrasyonu, (mg/l veya mol/L).

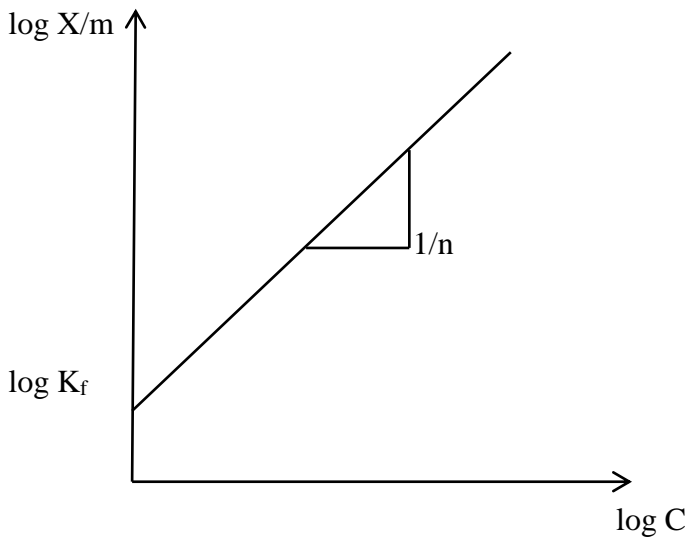


Şekil 2.5: Freundlich izoterminin grafiksel ifadesi (Şengül ve Küçükgül, 1990)

Freundlich bağıntısı linerize edilerek;

$$\log \frac{X}{m} = \log K_f + \frac{1}{n} \log C \quad (2.6)$$

elde edilir.



Şekil 2.6: Freundlich izoterminin lineerize edilmiş şekli (Şengül ve Küçükgül, 1990)

2.6.4.3 Temkin İzotermi

Temkin izotermi, hidrojenin asidik çözeltiler içindeki platin elektrotları üzerine adsorpsiyonunu açıklayan ilk modeldir. Aşırı derecede düşük ve yüksek konsantrasyon değerlerini göz ardı etmek suretiyle, bu model katmandaki tüm moleküllerin adsorpsiyon ısısının (sıcaklığın fonksiyonu) logaritmik olmaktan ziyade doğrusal olarak azalacağını varsayar. Denklemden belirtildiği gibi, bunun türevi, bağlanma enerjilerinin (bazı maksimum bağlanma enerjisine kadar) düzgün bir dağılımı ile karakterize edilir. Temkin denklemi, gaz fazı dengesini tahmin etmek için mükemmeldir (aynı oryantasyona sahip sıkı bir şekilde doldurulmuş bir yapıda organizasyon gerekli olmadığında) (Foo ve Hameed, 2010).

Son zamanlarda sıvılar ile gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmalarında da her ne kadar kompleks sistemler için uygun görülmesi de Temkin modelinin uygulamaları dikkat çekmektedir (Reddy ve diğ., 2011).

Temkin izotermi aşağıdaki formül ile ifade edilmektedir;

$$q_e = \frac{RT}{b} (\ln AC_e), \quad (2.7)$$

Denklem, lineer formuna çevrilerek ifade edilerek;

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln A + \frac{RT}{b} \ln C_e, \quad (2.8)$$

Buradan;

$$B = \frac{RT}{b}. \quad (2.9)$$

Adsorpsiyon verileri dengeye göre analiz edilebilir. $\ln C_e$ 'ye karşı q_e 'nin grafiğe geçirilmesi ile A ve B sabitlerinin belirlenmesi sağlanır. Sabit B değeri adsorpsiyon ısısı ile ilgilidir (Allen ve diğ., 2004).

2.7 BİYOSORPSİYON

Biyosorpsiyon, metal veya metaloid türlerinin, bileşiklerin ve partiküllerin biyolojik materyal ile çözüldüğüden uzaklaştırılması olarak tanımlanabilir. Büyük miktarlardaki metaller, metabolizmaya bağımlı veya bağımsız olarak çeşitli süreçlerle biriktirilebilir. Hem canlı hem de cansız biyokütle ve polisakaritler gibi hücrel ürünler, metal giderim prosesinde kullanılabilir (Wang ve Chen, 2009).

Biyosorpsiyon çevresel numuneler için çevre dostu olarak kabul edilen filtreleme tekniği olarak kullanılmaktadır. Biyosorpsiyon tekniği ilk kez 1973 yılında Ames Crosta Mills & Company Ltd. tarafından tanıtılmıştır. Araştırmalara göre, canlı biyokütle uygulaması, 18. ve 19. yüzyıl başlarında sulu solüsyonlardan metallerin uzaklaştırılması için kullanılmıştır. 1900 lü yılların başında bilim insanları Arden ve Lockett, bir havalandırma tankında atık suyun temizlenmesi. azot ve fosforun geri kazanımı için belirli canlı biyokütle miktarlarını kullanmışlardır. İlk niceliksel çalışma bilim insanı L. Hecke tarafından 1902'de metal biyosorpsiyonu üzerine mantar sporları tarafından bakır alımı konusunda yapılmıştır (Sabat ve diğ., 2012).

Son yıllarda metal kirliliğinin kontrolünde ve giderilmesinde biyoteknolojiye başvurulmaya büyük önem verilmiş ve potansiyel uygulamaları nedeniyle metal kirliliği kontrolü alanında giderek sıcak konu haline gelmiştir. Alternatif bir proses olarak bakteri, mantar, maya, yosun vb. dahil olmak üzere biyolojik kökenli çeşitli doğal materyalleri kullanan biyosorpsiyon yöntemi dikkati çekmektedir. Bu biyosorbentler, metal tutma özelliğine sahiptir ve çözüldüğüdeki ağır metal iyonlarının yoğunluğunun önemli seviyelerde indirgenmesini sağlarlar. Çözünmüş metal iyonlarını etkinliği yüksek ve hızlı bir şekilde seyreltilmiş kompleks çözüldülerden giderebilir ve bu nedenle yüksek hacimli ve düşük konsantrasyonlu kompleks atıksuların arıtılmasında ideal prosestir (Wang ve Chen, 2006).

Biyosorpsiyon atıksuların arıtımında önemli bir yaklaşım haline gelmektedir. Aynı zamanda, suların arıtılmasında esnek, güvenilir ve düşük maliyetli sistemleri ortaya koymak için biyolojik işlemlerin araştırılması ve geliştirilmesi gerekmektedir.

2.7.1 Biyosorpsiyon mekanizması

Mikroorganizmanın karmaşık yapısı nedeniyle metalin hücre tarafından bağlanmasının birçok yolu olduğu düşünülebilir. Bu nedenle biyosorpsiyon mekanizması bazı durumlarda anlaşılammıştır. Biyosorpsiyon metabolizması aşağıdaki farklı durumlara göre sınıflandırılabilir:

Hücrelerin metabolizmasına bağlı olarak, biyosorpsiyon mekanizmaları şunlara ayrılabilir:

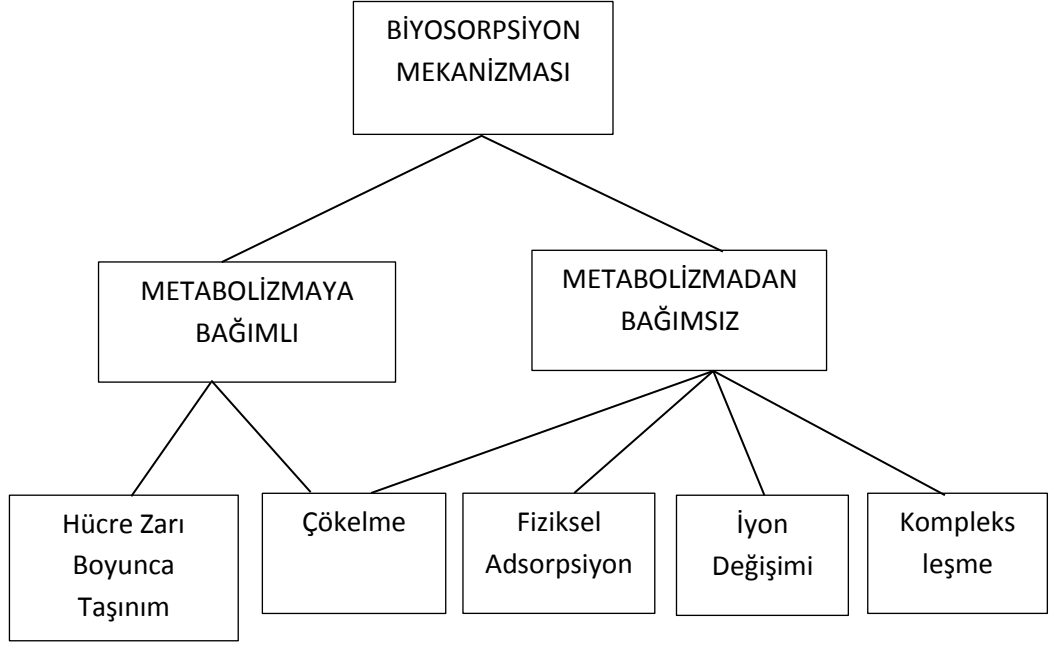
1. metabolizmaya bağlı;
2. metabolizmaya bağlı olmayan.

Çözeltiden giderilen metalin bulunduğu lokasyona göre, Biyosorpsiyon şu şekilde sınıflandırılabilir:

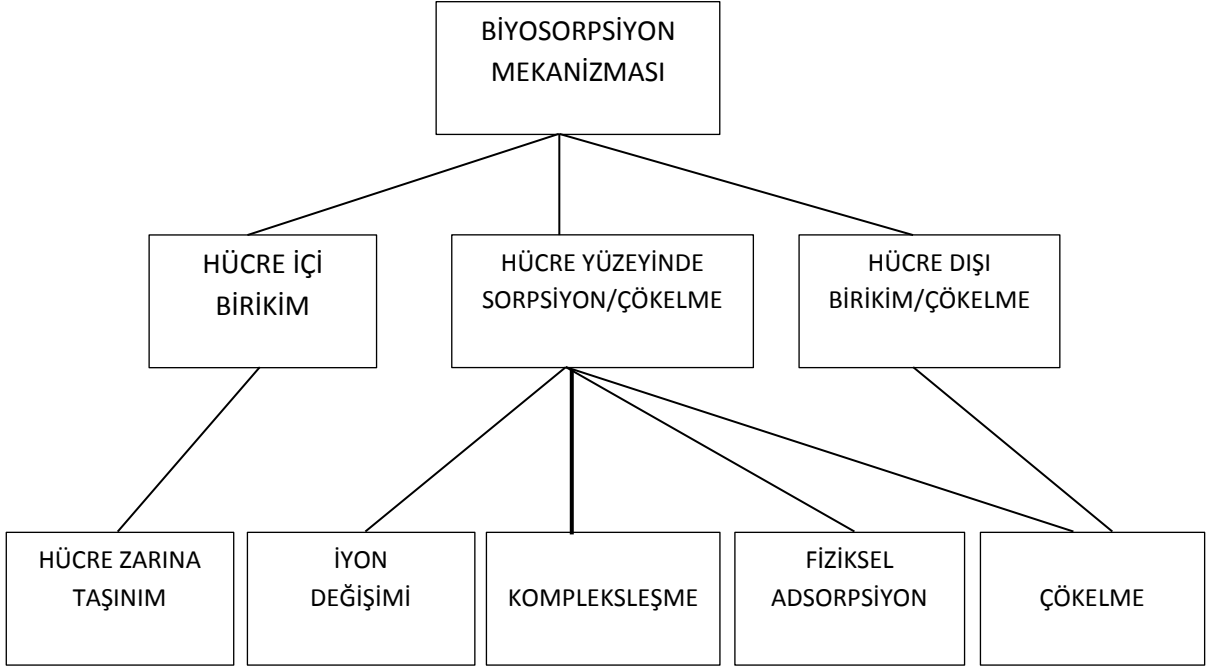
1. Hücre dışı birikim;
2. Hücre yüzeyi sorpsiyon;
3. Hücre içi birikim.

Şekil 2.7 çeşitli biyosorpsiyon mekanizmalarını şematik olarak göstermektedir. Metalin hücre zarı boyunca taşınması hücrelerin metabolizmasına bağlı olan hücre içi birikimi verir. Bu, böyle bir biyosorpsiyonun sadece canlı hücrelerde gerçekleşebileceğini ima eder. Genellikle aktif bir toksik metal varlığında tepki veren mikroorganizma savunma sistemi ile ilişkilendirilir. Açıkçası, bu durumda biyosorpsiyon hemen meydana gelmez, çünkü mikroorganizmanın tepki süresi gereklidir(Veglio ve Beolchini, 1997).

Fiziksel adsorpsiyon, iyon değişimi ve kompleksleşmeye dayanan metal ve hücre yüzeyinin fonksiyonel grupları arasındaki fizikokimyasal etkileşim söz konusu olduğunda, metabolizmaya bağımlı olmayan hücre yüzey emilimine sahiptir. Mikrobiyal biyokütle hücre duvarları, özellikle polisakkaritler, proteinler ve lipidlerden oluşur ve karboksilat, hidroksil, sülfat, fosfat ve amino grupları gibi metal bağlayıcı işlevsel gruplardan meydana gelir.



(a)



(b)

Şekil 2.7: (a) Hücrelerin metabolizmasına bağlı olarak biyosorpsiyon mekanizması; (b) Metal gideriminin bulunduğu lokasyona göre biyosorpsiyon mekanizması (Veglio ve Beolchini, 1997)

Metalik biyosorpsiyonun bu tür fiziko-kimyasal etkileşimi metabolizmaya bağlı değildir, metabolizmanın tepki süresi beklenmediğinden nispeten hızlıdır ve tersine çevrilebilir. Böyle bir mekanizmanın varlığı ve biyokütlenin iyon değiştirici reçinenin veya aktifleştirilmiş karbonun tüm kimyasal özelliklerine sahip olması, endüstriyel biyosorpsiyon uygulamasında birçok avantaj sağlamaktadır (Veglio ve Beolchini, 1997). Biyosorpsiyon mekanizmasında meydana gelen süreçler bir sonraki alt bölümde açıklanmıştır.

2.7.1.1 Hücre zarı boyunca taşınım

Mikrobiyal hücre membranlarında ağır metal taşınması, potasyum, magnezyum ve sodyum gibi metabolik olarak önemli iyonları iletmek için kullanılan mekanizma ile aynıdır. Metal taşıma sistemleri, esas iyonlarla ilişkili aynı yük ve iyonik yarıçapa sahip ağır metal iyonlarının varlığıyla karışabilir. Bu tür mekanizmalar metabolik aktivite ile ilgili değildir. Biyosorpsiyon canlı organizmalarda iki basamaktan oluşur. Birincisi, metallerin hücre duvarlarına bağlandığı metabolizmadan bağımsız bir bağlanma ve ikincisi, metal iyonlarının hücre zarı boyunca nakledildiği metabolizmaya bağımlı bir hücre içi alım söz konusudur (Veglio ve Beolchini, 1997).

2.7.1.2 Fiziksel Adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon Van der Waals kuvvetlerinin etkisiyle gerçekleşmektedir. Kuyucak ve Volesky (1988); yosun, mantar ve mayaların ölü biyokütle ile uranyum, kadmiyum, çinko, bakır ve kobalt biyosorpsiyonunun çözeltilerdeki metal iyonları ile mikrobiyal hücrelerin hücre duvarları arasındaki elektrostatik etkileşimler yoluyla gerçekleştiğini önermektedir. Tsezos ve Volesky (1982) *Rhizopus arrhizus*'un fungal biyokütlesi ile toryum ve uranyum biyosorpsiyonunun hücre duvarı kitin yapısındaki fiziksel adsorpsiyona dayandığını doğrulamıştır. Adsorpsiyon prosesinde elektrostatik etkileşimlerin, *Zoogloea ramigera* bakterisi ve *Chlorella vulgaris* algi tarafından gerçekleştirilen bakır biyosorpsiyonundan, *Ganoderma lucidum* ve *Aspergillus niger* mantarlarının krom

biyosorpsiyonundan, aynı zamanda deniz alglerinin kadmiyum biyosorpsiyonundan sorumlu olduğu gösterilmiştir (Veglio ve Beolchini,1997; Ahalya ve diğ., 2003).

2.7.1.3 İyon Değişimi

Mikroorganizmaların hücre duvarları polisakkaritleri içerir ve iki değerlikli metal iyonları, polisakaritlerin karşı iyonlarıyla değişir. Örneğin, deniz yosunlarının aljinatları, K^+ , Na^+ , Ca^{2+} ve Mg^{2+} tuzları olarak bulunurlar. Bu iyonlar, ağır metallerin biyosorptif olarak alınmasıyla sonuçlanan Co^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} ve Zn^{2+} gibi karşı iyonlarla değişebilir. Bakırın *Ganoderma lucidium* ve *Aspergillus niger* mantarları tarafından biyolojik olarak giderilmesi de iyon değiştirme mekanizması tarafından sağlanmasına örnek teşkil etmektedir (Veglio ve Beolchini,1997; Ahalya ve diğ., 2003).

2.7.1.4 Kompleksleşme

Çözeltiden metal giderimi, metal ile aktif gruplar arasındaki etkileşimden sonra hücre yüzeyinde bir takım komplekslerin oluşumuyla da gerçekleşebilir. Metal iyonları, tekli ligandlar veya şelasyon yoluyla bağlanabilir. Aksu ve diğ. (1992), *C. vulgaris* ve *Z. ramigera* tarafından bakırın biyosorpsiyonunun hem adsorpsiyon ile hem de daha sonra hücre duvarı polisakaritlerinin metalleri ile amino ve karboksil grupları arasında bağlarının oluşturulması yoluyla gerçekleştiğini varsaymaktadır.

Kompleksleşme, *Pseudomonas syringae*'nin kalsiyum, magnezyum, kadmiyum, çinko, bakır ve civa gideriminde meydana gelen mekanizmadır. Mikroorganizmalar aynı zamanda, metalo-organik moleküllerin oluşumuyla sonuçlanan toksik metalleri şelatlayabilen sitrik, oksalik, glukonik, fumarik, laktik ve malik asitler gibi organik asitler de üretebilirler. Bu organik asitler, metal bileşiklerinin çözündürülmesine ve yüzeylerinden sızmalarına yardımcı olurlar. Metaller, mikrobiyal polisakkaritler ve diğer polimerlerde bulunan karboksil grupları ile biyolojik olarak emilir veya kompleksleştirilebilirler (Veglio ve Beolchini,1997; Ahalya ve diğ., 2003).

2.7.1.5 Çöktürme

Çökelme, hücre sel metabolizmaya bağımlı ya da bağımsız olabilir. Birinci durumda, solüsyondaki metal giderimi genellikle mikroorganizmaların aktif savunma sistemi ile ilişkilendirilir. Bunlar, toksik bir metal varlığında reaksiyona girerek çökelme sürecini kolaylaştıran bileşikler üretirler. Scott ve Palmer (1990) bazı *Arthrobacter* ve *Pseudomonas* türleri tarafından çözültiden kadmiyumun ayrılmasının, hücre yüzeyi üzerinde kadmiyumu çöktüren detoksifikasyon sistemleri tarafından belirlendiğini bulmuşlardır. Hücre sel metabolizmaya bağılı olmayan çökelme durumunda ise metal ile hücre yüzeyi arasında kimyasal bir etkileşim meydana gelmektedir. Bu olgu, *Rhizopus arrhizus*'un uranyum biyosorpsiyonunun en son basamağıdır ve kompleks uranyum-kitin oluşumunu kompleks hidroliz ve hidroliz ürününün (uranilhidroksit) hücre duvarında çöktürülmesi takip etmektedir (Veglio ve Beolchini,1997; Ahalya ve diğ., 2003).

2.7.2 Biyosorpsiyonda Kullanılan Biyoküteller

Günümüzde araştırmacılar çalışmalarını metal iyonlarının giderilmesinde faydası ispatlanan mantar, maya, liken, alg ve çeşitli bakteri türleri üzerinde yoğunlaştırmışlardır. Bu mekanizma biyokonsantrasyon, biyoakümü lasyon ve biyosorpsiyon olarak adlandırılıyor olsa da en çok karşılaşılan kullanım şekli biyosorpsiyondur. Metaller canlı ya da cansız bu tür biyoküteller vasıtasıyla çözültiden ayrılabilir. Biyosorpsiyon işleminde söz konusu olan uzaklaştırma mekanizmaları, kirletici madde ile biyokütlenin yüzeyi üzerinde bulunan fonksiyonel gruplar arasında ortaya çıkan fizikokimyasal etkileşimler neticesinde oluşmaktadır. Biyosorbent materyalinin hücre duvarı incelendiği takdirde proteinler, yağlar ve polisakkaritler dikkati çekmektedir. Bunun yanı sıra çok çeşitli fonksiyonel gruplar kirletici madde ile bağ yapabilmekte olup, bunlar arasında hidroksil, karboksilat, fosfat, sülfat ve amino vb. gruplar yer almaktadır. Birçok mikroorganizma sulu ortamda kurşun, krom, bakır, demir, nikel, çinko, kadmiyum, civa, gibi ağır metallerle, uranyum ve toryum gibi radyoaktif elementleri adsorb layarak bünyelerine alabilirler. Metallerin yapıya girmesindeki ilk işlem metal ile hücre duvarı veya zarı arasındaki etkileşimdir. Metaller gibi çeşitli kirletici maddeler bahsi geçen

fonksiyonel gruplarla fiziksel ve yahutta kimyasal türde bağlanmalar gerçekleştirmek suretiyle tutulabilirken, aynı zamanda da hücre zarında meydana gelebilecek iyon değişimi işlemleri ile de uzaklaştırılabilirler (Aslan ve diğ., 2006; Saltabaş, 1998).

Canlı mikroorganizmaların metabolizmalarına bağlı veya bağlı olmayan yollarla meydana gelebilen giderim işlemi, cansız biyokütleler kullanılmak suretiyle de uygulanmaktadır. Literatürde biyosorpsiyon terimi aslen cansız biyokütleler ile gerçekleştirilen arıtım işlemine verilen isim olarak ön plana çıkmaktadır (Vijayaraghavan ve Yun 2008). Bu ortamda, endüstriyel atıksulardan ağır metalleri geri kazanmak için düşük maliyetli materyallerin (endüstriyel, tarımsal veya kentsel atıklar) kullanılması geleneksel teknikler için potansiyel bir alternatif yöntem olarak ortaya çıkmıştır. Örneğin, son zamanlarda ağır metallerin giderilmesi için kullanılan geleneksel olmayan düşük maliyetli biyosorbentlerin bazıları; fındık kabuğu, elma kalıntıları, muz kabukları, ağaç yaprakları, mandalina kabuğu, pirinç kabuğu ve *Ceiba pentandra* kabuklarının tohumları (Perez Marin ve diğ. 2007), hindistancevizi kabuğu, turba yosunu, yün gibi çok çeşitli maddeler olup kaynak olarak biyosorpsiyon işlemi için kullanılmaktadır (Dakiky ve diğ. 2002). Atık çay, buğday kepeği, sert ağaç (Dalbergiasisso), testere tozu, bezelye baklası, pamuk ve hardal tohumu kekleri (Saeed ve diğ., 2002; Ahluwalia ve Goyal, 2005), diğer düşük maliyetli adsorbentler olarak kullanılmıştır.

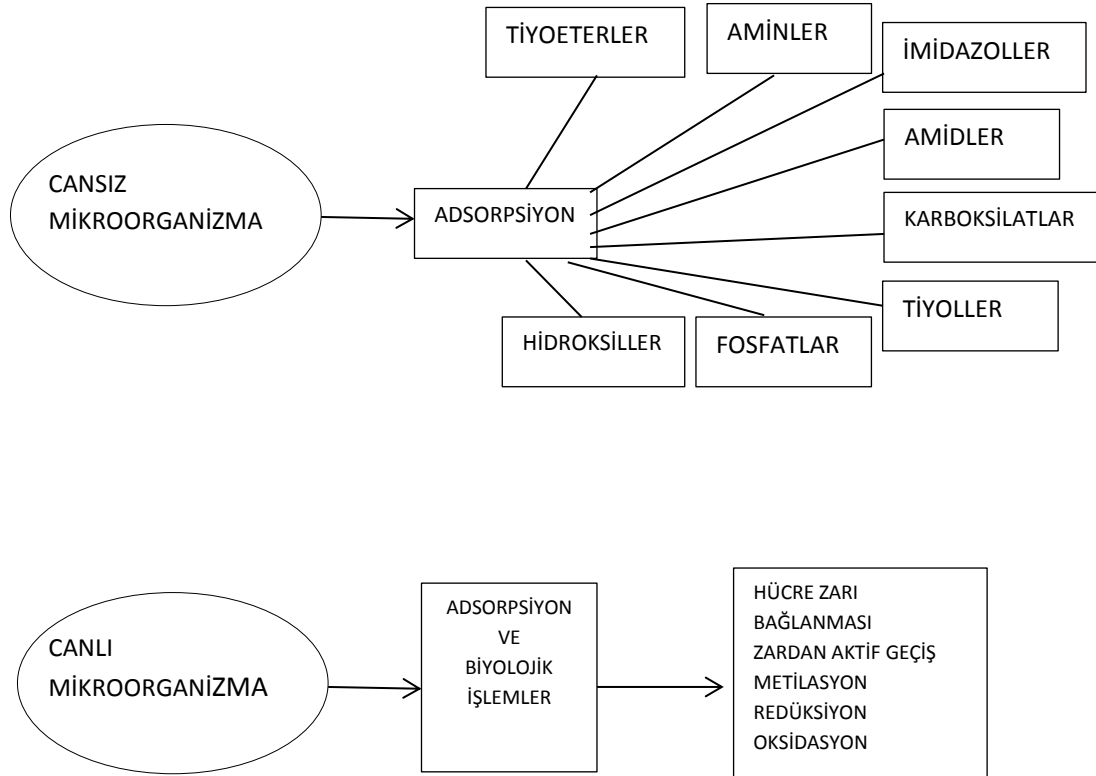
Mikroorganizmalar örneğin bakteriler, mayalar ve doğal habitatlarından alınan mantarlar iyi bir biyokütle kaynağıdır. Yengeç kabuğu, deniz otları, demirhindi tohumları, lifli bitki atıkları gibi hızlı büyüyen organizmalar, biyosorpsiyon işlemi için özel olarak yetiştirilmektedir (Regine ve Volesky, 2000).

2.7.3 Metal Biriktirme Mekanizması

Biyosorpsiyon canlı ve cansız hücrelerde meydana gelmektedir. Biyosorpsiyon prosesi genellikle metalin türüne bağlıdır. Biyosorpsiyon ifadesi genellikle canlı ve cansız hücrelerde ağır metallerin, iyonların ve moleküllerin alıkonulması işleminde meydana gelen olayları açıklamak için kullanılmaktadır. Ancak son zamanlarda özellikle canlı organizmalarla gerçekleştirilen giderim işlemi

anlam karmaşasını ortadan kaldırmak için biyoakümülyasyon olarak tanımlanmaktadır.

Biyosorpsiyon işlemleri metabolizma faaliyetleri olmayan cansız hücrelerde hücre duvarı ile gerçekleşmektedir. Metal iyonları hücre duvarında bulunan biyopolimerlerdeki fonksiyonel gruplarla kimyasal etkileşime girerek yüzeye tutunurlar. Bu tip adsorpsiyon hızlı bir şekilde gerçekleşir. Ancak dış etkilerden çabuk etkilenirler. pH ve sıcaklık şartları önemlidir. 4-30 °C aralığındaki sıcaklık koşullarında biyosorpsiyon hızı yüksektir. Canlı mikroorganizmalarla giderim işlemleri ise iki temel adımı içerir. İlk olarak, hücre duvarlarına bağlanan metabolizmadan bağımsız bir işlem ve ikincisi, metabolizmaya bağlı hücre içi tutulum, bu sayede metal iyonları hücre zarından hücrenin içine doğru taşınır. Bu süreç metabolizmaya bağımlı uzaklaştırma olarak adlandırılır. Meydana gelen olaylar genel olarak Şekil 2.8’de gösterilmektedir (Saltabaş,1998).



Şekil 2.8: Metal biriktirme işlemlerini içeren mekanizmalar (Saltabaş 1998)

Adsorbentlerin bu süreçte adsorpsiyon miktarlarını yükseltmek amacıyla çeşitli işlemler gerekebilmekte olup bunlar genellikle fiziksel veya fizikokimyasal tiptedir. Bu tip işlemlerde etüvde malzeme 105°C’de kurutulur ve daha sonra kimyasallarla ön işlem uygulanarak ve termal işlemde geçirilerek gözeneklendirilir. Bu termal işlemin kimyasal bir aktivasyon ile birlikte gerçekleştirilmesi de mümkündür. Bunun yanı sıra termal aktivasyon uygulanmaksızın sadece fiziksel işlemlerle de adsorbent iyileştirilebilmektedir. Adsorbent materyallerine uygulanan kimyasal işlemlere bakıldığı takdirde ise asit ve baz uygulamaları, organik çözücü ile yapılan işlemler ve bunlara ek olarak polimerle aşılama ve yüzey aktif maddelerle işlemde geçirme söz konusu olabilmektedir. Doğal olan birçok adsorbent maddeye bu tip kimyasal işlemlerin uygulandığı çalışmalar literatürde yer almaktadır (Köysüren ve Dursun, 2013).

Feng ve diğ. (2011) kimyasal olarak değiştirilmiş portakal kabuğu ile sulu çözeltilerden ağır metallerin biyosorpsiyonu üzerine çalışmalar yapmışlar ve çalışmalarında kopolimerizasyon aşılama ile modifiye edilmiş portakal kabuğu kullanılarak Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} iyonlarının sulu çözeltilerden biyosorpsiyonu araştırmışlardır. Bhatnagar ve diğ. (2012) kahverengi deniz yosunlarını 0,2 M HNO_3 ile protonlayarak protonlu yosun olarak ifade ettikleri biyosorbent ile nikel giderimi üzerine çalışmalar yapmışlardır.

2.7.4 Biyosorpsiyon Kinetiği

Biyosorpsiyon kinetiğini araştırmak için Lagergren yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece reaksiyon kinetik modelleri uygulanmıştır.

Lagergren'in doğrusallaştırılmış formu aşağıdaki denklemlerle verilmiştir:

Yalancı birinci derece Lagergren eşitliği:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 t}{2.303} \quad (2.10)$$

Yalancı ikinci derece eşitliği:

$$\frac{1}{q_t} = \left[\frac{1}{k_2 t q_e^2} \right] + \frac{1}{q_e} \cdot t \quad (2.11)$$

k_1 : Lagergren adsorpsiyon hız sabiti (dakika⁻¹)

k_2 : Yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.dakika)

q_e : Denge meydana geldiği zaman adsorbe edilen madde miktarı (mg/g)

q_t : Herhangi bir zamandaki adsorbe edilmiş olan madde miktarı (mg/g)

$\log(q_e - q_t)$, t/q_t ve $1/(q_e - q_t)$ değerlerinin t değerine karşı ayrı ayrı grafiğe konulmalarıyla, sırasıyla k_1 ve k_2 değerleri hesaplanır. Deneyle elde edilen veriler, grafikler yardımıyla değerlendirilerek adsorpsiyona en uygun kinetik model ve model ile ilgili parametreler belirlenmiş olur.

Weber-Morris Kinetik Modeli;

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

C : Konsantrasyon (mg/L)

k_{id} : Parçacık içi difüzyon hız sabiti (mg/g dk^{1/2})

t = Zaman (dakika)

Partikül içi difüzyon modeli (Weber-Morris), giderim prosesi esnasında partikül içi difüzyonun gerçekleşip gerçekleşmediğini yani prosese olan etkilerini incelemek amacıyla kullanılmıştır (Sabat ve diğ., 2012). Bu modele göre, adsorpsiyon işleminde partikül içi difüzyon söz konusuysa zamanın kareköküne ($t^{1/2}$) karşı çizilen tutma kapasitesi grafiği doğrusal olmalı ve elde edilen doğrunun orijinden geçmesi gerekmektedir. Doğru orijinden geçmediğinde, bu bir dereceye kadar sınır tabaka kontrolünün bir göstergesidir ve bu da partikül içi difüzyonun tek hız sınırlayıcı adım olmadığını, aynı zamanda diğer kinetik modellerin de adsorpsiyon oranını kontrol edebileceğini göstermektedir. Hepsi aynı anda söz konusu da olabilir (Yakut ve Elsherif, 2010).

2.7.5 Biyosorpsiyon Yönteminin Avantaj ve Dezavantajları

Ağır metal biyosorpsiyonunda, inaktif biyokütle kullanılmasının avantajları şu şekilde sıralanabilir;

- 1- Düşük işletme maliyetlerine sahiptir.
- 2- Yüksek metal bağlama kapasitesine sahiptir.
- 3- Giderim sonrası atılacak kimyasal veya biyolojik çamur hacminin en aza indirilmesini sağlar.
- 4- Çok seyreltik atıkların detoksifikasyonunda yüksek verim sağlar.
- 5- İnaktif biyokütle oda sıcaklığında uzun süre saklanabilir veya kullanılabilir.
- 6- Herhangi bir besin kaynağına gerek yoktur ve metal toksisitesine tabi değildir.
- 7- Metal desorbe edilebilmekte ve geri kazanılabilmektedir.
- 8- Sistem matematiksel olarak tanımlanabilmektedir.

İnaktif biyokütle kullanmanın dezavantajları ise;

- 1- İnaktif biyokütle ağır metallerle karşı düşük seçilim gösterebilir.
- 2- Sıcaklık ve pH değişimlerinden etkilenebilmektedir.
- 3- Biyokütle yüzeyi hızlı bir şekilde doygun hale gelir.
- 4- Ortamda bulunan diğer kimyasal maddelerden etkilenebilir (Bakarar, 2011; Göksungur ve diğ., 2005).

2.7.6 Desorpsiyon ve Metal Geri Kazanımı

Toplam biyosorpsiyon süreci, sorpsiyon işleminin ardından çözünen maddenin konsantre hale getirilmesi için gerekli olan desorpsiyonu içerir. Ağır metallerin uzaklaştırılması için kullanılan biyosorpsiyon işleminin etkinliği, metal emiliminden sonra biyosorbentin yenilenmesine bağlıdır. Biyosorbentin yenilenmesi, hem uygun maliyetli süreci temin etmek hem de sıvı fazdan ekstrakte edilen metallerin geri kazanılmasında kritik önem taşımaktadır. Bu amaçla, adsorbe edilmiş metallerin desorpsiyonunun yapılması ve böylelikle uygulamanın ardışık döngüleri

için kullanılacak biyosorbent materyallerinin de rejenere edilmesi istenir (Sabat ve diğ., 2012).

Desorpsiyon işlemi için uygun desorbe edici maddeler uygulanmaktadır. Bu işlem için CaCl_2 ile birlikte HCl, ve HCl ile birlikte EDTA gibi desorbe edici bileşikler kullanılabilir. Ayrıca seyreltik mineral asitler de (HCl, H_2SO_4 , HNO_3) biyokütlenin uzaklaştırılması için kullanım alanı bulabilmektedir. Bu teknoloji gümüş, tellür, kadmiyum gibi ekonomik değeri olan ağır metallerin geri kazanılmasında kullanılır. Atık kadmiyum, tellür ve fotovoltaik hücreler doğaya atılırsa bunlar ciddi çevresel ve sağlık sorunları meydana getirirler. Teknoloji aynı zamanda civa, arsenik, kurşun gibi ağır metallerin geri kazanımı için de kullanılabilir (Sabat ve diğ., 2012).

2.8 Literatür Araştırması

Ye ve Yu (2010), yaptıkları çalışmada modifiye edilmiş pirinç kabuğu kullanarak sulu çözeltilerden Pb(II) 'yi sudan uzaklaştırmak için deneyler gerçekleştirmişlerdir. Sonuçlar modifiye edilmiş pirinç kabuğunun maksimum adsorpsiyon kapasitesinin, 25°C sıcaklıkta ve 400 mg/L başlangıç Pb(II) konsantrasyonunda ve pH 7,0'da yaklaşık 70,8 mg/g Pb(II) olduğunu göstermektedir.

Ouyang ve diğ. (2014) , amino asit ve sodyum klorür içeren solüsyondan Pb (II) uzaklaştırmak için yerfıstığı kabuklarını adsorbent olarak kullanmak üzere çevreci bir yaklaşım önermişlerdir. Sodyum klorür ve amino asidin içeriğinin Pb (II) için adsorpsiyon verimliliğini önemli ölçüde azaltabileceğini göstermiştir. Deneysel veriler, Langmuir adsorpsiyon izoterm modeli ve yalancı ikinci dereceden kinetik model ile tanımlanabilir. Pb (II) için sorbentin adsorpsiyon kapasitesi Langmuir izoterm modeline göre pH 4'te 7,1 mg/g olarak bulunmuştur.

Annadurai ve diğ. (2002) yaptıkları araştırmada sudaki ağır metallerin muz ve portakal kabuklarının kullanılarak giderilmesi üzerinde çalışmışlardır. Muz kabuğu kullanarak adsorpsiyon kapasitesinin 7,97 (Pb), 6,88 (Ni), 5,80 (Zn), 4,75 (Cu) ve 2,55 mg/g (Co) olduğu; portakal kabuğu kullanarak 7,75 (Pb), 6,01 (Ni), 5,25 (Zn), 3,65 (Cu) ve 1,82 mg/g (Co) olduğu bulunmuştur.

Perez Marin ve diğ. (2007) portakal suyu endüstrisi atığı olan portakal atıklarını kullanarak atırsulardan Kadmiyum(Cd)' un arıtılmasını incelemişlerdir. Deneylede adsorpsiyon üzerinde pH'ın etkinliği incelenmiş ve pH arttıkça giderimin arttığı görülmüştür. Portakal atıklarının pH 4-6 aralığında adsorpsiyon kapasitesinin 0,40, 0,41 ve 0,43 mmol/g olduğu tespit edilmiştir.

Ajmal ve diğ. (2000) portakal kabuğu atıkları ile Zn, Ni, Cu, Pb ve Cr iyonlarının atıksudan arıtılmasını incelemişlerdir. Adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla Ni(II)> Cu(II)>Pb(II) >Zn(II)>Cr(II) şeklinde bulunmuştur. Ni(II) nin adsorpsiyon işlemi tek tabakalı ve endotermik olup adsorpsiyon verimi 50°C'de pH 6'da 50 mg/g başlangıç konsantrasyonunda % 96 olarak bulunmuştur. Desorpsiyon 0,05 M HCl ile mümkün olmuş ve kolonda %95,83, toplu deneyde %76 olarak bulunmuştur.

Kiran ve diğ. (2005) tarafından ham ve ön işleme tabi tutulmuş *Neurospora crassa* fungal biyokütle ile sulu çözeltilerden Pb (II) ve Cu (II) iyonlarının sorpsiyonu kesikli modda araştırılmıştır. Kuru *N. crassa* hücreleri kullanılarak çözeltiler pH, denge süresi ve başlangıç metal iyonu konsantrasyonunun etkisi ve optimum koşullardaki biyolojik kütlenin sorpsiyon kapasitesi üzerine ön işleme tabi tutulması incelenmiştir. Kurutulmuş fungal hücrelerde Pb (II) iyonları için maksimum sorpsiyon kapasitesi 49,06 mg/g iken, deterjan ile arıtılmış hücreler de Cu (II) iyonları için maksimum sorpsiyon kapasitesinin 12,28 mg/g olduğu ortaya konmuştur.

Amarasinghe ve Williams (2007), bakır ve kurşun iyonlarının sulu çözeltilerden çay atığına adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Sürecin adsorpsiyon ve kinetiğini etkileyen faktörleri belirlemek için seri deneyler gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon kapasitesi, çözeltilerin pH 5-6 aralığında en yüksek seviyede meydana gelmiştir. Metal alımı Cu ve Pb için sırasıyla 48 ve 65 mg/g olarak gözlemlenmiştir. Pb, tüm deneysel koşullar altında Cu'ya kıyasla daha yüksek adsorpsiyon hızı göstermiştir.

Pavan ve diğ. (2006), Atık Ponkan mandalina (*Citrus reticulata*) kabuğu oda sıcaklığında sulu çözeltilerden Ni (II), Co (II) ve Cu (II) gidermek için biyosorbent olarak kullanılmıştır. Adsorpsiyon izotermelerinin Langmuir denklemine uygun olduğu görülmüştür. Doğal biosorbentin metalik iyonlarla etkileşime girmesi

için adsorpsiyon kapasitesinin Ni (II), Co (II) ve Cu (II) için sırasıyla 1,92, 1,37 ve 1,31 mmol/g olduğu tespit edilmiştir.

Jacques ve diğ. (2007) yaptıkları çalışmada, sulu çözeltilerden Cr (III) ve Pb (II) metalik iyonlarını uzaklaştırmak için alternatif biyosorbent olarak sarı tutku-meyve kabuğunun kullanmışlardır. YPFS'nin maksimum biyosorpsiyon kapasitesi sırasıyla Cr (III) ve Pb (II) için 85,1 ve 151,6 mg/g olarak tespit edilmiştir.

Çeşitli *Capsicum annuum* çekirdekleri ile yapılmış literatürde birkaç çalışma yer almaktadır. Bu çalışmalarından birinde bakır iyonlarının giderimi araştırılmış ve adsorpsiyon dengesinin 60 dakika içinde elde edildiği ve maksimum adsorpsiyon kapasitesinin (q_{max}), 50 ° C'de $4,47 \times 10^{-4}$ mol/g olduğu tespit edilmiştir (Özcan ve diğ., 2005). Diğer bir çalışmada ise benzer biyokütle ile kurşun giderimi konusunda deneyler gerçekleştirilmiş ve 50°C' de maksimum adsorpsiyon kapasitesi (q_{max}) $1,87 \times 10^{-4}$ mol/g olarak bulunmuş, adsorpsiyon dengesi 40 dakikada elde edilmiştir. (Özcan ve diğ., 2007). Ayrıca boya giderimi amacıyla da ön arıtım uygulanmış biber çekirdekleriyle çalışmalar gerçekleştirilmiş ve boyanın etkili bir şekilde giderilebildiği ortaya konmuştur. Boya maksimum tutma kapasitesi, 96,35 mg/g olarak tespit edilmiştir (Akar ve diğ., 2011).

Gürel (2017) yaptığı çalışmada ham kapy biber çekirdeği tozu ile Reaktif Mavi 221 boyasının tekstil atıksularından giderimini araştırmıştır. Kapy biber çekirdeği vasıtasıyla yürütülen deneysel çalışmalarda Reaktif Mavi 221 boyasının atıksudan başarılı bir şekilde giderildiği bulunmuştur. Çalışmada maksimum tutma kapasitesinin 143 mg/g olduğu, deneysel verilerin Langmuir izotermine uyduğu ve uygun kinetik modelin yalancı 2. derece kinetik model olduğu sonucuna varılmıştır.

3. YÖNTEM

Günümüzde yapılan çalışmaların büyük bir kısmı su ve atıksulardan ağır metal gideriminde doğal endüstriyel ve geleneksel atık materyallerin kullanılması üzerine yoğunlaşmaktadır. Bu çalışmada su ve atıksularda bulunabilen en önemli ağır metallere biri olan kurşun iyonlarının kopya biber çekirdekleri kullanılarak adsorpsiyonu araştırılmış ve adsorpsiyona etki eden pH, konsantrasyon, zaman ve biyokütle dozajı çalışmaları yapılarak sonuçları irdelenmiştir.

3.1 Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler

Deneylerde sentetik olarak hazırlanan kurşun çözeltisi kullanılmıştır. Adsorpsiyon dengesi ve izoterm çalışmaları hazırlanan bu sentetik çözelti üzerinde yapılmıştır. Kurşun içeren sentetik atıksuyun hazırlanması için % 99 saflıkta olan Sigma-Aldrich marka kurşun nitrat ($Pb(NO_3)_2$) kullanılmıştır. Uygun miktardaki kurşun ağır metali alınarak 1000 ml'lik balon jodede deiyonize su ile stok çözelti hazırlamada kullanılmıştır. Ortamın pH'ının ayarlanması için hazırlanmış olan 0,1 N; 0,5 N; 1 N ve 4 N Merck marka nitrik asit (HNO_3) ve sodyum hidroksit ($NaOH$) kimyasalları kullanılmıştır. Asidite deneylerinde Sigma-Aldrich marka sodyum hidroksit ($NaOH$), Merck marka Metiloranj ve Fenolftalein kullanılmıştır. Kullanılan tüm kimyasal maddeler analitik saflıkta hazırlanmış ve başka bir işleme tabi tutulmamıştır.

3.2 Deneylerde Kullanılan Biyosorbentin Hazırlanması

Adsorpsiyon prosesi atık materyale hiçbir kimyasal ön işlem uygulanmadan veya bir takım kimyasal materyaller kullanılmak suretiyle adsorpsiyon kapasitelerinin artırılması yoluyla gerçekleştirilebilir. Bu çalışmada endüstriyel ve geleneksel olarak hazırlanan salça için kullanılan kopya biberlerinin (*Capsicum annuum* L.) çekirdekleri kurşun gideriminde kullanılmıştır.

Kapya biber çekirdekleri biber kabuğu artıklarından arındırılmak amacıyla birçok kez musluk suyu ile yıkanmış, ilk arındırma gerçekleştirildikten sonra erlen içerisinde saf su kullanılarak tekrar yıkanmış ve en son deiyonize su ile yıkanarak saf kapya biber çekirdekleri elde edilmiştir.



Şekil 3.1: Deneylerde kullanılan çekirdeğin elde edildiği kapya biberi

Yıkanan kapya biber çekirdekleri alüminyum folyo üzerine yayıldıktan sonra, etüvde 70 °C de iki gün kurutulmuştur.



(a)



(b)



(c)

Şekil 3.2: (a) Kapya biber çekirdeklerinin musluk suyu ile yıkanarak kaba artıklarından arındırılması, (b) Kapya biber çekirdeklerinin erlen içerisinde deiyonize su ile yıkanması, (c) Kapya biber çekirdeklerinin etüvde kurutulması.

Çekirdekler kurutulduktan sonra Sinbo marka SCM 2934 model kahve mikseri yardımıyla belirli boyutlara kadar parçalanarak toz haline getirilmiştir. Toz halindeki çekirdekler JEOTEST (DIN 4187, EN 993) marka elek kullanılarak elenmiş, 1000-500 μm , 500-250 μm ve 250-125 μm olmak üzere belirli boyutlarda hazırlanan biyokütle etüvde 55°C de iki gün kurutulmuş ve daha sonra hava almayan kaplarda muhafaza edilmiştir. Deneysel çalışmalarda eleme ile en küçük boyutta ve en fazla yüzel alanına sahip olan 250-125 μm boyutundaki kapyia biber çekirdekleri biyosorbent olarak kullanılmıştır.



(a)



(b)



(c)



(d)

Şekil 3.3: (a) Kapyia biber çekirdeklerinin elenmesinde kullanılan elekler, (b) Kapyia biber çekirdeklerinin elenmesi (c) Öğütülerek toz haline getirilmiş kapyia biber çekirdekleri, (d) Öğütülmüş ve elenmiş çekirdeklerin boyutuna göre ayrılması.

3.3 Deneylerde Kullanılan Cihaz ve Kitler

Biyosorbent ile Kurşun çözeltilisinin homojen şekilde karışmasını sağlamak için kullanılan Lab Companion (SI-300R) marka inkübatör cihazı Şekil 3.4’de ve hazırlanan çözeltilerden biyosorbentlerin ayırma işleminin yapıldığı Hettich zentrifugen (Universal 320) marka santrifüj cihazı Şekil 3.5’de gösterilmiştir.

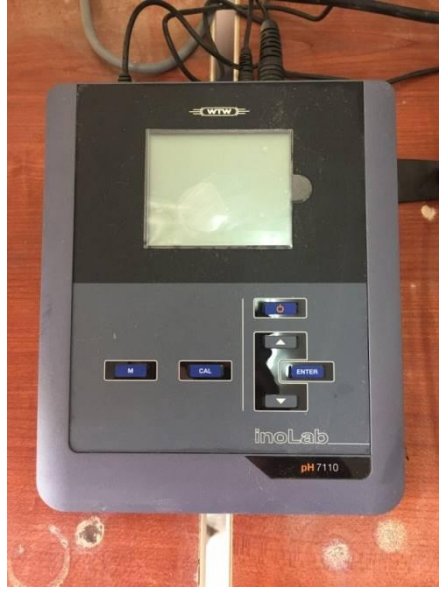


Şekil 3.4: Homojen olarak karıştırmada kullanılan inkübatör cihazı



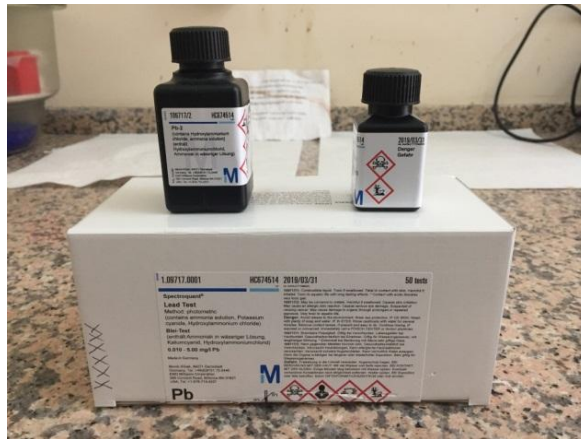
Şekil 3.5: Deneylerde kullanılan santrifüj cihazı

Hazırlanan kurşun çözeltilerin giderim öncesi ve giderim sonrası pH ölçümlerinin yapıldığı Inolab pH 7110 marka dijital pH ölçüm cihazı Şekil 3.6'da sergilenmektedir.



Şekil 3.6: pH ölçümleri için kullanılan pH metre cihazı

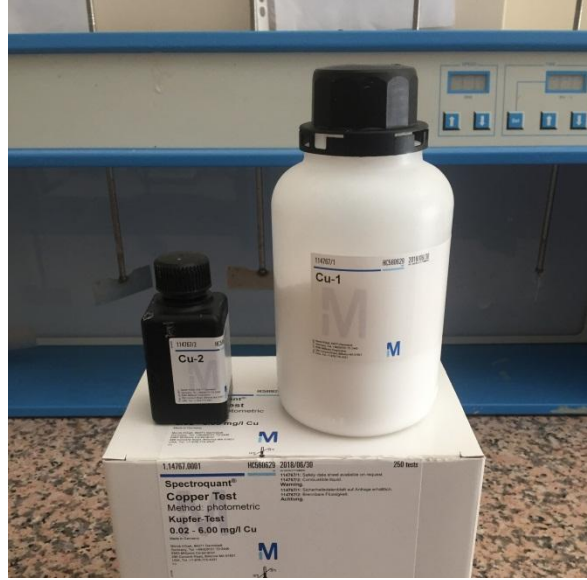
Giderim öncesi ve sonrası çözeltilerdeki; kurşun konsantrasyonlarının tespit edilmesi amacıyla kullanılan Merck Spectroquant lead test (1.09717.0001) marka kurşun kitleri Şekil 3.7'de, Merck Spectroquant nikel test (1.14785.0001) marka nikel test kitleri Şekil 3.8' de, Merck Spectroquant copper test (1.14767.0001) marka bakır test kitleri Şekil 3.9' da gösterilmektedir.



Şekil 3.7: Kurşun konsantrasyon ölçümleri için kullanılan kitler



Şekil 3.8: Nikel konsantrasyon ölçümleri için kullanılan kitler



Şekil 3.9: Bakır konsantrasyon ölçümleri için kullanılan kitler

Çözeltilerdeki kurşun konsantrasyonlarının giderim öncesi ve sonrasında tespit edilmesi için Şekil 3.12’de yer alan Merck Spectroquant Nova 60 fotometre ölçüm cihazı kullanılmıştır. Akü sanayi atıksularının ön filtrasyonu için kullanılan kum filtresi ise Şekil 3.13’da verilmektedir. Ayrıca gerçek atıksu iletkenlik analizleri WTW (Multi-Parameter 3420 Set G) marka cihaz ile gerçekleştirilmiştir. Bunun yanı sıra KOİ deneyleri için Şekil 3.10’da gösterilen Merck Spectroquant marka COD Cell Test (1.14895.0001) kitleri kullanılmış, tüplerin test esnasında kaynatma işlemi

Şekil 3.11'de gösterilen WTW CR 3200 kaynatma cihazında gerçekleştirilmiştir. Ölçüm sonuçları KOİ Merck Spectroquant Nova 60 fotometre ölçüm cihazı kullanılarak tespit edilmiştir.



Şekil 3.10: KOİ testlerinde kullanılan test kitleri



Şekil 3.11: KOİ testlerinde kullanılan kaynatma cihazı



Şekil 3.12: Kurşun konsantrasyonu ve KOİ tespitinde kullanılan fotometre



Şekil 3.13: Akü sanayi atıksuyuna ön filtreleme işleminin yapıldığı kum filtre

3.4 Deneysel Çalışmalar

Kurşun (II) çözeltisi belli oranlarda seyreltikten sonra biyosorbent ile yapılan deneylerde kullanılmıştır. Deneyler 100 mL kurşun (II) çözeltisi içeren 250 mL'lik erlenler içerisinde gerçekleştirilmiştir. Belirli miktarda biyosorbent ile 100 mL hacminde kurşun (II) içeren çözelti bu erlenlere ilave edilerek süspansiyonlar, literatürdeki benzer örnekler (Black ve diğ., 2014; Ponnusami ve diğ., 2007) göz önünde bulundurularak farklı test periyotları için bir çalkalayıcı inkübatör içinde 25 °C'de ve 150 rpm hızında karıştırılmıştır. Uygun karıştırma ve arıtım süresinden sonra, süspansiyonlar 8 dakika süre ile 5000 rpm'de santrifüj edilmiştir. Biyokütleden ayrılan solüsyonlardaki kurşun iyonu konsantrasyonları, Merck Spectroquant kurşun testi kitleri kullanılarak Merck Spectroquant Nova 60 fotometre cihazı ile analiz edilmiştir. Bu deneysel işleyiş kapsamında pH, adsorbent dozajı, temas süresi ve başlangıç kurşun konsantrasyonu çalışmaları yürütülmüştür. Başlangıç kurşun konsantrasyonunun etkisinin incelendiği çalışmalardan elde edilen veriler kullanılarak izoterm çalışmaları yürütülmüş olup, temas süresi çalışmalarından elde edilen veriler kinetik modellerle yapılan değerlendirmelerde kullanılmıştır.

Türkiye'nin büyük akü imalatçılarından biri olan akü endüstrisinden alınan atıksu örneklerinin içeriğini belirlemek amacıyla çeşitli analizler yapılmıştır. Bu analizler Kurşun (Pb), Nikel (Ni), Bakır (Cu) testleri, Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ), Askıda Katı Madde (AKM), iletkenlik ve asidite'dir. Asidite deneyleri Giritlioğlu (1975), diğer deneyler ise APHA, AWWA, WEF (1995)'e göre yapılmıştır.

4. BULGULAR

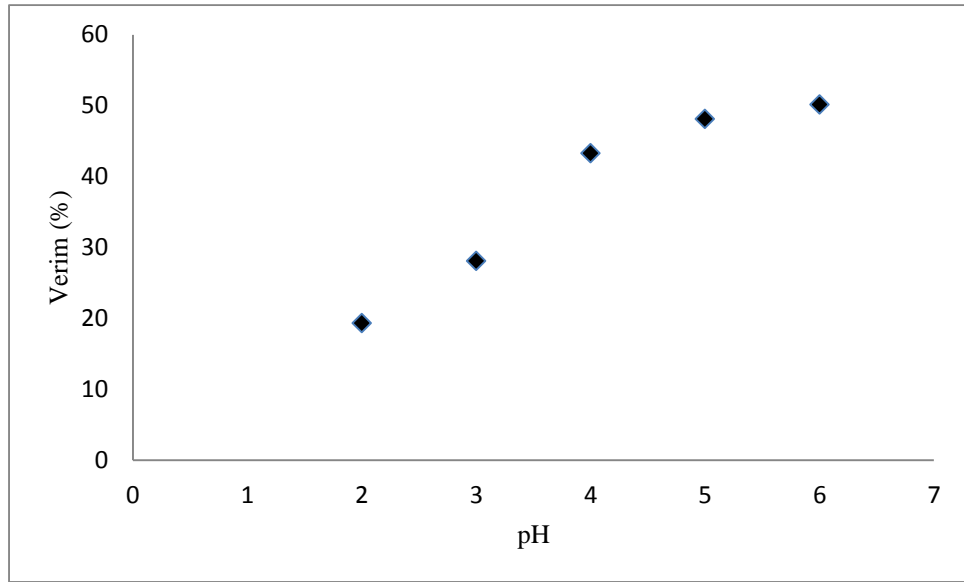
4.1 Sentetik Atıksu Kullanılarak Kurşun (II) İyonlarının Kapya Biber Çekirdeği Tozu İle Giderim Çalışmaları

4.1.1 pH'ın Kurşun(II) İyonlarının Biyosorpsiyonuna Etkisi

Ortamın pH'nın biyosorbent sorpsiyon kapasitesine etkisinin incelenmesi amacıyla farklı pH değerlerine (2, 3, 4, 5, 6) sahip kurşun çözeltileri hazırlanmıştır. Çözeltilerin pH ayarlaması farklı normalitede HNO₃ ve NaOH çözeltileri kullanılarak yapılmıştır. Her bir çözelti 100 mL olacak ve yaklaşık 100 mg/L kurşun içerecek şekilde ayarlanmıştır. pH ölçümleri Şekil 3.6'da gösterilen pH metre vasıtasıyla ayarlanmıştır. Biyosorbent miktarı her deney için 1,2 g/L olarak seçilmiştir. Deney kontrollü olarak iki set halinde yapılmıştır. 25 °C de 150 rpm hızında 18 saat karıştırma yapılmış, daha sonra numuneler 5000 rpm de 8 dakika santrifüj edilerek biyosorbent çözeltiden ayrıştırılmış ve çözeltideki kurşun miktarı belirlenmiştir. Deney sonrası santrifüj işlemi için numune alındıktan sonra erlenlerde kalan çözeltiler Şekil 4.1'de sunulmaktadır. Sonuçlar her set için belirlenerek karşılaştırılmış ve birbirine uygunluğu analiz edilmiştir. pH değeri kurşunun çözünebilir üst değeri 7 olarak belirlenmiştir. Çözeltinin pH değeri 7'ye ayarlandığı zaman bulanıklık meydana geldiği tespit edilmiş ve numune içerisinde hidroksit çökmesini gösteren beyaz taneler gözlemlenmiştir. Kurşun ölçümleri 0,1-5 mg/g arasında olması için çözeltilerde uygun seyreltme işlemleri yapılmıştır. Şekil 4.2'de kurşun giderim verimi ve biyosorpsiyon kapasitesi üzerine pH ın etkisi gösterilmiştir. pH 6'da giderim verimi yüksek olsa da solüsyon içerisinde bir miktar hidroksit çökeltisi görülmüştür. Bu nedenle biyosorpsiyon sonrası kurşun iyonunun giderim verimi pH 5'te en yüksek kapasitede belirlenmiştir.



Şekil 4.1: pH etkisi deneyleri ve analizler sonrası numunelerin son hali



Şekil 4.2: pH'nın kurşun (II) biyosorpsiyonuna etkisi

Sulu çözeltinin pH'ının metal çözünürlüğünü ve biyosorbent hücre duvarının işlevsel grubundaki karıştlarının konsantrasyonunu etkilediği belgelenmiştir, bu nedenle pH, biyosorpsiyonu etkileyebilecek en önemli parametre olarak kabul edilir. pH değerinin artmasıyla biyosorpsiyon kapasitesi artmıştır. Bunun nedeni, daha düşük pH'ta, pozitif yük (protonlar) konsantrasyonunun, metal katyonlarının biyokütle yüzeyine yaklaşımını (yük iticiliği nedeniyle) kısıtlayan biyokütle yüzeyi alanlarında artmasıdır. pH arttıkça, proton konsantrasyonu azalır ve biyokütle yüzeyi daha negatif yüklenir (Abdel Aty ve diğ., 2013).

Aloma ve diğ. (2012) şeker kamışını biyokütle olarak kullanarak nikel iyonlarının sulu çözeltilerden biyosorpsiyonunu araştırmışlardır. Bu çalışmada metal

iyonlarının gideriminde pH' ın önemli faktörlerden olduğu, düşük pH değerlerinde biyosorpsiyonun olumsuz olduğu anlaşılmıştır. Ayrıca düşük pH değerlerinde hidrojen iyonlarının biyokütlenin aktif bölgeleri için nikel iyonlarıyla rekabete girebileceği ve biyosorpsiyonun küçük seviyelerde kalabileceği değerlendirilmiştir.

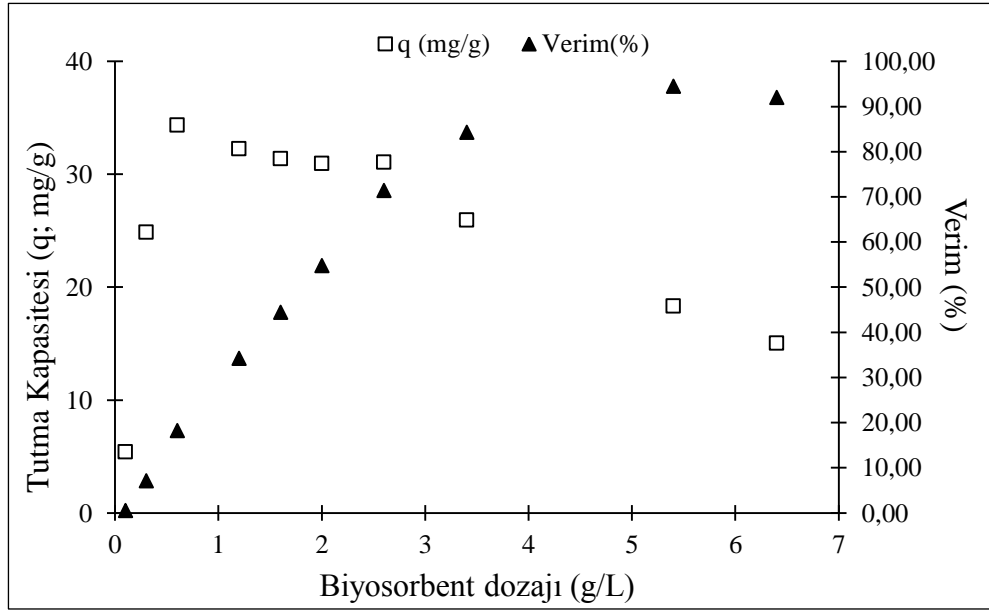
Yapılan deneylerde belirtilen çalışmalara paralel olarak düşük pH değerlerinde adsorpsiyon miktarının düşük olduğu ve pH arttıkça adsorpsiyon veriminin yükseldiği görülmüştür. Ancak pH 6'dan sonra hidrosit çökmesi meydana gelmesi durumu söz konusu olabileceğinden daha yüksek pH'larda çalışma yapılmamıştır.

4.1.2 Biyosorbent Dozajının Kurşun(II) İyonlarının Biyosorpsiyonuna Etkisi

Biyosorbent olarak kullanılan biyokütle miktarının adsorpsiyon üzerine etkisini belirlemek amacıyla farklı biyokütle miktarları kullanılarak (0,6; 1,2; 1,6; 2,0; 2,6; 3,4; 5,4; 6,4 g/L) deneysel çalışmalar yapılmıştır. Başlangıç kurşun konsantrasyonu yaklaşık olarak 100 mg/L olarak ayarlanmış ve 250 mL'lik erlenlere numaralandırılmak suretiyle biyosorbent eklenmiştir. Karıştırma hızı 150 rpm, sıcaklık 25°C ve pH değeri 5 olarak uygulanmak suretiyle, biyosorpsiyon kesikli deney çalışmaları yürütülmüştür. 90 dakika temas süresinden sonra karıştırma işlemi tamamlanmış, numuneler 5000 rpm ve 8 dakika boyunca santrifüj edildikten sonra uygun seyreltmeler yapılmış ve ardından kurşun konsantrasyonları kurşun kiti kullanılarak ölçülmüştür.



Şekil 4.3: Biyosorbent dozajı ölçümü için hazırlanan erlenler



Şekil 4.4: Biyosorbent dozajının Kurşun (II) konsantrasyonuna etkisi

Şekil 4.3'te deney için hazırlanmış ve farklı biyokütle dozajları eklenmiş erlenler görülmektedir. Şekil 4.4'de adsorbent dozajının artırılması ile verim yüzdesinde meydana gelen değişim grafiği verilmiştir. Grafik incelendiğinde 100 mg/L kurşun başlangıç konsantrasyonunda 5,4 g/L biyosorbent dozajında verim % 94,46 olmuştur. Ancak tutma kapasitesi 18 mg/g'dir. Biyosorbent verimi yüksek iken tutma kapasitesi düşmüştür. Maksimum tutma kapasitesi 1,2 g/L adsorbent dozajında gerçekleşmiştir. Daha fazla adsorbent dozajında verim yüksek çıksa da biyosorbent kullanımında asıl olan tutma kapasitesinin en optimum olduğu değerdir. Bu nedenle metal gideriminde kullanılan biyosorbentin optimum miktarda kullanılması ekonomik açıdan önemlidir. Yüksek verim elde edilmesinin istendiği durumlarda tutma kapasitesinin etkin kullanımından bir nebze olsun feragat edilmesi söz konusu olacaktır. Bu çalışma kapsamında optimum dozaj seçilirken biyosorbentin etkili kullanımı dikkate alınmıştır.

Amarasinghe ve Williams (2007) çay atıklarını kullanarak Cu ve Pb giderimi ile ilgili yaptıkları çalışmada 200 mL solüsyon başına biyosorbent dozunu 0,25'den 1,5 g/L 'ye artırmışlar ve bu çalışmalarda kurşun iyonu uzaklaştırma yüzdesinin %37'den %94'e yükseldiğini bulmuşlardır. Aynı şekilde benzer bir eğilim Cu biyosorpsiyonu ile gösterilmiştir. Biyosorpsiyon alanlarının veya yüzey alanlarının sayısı, biyosorbent miktarı ile artmaktadır ve bu nedenle yüksek dozda metal

giderilmesinde daha yüksek bir yüzdeye neden olunmaktadır. Bununla birlikte, biyosorbent dozu ile birlikte biyosorbent birim ağırlığı başına adsorbe edilen metal iyonu miktarı (q) azalmaktadır. Bunun nedeni ise daha yüksek biyosorbent dozunda, çözelti iyonu konsantrasyonunun daha düşük bir değere düştüğü ve sistem, q değerinin daha düşük değerlerinde dengeye erişmesidir, zira biyosorpsiyon bölgeleri doymamış kalmaktadır.

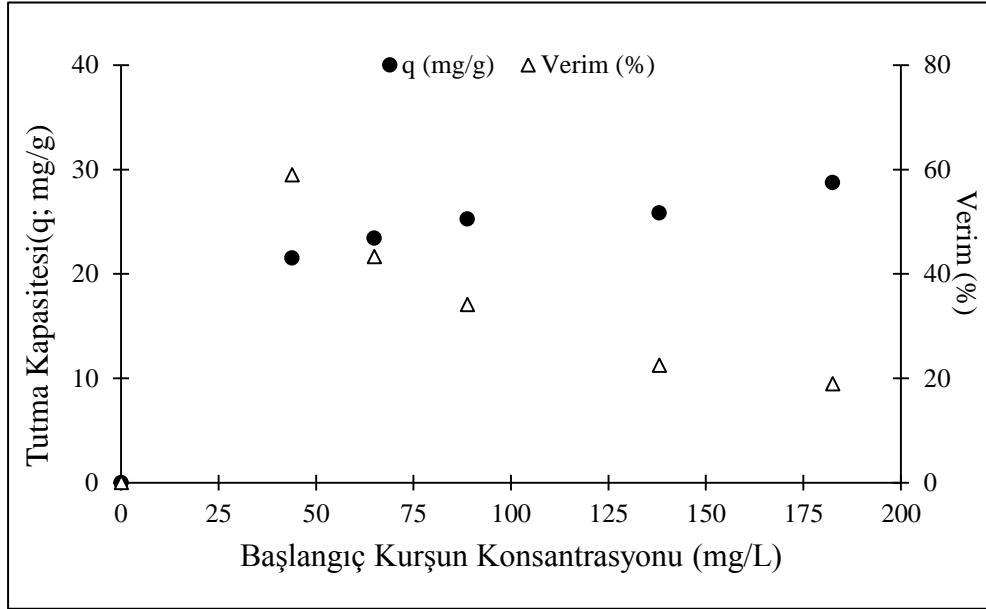
4.1.3 Başlangıç Kurşun Konsantrasyonunun Biyosorpsiyona Etkisi

Atıksularda bulunan kurşun konsantrasyonu endüstriyel işletmelerin üretim çeşitliliğine bağlı olarak farklılık göstermektedir. Bu nedenle; deneysel çalışmalarda farklı kurşun konsantrasyonlarının giderim veriminin hesaplanması gerekmektedir. Ayrıca farklı başlangıç kirletici konsantrasyonlarıyla yapılacak çalışmalarla adsorpsiyon izotermelerinin belirlenmesi de mümkündür. Böylelikle farklı işletme koşullarında sistemin nasıl cevap vereceği de anlaşılabilir.

Deneysel çalışmalarda 1,2 g/L lik biyosorbent dozu kullanılarak başlangıç kurşun konsantrasyonlarının biyosorpsiyon üzerine etkilerini araştırmak üzere 44 ile 183 mg/L arasında değişen kurşun konsantrasyonlarına sahip örnekler hazırlanmıştır. Hazırlanmış olan belirli kurşun konsantrasyonlarına sahip örnekler 250 mL'lik erlenlere konulmuş ve içlerine biyosorbent eklenerek 150 rpm'de çalkalanmıştır. Arıtım işleminin ardından kurşun iyonlarını uzaklaştırma giderim verimi hesaplanmıştır. Konsantrasyonu ölçümü için hazırlanan örnekler Şekil 4.5'te sunulmaktadır. Yapılan çalışmaların sonuçları Şekil 4.6'da verilmiştir. Çalışmalar için ana numune konsantrasyonları 40-160 mg/L arasında planlanmasına karşın hazırlık sonucunda yapılan ölçümler neticesinde 44, 65, 89, 138, 183 mg/L olarak bulunmuştur.



Şekil 4.5: Konsantrasyon ölçümü için hazırlanan numuneler



Şekil 4.6: Kurşun başlangıç konsantrasyonunun biyosorpsiyona etkisi

Şekil 4.6'daki grafik incelendiğinde 44 mg/L başlangıç kurşun konsantrasyonunda % 60'lık bir giderim verimi ile başlamıştır. Ancak biyosorbent maddenin tutma kapasitesi artarken verim % 20'nin altına düşmektedir. Taşar ve diğ. (2014) yaptıkları çalışmada tüm sıcaklık değerleri için Pb (II) uzaklaştırma verimliliğinin, 100-350 mg/L başlangıç Pb (II) konsantrasyonları için, başlangıç konsantrasyon artışıyla birlikte net bir şekilde azaldığını tespit etmişlerdir. Bu sonuç, biyosorpsiyon alanlarının doygunluğuna bağlı olarak daha yüksek konsantrasyonlarda daha düşük biyosorpsiyon verimine neden olduğunu göstermektedir. Ek olarak, fıstık kabuğunun birim kütlesi başına biyosorbe edilen Pb (II) iyonlarının miktarının, başlangıçtaki Pb (II) iyon konsantrasyonunu arttırarak

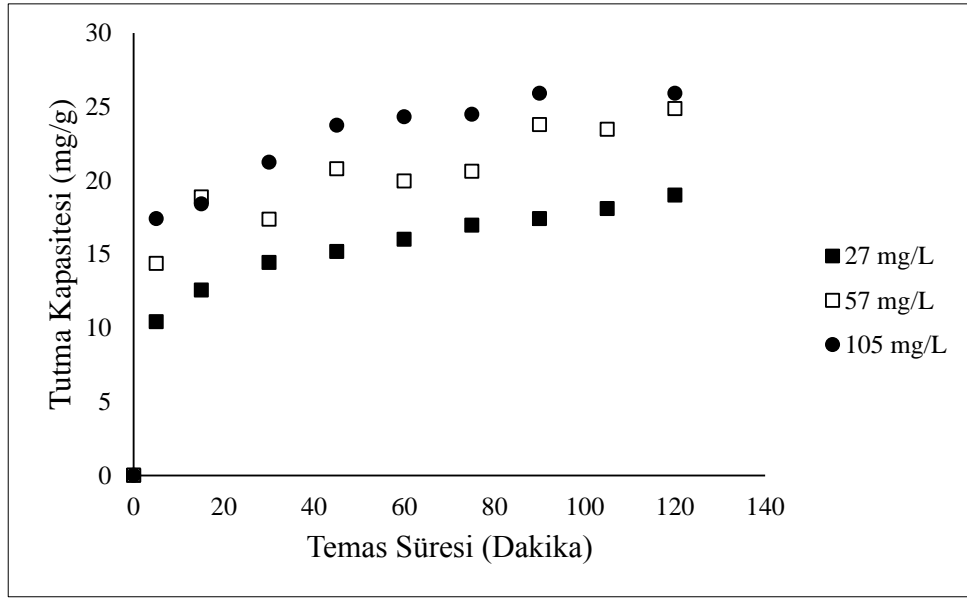
arttığı görülmüştür(Taşar ve diğ., 2014). Bir başka çalışmada Abdel Aty ve diğ. (2013) 50 ila 300 mg/L arasında değişen başlangıç konsantrasyonunda Cd ve Pb' nin biyosorpsiyonunun sırasıyla % 94,3 ve % 88,6 olduğunu göstermişler ve metal konsantrasyonunun arttırılmasıyla biyosorpsiyon veriminin azaldığını da saptamışlardır. Bunun nedeni başlangıçta biyokütle yüzeyi üzerindeki tüm bağlanma alanlarının boş olması ve bu boş alanlara başlangıçta yüksek metal biyosorpsiyonunun gerçekleşmesidir. Bundan sonra artan metal konsantrasyonu ile metalin biyosorpsiyonu, alg biyokütlesinin yüzeyinde aktif alanın daha az olması nedeniyle düşmüştür (Abdel Aty ve diğ., 2013).

4.1.4 Temas Süresinin Kurşun(II) İyonlarının Biyosorpsiyonuna Etkisi

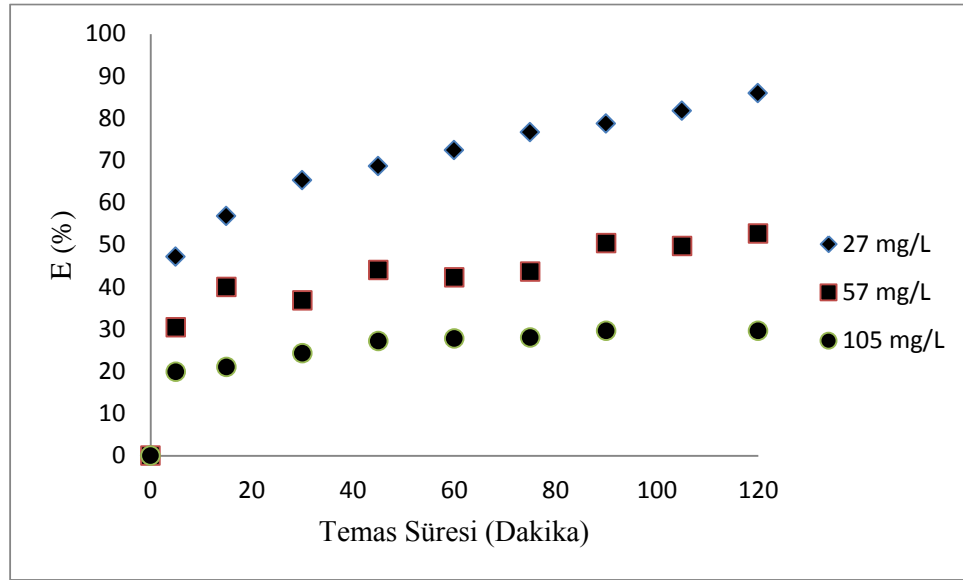
Atıksulardan kurşun gideriminde kurşun iyonlarının biyosorbent madde ile temas süresi giderim verimi açısından oldukça önemlidir. Temas süresinin artması biyosorpsiyon miktarını arttırır. Temas süresinin artmasıyla artan biyosorpsiyon miktarı belirli bir sürede doyuma ulaşır ve giderim verimi sabit kalır. Deneysel çalışmalarda farklı temas sürelerinde (5, 10, 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120 dk.) ve kesikli biyosorpsiyon deneyleri yapılarak kurşun giderim verimi hesaplanmıştır. Çalışmalar 25 °C ve 1,2 g/L biyosorbent madde, 27, 57 ve 105 mg/L Pb²⁺ çözeltisi kullanılarak pH 5 civarında gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.7 ve 4.8'de tutma kapasitesi ve giderim veriminin temas süresi ile değişimi verilmiştir.

Şekil 4.7'de görüldüğü gibi temas süresinin artmasıyla tutma kapasitesi artmıştır. 57 ve 105 mg/L'lik başlangıç kurşun konsantrasyonu değerleri dikkate alındığında maksimum tutma kapasitesine 90 dakika sonunda ulaşılmıştır. 90 dakika sonrasında adsorpsiyon miktarında fazla bir değişiklik meydana gelmemiştir ve adsorpsiyon hızı sabit kalmıştır. Tüm deney süresince her bir konsantrasyon değerinde verim artmıştır.

Şekil 4.8'de görüldüğü üzere 27 mg/L kurşun (II) konsantrasyonuna sahip örnekte 120 dakika sonundaki verim %86'ya kadar ulaşmıştır.



Şekil 4.7: Temas Süresinin Kurşun (II) biyosorpsiyonunda tutma kapasitesine etkisi



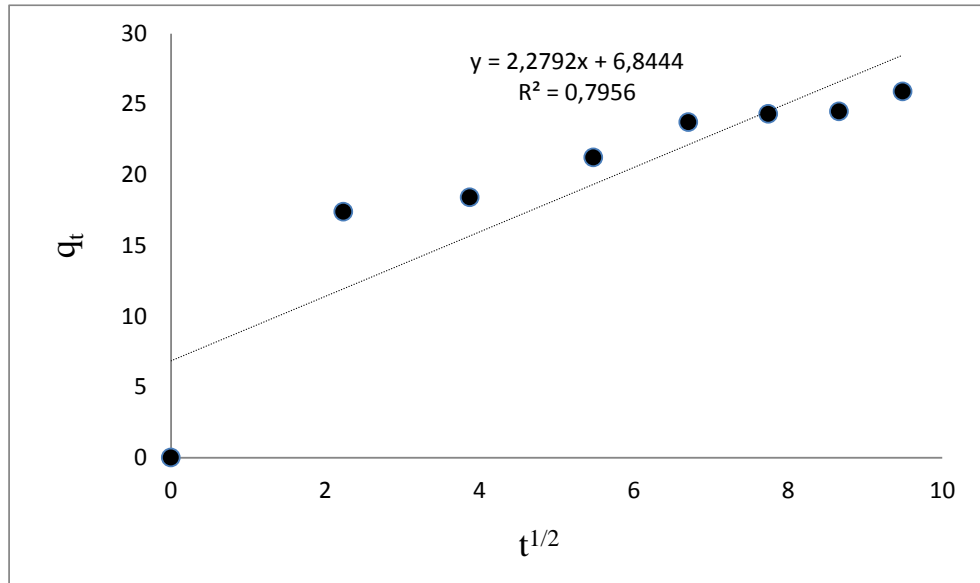
Şekil 4.8: Temas Süresinin Kurşun (II) biyosorpsiyonunda verime etkisi

Mishra ve Patel (2009) yaptıkları çalışmalarda farklı temas sürelerinde 50 mg/L ve 100 mg/L kurşun ve çinko çözeltilerinin adsorpsiyonu üzerine çalışmışlardır. Temas süresinin artmasıyla adsorpsiyon miktarının arttığını, maksimum adsorpsiyonun 3 saatte gerçekleştiğini, ancak 3 saat temas süresinden sonra daha fazla bir adsorpsiyonun gerçekleşmediğini tespit etmişlerdir. Bu, başlangıçta tüm adsorbent alanlarının boş olması ve çözülmüş iyon konsantrasyon gradyanının yüksek olmasından kaynaklanabilir. Daha sonra adsorbent ile ağır metal

alım oranı, adsorpsiyon alanlarının sayısındaki azalmanın yanı sıra ağır metal konsantrasyonu nedeniyle önemli ölçüde azalmıştır. Deneylein sonuna doğru giderme hızındaki azalma, dış yüzeyde ağır metallerin olası tek tabakalı oluşumuna işaret etmektedir (Mishra ve Patel, 2009).

4.1.5 Biyosorpsiyon Kinetikleri

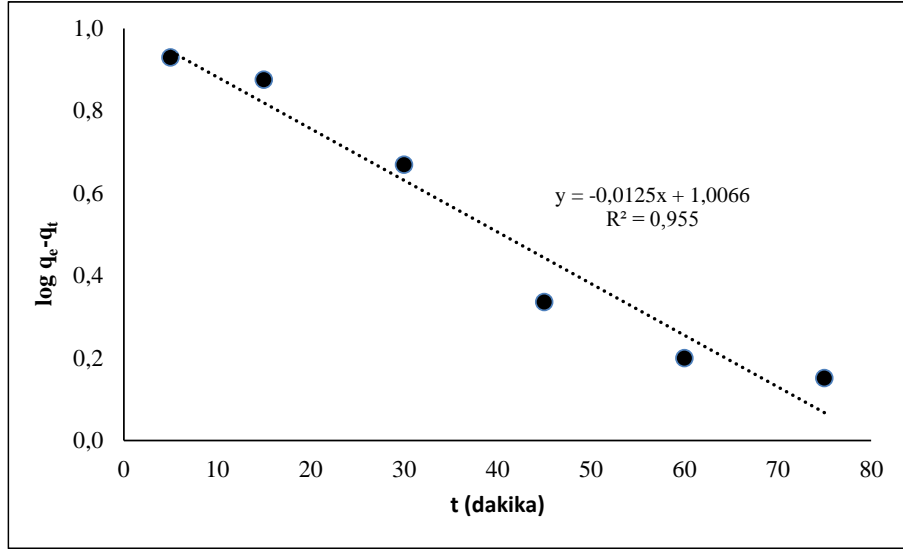
Biyosorpsiyon kinetiği ile ilgili deneysel çalışmalar; pH 5'te, başlangıç kurşun konsantrasyonu 100 mg/L, biyosorbent dozajı 1,2 g/L ve toplam temas süresi 120 dk olarak kesikli deneyler ile yapılmıştır. Deney süresince farklı temas sürelerinde numunelerden örnekler alınarak Pb^{2+} giderim verimi hesaplanmıştır. Reaksiyonun kaçınıcı dereceden bir reaksiyon olduğunun tespit edilmesi amacıyla kinetik hesaplamalar yapılmıştır. Elde edilen veriler yalancı 1. derece, yalancı 2. derece kinetik denklemleri ve Weber-Morris iç partiküler difüzyon denklemi ile hesaplanarak Şekil 4.9 , 4.10 ve 4.11'de verilen grafikler elde edilmiştir.



Şekil 4.9: Pb^{2+} biyosorpsiyonunun temas süresine göre Weber-Morris kinetik denklem grafiği

Şekil 4.9'a bakıldığında doğrusal çizginin veri noktalarının uzağından geçtiği R^2 değerinin 1'e çok uzak olduğu görülmüştür. Bu nedenle reaksiyon kinetiği Weber-Morris denklemine uymamaktadır.

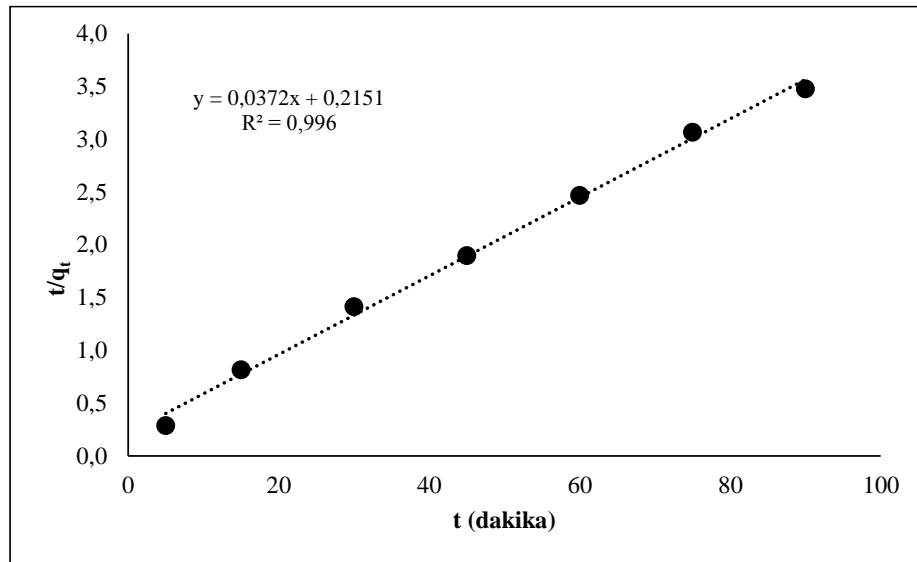
Yalancı 1. Derece kinetik denkleminin hesaplanmasında çizilen grafik;



Şekil 4.10: Pb²⁺ biyosorpsiyonunun temas süresine göre Yalancı 1. Derece kinetik denklem grafiği

Şekil 4.10 incelendiğinde doğrusal çizginin noktalara yakın olduğu R² değerinin 1'e yakın olduğu görülmektedir. Ancak Yalancı 2. Dereceden kinetik denklemi hesaplanmalıdır.

Yalancı 2. Derece kinetik denkleminin hesaplanmasıyla çizilen grafik;



Şekil 4.11: Pb²⁺ biyosorpsiyonunun temas süresine göre Yalancı 2. Derece kinetik denklem grafiği

Yalancı 2. Derece kinetik denkleminin ait hesaplama sonucunda doğrusal çizginin noktaları kestiği ve R² değerinin 1'e çok yakın olduğu tespit edilmiştir.

Bu sonuçlara göre R^2 değeri ve grafikler incelendiğinde, Weber-Morris modeli ile ilgili grafikte elde edilen doğrunun orjinden geçmediği ve buna ek olarak R^2 değerinin 1'e yakın olmadığı anlaşılmıştır. Bu durum tek başına iç partiküler difüzyonun hız sınırlayıcı olmadığı sonucunu ortaya koyar. Yalancı 1. derece kinetik modelinde R^2 değerinin 1'e yakın çıktığı, doğrusal çizginin orjine yakın olduğu, ancak orjinden geçmediği görülmüştür. Yalancı 2. derece kinetik grafiği incelendiğinde R^2 değerinin 1'e en yakın olduğu, Kopya biber çekirdekleri ile kurşun biyosorpsiyonunun yalancı 2. derece kinetik modele uygun olduğu tespit edilmiştir.

Kamari ve diğ. (2014) hindistan cevizi tortuları ile Cu(II), Ni(II)ve Pb(II) adsorpsiyon çalışmasında kinetik parametrelerin yalancı 2. derece kinetik denkleme uyduğunu göstermiştir. Yalancı 1. derece kinetik model, sıvı ve katı fazlar arasında bir denge kurulduğunda tersinir tepkime için kullanılırken, yalancı 2. dereceden kinetik model, hız sınırlayıcı adımın, kütle taşınımı değil, adsorpsiyon mekanizması olduğunu varsaymaktadır. Yalancı ikinci derece reaksiyon kinetik modelini izleyen bir adsorpsiyon prosesi, hız sınırlayıcı adımın kimyasal bağlanma reaksiyonu olduğunu ifade etmektedir (Kamari ve diğ., 2014).

Şekildeki grafiklerin çizilmesiyle elde edilen reaksiyon hız sabiti, k ve R^2 değerleri Tablo 4.1'de verilmektedir.

Tablo 4.1: Biyosorpsiyon kinetiğinde hesaplanan R^2 değeri ve hız sabiti

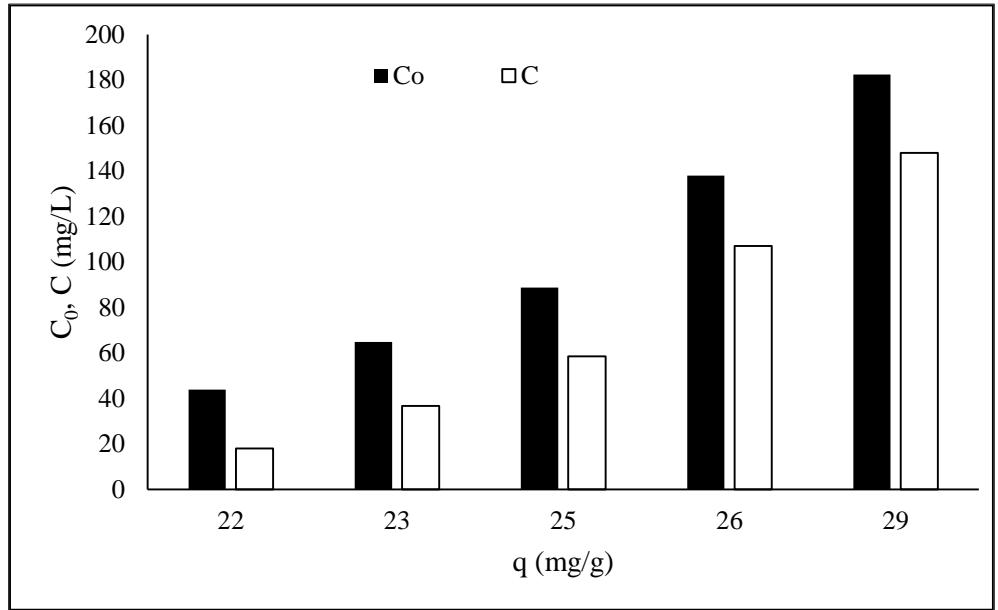
Reaksiyon kinetiği Parametreler	Weber-Morris	Yalancı 1. Derece	Yalancı 2. Derece
R^2	0,7956	0,955	0,996
k	0,6345	0,0288	0,0064

Tablo 4.1 incelendiğinde sonuç olarak, biyosorpsiyon prosesinin yalancı 2. Dereceden reaksiyon kinetiğine uyduğu ve reaksiyon hız sabitinin ise 0,0064 g/mg.dk olarak bulunduğu anlaşılmıştır.

4.1.6 Biyosorpsiyon İzotermeleri

Biyosorpsiyon dengesinin ifade edilmesi için çok çeşitli izoterm modelleri ortaya konmuş olup böylelikle denge hakkında bilgi sahibi olunması sağlanmıştır. Arıtım işlemlerinin ardından atıksuda arta kalan kirletici madde miktarı ile adsorbent maddenin birim ağırlığına başına çözüldüğüden uzaklaştırılmış olan kirletici madde miktarı arasındaki ilişkileri adsorpsiyon izotermeleri olarak ifade etmek mümkündür. (Şengül ve Küçükgül, 1990).

Kapya biber çekirdeği tozu ile yapılan biyosorpsiyon çalışmalarında başlangıç kurşun (II) konsantrasyonu ile tutma kapasitesi arasındaki ilişki Şekil 4.12'de görülmektedir. Başlangıç kurşun konsantrasyonunun artması ile biyosorpsiyon kapasitesi artmaktadır. Bu süreç biyosorpsiyon kapasitesinin maksimum düzeye gelmesine ve dengeye ulaşmasına kadar devam eder.



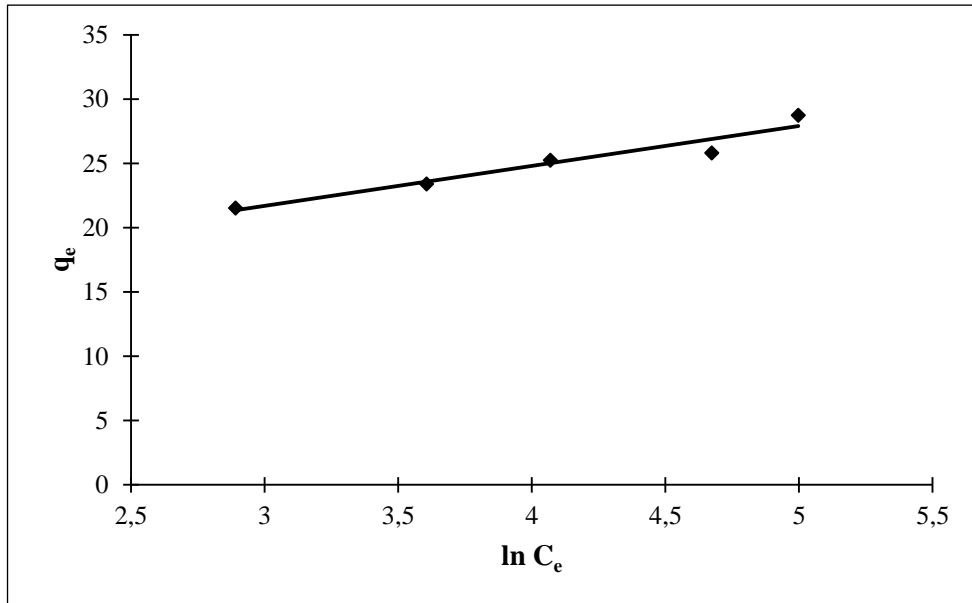
Şekil 4.12: Kapya biber çekirdeği tozu ile biyosorpsiyonda başlangıç ve nihai kurşun konsantrasyonlarının değişimi

Vijayaraghavan ve Yun (2008) bakteriyel biyosorbent ve biyosorpsiyon üzerine yaptıkları çalışmada, başlangıç konsantrasyonunun ve daha yüksek konsantrasyonların biyosorpsiyon üzerinde önemli bir etkisi olduğunu göstermişlerdir. Bunun nedenini, başlangıçtaki düşük konsantrasyonlarda, çözünenin başlangıçtaki miktarının mevcut yüzey alanına oranının düşük olması şeklinde

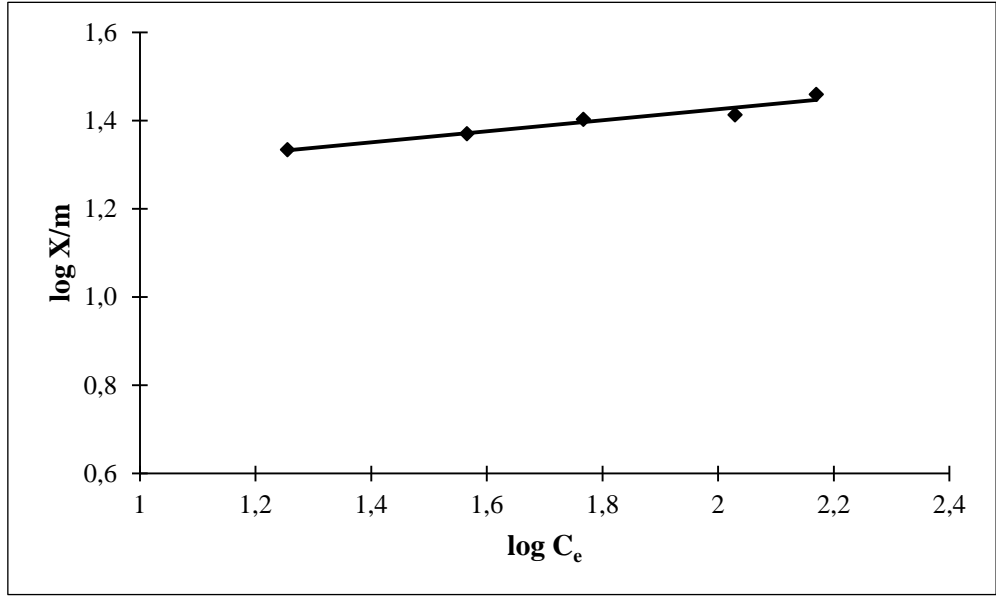
açıklamışlardır. Ayrıca, daha yüksek konsantrasyonlarda, sorpsiyon için mevcut olan alanlar, mevcut çözünenlerin mollarına kıyasla daha az olduğundan, çözünen maddenin tutulmasının, başlangıçtaki çözünen konsantrasyonuna büyük ölçüde bağlı olduğunu belirtmişlerdir.

Rosales ve Cruz (2010), mısır (*Zea mays*) sapı süngeri ile kurşun biyosorpsiyonu üzerine yaptıkları çalışmalarda, başlangıç kurşun konsantrasyonunun artmasıyla biyosorpsiyon kapasitesinin arttığını ve biyosorbentin 80 mg/g ile maksimum adsorpsiyon kapasitesine ulaştığını tespit etmişlerdir. Metal iyonlarının konsantrasyonu ile ilgili olarak biyosorbentin yükleme kapasitesindeki bu artış, kütle transferi için yüksek itici güç ile açıklanabilir. Çözelti ne kadar yoğun olursa, adsorpsiyon o kadar iyi olur.

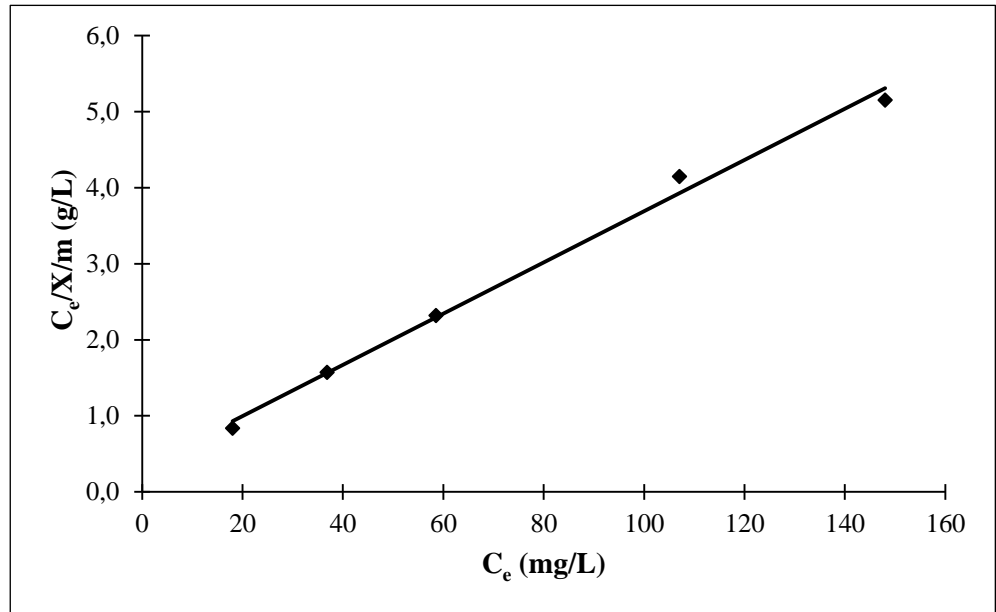
Başlangıç kurşun konsantrasyonu ve biyosorbentin tuttuğu madde miktarına göre elde edilen veriler Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modellerine uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.13, 4.14 ve 4.15'te gösterilmektedir.



Şekil 4.13: Laboratuvar ortamında hazırlanan Kurşun (II) iyonlarının biyosorpsiyonunda Temkin İzotermi



Şekil 4.14: Laboratuvar ortamında hazırlanan Kurşun (II) iyonlarının biyosorpsiyonunda Freundlich İzotermi



Şekil 4.15: Laboratuvar ortamında hazırlanan Kurşun (II) iyonlarının biyosorpsiyonunda Langmuir İzotermi

Yukarıda verilen grafiklere göre belirlenen adsorpsiyon izoterm modelleri Tablo 4.2’de gösterilmektedir. Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modelleri incelenmiş ve sistemin hangi izoterm modeline uyduğu araştırılmıştır. Tablo 4.2’de belirtildiği üzere hesaplanan R² değerleri incelendiğinde izoterm modellerinin deneysel çalışmada elde edilen verilere uygulanabilirliği olumlu olarak değerlendirilmiştir. Langmuir izotermine R² değerinin diğer izoterm modelleri ile

karşılaştırıldığında 1'e daha yakın olduğu görülmektedir. Freundlich ve Temkin izoterm modellerinde elde edilen doğrunun R² değeri birbirine yakın ancak Langmuir izoterm modelinden daha düşüktür. Bu nedenle kurşun (II) iyonlarının kapyra biber çekirdeği tozuna biyosorpsiyonu Langmuir izoterm modeline uygunluk göstermektedir. Dengeye yüzeysel tek tabakalı biyosorpsiyonun söz konusu olduğu ve biyosorbent yüzeyinin homojen bir yapı gösterdiği model analiz sonuçlarından da net bir şekilde anlaşılmaktadır.

Tablo 4.2: İzoterm deneylerinde hesaplanmış izoterm sabitleri.

Temkin İzotermi			Freundlich İzotermi			Langmuir İzotermi		
A	B	R ²	n	K _f	R ²	q _m	b	R ²
53,66	3,108	0,933	7,97	14,96	0,947	29,67	0,1043	0,994

4.2 Gerçek Atıksu Kullanılarak Kurşun (II) İyonlarının Kapyra Biber Çekirdeği Tozu İle Giderim Çalışmaları

4.2.1 Akü Sanayi Atıksuyu İçeriğinin Belirlenmesi ve Biyosorpsiyon Çalışmaları

Daha önceki çalışmalarda laboratuvar ortamında hazırlanan kurşun (II) iyonlarını içeren atıksu örnekleri kullanılarak çeşitli parametrelerin artım üzerine etkileri araştırılmıştır. Türkiye'de büyük ölçekli akü üretimi yapan bir firmanın çıkış suyundan alınan atıksu örneklerinin içerik belirleme çalışmaları yapılmış ve belirli parametrelerin hesaplaması gerçekleştirilmiştir. Laboratuvara getirilen örnekler, deneylerde kullanılmak üzere +4°C'de buzdolabında saklanmıştır. İçeriklerinde görünüş itibari ile askıda katı maddelerin fazla miktarda bulunmadığı görülmüş, ancak yine de biyosorbentin herhangi bir etkileşime maruz kalmasını engellemek amacıyla tesisten alınan her iki örnek bir kum filtre kullanılarak ön filtreleme işlemine tabi tutulmuştur.

Akü sanayisinden alınan ham ve filtrelenmiş örneklere yapılan analizler sonucunda bulunan parametre değerleri Tablo 4.3'de verilmektedir.

Tablo 4.3: Akü sanayi atıksuyu örneğindeki parametreler

Parametreler	Ham Numune (1)	Filtrelenmiş Numune (1)	Ham Numune (2)	Filtrelenmiş Numune (2)
pH	1,8	2,9	1,7	3,2
İletkenlik(mS/cm)	11,06	4,93	11,25	5,10
M. Asidite (mg CaCO ₃ /L)	1733	-	1733	-
T. Asidite (mg CaCO ₃ /L)	1767	-	1750	-
KOİ (mg/L)	65	57	58	49

Akü sanayi atıksuyun içeriğindeki metallere bazıları (Pb,Ni,Cu) atıksu numuneleri ön filtrasyon işleminden geçirildikten sonra analiz edilmiş ve analiz sonuçları Tablo 4.4’de verilmektedir. Metal analizleri Merck Spectroquant Nova 60 fotometre cihazıyla yapılmıştır.

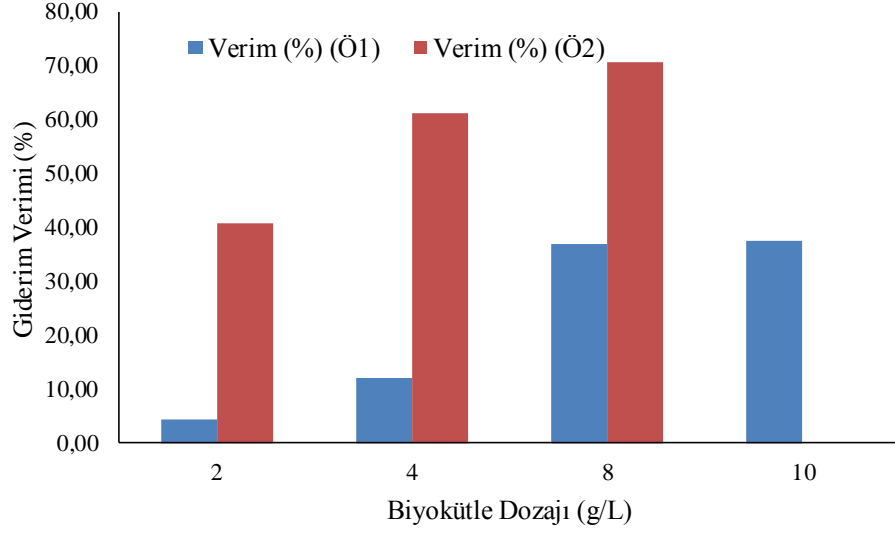
Tablo 4.4: Akü sanayi atıksuyu ağır metal içerikleri

Ağır Metaller	Filtrelenmiş Numune (1)	Filtrelenmiş Numune (2)
Kurşun (mg/L)	2,03	4,30
Bakır (mg/L)	0,54	0,36
Nikel (mg/L)	0,76	0,57

4.2.2 Kapyta Biber Çekirdeği Tozu ile Gerçek Atıksu Dozajının Kurşun (II) İyonlarının Biyosorpsiyonuna Etkisi

Akü sanayi atıksuyu kullanılarak kurşun (II) iyonlarının kapyta biber çekirdeği tozuna adsorpsiyonu çalışılmıştır. Öncelikle deneyde kullanılacak akü sanayi atıksuları ön filtrelemeden geçirilmiştir. Yapılan pH ölçümünde atıksu pH değerleri sentetik atıksu ile yapılan çalışmaların altında yer almaktadır. Bu nedenle öncelikle bir pH ayarlamasının gerektiği görülmüştür. Tablo 4,3’te yer alan filtrelenmiş atıksuların pH değerleri NaOH kullanılarak 4’e yükseltilmiştir. Burada özellikle arıtım sonrası pH yükselmesi neticesinde meydana gelebilecek hidroksit çökmesi riskinden kaçınmak için, sentetik atıksu arıtımında kullanılan pH 5 değeri kullanılmamıştır. Böylelikle pH ayarlaması neticesinde ortaya çıkacak maliyet bir nebze olsun düşürülmüştür. Kapyta biber çekirdeği tozunun farklı miktarları (1 no’lu numune için 2, 4, 8, 10 g/L; 2 no’lu numune için 2, 4, 8 g/L) 50 mL’lik akü sanayi

atıksu örneklerine ilave edilmiştir. Örnekler 90 dakika süreyle 150 rpm' de çalkalanmış ve süre sonundaki kurşun (II) iyonu konsantrasyonları hesaplanmıştır. Deneysel çalışmalar sonunda elde edilen sonuçlar Şekil 4.16'da gösterilmektedir.



Şekil 4.16: Biber çekirdeği tozuna akü sanayi atıksuyundaki kurşun(II) iyonlarının biyosorpsiyonu

Şekil 4.16 incelendiğinde biyosorbent miktarının artırılmasıyla giderim veriminin arttığı görülmüştür. Giderim verimi 1 nolu ve 2 nolu numune örneklerinde farklı değerlerde çıkmıştır. Bunun nedenleri; deneysel çalışmanın gerçekleştirildiği 1 nolu ve 2 nolu numunenin kurşun (II) konsantrasyonunun farklı olması, akü sanayi atıksuyunun karmaşık yapısı ve kurşun (II) haricindeki diğer ağır metallerin girişimde bulunarak biyosorpsiyon verimini düşürmesi olabilir. Özellikle hem bakır hem de nikel için konsantrasyonların düşük olmasına rağmen, bu ağır metaller kurşunla rekabete girerek kurşun giderim verimlerinde önemli azalmalara yol açabilir. Ayrıca analizi yapılan metaller haricinde atıksu ortamında başka ağır metal ve iyonların varlığı da söz konusu olup bunlarında verimin ve tutma kapasitesinin düşmesinde önemli rol oynadıklarından söz etmek mümkündür. Giderim verimi 1 no'lu örnek için en fazla % 37,5'de kalmıştır. 2 no'lu örnekteki giderim verimi sonuçları incelendiğinde ise en yüksek %71'lik bir verime ulaşıldığı görülmüştür. Burada özellikle çok düşük konsantrasyonlarda konsantrasyonun iki katına çıkmasının giderim veriminde artışa yol açması gerçek atıksu için farklı bir husus olarak gözlemlenmiştir. Ayrıca biyosorbent dozajının daha çok artırılması durumu

giderim verimini fazla etkilemeyeceğinden ve mevcut tutma kapasitesini düşürebileceğinden, ayrıca giderim maliyeti açısından ve arıtım sonrası pH değerinin yükselmesi riskinden dolayı dozaj daha fazla artırılmamıştır.

Sciban ve diğ. (2007) yaptıkları çalışmada Cu, Zn ve Cd ağır metallerinin kavak talaşı kullanarak adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Çalışmalarda model atıksu ve gerçek atıksu kullanmışlar ve karmaşık yapıya sahip olan atıksudaki bakır iyonlarının adsorpsiyonunun, model atıksudaki tek bir metal çözeltisinden daha iyi olduğunu bulmuşlardır. Çinko iyonlarının atıksudan ve model sudan adsorpsiyonları yaklaşık olarak eşit iken, kadmiyum iyonlarının adsorpsiyonu ise atıksuda önemli ölçüde daha düşük çıkmıştır. Bu bahisle atıksudaki diğer iyonların varlığının, kadmiyum iyonlarının adsorpsiyonunu engellediğini göstermekte olduğunu iddia etmektedir.

Kurşun(II) adsorpsiyonunda kullanılan bazı biyosorbentler ile bu tez kapsamındaki deneysel çalışmalarda kullanılan kopya biber çekirdeği tozunun parametre değerleri için bir karşılaştırma Tablo 4.5'de verilmektedir.

Tablo 4.5: Biyosorpsiyonda kullanılan biyosorbentlerin kurşun giderimi açısından karşılaştırılması

Biyosorbent	Q_m (mg/g)	İzoterm	Kinetik	Referans
Hindistan cevizi posa artığı	9,74	Langmuir	Yalancı 2. derece	Kamari ve diğ. 2014
Mısır(Zea mays) sapı süngerisi	80,00	Freundlich	Yalancı 2. derece	Rosales ve Cruz 2010
Fıstık kabukları	39,00	Langmuir	Yalancı 2. derece	Taşar ve diğ. 2014
Alkali Çay kalıntısı	64,10	Langmuir	Yalancı 2. derece	Yang ve Cui 2013
Solanum melongena (Patlıcan) yaprağı	71,42	Langmuir	Yalancı 2. Derece	Yuvaraja ve diğ. 2014
Fındık kabuğu (Aktif karbon)	13,05	Langmuir	-	İmamoğlu ve Tekir 2008
Fıstık kabuğu (Amino asit ve NaCl varlığında)	7,10	Langmuir	Yalancı 2. derece	Ouyang ve diğ. 2014
Pirinç kepeği	4,55	Freundlich	-	Monhanter ve diğ. 2005
Saman(Chaff)	12,50	Langmuir	-	Han ve diğ. 2005
Kapya Biber Çekirdeği	29,67	Langmuir	Yalancı 2. derece	Bu tez çalışması

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Toplumların ihtiyaçlarının değişerek artması ile birlikte endüstriler, bu ihtiyaçlara cevap verebilmek amacıyla üretim kapasitelerini sürekli arttırmakta ve çeşitlendirmektedirler. Bu artış ve çeşitlilik hem ham madde olarak kullanılan elementleri hem de üretim sonunda çevreye deşarj edilen atıkların çeşitliliğini artırmaktadır. Deşarj edilen endüstriyel atıksularda çevreye yüksek oranda toksik etkisi olan ağır metaller de bulunmaktadır. Bu atıksuların belli arıtım prosesleri kullanılarak arıtım sonrasında deşarj edilmesi büyük önem taşımaktadır.

Atıksularında ağır metallerin bulunduğu endüstri kuruluşlarından biri de akü sanayi işletmeleridir. Bu sanayi işletmelerinden deşarj edilen atıksularda çeşitli ağır metaller arasında kurşun-asit batarya üretimine esas teşkil eden ve toksik etkisi olan kurşun ağır metali bulunmaktadır. Üretim sonunda kurşun içeren atıksuların, gerekli arıtım işlemleri yapılarak yönetmeliklerde belirlenen kirletici standartlarına uygun bir şekilde deşarjı yapılmalıdır. Arıtım aşamasındaki yöntem hem maliyet açısından hem de uygulanabilirlik açısından ekonomik olmalıdır. Bu nedenle ağır metallerin gideriminde halen kullanılmakta olan birçok yöntem mevcut iken ekonomik açıdan işletmelere büyük yük getirmektedir.

Araştırmacılar son yıllarda atık miktarlarının azaltılması ya da mevcut atıkların yeniden kullanılarak değerlendirilmesi üzerinde çalışmalar yürütmektedirler. Bu gelişmeye paralel olarak güncel bir arıtım yöntemi olan adsorpsiyon yöntemi geliştirilmiştir. Bu yöntemde çeşitli organik ve inorganik adsorbentler kullanılarak atıksulardan ağır metallerin giderilmesi üzerine çalışmalar yürütülmektedir. Organik adsorbentlerden cansız biyokütlelerin adsorpsiyon yönteminde kullanılması biyosorpsiyon olarak isimlendirilmektedir. Canlı hücreler ile birlikte adsorpsiyonda hücre yapılarının kullanılması biyoakümülyasyon olarak adlandırılmaktadır.

Bu çalışmada ağır metallerin atıksulardan uzaklaştırılması için daha önce genel olarak kullanılan yöntemlere bir alternatif olabileceği düşünülen biyosorpsiyon yöntemi kullanılmıştır. Bu tez kapsamındaki deneylerde kopya biber çekirdeği

kullanılarak sentetik ve gerçek akü sanayi atıksularında bulunan kurşun (II) iyonununun atıksulardan uzaklaştırılması amaçlanmıştır.

Kurşun (II) iyonlarının kalya biber çekirdeklerine biyosorpsiyonunda optimum ortam koşulları olarak başlangıç pH'ı 5, sıcaklık 25 °C, temas süresi 90 dakika, biyosorbent boyutu 125-250 µm ve biyosorbent dozajı 1,2 g/L olarak belirlenmiştir. Kurşun başlangıç derişimine ve biyosorbent miktarına göre izoterm ve kinetik modelleme çalışmaları yapılmıştır. Kinetik çalışmaları optimum pH, denge konsantrasyonu, optimum biyokütle dozajı ve uygun temas süresinde gerçekleştirilmiştir.

Özellikle arıtım çalışmalarında pH oldukça önemli bir parametre olarak dikkati çekmektedir. Bu çalışma neticesinde sentetik atıksuda pH değerinin 5 alınması en optimum koşulları sağlamış, tutma kapasitesi ve giderim verimini maksimum yapmıştır. Gerçek atıksu ile yürütülen çalışmalarda ise pH değeri 4 olarak alınmış ve hem ekonomik açıdan fazla kimyasal madde sarfiyatının önüne geçilmiş hem de arıtım sonrası çökeltme riski ortadan kaldırılmıştır.

Bu çalışma kapsamında detaylı izoterm ve kinetik analizler yürütülmüştür. R² dikkate alınarak gerçekleştirilen izoterm çalışması sonucunda elde edilen deneysel verilerin Langmuir izoterm modeline daha uygun olduğu, biyosorpsiyon prosesinde biyokütle yüzeyinde tek tabakalı biyosorpsiyonun gerçekleştiği belirlenmiştir. Kurşun (II) iyonlarının biyosorpsiyon süresinin değişiminin çeşitli kinetik modellere etkisinin araştırılması ile ilgili deneysel çalışmalarda elde edilen sonuçların analizleri neticesinde prosesin yalancı 2. derece kinetik modeline daha iyi uyum sağladığı ve hız sınırlayıcı basamağın elde edilen sonuçlar doğrultusunda kimyasal sorpsiyon olabileceği söylenebilir.

Elde edilen tüm sonuçlar değerlendirildiğinde kurşun (II) iyonlarının sulu çözeltilerden gideriminde kalya biber çekirdeğinin ağır metalleri adsorbe etme yeteneğine sahip olduğu anlaşılmıştır. Kalya biber çekirdeğinin geleneksel olarak kullanılan arıtım yöntemlerine bir alternatif olarak kullanılabilmesi belirlenmiştir.

Ayrıca bu çalışma gerçek atıksulara kalya biber çekirdiği tozunun uygulanabilirliğini göstermek açısından da büyük önem taşımaktadır. Akü sanayi

atıksuları ile yürütülen biyosorpsiyon çalışmaları neticesinde kompleks bir atıksuyun arıtımı için hiç de fena sayılmayacak %37,5 ve %71'lik giderim verimlerine ulaşıldığı tespit edilmiştir. Bu açıdan bu biyokütlenin gerçek atıksuların giderimi için önemli bir potansiyele sahip olduğu söylenebilir.

Çeşitli endüstrilerde işletim sonrası atık ürün olan maddelerin çevreye deşarjının engellenerek başka bir endüstrideki atık maddelerin gideriminde veya geri kazanılmasında kullanılması çevre mühendisliği açısından önemlidir. Bu çalışma biyosorpsiyon benzeri çeşitli yöntemlerin geliştirilmesinde araştırmacılar için geniş bir çalışma ortamı oluşturmuştur.

Bundan sonra yapılacak olan biyosorpsiyon deneylerinde farklı sıcaklıklarda ağır metal tutma kapasiteleri hesaplanarak termodinamik çalışmalar yapılabilir. Rejenerasyon işlemleri uygulanarak biyokütlenin adsorpsiyon kapasitesi ve tekrar kullanılabilirliği araştırılabilir. Ayrıca akü sanayi atıksuyu ile kolon deneyleri (sürekli akış) yapılarak debi, süre, yatak kalınlığı, malzeme boyutu vb. birçok değişkene göre analizler gerçekleştirilerek giderim verimleri ve tutma kapasiteleri hesaplanabilir. Bu doğrultuda gerçekleştirilecek pilot ölçekli çalışmalar ile sanayi kuruluşlarında bu sistemin uygulanmasıyla elde edilebilecek arıtım verimleri ve madde geri kazanım oranları belirlenebilir. Kapyra biber çekirdeği diğer ağır metal iyonlarına uygulanabilir ve giderim verimi araştırılabilir. Kurşun (II) iyonunun kullanıldığı akü sanayisinden başka diğer endüstriyel tesisler incelenerek, kapyra biber çekirdeği ile diğer sanayi kuruluşlarının atıksularından kurşun giderim verimliliği çalışmaları gerçekleştirilebilir.

Ağır metallerin biyosorpsiyon yöntemi ile atıksulardan uzaklaştırılması durumunda, işlem sonunda tehlikeli bir atık meydana gelmektedir. Bu atığın bertaraf edilmesi önemlidir. Atığın tehlikeli atık deponilerinde muhafaza edilmesi oldukça büyük bir önem taşımaktadır. Ancak çevre açısından düşünüldüğü takdirde, rejenerasyon imkanlarının araştırılması ve mümkünse kapyra biber çekirdeğinin tekrar arıtımda döngüler halinde kullanımı ve aynı zamanda adsorbe edilen kurşun iyonunun da geri kazanılarak tekrar sanayiye döndürülmesi bundan sonra yapılacak deneysel çalışmalar için önemli bir noktadır.

6. TEŞEKKÜR

Bu tez alıőması Pamukkale Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından 2014BSP023 nolu proje ile desteklenmiőtir.

7. KAYNAKLAR

Abdel Aty, A. M., Ammar, N. S., Abdel Ghafar, H. H., and Ali, R. K. “Biosorption of cadmium and lead from aqueous solution by fresh water alga *Anabaena sphaerica* biomass”, *Journal of Advanced Research*, 4(4), 367–374, (2013).

Ahalya, N., Ramachandra, T.V., Kanamadi, R.D., “Biosorption of Heavy Metals”, *Research Journal Of Chemistry And Environment*, 7(4), 71-79, (2003).

Ahluwalia, S. S., Goyal, D., “Removal of Heavy Metals by Waste Tea Leaves from Aqueous Solution”, *Engineering in Life Sciences*, 5(2), 158-162, (2005).

Akar, S.T., Gorgulu, A., Akar, T., and Celik, S., “Decolorization of Reactive Blue 49 contaminated solutions by *Capsicum annuum* seeds: Batch and continuous mode biosorption applications”, *Chemical Engineering Journal*, 168(1), 125–133, (2011).

Aksu, Z., Kutsal, T., Açikel, Y.S., “The Biosorption of Copper by *C. vulgaris* and *Z. ramigera*”, *Environmental Technology*, 13 (6), 579-586, (1992).

Alemdar, S., Biyosorpsiyon Yöntemi İle Kadmiyum Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, *Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı*, Zonguldak, (2011).

Allen, S.J., McKay, G., Porter, J.F., “Adsorption isotherm models for basic dye adsorption by peat in single and binary component systems”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 280, 322–333, (2004).

Ali, H., Khan, E., Sajad, M.A., “Phytoremediation of heavy metals—Concepts and applications”, *Chemosphere*, 91, 869-881,(2013).

Aloma, I., Martin Lara, M. A., Rodriguez, I. L., Blazquez, G., Calero, M., “Removal of nickel (II) ions from aqueous solutions by biosorption on sugarcane bagasse”, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 43, 275-281, (2012).

Ajmal, M., Rao, R.A.K., Ahmad, R., Ahmad, J., “Adsorption studies on *Citrus reticulata* (fruit peel of orange) : removal and recovery of Ni(II) from electroplating wastewater”, *Journal of Hazardous Materials*, B79, 117–131, (2000).

Alluri, H.K., Ronda, S.R., Settalluri, V.S., Bondili, S.J., Suryanarayana, V., Venkateshwar, P., “Biosorption: An eco-friendly alternative for heavy metal removal”, *African Journal of Biotechnology*, 6(25), 2924-2931, (2007).

Amarasinghe, B. M. W. P. K., Williams, R. A., “Tea waste as a low cost adsorbent for the removal of Cu and Pb from wastewater”, *Chemical Engineering Journal*, 132, 299–309 , (2007).

Annadurai, G., Juang, R.S., Lee, D.J., “Adsorption of heavy metals from water using banana and orange peels”, *Water Science and Technology*, 47(1), 185-190, (2002).

APHA, AWWA, WEF, Standart Methods fort the Examination of Water and Wastewater, 19th Edition, Washington, (1995).

Arslan, H., Yerfistığı Kabuğunun Lindan ve Metabolitlerinin Sulu Çözeltilerden Giderilmesinde Kullanımının Araştırılması, Doktora Tezi, *Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı*, Mersin, (2009).

Aslan, S., Bozkurt, Z., Tekeli, A.N., “Cu(II), Ni(II), Cd(II) ve Cr(VI) iyonlarının sulu çöelti,lerden biyosorpsiyon yöntemi ile giderilmesi”, *Journal of Engineering and Natural Sciences*, 25(2), 209-222 (2006).

Aslantaş, A., Akü İmalatında Gürültüyle İlgili Risklerin Değerlendirilmesi, İş Sağlığı ve Güvenliği Uzmanlık Tezi, Çalışma ve Sosyal Güvenlik Bakanlığı, İş Sağlığı ve Güvenliği Genel Müdürlüğü, Ankara, (2016).

Babel, S., Kurniawan, T. A., “Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review”, *Journal of Hazardous Materials*, B97, 219-243, (2003).

Bahadır, T., Endüstriyel Atıksulardan Biyosorpsiyonla Kurşun Gideriminin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı*, Samsun, (2005).

Bakar, C., Baba, A., “Metaller Ve İnsan Sağlığı: Yirminci Yüzyıldan Bugüne ve Geleceğe Miras Kalan Çevre Sağlığı Sorunu”, 1.Tıbbi Jeoloji Çalıştayı, Ürgüp/ Nevşehir, (2009).

Bakarat, M.A., “New trends in removing heavy metals from industrial wastewater”, *Arabian Journal of Chemistry*, 4, 361-377, (2011).

Bailey, S.E., Olin, T.J., Bricka, M., Adrian, D.D., “A review of potentially lowcost sorbents for heavy metals”, *Water Research*, 33(11), 2469- 2479, (1999).

Bhatnagar, A., Vilar, V.J.P., Ferreira, C., Botelho, C.M.S., Boaventura, R.A.R., “Optimization of nickel biosorption by chemically modified brown macroalgae (*Pelvetia canaliculata*)”, *Chemical Engineering Journal*, 193-194, 256-266, (2012).

Black, R., Sartaj, M., Mohammadian, A., Qiblawey, H.A.M., “Biosorption of Pb and Cu using fixed and suspended bacteria”, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2, 1663–1671,(2014).

Büyükgüngör, H., Atıksu Arıtma Yöntemleri, Samsun: Ondokuz Mayıs Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü, 115-119, (2003).

Dakiky, M., Khamis, M., Manassra, A., Mer'eb, M., “Selective adsorption of Cr(VI) in industrial wastewater using low-cost abundantly available adsorbents”, *Advances Environmental Research*, 6 (4), 533 -540, (2002).

Daniel, S.E., Pappis, C.P., Voutsinas, T.G., “Applying life cycle inventory to reverse supply chains: a case study of lead recovery from batteries”, *Resources, Conservation and Recycling*, 37, 251-281, (2003).

Demir, E., Yalçın, H., “Adsorbentler: Sınıflandırma, Özellikler, Kullanım ve Öngörüler”, *Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi*, 7 (2), 70-79, (2014).

Dermentzis, K., Valsamidou, E., Marmanis, D., “Simultaneous Removal of Acidity and Lead from Acid Lead Battery Wastewater by Aluminum and Iron Electrocoagulation”, *Journal of Engineering Science and Technology Review*, 5 (2) 1-5, (2012).

Dursun, Ş., Köysüren, H.G., “Sudan Kurşun ve Nikel İyonlarının *Verbascum cheiranthifolium* L. Materyali ile Giderimi”, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 29(3), 569-577, (2014).

Eroğlu, V., Su Tasfiyesi, Ankara: Genişletilmiş 5. Basım, Çevre ve Orman Bakanlığı, Bakanlık Yayın No: 359, 440 s., (2008).

Feng, N., Guo, X., Liang, S., Zhu, Y., Liu, J., “Biosorption of Heavy Metals From Aqueous Solutions by Chemically Modified Orange Peel”, *Journal of Hazardous Materials*, 185(1), 49-54, (2011).

Foo, K.Y., Hameed, B.H., “Insights into the modeling of adsorption isotherm systems”, *Chemical Engineering Journal*, 156, 2–10, (2010).

Fu F., Wang Q., “Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review”, *Journal of Environmental Management*, 92, 407-418, (2011).

Giritlioğlu, T., İçme Suyu Kimyasal Analiz Metotları, İller Bankası, Yayın no: 18, 343, (1975).

Göksungur, Y., Üren S., Güvenç U., “Biosorption of cadmium and lead ions by ethanol treated waste baker’s yeast biomass”, *Bioresource Technology*, 96, 103-109, (2005).

Gürel, L., Akü Sanayi Atıksularından Kurşunun Emülsiyon Sıvı Membran Tekniği Kullanılarak Giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı*, Samsun, (2005).

Gürel, L., “Biosorption of textile dye reactive blue 221 by capia pepper (*Capsicum annuum L.*) seeds”, *Water Science and Technology*, 75(8), 1889-1898, (2017).

Han, R., Zhang, J., Zou, W., Shi J., Liu H., “Equilibrium biosorption isotherm for lead ion on chaff”, *Journal of Hazardous Materials*, B125, 266–271, (2005).

Hekimoğlu, B., Altindeğer, M., “Samsun İli Kıpya Biber Sektör Raporu”, Samsun Valiliği Strateji Geliştirme Birimi, Eylül, (2018).

Horsfall Jnr, M., Spiff, A. I., “Equilibrium Sorption Study of Al^{+3} , Co^{+2} and Ag^{+} in Aqueous Solutions by Fluted Pumpkin (*Telfairia Occidentalis HOOK f*) Waste Biomass”, *Acta Chim. Slov*, 52, 174–181, (2005).

İmamoğlu, M., Tekir, O., “ Removal of Copper (II) and Lead (II) Ions from Aqueous Solutions by Adsorption on Activated Carbon from A New Precursor Hazelnut Husk”, *Desalination*, 228(1-3), 108-113, (2008).

Jacques, R.A., Lima, E.C., Dias, S.L.P., Mazzocato, A.C., Pavan, F.A., “Yellow passion-fruit shell as biosorbent to remove Cr(III) and Pb(II) from aqueous solution”, *Separation and Purification Technology*, 57, 193–198, (2007).

Jaishankar M., Tseten T., Anbalagan N., Mathew B.B. , Beeregowda K.N., “Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals”, *interdisciplinary toxicology*, 7(2),60-72, (2014).

Kahvecioğlu, Ö., Kartal, G., Güven, A., Timur, S., Metallerin Çevresel Etkileri-I, *Metalürji Dergisi*, 136: 47-53, (2004).

Kamari, A., Yusoff, S.N.M., Abdullah, F., Putra, W.P., “Biosorptive removal of Cu(II), Ni(II) and Pb(II) ions from aqueous solutions using coconut dregs residue: Adsorption and characterisation studies”, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2, 1912–1919, (2014).

Kapoor, A., Viraraghavan, T., “Fungal Biosorption-An Alternative Treatment Option For Heavy Metal Bearing Wastewaters: A Review”, *Bioresource Technology*, 53, 195-206, (1995).

Karaağaç, O., Balkaya, A., “Bafra Kırmızı Beber Popülasyonlarının [Capsicum annum L. var. Conoides (mill.) Irish] Tanımlanması ve Mevcut Varyasyonun Değerlendirilmesi”, *Anadolu Tarım Bilimleri Dergisi*, 25(1), 10-20, (2010).

Karadağ, A., Endüstriyel Atık Sulardan Bazı Metal İyonlarının Biyoadsorbent Kullanarak Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı*, Balıkesir, (2008).

Khaoya, S., Pancharoen U., “Removal of Lead (II) from Battery Industry Wastewater by HFSLM”, *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, 3(2), 98-103, (2012).

Kılıç, M., Kurşun (II) ve Civa (II) İyonlarının Biyokütle Üzerine Adsorpsiyonunun İncelenmesi, Doktora Tezi, *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü İnşaat Mühendisliği Anabilim Dalı*, Isparta, (2004).

Kiran, İ., Akar, T., Tunalı, S., “Biosorption of Pb(II) and Cu(II) from aqueous solutions by pretreated biomass of Neurospora crassa”, *Process Biochemistry*, 40, 3550–3558, (2005).

Köysüren, H.G., Dursun, Ş., “Sucul Ortamdan Ağır Metal İyonlarının Modifiye Edilmiş Kayısı Çekirdeği Kabuğu İle Giderimi”, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 28(2), 427-436, (2013).

Kurniawan, T.A., Chan, G.Y.S., Lo, W., Babel, S., “Comparisons of low-cost adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals”, *Science of the Total Environment*, 366, 409–426, (2006).

Kuyucak, N., Volesky, B., “ Biosorbents for recovery of metals from industrial solutions ”, *Biotechnology Letters*, 10(2), 137-142, (1988).

Li, Z., Ma, Z., Van der Kujip, T. J., Yuan, Z., Huang, L., “A review of soil heavy metal pollution from mines in China: Pollution and health risk assessment”, *Science of The Total Environment*, 468–469, 843-853, (2014).

Mack C., Wilhelmi B., Duncan J.R., Burgess J.E., “Biosorption of precious metals”, *Biotechnology Advances*, 25, 264-271, (2007).

Mackenzie, L.D., Su ve Atıksu Mühendisliği Tasarım Esasları ve Uygulamaları, (Çeviri Editörü: İ. Toröz), Nobel Yayıncılık, 1176 s., (2015).

Malaeb L., Ayoub G.M., “Reverse osmosis technology for water treatment: State of the art review”, *Desalination*, 267, 1-8, (2011).

Merck Güvenlik Bilgi Formu, Kurşun (II) Nitrat Analizi İçin, 1907/2006 No’lu Yönetmeliğe (AB), Zararlı Maddeler ve Karışımlara İlişkin Güvenlik Bilgi Formları Hakkında Yönetmelik, (2017).

Mishra, P.C., Patel R.K., “Removal of lead and zinc ions from water by low cost adsorbents”, *Journal of Hazardous Materials*, 168, 319–325, (2009).

Monhanter, S.F., Oliveria, E.A., Rollemberg, M.C., “Removal of Metal Ions from Aqueous Solutions by Sorption onto Rice Bran”, *Journal of Hazardous Materials*, 117(2–3), 207-211, (2005).

Ouyang, W.K., Yang, L.P., Wen, Z.S, “Adsorption of Pb(II) from Solution using Peanut Shell as Biosorbent in the Presence of Amino Acid and Sodium Chloride”, *Biosources*, 9 (2), 2446-2458, (2014).

Özcan, A., Özcan, A.S., Tunali, S., Akar, T., Kiran, I., “Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of adsorption of copper(II) ions onto seeds of *Capsicum annuum*”, *Journal of Hazardous Materials*, B124, 200–208, (2005).

Özcan, A.S., Özcan, A., Tunali, S., Akar, T., Kiran, I., and Gedikbey, T., “Adsorption potential of lead(II) ions from aqueous solutions onto *Capsicum annuum* seeds”, *Separation Science and Technology*, 42 (1), 137–151, (2007).

Pavan, F.A., Lima, I.S., Lima, E.C., Airoidi, C., Gushikem, Y., “Use of Ponkan mandarin peels as biosorbent for toxic metals uptake from aqueous solutions”, *Journal of Hazardous Materials*, B137, 527–533, (2006).

Perez Marin, A.B., Aguilar, M.I., Meseguer, V.F., Ortuno, J.F., Saez, J., Llorens, M., “Biosorption of chromium (III) by orange (*Citrus cinensis*) waste: Batch and continuous studies”, *Chemical Engineering Journal*, 155, 199–206, (2009).

Perez Marin, A.B., Meseguer Zapata, V., Ortuno, J.F., Aguilar, M.I., Saez, J., Llorens, M., “Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption onto orange waste”, *Journal of Hazardous Materials*, B139, 122–131, (2007).

Ponnusami, V., Krithika, V., Madhuram, R., Srivastava S.N., “Biosorption of reactive dye using acid-treated rice husk: Factorial design analysis”, *Journal of Hazardous Materials*, 142, 397–403, (2007).

Reddy, D. H. K., Ramana, D. K. V., Sessaiah, K., Reddy, A. V. R., “Biosorption of Ni(II) from aqueous phase by *Moringa oleifera* bark, a low cost biosorbent”, *Desalination*, 268, 150-157, (2011)

Regine, H., Volesky, B., “Biosorption: A Solution to Pollution?”, *International Microbiology*, 3(1), 17-24, (2000).

Reynolds, T. D., Richards, P.A., Çevre Mühendisliğinde Temel İşlemler ve Süreçler,(Çeviri: Ü. B. Öğütveren), *Eflatun Basım Dağıtım Yayıncılık*, 389-406,(2011).

Rodriguez-Reinoso F., Silvestre-Albero J., “Activated Carbon and Adsorption”, *Encyclopedia of Materials Science and Technology (Second Edition)*, 22-34, (2001).

Rosales, G.G., Cruz, A.C., “Biosorption of lead by maize (*Zea mays*) stalk sponge”, *Journal of Environmental Management*, 91, 2079-2086, (2010).

Sabat, S., Kavitha, R.V., Shantha, S.L., Nair, G., Ganesh, M., Chandroth N., Murthy, K.V., “Biosorption: An Eco-Friendly Technique for the Removal of Heavy Metals”, *Indian Journal Of Applied Research*, 2(3), (2012).

Saeed, A., Iqbal, M., Akhtar, M.W., “Application of Biowaste Materials for The Sorption of Heavy Metals in Contaminated Aqueous Medium”, *Pakistan Journal of Scientific and Industrial Research*, 45(3), 206-211, (2002).

Sağlam, N., Cihangir, N., “Ağır Metallerin Biyolojik Süreçlerle Biyosorpsiyonu Çalışmaları”, *Hacettepe Üniversitesi Eğitim Fakültesi Dergisi*, 11, 157-161, (1995).

Saltabaş, Ö., Ağır Metallerin Cansız Biyokütle İle Uzaklaştırılmasına Etki Eden Faktörler, Doktora Tezi, *Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı*, İstanbul, (1998).

Sciban, M., Radetic, B., Kevresan, Z., Klasnja, M., “Adsorption of heavy metals from electroplating wastewater by wood sawdust”, *Bioresource Technology*, 98(2), 402-409, (2007).

Scott, J.A. and Palmer, S.J., “Sites of cadmium uptake in bacteria used for biosorption”, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 33, 221-225, (1990)

Şengül, F., Endüstriyel Atıksuların Özellikleri ve Arıtılması, Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Yayınları, 476, (1989).

Şengül, F. Küçükgül, Y., Çevre Mühendisliğinde Fiziksel-Kimyasal Temel İşlemler ve Süreçler, İzmir: Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Yayınları, 160-167, (1990).

Taşar, Ş., Kaya, F., Özer, A., “Biosorption of lead(II) ions from aqueous solution by peanut shells Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies”, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2, 1018-1026, (2014).

Taylan, Z.S., Özkoç, B.H., “Potansiyel Ağır Metal Kirliliğinin Belirlenmesinde Akvatik Organizmaların Biokullanılabilirliği”, *Baü Fbe Dergisi*, 2, 17-33, (2007).

Tsezos, M.; Volesky, B., “The mechanism of uranium biosorption by *Rhizopus arrhizus*”, *Biotechnology and Bioengineering*, 24, 385-401, (1982).

Tsezos, M.; Volesky, B., “The mechanism of thorium biosorption by *Rhizopus arrhizus*”, *Biotechnology and Bioengineering*, 24, 955-969, (1982).

Veglio, F., Beolchini, F., “Removal of Metals by Biosorption: a Review”, *Hydrometallurgy*, 44, 301 -316, (1997).

Vijayaraghavan, K., Yun, Y.S., “Bacterial biosorbents and biosorption”, *Biotechnology Advances*, 26, 266–291, (2008).

Wang, J., Chen, C., “Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*: A review”, *Biotechnology Advances*, 24, (5), 427-451, (2006).

Wang J., Chen, C., “Biosorbents for heavy metals removal and their future”, *Biotechnology Advances*, 27, 195–226, (2009).

Yakout, S.M., Elsherif, E., “Batch kinetics, isotherm and thermodynamic studies of adsorption of strontium from aqueous solutions onto low cost rice-straw based carbons”, *Carbon – Science and Technology*, 1, 144–153, (2010).

Yang, X., Cui, X., “Adsorption characteristics of Pb (II) on alkali treated tea residue”, *Water Resources and Industry*, 3, 1–10, (2013).

Ye, H., Yu, Z., “Adsorption of Pb(II) onto Modified Rice Bran”, *Natural Resources*, 1, 104-109, (2010).

Yuvaraja, G., Krishnaiah, N., Subbaiah, M.V., Krishnaiah, A., “Biosorption of Pb (II) from aqueous solution by *Solanum melongena* leaf powder as a low-cost biosorbent prepared from agricultural waste”, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 114, 75-81, (2014).

8. ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Selahi GÜNEŞ

Doğum Yeri ve Tarihi : Salihli 27.06.1981

Lisans Üniversite : Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi

Y. Lisans Üniversite : Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Elektronik posta : gunes_81@hotmail.com

İletişim Adresi : Adalet Mahallesi 10089 sk. No:7 K:2 D:5
Merkezefendi/DENİZLİ

Konferans Listesi:

- Gürel, L., **Güneş, S.** “Biber atıklarının atıksulardan kurşun gideriminde değerlendirilmesi” 3. Ulusal Çevre Kongresi, 24-28 Eylül, Marmaris, Muğla, (2016).
- Gürel, L., **Güneş, S.** "Treatment of lead heavy metal by Blacksea mussel shells" 2. Uluslararası Mühendislik Mimarlık ve Tasarım Kongresi, 12-13 Mayıs, Kocaeli, Turkey, (2017).
- Gürel, L., **Güneş, S.** “Heavy metal treatment by biosorption from industrial wastewaters” 4th International Conference on Engineering and Natural Sciences, 02-06 May, Kyiv, Ukraine, (2018).
- Gürel, L., **Güneş, S.** “A kinetic study on lead removal by mussel shell adsorption” 4th International Conference on Engineering and Natural Sciences, 02-06 May, Kyiv, Ukraine, (2018).
- Gürel, L., **Güneş, S.** “Samsun Sahili midye kabuklarının ağır metal giderim potansiyelinin belirlenmesi” Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 24 (6), 1135-1140, (2018).