



BİYOKÜTLE KULLANILARAK AĞIR METAL GİDERİMİ

Melike KALE

Yüksek Lisans Tezi

Biyokimya Anabilim Dalı

Nisan-2019

BİYOKÜTLE KULLANILARAK AĞIR METAL GİDERİMİ

Melike KALE

Kütahya Dumlupınar Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliği Uyarınca
Fen Bilimleri Enstitüsü Biyokimya Anabilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır.

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Ferda ÖZMAL

Nisan-2019

KABUL VE ONAY SAYFASI

Melike KALE' nin YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "BİYOKÜTLE KULLANILARAK AĞIR METAL GİDERİMİ" başlıklı bu çalışma, jürimizce Kütahya Dumlupınar Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

25/04/2019

Prof. Dr. Önder UYSAL

Enstitü Müdürü, Fen Bilimleri Enstitüsü

Prof. Dr. Metin BÜLBÜL

Anabilim Dalı Başkanı, Biyokimya Bölümü

Dr. Öğr. Üyesi Ferda ÖZMAL

Danışman, Biyokimya Bölümü

Sınav Komitesi Üyeleri

Dr. Öğr. Üyesi Ferda ÖZMAL

Biyokimya Bölümü, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi

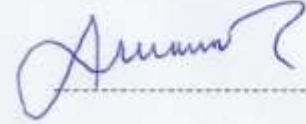
Dç. Dr. Derya KOYUNCU ZEYBEK

Biyokimya Bölümü, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Yunus Emre ŞİMŞEK

Kimya Mühendisliği Bölümü,

Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi



F.ÖZMAL

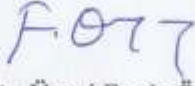
F.ÖZMAL

Dç. Dr. Derya KOYUNCU ZEYBEK

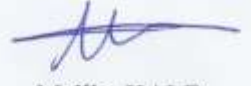


ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANI

Bu tezin hazırlanmasında Akademik kurallara riayet ettiğimizi, özgün bir çalışma olduğunu ve yapılan tez çalışmasının bilimsel etik ilke ve kurallara uygun olduğunu, çalışma kapsamında teze ait olmayan veriler için kaynak gösterildiğini ve kaynaklar dizininde belirtildiğini, Yüksek Öğretim Kurulu tarafından kullanılmak üzere önerilen ve Kütahya Dumlupınar Üniversitesi tarafından kullanılan İntihal Programı ile tarandığını ve benzerlik oranının %15 çıktığını beyan ederiz. Aykırı bir durum ortaya çıktığı takdirde tüm hukuki sonuçlara razı olduğumuzu taahhüt ederiz.



Dr. Öğr. Üyesi Ferda ÖZMAL



Melike KALE

BİYOKÜTLE KULLANILARAK AĞIR METAL GİDERİMİ

Melike KALE

Biyokimya, Yüksek Lisans Tezi, 2019

Tez Danışmanı: Dr. Öğr. Üyesi Ferda ÖZMAL

ÖZET

Bu çalışmada biyokütle olarak Karaçalı Diken (*Paliurus spina-christi* MILL..) kullanılarak, sulu çözeltiden kurşun (II) ve kadmiyum (II) iyonlarının uzaklaştırılması araştırılmıştır. Biyosorpsiyon sürecinin aydınlatılması amacıyla, biyokütlenin FT-IR (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi) spektrumları, SEM (Taramalı Elektron Mikroskopu) görüntüleri alınmış ve EDX (Enerji yayımlı X-ışını) analizleri ile karakterizasyonu yapılmıştır. Tanecik boyutu, optimum pH, biyokütle miktarı, temas süresi, optimum sıcaklık ve başlangıç metal iyon konsantrasyonu gibi parametrelerin biyosorpsiyon verimi üzerine etkileri incelenmiştir. Biyokütlenin her iki metali biyosorpsiyonunda 150 µm tanecik boyutu ve 40 °C sıcaklık optimum değerler olarak tespit edilmiştir. Pb (II) biyosorpsiyonunda pH 5,5 da 2 g/L biyokütle miktarı ile çalışıldığında en yüksek biyosorpsiyon verimi elde edilirken; Cd(II) nin biyosorpsiyonunda bu değerler pH 5,0 ve 6 g/L biyokütle miktarı olarak değişmiştir. Pb (II) biyosorpsiyonunda dengeye 50 dakikada ulaşılırken, Cd (II) biyosorpsiyonunda dengeye 60 dakikada ulaşmıştır. Elde edilen deneysel veriler Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygunlanarak en iyi uyum gösterdiği modeller tespit edilmiş, Pb (II) ve Cd (II) için biyokütlenin maksimum biyosorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 231,7 mg/g ve 36,84 mg/g olarak bulunmuştur. Ayrıca biyosorpsiyonun kinetik parametreleri de incelenerek her iki metal içinde verilerin yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyduğu tespit edilmiştir. Sonuç olarak, Karaçalı Diken (*Paliurus spina-christi* MILL..) nin Pb (II) ve Cd (II) nin biyosorpsiyonunda etkili bir biyokütle olarak kullanılabileceğine karar verilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Biyosorpsiyon, Biyosorpsiyon kinetiği, Freundlich izotermi, Kadmiyum, Karaçalı Diken, Kurşun, Langmuir izotermi.

REMOVAL OF HEAVY METALS BY USING BIOMASS

Melike KALE

Biochemistry, M.S. Thesis, 2019

Thesis Supervisor: Assist. Prof. Dr. Ferda ÖZMAL

SUMMARY

In this study, removal of lead (II) and cadmium (II) ions from aqueous solutions by using blacktorn (*Paliurus spina-christi* MILL.) as a biomass was investigated. To clarify the biosorption process, the biomass was characterized by FT-IR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) spectra, SEM (Scanning Electron Microscope) images and EDX (Energy Dispersive X-ray) analyses. The effect of parameters such as particle size, pH, biomass dosage, contact time and initial metal ion concentration on the biosorption yield was investigated. At the biosorption of both metals onto biomass, particle size of 150 μm and temperature of 40 $^{\circ}\text{C}$ were found to be the optimum values. Highest biosorption yield was obtained at pH 5.5 and at the the biomass dosage of 2 g/L at Pb (II) biosorption while the pH 5 and the 6 g/L were the optimum values at Cd (II) biosorption. Biosorption equilibrium was approached within 50 min. at Pb (II) but within 60 min. at Cd (II). Experimental data was applied to the Langmuir and Freundlich isotherm models to determine the best fitting model and the maximum biosorption capacity was found to be 231,7 mg/g and 36,84 mg/g for Pb (II) and Cd (II), respectively. Biosorption kinetic parameters were also studied and for both of the metals pseudo-second-order kinetic model was determined as applicable. As a result it was decided that blacktorn (*Paliurus spina-christi* MILL.) could be used as an effective biomass at the biosorption of Pb(II) and Cd(II).

Key Words: Biosorption, Biosorption kinetics, Freundlich isotherm, Cadmium, *Paliurus spina-christi* MILL., Lead, Langmuir isotherm.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmam süresince, gerek bilimsel konularda gerek manevi anlamda benden yardımlarını esirgemeyen, bana her zaman ilgi, sabır, iyi niyet ve güleryüz ile yaklaşan değerli danışman hocam Sayın Dr. Öğr. Üyesi Ferda ÖZMAL 'a,

Bu çalışmanın gerçekleşmesinde bana yardımcı olan hocam Sayın Dr. Öğr. Üyesi Çiğdem AY' a teşekkürü bir borç bilirim.

Beni bu günlere getiren her konuda maddi ve manevi destek olan kıymetli babam Ahmet KARADAĞ, annem Aysel KARADAĞ 'a

Tez çalışmam boyunca beni her zaman destekleyen eşim Mesut KALE ve bu aşamada benim yüzümü güldüren kızım Melike Aygöl KALE 'e sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	V
SUMMARY	Vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	Xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	Xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	Xiv
1. GİRİŞ	1
2. ATIK SULAR	2
2.1. Atık Suların Özellikleri	2
2.1.1. Fiziksel özellikler	2
2.1.2. Kimyasal özellikler	2
2.1.3. Biyolojik özellikler	3
2.2. Su Kirliliği Kaynakları	3
2.2.1. Endüstriyel kirlilik	3
2.2.2. Evsel kirlilik	4
2.2.3. Tarımsal kirlilik	4
3. AĞIR METALLER	5
3.1. Ağır Metallerin Bulunuşu	6
3.1.1. Kurşun ve etkileri	7
3.1.2. Kadmium ve etkileri	9
3.2. Ağır Metal Giderim Yöntemleri	10
3.2.1. Kimyasal çöktürme	12
3.2.2. İyon değiştirme	12
3.2.3. Membran filtrasyon	12

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

3.2.4. Adsorpsiyon	13
3.3. Adsorpsiyon	13
3.3.1. Fiziksel adsorpsiyon.....	14
3.3.2. Kimyasal adsorpsiyon	14
3.3.3. İyonik adsorpsiyon	15
3.4. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler.....	15
3.5. Doğal Adsorbanlar.....	17
4. BİYOLOJİK ADSORPSİYON (BİYOSORPSİYON)	18
4.1. Biyosorpsiyonu Etkileyen Faktörler	18
4.1.1. Tanecik boyutunun etkisi	19
4.1.2. pH etkisi	19
4.1.3. Biyosorban miktarının etkisi	19
4.1.4. Temas süresinin etkisi	20
4.1.5. Sıcaklık etkisi	20
4.1.6. Karıştırma hızının etkisi	20
4.1.7. Başlangıç metal iyon derişiminin etkisi	21
4.2. Biyosorpsiyon Kinetiği	21
4.2.1. Lagergren yalancı-birinci-dereceden kinetik model.....	21
4.2.2. Yalancı-ikinci-dereceden kinetik model	22
4.3. Biyosorpsiyon İzotermi.....	23
4.3.1. Langmuir izoterm modeli	23
4.3.2. Freundlich izoterm modeli	25
5. KARAÇALI DİKENİ	26
6. LİTERATÜRDE BİYOSORPSİYON ÇALIŞMALARI.....	27
7. MATERYAL VE METOT	31

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

7.1. Biyosorbanın Temini ve Hazırlanması	31
7.2. Ağır Metal Çözeltilerinin Hazırlanması.....	31
7.3. Biyosorbanın Karakterizasyonu	31
7.4. Biyosorpsiyon Deneylerinin Yapılışı.....	31
7.4.1. Tane boyutunun etkisi	32
7.4.2. pH'ın etkisi	32
7.4.3. Biyosorban miktarının etkisi	32
7.4.4. Temas süresi ve sıcaklığın etkisi	32
7.4.5. Pb(II) ve Cd(II) nin biyosorpsiyon kinetiği	33
7.4.6. Biyosorpsiyon izotermi	33
8. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	34
8.1. Biyosorbanın Karakterizasyonu	34
8.1.1. FT-IR analizleri	34
8.1.2. SEM analizleri.....	35
8.2. Kesikli Sistemde Pb ve Cd Biyosorpsiyonu.....	38
8.2.1. Tane boyutu etkisi	38
8.2.2. pH etkisi	39
8.2.3. Biyokütle miktarının etkisi.....	42
8.2.4. Temas süresi ve sıcaklığın etkisi	44
8.3. Biyosorpsiyon Denge Bulgularının Kinetik Modelle İncelenmesi	46
8.4. Biyosorpsiyon Denge Bulgularının İzoterm Eşitlikleriyle İncelenmesi	50
8.4.1. Langmuir izotermi	51
8.4.2. Freundlich izotermi	53
9. SONUÇ VE ÖNERİLER	56
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	57
ÖZGEÇMİŞ	

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
3.1. Ağır metallerin çevreye yayılma şekilleri.	7
3.2. Kurşunun doğadaki döngüsü.....	8
3.3. Katı adsorban yüzeyinde gerçekleşen adsorpsiyon ve desorpsiyon.....	13
3.4 Fiziksel adsorpsiyon.....	14
3.5 Kimyasal adsorpsiyon	15
4.1 Lagergen denkleminin çizgisel şekli.....	22
4.2. Yalancı-ikinci dereceden hız denkleminin çizgisel şekli	23
5.1. Karaçalı (<i>Paliurus spina-christi</i> MILL.).....	26
8.1. <i>Paliurus spina-christi</i> MILL. biyokütlesinin FT-IR spektrumları (a)yüksüz (b)Cd(II) yüklü (c)Pb(II) yüklü.....	34
8.2. <i>Paliurus spina-christi</i> MILL. biyokütlesinin biyosorpsiyon öncesi SEM görüntüsü	35
8.3. <i>Paliurus spina-christi</i> MILL. biyokütlesinin Pb(II) iyonları ile yüklendikten sonraki SEM görüntüsü.....	36
8.4. <i>Paliurus spina-christi</i> MILL. Biyokütlesinin Cd(II) iyonları ile yüklendikten sonraki SEM görüntüsü.....	36
8.5. <i>Paliurus spina-christi</i> MILL. biyokütlesinin biyosorpsiyon öncesi EDX spektrumu	37
8.6. <i>Paliurus spina-christi</i> MILL. biyokütlesinin Pb(II) iyonları ile yüklendikten sonraki EDX spektrumu.....	37
8.7. <i>Paliurus spina-christi</i> MILL. Biyokütlesinin Cd(II) iyonları ile yüklendikten sonraki EDX spektrumu.....	38
8.8. Farklı tane boyutundaki biyokütlelerin, farklı pH değerlerindeki Pb(II) biyosorpsiyon kapasitesi (m=2 g/L, Pb(II) derişimi=100 mg/L, temas süresi=60 dk, k.h=500 rpm)	39
8.9. Pb (II) iyonlarının oda sıcaklığında <i>Paliurus spina-christi</i> MILL. biyokütlesi üzerine adsorpsiyonunda pH'ın etkisi (Tane boyutu= 150µm, m=2 g/L, Pb(II) derişimi=100 mg/L, t=60 dk, k.h.=500 rpm).....	40
8.10. Cd (II) iyonlarının oda sıcaklığında <i>Paliurus spina-christi</i> MILL. biyokütlesi üzerine adsorpsiyonunda pH'ın etkisi (Tane boyutu= 150µm, m=2g/L, Cd(II) derişimi=100 mg/L, t=60 dk, k.h.=500 rpm).....	41

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
8.11. <i>Paliurus spina-christi</i> MILL. üzerine Pb (II) biyosorpsiyonunda biyokütle miktarının etkisi (Pb(II) derişimi=100 mg/L, pH=5.5, t=60 dk, k.h.=500rpm, T=oda sıcaklığı).....	42
8.12. <i>Paliurus spina-christi</i> MILL. üzerine Cd (II) biyosorpsiyonunda biyokütle miktarının etkisi (pH=5, Cd(II) derişimi=100 mg/L, t=60 dk, k.h.=500rpm, T=oda sıcaklığı)	43
8.13. Pb(II) iyonlarının <i>Paliurus spina-christi</i> MILL. üzerine biyosorpsiyonunda temas süresi ve sıcaklığın etkisi (pH=5,5, Pb(II) derişimi=100 mg/L, m=2 g/L)	44
8.14. Cd(II) iyonlarının <i>Paliurus spina-christi</i> MILL. üzerine biyosorpsiyonunda temas süresi ve sıcaklığın etkisi (pH=5, Cd(II) derişimi=100 mg/L, m=6 g/L).....	45
8.15. <i>Paliurus spina-christi</i> MILL. üzerine Pb(II) nin Yalancı-Birinci Dereceden Biyosorpsiyon Kinetiği.....	47
8.16. <i>Paliurus spina-christi</i> MILL. üzerine Cd(II) nin Yalancı-Birinci Dereceden Biyosorpsiyon Kinetiği.....	48
8.17. <i>Paliurus spina-christi</i> MILL. üzerine Pb(II) nin Yalancı-İkinci Dereceden Biyosorpsiyon Kinetiği.....	49
8.18. <i>Paliurus spina-christi</i> MILL. üzerine Cd(II) nin Yalancı-İkinci Dereceden Biyosorpsiyon Kinetiği.....	50
8.19. <i>Paliurus spina-christi</i> MILL. üzerine Pb(II) biyosorpsiyonunda Langmuir izoterm grafiği	52
8.20. <i>Paliurus spina-christi</i> MILL. üzerine Cd(II) biyosorpsiyonunda Langmuir izoterm grafiği	52
8.21. <i>Paliurus spina-christi</i> MILL. üzerine Pb(II) biyosorpsiyonunda Langmuir izoterm grafiği	54
8.22. <i>Paliurus spina-christi</i> MILL. üzerine Cd(II) biyosorpsiyonunda Freundlich izoterm grafiği	54

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
3.1. Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliğe Göre Sulara Boşaltılacak Atık Sular İçin Deşarj Kriteri	.5
3.2. Sanayi kollarına göre ağır metal kirlilikleri	6
3.3. Ağır metal kaynakları, etkileri ve arıtım yöntemleri	11
4.1. R_L Değerleri ve İzoterm Tipleri	24
8.1. Pb(II) için yalancı-birinci dereceden kinetik modeline ilişkin bulgular	46
8.2. Cd(II) için yalancı-birinci dereceden kinetik modeline ilişkin bulgular	46
8.3. Pb(II) için yalancı-ikinci dereceden kinetik modeline ilişkin bulgular	48
8.4. Cd(II) için yalancı-ikinci dereceden kinetik modeline ilişkin bulgular	49
8.5. Farklı sıcaklıklarda Pb(II) iyonunun <i>Paliurus spina-christi</i> MILL. üzerine biyosorpsiyonunda Langmuir izoterm sabitleri	51
8.6. Farklı sıcaklıklarda Cd(II) iyonunun <i>Paliurus spina-christi</i> MILL. üzerine biyosorpsiyonunda Langmuir izoterm sabitleri	51
8.7. Farklı sıcaklıklarda Pb(II) iyonunun <i>Paliurus spina-christi</i> MILL. üzerine biyosorpsiyonunda Freundlich izoterm sabitleri	53
8.8. Farklı sıcaklıklarda Cd(II) iyonunun <i>Paliurus spina-christi</i> MILL. üzerine biyosorpsiyonunda Freundlich izoterm sabitleri	53

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklamalar</u>
mg	miligram
ml	mililitre
dk	dakika
μg	mikrogram
μm	mikrometre
q_t	Farklı t zamanlarında adsorplanan madde miktarı (mol g^{-1})
k_1	Birinci-dereceden-hız sabiti (dk^{-1})
k_2	Yalancı-ikinci-dereceden hız sabiti ($\text{g mol}^{-1} \text{dk}^{-1}$)
n	Standart sapmada kullanılan veri sayısı
q_e	Dengede 1 g adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı (mol g^{-1})
C_e	Denge çözeltide kalan çözünmüş maddenin denge derişimi (mol dm^{-3})
K_L	Langmuir izoterm sabiti ($\text{dm}^3 \text{mol}^{-1}$)
q_m	Langmuir izoterminden hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi (mol g^{-1})
K_F	Freundlich izoterm sabiti ($\text{dm}^3 \text{g}^{-1}$)
N	Freundlich izoterm sabiti (birimsiz)
t	Süre (dk)
T	Ortam sıcaklığı (K)
rpm	Devir/dakika
r^2	Korelasyon katsayısı

1. GİRİŞ

Günümüzde insan ve hayvan sağlığını tehdit eden unsurların başında çevre sorunları gelmektedir. Çevre sorunlarının temelinde yatan nedenler 1970' li yıllardan sonra teknolojinin gelişimiyle artan sanayileşme ve buna bağlı olarak oluşan kimyasal atıklar, nükleer denemeler, hızlı kentleşme, tarım ilaçlarının kullanımı, üretim ve tüketimdeki artışlar ve bunların sonucu oluşan ekolojik dengedeki bozulmalardır (Halkman vd., 2000).

Endüstriyel atıkların ve atık suların çoğu ağır metal içermektedir. Ağır metal içeren atık suların ırmak, göl ve yer altı sularına taşınmasıyla sularımız kirlenmektedir. Atık sulardan ağır metal gideriminde kimyasal çöktürme, iyon değişimi, elektrokimyasal işlemler, membran teknolojileri, aktif karbon üzerine adsorpsiyon gibi pek çok yöntem kullanılmaktadır. Bu yöntemlerin ağır metalleri tam giderememe, yüksek maliyetli donanım ihtiyacı, atık bertarafı için yüksek enerji gereksinimi gibi bazı dezavantajları vardır. Bu geleneksel bu yöntemlerin yanında biyosorpsiyon, düşük maliyet, yüksek verim, kimyasal ve biyolojik atığın en az olması, biyokütlenin rejenerasyonu sonucu yeniden kullanılabilmesi ve metallerin geri kazanılabilmesi gibi avantajları nedeniyle, son yıllarda atık sulardan ağır metal gideriminde, ayrı bir öneme sahip olmuştur (Kumbur vd., 2005).

Biyosorpsiyon, atık sulardaki ağır metallerin uzaklaştırılması amacıyla bu metalleri tutabilecek özellikler gösteren biyokütlelerin kullanıldığı süreçlerdir (Pulatsü vd., 2014). Biyokütle olarak, cansız mikroorganizmalar kullanılabileceği gibi, çeşitli tarım atıklarında kullanılabilir. Kullanılan biyokütleler amino, hidroksil, karboksil, fosfat, sülfonat, fosforil, amido, imidazol gibi fonksiyonel grupları içermektedirler (Chubar vd., 2004). Bu fonksiyonel gruplar ile kirlilik yaratan metaller arasındaki etkileşim sonucu ağır metal giderimi sağlanmaktadır (Gong vd., 2005).

Biyosorpsiyon olayında; pH, biyokütle miktarı, temas süresi, sıcaklık ve başlangıç iyon derişimi biyosorpsiyonu etkileyen parametrelerdir (Hamutoğlu vd., 2012).

Bu çalışmada doğada bol miktarda bulunan Karaçalı Dikeni (*Paliurus spina-christi* MILL.) (Davis, 1967) üzerine Pb (II) ve Cd (II) iyonlarının biyosorpsiyon kapasitesi araştırılmış ve elde edilen deneysel verilere Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri uygulanarak hangi modelin uygunluk gösterdiği tespit edilmiştir. Ayrıca biyosorpsiyonun kinetik özellikleri de araştırılmıştır.

2. ATIK SULAR

2.1. Atık Suların Özellikleri

Tarımsal, endüstriyel, evsel ihtiyaçlar için kullanılan sular kirletilerek, atık su haline gelmektedirler. Bu atık suların yeteri kadar arıtılmadan, akarsular, nehirler gibi alıcı ortamlara deşarjı alıcı ortamlardaki çözünmüş oksijen ihtiyacını artırmakta ve doğal ortamın dengesi bozulmaktadır. Bunun yanında, yüzey sularının da atıksular tarafından kirletilmesiyle toprak kirliliği de oluşmaktadır. Son yıllarda çevre bilincinin gelişmesi, kurum ve kuruluşları atıksuların etkin arıtılması yönünde önlem almaya zorlamaktadır (Akten M. ve Akten S., 2008). Atık sular fiziksel, kimyasal, biyolojik olarak incelenmektedirler (Nourbakhsh vd., 2002).

2.1.1. Fiziksel özellikler

Suyun pH'ı, kokusu, rengi, tadı, bulanıklığı, sıcaklığı suyun fiziksel özellikleri olarak sayılmaktadır. Suyun sıcaklığı ve pH'ı, göllerde ve nehirlerdeki biyolojik aktiviteyi etkilemektedir. Sıcaklık, sularda bulunan gazların çözünürlüğünü değiştirmektedir (Sağ vd., 1995; Açikel, 1996).

Sıcaklık etkisiyle suyun önemli özelliklerinden olan yoğunluk, viskozite ve yüzey gerilimi değişmektedir. Koku, tat, sudaki çekiciliği olumsuz etkilemektedir. Renk, bulanıklık gibi parametreler sudaki ışığın geçirgenliğini azaltarak organizmaların gelişmesine fırsat vermektedir. Böylelikle suyun kalitesi etkilenmektedir (Deniz, 2010).

2.1.2. Kimyasal özellikler

Ağır metaller, deterjanlar, azot ve fosfor içerikli maddeler, radyoaktif maddeler, pestisitler, yağ ve gres içerikli maddeler atık suyun kimyasal özelliklerini belirlemektedir. Suyun osmotik basıncı tuzluluğu, iletkenliği, yoğunluğu, tadı ve suda yaşayan canlılar suyun kimyasal özelliklerinden olumsuz etkilenmektedirler (Burton ve Pitt, 2001).

Bakır, kurşun, kadmiyum ve cıva gibi ağır metaller biyolojik aktiviteyi durdurarak, toksik etki göstermektedir. Atık sularda biyolojik oksijen ihtiyacının artması toksik maddelerin arttığının göstergesidir (Kuyucak ve Volesky 1988; Özer vd., 1997).

2.1.3. Biyolojik özellikler

Bakteri, virüs, protozoalar gibi mikroorganizmaları kapsamaktadır. En çok rastladığımız patojenler ise kolibasili ve streptokok olup, sağlığınıza zarar vermesini engellemek amacıyla ölçümlerinin sürekli olarak yapılması önem taşımaktadır (Gürbüz, 2006).

2.2. Su Kirliliği Kaynakları

İnsan faaliyetleri sonucunda doğal su kaynaklarının bileşiminin bozulmasına su kirliliği denilmektedir (Uzun vd., 2014).

Canlıların yaşam kaynağının su olması nedeniyle su kaynaklarında meydana gelen kirlilik son derece önem taşımaktadır (Zamani vd., 2012).

Su kirliliğine neden olan faktörler;

- Endüstriyel işlem ve atıklar
- Evsel Atıklar
- Tarımsal faaliyetler olarak toplanabilir (Pavlidis ve Tsihrintzis, 2018).

2.2.1. Endüstriyel kirlilik

Ağır metallerin yaygın olarak endüstride kullanılması nedeniyle endüstri kaynaklı atıksularda yüksek miktarda ağır metal kirleticileri bulunmakta olup endüstriyel kirlilikler “öncelikli kirleticiler” olarak adlandırılmaktadır. En önemli atık su grubu endüstriyel kirliliklerle oluşmaktadır. Endüstri atık suları tarım arazilerini olumsuz etkilemekte ve yer altı su kaynaklarını kirlenerek canlı yaşamını tehdit etmektedir (Filiz, 2007).

Atık sular debi ve kimyasal madde içeriği bakımından değişiklik gösterir. Zor bozunan ve toksik maddeler içerirler. Otomobil fabrikaları, kimya ve tekstil fabrikaları çevre kirletici endüstri kuruluşlarının başında bulunmaktadır (Alp, 2009).

Endüstri atık suları çeşitli sanayi kuruluşuna göre (demir çelik sanayi, tekstil sanayi ve mobilya sanayi vb. gibi) içeriğinde farklılık göstermektedirler. Atık çözünmüş olarak bulunan sularda ağır metaller, yüzey suları vasıtasıyla denizlere ulaşarak ekolojik dengenin bozulmasına neden olup, geri dönüşü olmayan bir nitelik taşımaktadırlar (Doğan ve Saylak, 2000).

Endüstride çeşitli üretim prosesleri ile ağır metal içerikli atık sular ortaya çıkmaktadır. Endüstri kuruluşlarında; metal işleme, elektrokaplama, kuyumculuk ve madencilik

sektörlerinden, imalathane, atölye, tamirhane ve boyahanelerin her türlü işlem ve yıkama artığı suları ve üretim faaliyetleri sonucunda oluşan atık sular yaygın olarak kurşun (Pb), kadmiyum (Cd), bakır (Cu), demir (Fe) ve çinko (Zn) gibi ağır metaller içermektedirler. Oluşan endüstri atık sularının alıcı ortama direkt olarak verilmesi canlı yaşamını olumsuz yönde etkilemektedir (Filiz, 2007; TC Su Kirliliği Yönetmeliği).

2.2.2. Evsel kirlilik

Evsel atık sularda fosfor, azot, mikroorganizma ve organik madde bileşenleri bulunmaktadır. Çok fazla organik madde içeriği olan sularda, çözünmüş oksijen miktarı tükeneceğinden anaerobik ayrışma başlamaktadır. Evsel atıkların direkt olarak suya bırakılması mikrobiyal kirliliğe neden olmaktadır. Bunun sonucunda canlıların sağlığı olumsuz etkilenmektedir. Bu sebepten dolayı, sürekli olarak, içme sularının kontrolleri yapılmaktadır. Evsel atıklarda bulunan en önemli sorun deterjanlar olup, deterjan yapısındaki yüzey aktif maddeler içerisinde bulunan fosfor sebebiyle çevreyi olumsuz etkilemektedirler (Deniz, 2010).

2.2.3. Tarımsal kirlilik

Tarımsal kirlilik ciddi bir kirlilik kaynağı oluşturmaktadır. Tarımda kullanılan içerisinde hidrojen, fosfor ve oksijen atomlarının yer aldığı bileşikler, gübreler ve organik pestisitler, toprak kirliliğine neden olarak, insan ve çevre için büyük bir tehlike arz etmektedir. Kurşun, cıva gibi ağır metaller canlı sağlığına zarar verir. Bunların bünyede birikmesine biyolojik birikim denilmektedir. DDT ve radyoaktif maddeler biyolojik birikime neden olmaktadır (Pavlidis ve Tsihrintzis, 2018; Uluçam,1997).

3. AĞIR METALLER

İnsan nüfusunun hızla artmasına bağlı olarak gelişen plansız şehirleşme ve sanayileşme, ağır metallerle kirlenmeyi hızla artırmakta olup, ekolojik dengenin bozulmasına sebep olmaktadır. Yoğunluğu $4,5 \text{ g/cm}^3$ ten büyük olan metallere ağır metaller denilmektedir (Yıldız vd., 2000).

Ağır metalleri içeren atıklar, iyi arıtım yapılmadan göl, nehir, deniz, okyanus gibi ortamlara boşaltıldıklarında, suda yaşayan canlılara ve çevreye zehirli etki yaratmaktadırlar. Yüzyıllardır insanlar, ağır metallerin nedenli etkili olduklarını bilmeden, silah, boru, takı, boya gibi malzeme üretiminde kullanımıyla ileri boyutta ağır metal kirliliğine neden olmuşlardır. Çizelge 3.1’de atık su deşarj kriterleri verilmiş. Sanayileşmenin artması sonucu, ağır metal içerikli kömürler kullanılarak endüstri bölgelerinde ağır metal kirliliği artmıştır. Ağır metal zehirlenmesi ilk olarak Japonya’da görülmüştür (Kahvecioğlu vd., 2004).

Çizelge 3.1. Su kirliliği kontrolü yönetmeliğe göre sulara boşaltılacak atık sular için deşarj kriterleri (Yaramaz, 1992).

Su Kalite parametreleri	Üst Sınırlar (mg/L)
Civa (Hg)	0,01
Kadmiyum (Cd)	0,05
Kurşun (Pb)	0,5
Arsenik(As)	0,5
Krom (Cr)	0,5
Bakır (Cu)	0,5
Nikel (Ni)	0,5
Çinko (Zn)	2,0

3.1. Ağır Metallerin Bulunuşu

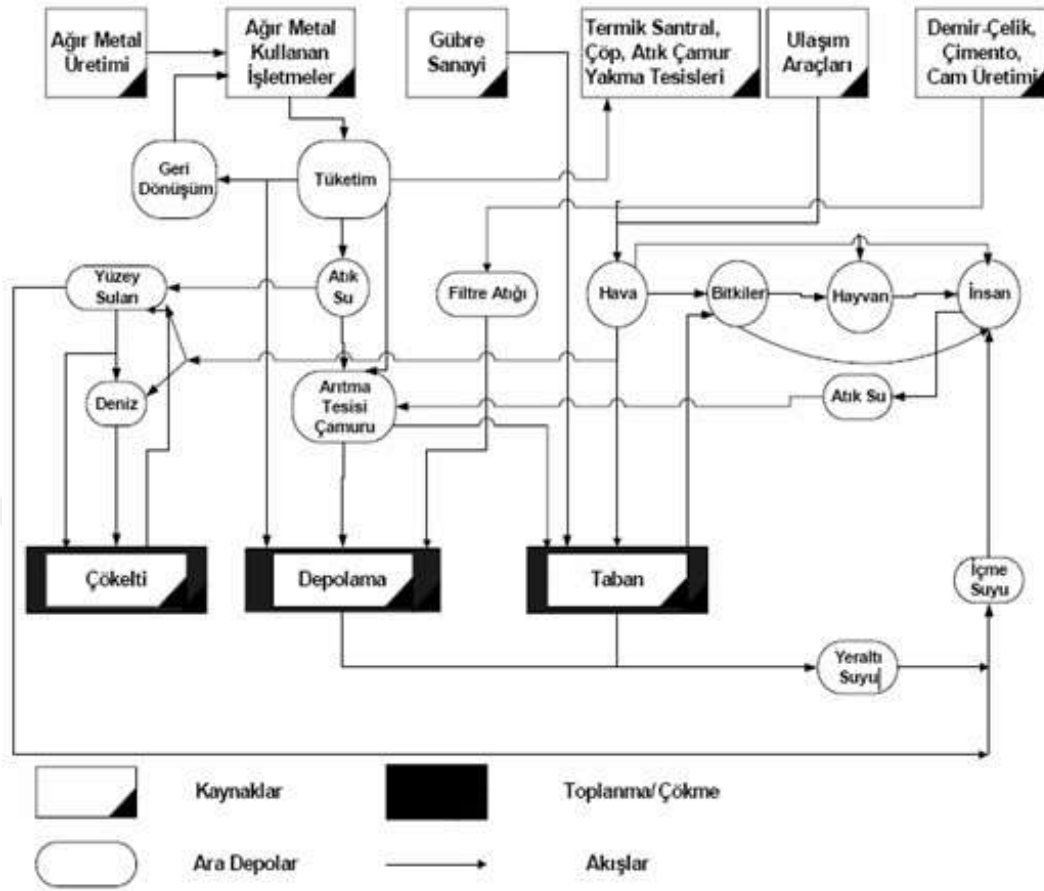
Ağır metallerin yayılması en fazla antropojenik faaliyetler sonucu olmaktadır. Günlük hayatta, pil, telefon, oyuncak, saat, takı gibi ağır metal içeren bir çok ürünün kullanımının hızla artması, insanlar üzerinde ağır metallerin tehlikeli değerlere ulaşmasına ve vücutta ağır metallerin birikmesine sebep olmaktadır (Serencam vd., 2014).

Bilim adamlarının yapmış olduğu araştırmaya göre Zn, Cu, Cd, Pb, Cr gibi ağır metaller akut ve kronik zehirlenme yapma olasılığı yüksek olan elementlerdir (Karakaya 2008).

Endüstriyel faaliyetler sonucu asidik, biyolojik oksijen miktarı düşük ve inorganik bir yapıya sahip, içeriğinde bol miktarda ağır metal bulunan atık sular oluşmaktadır. Sanayi kuruluşlarından atık sulara karışan ağır metallerin derişimlerinin minimum seviyeye indirilerek doğaya bırakılması gerekmektedir (Jan vd., 2015). Farklı endüstri kuruluşlarından çıkan atıklardaki ağır metaller Çizelge 3.2’ de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Sanayi kollarına göre ağır metal kirlilikleri (Turan, 2012).

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



Şekil 3.1. Ağır metallerin çevreye yayılma şekilleri (Duffus 2002; Rether, 2002).

Şekil 3.1’ de görüldüğü gibi atık suların arıtılmasında ağır metal kirliliği büyük miktarda arıtma çamurunda bulunmaktadır. Suda çözünmüş olarak bulunan ağır metaller ise düzgün bertaraf edilmeden deniz ve yüzey sularına karışarak canlı yaşamını etkilemektedir (Kahvecioğlu vd., 2004).

3.1.1. Kurşun ve etkileri

Kurşun, antik uygarlıkta gümüş üretiminde yan ürün olarak ortaya çıkmasıyla keşfedilmiş ve kullanımı da gümüş üretimine bağlı olarak artış göstermiştir. İnsan faaliyetleri sonucunda ekolojik sisteme zarar veren ilk ağır metal olarak bulunmuştur. Kurşun, hem metalik olarak hem de her türlü bileşiği halinde toksik özellik göstermesinden dolayı çevre kirleticisi olarak bilinen en önemli ağır metal olma özelliğini taşımaktadır. Atmosfere karışmış kurşun; kurşun oksitleri ve

Dünya Sağlık Örgütü (WHO) sınıflandırmasında kurşun 2. sınıf kanserojen grupta yer alan bir ağır metal olup çalışma ortamındaki sınırı ise $0,1 \text{ mg/m}^3$ 'tür. İnsan vücudundaki kurşunun tahmini miktarı 125-200 mg olup vücut ancak günde 1-2 mg kurşun atabilme özelliğine sahiptir. Yarılanma süresi 20 yıl olduğundan vücuttan tamamen atılma olasılığı yoktur.

Kurşun kemiklerde birikip çözünerek böbrek hasarlarına yol açmakta ve sinir sistemini etkileyerek çocuklarda IQ seviyelerinin düşmesine sebep olmaktadır. Ayrıca kandaki kurşun miktarının 40 mg/L seviyesini aştığında tansiyon artırıcı etkiye sahip olduğu bilinmektedir (Özkan, 2009).

Kurşun zehirlenmesi sonucunda ilk belirti olarak kansızlık görülmekte olup, özellikle çocuklarda merkezi sinir sistemi bozukluğuna ve yetişkinlerde kalıcı obeziteye neden olmaktadır (Siegel, 2002).

3.1.2. Kadmiyum ve etkileri

Kadmiyum günümüzde en çok nikel/kadmiyum endüstriyel pillerinde, elektronik sanayiinde, çelik kaplamalarda, çinko cevherinde ve boya sanayisinde kullanılmakta olan bir ağır metaldir. Ayrıca nükleer enerji üretiminde ve plastik yapımında da sıklıkla kadmiyum kullanılmaktadır. Kurşun üretimi esnasında ise yan ürün olarak kadmiyum bulunduğu bilinmektedir (Baş ve Demet, 1992).

Bu endüstrilerin atıkları toprak ve suya karışarak kadmiyum kirliliği yaratmaktadır. Bu kirlilik organizmalara geçerek besinlerle birlikte hayvan ve insan vücuduna geçerek toksik birikime neden olmaktadır (Malkoç vd., 2000).

Kirletilmemiş doğal sulardaki kadmiyum konsantrasyonu genellikle $1 \text{ } \mu\text{g/L}$ dir. Dünya genelinde 110 merkezde ölçülen çözünmüş ortalama kadmiyum konsantrasyonu $1 \text{ } \mu\text{g/L}$ den küçük çıkmış ancak Peru Rio Rimao'dan $100 \text{ } \mu\text{g/L}$ lik maksimum bir değer bildirilmiştir. İçme sularının kadmiyum tarafından kirletilmesi, çinko galvaniz su borularında bu metalin safsızlık olarak yer alması, tesisatlarda kadmiyum içeren lehimlerin kullanılması, su ısıtıcıları, su soğutucuları ve kullanılan musluklardan kaynaklanmaktadır (WHO, 2011).

Dünya Sağlık Örgütü tarafından atmosferde ortalama $0,001 \text{ g/m}^3$ düzeylerinde kadmiyum kirliliği olduğu saptanmıştır. Buna bağlı olarak insan vücuduna solunum yolu ile günlük 0,02- 2 mg kadmiyumun alındığı gözlenmiştir. Sınırların üzerinde alınan kadmiyum metali ishal, karın ağrısı, kusma, üreme bozukluğu, prostat kanseri, doku tahribatı, kısırlık, böbrek üstü bezlerinde tahriş, DNA hasarları ve merkezi sinir sistemi bozukluklarına neden olduğu görülmüştür.

Kadmiyum ağır metalinin kadmiyum oksit olarak yüksek seviyede solunması sonucunda akut pnömonitis, akciğer ödemi, prostat kanseri ve öldürücü etkilere neden olduğu ortaya çıkmıştır (Özkan, 2009; Semerjian, 2010).

İnsan vücudunda özellikle böbreklerde birikmekte olup, kadmiyumun biyolojik yarılanma ömrü 10-35 yıl kadar uzundur. Buna bağlı olarak vücut da biriken Cd miktarı yaşla orantılı olarak artmaktadır. İnsan vücudu kadmiyumu kalsiyum gibi algılayarak vücutta Cd birikimi gerçekleşmektedir. Bu nedenle vücutta kalsiyum eksikliğine bağlı olarak kemiklerde zayıflama görülerek kemik kırılmaları yaşanmaktadır. Cd aynı zamanda çinkonun yerini alarak bazı enzim ve organların işlevini engellemektedir (Saeed vd., 2009).

3.2. Ağır Metal Giderim Yöntemleri

Endüstrinin gelişmesiyle artan atık sular, işlemiden geçirilmeden alıcı ortamlara verilerek su ve çevre kirliliğine neden olmakta ve canlı sağlığı açısından ciddi zararlara yol açmaktadırlar. Atıksular içerisinde ağır metaller, deterjanlar ve gübreler gibi kirleticiler bulunmaktadır. Bu endüstri atıklarının denetimsiz olarak alıcı ortama bırakılması, sularımızda fiziksel ve kimyasal değişimlere neden olmaktadır. Bu nedenle endüstri atıklarının alıcı ortama belli kriterlere bağlı olarak verilmesiyle ilgili yönetmelikler çıkarılmış ve bu yönetmeliklerle atık sulardan ağır metal kirliliğinin giderilmesi gerekliliği doğmuştur. Çizelge 3.3' de ağır metal kaynakları ve arıtım teknikleri verilmiştir. Bu nedenle işletmeciler hızlı, ekonomik, etkili ve geri dönüşüm sağlayabilecek yeni yöntemler arayışına girmiş olup araştırmacıların çalışmalarına yön vermişlerdir (Filiz, 2007).

Çizelge 3.3. Ağır metal kaynakları, etkileri ve arıtım yöntemleri (İhsanullah vd., 2016).

Ağır Metal	Kirlilik Kaynağı	Toksik etkiler	Arıtım teknikleri
Kurşun	Boya endüstrisi	Anemi	Ters ozmos
	Pestisitler	Kanser	İyon değişirme
	Sigara ve motorlu taşıt emisyonları	Böbrek hastalıkları	Membran ayırma
	Kömür yanması	Sinir sistemi rahatsızlıkları	Filtrasyon
	Madencilik	Çocuklarda zeka geriliği ve davranışsal problemler	Adsorpsiyon
Kadmiyum	Çelik ve plastik endüstrisi	Böbrek hastalıkları	Koagülasyon
	Soğutma kolunu	Kanser	İyon değişirme
	Elektro ve metal kaplama	Bronşit	Çöktürme
	Ni-Cd bataryalar	Fibrosis	Yumuşatma
	Cd-Te pigmentler	İskelet hastalıkları	Membran Ayırma
	Galvanizasyon, Gübre		Adsorpsiyon

Ağır metallerin zararlı etkilerinden korunmak ve atık sulardan geri kazanılması amacıyla, birçok yöntem geliştirilmiştir. Atıklar, ağır metallerle kirlendiğinde atığın metalden arıtımı için metalin özelliklerine göre arıtma yöntemi seçilmelidir (Doğan, 2005).

Ağır metal gideriminde birçok yöntem bulunmaktadır. Bunlardan bazıları şu şekildedir: (Inoue vd., 2017).

- Kimyasal çöktürme
- İyon değişirme
- Membran filtrasyon
- Adsorpsiyon

3.2.1. Kimyasal çöktürme

Atık sularındaki çözünmüş veya askıda kalan ağır metallerin ve fosforun, demir tuzları ve kireç gibi koagülantlar ilave edilerek kolaylıkla çöktürülmesi sağlanmaktadır (Tchobanoglous ve Burton, 1991).

Kimyasal çöktürme işlemi için bir ön arıtma işlemi uygulanabilmektedir. Kimyasal çöktürmede demir tuzlarından başka alüminyum sülfat, kalsiyum hidroksit, anyonik ve katyonik polielektrolit ilavesi yapılarak ağır metallerin hidroksit ve sülfat bileşiklerine dönüştürülmesi sağlanır. Cu, Zn, Ni, Pb gibi ağır metallerin genellikle pH 10-11 değerlerinde sönmemiş kireç ya da kostik kullanılarak arıtılması sağlanabilmektedir (Gürbüz, 2006; Güneren, 2010). Çöken ağır metallerin toksik etki derecesinden dolayı anaerobik parçalanması tam olarak gerçekleşmeyebilir. Böylece çamurların toksik maddeden arıtılması ve uzaklaştırılması oldukça zordur. Yöntemin dezavantajı, arıtılması gereken çok fazla çamur miktarının oluşmasıdır (Saltabaş, 1998).

3.2.2. İyon değiştirme

İçme suyunu yumuşatmak amacıyla kullanılan bir yöntemdir. Aynı zamanda arsenik, flor, uranyum, baryum, krom, radyum, nitrat gibi radyoaktif veya zehirli olan metallerin giderilmesinde de etkin olarak kullanılmaktadır. İyon değiştirme yöntemi ağır metal iyonlarının, katı yüzeyinde tutunarak, ortamdaki farklı iyonlarla yer değiştirilmesi esasına dayanmaktadır. İyon değiştirme yöntemi kullanılarak içme sularımızda bulunan ve arıtılmak istenilen magnezyum ve kalsiyum iyonları, sodyum iyonlarıyla yer değiştirerek suyun sertliğinin azaltılmasında büyük yarar sağlanmaktadır. Bu yöntemin dezavantajı ise iyon değiştirici reçinelerde kil, kum, yağ, gres, kolloidal silika ve mikroorganizmalardan kaynaklanan kirliliklerin oluşmasıdır. Bu nedenler, yöntemin ağır metal gideriminde tercih sebebi olmasını engelleyebilmektedir (Saltabaş, 1998; Hubicki ve Kolodynska, 2012).

3.2.3. Membran filtrasyon

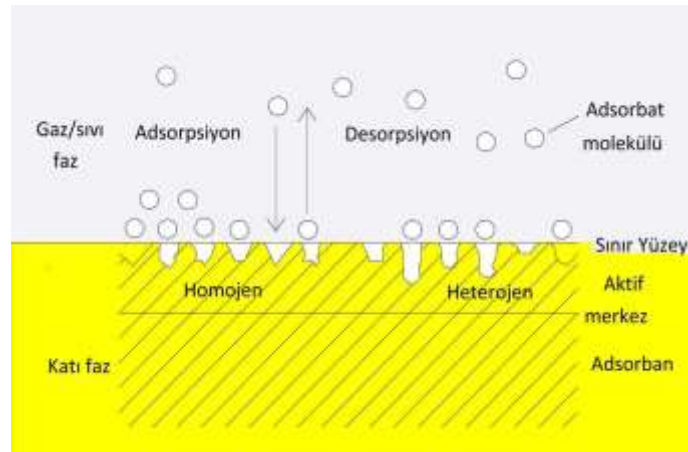
Membran filtrasyon, yarı geçirimli bir membran ile sıvı içerisindeki organik bileşikler, ağır metal ve askıda bulunan katı maddelerin sıvıdan ayrılması için uygulanan bir yöntemdir. Bu yöntem kullanılarak verimli bir şekilde ağır metal giderimi gerçekleştirilmektedir. Membran filtrasyon yöntemi yüksek verimine karşılık, maliyet ve membran kirliliğinin fazla olması gibi dezavantajları nedeniyle pek tercih edilmemektedir (Tchobanoglous ve Burton, 1991; Hamutoğlu vd., 2012).

3.2.4. Adsorpsiyon

En yaygın kullanılan ağır metal giderim yöntemidir. Adsorpsiyon, gaz veya sıvı fazında çözünmüş haldeki maddelerin katı yüzeyler üzerine fiziksel ve kimyasal kuvvetlerle tutulması işlemidir. Adsorpsiyon kolay uygulanabilir ve kirliliğe neden olan maddelerin uzaklaştırılmasında oldukça etkin bir yöntemdir. Bundan dolayı sıklıkla tercih edilmektedir. Adsorpsiyonda kullanılacak adsorban, biyolojik kökenli (biyokütle) ise bu yöntem “biyosorpsiyon” adını almaktadır. Adsorpsiyonda katı yüzeyinde tutunmuş bulunan tanecikğin yüzeyden ayrılması işlemine “desorpsiyon” denilmektedir. Bütün katılar adsorblama özelliğine sahip olduklarından dolayı, katıların hepsi “adsorban” olarak kullanılabilir. İyi bir adsorbanın en belirgin özelliği ise birim kütlesi başına geniş bir yüzey alanına sahip olmasıdır (Alyüz ve Veli, 2005).

3.3. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon olayı, maddenin sınır yüzeyinde moleküller arasındaki kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından ileri gelmektedir. Bir katının ya da bir sıvının, sınır yüzeyindeki derişim değişmesi olayına adsorpsiyon adı verilmektedir (Perry ve Green, 1984).



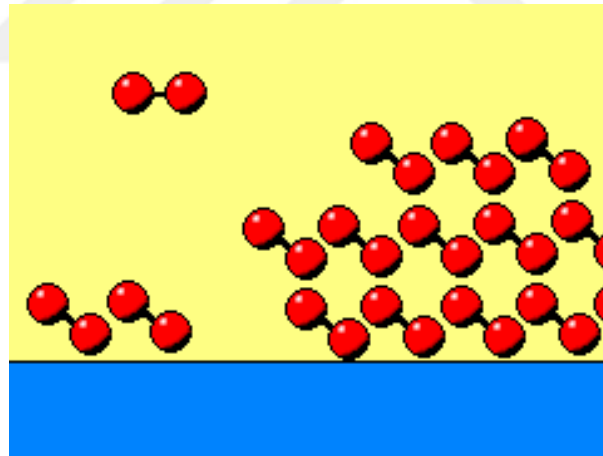
Şekil 3.3. Katı adsorban yüzeyinde gerçekleşen adsorpsiyon ve desorpsiyon (Demir ve Yalçın, 2014).

Sağlığımızı tehdit eden atık sularda çok küçük derişimlerde bile toksik etki gösteren Cu, Pb, Ni, Zn, Cd gibi ağır metaller bulunmakta ve bu ağır metallerin sularımızdan arıtım yapılarak uzaklaştırılması gerekmektedir. Ağır metallerin adsorbanların yüzeyine tutunarak uzaklaştırıldığı ve en çok tercih edilen arıtma yöntemi adsorpsiyondur (Sağlam ve Cihangir, 1995).

Adsorpsiyon prosesi, atık sulardan organik ve kimyasal kirleticilerin uygun yüzeye tutunarak giderilme işlemi olup, iyi bir adsorban yüksek kapasite, tekrar kullanılabilirlik ve ucuzluk gibi avantajlara sahip olmalıdır. Adsorpsiyon, adsorban yüzeyine tutunmayı sağlayan çeşitli bağlar arasındaki enerji farklılıklarına göre fiziksel, kimyasal ve iyonik adsorpsiyon olarak 3'e ayrılmaktadır (Kılıç, 2004).

3.3.1. Fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyonda, Van der Waals kuvvetleri olarak bilinen moleküller arası düşük çekim kuvvetleri ile yüzeye tutunması Şekil 3.4' de gösterilmiştir. Bu nedenle, fiziksel adsorpsiyondaki bağlar zayıftır. Fiziksel adsorpsiyon, düşük sıcaklıklarda gerçekleşir, olay tersinirdir ve rejenerasyon daha kolaydır. Fiziksel adsorpsiyon, ayrıca bir aktivasyon enerjisine gerek duymadan gerçekleşmektedir. Bütün fiziksel adsorpsiyonlar ekzotermiktir. Düşük sıcaklıklarda adsorpsiyon hızı artarken, sıcaklık arttıkça adsorpsiyon hızı azalmaktadır (Atkins, 1999; Özer, 2014).



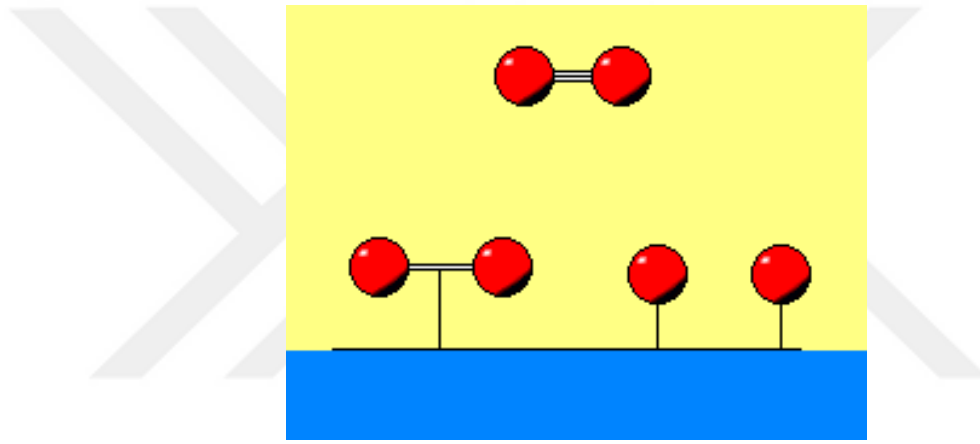
Şekil 3.4. Fiziksel adsorpsiyon (Yıldız, 2004).

3.3.2. Kimyasal adsorpsiyon

Kemosorpsiyon olarakda bilinmektedir. Kimyasal adsorpsiyon, adsorplanan madde ve katı yüzey arasındaki grupların kimyasal etkileşmesiyle oluşan adsorpsiyon türüdür. Adsorplanan ve adsorplayıcı moleküllerin karşılıklı olarak elektron alışverişi ile oluşan kuvvetli kimyasal bağların oluşturulduğu bir adsorpsiyon olarak tanımlanmaktadır (Patterson ve Murray, 1970).

Kimyasal adsorpsiyonu meydana getiren bağlar, fiziksel adsorpsiyonu meydana getiren bağlardan daha kuvvetli olan kovalent bağlardır. Fiziksel adsorpsiyonun aksine yüksek sıcaklıkta gerçekleşmekte olup, adsorpsiyon sırasında açığa çıkan ısı -200 kJ/mol civarında olup kimyasal reaksiyon ısısı mertebesinde ve aktivasyon enerjisi yüksektir. Sıcaklık çok yükselirse fiziksel adsorpsiyon kimyasal adsorpsiyona dönüşebilir.

Kimyasal adsorpsiyon, adsorbanın bütün yüzeyinde değil, adsorbanın yüzeyinde bulunan aktif merkezlerde kendini göstermektedir (Berkem ve Baykut, 1980). Şekil 3.5’ de kimyasal adsorpsiyonda bağlanma gösterilmiştir.



Şekil 3.5. Kimyasal adsorpsiyon (Yıldız, 2004).

3.3.3. İyonik adsorpsiyon

İyonun zıt yüklü katı adsorban yüzeyine tutunması için elektrostatik kuvvetler etkili olmaktadır. Adsorban ile çeşitli iyonlar içeren bir çözelti arasındaki, tersinir olarak iyonların değişimi esasına dayanmaktadır. İyonların eş yüklü olması durumunda küçük olan iyon tercihlili bir şekilde yüzeye tutunmaktadır (Türkyılmaz, 2011).

3.4. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

Adsorpsiyon işleminin verimini etkileyen faktörler, adsorbanın ve adsorpsiyon olayının gerçekleştiği ortamın fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlıdır. Adsorbanın özelliklerine bağlı olan faktörler;

- Adsorbanın yüzey alanı ve parçacık büyüklüğü,
- Gözeneklerin yapısı ve gözenek büyüklüğünün dağılımı,
- Adsorban miktarı,
- Adsorbanın cinsi
- Adsorbanın iyon yükü olarak sayılabilir.

Adsorplanan madde miktarı, adsorbanın spesifik yüzey alanı ile orantılıdır. Parçacık boyutu küçüldükçe adsorbanın daha geniş bir yüzey alanına sahip olması adsorpsiyonu artırmaktadır. Moleküllerin büyüklüğü arttıkça yüzeyde bulunan gözeneklere tutunma ve orada kalma olasılığı azalmaktadır. Adsorbanın hidrofobik (suyu sevmeyen) olması durumunda, adsorplama kapasitesi çözünenin sudaki çözünürlüğü ile ters orantılı olarak değişmektedir.

Ayrıca adsorbanların yüzeyinde bazı polisakkaritler, proteinler ve lipitler ile bunların içinde mevcut bulunan karboksil, hidroksil, fosfat ve amino grupları bulunmaktadır. Metal iyonlarının adsorban yüzeyine tutunmasında bu grupların etkili olduğu bilinmektedir. Polar adsorbanlarda elektriksel kuvvetler etkili olurken, apolar adsorbanlarda ise dispersiyon kuvvetler etkili olmaktadır (İmdat, 2014; Taşyürek, 2016).

Adsorbanların asit ya da baz ile aktifleştirilmeleri, adsorplama kapasitelerinin artırılmasını sağlamaktadır (Süner vd., 2006).

Herhangi bir katı içerisinde bulunan boşluklara gözenek denilmektedir. Aktifleştirme ile yüzey, pozitif veya negatif yüklü iyonların adsorplanması için daha aktif hale getirilmektedir. Mikro gözenekli katıların gözenekleri adsorplanan madde moleküllerini alamayacak kadar küçük olduğu durumlarda adsorpsiyon etkinliği düşer (Şeker, 2007).

Ortam özelliklerine bağlı olan faktörler ise;

- pH
- Sıcaklık
- Temas süresi,
- Ortamdaki diğer çözünmüş maddelerdir.

Ortam pH'ı adsorpsiyonu etkileyen en önemli parametrelerdendir. Çözeltinin pH'ına bağlı olarak ortamda H_3O^+ veya OH^- iyonlarının fazlalığı söz konusu olup, bu iyonlar öncelikle adsorplandıkları için ağır metallerle birleşik oluşturmakta ve diğer iyonların adsorpsiyonu etkilemektedir (İmdat, 2014).

Adsorpsiyonda sıcaklığın etkisi sürecin ekzotermik veya endotermik olmasına bağlıdır. Adsorpsiyon olayı genellikle ekzotermik olduğundan sıcaklığın artmasıyla adsorplanan madde miktarı da düşmektedir. Adsorpsiyon olayında ortamdaki diğer çözünmüş maddeler de adsorplanarak asıl ayrılmak istenen maddenin adsorplanmasını engelleyebilir. Belli bir temas süresi sonunda adsorplanan madde ile çözücüdeki madde arasında denge kurulur. Temas süresinin uzamasıyla adsorpsiyon artmaz (Bütün, 2006).

3.5. Doğal Adsorbanlar

Adsorpsiyon yönteminde en çok kullanılan adsorbanlardan biri de aktif karbondur. Ticari olarak kullanılan aktif karbonlar, genellikle; biyokütle, linyit ve kömürden üretilmektedir. Aktif karbonun maliyetli bir adsorban olması nedeniyle alternatif olarak düşük maliyetli, doğal, tarımsal ve endüstriyel atıklardan elde edilen kil, selüloz, aljinat, buğday sapı, kömür, fındık kabuğu, çay posası, narenciye kabuğu gibi doğal adsorbanlar üzerine yapılan çalışmalar artmıştır (Aksu vd., 1994; Rafatullah vd., 2010).

Doğada bol bulunması, maliyetinin düşük olması, giderim veriminin yüksek olması ve adsorpsiyon işlemi sırasında ve sonrasında zararlı madde bırakmaması, tekrar kullanılabilir olması gibi nedenlerle bu tür adsorbanlarla yapılan çalışmalar hız kazanmıştır (Alyüz ve Veli, 2005).

4. BİYOLOJİK ADSORPSİYON (BİYOSORPSİYON)

Metal iyonlarını sulu ortamdan uzaklaştırmak amacıyla adsorban olarak canlı veya cansız biyolojik kökenli bir adsorban kullanılması işlemine “biyosorpsiyon” denilmektedir. Son yıllarda metal iyonlarının sulu ortamdan biyokütle kullanılarak uzaklaştırılması yaygınlaşmıştır (İleri ve Çakır, 2006).

Metallerin biyosorpsiyonu (biyolojik adsorpsiyonu), iyon değiştirme, kompleks oluşturma ve mikro çökelme olaylarına dayanmakta olup hızlı ve tersine döndürülebilen olaylardır (Hussein vd., 2004).

Biyosorpsiyon, ağır metal gideriminde hızlı, güvenli, ekonomik ve yüksek verimli bir yöntemdir. Bu yöntemde kullanılan biyolojik kökenli malzemelere biyosorban veya biyokütle denilmektedir. Metallerle biyosorpsiyon sürecinde temel olarak iki hedef vardır. Altın, gümüş gibi ekonomik değeri olan metallerin geri kazanımı ve canlı sistemler için toksik olan kurşun, kadmiyum, krom, civa, demir ve benzeri metallerin sulardan uzaklaştırılmasıdır (Malkoç vd., 2000).

Yengeç kabuğu, mısır sapı, kuruyemiş kabukları, çay atıkları, ağaç yaprakları ve kökleri, çeşitli gıda ve tarım endüstrisi atıkları literatürde kullanılan biyokütlelerden bazılarıdır (Chubar vd., 2004).

4.1. Biyosorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Biyosorpsiyonu etkileyen faktörler; biyokütlenin türü, miktarı, hazırlama şekli, yüzey alanı, tanecik boyutu, ortam pH'ı, karıştırma hızı, başlangıç iyon konsantrasyonu, sıcaklık, temas süresi, iyon yapısı, iyon büyüklüğü olarak sayılabilir (Alp, 2007; Gürbüz, 2006).

Aşağıdaki eşitlik ile biyosorpsiyon verimi hesaplanmaktadır;

$$Q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{m} \quad (4.1)$$

C_o: Başlangıç metal konsantrasyonu, (mg/L)

C_e: Çözeltideki denge metal konsantrasyonu, (mg/L)

Q_e: Adsorplanan metal miktarı, (mg/g)

m: Kuru adsorban miktarı, (g)

V: çözelti hacmi, (L)

4.1.1. Tanecik boyutunun etkisi

Seçilecek olan biyokütlenin yüzey alanının ve gözenek yapısının büyüklüğü biyosorplanan madde miktarını etkiler. Tanecik boyutunun küçülmesi, yüzey alanını arttırmakta ve metal iyonları ile daha çok etkileşime girerek biyosorpsiyon verimini artmasına neden olmaktadır (Keskinler vd., 1994).

4.1.2. pH etkisi

pH, biyosorpsiyonu etkileyen faktörlerin en başında gelmektedir. Metal iyonlarının biyosorpsiyonunda yüksek pH, çözünürlüğün azalmasına neden olarak belirli bir pH değerinden sonra çökmeye sebep olmaktadır. pH'ın ayarlanması biyokütle üzerindeki bağlanma bölgelerini uygun hale getirmektedir. Organik bazlar yüksek pH'larda, organik asitler ise düşük pH'larda daha fazla adsorplanma özelliği gösterirler. Bunun nedeni ise, ortamda hidronyum ve hidroksit iyonları bulunduğunda bu iyonların metal iyonları bağlanma bölgelerine bağlanarak çözeltide bulunan diğer iyonların yüzeye biyosorpsiyon olasılığını azaltmasıdır (Şenol, 2008; Weber 1972).

pH değerinin düşük olması durumunda adsorban yüzeyine hidronyum iyonları (H_3O^+) bağlanarak metal katyonlarının yüzeye yaklaşmasını engellemektedirler. Ancak pH değeri arttıkça fonksiyonel grupların deprotonize olması (protonları bırakması) ile adsorban yüzeyi daha fazla negatif yüklü hale gelir. Bu koşullarda negatif yüklü bağlanma bölgeleri ile pozitif yüklü metal katyonları etkileşime girerek biyosorpsiyon kapasitesinin artmasına sebep olurlar (Alslaibi vd., 2013; Fawzy vd., 2016; Marques, 1999; Bıyık, 2013).

4.1.3. Biyosorban miktarının etkisi

Biyosorban miktarı arttıkça yüzey alanı ve dolayısıyla biyosorpsiyon için ulaşılabilir bağlanma bölgelerinin sayısı artmakta ve böylece biyosorpsiyon kapasitesi artmaktadır ancak belirli bir miktardan sonra doygunluk noktasına ulaşılmakta ve biyosorban miktarını daha fazla artırmanın biyosorpsiyon üzerine etkisi kalmamaktadır (Reddy vd., 2010; Özcan vd., 2007).

Biyosorban miktarı arttıkça birim biyosorban başına tutulan kirletici miktarı azalırken, ağır metal iyonlarının bağlanma alanlarının artmasına bağlı olarak çözeltideki ağır metal giderim verimi ise artış göstermektedir (Esposito vd., 2001; Vijayaraghavan ve Yun, 2008).

4.1.4. Temas süresinin etkisi

Biyosorpsiyonda temas süresinin başlangıcında giderme verimi yüksek olup belli bir süre sonunda verimin azaldığı bilinmektedir. Başlangıçta görülen bu yüksek giderim, yüzey alanının büyüklüğünden kaynaklanmaktadır. Temas süresi ile yüzey alanı ters orantılı olarak değişeceğinden zaman ilerledikçe metal adsorblama oranı da düşecektir. Belli bir karıştırma süresi sonunda biyosorban ve ağır metal iyonları arasında denge kurulur. Dengeye ulaşım doygunlaşma sağlandıktan sonra temas süresinin artırılmasının biyosorpsiyon üzerine daha fazla olumlu bir etkisi olmaz. Biyosorpsiyon dengesinin kurulması biyosorplananın ve biyosorbanın türüne bağlıdır (Çevik vd., 2008; İmamoğlu, 1996).

Biyosorpsiyon prosesinde optimum temas süresinin bulunması özellikle endüstriyel atık su arıtım işlemlerinde çok büyük öneme sahiptir (Atalay, 2011).

4.1.5. Sıcaklık etkisi

Sıcaklık etkisi biyosorpsiyonda önemli bir faktördür. Bu aşamada biyosorpsiyon kapasitesi sıcaklık ile azalabilir veya artabilir. Sıcaklık artışı ile difüzyon hızının doğru orantılı olduğu görülmektedir. Sıcaklık değişimi biyosorpsiyonun maksimum denge verimini de etkilemektedir (Wang ve Li, 2007).

Biyosorpsiyon ısıveren bir reaksiyon olup sıcaklığın artması ile olumsuz yönde etkilenmektedir. Buna rağmen kimyasal biyosorpsiyon veriminin sıcaklığın artmasıyla arttığı da öne sürülmüştür (Richardson vd., 2002; Smith, 1982).

Açığa çıkan ısı genellikle fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma ve kristalizasyon ısıları mertebesinde olmasına karşılık kimyasal adsorpsiyonda kimyasal reaksiyon ısıları mertebesinde gerçekleşmektedir (Tarım, 2011).

4.1.6. Karıştırma hızının etkisi

Karıştırma hızının artması, taneciklerin etrafındaki sınır tabakanın azalmasına ve böylelikle metal iyonlarının biyokütle ile kolayca etkileşime girmesine neden olmaktadır. Düşük karıştırma hızında ise tanecik etrafını saran film tabaka kalınlığının fazla olması nedeniyle biyosorpsiyon hızı sınırlandırılmaktadır (Benefield vd., 1982; Müftüoğlu, 2010).

4.1.7. Başlangıç metal iyon derişiminin etkisi

Başlangıç derişiminin artması ile biyokütleye bağlanacak olan metal iyonlarının sayısında artmaktadır. Biyosorpsiyon dengeye ulaşınca kadar metal iyonlarının sayısındaki artış ile birlikte adsorplanan metal iyonu miktarları da artış göstermekte ancak dengeye ulaşıldıktan sonra, biyosorpsiyon kapasitesi başlangıçdaki çözelti derişiminden etkilenmemektedir (Erdem vd., 2004).

4.2. Biyosorpsiyon Kinetiği

Biyosorpsiyon kinetiği, biyosorpsiyonun mekanizması hakkında bilgi vermektedir. Genellikle biyosorpsiyonun hız basamağının belirlenmesinde farklı kinetik modeller kullanılmaktadır. En çok kullanılanları ise; Lagergren yalancı-birinci-dereceden ve yalancı-ikinci-dereceden kinetik modellerdir. Deneylerden alınan veriler ve çizilen grafiklerle adsorpsiyon hız derecesi bulunmaktadır (Erkurt, 2006).

4.2.1. Lagergren yalancı-birinci-dereceden kinetik model

Yalancı birinci-dereceden hız eşitliği aşağıdaki denklemlerle verilmiştir.

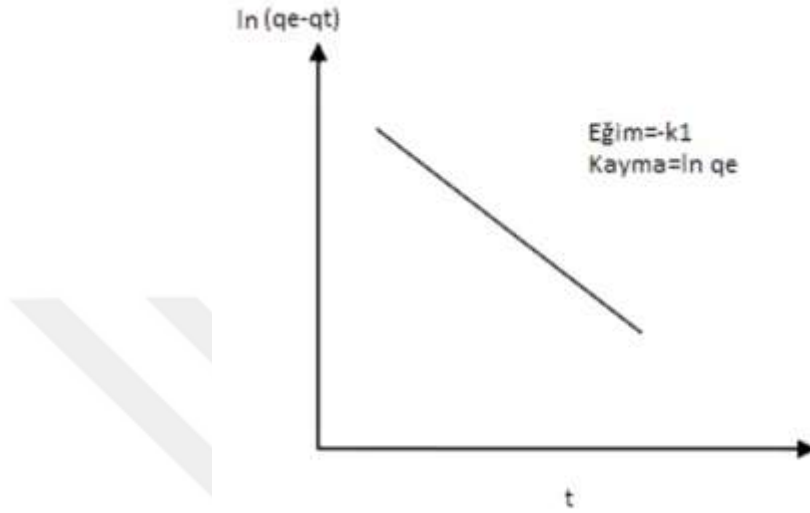
$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (4.2)$$

q_e = dengedeki adsorplanan miktar (mg/g)

q_t = herhangi bir t anındaki adsorplanan miktar (mg/g)

k_1 = yalancı-birinci dereceden hız sabiti (g/mg dak.)

k_1 'i bulmak için Şekil 4.1' de görüldüğü gibi $\ln (q_e - q_t)$ 'nin t 'ye karşı grafiği çizilerek, doğrunun eğiminden faydalanılır.



Şekil 4.1. Lagergen denkleminin çizgisel şekli (Kanat, 2013).

4.2.2. Yalancı-ikinci-dereceden kinetik model

Yalancı-ikinci dereceden adsorpsiyon kinetiği

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (4.3)$$

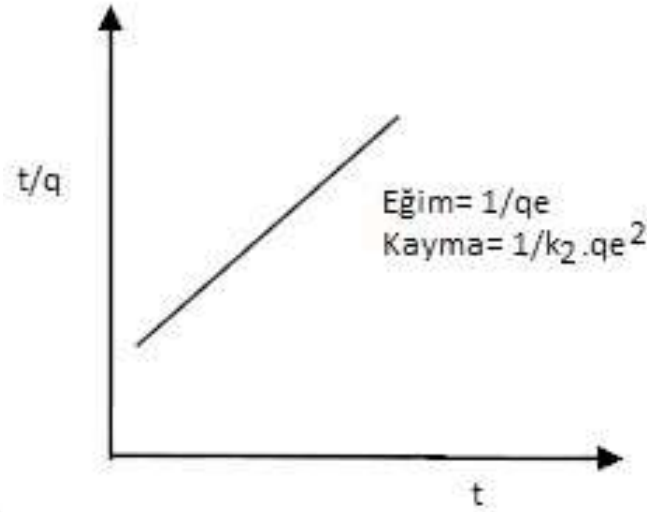
eşitliğiyle verilir.

q_e = dengedeki adsorplanan miktar (mg/g)

q_t = t zamanında adsorplanan miktar (mg/g)

k_2 = yalancı-ikinci dereceden hız sabiti (g/mg dak.)

k_2 'i bulmak için Şekil 4.2' de görüldüğü t/q 'nun t 'ye karşı grafiği çizilerek, doğrunun eğiminden faydalanılır.



Şekil 4.2. Yalancı-ikinci dereceden hız denkleminin çizgisel şekli (Kanat, 2013).

4.3. Biyosorpsiyon İzotermeleri

Biyosorpsiyon bir denge prosesi olup biyosorplananın çözeltide kalan derişimi ile katı yüzeye tutunan derişimi arasında denge sağlanana kadar devam etmektedir (Muslu, 2002).

Biyosorpsiyon izotermeleri, sabit tutulan sıcaklıkta dengeye ulaşıldığında, biyosorplananın çözeltide kalan miktarına karşı, biyosorbanın birim ağırlığındaki miktarının grafiğe geçirilmesiyle elde edilmektedir. Genel olarak, biyosorbanın birim ağırlığı tarafından biyosorplanan madde miktarı artan derişimle artar. Fakat bu artış doğrusal değildir. Proses mühendisliğinde Langmuir ve Freundlich modelleri sıklıkla kullanılmaktadır (Güler, 2010; Kılıç 2004).

4.3.1. Langmuir izoterm modeli

Tek tabakalı bir biyosorpsiyon için hazırlanan teorik bir model olarak bilinmektedir. Adsorplanmış moleküller arasında etkileşim olmayıp bu yüzden adsorplanmış madde miktarının biyosorpsiyon hızına etkisi bulunmamaktadır. Bütün biyosorpsiyon işlemi aynı mekanizmaya göre oluşmaktadır ve adsorplanmış kompleksler aynı yapıya sahiptir. Biyosorban homojendir. Biyosorban yüzeyindeki bütün noktaların biyosorpsiyon aktivitesi aynıdır (Gülbüz, 2006, İmdat, 2014).

Langmuir izotermi eşitlik (4.4) ile ifade edilir.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} + \left(\frac{1}{q_{max}K_L} \right) \frac{1}{C_e} \quad (4.4)$$

q_e = biyosorban üzerinde dengedeki metal iyonu konsantrasyonu (mg/g),

C_e = adsorplanmadan çözeltide kalan denge metal iyon konsantrasyonu (mg/L),

q_{max} = biyosorbanın tek tabakalı maksimum biyosorpsiyon kapasitesi (mg/g),

K_L = Langmuir biyosorpsiyon sabiti (L/mg),

$1/C_e$ 'ye karşı $1/q_e$ nin grafiğe geçirilmesiyle elde edilen doğrunu eğiminden maksimum biyosorpsiyon kapasitesi elde edilmektedir. Ayrıca çizilen grafikte eksenin doğruyu kestiği noktadan da K_L sabiti hesaplanabilir.

Langmuir izotermi ayırma faktörü veya denge faktörü olarak bilinen boyutsuz bir sabit olan R_L yardımıyla da açıklanabilir. Bu sabit bize biyosorpsiyonun kendiliğinden olup olmadığı hakkında bilgi verir (Özcan vd., 2007).

Eşitlik (4.5)' de verildiği şekliyle ifade edilir.

$$R_L = \frac{1}{1+K_L C_0} \quad (4.5)$$

Burada C_0 en yüksek başlangıç metal iyon konsantrasyonudur (mg/L).

Çizelge 4.1. R_L Değerleri ve İzoterm Tipleri (Güler, 2010).

R_L Değerleri	İzoterm Tipi
$R_L > 1$	Elverişli Olmayan
$R_L = 1$	Lineer
$0 < R_L < 1$	Elverişli
$R_L = 0$	Tersinmez

4.3.2. Freundlich izoterm modeli

Biyosorpsiyonun ısisına bağlı olarak değişkenlik gösteren heterojen yüzey enerjileri için bu model kullanılmaktadır. Adsorpsiyon alanları heterojen olduğundan dolayı farklı afinitelere sahiptir. Freundlich izotermi metal iyon çözeltisinden adsorpladığı iyon derişiminin artışı ile adsorplanan madde miktarının da arttığını varsayımına dayanmaktadır (Özkaya, 2012).

Freundlich izotermi modeli heterojen tutunma yüzeyini ve çok tabakalı sorpsiyonu kabul etmekte olup aşağıdaki eşitlikle ifade edilir.

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (4.6)$$

K_F = Freundlich izoterm sabiti (L/mg),

$1/n$ = biyosorbanın heterojenlik derecesi ile değişen biyosorpsiyon yoğunluğuyla ilgili boyutsuz bir parametre,

$1/n$ değeri 0-1 aralığında yer alır. $1/n$ değeri sıfıra ne kadar yakınsa yüzeyin o kadar heterojen olduğunu ifade eder.

$\ln C_e$ ’ ye karşı $\ln q_e$ grafiği çizildiğinde doğrunun eğiminden n , doğrunun ekseni kestiği noktadan da K_F değeri hesaplanmaktadır.

5. KARAÇALI DİKENİ

Paliurus spina-christi MILL. (karaçalı) Türkiye, Kırım, Güneybatı, Güney ve Güneydoğu Avrupa, Afrika, Balkanlar ve Kafkasyada yayılış göstermektedir. Türkiye’de orman alanlarında, çalılık aralarında, otluk, kuru, taşlık yerlerde ve memleketin sıcak bölgelerinde kendiliğinden yetişen bir bitkidir. Deniz seviyesinden 1400 m yüksekliğe kadar yayılış göstermektedir. Halk arasında çalılıkiken, sincandiken, karadiken ve çocukların oyunlarında kullanarak fıfır adını verdikleri isimlerle bilinmektedir. Şekil 5.1’ de görüldüğü gibi 2-4 metre boylarında, sık dallı, dikenli, yan sürgünlerle büyüme gösteren, dağınık tepeli bir bitkidir. Mayıs-Haziran aylarında sarı, yeşil çiçek açmakta olup çiçek demetleri toplu halde bulunmaktadır. Kuru meyveler açık kahverengi olup meyve çekirdeklerinde tohum bulunmaktadır. Çiçekleri tüysüz olup 3-6 mm çapında ve pedisel 4-8 mm uzunluğundadır. Reseptakulum ise disk şeklinde olup meyveleri daire seklinde ve ortası şişkindir. Aynı zamanda meyveleri kanatlı ve 3 tohumlu olup testa parlak kahverengidir. Yayılış bakımından Davis’in (1965) grid sistemine göre Bilecik bölgesi A3 karesi içerisinde yer almaktadır (Onur,1990; Davis, 1967; Schirarend ve Olabi, 1994).



Şekil 5.1. Karaçalı (*Paliurus spina-christi* MILL.) (Harşit, 2015).

6. LİTERATÜRDE BİYOSORPSİYON ÇALIŞMALARI

Akar ve Tunalı (2006) adsorban olarak *Aspergillus flavus* mantar biyokütlesi kullanmışlardır. Pb(II) ve Cu(II) adsorpsiyon verimini etkileyen parametrelerden pH, temas süresi ve başlangıç metal iyonu konsantrasyonu incelenmiştir. Maksimum biyosorpsiyon değerleri 120 dakikalık temas süresi ve pH $5,0 \pm 0,1$ 'de Pb(II) ve Cu(II) için sırasıyla $13,46 \pm 0,99$ mg/g, $10,82 \pm 1,46$ mg/g olarak bulunmuştur.

Babarinde vd., (2006) biyosorban olarak mısır (*Zea mays*) yaprağı kullanarak Pb(II) ağır metal iyonlarının giderimi incelemişlerdir. Biyosorpsiyon verimini incelemek için pH, başlangıç metal iyonu konsantrasyonu ve temas süresinin etkileri 27 °C sıcaklıkta incelenmiştir. Maksimum biyosorpsiyon pH 3'te gerçekleşmiştir. 27 °C' de gerçekleştirilen biyosorpsiyonun Freundlich ve Langmuir izotermelerinin her ikisine de uyum sağladığı gözlenmiştir. Kinetik çalışmalar ilk 30 dakikada maksimum biyosorpsiyon veriminin elde edildiğini göstermiştir.

Bulut ve Tez (2007) Fındık ve badem kabuklarını Ni(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının sulu çözeltilerden biyosorpsiyon verimini araştırmada kullanmışlardır. Denge biyosorpsiyon verimi, temas süresi, metal iyon konsantrasyonu ve sıcaklık parametreleriyle belirlenmiştir. Biyosorpsiyon sürecinin endotermik olduğu gözlenmiştir. İkinci dereceden kinetik modele uygunluk gösterdiği tespit edilmiştir. Biyosorpsiyon verimini incelemek için Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermeleri kullanılmıştır. Biyosorban verimi Pb (II) > Cd (II) > Ni (II) olarak bulunmuştur.

Meena vd., (2008) tarafından adsorban olarak hardal bitkisinin kabuğu kullanılarak Pb(II) ve Cd(II) iyonları için giderim çalışmaları yapılmıştır. Çalışmalar sonucunda Pb(II) için optimum pH= 6 iken, Cd(II) için pH= 4 olarak bulunmuş olup adsorpsiyon kapasiteleri Pb(II) ve Cd(II) için sırasıyla 30,48 mg/g ve 42,85 mg/g olarak tespit edilmiştir. Pb(II) ve Cd(II) için izoterm modelleri uygulanmış olup çalışmanın Freundlich ve Langmuir izotermelerinin ikisine de uyum sağladığı gözlenmiştir.

Rahman ve Islam, (2009) yaptıkları çalışmada sentetik atıksulardan, akçaağaç talaşını biyosorban olarak kullanarak Cd(II) giderimini araştırmışlardır. Optimum koşulların tespiti için biyosorpsiyon miktarı, pH, başlangıç konsantrasyonu, temas süresi ve biyokütle miktarı incelenmiştir. İzoterm denge sonuçları incelendiğinde her iki izoterm sonuçlarına da uygun olduğu görülmüş olsada Langmuir izotermine daha uygun olduğu tespit edilmiştir. Langmuir izoterm parametrelerine göre, biyosorban olarak kullanılan akçaağaç talaşının maksimum Cd (II) iyon biyosorpsiyon kapasitesi 7,429 mg/g olarak bulunmuştur.

Rocha vd., (2009) adsorban olarak birkaç çeşit atık pirinç samanı kullanılmışlardır. Biyosorpsiyon deneyleri, oda sıcaklığında gerçekleştirilmiş olup sulu çözeltilerden Cu(II), Zn (II), Cd(II) ve Hg(II) ağır metal iyon giderimi incelenmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda biyosorpsiyonun Freundlich izotermine uygun olduğu belirlenmiştir. Freundlich izoterm verilerine göre adsorpsiyon veriminin sırasıyla Cd(II)>Cu(II)>Zn(II)>Hg(II) olduğu görülmüştür.

Liu vd., (2010) adsorban olarak polianilin katkılı talaş (PANI/SD) kullanarak sulu çözeltilerden Cu(II) ve Cd(II) ağır metal iyonlarının giderimini araştırmışlardır. Optimum kapasitenin belirlenmesi için pH, başlangıç metal iyonu konsantrasyonu, temas süresi ve farklı sıcaklık parametrelerin etkileri incelenmiştir. Biyosorpsiyon çalışmasında ikinci dereceden kinetik modele uygun olduğu bulunmuş ve 40 dakika içinde biyosorpsiyon dengesinin elde edildiği görülmüştür. İzoterm verilerinden en uygununun Langmuir izotermi olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Langmuir izoterm modelinden elde edilen optimum adsorpsiyon kapasiteleri, sırasıyla, pH 5,0 ve 20 °C sıcaklıkta Cu(II) ve Cd(II) için sırasıyla 20,08 mg/g ve 136,05 mg/g olarak bulunmuştur.

Semerjian, (2010) biyosorban olarak halep çamı talaşı kullanarak, bu biyokütlenin Cd(II) iyonlarının gideriminde uygunluğunu araştırmıştır. Biyosorpsiyon parametrelerinden pH'ın, biyosorban miktarının, denge süresinin ve metal konsantrasyonun biyosorpsiyon verimi üzerine etkileri incelenmiştir. Optimum verim 10 g/L' lik biyosorban miktarı, pH=9 ve 20 dakika temas süresinde sağlanmıştır. Biyosorpsiyon kapasitesi 0,11 mg/g' dan 5,36 mg/g' a bir artış göstererek giderim sağlanmıştır. Biyosorpsiyon izotermelerinden Freundlich izotermine ($R^2= 0,960$) uyum gösterdiği bulunmuştur. Biyosorpsiyon kinetiğinde ise ikinci dereceden kinetik modele ($R^2> 0,999$) uyduğu tespit edilmiştir.

Mansour vd., (2011) polianilin ile kaplanmış odun talaşını Cd(II) iyon giderimi için kullanmışlardır. Biyosorpsiyon verimini etkileyen parametrelerden pH, başlangıç metal iyon konsantrasyonu, adsorban miktarı ve denge süresi incelenmiştir. pH artışı ile biyosorpsiyon veriminde artış gözlenmiştir. Biyosorpsiyonda dengeye pH = 6,0 da, 10-40 mg/L başlangıç Cd(II) iyon konsantrasyon aralığında ve temas süresi 20 dakika olduğunda ulaşılmıştır. Cd(II) biyosorpsiyonunun kinetik modellerden ikinci dereceden kinetik model ve izoterm modellerinden ise Freundlich izoterm modeline uygun olduğu tespit edilmiştir.

Coelho vd., (2014) biyosorban olarak kaju fıstığı kabuğu kullanarak atık sulardan Cd(II), Pb(II) ve Cr(III) metal iyonlarının giderimini amaçlamışlardır. En iyi biyosorpsiyon verimi pH=5, biyosorban miktarı 12 g/L ve 60 dk temas süresinde gerçekleşmiştir. Biyosorbanın kimyasal ve yapısal bileşimi FTIR analizi ile karakterize edilmiştir. Biyosorpsiyon denge çalışmalarında, Langmuir ve Freundlich izotermi uygulanmıştır.

Putra vd., (2014) Hindistan cevizi ağacı talaşı (CTS), yumurta kabuğu (ES) ve şeker kamışı kütüpe (SB) 'ni adsorban olarak kullanarak Cu(II), Pb(II) ve Zn (II) iyonlarının giderimi üzerine çalışmışlardır. Optimum biyosorpsiyon, 0,1 g biyosorban miktarı, pH=6 ve 90 dakika temas süresinde sağlanmıştır. CTS, ES ve SB'nin herbir iyon için maksimum biyosorpsiyon kapasiteleri değerlendirilmiştir. Langmuir izoterm modeli verilerine göre CTS için Cu(II), Pb(II) ve Zn(II) iyonları biyosorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 3,89, 25 ve 23,81 mg/g olarak tespit edilmiştir. Ayrıca ES için sırasıyla 34,48; 90,90 ve 35,71 mg/g ve SB için ise 3,65; 21,28 ve 40 mg/g olarak bulunmuştur.

Kim vd., (2015) biyosorban olarak seçtikleri kestane talaşını Cd(II) ve Pb(II) iyon giderimi için kullanmışlardır. Kinetik modeller uygulanarak iki ağır metal için de ikinci dereceden kinetik modele uygun olduğu görülmüştür. Pb(II)' nin giderim veriminin Cd(II)' den 3,12 kat daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. İzoterm modellerinden Langmuir modelinin, Freundlich modelinden daha iyi uyum sağladığı bulunmuştur. Cd(II) ve Pb(II) için maksimum biyosorpsiyon kapasitesi sırasıyla 34,77mg/g ve 74,35mg/g olarak belirlenmiştir.

İbrahim vd., (2016) adsorban olarak *Ulva lactuca* (AP) ve bu biyokütleden elde edilen aktif karbonu (AAC) kullanarak Cu(II), Cr(III), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının kesili sistemde biyosorpsiyonunu incelemişlerdir. Biyosorpsiyon verimini etkileyen parametrelerden temas süresi, pH etkisi ve metal iyonlarının başlangıç derişiminin etkisi incelenmiştir. Optimum biyosorpsiyon pH 5,0' de, temas süresi 60 dk, biyosorban dozu 0,8 g/L ve başlangıç konsantrasyonu 60 mg/L olduğu zaman sağlanmıştır. Ağır metal iyonları için AP ve AAC'nin maksimum adsorpsiyon verimi sırasıyla Cu ⁺² için 64,5 ve 84,7 mg/g, Cd ⁺² için 62,5 ve 84,6 mg/g, Cr ⁺³ için 60,9 ve 82 mg/g ve Pb ⁺² için ise 83,3 mg/g ve 68,9 mg/g olduğu tespit edilmiştir.

Kariuki vd., (2017) biyosorban olarak *Lepiota hystrix* mantarı kullanarak Cu(II) ve Pb(II) metal iyon giderimini araştırmışlardır. Langmuir izoterm modeli ve İkinci mertebeden kinetik modele uygun olduğu tespit edilmiştir. Biyosorpsiyon verimi Cu(II) ve Pb(II) için sırasıyla 25-40 dakikalık temas süresi, 300-500 µg/g başlangıç metal iyonu konsantrasyonu için 3,9 mg/g ve 8,9 mg/g olarak bulunmuştur.

Dede, (2018) Adsorban olarak fındık kabuğu kullanılarak atıksulardan Al, Fe, Pb, Cr, Cu, As ve Cd metal iyonlarının giderimi incelenmiştir. Adsorpsiyon verimini etkileyen parametrelerden pH, sıcaklık, adsorban miktarı ve ağır metal konsantrasyonu incelenmiştir. En iyi verim pH 5,0 ve 22 °C sıcaklıkta bulunmuştur. Başlangıç metal iyon derişiminin etkisi 0,5-20 mg L⁻¹ aralığında incelenmiş olup, adsorban miktarı ise 1-20 g L⁻¹ aralığında değiştirilmiştir. Başlangıç metal derişimi 10 mg L⁻¹ seviyelerinde dengeye gelirken, adsorban miktarı 10 g L⁻¹ e kadar artması ile giderimin arttığı gözlenmiştir. Kinetik hesaplamalar sonucunda ise her bir metal için ikinci derece kinetik modele uygun olduğu görülmüştür.

Olasesinde vd., (2018) biyosorban olarak ham ve tiyoglikolik asit ile modifiye edilmiş soğan kabuklarını kullanmışlardır. Biyosorpsiyon veriminin icelenmesinde temas süresi, pH, başlangıç Pb(II) iyonu konsantrasyonu, biyosorban dozu ve sıcaklık parametrelerin etkisi araştırılmıştır. Optimum verim pH 4' te, modifiye edilmiş ve modifiye edilmemiş soğan kabuğu için 150 dakika temas süresinde elde edilmiştir. İzoterm modellerinden Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich ve Temkin modellerine uygunluğu araştırılmıştır. Denge modellerinden en iyi Freundlich izotermine uygunluğu tespit edilmiştir. Langmuir modeli kullanılarak sırasıyla modifiye edilmiş ve modifiye edilmemiş biyosorbanlar için 4,878 ve 6,173 mg/g maksimum biyosorpsiyon kapasite verimleri elde edilmiştir. Kinetik çalışmalar incelendiğinde, Pb(II) iyonlarının ikinci dereceden kinetik modeli izlediği görülmüştür. Modifiye edilmiş ve edilmemiş iki biyosorban için de biyosorpsiyonun ekzotermik bir süreç izlendiği tespit edilmiştir.

Zhang vd., (2018) biyosorban olarak Kanada altınbaşak otunu Cd(II) iyon giderimi için seçmişlerdir. Optimum verimin biyokütle miktarı 0,5 g/L, pH= 6,0 ve 240 dk temas süresinde gerçekleştiği görülmüştür. Denge parametrelerinden biyosorpsiyonun, Langmuir tek tabakalı izoterm modeli ve yalancı-ikinci-dereceden kinetik modele uygun olduğu tespit edilmiş olup ekzotermik bir adsorpsiyon olduğu gözlenmiştir. 298 K sıcaklıkta adsorpsiyon kapasitesi 19,34 mg/g olarak belirlenmiştir.

7. MATERYAL VE METOT

7.1. Biyosorbanın Temini ve Hazırlanması

Deneylerde biyosorban olarak kullanılan karaçalı bitkisi (*Paliurus spina-christi* MILL.) Eylül-Ekim aylarında Bilecik İli Gölpazarı İlçesi Bedi Köyü yol kenarlarından toplanmıştır. Toplanan meyveler deiyonize su ile yıkanarak, oda koşullarında kurumaya bırakılmıştır. Yapılan ön çalışmalar sonunda bitkinin kanat kısımlarının kullanılmasına karar verilmiştir. Kanat kısımları öğütülerek tekrar deiyonize su ile yıkanmıştır. 80 °C’ deki etüvde 48 saat kurutularak 150µm ve 425µm boyutlarındaki eleklerden geçirilmiş ve elek altı malzeme bir kez daha etüvde 80 °C’ de 2 saat kurutulmuş ve şişelenmiştir. Biyosorban deneylerde kullanmak üzere bu şekilde hazır hale getirilmiştir.

7.2. Ağır Metal Çözeltilerinin Hazırlanması

Deneylerde stok çözelti olarak 1000 mg/L Pb(II) çözeltileri ve 1000 mg/L Cd(II) çözeltileri kullanılmıştır. Çözeltiler Pb(NO₃)₂ ve Cd(NO₃)₂ tuzları kullanılarak hazırlanmıştır. Stok çözeltilerden gerekli seyreltmeler yapılarak istenilen konsantrasyonda çözeltiler elde edilmiş ve deneylerde kullanılmıştır. pH ayarlamak için 0,1M HCl ve 0,1M NaOH çözeltileri kullanılmıştır.

7.3. Biyosorbanın Karakterizasyonu

Deneylerde kullanılan biyosorbanın karakterize edilebilmesi için biyosorbana FT-IR, SEM ve EDX analizleri uygulanmıştır. Bu analizler Kütahya Dumlupınar Üniversitesi İleri Teknolojiler Merkezinde (İLTEM) bulunan Bruker Alpha Platinum ATR cihazında FT-IR ve FEI Nova Nanosem 650 markalı SEM cihazlarıyla yapılmıştır. Biyosorban optimum koşullarda Pb(II) ve Cd(II) iyonları ile yüklendikten sonra FT-IR, SEM ve EDX analizleri tekrarlanarak biyosorbanın yüklü ve yüksüz hallerindeki yapıları karşılaştırılmıştır.

7.4. Biyosorpsiyon Deneylerinin Yapılışı

Biyosorpsiyon deneylerinde tane boyutu, pH, biyosorban miktarı, temas süresi ve sıcaklık ve başlangıç metal iyonu konsantrasyonu gibi parametrelerin biyosorpsiyon üzerine etkileri çalışılmıştır. Biyosorpsiyonun kinetiğini aydınlatmak amacıyla 1.dereceden kinetik ve 2. dereceden kinetik modellerine uygunluğu araştırılmış ve ayrıca biyosorpsiyon mekanizmasını açıklayabilmek için elde edilen veriler Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygulanmıştır. Deneyler 3 tekrarlı olarak yapılmış ve ortalama değerler kullanılmıştır.

Çözeltilerdeki ağır metal miktarları Kütahya Dumlupınar Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Bor Araştırma Laboratuvarında bulunan Perkin Elmer A900 markalı AAS cihazıyla ölçülmüştür.

7.4.1. Tane boyutunun etkisi

Çalışma oda sıcaklığında gerçekleştirilmiş olup, 150 μm ve 425 μm olarak hazırlanan biyosorban örneklerinden 0,1 g alınarak üzerlerine önceden hazırlanan 100 mg/L Pb(II) çözeltisinden 50 şer ml konulup, pH (1,5; 2; 3; 4; 5; 6), karıştırma hızı (500 rpm), temas süresi (60 dk) ayarlanarak karıştırma işlemi yapılmıştır. pH ayarlamada 0,1 M HCl ve 0,1 M NaOH kullanılmıştır. Karıştırma süresi sonunda süzgeç kâğıtlarından süzülerek ayrılan berrak kısım cam tüplere doldurularak, süzüntüye geçen Pb(II) miktarları AAS ile tayin edilmiştir.

7.4.2. pH'ın etkisi

Biyosorpsiyon verimi etkileyen en önemli faktör pH' dır. Yapılan çalışmada 150 μm boyutundaki 0,1 g biyosorbanlar üzerine 50 mL 100 mg/L Pb(II) ve Cd(II) çözeltileri ilave edilmiş ve pH değerleri 1,5; 2; 2,5; 3; 3,5; 4; 4,5; 5; 5,5; 6 olarak değiştirilmiştir. pH'ları ayarlanan çözeltiler 500 rpm de 1 saat karıştırıldıktan sonra süzölmüş ve süzöntüde kalan Pb(II) ve Cd(II) miktarları tayin edilmiştir.

7.4.3. Biyosorban miktarının etkisi

Biyosorban miktarının biyosorpsiyondaki etkisini belirlemek için, 0,5; 1; 2; 4; 6 g/L' lik biyosorbanlar üzerine 50 mL, 100 mg/L başlangıç derişimindeki Pb(II) ve Cd(II) çözeltileri ilave edilmiş, pH'ları belirlenen optimum pH'a ayarlandıktan sonra 500 rpm' de 1 saat oda sıcaklığında karıştırılarak süzölmüştür. Süzöntüdeki metal iyonu miktarları tayin edilerek biyosorplanan miktarlar tespit edilmiştir.

7.4.4. Temas süresi ve sıcaklığın etkisi

Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının biyosorban tarafından biyosorpsiyonunda temas süresi ve sıcaklığın etkisi araştırılmıştır. Çalışılacak zaman aralığı 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 60, 75, 90, 120, 150, 180 dakika olarak belirlenmiştir. Sıcaklıklar ise 20, 30, 40 °C olarak seçilmiştir.

Çalışmada daha önce belirlenen tüm optimum koşullar kullanılarak her bir sıcaklıkta 180 dakikaya kadar uzayan sürelerde 500 rpm' de çalışılmıştır. Süzme işlemi sonunda süzöntüde metal tayinleri yapılmıştır.

7.4.5. Pb(II) ve Cd(II) nin biyosorpsiyon kinetiği

Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının biyosorban tarafından farklı sıcaklıklarda biyosorpsiyonunda zamanın bir fonksiyonu olarak elde edilen veriler yalancı-birinci dereceden ve yalancı-ikinci dereceden kinetik denklemleri (Eş. 4.2 ve Eş. 4.3) için grafiğe aktarılarak biyosorpsiyonun hız mekanizması incelenmiştir. Çalışılacak zaman aralığı 5-180 dakika, sıcaklıklar ise 20, 30, 40°C olarak seçilmiştir. Her iki iyonun biyosorpsiyonunda elde edilen verilerin yalancı-birinci dereceden ve yalancı-ikinci dereceden eşitliklerle modellenmeleri incelenmiştir.

7.4.6. Biyosorpsiyon izotermeleri

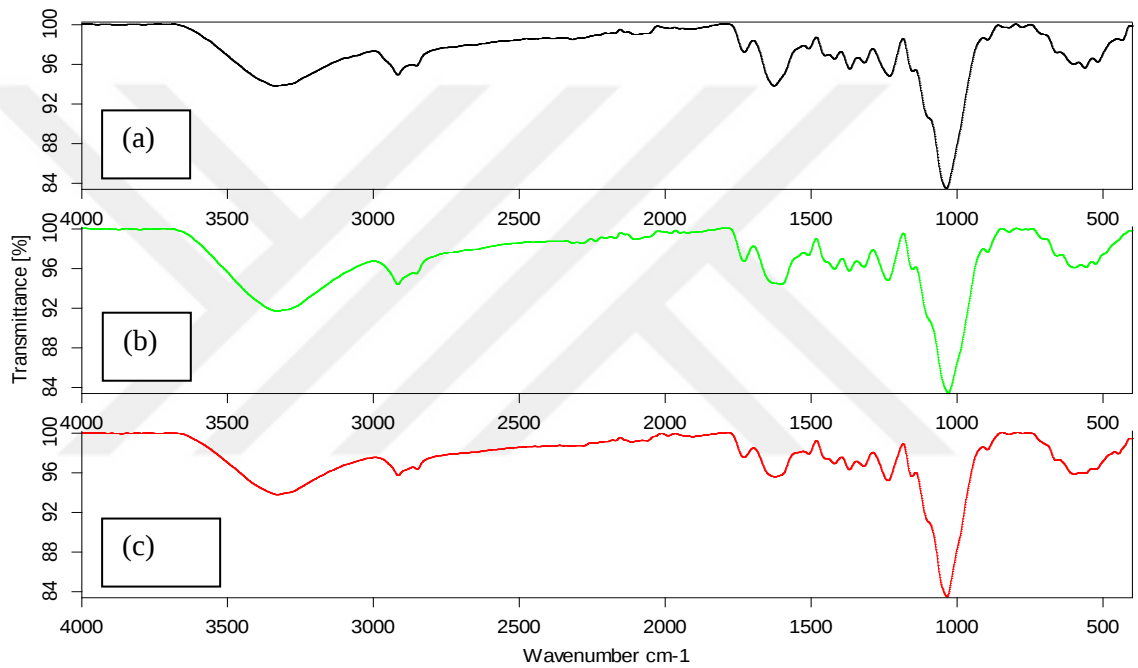
Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının başlangıç konsantrasyonlarının biyosorpsiyon üzerine etkisi araştırılmıştır. Başlangıç iyon konsantrasyonları 75, 100, 125, 150, 175, 200, 250 mg/L olarak belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar, dengeye ulaşıldığında çözültide kalan iyon miktarlarının ve biyosorban tarafından adsorplanan miktarların bir fonksiyonu olarak çizilen Langmuir ve Freundlich (Eş. 4.4 ve Eş. 4.6) izotermeleri ile değerlendirilmiştir. Yapılan çalışmada tüm deneyler 20 °C, 30 °C ve 40 °C olmak üzere üç ayrı sıcaklık için tekrarlanmıştır.

8. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

8.1. Biyosorbanın Karakterizasyonu

8.1.1. FT-IR analizleri

Paliurus spina-christi MILL. bitkisinin yüksüz ve ağır metal yüklü durumdaki spektrumları karşılaştırılmıştır.



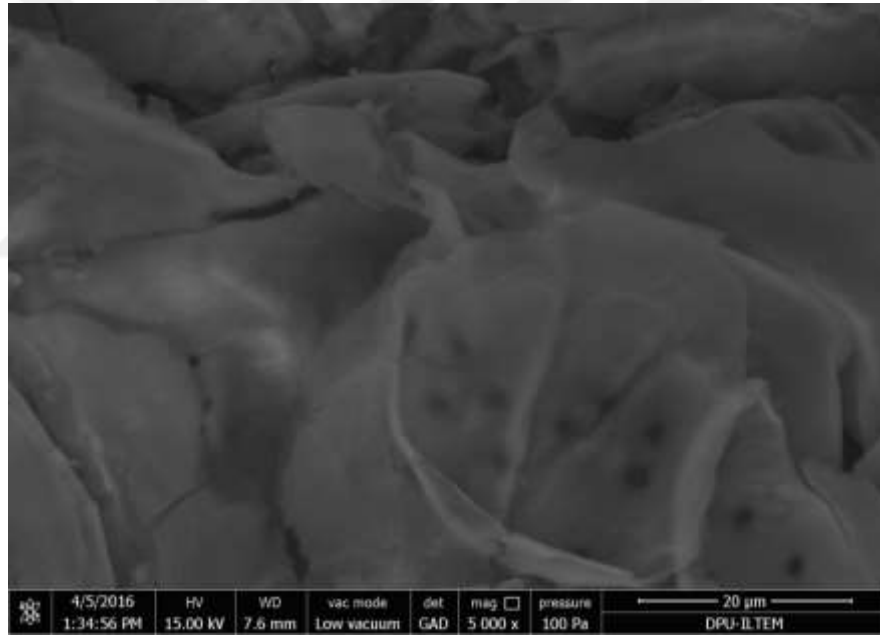
Şekil 8.1. *Paliurus spina-christi* MILL. biyokütlesinin FT-IR spektrumları (a)yüksüz (b)Cd(II) yüklü (c)Pb(II) yüklü.

Biyokütlenin yüzey fonksiyonel gruplarını belirlemek amacıyla biyokütlenin FT-IR spektralleri alınmıştır. Şekil 8.1' de görüldüğü gibi 3330 cm^{-1} görülen pik O-H gerilim titreşim pikleri, 2917 cm^{-1} deki pik alifatik zincire bağlı C-H titreşim piklerini göstermektedir. 1608 cm^{-1} ve 1318 cm^{-1} dalga boyundaki görülen pikler C=O ve C=C piklerine, 1421 cm^{-1} dalga boyundaki pik ise aromatik amin grubu N-H gruplarına aittir. Ayrıca karboksilik asitlere ait C-O titreşim piki 1239 cm^{-1} dalga boyunda, C-C grubuna ait pik 1033 cm^{-1} dalga boyunda gözlenmektedir ve 659 cm^{-1} dalga boyundaki pik -CN gerilim titreşimlerine aittir (Sen vd., 2011; Argun vd., 2008; Ofomaja vd., 2009).

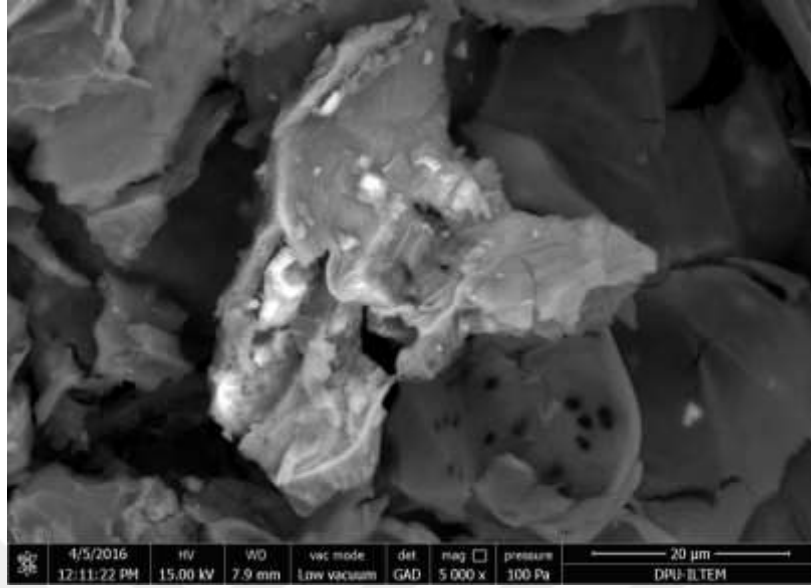
Biyokütle Pb(II) ve Cd(II) ile yüklendikten sonra alınan spektrumlardaki pikler daha düşük dalga sayısı yönünde kayma göstermiştir. Bu durum biyokütlenin yüzeyinde bulunan fonksiyonel gruplar ile Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının etkileşim gösterdiği yönünde yorumlanmaktadır (Feng vd., 2011; Sarı vd., 2007).

8.1.2. SEM analizleri

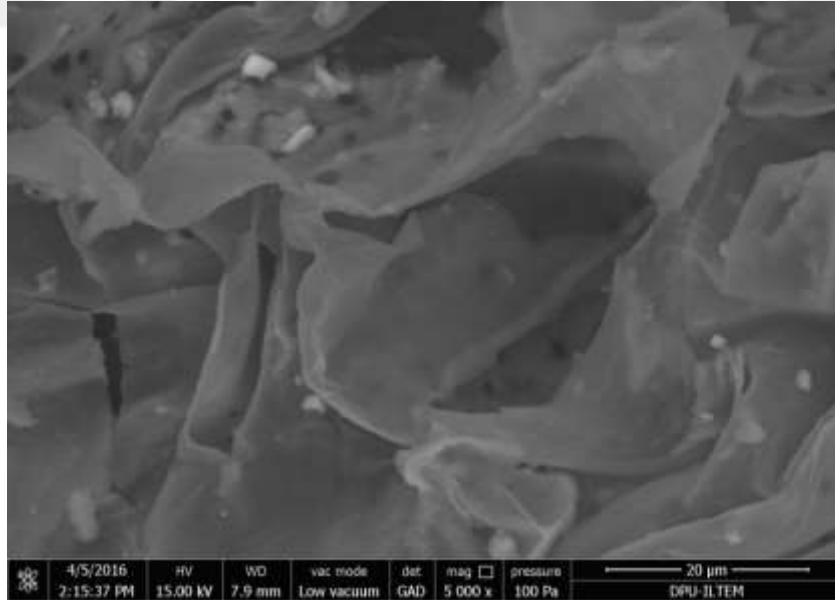
Paliurus spina-christi MILL. biyokütlesinin yüksüz ve ağır metal (Pb(II) ve Cd(II)) yüklü durumdaki mikro yapıları taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiş ve Şekil 8.2, Şekil 8.3 ve Şekil 8.4’ de gösterilmiştir. EDX spektrumları ise Şekil 8.5, Şekil 8.6 ve Şekil 8.7’ de verilmiştir.



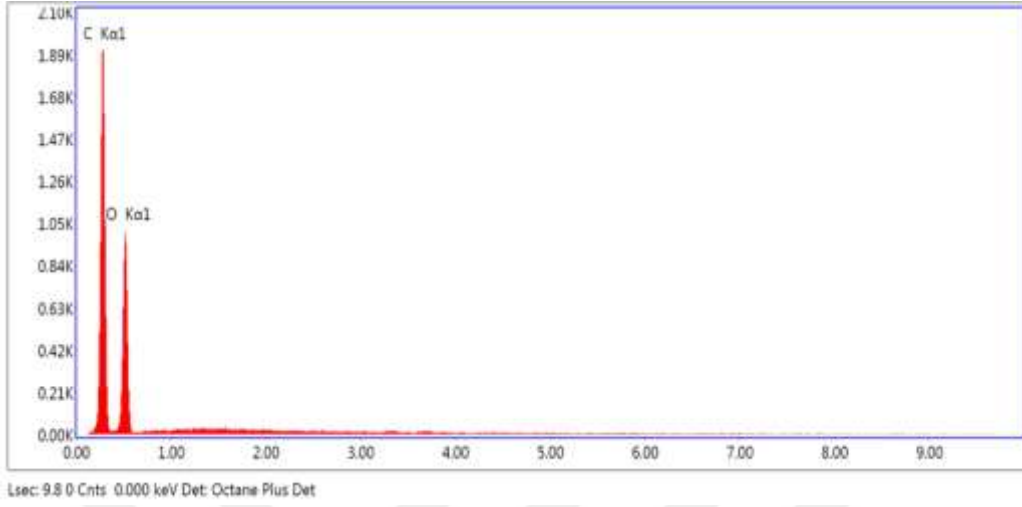
Şekil 8.2. *Paliurus spina-christi* MILL. biyokütlesinin biyosorpsiyon öncesi SEM görüntüsü.



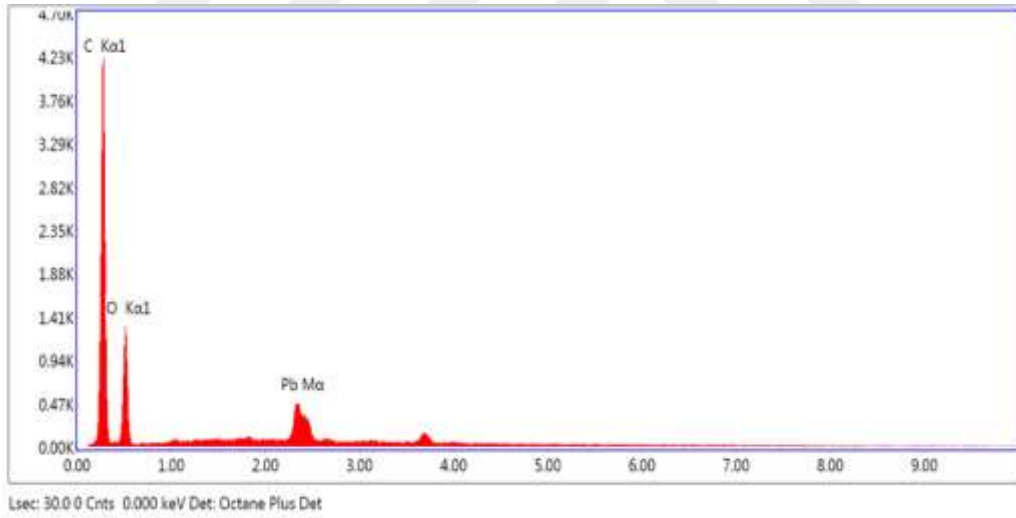
Şekil 8.3. *Paliurus spina-christi* MILL. biyokütlesinin Pb(II) iyonları ile yüklendikten sonraki SEM görüntüsü.



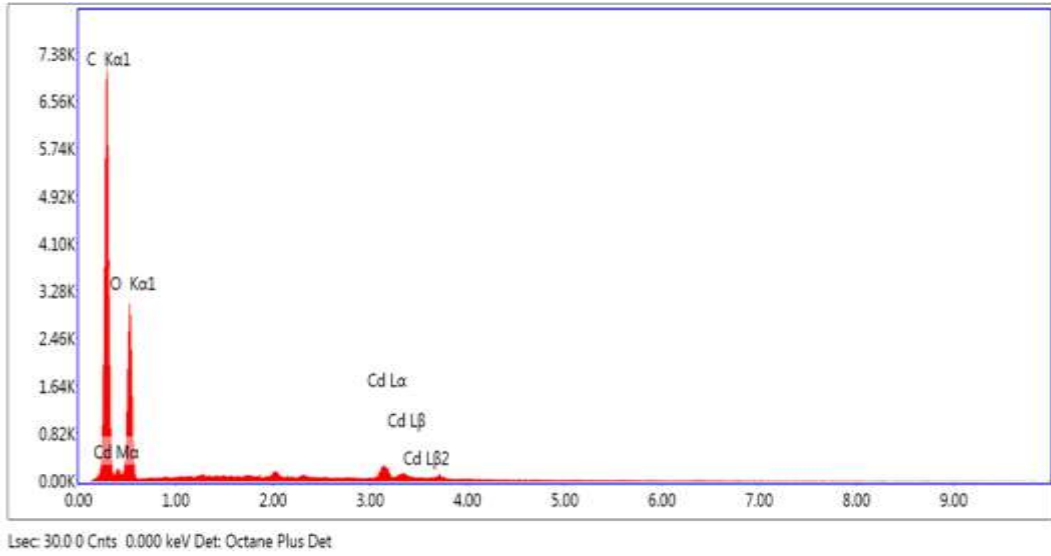
Şekil 8.4. *Paliurus spina-christi* MILL. biyokütlesinin Cd(II) iyonları ile yüklendikten sonraki SEM görüntüsü.



Şekil 8.5. *Paliurus spina-christi* MILL. biyokütlesinin biyosorpsiyon öncesi EDX spektrumu.



Şekil 8.6. *Paliurus spina-christi* MILL. biyokütlesinin Pb(II) iyonları ile yüklendikten sonraki EDX spektrumu.



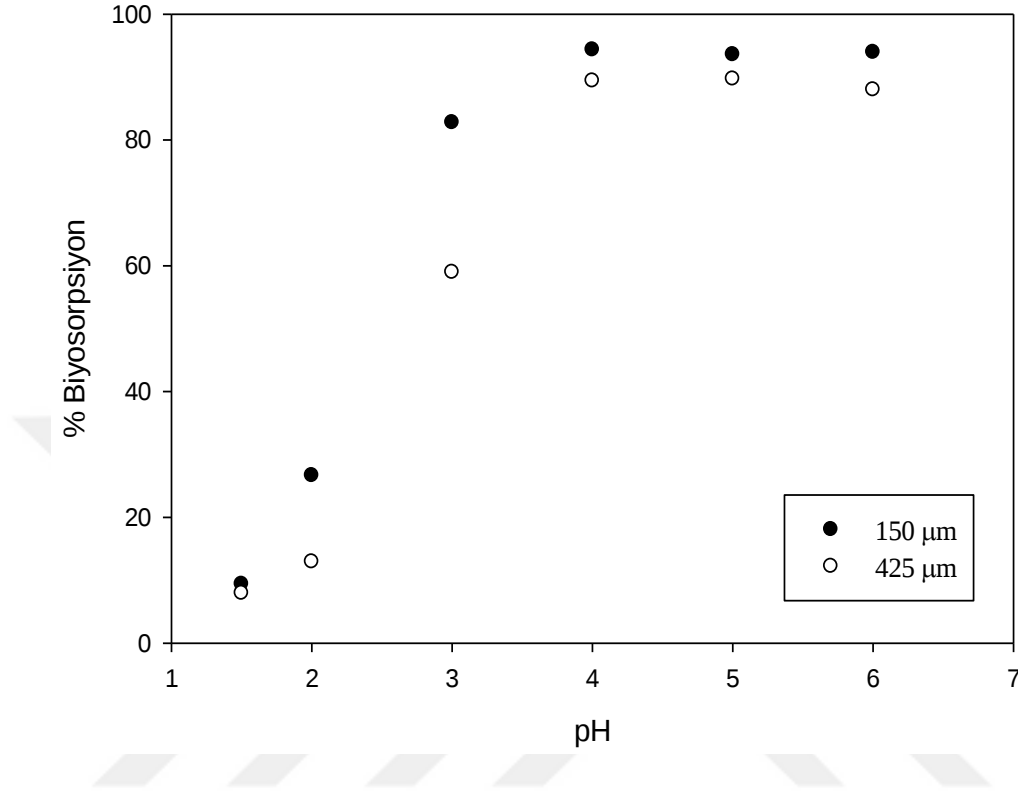
Şekil 8.7. *Paliurus spina-christi* MILL. biyokütlesinin Cd(II) iyonları ile yüklendikten sonraki EDX spektrumu.

Biyokütle yüzeyi adsorpsiyon öncesi daha düz ve pürüzsüz bir yüzey görünümü sergilerken, mevcut boşluk ve girintilere metalik partiküllerin tutunmasıyla daha pürüzlü ve girintili bir yapı kazanmıştır. Metal biyosorpsiyonunun gerçekleştiği, mikro yapıdaki bu değişikliklerle ve EDX de gözlenen Pb ve Cd pikleri ile açıkça gözlenmektedir.

8.2. Kesikli Sistemde Pb (II) ve Cd (II) Biyosorpsiyonu

8.2.1. Tane boyutu etkisi

Yapılan araştırmalarda çalışılan tane boyutunun biyosorpsiyonu etkileyen bir parametre olduğu görülmüştür. 150µm ve 425µm' lik eleklerden geçirilen 2 farklı boyutdaki biyokütlenin farklı pH' lar da Pb (II) absorplama kapasitesine bakılmıştır.

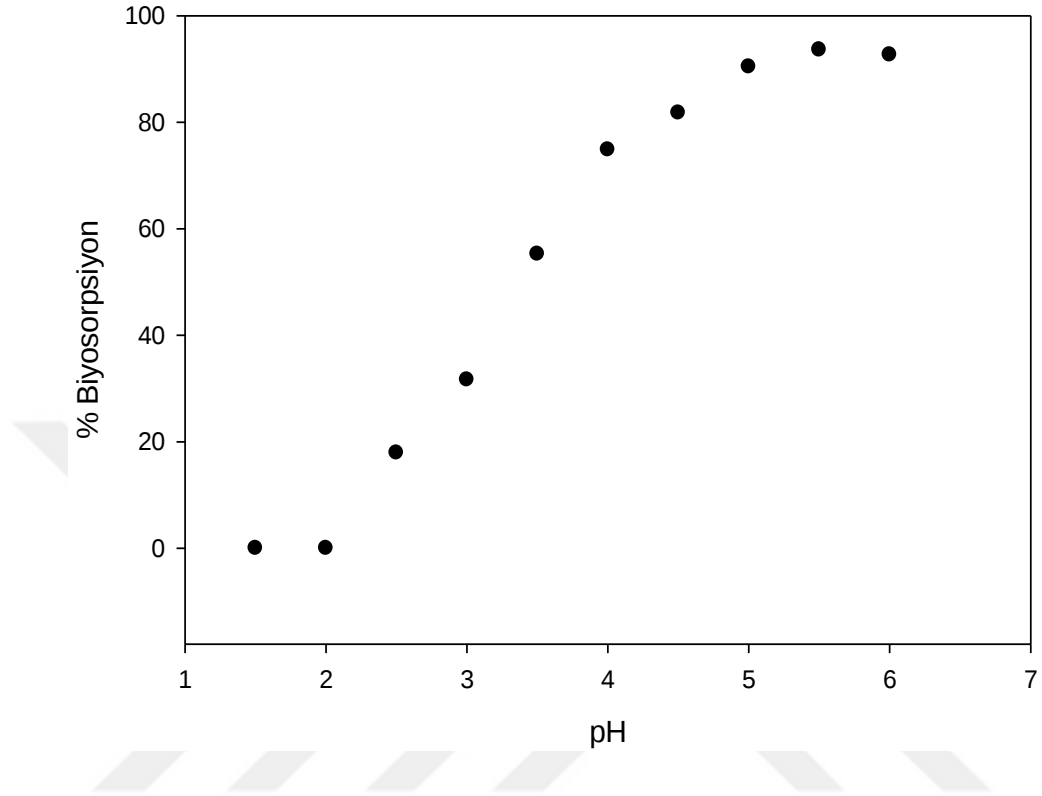


Şekil 8.8. Farklı tane boyutundaki biyokütlelerin, farklı pH değerlerindeki Pb(II) biyosorpsiyon kapasitesi ($m=2$ g/L, Pb(II) derişimi=100 mg/L, temas süresi=60 dk, $k.h=500$ rpm).

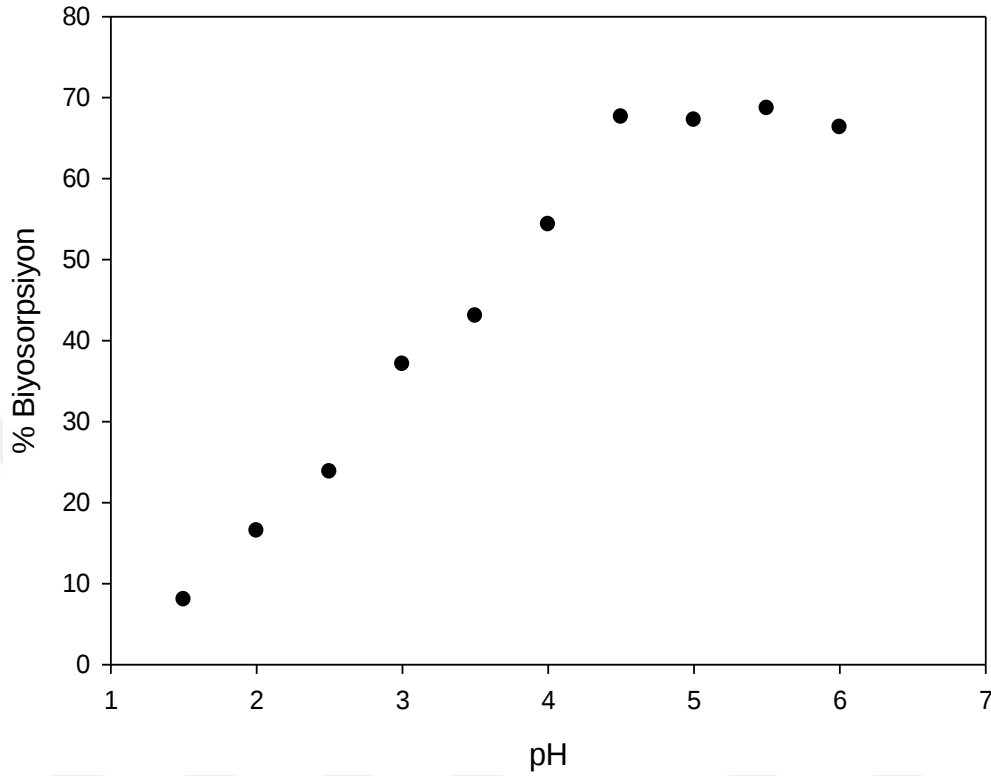
150 μm tane boyutunda biyosorpsiyon kapasitesi %9,39' dan %96,32' e, 425 μm tane boyutunda ise % 7,95' den % 88,82' e çıkmıştır. Tane boyutu küçüldükçe yüzey alanı artmış ve buna bağlı olarak biyokütle tarafından tutulan metal iyonu miktarında artış gözlenmiştir (Keskinler vd., 1994). Bu sebeple yapılacak olan deneylerde 150 μm tane boyutundaki biyokütle ile çalışılmasına karar verilmiştir.

8.2.2. pH etkisi

Biyosorpsiyon deneylerinde başlangıç pH' ının etkisi en önemli parametrelerden biridir. Tane boyutu 150 μm ' de sabit tutularak pH 1,5-6 aralığında değiştirilmiş ve biyosorpsiyon verime bakılmıştır.



Şekil 8.9. Pb (II) iyonlarının oda sıcaklığında *Paliurus spina-christi* MILL. biyokütlesi üzerine adsorpsiyonunda pH'ın etkisi (Tane boyutu= 150µm, m=2 g/L, Pb(II) derişimi=100 mg/L, t=60 dk, k.h.=500 rpm).



Şekil 8.10. Cd (II) iyonlarının oda sıcaklığında *Paliurus spina-christi* MILL. biyokütlesi üzerine adsorpsiyonunda pH'ın etkisi (Tane boyutu= 150µm, m=2g/L, Cd(II) derişimi=100 mg/L, t=60 dk, k.h.=500 rpm).

Şekil 8.9 ve Şekil 8.10' da görüleceği üzere Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının *Paliurus spina-christi* MILL. biyokütlesi tarafından biyosorpsiyonu, çözeltinin pH' ı ile doğrudan ilişkilidir. Biyokütlenin Pb(II) iyonlarını biyosorpsiyon kapasitesi pH 5,5' a kadar düzenli olarak artmış. pH 5,5-6 aralığında sabit kalmıştır.

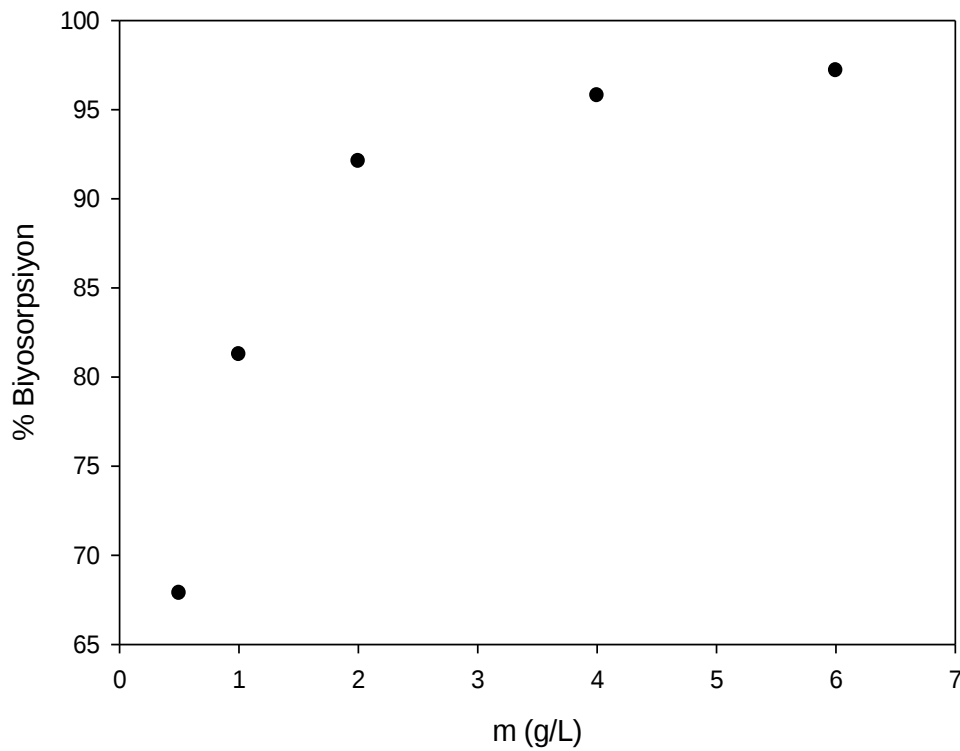
Düşük pH' larda gözlenen düşük biyosorpsiyon kapasitesi, bu pH' lar da biyosorban yüzeyinin daha çok protonlarla kaplı olması ve pozitif yüklü Pb(II) iyonlarının, adsorban yüzeyindeki fonksiyonel gruplarla etkileşmeden, protonlar tarafından itilmesi yüzünden gerçekleşir (Özcan, 2007; Qi ve Aldrch, 2008; Feng vd., 2008).

pH arttıkça adsorban yüzeyi kısmen daha negatif yüklü hale gelir (Sarı vd., 2007). Pozitif yüklü Pb(II) iyonlarının biyosorpsiyonunda pH 5-6 aralığında maksimum %92 verime ulaşılmıştır. Pb(II) iyonları için pH 5,5 optimum pH olarak kabul edilmiştir.

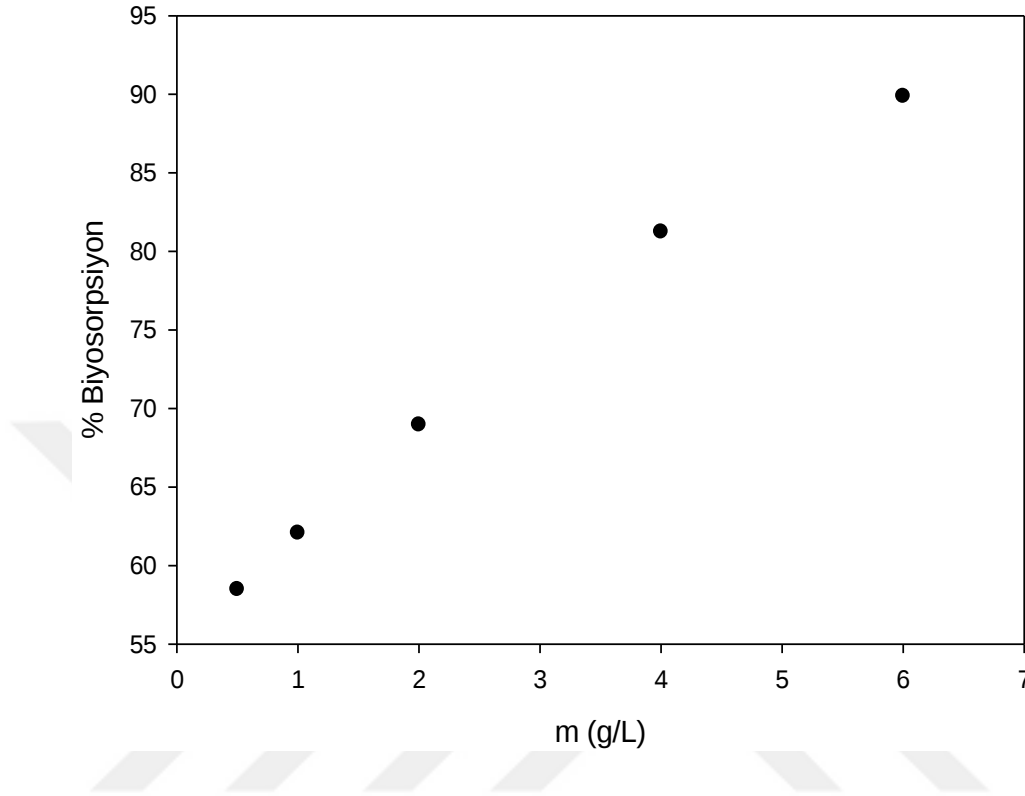
Cd(II) iyonlarının biyokütle üzerine adsorpsiyonu da pH ile Pb(II) iyonlarına benzer şekilde değişim göstermektedir. Yüzeyin protonlanmasına bağlı olarak düşük pH' larda düşük biyosorpsiyon kapasitesi gözlenirken, pH arttıkça biyosorpsiyon kapasitesi de artmış ve pH 5 civarında %68 verimle dengeye ulaşılmıştır. Cd(II) iyonları için pH 5 optimum pH olarak kabul edilmiştir.

8.2.3. Biyokütle miktarının etkisi

Biyokütle miktarı biyosorpsiyon verimini etkileyen bir diğer parametredir. pH ve tane boyutu belirlenen optimum değerlerde sabit tutularak biyokütle miktarı 0,5, 1, 2, 4, 6 g/L olarak değiştirilmiş ve bu değişimin biyosorpsiyonu nasıl etkilediği araştırılmıştır.



Şekil 8.11. *Paliurus spina-christi* MILL. üzerine Pb (II) biyosorpsiyonunda biyokütle miktarının etkisi (pH=5,5, Pb(II) derişimi=100 mg/L, t=60 dk, k.h.=500rpm, T=oda sıcaklığı).

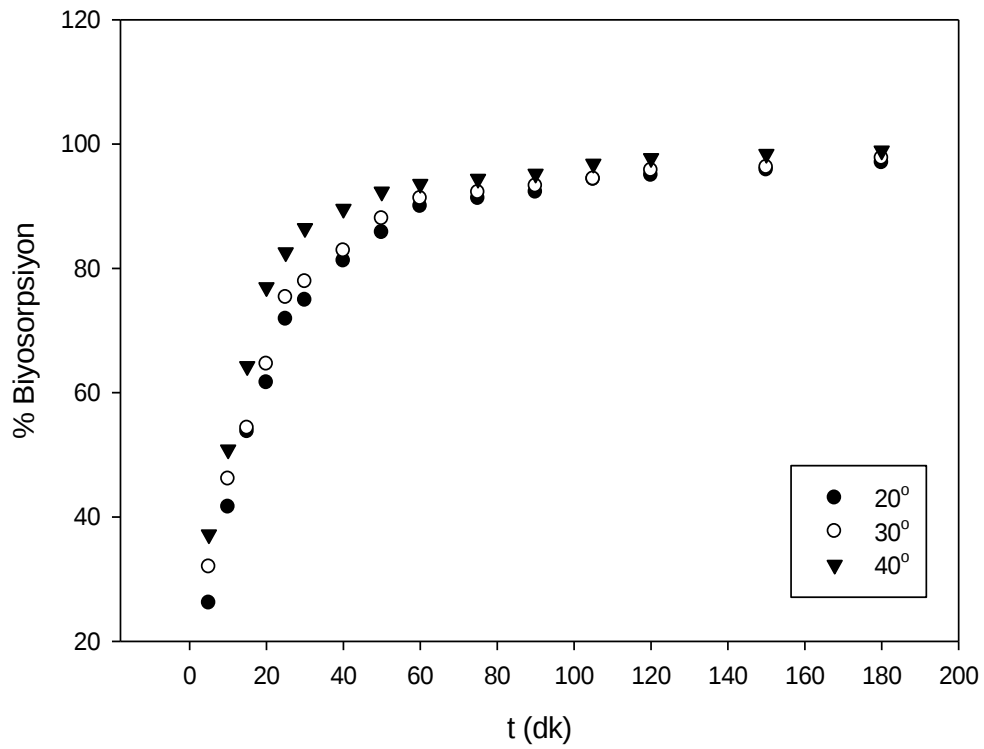


Şekil 8.12. *Paliurus spina-christi* MILL. üzerine Cd (II) biyosorpsiyonunda biyokütle miktarının etkisi (pH=5, Cd(II) derişimi=100 mg/L, t=60 dk, k.h.=500rpm, T=oda sıcaklığı).

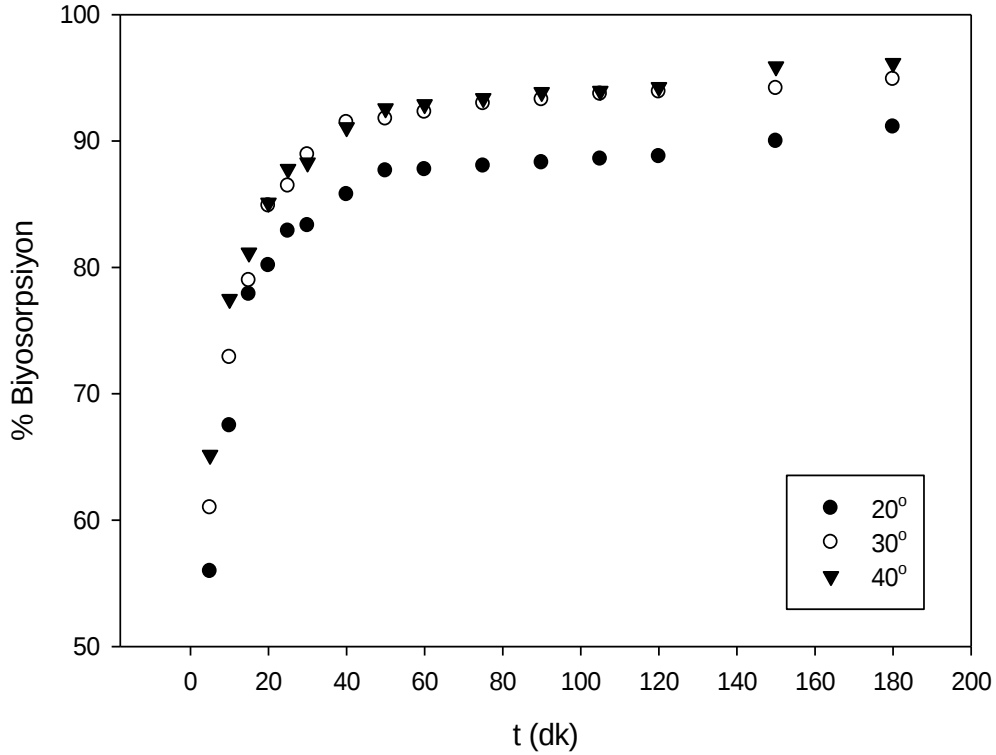
Her iki metal için de biyokütle miktarı arttıkça yüzde tutulan miktarın arttığı görülmektedir. Pb(II) iyonları için en iyi tutma verimi 2 g/L' lik biyokütle ile 45 mg/g ve %92 olarak sağlanmıştır. Biyokütle miktarını 2 g/L' den daha fazla arttırmanın biyosorpsiyon yüzdesi üzerine önemli bir etkisi olmamıştır. Bunun sebebi ilk başta biyokütle miktarı arttıkça biyokütle yüzeyindeki muhtemel bağlanma bölgelerinin artması ve daha sonra bir doygunluk noktasına ulaşılması ve bu noktadan sonra daha fazla Pb (II) biyosorpsiyonunun oluşmaması olarak açıklanabilir (Ucun vd., 2003). Ayrıca biyokütle miktarı arttıkça kısmi bir topaklanma da söz konusu olmakta ve bu da aktif bağlanma bölgelerinin sayısını düşürerek belli bir konsantrasyondan sonra % tutma miktarının hemen hemen sabit kalmasına neden olmaktadır (Sarı vd., 2007). Bu nedenle çalışmaya 2 g/L' lik biyokütle miktarı ile devam edilmesine karar verilmiştir. Cd(II) iyonları için ise en iyi tutma verimi, 6 g/L' lik biyokütle ile 14,98 mg/g ve %89,88 olarak bulunmuş olup, sonraki deneylerde Cd (II) biyosorpsiyonu için litrede 6 g biyokütle kullanılması uygun görülmüştür.

8.2.4. Temas süresi ve sıcaklığın etkisi

Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının *Paliurus spina-christi* MILL. bitkisi üzerine biyosorpsiyonunda temas süresi ve sıcaklığın etkisi araştırılmıştır. Şekil 8.13’ de görüldüğü gibi zaman 5-180 dk arasında değiştirilerek farklı sıcaklıklarda biyosorpsiyon verimi incelenmiştir.



Şekil 8.13. Pb(II) iyonlarının *Paliurus spina-christi* MILL. üzerine biyosorpsiyonunda temas süresi ve sıcaklığın etkisi (pH=5,5, Pb(II) derişimi=100 mg/L, m=2 g/L).



Şekil 8.14. Cd(II) iyonlarının *Paliurus spina-christi* MILL. üzerine biyosorpsiyonunda temas süresi ve sıcaklığın etkisi (pH=5, Cd(II) derişimi=100 mg/L, m=6 g/L).

Pb(II) için biyosorpsiyon verimi tüm sıcaklıklarda 50 dakikaya kadar artmış ve bu noktada maksimum giderim sağlanmıştır. Bu yüzden Pb(II) ile yapılan çalışmalarda temas süresi 50 dakika tutularak çalışılmaya devam edilmiştir. Cd(II) ile yapılan çalışmalarda ise biyosorpsiyon verimi 20-40 °C sıcaklık aralığında 60 dakikaya kadar artmış ve bu süreden sonra denge sağlanmıştır. Cd(II) ile yapılan ileriki çalışmalarda 60 dakika optimum temas süresi olarak kullanılmıştır

Pb(II) biyosorpsiyonunda 50 dakikalık denge temas süresinde 20 °C için biyosorpsiyon kapasitesi %86 iken, 40 °C’ de verim %92’ e yükselmiştir.

Cd(II) biyosorpsiyonunda ise 60 dakikalık denge temas süresinde 20 °C için biyosorpsiyon kapasitesi %88 olarak bulunmuş olup, 40 °C’de verim %93’ e ulaşmıştır.

Sıcaklığın artmasına bağlı olarak biyosorpsiyon veriminin arttığı gözlenmiştir. Biyosorban ve metal iyonları arasındaki etkileşimde sıcaklığın artması ile difüzyon hızının artmasını sağlamıştır (Özer vd., 2012).

Ayrıca denge süresinin kısa olması, atık sulardaki kirleticilerin fazla zaman almadan uzaklaştırılabilmesine olanak sağladığı için daha ekonomik olup istenen bir durumdur (Verma vd., 2014).

8.3. Biyosorpsiyon Denge Bulgularının Kinetik Modelle İncelenmesi

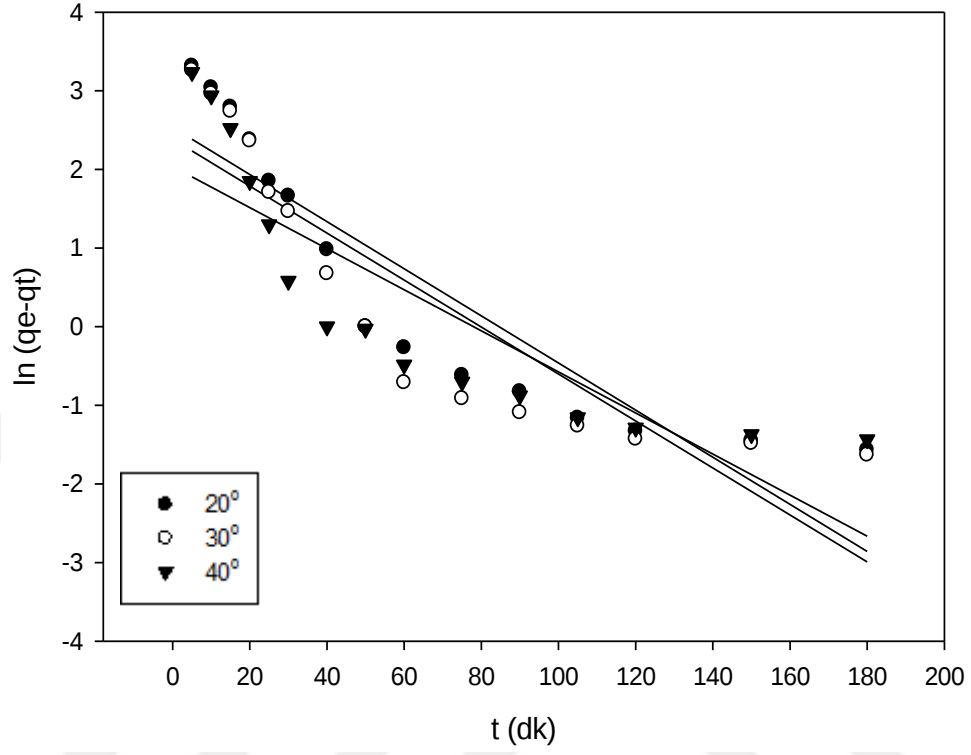
Biyosorpsiyon hızı, biyosorpsiyon prosesinde büyük bir öneme sahiptir. Yalancı-birinci dereceden ve yalancı-ikinci dereceden kinetik modelleri biyosorpsiyon kinetiğinin açıklanması için kullanılmıştır. Yalancı-birinci dereceden kinetik modele ait deneysel bulgular Çizelge 8.1 ve Çizelge 8.2’ de grafikler ise Şekil 8.15 ve Şekil 8.16’ da verilmiştir. Her bir sıcaklık için k_1 , q_e , r_1^2 değerleri hesaplanarak çizelgelerde gösterilmiştir.

Çizelge 8.1. Pb(II) için yalancı-birinci dereceden kinetik modeline ilişkin bulgular.

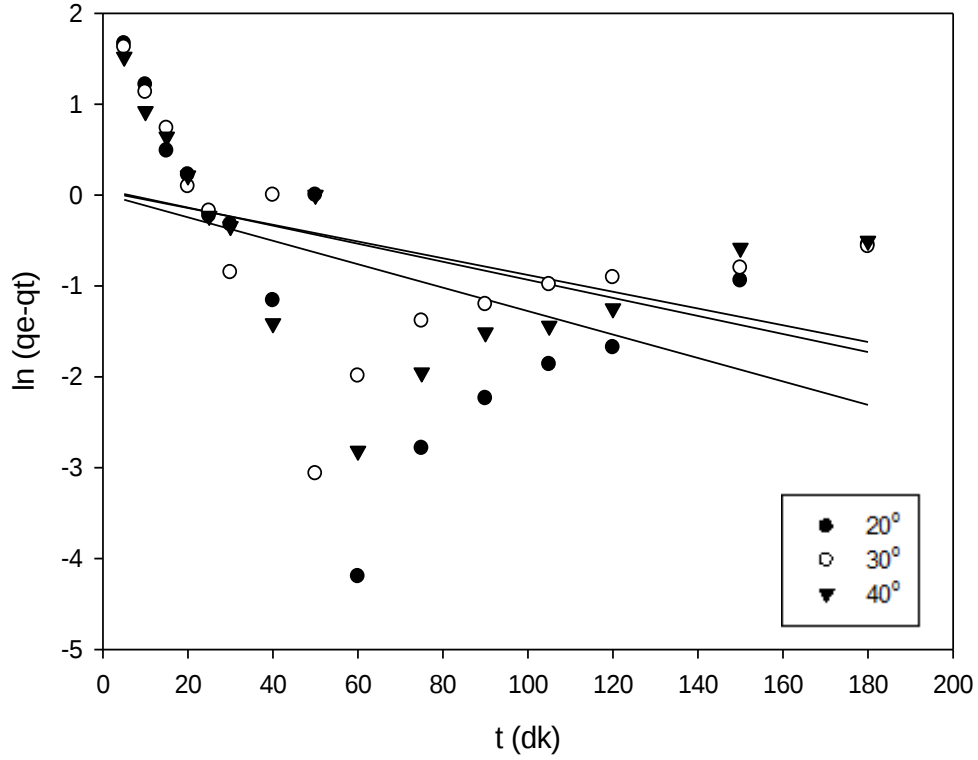
Pb(II)	k_1 (dk ⁻¹)	q_e (mg/g)	r_1^2
20°C	0,0300	12,60	0,8206
30°C	0,0299	10,87	0,7863
40°C	0,0261	7,665	0,7374

Çizelge 8.2. Cd(II) için yalancı-birinci dereceden kinetik modeline ilişkin bulgular.

Cd(II)	k_1 (dk ⁻¹)	q_e (mg/g)	r_1^2
20°C	0,0129	1,013	0,2006
30°C	0,0092	1,043	0,1718
40°C	0,0099	1,064	0,2121



Şekil 8.15. *Paliurus spina-christi* MILL. üzerine Pb(II) nin Yalancı-Birinci Dereceden Biyosorpsiyon Kinetiği.



Şekil 8.16. *Paliurus spina-christi* MILL. üzerine Cd(II) nin Yalancı-Birinci Dereceden Biyosorpsiyon Kinetiği.

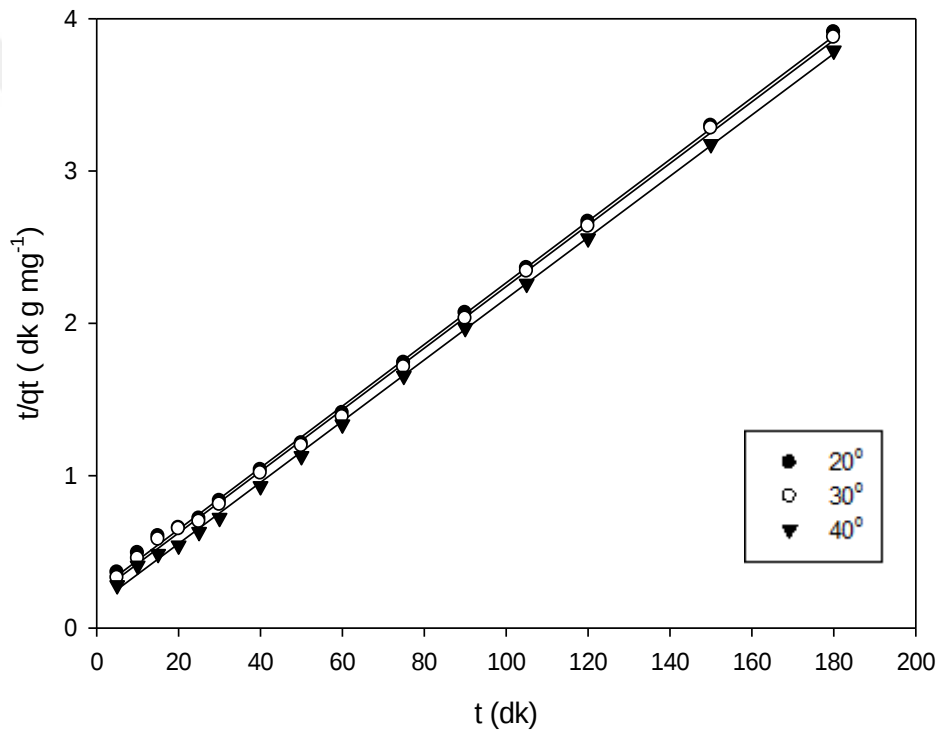
Deneysel bulgular yalancı-ikinci dereceden kinetik model için de uygulanmıştır. Elde edilen bulgular Çizelge 8.3 ve Çizelge 8.4’ de; grafikler ise Şekil 8.17 ve 8.18’ de verilmiştir.

Çizelge 8.3. Pb(II) için yalancı-ikinci dereceden kinetik modeline ilişkin bulgular.

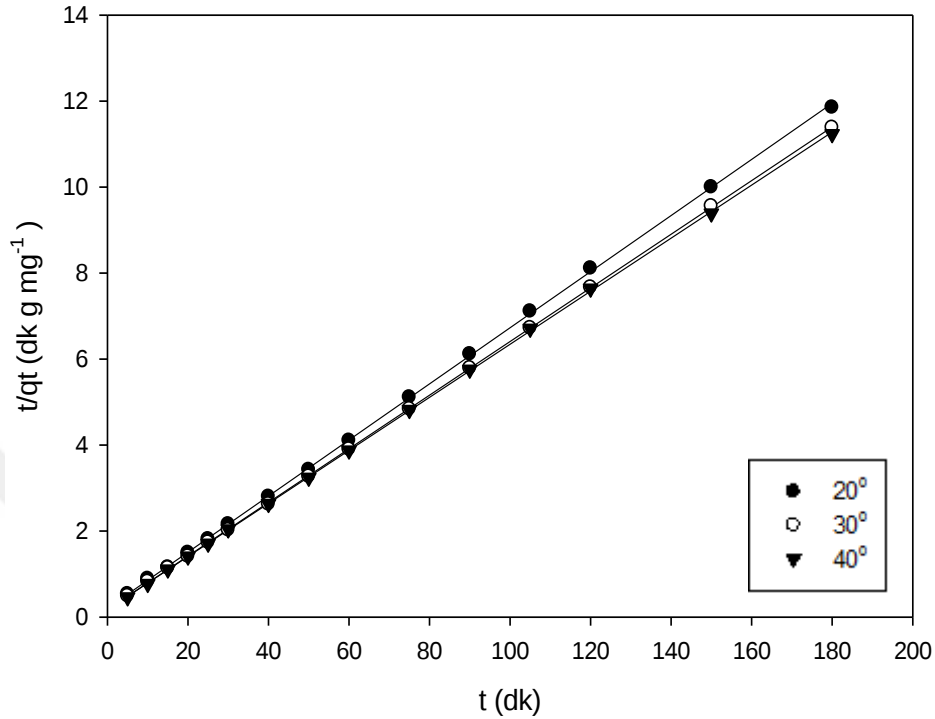
Pb(II)	k_2 (g/mg dk)	q_e (mg/g)	r_2^2
20°C	0,0017	49,42	0,9992
30°C	0,0019	49,47	0,9993
40°C	0,0027	49,74	0,9994

Çizelge 8.4. Cd(II) için yalancı-ikinci dereceden kinetik modeline ilişkin bulgular.

Cd(II)	k_2 (g/mg dk)	q_e (mg/g)	r_2^2
20°C	0,02075	15,33	0,9999
30°C	0,02152	16,03	0,9999
40°C	0,02270	16,21	0,9999



Şekil 8.17. *Paliurus spina-christi* MILL. üzerine Pb(II) nin Yalancı-İkinci Dereceden Biyosorpsiyon Kinetiği.



Şekil 8.18. *Paliurus spina-christi* MILL. üzerine Cd(II) nin Yalancı-İkinci Dereceden Biyosorpsiyon Kinetiği.

Elde edilen grafiklerin r^2 değerleri incelendiğinde *Paliurus spina-christi* MILL. biyokütlesi üzerine Pb(II) ve Cd(II) biyosorpsiyonunun yalancı-ikinci dereceden kinetik modele uyduğu belirlenmiştir.

Yalancı-ikinci dereceden hız sabiti her iki iyon için de sıcaklık arttıkça artış göstermiştir. Bu durum *Paliurus spina-christi* MILL. biyokütlesi üzerine Pb(II) ve Cd(II) biyosorpsiyonunun hız kontrollü bir süreç olduğunun bir göstergesidir (Özcan vd.,2007; Sarı vd., 2007).

8.4. Biyosorpsiyon Denge Bulgularının İzoterm Eşitlikleriyle İncelenmesi

Pb(II) ve Cd(II) iyonlarıyla, *Paliurus spina-christi* MILL. biyokütlesi arasında gerçekleşen biyosorpsiyonun mekanizmasının açıklanması için Langmuir ve Freundlich lineer izoterm model eşitlikleri kullanılmıştır.

8.4.1. Langmuir izotermi

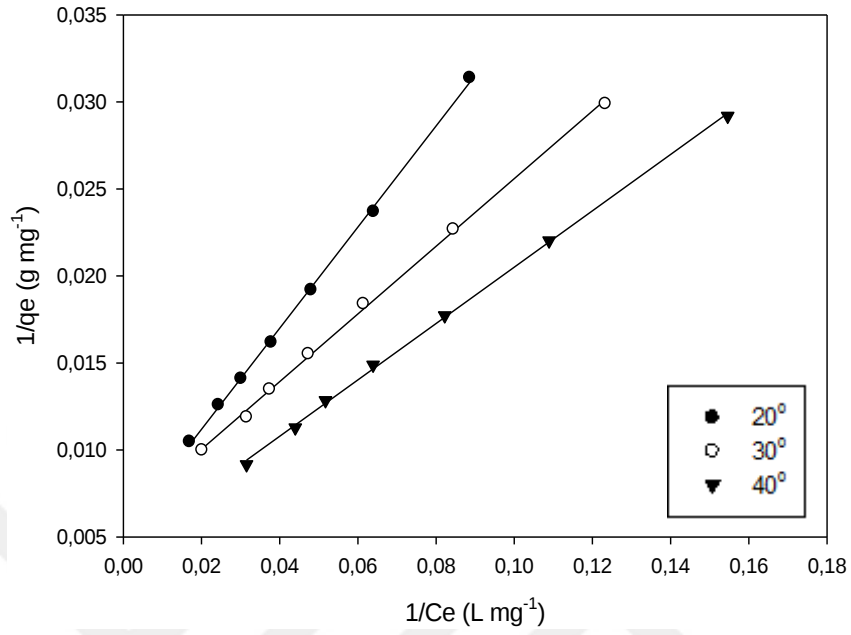
Şekil 8.19 ve Şekil 8.20’ de sırasıyla Pb(II) ve Cd(II) iyonları için Langmuir izoterm modeline ait grafikler çizdirilerek r_L^2 değeri bulunmuştur. Söz konusu grafiklerden hesaplanan K_L , R_L ve q_{max} değerleri Çizelge 8.5 ve Çizelge 8.6’ da verilmiştir.

Çizelge 8.5. Farklı sıcaklıklarda Pb(II) iyonunun *Paliurus spina-christi* MILL. üzerine biyosorpsiyonunda Langmuir izoterm sabitleri.

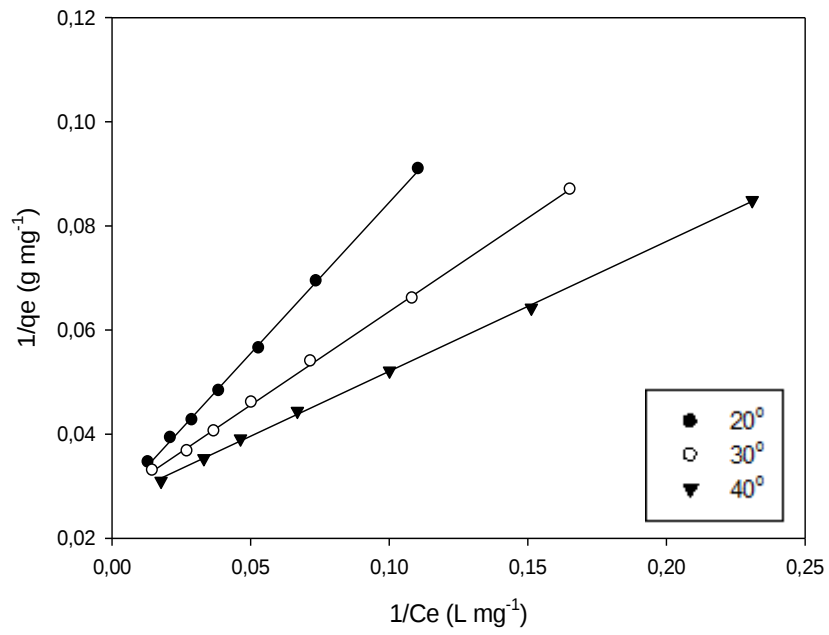
Pb(II)	K_L (L/mg)	q_{max} (mg/g)	r_L^2	R_L
20°C	0,0186	185,5	0,9992	0,1770
30°C	0,0216	216,6	0,9983	0,1563
40°C	0,0267	231,7	0,9993	0,1303

Çizelge 8.6. Farklı sıcaklıklarda Cd(II) iyonunun *Paliurus spina-christi* MILL. üzerine biyosorpsiyonunda Langmuir izoterm sabitleri.

Cd(II)	K_L (L/mg)	q_{max} (mg/g)	r_L^2	R_L
20°C	0,0437	35,83	0,9991	0,0839
30°C	0,0769	36,20	0,9994	0,0494
40°C	0,1089	36,84	0,9994	0,0354



Şekil 8.19. *Paliurus spina-christi* MILL. üzerine Pb(II) biyosorpsiyonunda Langmuir izoterm grafiği.



Şekil 8.20. *Paliurus spina-christi* MILL. üzerine Cd(II) biyosorpsiyonunda Langmuir izoterm grafiği.

8.4.2. Freundlich izotermi

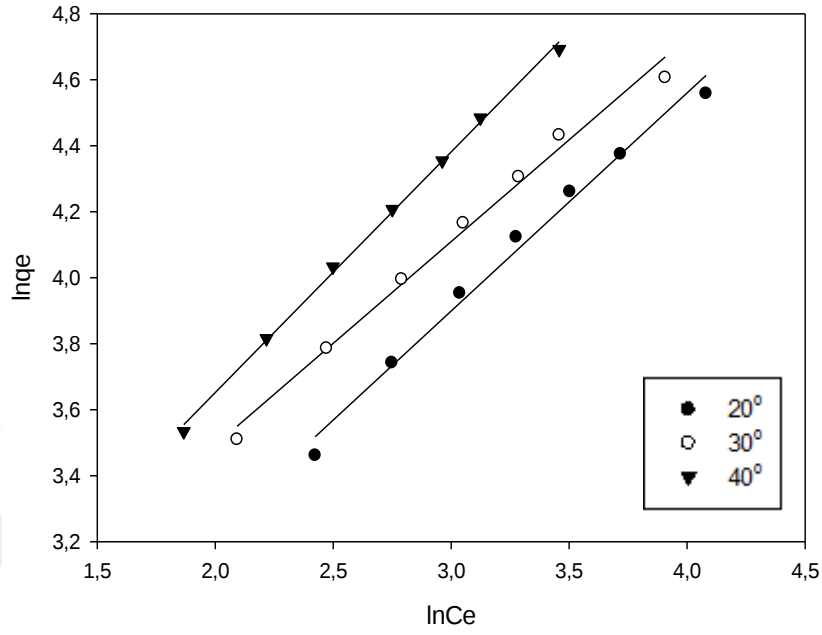
Şekil 8.21 ve Şekil 8.22’ de sırasıyla Pb(II) ve Cd(II) iyonları için Freundlich izoterm modeline ait grafikler çizdirilerek r_F^2 değeri bulunmuştur. Sözkonusu grafiklerden hesaplanan K_F ve n değerleri Çizelge 8.7 ve Çizelge 8.8’ de verilmiştir.

Çizelge 8.7. Farklı sıcaklıklarda Pb(II) iyonunun *Paliurus spina-christi* MILL. üzerine biyosorpsiyonunda Freundlich izoterm sabitleri.

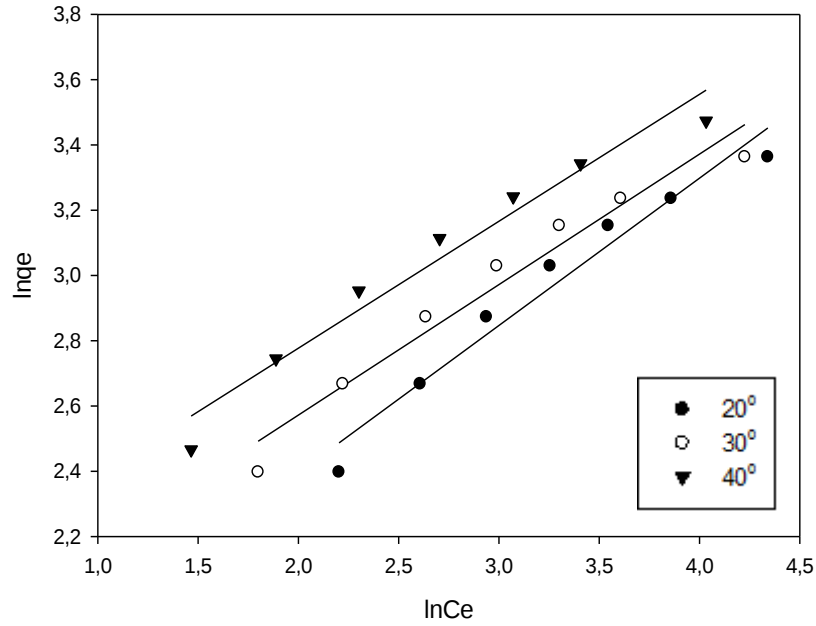
Pb(II)	K_F (L/mg)	n	r_F^2
20°C	3,798	1,513	0,9886
30°C	7,463	1,397	0,9964
40°C	8,962	1,371	0,9984

Çizelge 8.8. Farklı sıcaklıklarda Cd(II) iyonunun *Paliurus spina-christi* MILL. Üzerine biyosorpsiyonunda Freundlich izoterm sabitleri.

Cd(II)	K_F (L/mg)	n	r_F^2
20°C	4,0745	2,186	0,9738
30°C	5,8849	2,501	0,9582
40°C	7,3834	2,571	0,9606



Şekil 8.21. *Paliurus spina-christi* MILL. üzerine Pb(II) biyosorpsiyonunda Freundlich izoterm grafiği.



Şekil 8.22. *Paliurus spina-christi* MILL. üzerine Cd(II) biyosorpsiyonunda Freundlich izoterm grafiği.

Elde edilen deneysel sonuçlara dayalı olarak çizilen Langmuir ve Freundlich izotermelerinden elde edilen r^2 değerleri karşılaştırıldığında hem Pb(II) hem de Cd(II) iyonunun *Paliurus spina-christi* MILL. üzerine biyosorpsiyonunun Langmuir izotermine daha iyi uyum sağladığı gözlemlenmiştir. Bu durum *Paliurus spina-christi* MILL.. biyokütlesinin tek tabakalı homojen bir adsorpsiyon yüzeyine sahip olduğunun göstergesidir. Langmuir izoterm modelinden hesaplanan maksimum biyosorpsiyon kapasitesi (q_{max}), artan sıcaklıkla birlikte artış göstermiş ve 40 °C’ de Pb(II) ve Cd(II) iyonları için sırasıyla 231,7 mg/g ve 36,84 mg/g olarak hesaplanmıştır.

Eşitlik 4.5 ile hesaplanan R_L değerleri çizelge 8.5 ve 8.6’ da verilmiştir. R_L değerinin hem Pb(II) hem de Cd(II) biyosorpsiyonunda 0-1 arasında olması, her iki iyon için de biyosorpsiyon prosesinin kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir (Özcan vd., 2007).

Freundlich eşitliğinden hesaplanan n değeri biyosorpsiyonun yoğunluğu hakkında bilgi vermekte olup, 1-10 arasındaki n değeri, kullanılan biyokütlenin adsorpsiyon için uygun olduğunu ve biyosorpsiyonun istemli bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir (Küçükgül ve Kutlu, 2006).

Eşitlikden bulunan n değerinin ayrıca 1’ den büyük olması fiziksel adsorpsiyon olduğunun bir işaretidir (Wu, 2006).

K_F değerinin yüksek olması, adsorpsiyon hızının da yüksek olduğu bilgisini vermekte olup n değeri ne kadar yüksek ise yüzeyin o kadar heterojen olduğunu göstermektedir (Ulupınar, 2007).

9. SONUÇ VE ÖNERİLER

Kesikli sistem çalışmasında *Paliurus spina-christi* MILL. (karaçalı) ile Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının biyosorpsiyon araştırma sonuçları aşağıdaki şekilde özetlenmiştir.

- Tane boyutunun etkisini araştırmak için iki farklı tane boyutu ile çalışılmış ve küçük tane boyutuna sahip olan biyosorbanın yüzey alanının artması nedeniyle daha fazla adsorplama kapasitesine sahip olduğu belirlenmiştir.
- pH çalışmasında biyosorpsiyon veriminin pH artışına bağlı olarak önemli ölçüde arttığı, Pb(II) için pH=5,5 ve Cd(II) için pH=5 de maksimum verim sağlandığı tespit edilmiştir.
- Her iki metal için de biyokütle miktarı arttıkça yüzde tutulan miktarın arttığı gözlenmiştir. Pb(II) iyonları için en iyi tutma verimi 2 g/L' lik biyokütle ile sağlanırken Cd(II) iyonları için bu değer 6 g/L olarak bulunmuştur.
- Yapılan kinetik çalışmalar sonucunda Pb(II) ve Cd(II) biyosorpsiyonun 2. dereceden kinetik modele uygun olduğu görülmüştür.
- Biyosorpsiyon kapasitesinin Pb(II) ve Cd(II) iyonları için sıcaklık yükseldikçe artması, bu iyonların biyosorpsiyonunun endotermik bir yapıya sahip olduğunu göstermiştir.
- Biyosorpsiyon denge verilerinin, çalışılan konsantrasyon aralığında ve bütün sıcaklıklarda Langmuir izoterm modeline daha iyi uyduğu ve maksimum biyosorpsiyon kapasitesinin Pb(II) ve Cd(II) için sırasıyla 231,7 mg/g ve 36,84 mg/g olduğu belirlenmiştir.

Çalışmamızda çevre kirliliğini azaltmak için maliyeti az ve kullanılabilirliği yüksek olan kesikli yöntemle biyosorpsiyon işlemi uygulanmıştır.

Çalışmada kullanılan *Paliurus spina-christi* MILL. (karaçalı) biyokütlesinin ucuz ve bol miktarda bulunabilir olması ve gösterdiği etkin biyosorpsiyon kapasitesi ile ağır metal iyonlarının gideriminde kullanılabilecek alternatif bir biyosorban olduğu sonucuna varılmıştır.

Çalışmanın devamı için *Paliurus spina-christi* MILL. biyokütlesi ile kolon sisteminde çalışma tekrarlanarak elde edilen sonuçlar bu çalışma ile kıyaslanabileceği gibi daha farklı ağır metaller ile kesikli sistemde de çalışılabilir. Ayrıca biyokütle çeşitli şekillerde modifiye edilerek veya aktif karbon yapılarak atıksulardan ağır metal giderim kapasitesi bu çalışmada elde edilen sonuçlara göre arttırılmaya çalışılabilir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Abadin, H., Ashizawa, A., Stevens, Y.W., Lladós, F., Diamond, G., Sage, G., Citra, M., Quinones, A., Bosch, S.J. ve Swarts, S.G. (2007). Toxicological profile for lead. U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry.

Akar, T. ve Tunalı, S. (2006). Biosorption characteristics of *Aspergillus flavus* biomass for removal of Pb (II) and Cu (II) ions from an aqueous solution. *Bioresource Technology*, 97(15), 1780–1787.

Allan, R. (1997). Introduction: Mining and metals in the environment. *Journal of Geochemical Exploration*, 58: 95-100.

Açıkel, Ü. (1996). Endüstriyel Atıksulardaki Ağır Metal İyon Karışımlarının Yeşil Alglerden *C. Vulgaris*'e Adsorpsiyonun İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 73s.

Rether, A., (2002). Entwicklung und Charakterisierung wasserlöslicher Benzoylthioharnstoff funktionalisierter Polymere zur selektiven Abtrennung von Schwermetallionen aus Abwässern und Prozesslösungen. Doktora Tezi, Münih Teknik Üniversitesi, Almanya, 202s.

Alp, K. (2009). Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Ders Notları, İstanbul Teknik Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, İstanbul.

Alp, T. (2007). Ağır Metal Kirliliği İçeren Atık sularda Çeşitli Türdeki Maya ve Küf Mantarı Hücrelerinin Büyüme Kinetiğinin ve Hücrelerdeki Metal Biyobirikimi ile Biyosorpsiyonunun Karşılaştırılmalı İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas, 156s.

Alyüz, B. ve Veli, S. (2005). Low-Cost Adsorbents Used In Heavy Metal Contaminated Waste Water Treatment. *Journal of Engineering and Natural Sciences*, Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi, 3.

Aksu, Z. Sağ Y. Nourbakhsh, M. ve Kutsal, T.A. (1994). Atık sulardaki bakır (II), krom (VI) ve kurşun (II) iyonlarının çeşitli mikroorganizmalara adsorplanarak giderilmesinin karşılaştırmalı olarak incelenmesi. *Doğa Türk Mühendislik ve Çevre Bilimleri Dergisi*, 20.

Akten, M. ve Akten, S. (2008). Kentsel Atıksu Yönetimi ve Atıksuların Yeniden Kazanımında Yapay Sulak Alanların Çevresel Sürdürülebilirlik Üzerindeki Etkileri. TMMOB İnşaat Mühendisleri Odası 2. Su Politikaları Kongresi, 20-22 Mart, Ankara.

Alslaibi, T.M., Abustan, I., Ahmad, M.A. ve Foul, A.A. (2013). Cadmium removal from aqueous solution using microwaved olive stone activated carbon. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1(3), 589–599.

Argun, M.E., Durun, S., Karatas, M. ve Guru, M. (2008). Activation of pine cone using Fenton oxidation for Cd (II) and Pb(II) removal. *Bioresource Technology*, 99(18), 8691–8698.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Atalay, E. (2011). Bentonit-Magnetit Kompozitlerinin Kurşun(II) ve Bakır(II) Adsorpsiyonunda Kullanılması. Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 136s.

Atkins, P.W. (1999). Physical Chemistry. Oxford University Press, 6, 857-864.

Babarinde, N.A.A., Babalola, J.O. ve Sanni, R.A. (2006). Biosorption of lead ions from aqueous solution by maize leaf. International Journal Of Physical Sciences, 1(1), 23-26.

Baş, A.L. ve Demet, Ö. (1992). Çevresel Toksikoloji Yönünden Bazı Ağır Metaller. Çevre Dergisi, 5, 42-46.

Benefield, L.D., Judkins, J.F. ve Weand, B.L. (1982). Process Chemistry for Water and Wastewater Treatment. Englewood Cliffs, 121, 433-435.

Berkem, A.R. ve Baykut, S. (1980). Fizikokimya. İstanbul Üniversitesi Yayınları, 2735, 264-269.

Bıyık, N. (2013). Süstitüe Edilmiş Kitosanların Metal Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, 68s.

Bulut, Y. ve Tez, Z. (2007). Adsorption Studies on Ground Shells of Hazelnut and Almond. Journal of Hazardous Materials, 149(1), 35-41.

Burton, G.A. ve Pitt., R. (2001). Stormwater Effects Handbook: A Toolbox for Watershed Managers. Scientists and Engineers, New York: CRC/Lewis Publishers Chapter 2.

Bütün, M. (2006). Sulardaki Kurşun İyonunun Dolgulu Kolonda Atkestenesi İle Adsorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 129 s.

Chubar, N., Carvalho, J.R., ve Correia, M.J.N. (2004). Heavy metals biosorption on cork biomass: effect of the pre-treatment. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 238(1), 51-58.

Coelho, G.F., Gonçalves, A.C., Tarley, C.R.T., Casarin, J., Nacke, H. ve Francziskowski, M.A. (2014). Removal of metal ions Cd (II), Pb (II), and Cr (III) from water by the cashew nut shell Anacardium occidentale. Ecological Engineering, 73, 514-525.

Çevik, T., Top, S., Sekman, E., Yazıcı, R., Bilgili, M.S., Demir, A., Varan, K.G. ve Akkaya E. (2008). Nikelin bentonitle adsorpsiyonunun izoterm, kinetik ve termodinamik analizi. Fatih Üniversitesi, Çevre Sorunları Kongresi, ÇESKO.

Davis, P.H. (1967). Flora of Turkey and East Aegean Island. Edinburgh University Press, 2, Edinburgh 543 s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Dede, O.T. (2018). Atık sulardan metallerin gideriminde fındık kabuğunun adsorbent olarak kullanılması: Adsorpsiyon mekanizması ve kinetik modelleme. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 22(2), 232-242.
- Demir, E. ve Yalçın, H. (2014). Adsorbentler: sınıflandırma, özellikler, kullanım ve öngörüler. Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi, 7(2), 70-79.
- Deniz, C. (2010). Ağır Metal ve Renk İçeren Atık Suların Gideriminin Adsorpsiyon/ Biyosorpsiyon Yöntemleriyle Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas, 147s.
- Doğan, M. ve Saylak, M. (2000). Su Kimyası. Erciyes Üniversitesi Yayınları, 120, 132-150.
- Doğan, N. (2005). Ağır metal gideriminde tarımsal atık kullanımı. Yüksek lisans tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 42 s.
- Egemen, Ö. (2006). Su Kalitesi. Ege Üniversitesi, Su Ürünleri Fakültesi Yayınları, 14, 150.
- Olasheinde, E.F., Adegunloye, A.V., Adebayo, M.A. ve Oshodi, A.A. (2018). Sequestration of Aqueous Lead(II) Using Modified and Unmodified Red Onion Skin. Journal Analytical Letters, 51(17), 2710-2732.
- Erdem, E., Karapınar, N. ve Donat, R. (2004). The removal of heavy metal cations by natural zeolites. Journal of Colloid and interface Science, 280(2), 309-314.
- Erkurt, F.E. (2006). Reaktif Boyar Maddelerin Canlı Aktif Çamur Kütlesi Tarafından Adsorplanabilme Özelliklerinin İncelenmesi. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 57s.
- Esposito, A., Pagnanelli, F., Lodi, A., Solisio, C. ve Veglio, F. (2001). Biosorption of Heavy Metals by *Sphaerotilus Natans*; an Equilibrium Study at Different pH and Biomass Concentrations. Hydrometallurgy, 60(2), 129-141.
- Fawzy, M., Nasr, M., Adel, S., Nagy, H. ve Helmi, S. (2016). Environmental approach and artificial intelligence for Ni(II) and Cd(II) biosorption from aqueous solution using *Typha domingensis* biomass. Ecological Engineering, 95, 743-752.
- Feng, N., Gou, X., Liang, S., Zhu, Y. ve Liu, J. (2011). Biosorption of heavy metals from aqueous solutions by chemically modified orange peel. Journal of Hazardous Materials, 185, 49-54.
- Filiz, E. (2007). Doğal Kaynaklardan Elde Edilen Adsorbanlarla Sulardan Ağır Metal Giderimi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 139s.
- Gong, R., Ding, Y.D., Liu, H., Chen, Q. ve Liu, Z. (2005). Lead biosorption by intact and pretreated *spirulina maxima* biomass. Chemosphere, 58, 125-130.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Güler, A.Ü. (2010). Farklı Biyosorbentler Üzerine Cu(II), Ni(II) ve Metilen Mavisi Biyosorpsiyonunun Kesikli ve Sürekli Sistemlerde İncelenmesi. Doktora Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas, 326s.
- Güneren, E. (2010). Sulu çözeltideki kurşun ve bakır iyonlarının bentonit ile adsorpsiyonu. Yüksek lisans tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, 121 s.
- Gürbüz, M. G. (2006). Bakır(II) ve Nikel(II) İyonlarının Enteromorpha Prolifera'ya Biyosorpsiyonunda Denge, Kinetik Ve Termodinamik Parametrelerinin Belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin, 149s.
- Halkman, A. K., Atamer, M. ve Ertas, A. H. (2000). Endüstri ve çevre ilişkileri. Türkiye Ziraat Mühendisliği V. Teknik Kongresi, 2(38), 1029-1047.
- Hamutoğlu, R., Dinçsoy, A., Duman, D. ve Aras, S. (2012). Biyosorpsiyon, adsorpsiyon ve fitoremediasyon yöntemleri ve uygulamaları. Türk Hijyen ve Deneysel Biyoloji Dergisi, 69(4), 235-253.
- Harşıt, B. (2015). Doğu Karadeniz Bölgesi'nde Halk Arasında Tıbbi Amaçlı Kullanılan Bazı Bitkilerin Antioksidan Aktivitelerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Artvin Çoruh Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Artvin, 66s.
- Hubicki, Z. ve Kołodyńska, D. (2012). Ion exchange technologies: selective removal of heavy metal ions from waters and waste waters using ion exchange methods. Ion Exchange Technologies, 8, 193-240.
- Hussein, H., Ibrahim, S.F., Kandeel, K. ve Moawad, H. (2004). Biosorption of heavy metals from wastewater using Pseudomonas sp.. Electronic Journal of Biotechnology, 7(1), 38-46.
- Ibrahim, W.M., Hassan, A.F. ve Azab, Y.A. (2016). Biosorption of toxic heavy metals from aqueous solution by Ulva lactuca activated carbon. Egyptian Journal of Basic and Applied Sciences, 3(3), 241-249.
- Ihsanullah, Abbas, A., Al-Amer, A.M., Laoui, T., Al-Marri, M.J., Nasser, M.S., Khraisheh, M. ve Atieh, M.A (2016). Heavy metal removal from aqueous solution by advanced carbon nanotubes: Critical review of adsorption applications. Separation and Purification Technology, 157(8), 141-161.
- Inoue, K., Parajuli, D., Ghimire, K.N., Biswas, B.K., Kawakita, H., Oshima, T. ve Ohto, K. (2017). Biosorbents for removing hazardous metals and metalloids, Materials, 10(8), 857.
- İmamoğlu, M. (1996). Pirinç Kabuğundan Yapılmış Aktif Karbon Üzerinde Cu(II) ve Cd (II) İyonlarının Sulu Çözeltilerinden Adsorpsiyonla Uzaklaştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 56s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

İleri, R. ve Çakır, G. (2006). Bakır (Cu(II)) iyonlarının sıvı ortamdan biyosorpsiyonla gideriminin izoterm sabitlerinin matlap programı ile belirlenmesi, Çev-Kor Ekoloji, 15(59), 8-17.

İmdat, S.Ş. (2014). Haşhaş Kabuğunun Sitrik Asit ile Modifiye Edilerek, Yeni Adsorban Hazırlanması ve Sulu Çözeltilerden Cr (IV) İyonunun Uzaklaştırılması. Yüksek lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, 59s.

Duffus, JH. (2002). Heavy metals-a meaningless term?. Pure Applied Chemistry, 74(5), 793–807.

Jan, A.T., Azam, M., Siddiqui, K., Choi, I. ve Haq, Q.M.R. (2015). Heavy metals and human health: Mechanistic insight into toxicity and counter defense system of antioxidants. International Journal of Molecular Sciences, 16(12), 29592-29630.

Jin, Y., Teng, C., Yu, S., Song, T., Dong, L., Liang, J., Bai, X., Liu, X., Hu, X. ve Qu, J. (2018). Batch and fixed-bed biosorption of Cd(II) from aqueous solution using immobilized *Pleurotus ostreatus* spent substrate. Chemosphere, 191, 799–808.

Jin, Y., Zeng, C., Lü, Q.F. ve Yu, Y. (2019). Efficient adsorption of methylene blue and lead ions in aqueous solutions by 5-sulfosalicylic acid modified lignin. International Journal of Biological Macromolecules, 123, 50-58.

Kahvecioglu, Ö., Kartal, G., Güven, A. ve Timur S. (2004). Metallerin Çevresel Etkileri-I. Metalurji Dergisi, 136, 47-53.

Kanat, E.E. (2013). Yeni Organofilik Montmorillonitlerin Boyarmadde Uzaklaştırılmasında Kullanımı. Yüksek Lisans Tezi, Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır, 114s.

Kariuki, Z., Kiptoo, J. ve Onyancha, D. (2017). Biosorption studies of lead and copper using rogers mushroom biomass *Lepiota hystrix*. South African Journal of Chemical Engineering, 23, 62–70.

Keskinler, B., Çakıcı, A. ve Yıldız, E. (1994). Çevre Mühendisliği Temel İşlemler ve Prosesler Ders Notları. Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü, 35, 148-175.

Khound, N.J. ve Bharali, R.K. (2018). Biosorption of fluoride from aqueous medium by Indian sandalwood (*Santalum Album*) leaf powder. Journal of Environmental Chemical Engineering, 6(2), 1726–1735.

Kılıç, M. (2004). Kurşun (II) Ve Cıva (II) İyonlarının Biyokütle Üzerine Adsorpsiyonunun İncelenmesi. Doktora Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta, 156s.

Kim, N., Park, M. ve Park, D. (2015). A new efficient forest bio waste as adsorbent for removal of cationic heavy metals. Bioresource Technology, 175, 629–632.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Kumbur, H., Özsoy, H.D., Özer, Z., Demiray, H. ve Misci, O. (2005). Pamuk kozasının adsorbent olarak kullanımı ile sulu çözeltilerden Cu(II) iyonlarının gideriminin araştırılması. 6. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, 308-313.

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

Küçükgül, E.Y. ve Kutlu, S. (2006). Çinko ve Bakırın Sulu Çözeltide Aktif Karbonla Tekli Adsorpsiyonu. *Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, 8(2), 21-30.

Li, W., Zhang, L., Peng, J., Li, N., Zhang, S. ve Guo, S. (2008). Tobacco stems as a low cost adsorbent for the removal of Pb(II) from wastewater: Equilibrium and kinetic studies. *Industrial Crops and Products*, 28(3), 294–302.

Li, Z., Imaizumi, S., Katsumi, T., Inui, T., Tang, X. ve Tang, Q. (2010). Manganese removal from aqueous solution using a thermally decomposed leaf. *Journal of Hazardous Materials*, 177(1-3), 501–507.

Liu, D., Sun, D. ve Li, Y. (2010). Removal of Cu(II) and Cd(II) from aqueous solutions by polyaniline on sawdust. *Separation Science and Technology*, 46(2), 321-329.

Mansour, M.S., Ossman, M.E. ve Farag, H.A. (2011). Removal of Cd (II) ion from waste water by adsorption onto polyaniline coated on sawdust. *Desalination*, 272, 301–305.

Marques, P.A., Pinheiro, H.M., Teixeira, J.A. ve Rosa, M.F. (1999). Removal efficiency of Cu²⁺, Cd²⁺ and Pb²⁺ by waste brewery biomass: pH and cation association effects. *Desalination*, 124, 137-144.

Malkoç, E. Ocak, S. ve Tekin, D. (2000). Algler ve Biyosorpsiyon, Çevre Sorunları Araştırma Merkezi, 13.

Meena, A.K., Kadirvelu, K., Mishraa, G.K., Rajagopal, C. ve Nagar, P.N. (2008). Adsorption of Pb(II) and Cd(II) metal ions from aqueous solutions by mustard husk. *Journal of Hazardous Materials*, 150, 619-625.

Muslu (2002). Çevre Mühendisliğinde Temel İşlemler ve Temel Prosesler. Cilt II, Temel Prosesler, Su Vakfı.

Müftüoğlu, B. (2010). Kuru Aktif Çamur ve *Spirulina Platensis* Kullanılarak Cu⁺² Biyosorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 79s.

Nourbakhsh, M.N., Kiliçarslan, S.I. ve Özdağ, H. (2002). Biosorption of Cr⁶⁺, Pb²⁺ and Cu²⁺ industrial waste water on *Bacillus* sp.. *Chemical Engineering Journal*, 85, 351-355.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Ofomaja, A.E., Naidoo, E.B. ve Modise, S.J. (2009). Removal of copper (II) from aqueous solution by pine and base modified pine cone powder as biosorbent. *Journal of Hazardous Materials*, 168, 909–917.

Onur, S. (1990). Trabzon Hurması. *Derim dergisi*, Trabzon Hurması Özel Sayısı, 7(1), 4-47.

Özcan, A.S., Özcan, A., Tunalı, S., Akar, T., Kiran, I. ve Gedikbey, T. (2007). Adsorption potential of lead(II) ions from aqueous solutions onto Capsium annum seeds. *Seperation Science and Technology*, 42, 137-151.

Özer, A., Özer, D., Ekiz, H.İ., Aksu, Z., Kutsal, T. ve Çağlar, A. (1997). Demir (III) iyonlarının Schizomeris Leibleineii'ye adsorpsiyonu. *Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences*, 21, 183–188.

Özer, Ç. (2014). Yeni fonksiyonel polimerlerle Cd (II), Cu (II), Ni (II) ve Pb (II) iyonlarının adsorpsiyonunun incelenmesi. Doktora tezi, Sakarya Üniversitesi, Sakarya, 124 s.

Özer, C., Imamoglu, M., Turhan, Y. ve Boysan, F. (2012). Removal of methylene blue from aqueous solutions using phosphoric acid activated carbon produced from hazelnut husks. *Toxicological & Environmental Chemistry*, 94 (7), 1283-1293.

Özkan, G. (2009). Endüstriyel Bölge Komşuluğunda Kıyısız Kırsal Alandaki Hava Kalitesi; Muallimköy'de Partikül Maddede ve Topraktaki Ağır Metal Kirliliği. Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 78s.

Özkaya, N. (2012). Bakır(II) İyonlarının Akdeniz'de Üreyen Kahverengi Alglerden Padina Pavonia ve Dictyota Dichotoma'ya Biyosorpsiyonuna Çevresel Koşulların ve Alglerin Aljinat İçeriğinin Etkisinin Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin, 85s.

Karakaya, İ. (2008). İstanbul için Stratejik Kentsel Katı Atık Yönetimi Yaklaşımı. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 176s.

Perry, R.H. ve Green, D. (1984). *Perry's Chemical Engineer's Handbook*. McGraw-Hill, Inc., NewYork, 6, 2336.

Putra, W.P., Kamari, A., Yusoff, S.N.M., Ishak, C.F., Mohamed, A., Hashim, N. ve Md Isa, I. (2014). Biosorption of Cu(II), Pb(II) and Zn(II) Ions from Aqueous Solutions Using Selected Waste Materials: Adsorption and Characterisation Studies. *Journal of Encapsulation and Adsorption Sciences*, 4, 25-35.

Patterson, S. ve Murray, H. (1970). *Clays, Industrial Minerals and Rocks*. American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineering, 185-200.

Pavlidis, G. ve Tsihrintzis, V.A. (2018). Environmental Benefits and Control of Pollution to Surface Water and Groundwater by Agroforestry Systems: a Review. *Water Resources Management*, 32(1), 1–29.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Pulatsü, S., Topçu, A. ve Atay, D., (2014). Su Kirlenmesi ve Kontrolü (Genişletilmiş İkinci Baskı). Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayını, Ankara, 1617, 569.
- Qi, B.C. ve Aldrch, C. (2008). Biosorption of heavy metals from aqueous solutions with tobacco dust. *Bioresource Technology*, 99(13), 5595-5601.
- Rafatullah, M., Sulaiman, O., Hashim, R. ve Ahmad, A. (2010). Adsorption of Methylene Blue on Low-Cost Adsorbents: A Review. *Journal of Hazardous Materials*, 177, 70–80.
- Rahman, M.S. ve Islam, M.R. (2009). Adsorption of Cd(II) Ions from Synthetic Waste Water Using Maple Sawdust. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects*, 32(3), 222-231.
- Reddy, D.H.K., Harinath, Y., Sessaiah, K. ve Reddy, A.V.R. (2010). Biosorption of Pb(II) from aqueous solutions using chemically modified Moringa oleifera tree leaves. *Chemical Engineering Journal*, 162, 626-634.
- Richardson, J.F., Harker, H.J., ve Buckhurst, R.J. (2002). *Coulson and Richardson's Chemical Engineering Particle Technology and Separation Processes*. Butterworth-Heinemann, Oxford, 2, 1183.
- Rocha, G.C., Zai, D.A.M., Alfaya, R.V.S. ve Alfaya, A.A.S. (2009). Use of rice straw as biosorbent for removal of Cu(II), Zn(II), Cd(II) and Hg(II) ions in industrial effluents. *Journal of Hazardous Materials*, 166(1), 383–388.
- Sağ, Y., Özer, D. ve Kutsal, T. (1995). A comparative study of the biosorption of lead(II) ions to *Z. ramigera* and *R. Arrhizus*. *Process Biochemistry*, 30(2), 169-174.
- Sağlam, N. ve Cihangir, N. (1995). Ağır metallerin biyolojik süreçlerle biyosorpsiyonu çalışmaları. *Hacettepe Üniversitesi, Eğitim Fakültesi dergisi*, 11, 157–161.
- Saltabas, Ö. (1998). Ağır Metallerin Cansız Biyokütle İle Uzaklaştırılmasına Etki Eden Faktörler, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 137s.
- Sarı, A., Tüzen, M., Uluözlü, Ö.D. ve Soylak, M. (2007). Biosorption of Pb(II) and Ni(II) from aqueous solution by lichen (*Cladonia furcata*) biomass. *Biochemical Engineering Journal*, 37, 151-158.
- Saeed, A., Iqbal, M. ve Holl, W.H. (2009). Kinetics, equilibrium and mechanism of Cd²⁺ removal from aqueous solution by mungbean husk. *Journal of Hazardous Materials*. 168, 1467–1475.
- Schirarend, C. ve Olabi, M.N. (1994). Revision of the genus *Paliurus* Tourn. ex MILL.. (Rhamnaceae), *Botanische Jahrbücher für Systematik*, 116 333-359.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Sen, T.K., Afroze, S., ve Ang, H.M. (2011). Equilibrium, Kinetics and Mechanism of Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution by Adsorption onto Pine Cone Biomass of *Pinus radiata*. *Water, air and Soil Pollution*, 218, 499-515.

Serencam, H., Ozdes, D., Duran, C. ve Senturk, H.B. (2014). Assessment of kinetics, thermodynamics and equilibrium parameters of Cu(II) adsorption onto *Rosa canina* seeds. *Desalination and Water Treatment*, 52(16-18), 3226-3236.

Semerjian, L. (2010). Equilibrium and kinetics of cadmium adsorption from aqueous solutions using untreated *Pinus Halepensis* sawdust. *Journal of Hazardous Materials*, 173, 236–242.

Siegel, F.R. (2002). *Environmental geochemistry of potentially toxic metals*. Berlin Springer, New York, 218, 1-4.

Smith, J.M. (1982). *Chemical Engineering Kinetics*. McGraw Hill Book Company, 3, 676s.

Süner, Ü., Abalı, Y., Yavuz, M. ve Kurşun, D. (2006). Termik santral uçucu küllerinin Cr (VI) iyonlarının adsorpsiyonunda kullanılabilirliğinin araştırılması. *Soma Meslek Yüksek Okulu, Teknik Bilimler Dergisi*, 5(1).

Şeker, A.F. (2007). *Tekstil Endüstrisinde Kullanılan Çeşitli Boyarmaddelerin Aktif Karbon İle Gideriminin İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 90s.

Şenol, Z.M. (2008). Poliakrilamit-Bentonit/Zeolit Kompozitlerine Ti^{+} ve Ti^{3+} Adsorpsiyonunun İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas, 87s.

Tarım, E. (2011). *Kitosan ile Sulu Çözeltilerden Krom Uzaklaştırılması*. Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta, 79s.

Taşyürek, M. (2016). Sıvı-sıvı ara yüzey adsorbsiyonu ve kompleks oluşumunun gerekliliği ve yeterliliği üzerine tarama-inceleme. *Selçuk-Teknik Dergisi*, 15(2), 96-112.

T. C. Resmi Gazete. (2004). Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği. Başbakanlık Basımevi, 25687.

Tchobanoglous, G. ve Burton, F.L. (1991). *Wastewater Engineering; Treatment, Disposal and reuse*. Metcalf and Eddy, McGraw-Hill, 3(11), 756-759.

Turan, Z. (2012). *Atık Sulardan Cr^{+6} İyonunun Biyosorpsiyon Yöntemi İle Giderimi*. Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum, 107s.

Türkyılmaz, H. (2011). *Kurşun İyonlarının Kesikli Adsorpsiyon Prosesi İle Gideriminin Cevap Yüzey Yöntemiyle Optimizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta, 100s.

Ucun, H., Bayhan, Y.K., Kaya, Y., Çakıcı, A. ve Algur, O.F. (2003). Biosorption of lead (II) from aqueous solution by cone biomass of *Pinus sylvestris*. *Desalination*, 154(3), 233.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Uluçam, G. (1997). Tunca Nehrinde Kimyasal Kirliliğinin Araştırılması ve Sonuçta Ortaya Çıkacak Kimyasal Kirliliğin Giderilmesi İçin Uygulanacak Arıtma Metodunun İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Edirne, 153s.
- Uluşınar, E. (2007). Kurşunun Toprakta Adsorpsiyon Mekanizmasının Belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Karaelmas Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Zonguldak, 67s.
- Uslu, O. ve Türkman, A. (1987). Su kirliliği ve kontrolü. T.C. Başbakanlık Çevre Genel Müdürlüğü Yayınları, Eğitim Dizisi, 1, 263.
- Uzun, A., Keleş, R. ve Bal, İ. (2014). Sapanca gölü içme suyu havzasında otoyol ve demiryolundan kaynaklanan kirliliğin yağmur suyu sulak alan metoduyla giderilmesi. APJES, II (I), 09-15.
- Verma, D.K., Hasan, S.H., Ranjan, D. ve Banik, R.M. (2014). Modified biomass of *Phanerochaete chrysosporium* immobilized on luffa sponge for biosorption of hexavalent chromium. International Journal of Environmental Science and Technology, 11, 1927-1938.
- Yaramaz, Ö. (1992). Çevre ve Su Kirliliği. Ege Üniversitesi, Su Ürünleri Fakültesi Yayınları, Bornova-İzmir, 42, 1-92.
- Yıldırım, H. (2016). Tatlısu Ekosistemlerinde Ağır Metaller. Çağhan Ofset Matbaacılık, 128.
- Yıldız, K., Sipahioğlu, Ş. ve Yılmaz, M. (2000). Çevre Bilimi. Gündüz Eğitim ve Yayıncılık, 143, 106-112.
- Yıldız, N. (2004). Süperkritik akışkan ortamında adsorbantların rejenasyonu. Ankara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi Kesin Raporu, 96, 22.
- Wang, S., ve Li, H. (2007). Kinetic modelling and mechanism of dye adsorption on unburned carbon. Dyes and Pigments, 72(3), 308-314.
- World Health Organization, (WHO). (2011). Cadmium in drinking-water, 2s.
- Vijayaraghavan, K. ve Yun, Y.S. (2008). Bacterial Biosorbents and Biosorption. Biotechnology Advances, 26(3), 266-291.
- Weber, J.R. (1972). Physicochemical processes for water quality control. Wiley- Interscience, 640.
- Wu, C.H. (2007). Adsorption of Reactive Dye onto Carbon Nanotubes: Equilibrium, Kinetics and Thermodynamics. Journal of Hazardous Materials, 144(1-2), 93-100.
- Zamani, A.A., Yafian, M.R. ve Parizanganeh, A. (2012). Multivariate statistical assessment of heavy metal pollution sources of groundwater around a lead and zinc plant. Iranian Journal of Environmental Health Sciences & Engineering, 9(29), 1-10.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Zhang, J., Bi, F., Wang, Q., Wang, W., Liu, B., Lutts, S., Wei, W., Zhao, Y, Wang, G. ve Han, R. (2018). Characteristics and influencing factors of cadmium biosorption by the stem powder of the invasive plant species *Solidago canadensis*. *Ecological Engineering*, 121, 12-18



ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : KALE, Melike
Doğum tarihi ve yeri : 1989, Bilecik
e-mail : kalemelike11@gmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Yüksek lisans	DPÜ Fen Bilimleri Enst. Biyokimya	Devam ediyor
Yüksek lisans	Kastamonu Üniv. Fen Bilimleri Enst. İSG	Devam ediyor
Yüksek lisans	BŞEÜ Fen Bilimleri Enst. Kimya Müh.	2018
Lisans	DPÜ Fen Edebiyat Fak. Biyoloji	2014
Ön Lisans	KTÜ Maçka MYO Laboratuvar Tek.	2011

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2016-...	Hepşen Kimya San. Tic. Ltd. Şti	Laboratuvar Sorumlusu

Yabancı Dil

İngilizce