

**SULU ÇÖZELTİLERDEN AĞIR METALLERİN UZAKLAŞTIRILMASINDA
TAVUK TÜYÜNÜN ADSORBAN OLARAK KULLANILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Halil ÇALIŞKAN

Danışman

Prof. Dr. Meltem DİLEK

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

HAZİRAN 2023

Bu tez çalışması 21.FEN.BİL.45 numaralı proje ile BAPK tarafından desteklenmiştir.

AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SULU ÇÖZELTİLERDEN AĞIR METALLERİN
UZAKLAŞTIRILMASINDA TAVUK TÜYÜNÜN ADSORBAN
OLARAK KULLANILMASI

Halil ÇALIŞKAN

Danışman

Prof. Dr. Meltem DİLEK

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

HAZİRAN 2023

TEZ ONAY SAYFASI

Halil ÇALIŞKAN tarafından hazırlanan “Sulu Çözeltilerden Ağır Metallerin Uzaklaştırılmasında Tavuk Tüyünün Adsorban Olarak Kullanılması” adlı tez çalışması lisansüstü eğitim ve öğretim yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca 08 / 06 / 2023 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından **oy birliği** ile Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Meltem DİLEK

Başkan : Dr. Öğr. Üyesi Deniz AKIN ŞAHBAZ
Pamukkale Üniversitesi, Müh. Fakültesi

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Oğuzhan ALAGÖZ
Afyon Kocatepe Üniv., Müh. Fakültesi

Üye : Prof. Dr. Meltem DİLEK
Afyon Kocatepe Üniv., Müh. Fakültesi

Afyon Kocatepe Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun
..... /..... /..... tarih ve
..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

.....
Prof. Dr. İbrahim EROL
Enstitü Müdürü

BİLİMSEL ETİK BİLDİRİM SAYFASI
Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- Atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- Ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

08 / 06 / 2023

Halil ÇALIŞKAN

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

SULU ÇÖZELTİLERDEN AĞIR METALLERİN UZAKLAŞTIRILMASINDA TAVUK TÜYÜNÜN ADSORBAN OLARAK KULLANILMASI

Halil ÇALIŞKAN

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Meltem DİLEK

Dünyadaki sanayileşme ve kentleşmenin artmasıyla çeşitliliği ve miktarı sürekli artan evsel ve endüstriyel atıklar doğaya bırakılmaktadır. Bu atıklar su kaynaklarını kirletmekte ve onları kullanılamaz hale getirmektedir. En önemli su kirliliği nedenlerinden birisi de ağır metal içeren endüstri atık sularıdır. Ağır metallerin eser miktarları bile canlılar üzerinde toksik etkiler gösterebilmektedir. Bu kapsamda ağır metalle kirlenmiş suyun saflaştırılması için yeni bir biyokütle kaynağı olan keratin protein lifi kullanımı umut verici bir teknolojidir. Keratin, çeşitli canlı dokulara destek sağlayan son derece dayanıklı ve ağır metallere kolaylıkla bağlanabilen fonksiyonel gruplara sahip bir proteindir. Memeli kılırları ve toynakları, memeli ve sürüngen tırnakları ve boynuzları, sürüngen ve balık pulları, kuş tüyleri, kuş gagaları ve çoğu hayvanda en dıştaki deri tabakasının önemli bir bileşenidir.

Yapılan çalışma kapsamında; kümes hayvanı işleme tesislerinde bol miktarda bulunan, yüksek keratin içeriğine sahip, hayvansal atık materyali olan tavuk tüylerinin sulu çözeltilerdeki ağır metal iyonlarını adsorplama kapasitesi araştırılarak hayvansal atık ürününün bir başka çevre sorunu olan su kirliliğinin giderilmesinde kullanım performansı incelenmiştir. Sulu çözeltilerdeki Al^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , As^{3+} , Cd^{2+} ve Pb^{2+} ağır metal iyonlarının tavuk tüyü üzerindeki adsorpsiyon miktarları İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi (ICP-MS) ile analiz edilmiştir. Sodyum hidroksitle modifikasyon, pH ve temas süresi etkileri incelenerek adsorpsiyon için optimum şartlar belirlenmiştir. Tavuk tüylerinin karakterizasyonunda; fonksiyonel grup

analizi için Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR), morfolojik analizler için Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve yüzey alanı ile gözeneklilik analizleri için Brunauer-Emmett-Teller (BET) teknikleri kullanılmıştır. Adsorpsiyon işlemine ait kinetik modelin belirlenebilmesi için deneysel veriler yardımı ile yalancı birinci derece kinetik model ve yalancı ikinci derece kinetik model sabitleri ve korelasyon katsayıları incelenmiştir.

Sulu çözeltilerden Al^{3+} , As^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} ve Ni^{2+} iyonlarının adsorpsiyonu çalışmalarında, 1g/L adsorban miktarı, 22 °C sıcaklık, 300 rpm karıştırma hızı ve 24 saate kadar olan sürelerde gerçekleştirilen deneylerde sodyum hidroksitle modifiye edilmiş tavuk tüylerinde, modifiye edilmemiş tavuk tüylerine kıyasla daha yüksek adsorpsiyon kapasitelerine ulaşılmıştır. Yapılan deneylerde Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarının en iyi adsorpsiyon kapasiteleri pH 5,5'te sırasıyla 3,59, 2,20, 0,76 ve 0,91 mg/g olarak bulunmuştur. Al^{3+} ve Cr^{3+} iyonlarının en iyi adsorpsiyon kapasiteleri ise pH 4,5'te sırasıyla 1,53 ve 2,97 mg/g olarak tespit edilmiştir. Fe^{3+} ve As^{3+} iyonlarının doğal çözelti pH'ı olan 1,7'den pH 4,5 ve pH 5,5'e ayarlanmasıyla birlikte artan pH etkisiyle metal iyonlarının hidroksil iyonu olarak büyük oranda çökmesi ve çöken metal hidroksitlerin 0,2 µm'lik Selüloz Asetat (CA) filtreden geçirildikten sonra uzaklaştırılması nedeniyle bu metaller için veri elde edilememiştir. Mn^{2+} ve Ni^{2+} iyonlarının ise başlangıç konsantrasyonlarında pH 4,5 ve pH 5,5'te zamanla bir düşüş gözlemlenmemiştir.

Sonuç olarak, tavuk tüylerinin sulu çözeltilerden ağır metal iyonlarının toplu olarak uzaklaştırılmasında etkin bir adsorban olduğu ve su kaynaklarından çevresel kirleticilerin ekonomik bir şekilde uzaklaştırılmasında adsorban olarak kullanılabileceği tespit edilmiştir. Ayrıca tavuk tüylerinin sodyum hidroksitle ultrasonik ortamda modifiye edilmesiyle adsorpsiyon kapasitesinin önemli ölçüde arttırılabileceği gözlemlenmiştir.

2023, xiii + 79 sayfa

Anahtar Kelimeler: Tavuk tüyü, Ağır metal, Adsorpsiyon, Keratin, ICP-MS

ABSTRACT

M.Sc. Thesis

THE USE OF CHICKEN FEATHER AS AN ADSORBENT IN THE REMOVAL OF HEAVY METALS FROM AQUEOUS SOLUTIONS

Halil ÇALIŞKAN

Afyon Kocatepe University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Department of Chemical Engineering

Supervisor: Prof. Meltem DİLEK

With the increase in industrialization and urbanization in the world, domestic and industrial wastes, the variety and amount of which are constantly increasing, are left to nature. These wastes pollute water resources and render them unusable. One of the most important causes of water pollution is industrial wastewater containing heavy metals. Even trace amounts of heavy metals can have toxic effects on living things. In this context, the use of keratin protein fiber, a new biomass source, is a promising technology for the purification of water contaminated with heavy metals. Keratin is a protein with functional groups that are extremely durable and can easily bind to heavy metals, providing support to various living tissues. It is an important component of mammalian hair and hooves, mammalian and reptilian claws and horns, reptile and fish scales, bird feathers, bird beaks, and the outermost layer of skin in most animals.

Within the scope of the study; The use performance of animal waste product in eliminating water pollution, another environmental problem, was investigated by investigating the heavy metal ions adsorbing capacity of chicken feathers, which is an animal waste material with high keratin content, which is abundant in poultry processing plants. Adsorption amounts of heavy metal ions Al^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , As^{3+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} in aqueous solutions on chicken feathers were analyzed by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS). Optimum conditions for adsorption were determined by examining the effects of sodium hydroxide modification, pH and contact time. In the characterization of chicken feathers; Fourier

Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) was used for functional group analysis, Scanning Electron Microscopy (SEM) for morphological analysis, and Brunauer-Emmett-Teller (BET) techniques for surface area and porosity analysis. In order to determine the kinetic model of the adsorption process, the pseudo-first-order kinetic model and pseudo-second-order kinetic model constants and correlation coefficients were examined with the help of experimental data.

In the adsorption studies of Al^{3+} , As^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} and Ni^{2+} ions from aqueous solutions, 1g/L adsorbent amount, 22 °C temperature, 300 rpm stirring speed and up to 24 hours were mixed with sodium hydroxide in experiments. Higher adsorption capacities were achieved in modified chicken feathers compared to unmodified chicken feathers. In the experiments, the best adsorption capacities of Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} and Cd^{2+} ions were found as 3,59, 2,20, 0,76 and 0,91 mg/g at pH 5,5, respectively. The best adsorption capacities of Al^{3+} and Cr^{3+} ions were found to be 1,53 and 2,97 mg/g, respectively, at pH 4,5. With the adjustment of Fe^{3+} and As^{3+} ions from the natural solution pH of 1,7 to pH 4,5 and pH 5,5, the metal ions precipitate to a large extent as hydroxyl ions with the increasing pH effect and the precipitated metal hydroxides are formed in 0,2 μm Cellulose. Data for these metals could not be obtained because acetate (CA) was removed after filtration. On the other hand, no decrease was observed in the initial concentrations of Mn^{2+} and Ni^{2+} ions at pH 4,5 and pH 5,5 over time.

As a result, it has been determined that chicken feathers are an effective adsorbent in the bulk removal of heavy metal ions from aqueous solutions and can be used as an adsorbent in the economical removal of environmental pollutants from water sources. In addition, it has been observed that the adsorption capacity can be increased significantly by modifying chicken feathers with sodium hydroxide in an ultrasonic environment.

2023, xiii + 79 pages

Keywords: Chicken feather, Heavy metal, Adsorption, Keratin, ICP-MS

TEŞEKKÜR

Bu araştırmanın konusu, deneysel çalışmaların yönlendirilmesi, sonuçların değerlendirilmesi ve yazımı aşamasında yapmış olduğu büyük katkılarından dolayı tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Meltem DİLEK'e, araştırma ve yazım süresince yardımlarını esirgemeyen Sayın Dr. Öğr. Üyesi Oğuzhan ALAGÖZ'e her konuda öneri ve eleştirileriyle yardımlarını gördüğüm hocalarıma ve arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen kıymetli anneme ve babama, çalışmalarım esnasında her zaman yanımda olan kıymetli eşim Demet ÇALIŞKAN'a ve biricik kızlarım Defne ÇALIŞKAN ve Hande ÇALIŞKAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarında verdiği destekler ve katkılardan dolayı Emine ÖZTÜRK, Resul GÖNÜL, Burcu CAN, Vesile SARIKÜRKÇÜ ve Bilal ARNAZ'a teşekkür ederim.

Bu tez çalışmasına 21.FEN.BİL.45 no'lu proje ile destek verdiği için Afyon Kocatepe Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne teşekkür ederim.

Halil ÇALIŞKAN
Afyonkarahisar 2023

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER DİZİNİ.....	vi
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR BİLGİLERİ	4
2.1 Su Kirliliği	4
2.2 Su Kirleticileri.....	4
2.3 Suda Ağır Metal Kirliliği.....	4
2.4 Ağır Metallerin Özellikleri ve Etkileri.....	6
2.4.1 Alüminyum	6
2.4.2 Arsenik	7
2.4.3 Bakır.....	8
2.4.4 Çinko	9
2.4.5 Demir	10
2.4.6 Kadmiyum.....	10
2.4.7 Krom	11
2.4.8 Kurşun.....	12
2.4.9 Mangan.....	12
2.4.10 Nikel.....	13
2.5 Ağır Metal Giderme Yöntemleri.....	13
2.5.1 Kimyasal Çökeltme.....	14
2.5.2 Elektrokoagülasyon.....	15
2.5.3 Ultrafiltrasyon	15
2.5.4 Ters Ozmoz	15
2.5.5 Solvent Ekstraksiyonu.....	16
2.5.6 İyon Değişimi.....	16
2.5.7 Koagülasyon ve Flokülasyon	16
2.5.8 Elektrokimyasal	17

2.5.9 Adsorpsiyon	17
2.5.9.1 Fiziksel Adsorpsiyon	18
2.5.9.2 Kimyasal Adsorpsiyon	19
2.5.9.3 İyonik Adsorpsiyon	19
2.5.9.4 Biyolojik Adsorpsiyon (Biyosorpsiyon)	19
2.6 Ağır Metal Adsorpsiyonu için Adsorban Tipleri	20
2.6.1 Ağır Metal Adsorpsiyonunda Kullanılan Bazı Doğal Adsorbanlar	20
2.6.1.1 Kitosan.....	20
2.6.1.2 Zeolitler	21
2.6.1.3 Kıl.....	22
2.6.1.4 Tarımsal Atıklar	22
2.6.2 Biyosorbentler (Biyolojik Adsorbanlar)	22
2.7 Keratin Yapısı.....	23
2.8 Tavuk Tüyünün Yapısı	25
2.9 Yüzey Alanı	26
2.10 Gözeneklilik (Porozite).....	27
2.11 Adsorpsiyon Kinetiği.....	27
2.11.1 Yalancı Birinci Derece Kinetik Modeli	27
2.11.2 Yalancı İkinci Derece Kinetik Modeli	28
2.12 Literatür Taraması.....	29
3. MATERYAL ve METOT	33
3.1 Materyal	33
3.1.1 Kullanılan Cihazlar ve Ekipmanlar	33
3.1.1.1 İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometresi (ICP-MS).....	33
3.1.1.2 0,2 µm CA (selüloz asetat) Filtre	34
3.1.1.3 Otomatik Pipet.....	34
3.1.2 Deneylerde Kullanılan Kimyasallar	34
3.2 Metot.....	35
3.2.1 Tavuk Tüyü Ön İşlem Aşaması	35
3.2.2 Tavuk Tüyünün NaOH ile Modifikasyonu	37
3.2.3 Ağır Metal Çözeltilerinin Hazırlanması.....	37
3.2.4 Adsorpsiyon Deneyleri	38
3.2.5 ICP-MS Analizleri ve Hesaplamalar.....	39
3.2.6 Karakterizasyon Çalışmaları	40

3.2.6.1 SEM-EDS (Taramalı Elektron Mikroskobu) Analizi.....	40
3.2.6.2 FT-IR Analizi	41
3.2.6.3 BET (Brunauer-Emmet-Teller) Analizi	42
4. BULGULAR	43
4.1 TT ve NaOH-TT'nin Karakterizasyonu	43
4.1.1 TT ve NaOH-TT'nin SEM-EDS Analizi	43
4.1.2 TT ve NaOH-TT'nin FT-IR Analizi	46
4.1.3 TT ve NaOH-TT'nin BET Analizi.....	48
4.2 Adsorpsiyon Deneyleri Bulguları	48
4.2.1 TT ve NaOH-TT'nin pH 1,7'de Sulu Çözeltilerden Ağır Metal Adsorpsiyonu	48
4.2.2 pH 4,5'te TT Kullanılarak Sulu Çözeltilerden Ağır Metal Adsorpsiyonu...	49
4.2.3 pH 4,5'te NaOH-TT Kullanılarak Sulu Çözeltilerden Ağır Metal Adsorpsiyonu	52
4.2.4 pH 5,5'te TT Kullanılarak Sulu Çözeltilerden Ağır Metal Adsorpsiyonu...	55
4.2.5 pH 5,5'te NaOH-TT Kullanılarak Sulu Çözeltilerden Ağır Metal Adsorpsiyonu	58
4.2.6 Ağır Metallerin Adsorpsiyon Kapasitelerinin Karşılaştırılması	61
4.3 Kinetik Modelleme	62
4.3.1 Yalancı Birinci Derece Kinetik Model	63
4.3.2 Yalancı İkinci Derece Kinetik Model	65
5. TARTIŞMA ve SONUÇ	67
6. KAYNAKLAR.....	71
ÖZGEÇMİŞ.....	79

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

mg	Miligram
µg	Mikrogram
g	Gram
µm	Mikrometre
nm	Nanometre
mL	Mililitre
µL	Mikrolitre
ppm	Milyonda bir birim
kHz	Kilohertz
%	Yüzde
°C	Santigrat derece (Celcius)
K	Kelvin
T	Sıcaklık
dk	Dakika
sa	Saat
t	Zaman
rpm	Dakikadaki devir sayısı
akb	Atomik kütle birimi
%Ads	Adsorpsiyon yüzdesi
C _o	Başlangıç durumunda adsorbat konsantrasyonu
C _e	Denge durumunda adsorbat konsantrasyonu
V	Adsorban ile temastaki çözelti hacmi
W	Adsorban miktarı
q _e	Adsorpsiyon kapasitesi

Kısaltmalar

ATP	Adenozin trifosfat
Al(NO ₃) ₃	Alüminyum nitrat
As ₂ O ₃	Arsenik(III) oksit
(CH ₃) ₂ CO	Aseton
BET	Brunauer–Emmett–Teller
Fe(NO ₃) ₃	Demir(III) nitrat
DNA	Deoksiribo nükleik asit
EDS	Enerji Dağıtıcı X-ışını Spektroskopisi
EDTA	Etilendiamin tetraasetik asit
FT-IR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
H ₂ O ₂	Hidrojen peroksit
ICP-MS	İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi
Cr(NO ₃) ₃	Krom(III) nitrat
Pb(NO ₃) ₂	Kurşun(II) nitrat
Mn(NO ₃) ₂	Mangan(II) nitrat
NaOH-TT	NaOH ile modifiye edilmiş tavuk tüyleri
Ni(NO ₃) ₂	Nikel(II) nitrat
HNO ₃	Nitrik asit

Kısaltmalar (Devam)

PVC	Polivinil klorür
KBr	Potasyum bromür
CA	Selüloz asetat
C ₆ H ₈ O ₇	Sitrik asit
NaOH	Sodyum hidroksit
SEM	Taramalı Elektron Mikroskopisi
TT	Tavuk tüyleri
TUAM	Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi
TÜİK	Türkiye İstatistik Kurumu



ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1 Kitosan adsorbanının rejenerasyon prosedürünün şematik gösterimi (Vakili vd. 2019).....	21
Şekil 2.2 Zeolitin yapısı (İnt.Kyn.10).	21
Şekil 2.3 Amino asit yapısı.	23
Şekil 2.4 a) Polipeptit zincirinin üç boyutlu yapısı ve α -sarmal b) Polipeptit zincirinin üç boyutlu yapısı ve kıvrımlı β -tabakası (Wang vd. 2016).	24
Şekil 2.5 Keratinde moleküller arası bağların şematik görüntüsü (Shavandi 2017).	25
Şekil 2.6 Tavuk tüyünün yapısı (İnt.Kyn.11).....	26
Şekil 3.1 a) Ön işlem öncesindeki tavuk tüyleri b) Safsızlık ve kirlerden arındırma işlemi c) Safsızlık ve kirlerden arındırılmış tavuk tüyleri d) Sıvı nitrojen ilavesi e) Blender ile parçalama işlemi.....	36
Şekil 3.2 Tavuk tüyü lifleri.	36
Şekil 3.3 Ultrasonik su banyosunda bekletilen tavuk tüyleri.	37
Şekil 3.4 Adsorpsiyon deneyleri için hazırlanmış numuneler.....	38
Şekil 3.5 a) Orbital çalkalayıcıda karıştırma işlemi b) Filtreleme işlemi c) ICP-MS cihazında analiz işlemi.	39
Şekil 3.6 SEM-EDS cihazı.	41
Şekil 3.7 FT-IR cihazı.	41
Şekil 3.8 BET cihazı.....	42
Şekil 4.1 a) TT 20 μ m SEM görüntüsü b) TT 10 μ m SEM görüntüsü c) TT 2 μ m SEM görüntüsü.	43
Şekil 4.2 a) NaOH-TT 20 μ m SEM görüntüsü b) NaOH-TT 10 μ m SEM görüntüsü c) NaOH-TT 2 μ m SEM görüntüsü.....	44
Şekil 4.3 TT'nin EDS analizi.	45
Şekil 4.4 NaOH-TT'nin EDS analizi.	46
Şekil 4.5 TT'nin FT-IR spektrumu.	47
Şekil 4.6 NaOH-TT'nin FT-IR spektrumu.....	47
Şekil 4.7 pH 4,5'te TT ağır metal % adsorpsiyon verimi grafiği.....	51
Şekil 4.8 pH 4,5'te TT ağır metal adsorpsiyon kapasitesi grafiği.....	52
Şekil 4.9 pH 4,5'te NaOH-TT ağır metal % adsorpsiyon verimi.....	54
Şekil 4.10 pH 4,5'te NaOH-TT ağır metal adsorpsiyon kapasitesi.....	55
Şekil 4.11 pH 5,5'te TT ağır metal % adsorpsiyon verimi.	57
Şekil 4.12 pH 5,5'te TT ağır metal adsorpsiyon kapasitesi.	58

Şekil 4.13 pH 5,5'te NaOH-TT ağır metal % adsorpsiyon verimi.....	60
Şekil 4.14 pH 5,5'te NaOH-TT ağır metal adsorpsiyon kapasitesi.....	61
Şekil 4.15 Ağır metallerin adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması.....	62
Şekil 4.16 pH 4,5 değerinde NaOH-TT adsorbanının kullanıldığı deneylerde Al^{3+} ve Cr^{3+} iyonlarıyla elde edilen yalancı birinci derece kinetik model grafiği.	63
Şekil 4.17 pH 5,5 değerinde NaOH-TT adsorbanının kullanıldığı deneylerde Cu^{2+} ve Pb^{2+} iyonlarıyla elde edilen yalancı birinci derece kinetik model grafiği.	64
Şekil 4.18 pH 4,5 değerinde NaOH-TT adsorbanının kullanıldığı deneylerde Al^{3+} ve Cr^{3+} iyonlarıyla elde edilen yalancı ikinci derece kinetik model grafiği.....	65
Şekil 4.19 pH 5,5 değerinde NaOH-TT adsorbanının kullanıldığı deneylerde Cu^{2+} ve Pb^{2+} iyonlarıyla elde edilen yalancı ikinci derece kinetik model grafiği.	66



ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 2.1 Endüstriyel faaliyetler sonrasında açığa çıkan ağır metaller (Kahvecioğlu vd. 2003).....	5
Çizelge 2.2 İçme suyunda bazı ağır metallerin kabul edilebilir sınır değerleri (İnt.Kyn.4, İnt.Kyn.5).	6
Çizelge 3.1 Deneysel çalışmalarda kullanılan cihazlar.	33
Çizelge 3.2 Deneysel çalışmalarda kullanılan ağır metal standart çözeltileri.	35
Çizelge 4.1 TT ve NaOH-TT'nin yüzey alanı ve gözeneklilik verileri.....	48
Çizelge 4.2 pH 4,5'te TT ağır metal adsorpsiyon sonuçları.....	50
Çizelge 4.3 pH 4,5'te NaOH-TT ağır metal adsorpsiyon sonuçları.....	53
Çizelge 4.4 pH 5,5'te TT ağır metal adsorpsiyon sonuçları.....	56
Çizelge 4.5 pH 5,5'te NaOH-TT ağır metal adsorpsiyon sonuçları.....	59
Çizelge 4.6 Yalancı birinci derece kinetik model için bulunan sabitler.....	64
Çizelge 4.7 Yalancı ikinci derece kinetik model için bulunan sabitler.	66

1. GİRİŞ

Su, tüm yaşam formlarının hayatta kalması, gıda üretimi, ekonomik kalkınma ve insan refahı için gerekli bir doğal kaynaktır. Su, dünya yüzeyinin yaklaşık %71'ini kaplar. Dünya suyunun %97'si okyanuslarda bulunur (içmek, mahsul yetiştirmek ve soğutma dışındaki çoğu endüstriyel kullanım için fazla tuzludur). Yeryüzündeki suyun %3'ü tatlı su kaynakları olmasına rağmen bunların yalnızca %0,5'i kullanılabilir durumdadır. Geri kalan kısmı yüksek dağ ve kutuplardaki buzullarda, atmosferde ve toprakta hapsedilmiş durumda ya da çoğu kez kirli olup uygun maliyetle çıkarılamayacak kadar dünya yüzeyinin altında yer almaktadır (İnt.Kyn.1).

Yirmi birinci yüzyılda güvenlik veya kirlilik açısından önemli konulardan biri su miktarı ve kalitesidir (Duran vd. 2017). Madencilik, metal kaplama, gübreleme, deri, pil, tarım ilacı ve kâğıt gibi endüstrilerin hızlı gelişimi, başta gelişmekte olan ülkeler olmak üzere tüm ülkelerde ağır metallerle kirlenmiş suların artış göstermesine neden olmuştur. (Ahluwalia ve Goyal 2007). Sudaki yüksek dozlarda ağır metaller, yalnızca zehirli olmakla kalmayıp aynı zamanda güçlü biyobirikim ve biyobüyütme etkilerine de sahip oldukları için insanlar da dahil olmak üzere canlı organizmalar için ciddi sağlık riskleri oluşturmaktadır (Li vd. 2013).

Yoğunluğu 5 g/cm^3 'ten daha büyük olan metaller ağır metal olarak kabul edilirler. Alüminyum $2,75 \text{ g/cm}^3$ yoğunluğa sahip olmasına rağmen diğer ağır metallere benzer zararlı etkiler gösterdiği için ağır metal olarak kabul edilir (Petrucchi ve Harwood 1993). Alüminyum, krom, mangan, demir, nikel, bakır, çinko, arsenik, kadmiyum ve kurşun dahil altmıştan fazla element ağır metal sınıfında yer almaktadır. Ağır metaller yeryüzünde çoğunlukla karbonat, silikat, sülfür ve oksit halinde bulunurlar. Su kaynaklarındaki ağır metal kirliliği iki şekilde oluşur. Birincisi asit yağmurlarının etkisiyle topraktaki ağır metallerin çözünmesi ikincisi ise endüstriyel faaliyetler sonucunda açığa çıkan atıklardır (Arslan 2018).

Kişi başına düşen yıllık su miktarına bakıldığında ülkemizin su zengini bir ülke olmadığı görülmektedir. DSI'nin yapmış olduğu su potansiyeli hesaplarına göre

Türkiye'nin su potansiyeli kişi başına yıllık 1 652 m³'tür. Türkiye nüfusunun 2030 yılında 100 milyona ulaşacağı öngörülmekte ve bunun sonucunda su potansiyelinin kişi başına yıllık 1 120 m³'e düşmesi beklenmektedir. Bu öngörü Türkiye'nin önümüzdeki yıllarda su sıkıntısı yaşayan ülkeler arasında yer alacağını göstermektedir. Bu durumun değişmesi için su kaynakları çok daha etkin kullanılmalı ve su kirliliğini gidermeyi hedefleyen politikalar izlenmelidir (Kunt vd. 2020).

Günümüzde, atık sudaki ağır metal iyonlarını arıtmak için nanofiltrasyon, oksidasyon, membran filtrasyonu, yüzdürme, iyon değişimi, flokülasyon, elektrokimyasal arıtma ve çökeltme gibi birçok teknoloji uygulanmaktadır (Bolisetty vd. 2019). Bununla birlikte, bu yöntemlerin yüksek maliyet, düşük verimlilik ve ikincil kirlilik gibi dezavantajları pratikte uygulamalarını sınırlandırmaktadır.

Adsorpsiyon, çözünmüş maddenin herhangi bir ortamda katı bir yüzeye fiziksel, kimyasal veya iyonik kuvvetlerle tutunması olayına denir. Düşük maliyetli ve çevre dostu olması geniş malzeme seçimi ve yeniden kullanılabilirlik gibi nedenlerden ötürü diğer yöntemlere kıyasla adsorpsiyon yöntemi yaygın olarak kullanılmakla birlikte aynı zamanda atık su arıtma araştırmalarında da önemli bir yere sahiptir (Zhang vd. 2021). Bu kapsamda su kirliliğinin giderilmesinde düşük maliyetli ve etkin adsorbanların seçimi oldukça önemlidir.

Küresel olarak, kümes hayvanı endüstrisi yılda yaklaşık kırk milyon ton tavuk tüyü üretir (Tesfaye vd. 2017). Tüylerin olgun tavukların (yaklaşık 2,5 kg) toplam ağırlığının %5-10' unu temsil ettiği düşünülürse (Kock 2006), endüstrinin yan ürün olarak çok fazla tüy ürettiği açıktır. TÜİK verilerine göre Türkiye'de 2022 yılında 1 347 727 000 adet tavuk kesimi yapılmıştır. Bir tavuktaki tüy oranının %5 olduğu kabul edilirse 2022 yılında yaklaşık 168 500 ton tavuk tüyü kümes hayvancılığının atığı olarak açığa çıkmıştır (İnt.Kyn.2). Tavuk tüyleri yaklaşık olarak %91 protein (keratin), %1 lipit ve %8 su içeriğine sahiptir (Cesur 2010). Keratin, ağır metal iyonlarıyla bağ oluşturabilen karboksilik (–COOH), hidroksil (–OH), amino (–NH₂) ve tiyol (–SH) grupları içerir (Chakraborty vd. 2020). Bu tüylerin çok az bir kısmı inşaat malzemesi, emici ve plastik malzemelerde, hidrojen depolamada, biyogaz üretimi gibi alanlarda değerlendirilirken

geri kalan büyük çoğunluk ise düşük kaliteli hayvan yemi yapımında kullanılmakta veya çöpe atılarak çevre kirliliğine neden olmaktadır. Yıllık açığa çıkan tavuk tüyü miktarı göz önüne alındığında, %91 gibi yüksek keratin içeriğine sahip değerli bir organik materyal olan bu yan ürünün, atık olmaktan kurtarılıp adsorban olarak kullanılması su kirliliğinin önlenmesine katkı sağlayacaktır.

Bu tez çalışmasının amacı, ülkemizde çok miktarda bulunan hayvansal atık ürünü olan tavuk tüyünün, sulu çözeltilerden alüminyum, krom, mangan, demir, nikel, bakır, çinko, arsenik, kadmiyum ve kurşun gideriminde adsorpsiyon özelliklerinin belirlenmesidir. Bu çalışmada her biri canlılar için oldukça tehlike arz eden on farklı elementin incelenmesiyle kapsamlı bir karşılaştırma imkânı sağlanmış olup bu sayede tavuk tüyünün sulardaki farklı ağır metal iyonlarını adsorpsiyon yetenekleri kıyaslanmıştır. Bu amaçla öncelikle tavuk tüyünün kimyasal ve yüzey özellikleri belirlenip karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Sonrasında ise sodyum hidroksitle modifikasyon, pH ve temas süresi değişkenleriyle adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiş olup ağır metallerin sulu çözeltiden etkin bir şekilde giderimi için, optimum şartlar belirlenmiştir.

Literatürde yer alan çalışmaların birçoğunun, ağır metal iyonlarının tek bileşenli adsorpsiyonunu içerdiği tespit edilmiştir. Bununla birlikte, endüstriyel atıklarda, çoğu durumda iki veya daha fazla metalin aynı anda çıkarılmasını gerektiren işlemlere gereksinim vardır. Bu nedenle sulu sistemlerden ağır metallerin eş zamanlı adsorpsiyonu üzerine yapılan çalışmalar çok önem taşımaktadır.

2. LİTERATÜR BİLGİLERİ

2.1 Su Kirliliği

Su kirliliği, günümüzde insan sağlığını, su kaynaklarını ve ekosistemleri etkileyen temel bir çevre sorunudur. Hızlı nüfus artışı ve endüstriyel faaliyetler, su kaynaklarının fiziksel, kimyasal ve biyolojik olarak kirlenmesini hızlandırmıştır. Bu durum toplumun ve ekonomilerin sürdürülebilir gelişimini etkilemektedir. Endüstriyel faaliyetler, şehirlerin kanalizasyon ve katı atıkları, tarım ilaçları, gübreleme, petrol sızıntısı, ağır metaller, plastik atıklar, madencilik ve hayvansal atıklar su kirliliğine neden olan başlıca kirleticilerdir (Çınar 2013).

2.2 Su Kirleticileri

Su kirleticileri; patojenik mikroorganizmalar, bozulabilir organik atıklar, gübreler ve bitki besin maddeleri, toksik kimyasallar, tortular, ısı, petrol (yağ) ve radyoaktif maddeler dahil olmak üzere çok çeşitli maddelerden oluşur (İnt.Kyn.3). Sindirim, solunum veya cilt teması yolu ile vücuda alınan ve atılamaması nedeniyle vücutta birikip toksik ve kanserojen etki yaratan ağır metaller ise su kirleticilerinin başında gelir.

2.3 Suda Ağır Metal Kirliliği

Bilimsel çalışmaların çoğu, ağır metalleri yoğunluğu 5 g/cm³'ten daha fazla olan metaller olarak tanımlamaktadır. Endüstriyel faaliyetler sebebiyle atık sular ve yağmurla birlikte maden alanlarına sızan sular ağır metal barındırır ve bu sular yeraltı suları, göl ve nehir gibi taşıyıcı ortamlara karışarak sedimentlerde birikir. Bu nedenle deşarj noktasından çok uzak mesafelerde dahi ağır metal kirliliği oluşur. Ancak daha da kötüsü, ağır metallerin doğal bir giderim döngüsü olmamasıdır. Kaçınılmaz olarak, ağır metaller çevrede bozulmadan kalır ve sonunda besin zincirinde birikirler. Doğru adımlar atılmadığı takdirde, günümüzde yeterli temiz suya sahip gibi görünen bölgelerde bile suyun hem kalitesi hem de miktarı ile ilgili sorunlara neden olurlar.

Endüstriyel süreçler; özellikle metal cevherlerinin çıkarılması ve işlenmesi, kaplanması ve metal nesnelerin imalatı ile ilgili olanlar, ağır metal kirliliğinin ana kaynaklarıdır. Ek olarak, metalik bileşikler boya, deri, kauçuk, tekstil vb. endüstrilerde de yaygın olarak kullanılmaktadır. Endüstriyel kaynaklardan farklı olarak, evsel atıklar önemli miktarlarda metal içerir, çünkü su; bakır, çinko ve kurşun boru tesisatı veya tanklarla uzun süre temas halindedir. Ayrıca kozmetik ve temizlik maddeleri gibi formülasyonlarda da ağır metallerin yaygınlığı mevcuttur (Cesur 2010).

Çizelge 2.1’ de bazı sanayi kuruluşlarının atık olarak ürettiği bazı ağır metaller belirtilmiştir. Bu ağır metaller çevreye yayılarak canlılar üzerinde olumsuz etkilere sebep olmaktadır. Ağır metallerin sulara bulaşmasıyla birlikte canlılara ulaşması hızlı ve kolay bir şekilde olmaktadır.

Çizelge 2.1 Endüstriyel faaliyetler sonrasında açığa çıkan ağır metaller (Kahvecioğlu vd. 2003).

Endüstri Dalı	Cd	Cr	Cu	Hg	Pb	Ni	Sn	Zn
Kâğıt endüstrisi	-	+	+	+	+	+	-	-
Demir çelik sanayi	+	+	+	+	+	+	+	+
Klor-alkali üretimi	+	+	-	+	+	-	+	+
Gübre sanayi	+	+	+	+	+	+	-	+
Petrokimya	+	+	-	+	+	-	+	+
Enerji üretimi (Termik santraller)	+	+	+	+	+	+	+	+

Suyun içme ve kullanmaya uygunluğu Türkiye’de Türk Standartları Enstitüsü tarafından standardize edilmiş olup TS-266 da içme ve kullanmaya uygunluk parametreleri verilmiştir. Çizelge 2.2’de bu parametrelerden bazıları yer almaktadır.

Çizelge 2.2 İçme suyunda bazı ağır metallerin kabul edilebilir sınır değerleri (İnt.Kyn.4, İnt.Kyn.5).

	TSE 266	EC	EPA	WHO
STANDARTLAR	Türk Standartları Enstitüsü	Avrupa Birliği	ABD Çevre Koruma Ajansı	Dünya Sağlık Teşkilatı
Kimyasal mg/L				
Alüminyum (Al)	0,200	0,200	0,200	0,200
Arsenik (As)	0,010	0,010	0,010	0,010
Bakır (Cu)	2,000	2,000	1,300	2,000
Çinko (Zn)	-	-	5,000	-
Demir (Fe)	0,200	0,200	0,300	0,300
Kadmiyum (Cd)	0,005	0,005	0,005	0,003
Krom (Cr)	0,050	0,050	0,100	0,050
Kurşun (Pb)	0,010	0,010	0,015	0,010
Mangan (Mn)	0,050	0,050	0,050	0,100
Nikel (Ni)	0,020	0,020	-	0,020

2.4 Ağır Metallerin Özellikleri ve Etkileri

İnsan vücudundan ağır metallerin çoğunlukla atılamaması ve çeşitli dokularda birikmesi ağır metallerin belirgin özelliklerindendir. Vücutta bulunan ağır metal düzeyi, belirlenen sınır değerlerin üzerine çıktığında toksik etkileri gözlemlenir. Ancak bu etkiler, vücuda alınan metal miktarının yanında; kimyasal yapı, pH, çözünürlük değerleri, redoks ve kompleks oluşturma özelliği ve vücuda alınış şekli gibi birden çok faktöre de bağlıdır (Mete 2014).

Metaller ve onların serbest radikalleri, diğer hücresel yapılara saldıran oldukça reaktif yapılardır. Metallerin, protein, enzim ve DNA gibi temel biyolojik moleküllerin işlevini bozma yeteneği, toksisitelerinin ana nedenidir. Hücre için gerekli bazı metallerin benzer bir metalle yer değiştirmesi de toksisitenin diğer bir nedenidir (Singh vd. 2006).

2.4.1 Alüminyum

Alüminyum, atom numarası 13, atom kütlesi 26,98 akb, hesaplanan atom yarıçapı 118×10^{-12} m, yoğunluğu $2,70 \text{ g/cm}^3$ olan $660,3 \text{ }^{\circ}\text{C}$ de eriyen hafif, sünek, gümüşümsü beyaz renkte ve kolay işlenebilen toksik bir elementtir. Periyodik tabloda 3A grubunda

bulunur. 1825 yılında Hans Christian Oersted tarafından Danimarka’da keşfedilmiştir (İnt.Kyn.6).

Alüminyum toprak, hava ve suda en çok bulunan elementlerden olup yer kabuğunun da yaklaşık %8’ini oluşturur (Singh vd. 2006). Alüminyum doğada çoğunlukla, boksit ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) yataklarında bulunur. Boksit yataklarından elektrolitik indirgenme yöntemiyle saf alüminyum elde edilir.

1972 senesine kadar alüminyumun zararlı etkileri gözlemlenememiştir. Hemodiyaliz tedavisi gören kişilerde vücuttan alüminyumun atılamaması ve alüminyumun beyinde birikmesiyle birlikte beyin hastalıklarının ortaya çıkması alüminyumun zararlı etkilerini gösteren ilk kanıtlardan biridir. Yapılan çalışmalar içme suyundaki yüksek alüminyum düzeyinin Alzheimer hastalığına neden olabileceğini göstermiştir (Singh vd. 2006).

2.4.2 Arsenik

Arsenik, atom numarası 33, atom kütlesi 74,922 akb, hesaplanan atom yarıçapı 114×10^{-12} m, yoğunluğu $5,70 \text{ g/cm}^3$ olan $816,9^\circ\text{C}$ de eriyen rengi, tadı ve kokusu olmayan toksik bir elementtir. Periyodik tabloda 5A grubunda bulunur. Arseniğin 1250 yılında Alman simyacı Albertus Magnus tarafından keşfedildiğine inanılmaktadır (İnt.Kyn.6).

Arseniğin, yer kabuğundaki miktarının ortalama 6 mg/kg olduğu varsayılmaktadır. Bu değer, depolama alanlarının, yeraltı işletmelerinin ve tarım ilacı kullanımı olan tarlaların çevresinde oldukça yükselmektedir. Aynı zamanda bu değer volkanik kayaların ve sülfürlü mineral yataklarının çevresinde 3000 mg/kg ’a kadar çıkabilmektedir (Mandal ve Suzuki 2002, Karakoç 2013).

Doğada sülfürlü mineraller ve kurşun, bakır, nikel gibi bazı metaller ile birlikte bulunur. Arseniğin en sık rastlanan mineral hali arsenopirittir (FeAsS). Bununla birlikte FeAs_2 , As_2S_3 , AsS , NiAs , CoAsS , $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$, Cu_3AsS_4 gibi mineraller arsenik içeren en önemli minerallerdendir (Mandal ve Suzuki 2002, Karakoç 2013).

Arseniğin yaygın kullanım alanları; madencilik faaliyetleri, fosil yakıt yakma, pestisit üretimi, seramik, çimento, kozmetik, boya, deri, kâğıt endüstrileri ve hayvan yemi katkı maddeleridir. Ayrıca arsenik ve bileşikleri ahşap koruyucularda, cam imalatında, elektronikte, katalizörlerde, alaşımlarda, yem katkı maddelerinde ve veterinerlik kimyasallarında da yaygın olarak kullanılmaktadır (Karakoç 2013).

Arsenik bir arada bulunduğu elementlerin türüne göre inorganik veya organik olarak sınıflandırılır. Organik arsenik bileşikleri karbon ve hidrojen elementleri ile bir arada bulunurken inorganik arsenik bileşikleri oksijen, klor, sülfür gibi elementlerle bir arada bulunur (Kumaresan ve Riyazuddin 2001). Arsenik doğada, +5 (arsenat), +3 (arsenit), 0, ve -3 oksidasyon basamaklarında bulunur. Doğada en yaygın +5 ve +3 değerlikli arsenik bulunur (Bissen ve Frimmel 2003). İnsan sağlığı için en tehlikeli arsenik formu arsenit ve arsenat olan inorganik bileşik formlarıdır. Ayrıca arsenit (As^{3+}), arsenattan (As^{5+}) çok daha tehlikelidir (Roy ve Saha 2002).

Arsenik vücuda girdikten sonra böbrek, karaciğer, akciğer, dalak ve gastrointestinal sistemde yerleşir. Arsenik bu bölgelerden kısa sürede temizlenmesine rağmen keratine olan afinitesi nedeni ile keratince zengin dokularda (deri, saç, tırnak) birikir. Fosfatlarla benzerliğinden dolayı arseniğin bazı formları ATP gibi yüksek enerjili fosfat bağları bulunduran bileşiklerin yıkılmasına neden olur. Arseniğin mide, akciğer, karaciğer, mesane ve deri kanserlerine neden olduğu bilinmektedir (İnt.Kyn.7)

2.4.3 Bakır

Bakır, atom numarası 29, atom kütlesi 63,546 akb, hesaplanan atom yarıçapı 128×10^{-12} m, yoğunluğu $8,96 \text{ g/cm}^3$ olan $1084,6 \text{ }^{\circ}\text{C}$ de eriyen, kızıl-kahverengi renkte, sünek, yumuşak, kolay dövülebilen ve işlenebilen toksik bir elementtir. Periyodik tabloda 1B grubunda bulunur. Bakırın keşfi ise eski uygarlıklara dayanmakta olup yaklaşık 11 000 yıldır bilinir ve kullanılır (İnt.Kyn.6).

Bakır doğada çoğunlukla sülfürlü ve oksitli minerallerin yapısında bulunur. Sularda ise bakır daha çok Cu^{2+} bileşikleri yapısında bulunmaktadır (İnt.Kyn.8). Bakır metali

termal ve elektriksel iletkenliğinin yüksek olmasından dolayı özellikle elektrik-elektronik sektöründe en çok kullanılan metallere dendir. Bunun yanı sıra bakır arsenat böcek öldürücü olarak, bakır (I) klorür katalizör olarak, bakır (II) klorür tekstil boyacılığında, bakır (II) oksit renkli cam imalatında ve bakır (II) sülfat ise deri tabaklama, suni ipek eldesi gibi pek çok alanda kullanılır (Ünal vd. 2016).

Bakır, insanlar için gerekli bir mikro besindir, ancak sürekli olarak alınan bu metalin daha yüksek konsantrasyonları, insanlar üzerinde Alzheimer ve Wilson hastalıkları, karaciğer ve böbrek hasarı, uykusuzluk, kusma, ishal ve akciğer kanseri gibi zararlı etkilere sahip olabilir (Rengaraj vd. 2004).

2.4.4 Çinko

Çinko, atom numarası 30, atom kütlesi 65,38 akb, hesaplanan atom yarıçapı 142×10^{-12} m, yoğunluğu $7,14 \text{ g/cm}^3$ olan $419,53 \text{ }^\circ\text{C}$ de eriyen, sünek, sert, mavimsi-gri renkte metalik bir elementtir. Periyodik tabloda 2B grubunda bulunur. Çinko, 2500 yıldır bilinen bir element olmakla birlikte 1746'da Andreas Sigismund Marggraf tarafından Almanya'da keşfedilmiştir. Çinko genellikle franklinit, sfalerit, kalamın, villemite, zinkit ve smitsonit minerallerinde bulunur (İnt.Kyn.6).

Çinko; pil, galvanizleme, boya, ergitme, gübre, böcek ilaçları, fosil yakıt yakma, pigment, polimer stabilizatörleri vb. sektörlerde yaygın olarak kullanılmakta olup bu endüstrilerden gelen atık suyun büyük miktarlarda bulunması nedeniyle çinko kirliliği önem arz etmektedir (Petcu vd. 2015).

Çinko ve bileşikleri diğer ağır metaller ile karşılaştırıldığında zehirlilik etkisinin daha düşük olduğu görülür. Çinkonun zehirleyiciliğinde bileşiklerinin yapısında bulunan anyonik kısımlar belirleyici olur. Örneğin; çinko kromatın (ZnCrO_4) yüksek toksik ve kanserojen özelliği Zn^{2+} sebebiyle değil anyonik CrO_4^{2-} 'dan dolayıdır (Habashi 1997). İnsan vücudunda az miktarda bulunduğunda insan sağlığını önemli ölçüde etkiler. İnsan vücudu çinkonun büyük ölçüde üstesinden gelebilse de fazlası ağrı, kusma, deri iltihabı, ateş, anemi gibi bazı sağlık sorunlarına yol açar (Petcu vd. 2015).

2.4.5 Demir

Demir, atom numarası 26, atom kütlesi 55,845 akb, hesaplanan atom yarıçapı 156×10^{-12} m, yoğunluğu $7,80 \text{ g/cm}^3$ olan $1538 \text{ }^\circ\text{C}$ de eriyen, gümüşümsü gri renkte, dövülmeye ve işlenmeye elverişli bir elementtir. Periyodik tabloda 8B grubunda bulunur. Keşfi 5000 yıl öncesindeki eski uygarlıklara dayanır. Hematit ve manyetit demirin ana kaynağı olan mineralleridir. Siderit, takonit ve limonit mineralleri de diğer önemli kaynaklardır (İnt.Kyn.6).

Demir oksijen taşınması ve depolanmasında son derece önemli olan temel bir elementtir. Bununla birlikte demir, endüstriden, yani çelik tavlama, madencilik ve kömürden kaynaklanan atıklarda yüksek konsantrasyonlarda bulunabilir. Yüksek miktarda demir alımı mide ağrısı, mide bulantısı ve kusma gibi çeşitli sağlık sorunlarına neden olabilir; daha yüksek konsantrasyonlarda ise kanser başta olmak üzere beyin ve karaciğerde ölümcül hasarlara neden olabilmektedir (Asthana vd. 2016).

2.4.6 Kadmiyum

Kadmiyum, atom numarası 48, atom kütlesi 112,41 akb, hesaplanan atom yarıçapı 161×10^{-12} m, yoğunluğu $8,65 \text{ g/cm}^3$ olan $321,07 \text{ }^\circ\text{C}$ de eriyen, gümüşümsü beyaz renkte, yumuşak ve dövülebilir bir metaldir. Periyodik tabloda 8B grubunda bulunur. 1817’de Fredrich Stromeyer tarafından Almanya’da keşfedilmiştir (İnt.Kyn.6).

Tarımsal topraklarda ve su ortamlarında, kadmiyum sık görülen bir ağır metal kirleticisidir (Lian vd. 2020). Çevresel kirleticiler, bozunması veya yok edilmesi zor olan ve kararlılık ve kalıcılık ile karakterize edilen ağır metal iyonlarını içerir (Xiao vd. 2021). Bu metal iyonları su yaşamı için zararlıdır ve bunları içeren içme suyu önemli bir halk sağlığı riski oluşturur. Kadmiyum; nikel-kadmiyum pillerde, PVC ürünlerinde, renk pigmentlerinde sıklıkla kullanılan bir metaldir (Jarup 2003). Madencilik, galvanik kaplama ve pigment imalatından kaynaklanan atıkları içeren endüstriyel atık su, sıklıkla yüksek Cd^{2+} konsantrasyonlarına sahiptir (Peng vd. 2021).

Kadmiyum, insan vücudunda böbreklerde ve karaciğerde birikip kansızlık, yüksek tansiyon, kemik erimesi ve akciğer kanseri gibi ciddi rahatsızlıklara neden olmaktadır. Bitkilerde ise enzim aktivasyonu, protein sentezi, fotosentez ve klorofil sentezi gibi birçok metabolik aktivitenin bozulmasına yol açmaktadır. Bununla birlikte bitki bünyesinde birikmesi sonucu ürün kalitesi ve verimi azalmakta, dolayısıyla önemli ölçüde ürün kaybı meydana gelmektedir (Kabata-Pendias 2010).

2.4.7 Krom

Krom, atom numarası 24, atom kütlesi 51,996 akb, hesaplanan atom yarıçapı 166×10^{-12} m, yoğunluğu $7,19 \text{ g/cm}^3$ olan 1907°C de eriyen, çelik-grisi renkte, kristalimsi yapıda sert bir metaldir. Periyodik tabloda 6B grubunda bulunur. Krom 1797’de Louis Vauquelin tarafından Fransa’da keşfedilmiştir. Krom doğada hiçbir zaman yalnız halde bulunmaz ve en önemli kaynağı kromit $[\text{FeCr}_2\text{O}_4]$ cevheridir. Krom, bu cevherin alüminyum veya silikon ile birlikte ısıtılmasıyla (termit yöntemi) üretilir (İnt.Kyn.6).

Krom, deri imalatında, boya endüstrisinde, cam endüstrisinde, tekstil boyacılığında, fotoğraf sanayinde, paslanmaya dayanıklı alaşımların imalatında, çelik üretiminde, krom kaplamada ve metal endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Küçük miktarlarda olsa da vernik ve mürekkep üretiminde de kullanımı mevcuttur. Kromik asit banyoları ve metal kaplamasında kullanılan durulama suları krom kirliliğinin en büyük kaynaklarındanıdır.

Krom kalıntıları sulu çözeltilerde çoğunlukla Cr^{3+} ve Cr^{6+} oksidasyon değerliklerinde bulunur. Kromun altı değerlikli formu (Cr^{6+}) üç değerlikli formundan (Cr^{3+}) 100 ila 1000 kat daha çok toksiktir. Altı değerlikli krom (Cr^{6+}), bitki ve hayvan dokularını tahriş eden güçlü bir oksitleyici ajan olması, kanserojen ve mutajenik olması nedeniyle en tehlikeli ağır metallerden biridir ve atık sularda önemli bir kirleticidir (Sankararamakrishan vd. 2006)

2.4.8 Kurşun

Kurşun, atom numarası 82, atom kütlesi 207,2 akb, hesaplanan atom yarıçapı 154×10^{-12} m, yoğunluğu $11,34 \text{ g/cm}^3$ olan $327,46^\circ\text{C}$ de eriyen, mavimsi gri renkte, çok yumuşak, sünek, dövülerek işlenebilen bir metaldir. Periyodik tabloda 4A grubunda bulunur. Kurşunun keşfedilmesi çok eski uygarlıklara dayanır. Sıklıkla galen veya kurşun sülfür (PbS) de denilen cevherlerde bulunur. Bazen doğal metal haliyle de bulunabilmektedir (İnt.Kyn.6).

Pb^{2+} iyonları, pil endüstrisi, kurşun borular ve musluklar, boyalar, tıbbi ekipman ve elektronik ürünler dahil olmak üzere çeşitli endüstriyel uygulamalar ve insan faaliyetleri yoluyla çevreye kolayca salınan toksik bileşiklerdir (Gaur vd. 2018). Kurşun bir zehirdir ve kandaki yüksek kurşun seviyeleri, vücudun neredeyse tüm organlarını etkiler ve beyin, onun zararlı etkilerine karşı özellikle hassastır. Kurşuna maruz kalma, olumsuz nörolojik, renal, hematolojik, endokrin, gastrointestinal, kardiyovasküler, üreme ve gelişimsel etkilerle ilişkilidir (İnt.Kyn.7).

2.4.9 Mangan

Mangan, atom numarası 25, atom kütlesi 54,938 akb, hesaplanan atom yarıçapı 161×10^{-12} m, yoğunluğu $7,47 \text{ g/cm}^3$ olan 1246°C de eriyen, gri renkli çok sert ve kırılgan bir metaldir. Periyodik tabloda 7B grubunda bulunur. Mangan 1774'te Johann Gahn tarafından İsveç'te keşfedilmiştir (İnt.Kyn.6).

Manganez (Mn) yerkabuğunda en bol bulunan geçiş metallerinden biridir ve Mn kirliliği dünya çapında yeraltı sularında meydana gelmektedir. Mangan (Mn), antioksidasyon ve metabolizmanın sürdürülmesi gibi çeşitli biyolojik fonksiyonları olan insanlar için temel mikro elementlerden biridir (Tang vd. 2019). Bununla birlikte, aşırı Mn, merkezi sinir sistemi ile ilgili hastalıklara yol açabilir ve hatta zihinsel işlevi etkileyebilir (Zoroddu vd. 2019).

2.4.10 Nikel

Nikel, atom numarası 28, atom kütlesi 58,693 akb, hesaplanan atom yarıçapı 149×10^{-12} m, yoğunluğu $8,908 \text{ g/cm}^3$ olan $1455 \text{ }^\circ\text{C}$ de eriyen, gümüşümsü beyaz renkte, sert olmasına rağmen kolay işlenen, bir metaldir. Periyodik tabloda 8B grubunda bulunur. Nikel 1751'de Axel Cronstedt tarafından İsveç'te keşfedilmiştir. Nikel, çoğunlukla pentlandit $[(\text{Ni},\text{Fe})_9\text{S}_8]$ cevherinde bulunur (İnt.Kyn.6).

Nikel, nikel-egzama adı verilen bir cilt hastalığına, mide bulantısı, kronik astım, öksürük ve kanser oluşumuna yol açabilen ağır metallere biridir. Madencilik ve eritme, makine işleme, kimyasallar, aletler, tekstil endüstrileri ve galvanik kaplama endüstrisinden kaynaklı atıklar oluşmaktadır. (Yan vd. 2007). Galvanik kaplama endüstrisi, kaplama için önemli miktarda nikel kullanan bu faaliyetlerden biridir. Sonuç olarak, bu işlem ağır metal iyonları içeren büyük miktarlarda atık su açığa çıkarır ve bunlar hem çevre hem de insan sağlığına zararlıdır. Nikel galvanik kaplama endüstrileri, 500 ppm'e kadar konsantrasyonda nikel içeren atık akımlarını deşarj eder; bu, çevresel düzenlemelere göre çevreye atılmadan önce kabul edilebilir bir seviyede ($<2 \text{ ppm}$) kontrol edilmelidir (Dermentzis vd. 2011).

2.5 Ağır Metal Giderme Yöntemleri

Ağır metal içeren atıklar için en yaygın kullanılan arıtma yöntemleri arasında kimyasal çöktürme, koagülasyon, elektrokoagülasyon, elektrokimyasal, solvent ekstraksiyonu, ultrafiltrasyon, biyolojik sistemler, membran filtrasyon, iyon değişimi, ters ozmoz ve adsorpsiyon dahil olmak üzere birçok yöntem bulunmaktadır. Bunlar arasında adsorpsiyon prosesi; maliyet, tasarım, yüksek verimi, kolay işlenebilmesi ve farklı adsorbanların kullanılabilmesi açısından su kirliliği kontrolünde en umut verici teknolojilerden biri olarak düşünülmektedir (Xiong ve Yao 2009).

Günümüzde, aktif karbon, karbon nanotüpler, grafen oksit nanoparçacıkları ve nanokompozit gibi karbon malzemeleri, yüksek adsorpsiyon kapasiteleri nedeniyle adsorban olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Ancak maliyetleri çok yüksek

olduğundan kullanımları sınırlıdır. Bu nedenle, kolayca bulunabilen ve daha ucuz alternatifleri keşfetmek zorunludur. Biyo-atıklar, düşük maliyetleri, bollukları, yüksek sorpsiyon kapasiteleri, çevre dostu olmaları ve kullanım kolaylıkları nedeniyle adsorban olarak kullanılabilirler. Yapılan çalışmalar, işlenmiş mısır koçanı, kayısı kabuğu, şeker kamışı küspesi ve talaşların ağır metallerle bağ oluşturabilen karbonil, hidroksil ve amino gibi çeşitli fonksiyonel gruplara sahip selüloz, lignin ve hemiselülozlar içerdiğini göstermiştir (Chakraborty vd. 2020).

Endüstriyel sektörde adsorpsiyona dayalı su arıtımını pekiştirmek için düşük maliyetli adsorbanların gerekli olduğunu unutulmamalıdır. Ağır metallerin neden olduğu su kirliliğiyle yüzleşmek için doğal adsorbanlar olarak çeşitli biyokütleler önerilmiştir. Selüloz, karbonhidratlar, lignin ve proteinlerden oluşan ham biyokütlelerin sulu çözeltilerden ağır metallerin adsorpsiyonunda kullanılabileceği sonucuna varılmıştır. Bu malzemelerin yüzeyi ağır metal iyonlarını bağlayabilen karbonil, karboksil, amino ve hidroksil grupları gibi farklı işlevsel gruplar içerir (Doyurum ve Çelik 2006). Deniz yosunu, yumurta kabuğu zarı, kitosan, sphagnum turba yosunu ve pirinç öğütme yan ürünleri, ağır metal gideriminde kullanılan doğal adsorbanlara örnektir (Dhaouadi vd. 2020).

Literatür çalışmalarında, kümes hayvanı işleme tesislerinde bol miktarda bulunan hayvansal atık ürünü olan tavuk tüyünün büyük oranda sistein olmak üzere amino asit içeren keratin proteininden (yaklaşık %90-91) oluştuğunu göstermektedir (Arai vd. 1983). Keratin, ağır metal iyonları ile bağ oluşturabilen karboksilik ($-COOH$), hidroksil ($-OH$), amino ($-NH_2$) ve tiyol ($-SH$) grupları içerir. Tavuk tüylerinin adsorban olarak uygulanması, ağır metal iyonlarının, boyaların ve diğer organik toksik bileşiklerin adsorpsiyonunda iyi sonuçlar göstermiştir (Al-Asheh vd. 2003).

2.5.1 Kimyasal Çökeltme

Kimyasal çökeltme, çözünmüş metal iyonlarının ve askıda katı maddelerin fiziksel durumunu değiştirmek ve bunların çökeltme veya süzme yoluyla uzaklaştırılmasını kolaylaştırmak için kimyasal madde ilave edilmesi işlemidir. Kimyasal çökeltme

yönteminde çöktürme oluşturmak için ağır metallerin; hidroksit, fosfat, karbonat veya sülfürleri oluşturulur ve daha sonra çözünmeyen katıları gidermek için filtrasyon işlemi uygulanır. Bu sayede sudan ağır metaller ayrılarak uzaklaştırılmaktadır (Fu ve Wang 2011).

2.5.2 Elektrokoagülasyon

Elektrokoagülasyon, elektroliz yöntemiyle anodun çözünmesi ile birlikte arıtılacak atık su içerisinde metal hidroksit floklarının (topaklaşan malzeme) oluşturulması ve bu floklara sudaki kirleticilerin fiziksel veya kimyasal olarak bağlanmasıyla gerçekleşen bir prosesdir. Koagülasyon ve flokülasyon yöntemine kıyasla, elektrokoagülasyon, elektriksel alan sayesinde en küçük kolloidal parçacıkları bile uzaklaştırabilme yeteneğine sahiptir (Uğurlu 2004).

2.5.3 Ultrafiltrasyon

Ultrafiltrasyon, askıda katı maddeleri, safsızlıkları, ağır metalleri ve makromolekülleri ortadan kaldırmak için 100 nm ile 10 nm arasında gözenek boyutuna sahip membranların (seçici geçirgen) kullanılmasını içeren bir ayırma işlemidir. Membranların gözenek boyutu belirgin olmasına rağmen, partiküllerin yüzey kimyası ve elektriksel özellikleri veya zarın karakteristiği, kirliliklerin giderilmesini etkileyebilir.

2.5.4 Ters Ozmoz

Ters ozmoz, çözeltilerin arasına yarı geçirgen bir zarın yerleştirildiği çözeltinin bir tarafına basınç (genellikle ozmotik basınçtan daha büyük) uygulanmasını içerir. Bu membran, kirleticileri en küçük parçacıklara kadar filtrelemek için kullanılır. Ozmotik basınç, yarı geçirgen zardan çözücü akışını durdurmak için gereken minimum basınçtır. Bu nedenle çözelti tarafı ozmotik basınçtan daha büyük bir basınca maruz kaldığında, çözelti tarafındaki çözücü partikülleri yarı geçirgen zardan çözünen konsantrasyonunun düşük olduğu bölgeye hareket eder. Yarı geçirgen zardan bu tür ters

Çözücü hareketine ters ozmoz denir (İnt.Kyn.9). Bu işlem, çözeltiyi, çözünen maddeyi (ağır metal) bir tarafta tutarken çözücünün diğ er taraftan geçmesine izin veren yarı geçirgen zardan geçmesi için basınçlandırarak ayırma ilkesini kullanır.

2.5.5 Solvent Ekstraksiyonu

Sıvı-sıvı ekstraksiyonu veya sıvı membran olarak da bilinen bu yöntem, birbirine karışmayan iki sıvı faz arasındaki kütle transferini temel almaktadır. Bu iki faz genellikle birbirine karışmayan organik ve sulu fazdan oluşturulmaktadır (Çelebi 2019).

2.5.6 İyon Değışimi

Sıvı fazdaki iyonların katı fazdaki iyonlarla yer değıştirdiğı bir yöntemdir. İyon değıştirici (reçine gibi) rejenere edilebildiğı için çoklu kullanım imkânı sağılayan tersinir bir prosestir. İyon değıştirme işleminde, zıt yüklü iyonlarını bağılayabilen çeşitli fonksiyonel gruplara sahip çözünmeyen iyon değıştirici reçineler kullanılır (Dorfner 1972).

Reçineler, katyonlarını veya anyonlarını kirli sudaki metal iyonlarıyla değıştirerek suyun toksisitelerini ortadan kaldırır. Sülfonik ve karboksilik asitte bulunan hidrojen iyonu, metal iyonları ile değışebilir bir iyon görevi görür. Ağır metal içeren çözelti iyonik kolondan geçtiğinde metal iyonlarının değışimi hemen gerçekleşir. Doğal bir reçine olan zeolit, son yıllarda kadmiyum, bakır, kurşun ve çinko için %99'a varan giderme oranıyla ağır metallerin arıtılmasında en iyi reçinelerden biri olarak dikkat çekmiştir (Majeed vd. 2022).

2.5.7 Koagölasyon ve Flokülasyon

Tüm sular asılı partiküller içerir. En küçük parçacıklar (kolloidler), parçacıkların kendileri üzerindeki fiziksel kuvvetlerin (statik elektrik) etkisiyle dengelenir ve suda asılı kaldıklarında hepsi negatif yüke sahip olduklarından birbirlerini iterler. Bu durum, bir araya toplanıp sudan çıkmak yerine askıda kalmalarına neden olur.

Koagülasyon (pıhtılaşma) ve flokülasyon (topaklaştırma), askıdaki parçacıkları stabilize eden kuvvetlerin üstesinden gelmek için art arda kullanılan iki ayrı işlemdir. Pıhtılaşma, partiküller üzerindeki yükleri nötralize ederken, topaklaşma bunların birbirine bağlanmasını sağlayarak daha büyük hale getirerek sıvıdan daha kolay ayrılmasını sağlarlar. En sık kullanılan pıhtılaştırıcılar alüminyum ve demir tuzlarıdır. Bunlar alüminyum sülfat, sodyum alüminat, demir(III)klorür, demir(III)sülfat ve demir(II)sülfattır (Ateşçi 2022).

Suya kimyasal pıhtılaştırıcıların/topaklayıcıların girişi, biyolojik olarak parçalanamayan ve tehlikeli kalıntıların oluşumuyla ilgili birçok ekolojik endişeye yol açmıştır. Alüminyumun besin zincirinde birikmesi muhtemelen Alzheimer hastalığına katkıda bulunur (Chaudhary vd. 2021).

2.5.8 Elektrokimyasal

Elektrokimyasal yöntem, ağır metallerin yükünü nötralize eden ve böylece pıhtılaşma sürecini kolaylaştıran suya iyon sağlayan elektrotlar kullanılarak kirli suyun arıtılması sürecini ifade eder. Elektrotların yüzeyinde, koloidal ve çözünür kirleticilerin adsorpsiyonunu ve çıkarılmasını içeren bir elektrolitik reaksiyon meydana gelmesiyle arıtım gerçekleşir (Tran vd. 2017).

2.5.9 Adsorpsiyon

Çözünmüş maddenin herhangi bir ortamda katı bir yüzeye fiziksel, kimyasal veya iyonik kuvvetlerle yapışmasına adsorpsiyon denir (İpek 2014). Adsorpsiyon, sıvı-sıvı, gaz-sıvı, gaz-katı veya sıvı-katı arayüzü gibi iki fazın arayüzünde kütle transferi nedeniyle madde konsantrasyonundaki artışı ifade eder. Bu yaklaşımın atık su arıtımındaki uygulama konsepti, kirleticilerin adsorban yüzeyinde adsorpsiyonunu teşvik ederek uzaklaştırılmasına dayanmaktadır.

Adsorpsiyon, yüksek uzaklaştırma verimliliği, adsorbanların yenilenmesi olasılığı, tasarım ve operasyondaki esneklik nedeniyle ağır metalleri uzaklaştırmak için iyi

bilinen, etkili ve ekonomik bir yöntem haline gelmiştir. Adsorpsiyonda adsorbe edilen madde adsorbat, adsorbe eden malzeme ise adsorban olarak adlandırılır (Bolisetty vd. 2019).

Adsorpsiyon prosesinin performansı; çözelti pH değeri, adsorbat konsantrasyonu, adsorban yüzey alanı, sıcaklık, girişim yapan maddeler, fonksiyonel gruplar, adsorbanın dozu, gözenekliliği ve yapısı gibi birçok faktöre bağlıdır. Adsorpsiyon prosesinde pH en önemli parametre olarak değerlendirilmektedir. Çözelti kimyasını, adsorban yüzeyindeki fonksiyonel grup aktivitesini ve adsorbat bileşimini etkiler (Bolisetty vd. 2019).

Adsorbatlar (ağır metaller); aktif karbonlar, karbon nanotüpler, manyetik adsorbanlar ve biyo-sorbentler (yer fıstığı kabuğu, pirinç kabuğu, buğday kepeği, talaş) gibi adsorbanların yüzeyine bağlanır. Adsorpsiyon prosesinde sodyum bikarbonat, sodyum hidroksit ve formaldehit gibi adsorbanı modifiye edici maddelerin kullanımı da yaygındır (Reshadi vd. 2020). Adsorpsiyon, adsorban ile adsorbe edilen madde arasındaki çekici kuvvetlere bağlı olarak çeşitli şekillerde gerçekleşir.

2.5.9.1 Fiziksel Adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyonda yüzey adezyonunu sağlayan zayıf Van der Waals kuvvetleridir. Bu tip adsorpsiyon, katı yüzey ile adsorban molekülleri arasındaki çekim kuvvetlerinden etkilenir. Adsorban tabakasının kristal örgüsüne girmez ve çözünmez fakat yüzeyi tamamen kaplar. Pürüzsüz bir yüzey üzerine adsorbe edilen tabaka birkaç moleküler kalınlıktan fazla değildir. Ancak gözenekli bir katının kılcal damarlarında bu yüzey adsorpsiyonuna ek olarak kapiler yoğuşma olayı meydana geldiğinden, toplam adsorplanan miktar düz yüzeylere göre önemli ölçüde artar. Düşük sıcaklık aralığında oluşabilen çok katmanlı ve yenilenmesi kolay bir adsorpsiyon türüdür. Desorpsiyon, sıcaklığı artırarak veya basıncı düşürerek elde edilir. Tersinir özelliğinden dolayı herhangi bir uygulamada kullanılan adsorbanlar desorpsiyon işlemi uygulanarak tekrar kullanılabilir (Fırat 2007). Tekniğin bu özelliği onu ekonomik kılmaktadır.

2.5.9.2 Kimyasal Adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon, adsorbe edilen iyonların ve adsorban maddelerin kimyasal afinitesi ile oluşan adsorpsiyon türüdür. Bu tip adsorpsiyonda her iki maddenin fonksiyonel grupları da adsorpsiyondan sorumludur. Yüzeye bağlı parçacıklar genellikle bir kovalent bağ oluşturur. Kimyasal adsorpsiyon tersinmezdir, tek tabakalıdır ve genellikle yüksek sıcaklık aralığında meydana gelir ve rejenerasyon da çok zordur. Adsorpsiyon sırasında açığa çıkan ısı, reaksiyon sıcaklığından fazladır ve aktivasyon enerjisi de yüksektir (Fırat 2007).

2.5.9.3 İyonik Adsorpsiyon

Adsorban yüzeyi ile adsorbe edilen malzeme arasındaki elektriksel çekim iyonik adsorpsiyon olarak tanımlanabilir. Burada, zıt elektrik yüklerine sahip adsorban ve adsorban yüzeyi birbirini çeker. Yüksek elektrik yüküne sahip iyonlar ve küçük çaplı iyonlar daha iyi adsorbe edilir. Fiziksel, kimyasal ve iyonik adsorpsiyon arasında kesin bir ayrım yapılamaz. Bu üç adsorpsiyon tipi aynı anda veya ardışık olarak görülebilir (Fırat 2007).

2.5.9.4 Biyolojik Adsorpsiyon (Biyosorpsiyon)

Biyosorpsiyon metal iyonlarının sulu çözeltilerden biyokütleyle bağlanarak uzaklaştırılmasıdır. Metallerin biyolojik adsorpsiyonu genelde adsorpsiyon, iyon değiştirme, kompleksleşme ve mikro çökelme işlemlerine bağlı olup hızlı ve tersinir bir olaydır.

Biyosorpsiyon ile deniz yosunları, bitki materyalleri, endüstriyel ve tarımsal atıklar, doğal kalıntılar gibi canlı veya ölü mikroorganizmaları ve bunların bileşenlerini içeren biyolojik materyallerle kirleticilerin ve istenmeyen maddelerin çözeltilerden uzaklaştırılması amaçlanmaktadır (Bolisetty vd. 2019).

2.6 Ağır Metal Adsorpsiyonu için Adsorban Tipleri

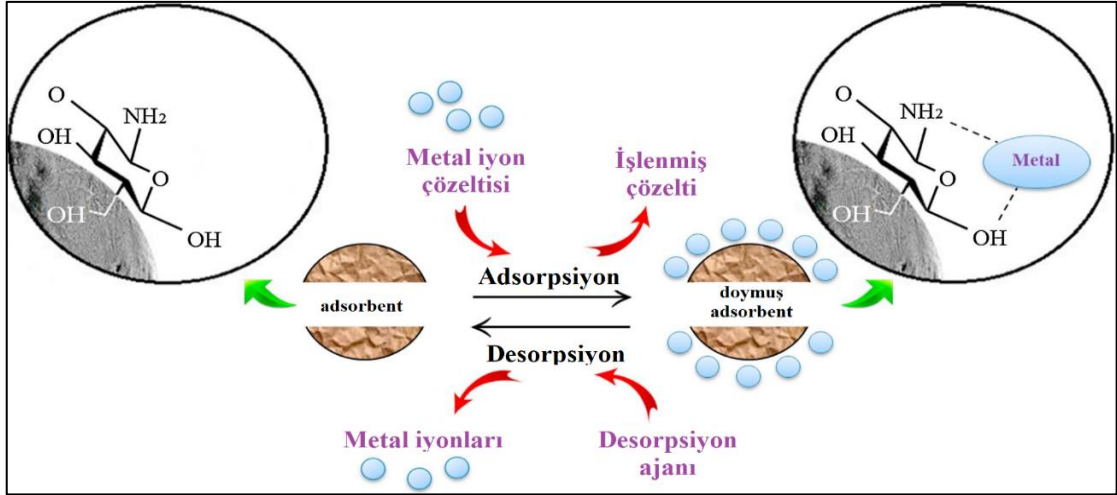
Ağır metal iyonları içeren atıksu arıtımında en yaygın kullanılan adsorbanlardan biri ticari olarak aktif karbondur. Aktif karbon, rastgele veya amorf bir yapıya sahip karbon bazlı organik malzemelerin ham halidir. Oldukça gözenekli bir yapıya sahiptir. Gözenekler, aktif karbon kaynağına bağlı olarak mikro veya makro çatlaklar olabilir. Aktif karbonlar esas olarak farklı endüstriyel uygulamalarda adsorban olarak kullanılır. Su veya hava filtrasyon sisteminde kullanılabilir. Uygulama alanlarından biri de ağır metal kirleticilerin su kaynaklarından arındırılmasıdır. Ancak aktif karbonların maliyetinin yüksek olması dezavantajdır (Raval vd. 2016)

Son yıllarda doğal veya sentetik, canlı veya cansız, daha ucuz, daha etkili, tekrar kullanılabilir yeni adsorban malzemeler araştırılmakta ve bu yöndeki düşük maliyetli uygulamalar önem kazanmaktadır.

2.6.1 Ağır Metal Adsorpsiyonunda Kullanılan Bazı Doğal Adsorbanlar

2.6.1.1 Kitosan

Kitin, bir biyosorbent olan kitosan üretiminde doğal inorganik bir hammaddedir. Kitin kitosan kaynağıdır ve kitosan adsorpsiyon uygulamalarında selülozdan sonra en çok kullanılan maddedir. Kitosanın moleküler yapısı kitinden daha önemlidir ve adsorpsiyon mekanizmasında rol alır. Kitin esas olarak kabuklu deniz hayvanlarının dış iskeletinde bulunur ve kitosan, kitinin alkali N-deasetilasyon (asetil grubunun çıkartılması) işlemi yoluyla elde edilir (Vakili vd. 2019).

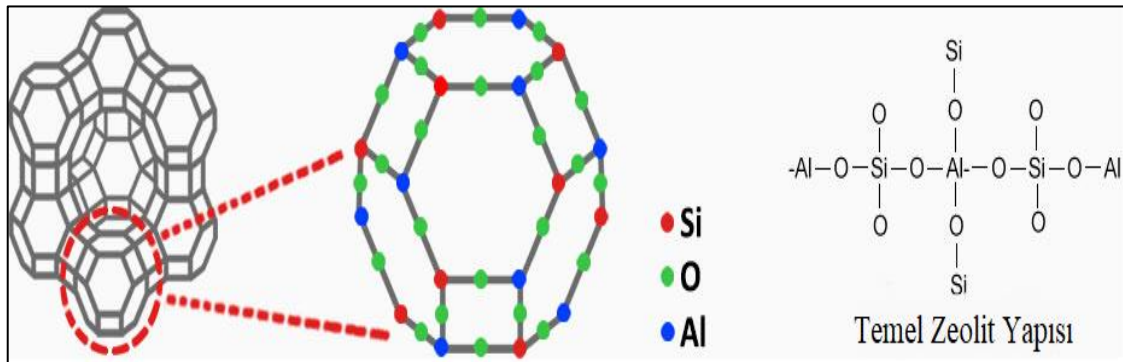


Şekil 2.1 Kitosan adsorbanının rejenerasyon prosedürünün şematik gösterimi (Vakili vd. 2019).

Kitin düşük fiyatı ve bolluğu, antibakteriyel özelliği, toksik olmaması, biyouyumluluğu, biyobozunurluğu, makromoleküler yapısı, hidrofilikliği, katyonikliği, aktif bölgeleri ve yüksek adsorpsiyon kapasitesi nedeniyle ağır metaller için etkili bir toplayıcı ve adsorbandır (Vakili vd. 2019). Şekil 2.1, kitosan adsorbanının rejenerasyon prosedürünün şematik diyagramını göstermektedir.

2.6.1.2 Zeolitler

Zeolitler, ortak oksijen atomları tarafından birbirine bağlanmış tetrahedral moleküllerin birleşmesiyle alümina-silikattan oluşan belirli bir kristal yapıda yer kabuğunda bulunan doğal malzemelerdir.



Şekil 2.2 Zeolitin yapısı (İnt.Kyn.10).

Şekil 2.2'de gösterilen kafesli yapı, zeolitinin içinde reaksiyonların meydana gelebileceği yüksek bir spesifik yüzey alanı sağlar. Bu nedenle, 'moleküler elek' görevi görür. Bu özellik, tarımda gazları (örn. amonyak) yakalamak veya ayırmak ve radyoaktif kirleticiler veya diğer ağır metaller içeren atık suyu arıtmak için kullanılır (Golomeova ve Zendelska 2016).

2.6.1.3 Kil

Yüksek katyon değişim kapasitesi, geniş özgül yüzey alanı, kimyasal ve mekanik kararlılık ve katmanlı yapı gibi belirli özelliklerinden dolayı killer, ağır metaller için yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahiptir. Bu avantajları ve diğer adsorbanlara kıyasla kolay erişilebilir ve ucuz olması nedeniyle, sulu çözeltilerden başta ağır metal iyonları olmak üzere çeşitli kirleticileri adsorbe etmek için kullanılır (Sharma ve Kaur 2017).

2.6.1.4 Tarımsal Atıklar

Tarımsal atıklar temel olarak saman, kabuk, çapak ve kırıntılar, meyve çekirdekleri ve kabukları, bitki atıkları gibi tarımsal ve orman biyokütlesidir. Bitki atıklarının geniş bulunabilirlik, kimyasal kararlılık, ucuzluk, hızlı yenilenebilir döngü, kısa ve kolay rejenerasyon döngüsü, çevre dostu ve yeşil enerji gibi birçok avantajı vardır. Ayrıca yapıları yüksek gözenekliliğe ve geniş spesifik yüzey alanına sahip olduğundan ağır metal iyonlarını fiziksel olarak adsorbe etmelerini kolaylaştırır. Ayrıca tarımsal atıklar yapılarında ağırlıklı olarak selüloz, lignin ve hemi-selüloz içermektedir.

2.6.2 Biyosorbentler (Biyolojik Adsorbanlar)

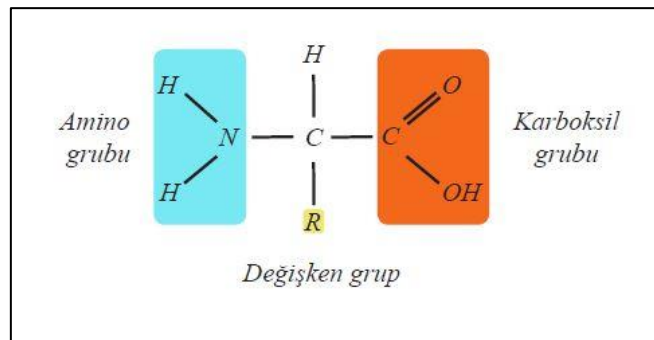
Polimerik organik reçineler, aktif alümina, silika jel, zeolitler ve moleküler elekler gibi adsorpsiyon için çeşitli ticari adsorbanlar mevcut olmasına rağmen, geleneksel olmayan adsorbanlar kategorisi altındaki biyosorbentler, yüksek adsorpsiyon etkinlikleri, çevre dostu olmaları nedeniyle son zamanlarda büyük ilgi görmüştür.

Kirleticilerin adsorpsiyonu için geliştirilen ilk biyosorbent, 1990'lı yılların ortalarında kanalizasyon ve atık arıtımında kullanılan canlı veya cansız mikroorganizmalardı. Geçtiğimiz birkaç on yıl boyunca, kirleticilerin giderilmesi için gıda atıkları, hayvan dışkısı ve kentsel katı atıklar gibi farklı biyokütle atıklarından biyokömür üretilmiştir (Qambrani vd. 2017).

Endüstriyel atık sudan kirletici maddeleri uzaklaştırmak için uygun fiyatlı ve çevreye zarar vermeyen malzemelerin bulunması ve kullanılması önemlidir. Bu bağlamda, kirleticilerin uzaklaştırılması için protein biyopolimerleri sürdürülebilir ve geçerli bir seçimdir. Keratin proteini, geniş doğal mevcudiyet, biyolojik olarak parçalanabilirlik ve benzersiz amino asit bileşimi gibi benzersiz özelliklere sahip olduğundan bu özellikleri sayesinde su arıtımı için mükemmel bir adaydırlar (Misra vd. 2001).

2.7 Keratin Yapısı

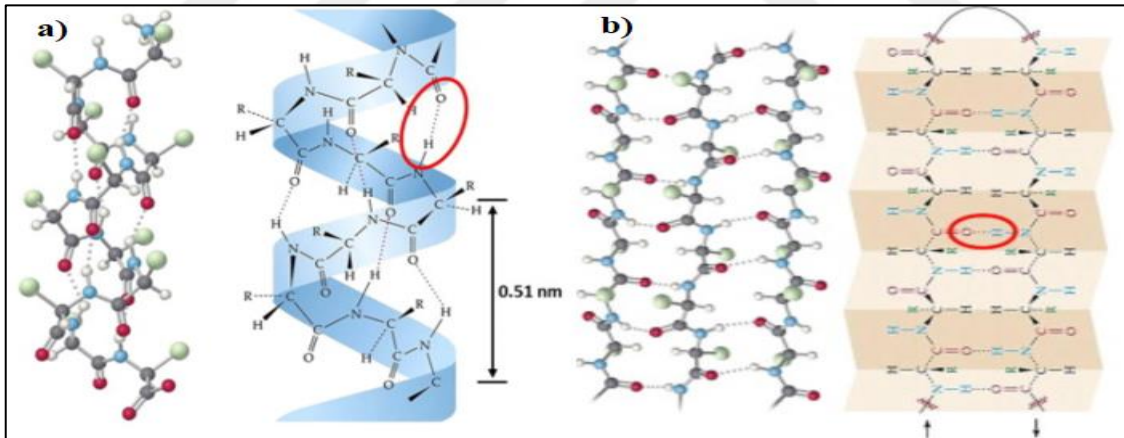
Keratinin yapısını, canlıların temel yapıtaşı olan proteinler oluşturmaktadır. Proteinler bitkisel ve hayvansal canlı hücrelerinin protoplazmasının, bütün hayvan dokularının ve birçok enzim ve hormonun temel maddesidir. Proteinler amino asitlerden meydana gelmişlerdir. Keratin, yapısındaki farklı oran ve dizilimde yirmiden fazla aminoasitin birbirleri ile yaptığı polipeptit zincirlerinden oluşmaktadır. Amino asitler, amino grubu ($-NH_2$) ve karboksil grubu ($-COOH$) olarak karakteristik iki fonksiyonel grup içermektedir. Ayrıca bu iki grup arasında bir alkil (R) kökü bulunmaktadır. Şekil 2.3 bir amino asitin kimyasal yapısını göstermektedir.



Şekil 2.3 Amino asit yapısı.

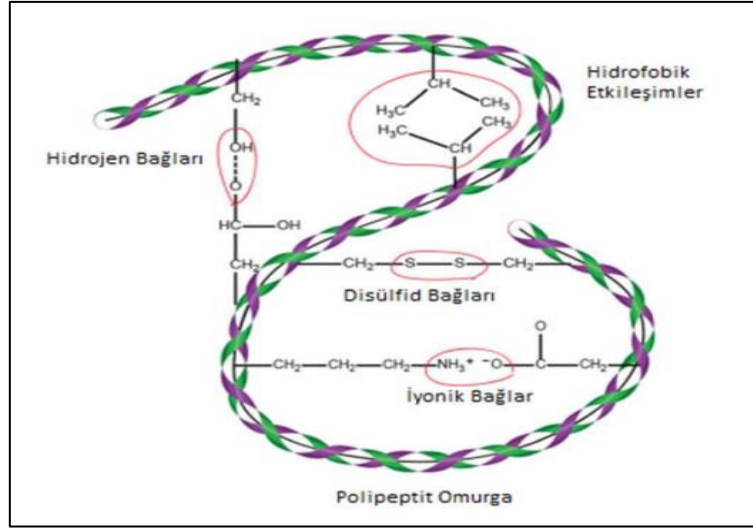
Keratin, memeliler, sürüngenler ve kuşlar için saç, yün, tüy, tırnak ve boynuz gibi dış kaplama sağlayan yapısal lifli temel proteindir. Yün, tavuk tüyü ve insan saç gibi keratin lifleri iki ana morfolojik parçadan oluşur: lifin iç kısmı olan korteksi çevreleyen üst üste binen hücrelerden oluşan kütikül tabakası ve korteks. Korteks, iğ şeklindeki kortikal hücreleri içerir ve bu hücreler keratin içermeyen proteinler ve lipidlerden oluşan bir hücre zar kompleksiyle birbirinden ayrılırlar. Kütikül hücreler toplam ağırlığının %10' unu oluşturur ve korteksi çevreleyerek koruyucu bir tabaka oluşturan üst üste binmiş hücre tabakasıdır (Sezer 2022).

Keratin üç boyutlu fibriler hiyerarşik bir yapıya sahiptir. Bilinen dizide 10-100 nm protein molekül boyutunda polimerize olan küçük, nanometrik amino asitlerden oluşur. Bir amino asit dizisindeki sistein / sistin içeriği %7'dir. Amino asit dizisine uygun olarak keratin yapısında yaklaşık %40 hidrofilik ve %60 hidrofobik kimyasal kompleksler mevcuttur. Tüylerdeki keratin lifleri bileşimi %41 α -sarmal, % 38 β -tabaka ve %21 rastgele yapılar içerir (Şekil 2.4) (Wang vd. 2016).



Şekil 2.4 a) Polipeptit zincirinin üç boyutlu yapısı ve α -sarmal b) Polipeptit zincirinin üç boyutlu yapısı ve kıvrımlı β -tabakası (Wang vd. 2016).

β -tabaka yapısı amino ve karbonil grupları arasındaki zincirler arası hidrojen bağları ile karakterize edilir. Keratin, polar ve polar olmayan amino asitler arasındaki moleküller arası bağlar ve sistein disülfid bağlarının iç ve zincir içi çapraz bağlanmalarına bağlı olarak yüksek stabiliteye ve düşük çözünürlüğe sahiptir. Proteinin kuvvetini ve kararlılığını artıran hidrojen, iyonik ve disülfür bağları keratinin yapısını belirler (Şekil 2.5).



Şekil 2.5 Keratinde moleküller arası bağların şematik görüntüsü (Shavandi 2017).

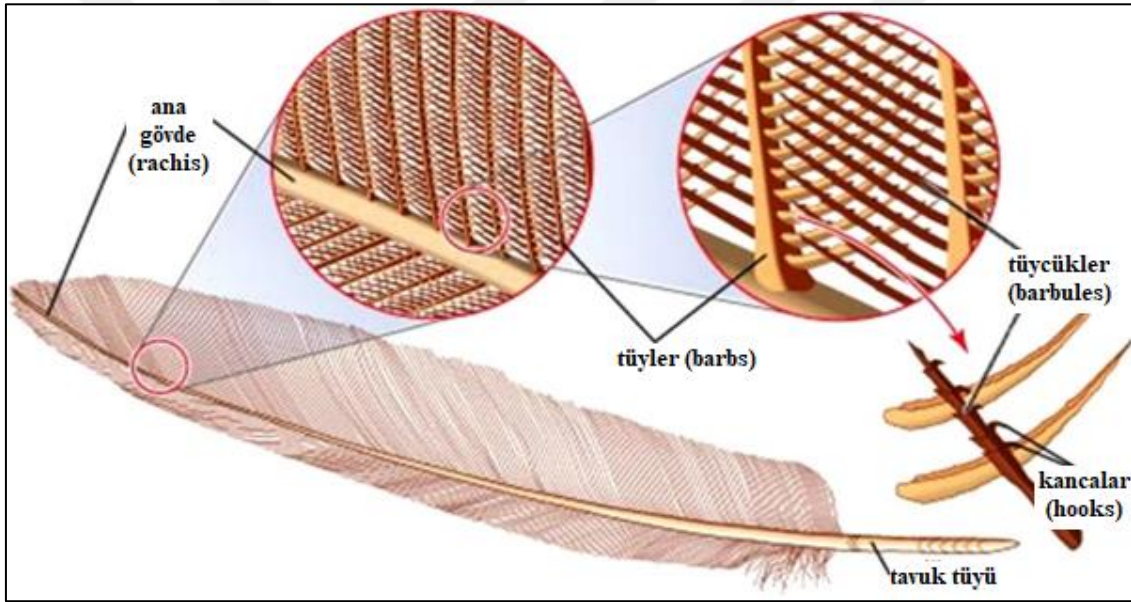
Keratinde iyonik bağların varlığı, pH'a bağımlıdır ve protein, zwitteryonlar ($^+H_3NCHR$ COO^-) formunda iken, pH = 4.9'da en yüksek izoelektrik noktasındadır. Aşırı asidik veya bazik koşullar altında ise, iyonik bağlar en düşük seviyededir. İyonik bağ, karboksilik anyonlar ve amonyum katyonları arasında oluşur. Bu nedenle, bu bağlar, düşük pH'ta karboksilik grubun protonlanması ve yüksek pH'ta amin grubunun deprotonasyon (hidrojen iyonlarının ayrılması) edilmesiyle azalır (Sezer 2022).

2.8 Tavuk Tüyünün Yapısı

Tavuk tüyleri, kümes hayvancılığı endüstrisinin önemli bir atığı olup temel olarak yapısal proteinlerden olan keratinden oluşur. Tavuk tüyü yaklaşık % 91 protein (keratin), %1 lipid ve %8 sudan oluşur. Tüy keratinleri, yaklaşık 20 çeşit amino asitten oluşur. Amino asitlerin dağılımı, oldukça düzensizdir. Merkezi kısım hidrofobik kalıntılar açısından zengindir ve kristalin bir β -tabaka yapısına sahiptir (Arai vd. 1983). Tüy keratini özel bir proteindir. Amino asit çeşitliliğinde yüksek oranda sistein içeriğine (% 7) sahiptir. Sistein -SH grupları içerdiğinden kükürt-kükürt (disülfid) bağının oluşmasına neden olur. Yüksek içerikli sistein, bitişik polipeptitleri disülfid çapraz bağları ile birleştirerek ağ yapısı oluşturup keratini stabil hale getirir. Tüy keratin lifi yarı kristallidir ve kristal lif fazından ve birbirine bağlı amorf protein matris fazından oluşur. Kristal faz, protein matrisinin moleküller arası etkileşimler, özellikle hidrojen

bağları ile sabitlendiği mikrofibrillere örülmüş α -sarmal proteinden oluşur. Tavuk tüyünün yapısında hidrojen bağları çok sayıda ve güçlüdür. Aynı zamanda yapısındaki karboksilik ($-\text{COOH}$), hidroksil ($-\text{OH}$), amino ($-\text{NH}_2$) ve tiyol ($-\text{SH}$) grupları sayesinde ağır metal iyonlarıyla bağ oluşturabilme potansiyeline sahiptir (Chakraborty vd. 2020).

Tavuk tüyleri; tüyün ana gövdesi (rachis), tüy gövdesi üzerine tutturulmuş olan tüyler (barbs) ve ana gövde üzerinden dallanan tüyler üzerine tutturulmuş olan tüycükler (barbules) olmak üzere üç farklı kısımdan oluşur (Teskaye vd. 2018). Tavuk tüyünün kısımları Şekil 2.6’da gösterilmiştir.



Şekil 2.6 Tavuk tüyünün yapısı (İnt.Kyn.11).

2.9 Yüzey Alanı

Yüzey alanı adsorpsiyon kapasitesi verimliliği açısından oldukça önemlidir. Yüzey alanı BET (Brunauer-Emmet-Teller) analiz yöntemi ile belirlenir. Bu yöntemde helyum ve azot gazlarının aktif karbon tarafından adsorplanma oranına göre yüzey alanı hesaplanabilir (Bandosz 2006).

2.10 Gözeneklilik (Porozite)

Bir katı içinde birçok farklı gözenek sistemi vardır. Gözeneklerin boyut ve şekilleri, katıdan katıya büyük farklılıklar gösterebilir. International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) resmi olarak gözenekleri açıklığına (genişliğine) göre sınıflandırmıştır ve sınıflandırma Çizelge 2.3’ te verilmiştir.

Çizelge 2.3 Gözenekleri çaplarına göre sınıflandırma.

Gözenekler	Gözenek Çapı
Makro gözenek	>50 nm
Mezo gözenek	2-50 nm
Mikro gözenek	<2 nm

2.11 Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiği, sulu çözeltide çözünmüş halde bulunan maddenin, adsorban madde tarafından tutunma hızını ifade eden adsorpsiyon reaksiyonunun tamamlanması için gerekli zamanı açıklamaktadır (Atalay 2011).

2.11.1 Yalancı Birinci Derece Kinetik Modeli

Yalancı birinci dereceden kinetik model, adsorpsiyon, adsorbanların adsorpsiyon aktif bölgelerinin sayısına orantılı olarak bağlı olduğunu göstermektedir (Öztürk 2019).

Yalancı birinci dereceden kinetik model için genel ifade denklem (2.1) ile verilmiş olup, q_e ve q_t (mg/g) değerleri, denge konumunda ve t zamanında adsorplanan maddeyi k_1 ise birinci derece hız sabitini (dk^{-1}) ifade etmektedir.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 \times t \quad (2.1)$$

$\ln(q_e - q_t)$ ’nin t ’ye karşı çizilen grafiğinin eğiminden hız sabiti k_1 , y eksenini kesim noktasından ise teorik q_e değeri hesaplanır.

2.11.2 Yalancı İkinci Derece Kinetik Modeli

Bu model için temel varsayım, hız sınırlayıcı basamağın, adsorban ile çözünen arasında elektronların ortak kullanımı sonucunda oluşan kuvvetleri içeren kimyasal adsorpsiyonun olduğudur (Şamdan 2013).

Yalancı ikinci dereceden kinetik model için genel ifade denklem (2.2) ile verilmiş olup, q_e ve q_t (mg/g) değerleri, denge konumunda ve t zamanında adsorplanan maddeyi k_2 ise ikinci derece hız sabitini (g/mg.dk) ifade etmektedir.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \times q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2.2)$$

t/q_t 'nin t 'ye karşı çizilen grafiğinin eğiminden hız sabiti k_2 , y eksenini kesim noktasından ise teorik q_e değeri hesaplanır.

2.12 Literatür Taraması

Al-Asheh vd. (2003) yaptığı çalışmalarda, doğal ve kimyasal olarak işlenmiş tavuk tüylerini adsorban olarak atık sudan bakır ve çinkoyu uzaklaştırma yetenekleri açısından araştırmıştır. Kimyasal olarak işlenmiş tavuk tüylerini elde etmek için tüyleri alkali çözeltilerle ve anyonik yüzey aktif maddelerle modifiye etmiştir. En iyi adsorpsiyon sonuçlarını alkali olarak 0,2 M NaOH çözeltisi ile ve anyonik yüzey aktif madde olarak ağırlıkça %0,6'lık dodesil sülfat çözeltisi ile modifikasyonda elde etmişlerdir. Adsorpsiyon deneylerinde, 50 mL metal çözeltilerine 0,25 g adsorban ilave edilip 24 saat çalkalayıcıda çalkalanarak gerçekleştirilmiştir. Deneylerde en iyi adsorpsiyon performansını sırasıyla alkalikle işlenmiş, anyonik yüzey aktif madde ile işlenmiş ve işlenmemiş tavuk tüyü göstermiştir.

Ye vd. (2010), doğal ve modifiye edilmiş pirinç kabuğu kullanarak sulu çözeltiden Cd^{2+} 'nin adsorptif giderimini incelemiştir. Modifiye edilmiş pirinç kabuğu, alkali ile işlenerek hazırlandı. Doğal ve modifiye edilmiş pirinç kabuğu için Cd^{2+} adsorpsiyon kapasitesinin sırasıyla 73.96 ve 125.94 mg/g olduğunu bulmuşlardır. Modifiye edilmiş pirinç kabuğunun, malzemenin yüzey yapısal değişikliklerine atfedilebilecek doğal pirinç kabuğundan daha hızlı kinetiklere ve daha yüksek adsorpsiyon kapasitelerine sahip olduğunu iddia ettiler. Cd^{2+} adsorpsiyonu için optimum pH 6,5 olarak bulmuşlardır. Hem yalancı birinci dereceden hem de yalancı ikinci dereceden denklemlerin Cd^{2+} adsorpsiyonunun kinetiğini doğru bir şekilde tanımlayabildiğini bulmuşlardır.

Cesur (2010), yaptığı çalışmada bakır, çinko ve nikel elementlerinin sulardan arıtımında tavuk tüyü adsorpsiyon kapasitesinin artırılması için sodyum hidroksit (NaOH), sitrik asit ($C_6H_8O_7$) ve hidrojen peroksit (H_2O_2) ile modifiye ederek örnekler hazırlamış ve en yüksek verimi H_2O_2 ile modifikasyonda elde etmiştir. Kinetik modelleme çalışmalarında ise yalancı ikinci derece modelinin tavuk tüyüne ağır metal iyonlarının adsorpsiyonunu tanımlamada en uygun kinetik model olduğunu bulmuştur.

Aguayo-Villarreal vd. (2011)'nin yaptığı çalışmalarda hem kesikli hem de sürekli sistemler kullanılarak tavuk tüyü ile sulu çözeltiden çinko iyonlarının giderilmesi çalışmalarını yapmıştır. Sürekli sistem için 2,5 cm iç çapında ve 13 cm yüksekliğinde sabit yataklı cam kolonlar kullanılmıştır. Kolonlar, gerçekleştirilen tüm deneylerde yatak gözenekliliğinin 0,24 ile 0,3 arasında değiştiği 5 g tavuk tüyüyle doldurulmuştur. Sürekli sistemde Zn^{2+} iyonlarının adsorpsiyon kapasitesi en iyi 30 °C' de 5 mL/dk akış hızında ve pH 5'te 4,31 mg/g olarak bulunmuştur. Kesikli adsorpsiyon deneyleri, 15mL hacimlerindeki değişen başlangıç Zn^{2+} konsantrasyonlarına sahip çözeltiler ve 0,06 g tavuk tüyü 200 rpm devirde çalkalanarak gerçekleştirilmiştir. Metal ölçümü için, numuneler 0,2 µm naylon filtre ile filtrelenmiş ve metal konsantrasyonu atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile belirlenmiştir. Kesikli sistemde Zn^{2+} iyonlarının adsorpsiyon kapasitesi en iyi 30 °C' de 200 rpm devir hızında ve pH 5'te 7,26 mg/g olarak bulunmuştur. Denge süreleri ise her iki deney sisteminde de 24 saat olarak belirtilmiştir. Kinetik modellemede ise Zn^{2+} adsorpsiyon işleminin yalancı ikinci dereceden hız modelini takip ettiğini bulmuşlardır.

Mete (2014), yaptığı çalışmalarda tarımsal atıklardan olan susam küspesi, muz kabuğu, aspir küspesi ve limon kabuğunu adsorban olarak kullanarak sulu çözeltilerden alüminyum giderimini incelemiştir. Susam küspesi ile gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinde pH 4, 25 °C sıcaklık, 0,25 g adsorban miktarı ve 30 dakika temas süresi koşullarında alüminyumun adsorpsiyon kapasitesi 12,315 mg/g olarak bulunmuştur. Muz kabuğu, aspir küspesi ve limon kabuğu ile gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinde ise pH 6, 25 °C sıcaklık, 0,25 g adsorban miktarı ve 30 dakika temas süresi koşullarında sırası ile alüminyumun adsorpsiyon kapasitesi 11,041, 9,0367 ve 7,8678 mg/g olarak bulunmuştur.

Hussain vd. (2020) yaptığı çalışmalarda deri endüstrisi, büyük miktarda üretilen katı keratinli atıklardan ve yine deri endüstrisinde oluşan kromla kirlenmiş atık sudan Cr^{3+} iyonunun giderimini incelemişlerdir. Yapılan çalışmada, atık sudan kromu gidermek için adsorban olarak keratinli atıklardan bir sünger elde edilmiştir. En iyi adsorpsiyon verimine pH 4,85 değeri, 39,57 mg adsorban miktarı, 7,85 mg/L Cr^{3+} iyonu konsantrasyonunda ulaşılmış ve %91,49'luk adsorpsiyon verimi elde edilmiştir. Desorpsiyon çalışması sonucunda ise pH 10 veya üzerinde süngerin yeniden kullanılabileceğini ve krom geri kazanımının mümkün olduğu gösterilmiştir.

Ogata vd. (2020) yaptığı çalışmalarda insan saçını farklı konsantrasyonlarda sırasıyla %10, %25 ve %50 etilendiamin-N,N,N',N'-tetraasetik asit (EDTA) ile muamele etmiş ve sulu fazdan Sr^{2+} iyonunu adsorpsiyon kapasitesini değerlendirmiştir. Çalışma sonucunda en iyi adsorpsiyonun % 25 EDTA içeren insan saçı üzerinde gerçekleştiği ve optimal pH'ın yaklaşık 4 olduğu bulunmuştur. Kinetik modelleme çalışmalarında ise yalancı ikinci derece modelinin adsorpsiyonu tanımlamada en uygun kinetik model olduğunu bulmuşlardır.

Sun vd. (2020) yaptığı çalışmalarda tavuk tüylerini nitrik asit ile muamele ederek tüylerdeki keratinin bazı amino gruplarının protonlanmasını ve katyonik özellik göstermesini sağlamışlardır. Bu sayede tüylerin sudan Cr^{6+} iyonlarını gidermek için potansiyel bir adsorban olduğu gösterilmiştir. Ancak protonlanma anyonik grupların kapanmasını sağlayarak Cu^{2+} , Mn^{2+} ve Co^{2+} iyonlarının adsorpsiyonunu engellemiştir. Adsorpsiyon deneyleri 32,0 g nitrik asitle muamele edilmiş tavuk tüyü ile doldurulmuş iç çapı 50 mm olan 75 mm yükseklikteki sabit yataklı kolonda 20 °C'de gerçekleştirildi. Deneyler sonucunda en iyi sabit yatak adsorpsiyon kapasitesi 120 dakikada 39,04 mg/g olarak bulunmuştur.

Chakraborty vd. (2020) yaptığı çalışmalarda modifiye edilmiş tavuk tüyü ile sulu çözeltilerden Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} ve Ni^{2+} iyonlarının adsorpsiyonunu gerçekleştirmiştir. Modifikasyon için 4 g tavuk tüyüne 100 mL %2'lik NaOH çözeltisi ve 4,0 mL etilendiamin ilave edilerek 2 saat oda sıcaklığında bekletilmiştir. Modifikasyondan

sonra, numuneler birkaç kez ultra saf su ile yıkanıp 100 °C'de kurutulmuştur. Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} ve Ni^{2+} iyonlarının adsorpsiyonu, su banyolu inkübatör çalkalayıcı kullanılarak 100 mL konik şişelerde gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon dengesi bakır için 60 dakika, demir için 40 dakika, nikel için 24 dakika ve kobalt için 12 dakika olarak belirlenmiştir. Co^{2+} , Cu^{2+} ve Ni^{2+} iyonlarının en iyi giderimi pH=6, Fe^{2+} iyonunun ise pH=3 olarak tespit edilmiştir. Çalışmada maksimum adsorpsiyon kapasiteleri ise sırasıyla 200, 50, 43,47 ve 4,85 mg/g olarak bulunmuştur. Modifiye tavuk tüyleri üzerine metal iyonları adsorpsiyonu kinetiğinin incelenmesi ile yalancı ikinci dereceden kinetik modelin uygun olduğunu bulmuşlardır. Ayrıca modifiye tavuk tüylerinin BET yüzey alanı ve gözenek boyutlarını sırasıyla 16 m²/g ve 1,5 nm olarak bulmuşlardır.



3. MATERYAL ve METOT

3.1 Materyal

Tez çalışması kapsamında adsorban olarak kullanılan Ross 308 cinsi beyaz et tavuğundan elde edilen tavuk tüyleri Uşak ilindeki Gedik Piliç Fabrikasından temin edilmiştir. Tavuk tüylerini parçalama işleminde kullanılan sıvı nitrojen Afyonkarahisar Damızlık Sığır Yetiştiricileri Birliğinden temin edilmiştir.

3.1.1 Kullanılan Cihazlar ve Ekipmanlar

Deneyisel çalışmalar sırasında kullanılan cihazların adları, marka ve modelleri Çizelge 3.1’ de verilmiştir.

Çizelge 3.1 Deneyisel çalışmalarda kullanılan cihazlar.

Cihaz Adı	Cihaz Marka	Cihaz Model
ICP-MS	Agilent	7800
pH metre	Thermo	A211
Etüv	Nüve	FN 120
Orbital çalkalayıcı	Miulab	GS-20
Ultrasonik su banyosu	Sonica	4300 EP S3
Blender	Waring	HGB2WTG4
Analitik terazi	Kern	ALJ 250
Ultra saf su cihazı	MP Minipure	Super M UP

3.1.1.1 İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometresi (ICP-MS)

Sulu çözeltilerdeki ağır metal analizleri Agilent marka 7800 model İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometresi cihazı ile yapılmıştır.

ICP-MS yöntemi, nebulizer ünitesinde argon gazı yardımıyla aerosol haline getirilmiş numunedeki elementlerin, elektromanyetik indüksiyonla 10 000 K sıcaklığa ulaştırılan argon plazması yardımıyla iyonize edilmesi ve iyonize edilen elementlerin kütle spektroskopisi tarafından kütle/yük (m/z) oranlarına göre ayrıştırılması ve miktarlarının

mg/L ve $\mu\text{g/L}$ düzeyinde elektron çoklayıcı bir dedektör tarafından ölçülmesi prensibine dayanır.

3.1.1.2 0,2 μm CA (selüloz asetat) Filtre

Tez çalışmasındaki adsorpsiyon deneylerinden sonra sulu çözeltileri ICP-MS cihazı analizlerine uygun hale getirmek için Sartorius marka şırınga uçlu 0,2 μm CA (selüloz asetat) filtre ile filtreleme işlemi yapıldı.

3.1.1.3 Otomatik Pipet

Deneyisel çalışmalarda sıvı hacimlerini doğru bir şekilde aktarmak için Brand marka 200 μL , 1000 μL ve 5000 μL hacimlerindeki otomatik pipetler kullanıldı.

3.1.2 Deneylerde Kullanılan Kimyasallar

Deneylerde Merck marka, aseton ($(\text{CH}_3)_2\text{CO}$), nitrik asit (HNO_3) ve sodyum hidroksit (NaOH) kullanılmıştır. Deneyisel çalışmalar sırasında kullanılan ağır metal stok çözeltilerinin hazırlanmasında kullanılan başlangıç materyali, saflık dereceleri, konsantrasyon, çözücü ve üretici bilgileri Çizelge 3.2' de verilmiştir.

Çizelge 3.2 Deneysel çalışmalarda kullanılan ağır metal standart çözeltileri.

Ağır Metal Adı	Üretici	Başlangıç Materyali	Safılık	Standart Konsantrasyonu	Çözücü
Alüminyum (Al)	CPA chem	Al(NO ₃) ₃	% 99,999	1000 mg/L	%2 HNO ₃
Arsenik (As)	CPA chem	As ₂ O ₃	% 99,990	1000 mg/L	%2 HNO ₃
Bakır (Cu)	CPA chem	Cu	% 99,999	1000 mg/L	%2 HNO ₃
Çinko (Zn)	CPA chem	Zn	% 99,999	1000 mg/L	%2 HNO ₃
Demir (Fe)	CPA chem	Fe(NO ₃) ₃	% 99,997	1000 mg/L	%2 HNO ₃
Kadmiyum (Cd)	CPA chem	Cd	% 99,999	1000 mg/L	%2 HNO ₃
Krom (Cr)	CPA chem	Cr(NO ₃) ₃	% 99,999	1000 mg/L	%2 HNO ₃
Kurşun (Pb)	CPA chem	Pb(NO ₃) ₂	% 99,997	1000 mg/L	%2 HNO ₃
Mangan (Mn)	CPA chem	Mn(NO ₃) ₂	% 99,993	1000 mg/L	%2 HNO ₃
Nikel (Ni)	CPA chem	Ni(NO ₃) ₂	% 99,998	1000 mg/L	%2 HNO ₃

3.2 Metot

3.2.1 Tavuk Tüyü Ön İşlem Aşaması

Tavuk tüyleri ön temizleme işleminden geçirilerek içermiş olduğu kirlerden arındırıldı. Bu işlem için öncelikle çeşme suyu ve sıvı bulaşık deterjanı ile yıkanıp saf su ile durulama işlemi uygulandı. Geri kalan safsızlıkları gidermek ve kolay kurumasını sağlamak için asetonla muamele edildi. Sonrasında bir gece çeker ocakta kurumaya bırakıldı. Kuru, kokusuz ve temiz tavuk tüylerini normal parçalama teknikleriyle parçalamak zor olduğu için sıvı nitrojen ile dondurulup ardından blender yardımıyla küçük boyutlara parçalandı ve lif haline getirildi (Şekil 3.1).



Şekil 3.1 a) Ön işlem öncesindeki tavuk tüyleri b) Safsızlık ve kirlerden arındırma işlemi c) Safsızlık ve kirlerden arındırılmış tavuk tüyleri d) Sıvı nitrojen ilavesi e) Blender ile parçalama işlemi.

Adsorpsiyon deneylerinde kullanıma hazır hale getirilmiş ve modifiye edilmemiş tavuk tüyü lifleri Şekil 3.2’de verilmiştir.



Şekil 3.2 Tavuk tüyü lifleri.

3.2.2 Tavuk Tüyünün NaOH ile Modifikasyonu

Ön temizleme işlemine tabi tutulmuş ve parçalanarak lif haline getirilmiş tavuk tüylerinden 1 gram analitik terazide tartıldı. Tartılan tavuk tüyleri bir behere alınarak üzerine 0,1M 200 mL sodyum hidroksit çözeltisi eklendi. Böylelikle, pH değeri 12,0 ve 13,0 arasında olan ve ağırlıkça %0,5 tavuk tüyü içeren karışım elde edildi. Sonrasında 0,1M NaOH çözeltisi içerisindeki tavuk tüyleri sürekli karıştırılarak Şekil 3.3'te gösterildiği üzere 22°C'de 30dk boyunca 40 kilohertz (kHz) frekansa sahip ultrasonik su banyosunda bekletildi. Bekletilen çözelti adi süzgeç kağıdıyla süzildükten sonra tavuk tüylerine saf su ile yıkama işlemi uygulandı. Daha sonra etüvde 105 °C'de kurutularak adsorpsiyon deneyine hazır hale getirildi.



Şekil 3.3 Ultrasonik su banyosunda bekletilen tavuk tüyleri.

3.2.3 Ağır Metal Çözeltilerinin Hazırlanması

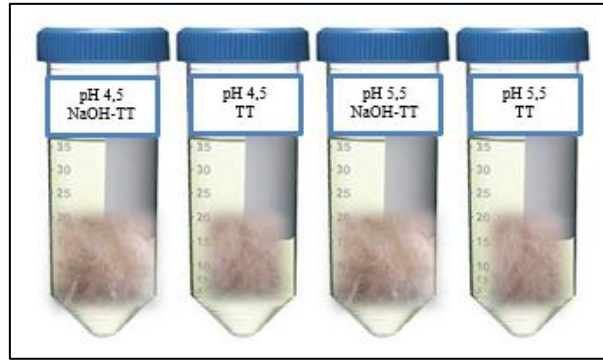
%2'lik nitrik asit çözücüsündeki 1000 mg/L tekli ağır metal stok çözeltilerinden, 10 elementli (alüminyum, krom, mangan, demir, nikel, bakır, çinko, arsenik, kadmiyum, kurşun) 5 mg/L konsantrasyonlarında element karışımı hazırlandı.

Bunun için 1000 mL'lik balon jöjeye her bir ağır metal stok çözeltisinden 5' er mL konulup üzeri ultra saf su ile tamamlandı. Hazırlanan 5 mg/L'lik karışımın doğal pH' ı 1,7 olarak ölçüldü. Daha sonra bu ağır metal karışım çözeltisinden pH 4,5 ve pH 5,5 olacak şekilde iki ayrı çözelti hazırlandı. Çözeltilerin pH'ları 3M, 1M ve 0,1M NaOH kullanılarak ayarlandı.

Hazırlanan 3 farklı pH'taki (1,7- 4,5- 5) ağır metal çözeltileri filtreden geçirmenin etkisini görmek için adsorpsiyon deneylerinden önce 0,2 mikronluk CA (selüloz asetat) filtreden geçirildi. Sonrasında filtrenin çözeltideki ağır metallerin konsantrasyonlarını azaltıp azaltmadığı tespit edildi.

3.2.4 Adsorpsiyon Deneyleri

Adsorpsiyon deneylerinde 2 farklı pH'taki 10 farklı ağır metal adsorbat olarak, NaOH ile modifiye edilmiş (NaOH-TT) ve modifiyesiz tavuk tüyleri (TT) ise adsorban olarak kullanıldı. Bu işlem için 50 mL'lik deney tüplerine 0,05'er g adsorban malzemelerden konuldu. Deney tüplerine 50'şer mL pH 4,5 ve pH 5,5'a ayarlanmış 10'lu karışımdan ilave edildi (Şekil 3.4).



Şekil 3.4 Adsorpsiyon deneyleri için hazırlanmış numuneler.

Deney tüpleri 300 rpm ve 22°C'de sıra ile 5dk, 15dk, 30dk, 1sa, 2sa, 3sa, 4sa, 20sa ve 24sa boyunca orbital çalkalayıcıda çalkalandı. Çalkalanan karışımlar sırasıyla 0,5mL hacminde otomatik pipet yardımıyla alınarak 0,2 mikronluk CA (selüloz asetat) filtreden geçirildi. Farklı sürelerde karıştırılan çözeltilerin her biri filtrasyon işleminden sonra ayrı ayrı 15 mL'lik deney tüplerine aktarıldı. Çözeltilerin hacimleri ultra saf su ile

1:20 oranında seyreltilerek 10mL'ye tamamlandı. Çözeltiler ICP-MS cihazında yapılacak analizler için hazır hale getirildi. Şekil 3.5'te adsorpsiyon deneyinin çalkalama, filtrasyon ve analiz aşamaları verilmiştir.



Şekil 3.5 a) Orbital çalkalayıcıda karıştırma işlemi b) Filtreleme işlemi c) ICP-MS cihazında analiz işlemi.

3.2.5 ICP-MS Analizleri ve Hesaplamalar

Ağır metal konsantrasyon analizleri Agilent 7800 ICP MS cihazında yapıldı. Sonrasında adsorpsiyon yüzdeleri ve adsorpsiyon kapasiteleri hesaplanarak değerlendirme yapılmıştır.

Yüzde olarak ağır metal adsorplanma oranı yani adsorpsiyon yüzdesi denklem (3.1) ile hesaplanmıştır;

$$\%Ads = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (3.1)$$

%Ads= Adsorpsiyon yüzdesi

C_0 = Başlangıç durumunda adsorbat (ağır metal) konsantrasyonu (mg/L)

C_e = Denge durumunda adsorbat (ağır metal) konsantrasyonu (mg/L)

Birim adsorban başına adsorplanan ağır metal miktarı yani tavuk tüyünün adsorpsiyon kapasitesi ise denklem (3.2) ile hesaplanmaktadır;

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{W} \quad (3.2)$$

V= Adsorban ile temastaki çözelti hacmi (L)

W= Adsorban miktarı (g)

q_e = Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

Yapılan analizler ve hesaplamalar sonucunda her bir ağır metalin adsorpsiyon performansının en iyi olduğu koşul tespit edilmiştir.

3.2.6 Karakterizasyon Çalışmaları

Tavuk tüylerinin karakterizasyonunda; morfolojik analizler için SEM-EDS teknikleri ve fonksiyonel grup analizi için FT-IR kullanılmıştır.

3.2.6.1 SEM-EDS (Taramalı Elektron Mikroskobu) Analizi

Bu işlemde modifikasyonsuz ve modifikasyonlu tavuk tüylerinin farklı büyütme oranlarında görüntüleri alınarak mikro yapıları ve yüzeylerde meydana gelen değişim incelenmiştir. Ayrıca Enerji Dağılımı Spektroskopisi (EDS) ile yüzeydeki elementel dağılım incelenmiştir. Analizler Afyon Kocatepe Üniversitesi Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezinde (TUAM) bulunan Şekil 3.6’da verilen Zeiss marka LEO 1430 VP model SEM-EDS cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

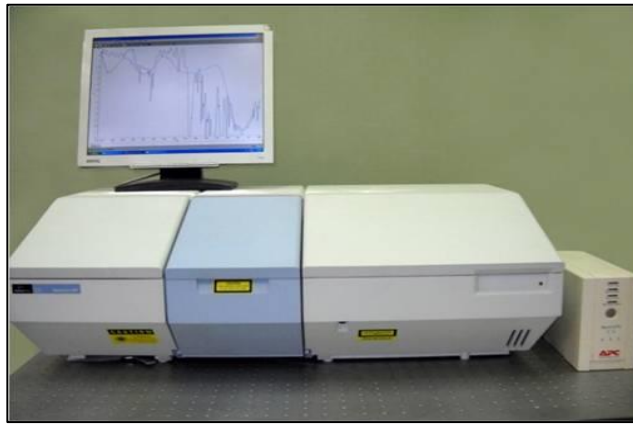
SEM-EDS analizlerinden önce numune yüzeylerinin iletkenliğini sağlamak amacıyla vakum altında sputter(çöktürme) tekniği ile karbon kaplama işlemi uygulanmıştır.



Şekil 3.6 SEM-EDS cihazı.

3.2.6.2 FT-IR Analizi

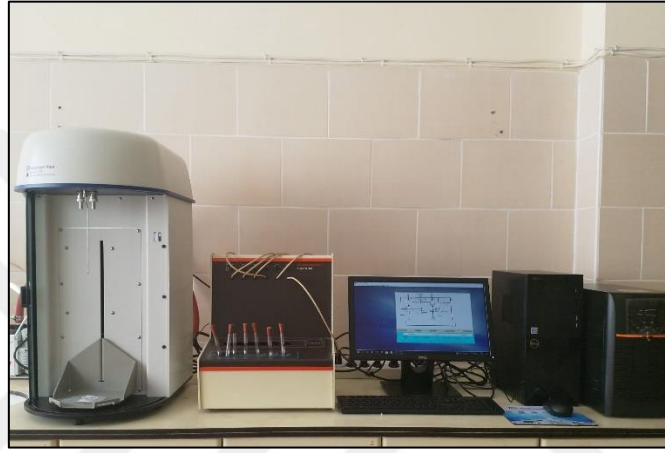
FT-IR analizi ile tavuk tüylerinin kimyasal yapısı ve içerdiği fonksiyonel gruplar belirlenmiştir. Bu analiz Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde bulunan Şekil 3.7’de verilen Perkin Elmer marka Spectrum BX model FT-IR cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Tavuk tüyünün FT-IR analizi için NaOH ile muamele edilmemiş ve edilmiş tavuk tüyleri kullanılmıştır. FT-IR spektrumları alınırken susuz spektroskopik saflıkta KBr ile TT ve NaOH-TT’nin ayrı ayrı peletleri hazırlanmıştır.



Şekil 3.7 FT-IR cihazı.

3.2.6.3 BET (Brunauer-Emmet-Teller) Analizi

Tavuk tüylerinin yüzey alanını belirlemek BET analizi yapılmıştır. Analizler Afyon Kocatepe Üniversitesi Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezinde (TUAM) bulunan -196  C'deki sıvı azot ortamında, azot (N₂) gazı adsorpsiyonu tekniğine dayalı olarak katıların m²/g olarak yüzey alanları ölçebilen şekil 3.8'de verilen Micromeritics marka Gemini VII 2390t model cihaz ile gerçekleştirilmiştir.



şekil 3.8 BET cihazı.

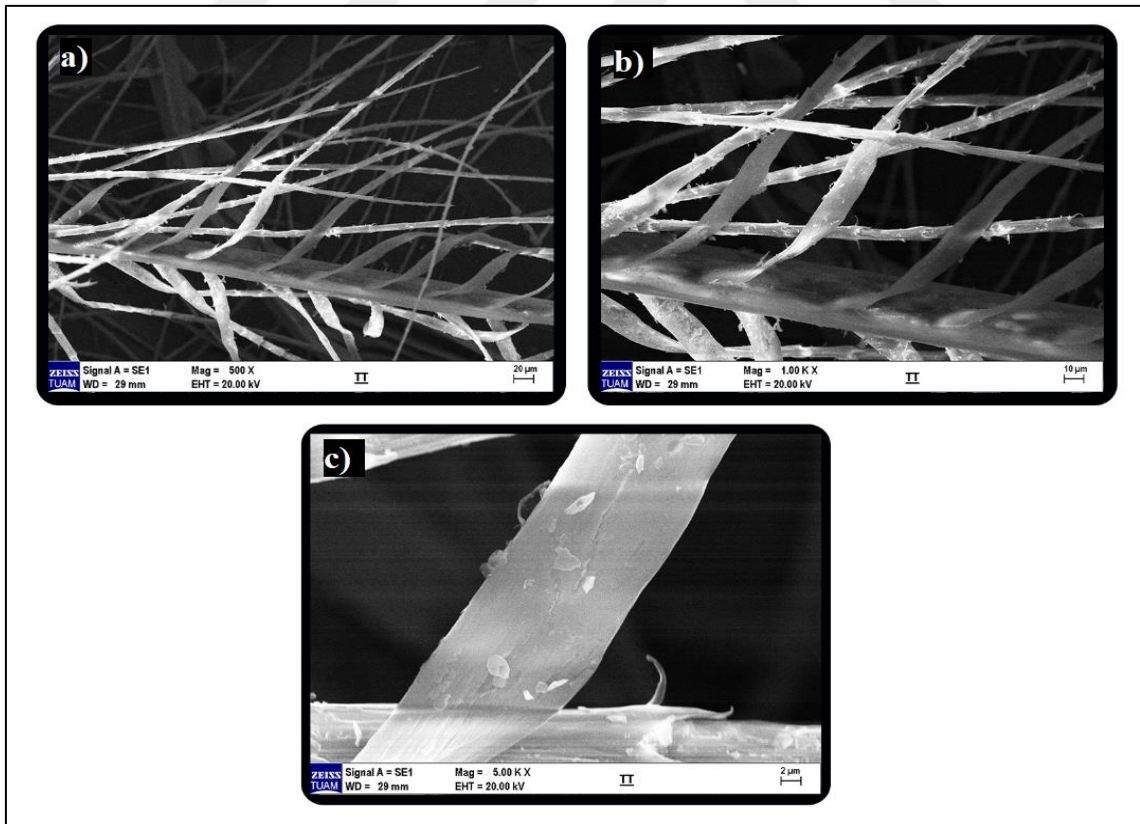
4. BULGULAR

4.1 TT ve NaOH-TT'nin Karakterizasyonu

TT ve NaOH-TT'nin karakterizasyonunda; morfolojik analizler için SEM-EDS teknikleri ve fonksiyonel grup analizi için FT-IR kullanılmıştır.

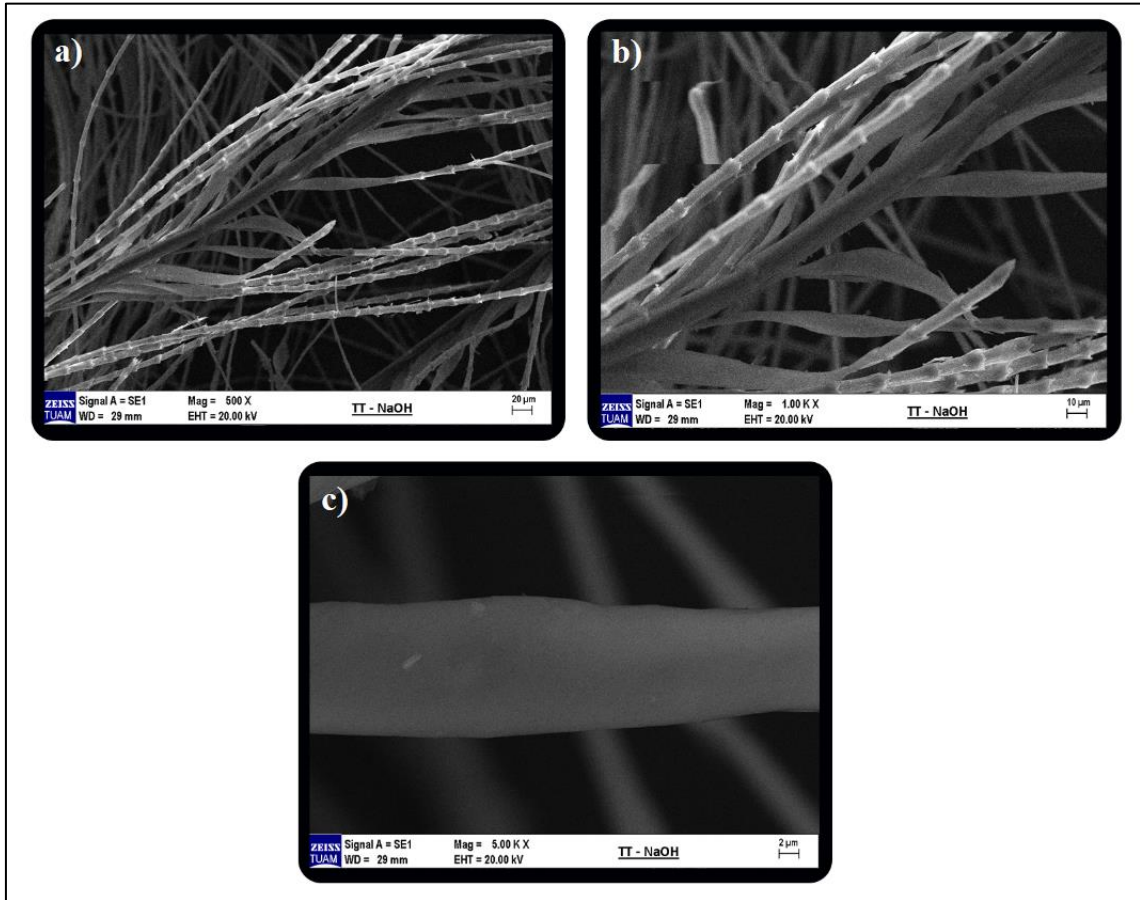
4.1.1 TT ve NaOH-TT'nin SEM-EDS Analizi

TT ve NaOH-TT'nin yüzey morfolojisi Şekil 4.1 ve Şekil 4.2'deki SEM mikrograflarında gösterilmiştir. Şekil 4.1'de, TT'nin, ana gövdesi (rachis) ve tüy gövdesi üzerine tutturulmuş olan tüyler (barbs) net bir şekilde görülmektedir. Ayrıca Şekil 4.1c'de TT yüzeyinde bazı parçacıkların bulunduğu ve bunun dışında pürüzsüz bir yüzeye sahip olduğunu gösterilmiştir. SEM görüntülerinden anlaşılabileceği üzere tüylerin çapı 5-20 μm arasında değişmektedir.



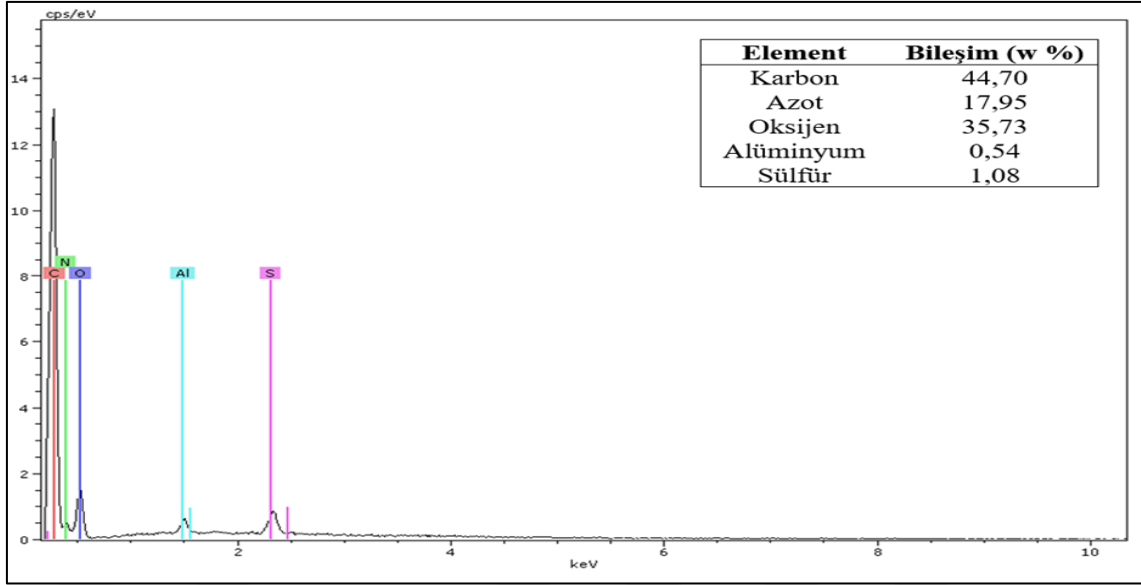
Şekil 4.1 a) TT 20 μm SEM görüntüsü b) TT 10 μm SEM görüntüsü c) TT 2 μm SEM görüntüsü.

Şekil 4.2’de gösterilen NaOH-TT’nin yüzey morfolojisi yüzeydeki parçacıkların azaldığını göstermektedir. Bununla beraber TT ve NaOH-TT’nin yüzey morfolojisinde belirgin farklılıklar gözlenmemiştir. SEM görüntüleri, NaOH çözeltisinin ve ultrasonik işlemin tavuk tüylerinin yüzeylerinin yabancı parçacıklardan temizlenmesinde etkili olduğunu göstermiştir. Bu sayede adsorpsiyon işlemlerinde keratin dokusunun yüzeyinin daha etkili kullanılabileceği öngörülmüştür.



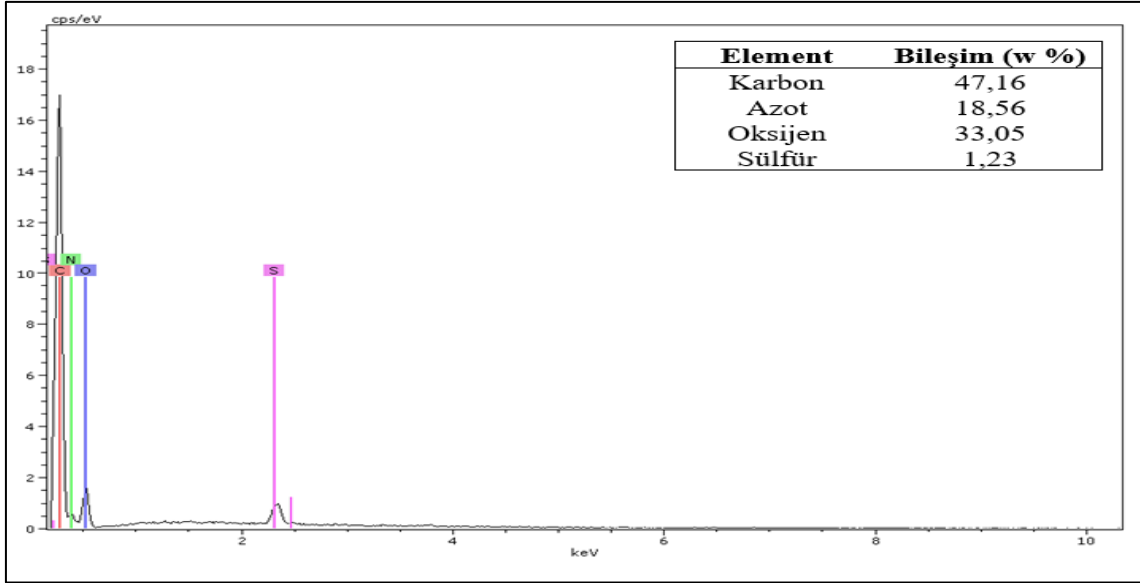
Şekil 4.2 a) NaOH-TT 20 µm SEM görüntüsü b) NaOH-TT 10 µm SEM görüntüsü c) NaOH-TT 2 µm SEM görüntüsü.

TT ve NaOH-TT’nin EDS analizleri Şekil 4.3 ve Şekil 4.4’te gösterilmiştir. Şekil 4.3’te verilen TT’nin EDS analizinde, ağırlıkça %44,70 karbon, %17,95 azot, %35,73 oksijen, %1,08 sülfür ve %0,54 alüminyum elementinin varlığı tespit edilmiştir.



Şekil 4.3 TT'nin EDS analizi.

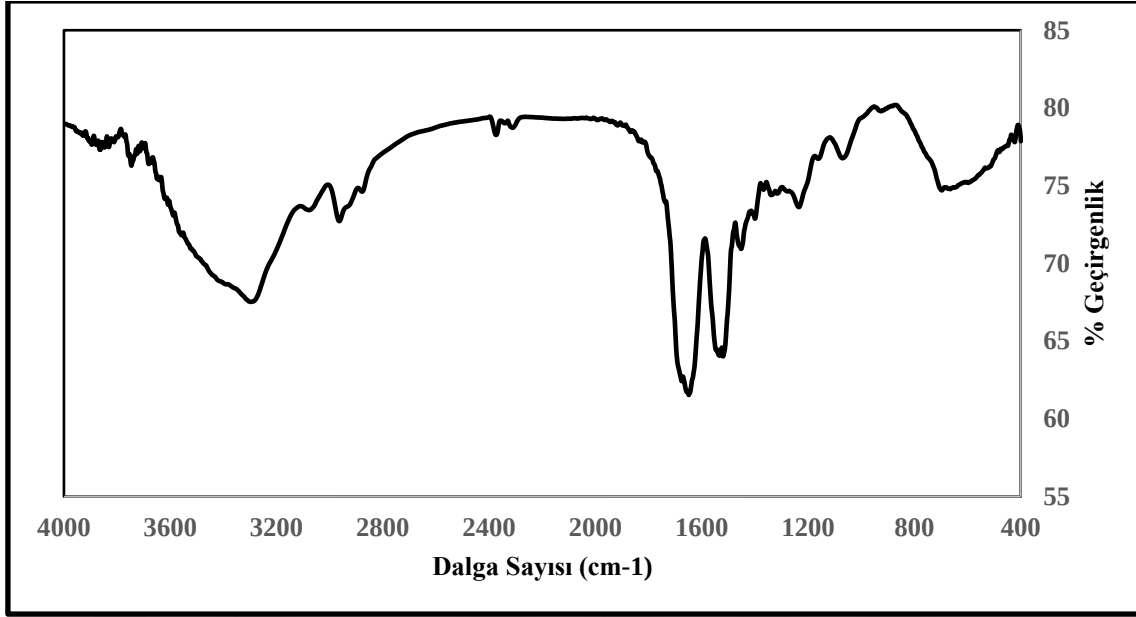
Şekil 4.4'te verilen NaOH-TT'nin EDS analizinde ise, ağırlıkça %47,16 karbon, %18,56 azot, %33,05 oksijen ve %1,23 sülfür elementinin varlığı tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar TT ve NaOH-TT'nin yapısındaki elementlerin benzer oranlara sahip olduğunu göstermiştir. Ancak TT'den farklı olarak NaOH-TT'nin EDS analizinde alüminyum elementine rastlanmamıştır. Bunun sebebi olarak NaOH çözeltisinin ve ultrasonik işlemin yüzeydeki alüminyum içerebilecek yabancı parçacıkların büyük oranda giderilmesini sağladığı düşünülmektedir. Element içeriğinde sodyumun bulunmamasının nedeni olarak ultrasonik işlemten sonra saf su ile yıkama işlemi uygulanması olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.4 NaOH-TT'nin EDS analizi.

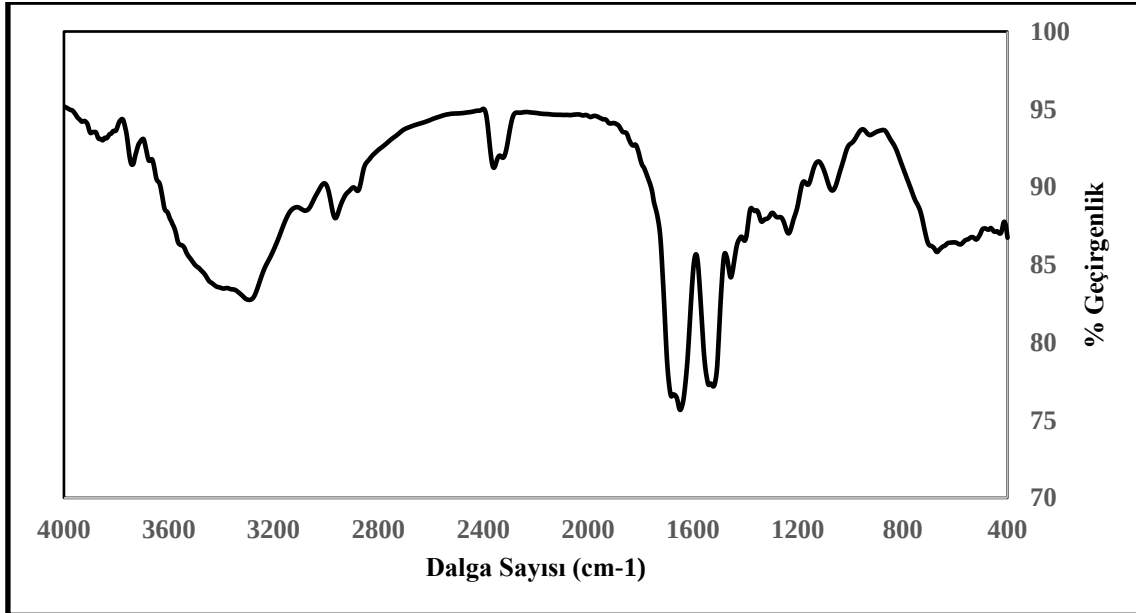
4.1.2 TT ve NaOH-TT'nin FT-IR Analizi

TT'nin fonksiyonel gruplarını analiz etmek için Şekil 4.5'te verilen FT-IR spektrumları elde edilmiştir. Spektrumda 3367 cm^{-1} 'deki geniş absorpsiyon bandı, O-H ve N-H gerilme titreşimine aittir. 2960 cm^{-1} 'deki pik, C-H gerilme titreşiminden kaynaklanır. Spektrumda 1666 cm^{-1} 'deki kuvvetli bant, amitin C=O grubuna aittir. 1647 cm^{-1} 'deki kuvvetli bant ise amitin N-H grubuna aittir (2. amit bandı). 1240 cm^{-1} 'deki zayıf bant ise amitin C-N gerilme pikidir (3. amit bandı). 1450 cm^{-1} 'de $-\text{CH}_2-$ eğilme piki görülmektedir.



Şekil 4.5 TT'nin FT-IR spektrumu.

NaOH-TT'nin FT-IR spektrumu, Şekil 4.6'da gösterilmektedir. NaOH-TT'nin spektrumları, TT'nin spektrumlarına çok benzerdir. Modifikasyondan sonra, 3367 cm^{-1} deki absorpsiyon bandı 3348 cm^{-1} 'e kaymıştır. Böylece, hidroksil grubunun adsorpsiyon sürecine katıldığı sonucuna varılabilir.



Şekil 4.6 NaOH-TT'nin FT-IR spektrumu.

4.1.3 TT ve NaOH-TT'nin BET Analizi

TT ve NaOH-TT'nin -196 °C'de N₂ ile yapılan BET analizi ile yüzey alanı ve gözenek boyutu incelenmiştir. Çizelge 4.1'de yüzey alanı ve gözeneklilik verileri verilmiştir.

Çizelge 4.1 TT ve NaOH-TT'nin yüzey alanı ve gözeneklilik verileri.

Analiz	TT	NaOH-TT
BET Yüzey Alanı (m ² /g)	3,18	3,24
Adsorpsiyon Ortalama Gözenek Genişliği (4V/A-BET) (nm)	34,7	26,9

Kar ve Misra (2004) yaptığı çalışmalarda, TT'nin NaOH ile ultrasonik ortamda modifikasyonunun kaviteasyon etkisiyle yüzey alanını arttırdığını ve yüzeye hidroksil iyonlarının yerleşerek keratin lif yüzeyini değiştirdiğini göstermiştir. Çizelge 4.1'de görüldüğü gibi TT'nin 3,18 m²/g olan BET yüzey alanı NaOH ile modifikasyondan sonra 3,24 m²/g'a yükselmiştir. TT ve NaOH-TT'nin ortalama gözenek genişliği ise sırasıyla 34,7 ve 26,9 nm olarak bulunmuş olup bu değerler 2-50 nm limitleri arasında kaldığı için adsorbanların mezo gözeneklerden oluştuğu anlaşılmıştır.

4.2 Adsorpsiyon Deneyleri Bulguları

Modifiye edilmemiş ve NaOH ile modifiye edilmiş tavuk tüyü kullanılarak sulu çözeltilerden alüminyum, arsenik, bakır, çinko, demir, kadmiyum, krom, kurşun, mangan ve nikel ağır metallerinin adsorpsiyonu çalışmaları yapılmıştır.

4.2.1 TT ve NaOH-TT'nin pH 1,7'de Sulu Çözeltilerden Ağır Metal Adsorpsiyonu

Adsorban olarak tavuk tüyü ve NaOH ile modifiye edilmiş tavuk tüyünün kullanılması ile sulu çözeltilerden Al³⁺, As³⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Fe³⁺, Cd²⁺, Cr³⁺, Pb²⁺, Mn²⁺ ve Ni²⁺ iyonlarının adsorpsiyonu çalışmalarında, 5,00 mg/L başlangıç konsantrasyonunda, pH=1,7, 1g/L adsorban miktarı, 22 °C sıcaklık ve 300 rpm karıştırma hızında, 24 saat deney süresinde herhangi bir adsorpsiyon ve başlangıç konsantrasyonunda düşüş

gözlemlenememiştir. Bunun nedeni olarak literatürde belirtildiği üzere tavuk tüyündeki keratinin yapısında bulunan anyonik grupların düşük pH ortamında protonlanması ve itme kuvveti oluşturması nedeniyle metal iyonlarını adsorplayamadığı düşünülmektedir (Sun vd. 2020).

Literatürde keratinin izoelektrik noktasının yani toplam yükün maksimum olduğu noktanın pH 4,9 olduğu belirtilmiştir (Sezer 2022). Bu tez çalışmasında kullanılan pH 1,7 değeri pH 4,9'a göre oldukça asidiktir. Kar ve Misra (2004) ise yaptığı çalışmalarda kurşun ve bakırın keratin ile adsorpsiyonunun sırasıyla pH 4 ve pH 5 civarında etkin olduğunu göstermiştir.

Bu çalışma kapsamında yapılan ön denemeler pH 4-6 aralığında ağır metallerin adsorpsiyonunun oldukça etkin olduğunu göstermiştir. pH 6 ve üzerinde hidroksil iyonu oluşumundan kaynaklı ağır metallerde çökeltme olduğundan adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilememiştir. pH 4'ün altında ise aktif grupların protonlanmasına bağlı olarak adsorpsiyon performansı düşük çıkmıştır. Bu sebeple deneylerde pH 4,5 ve pH 5,5'te adsorpsiyon işlemi uygulanmış olup daha yüksek pH değerleri çalışılmamıştır.

Literatürde yapılan çalışmalara benzer olarak 50 mL çözelti için 0,05g adsorban yani 1g/L adsorban miktarı kullanılmıştır. Daha yüksek adsorban miktarlarında adsorbanın adsorplayacağı ağır metal miktarı da artacağı için denge koşuluna ulaşmak için daha fazla başlangıç konsantrasyonuna ihtiyaç duyulacağından 1g/L adsorban miktarı ile 5mg/L başlangıç konsantrasyonu kullanılarak adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir (Cesur 2010, Ogata vd. 2020).

4.2.2 pH 4,5'te TT Kullanılarak Sulu Çözeltilerden Ağır Metal Adsorpsiyonu

pH 4,5'te tavuk tüyü ile yapılan adsorpsiyon deneylerinden önce doğal pH değeri 1,7 olan 5,00 mg/L konsantrasyona sahip ağır metal çözeltisinin pH değeri 4,5'e ayarlandı. Bu işlemten sonra çözeltideki ağır metallerin artan pH etkisiyle hidroksil iyonu şeklinde çöken miktarlarını ve gerçek başlangıç konsantrasyonlarını tespit etmek için çözelti 0,2 µm'lik CA filtreden geçirilip ICP-MS cihazında analiz edildi. Al^{3+} , As^{3+} ,

Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} ve Ni^{2+} ağır metal iyonlarının başlangıç konsantrasyonları sırasıyla 3,45, 0,05, 5,00, 5,00, 0,03, 5,00, 3,72, 4,02, 5,00 ve 5,00 mg/L olarak tespit edildi. Belirtilen başlangıç konsantrasyonlarına sahip pH 4,5'teki ağır metal çözeltisi NaOH-TT'nin kullanıldığı deneylerde de kullanılmıştır.

Adsorban olarak tavuk tüyünün kullanılması ile sulu çözeltiden Al^{3+} , As^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} ve Ni^{2+} iyonlarının adsorpsiyonu çalışmada, pH=4,5, 1g/L adsorban miktarı, 22 °C sıcaklık ve 300 rpm karıştırma hızında, 24 saat deney süresinde çözeltideki ağır metal iyonlarının konsantrasyonu, % adsorpsiyon verimi ve adsorpsiyon kapasitesi değerleri zamana bağlı olarak Çizelge 4.2'de verilmiştir. Adsorpsiyon işlemi sonucu ulaşılan % adsorpsiyon verimi ve adsorpsiyon kapasitesinin zamana bağlı değişim grafikleri ise sırasıyla Şekil 4.7 ve Şekil 4.8'de verilmiştir.

Çizelge 4.2 pH 4,5'te TT ağır metal adsorpsiyon sonuçları.

t (dk)	Alüminyum			Krom			Bakır			Kurşun		
	mg/L	mg/g	%Ads.	mg/L	mg/g	%Ads.	mg/L	mg/g	%Ads.	mg/L	mg/g	%Ads.
0	3,45	0,00	0,00	3,72	0,00	00,00	5,00	0,00	0,00	4,02	0,00	00,00
5	3,31	0,14	04,18	3,35	0,36	09,81	5,00	0,00	0,00	3,73	0,29	07,31
15	2,88	0,57	16,58	3,13	0,59	15,77	4,96	0,04	0,74	3,50	0,53	13,08
30	2,56	0,90	26,00	2,87	0,85	22,78	4,92	0,08	1,56	3,41	0,62	15,36
60	2,13	1,33	38,40	2,54	1,18	31,80	4,81	0,19	3,86	3,20	0,83	20,60
120	2,13	1,32	38,21	2,29	1,43	38,45	4,60	0,40	7,96	3,13	0,90	22,32
180	2,14	1,31	38,04	2,09	1,63	43,80	4,57	0,44	8,70	3,13	0,89	22,17
240	2,09	1,36	39,34	1,76	1,96	52,72	4,32	0,68	13,66	2,88	1,14	28,33
1200	2,06	1,39	40,26	1,22	2,50	67,27	4,30	0,70	14,08	2,85	1,18	29,27
1440	2,04	1,41	40,81	1,21	2,51	67,38	4,30	0,70	14,02	2,80	1,22	30,42

TT'nin adsorban olarak kullanıldığı adsorpsiyon deneyinde Fe^{3+} ve As^{3+} ağır metal iyonlarının pH 4,5'te hidroksiti şeklinde büyük oranda çökmesi nedeniyle bu metaller için veri elde edilemedi. Mn^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} ve Cd^{2+} ağır metal iyonlarının ise başlangıç konsantrasyonlarında pH 4,5'te zamanla bir düşüş gözlemlenmemiştir. Bu nedenle söz konusu iyonlara ait verilere Çizelge 4.2'de yer verilmemiştir.

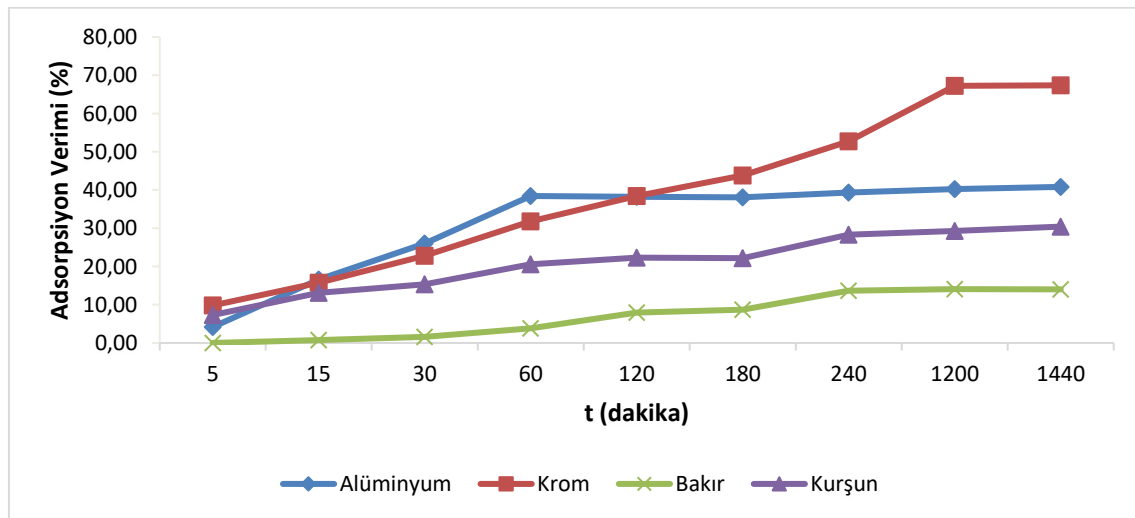
Alüminyum ağır metalinin başlangıç konsantrasyonu 3,45 mg/L iken ortalama 60 dakikada dengeye ulaşarak %38,40'luk adsorpsiyon verimiyle 2,13 mg/L'ye düşmüştür.

Daha sonraki sürelerde ise konsantrasyonunda etkin bir düşüş gözlenmemiştir. 24 saat deney süresinde, TT'nin pH 4,5'teki Al^{3+} iyonu adsorpsiyon kapasitesi ise 1,41 mg/g olarak bulunmuştur.

Krom ağır metalinin başlangıç konsantrasyonu 3,72 mg/L iken ortalama 1200 dakikada dengeye ulaşarak %67,27'lik adsorpsiyon verimiyle 1,22 mg/L'ye düşmüştür. Daha sonraki sürelerde ise konsantrasyonunda etkin bir düşüş gözlenmemiştir. 24 saat deney süresinde, TT'nin pH 4,5'teki Cr^{3+} iyonu adsorpsiyon kapasitesi ise 2,51 mg/g olarak bulunmuştur.

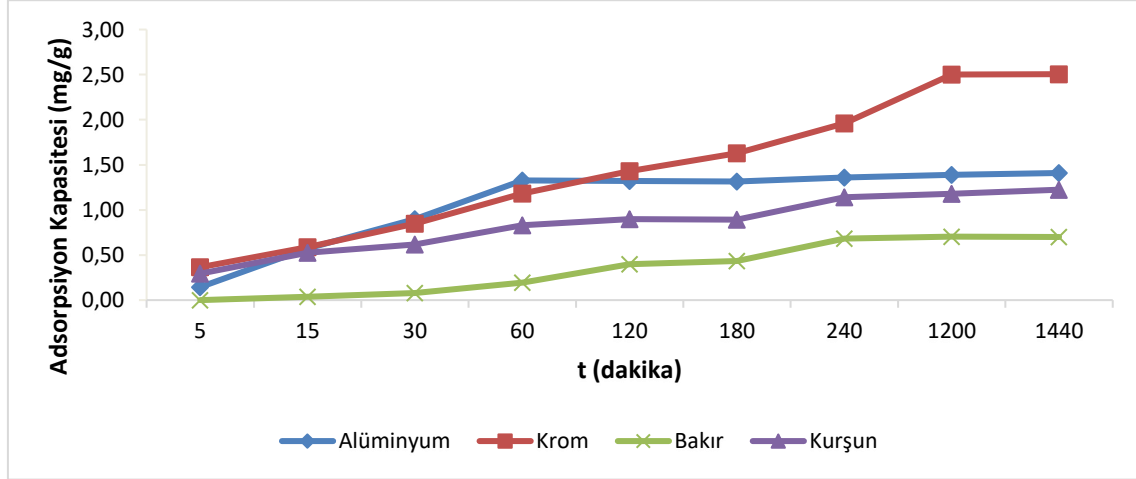
Bakır ağır metalinin başlangıç konsantrasyonu 5,00 mg/L iken ortalama 240 dakikada dengeye ulaşarak %13,66'lık adsorpsiyon verimiyle 4,32 mg/L'ye düşmüştür. Daha sonraki sürelerde ise konsantrasyonunda etkin bir düşüş gözlenmemiştir. 24 saat deney süresinde, TT'nin pH 4,5'teki Cu^{2+} iyonu adsorpsiyon kapasitesi ise 0,70 mg/g olarak bulunmuştur.

Kurşun ağır metalinin başlangıç konsantrasyonu 4,02 mg/L iken ortalama 240 dakikada dengeye ulaşarak %28,33'lük adsorpsiyon verimiyle 2,88 mg/L'ye düşmüştür. Daha sonraki sürelerde ise konsantrasyonunda etkin bir düşüş gözlenmemiştir. 24 saat deney süresinde, TT'nin pH 4,5'teki Pb^{2+} iyonu adsorpsiyon kapasitesi ise 1,22 mg/g olarak bulunmuştur.



Şekil 4.7 pH 4,5'te TT ağır metal % adsorpsiyon verimi grafiği.

Şekil 4.7’de görüldüğü üzere pH 4,5’te TT kullanılarak sulu çözeltilerden ağır metal adsorpsiyonu deneylerinde 24 saat deney süresinde, bu dört ağır metal iyonun adsorpsiyon verimleri sıralaması $Cr^{3+} > Al^{3+} > Pb^{2+} > Cu^{2+}$ olarak tespit edilmiştir. En yüksek adsorpsiyon verimine ise % 67,38’lik oranla Cr^{3+} iyonunda ulaşılmıştır.



Şekil 4.8 pH 4,5’te TT ağır metal adsorpsiyon kapasitesi grafiği.

Şekil 4.8’de görüldüğü üzere pH 4,5’te TT kullanılarak sulu çözeltilerden ağır metal adsorpsiyonu deneylerinde 24 saat deney süresinde, bu dört ağır metal iyonun adsorpsiyon kapasiteleri sıralaması $Cr^{3+} > Al^{3+} > Pb^{2+} > Cu^{2+}$ olarak tespit edilmiştir. En yüksek adsorpsiyon kapasitesine ise 2,51 mg/g ile Cr^{3+} iyonunda ulaşılmıştır.

4.2.3 pH 4,5’te NaOH-TT Kullanılarak Sulu Çözeltilerden Ağır Metal Adsorpsiyonu

Adsorban olarak NaOH-TT kullanılması ile sulu çözeltiden Al^{3+} , As^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} ve Ni^{2+} iyonlarının adsorpsiyonu çalışmasında, sırasıyla 3,45, 0,05, 5,00, 5,00, 0,03, 5,00, 3,72, 4,02, 5,00 ve 5,00 mg/L başlangıç konsantrasyonlarında, pH=4,5, 1g/L adsorban miktarı, 22 °C sıcaklık ve 300 rpm karıştırma hızında, 24 saat deney süresinde çözeltideki ağır metal iyonlarının konsantrasyonu, % adsorpsiyon verimi ve adsorpsiyon kapasitesi değerleri zamana bağlı olarak Çizelge 4.3’te verilmiştir. Adsorpsiyon işlemi sonucu ulaşılan % adsorpsiyon

verimi ve adsorpsiyon kapasitesinin zamana bağlı değişim grafikleri ise sırasıyla Şekil 4.9 ve Şekil 4.10’da verilmiştir.

Kar ve Misra (2004) yaptığı çalışmalarda, bu metodun, kavitasyon etkisiyle yüzey alanını arttırdığını ve yüzeye hidroksil iyonlarının yerleşerek keratin lif yüzeyini değiştirdiğini göstermiştir. Bu nedenle NaOH ile modifiye edilmiş tavuk tüyünün 10 farklı elementin adsorpsiyonundaki performansını göstermek için, ultrasonik dalgaların etkisi ile keratin yapısına hidroksil iyonlarını yerleştirme metodu uygulanmıştır.

Çizelge 4.3 pH 4,5’te NaOH-TT ağır metal adsorpsiyon sonuçları.

t (dk)	Alüminyum			Krom			Bakır			Kurşun		
	mg/L	mg/g	%Ads.	mg/L	mg/g	%Ads.	mg/L	mg/g	%Ads.	mg/L	mg/g	%Ads.
0	3,45	0,00	00,00	3,72	0,00	00,00	5,00	0,00	0,00	4,02	0,00	00,00
5	2,88	0,58	16,69	3,07	0,64	17,34	4,97	0,00	0,68	3,36	0,66	16,41
15	2,67	0,78	22,72	2,87	0,85	22,85	4,90	0,10	1,96	3,45	0,57	14,21
30	2,25	1,20	34,81	2,44	1,28	34,33	4,85	0,15	2,94	3,26	0,76	18,93
60	1,99	1,46	42,32	2,21	1,50	40,44	4,68	0,32	6,32	3,14	0,88	21,96
120	1,96	1,49	43,11	1,85	1,87	50,21	4,72	0,28	5,58	3,11	0,91	22,72
180	1,93	1,53	44,16	1,66	2,06	55,38	4,69	0,31	6,26	3,03	0,99	24,59
240	1,98	1,47	42,70	1,46	2,26	60,86	4,66	0,34	6,84	3,05	0,97	24,21
1200	1,95	1,50	43,52	0,80	2,92	78,48	4,61	0,39	7,74	3,02	1,00	24,93
1440	1,93	1,53	44,23	0,75	2,97	79,92	4,67	0,33	6,52	3,01	1,01	25,13

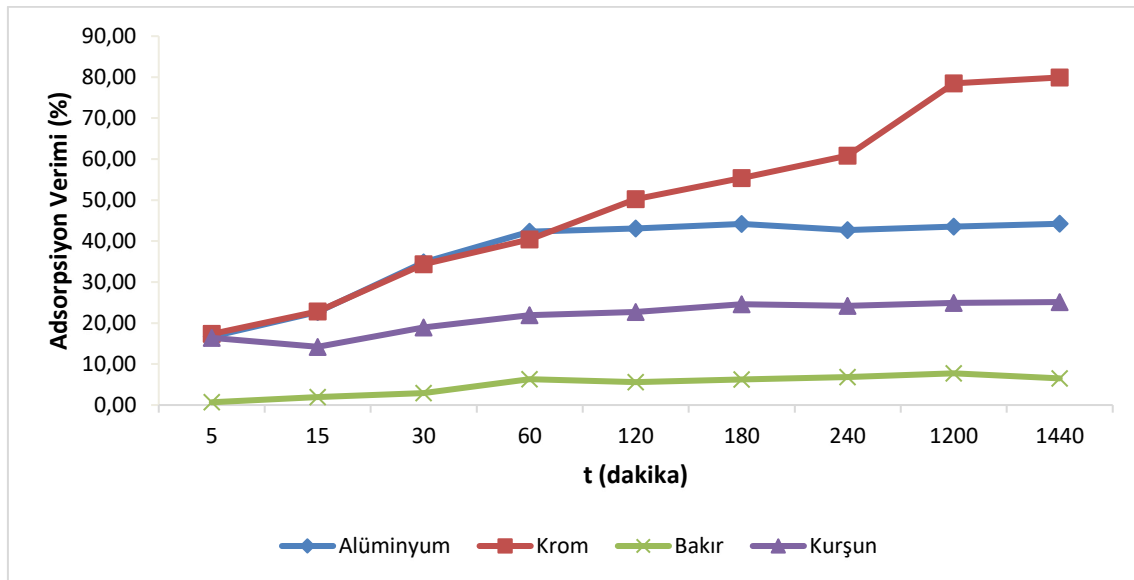
NaOH-TT’nin adsorban olarak kullanıldığı adsorpsiyon deneyinde Fe^{3+} ve As^{3+} ağır metal iyonlarının pH 4,5’te hidroksil iyonu olarak büyük oranda çökmesi nedeniyle bu metaller için veri elde edilemedi. Mn^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} ve Cd^{2+} ağır metal iyonlarının ise başlangıç konsantrasyonlarında pH 4,5’te zamanla bir düşüş gözlemlenmemiştir.

Alüminyum ağır metalinin başlangıç konsantrasyonu 3,45 mg/L iken ortalama 60 dakikada dengeye ulaşarak %42,32’lik adsorpsiyon verimiyle 1,99 mg/L’ye düşmüştür. Daha sonraki sürelerde ise konsantrasyonunda etkin bir düşüş gözlenmemiştir. 24 saat deney süresinde, NaOH-TT’nin pH 4,5’teki Al^{3+} iyonu adsorpsiyon kapasitesi ise 1,53 mg/g olarak bulunmuştur.

Krom ağır metalinin başlangıç konsantrasyonu 3,72 mg/L iken ortalama 1200 dakikada dengeye ulaşarak %78,48'lik adsorpsiyon verimiyle 0,80 mg/L'ye düşmüştür. Daha sonraki sürelerde ise konsantrasyonunda etkin bir düşüş gözlenmemiştir. 24 saat deney süresinde, NaOH-TT'nin pH 4,5'teki Cr^{3+} iyonu adsorpsiyon kapasitesi ise 2,97 mg/g olarak bulunmuştur.

Bakır ağır metalinin başlangıç konsantrasyonu 5,00 mg/L iken ortalama 240 dakikada dengeye ulaşarak %6,84'lük adsorpsiyon verimiyle 4,66 mg/L'ye düşmüştür. Daha sonraki sürelerde ise konsantrasyonunda etkin bir düşüş gözlenmemiştir. 24 saat deney süresinde, NaOH-TT'nin pH 4,5'teki Cu^{2+} iyonu adsorpsiyon kapasitesi ise 0,39 mg/g olarak bulunmuştur.

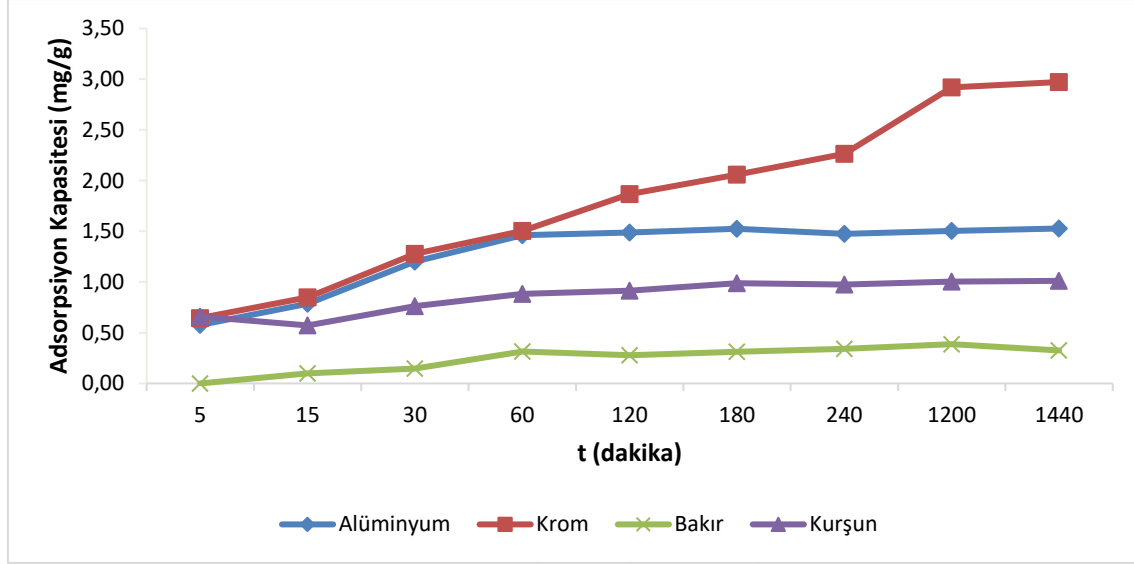
Kurşun ağır metalinin başlangıç konsantrasyonu 4,02 mg/L iken ortalama 240 dakikada dengeye ulaşarak %24,21'lik adsorpsiyon verimiyle 3,05 mg/L'ye düşmüştür. Daha sonraki sürelerde ise konsantrasyonunda etkin bir düşüş gözlenmemiştir. 24 saat deney süresinde, NaOH-TT'nin pH 4,5'teki Pb^{2+} iyonu adsorpsiyon kapasitesi ise 1,01 mg/g olarak bulunmuştur.



Şekil 4.9 pH 4,5'te NaOH-TT ağır metal % adsorpsiyon verimi.

Şekil 4.9'da görüldüğü üzere pH 4,5'te NaOH-TT kullanılarak sulu çözeltilerden ağır metal adsorpsiyonu deneylerinde 24 saat deney süresinde, bu dört ağır metal iyonun

adsorpsiyon verimleri sıralaması $\text{Cr}^{3+} > \text{Al}^{3+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$ olarak tespit edilmiştir. En yüksek adsorpsiyon verimine ise % 79,92'lik oranla Cr^{3+} iyonunda ulaşılmıştır.



Şekil 4.10 pH 4,5'te NaOH-TT ağır metal adsorpsiyon kapasitesi.

Şekil 4.10'da görüldüğü üzere pH 4,5'te sodyum hidroksit ile modifiye edilmiş tavuk tüyü kullanılarak sulu çözeltilerden ağır metal adsorpsiyonu deneylerinde 24 saat deney süresinde, bu dört ağır metal iyonun adsorpsiyon kapasiteleri sıralaması $\text{Cr}^{3+} > \text{Al}^{3+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$ olarak tespit edilmiştir. En yüksek adsorpsiyon kapasitesine ise 2,97 mg/g ile Cr^{3+} iyonunda ulaşılmıştır.

4.2.4 pH 5,5'te TT Kullanılarak Sulu Çözeltilerden Ağır Metal Adsorpsiyonu

pH 5,5'te TT ile yapılan adsorpsiyon deneylerine başlamadan önce doğal pH değeri 1,7 olan 5,00 mg/L konsantrasyonuna sahip ağır metal çözeltisinin pH değeri 5,5'e ayarlanmıştır. Bu işlemten sonra çözeltideki ağır metallerin artan pH etkisiyle hidroksil iyonu şeklinde çöken miktarlarını ve gerçek başlangıç konsantrasyonlarını tespit etmek için çözelti 0,2 μm 'lik CA filtreden geçirilip ICP MS cihazında analiz edildi. Al^{3+} , As^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} ve Ni^{2+} ağır metal iyonlarının başlangıç konsantrasyonları sırasıyla 0,41, 0,01, 4,14, 4,61, 0,01, 4,84, 0,61, 2,35, 4,58 ve 4,51 mg/L olarak tespit edildi. Belirtilen başlangıç konsantrasyonlarına sahip pH 5,5'teki ağır metal çözeltisi NaOH-TT'nin kullanıldığı deneylerde de kullanılmıştır.

Adsorban olarak TT kullanılması ile sulu çözeltiden Al^{3+} , As^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} ve Ni^{2+} iyonlarının adsorpsiyonu çalışmada, pH=5,5, 1g/L adsorban miktarı, 22 °C sıcaklık ve 300 rpm karıştırma hızında, 24 saat deney süresinde çözeltideki ağır metal iyonlarının konsantrasyonu, % adsorpsiyon verimi ve adsorpsiyon kapasitesi değerleri zamana bağlı olarak Çizelge 4.4’de verilmiştir. Adsorpsiyon işlemi sonucu ulaşılan % adsorpsiyon verimi ve adsorpsiyon kapasitesinin zamana bağlı değişim grafikleri ise sırasıyla Şekil 4.11 ve Şekil 4.12’de verilmiştir.

Çizelge 4.4 pH 5,5’te TT ağır metal adsorpsiyon sonuçları.

t (dk)	Bakır			Kurşun		
	mg/L	mg/g	%Ads.	mg/L	mg/g	%Ads.
0	4,15	0,00	00,00	2,35	0,00	00,00
5	2,96	1,18	28,56	1,32	1,03	43,97
15	2,83	1,31	31,63	1,16	1,19	50,69
30	2,43	1,72	41,47	1,04	1,31	55,69
60	2,10	2,04	49,31	0,81	1,54	65,51
120	1,68	2,47	59,52	0,65	1,70	72,38
180	1,61	2,53	61,09	0,58	1,77	75,19
240	1,53	2,61	62,99	0,57	1,78	75,75
1200	1,23	2,92	70,35	0,37	1,98	84,17
1440	1,22	2,92	70,54	0,37	1,98	84,17

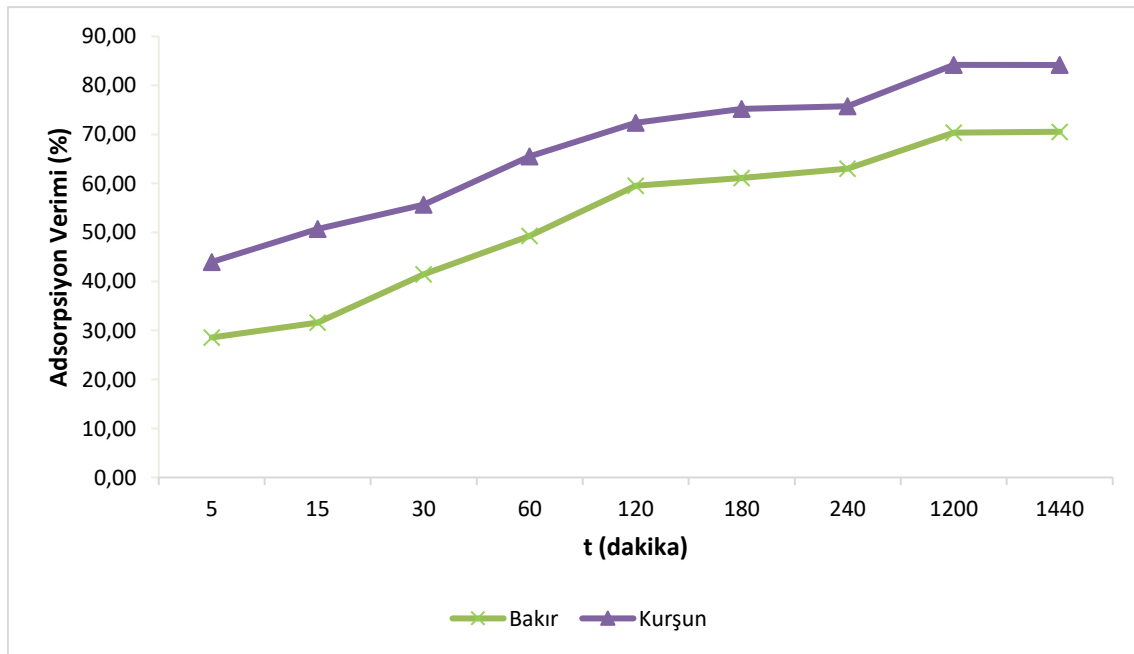
TT’nin adsorban olarak kullanıldığı adsorpsiyon deneyinde Fe^{3+} ve As^{3+} ağır metal iyonlarının pH 5,5’te hidroksil iyonu olarak büyük oranda çökmesi nedeniyle bu metaller için veri elde edilemedi. Mn^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} ve Cd^{2+} ağır metal iyonlarının ise başlangıç konsantrasyonlarında pH 5,5’te zamanla kayda değer bir düşüş gözlemlenmedi.

Alüminyum ve krom ağır metallerinde ise pH 5,5’te sırasıyla 0,41 ve 0,61 mg/L başlangıç konsantrasyonlarından 5. dakikada sırasıyla 0,02 ve 0,08 mg/L’ye kadar düşüş gözlemlendi daha sonraki sürelerde ise kayda değer bir veri elde edilemedi.

Bakır ağır metalinin başlangıç konsantrasyonu 4,15 mg/L iken ortalama 1200 dakikada dengeye ulaşarak %70,35’lik adsorpsiyon verimiyle 1,23 mg/L’ye düşmüştür. Daha

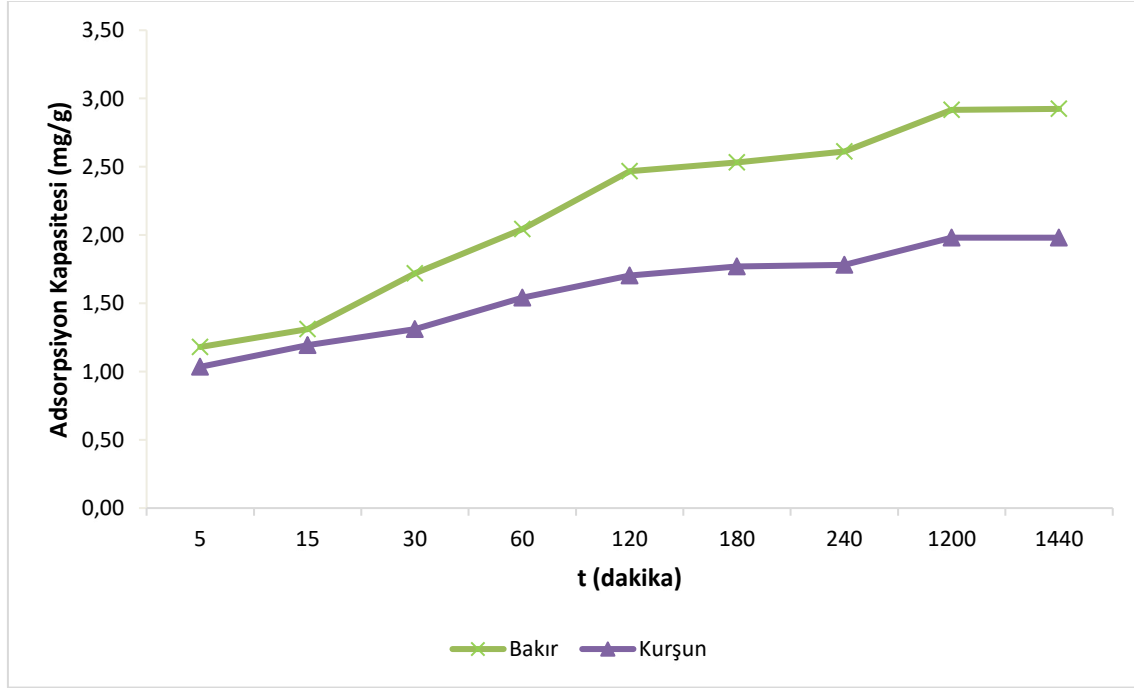
sonraki sürelerde ise konsantrasyonunda etkin bir düşüş gözlenmemiştir. 24 saat deney süresinde, TT'nin pH 5,5'teki Cu^{2+} iyonu adsorpsiyon kapasitesi ise 1,22 mg/g olarak bulunmuştur.

Kurşun ağır metalinin başlangıç konsantrasyonu 2,35 mg/L iken ortalama 1200 dakikada dengeye ulaşarak %84,17'lik adsorpsiyon verimiyle 0,37 mg/L'ye düşmüştür. Daha sonraki sürelerde ise konsantrasyonunda etkin bir düşüş gözlenmemiştir. 24 saat deney süresinde, TT'nin pH 5,5'teki Pb^{2+} iyonu adsorpsiyon kapasitesi ise 1,98 mg/g olarak bulunmuştur.



Şekil 4.11 pH 5,5'te TT ağır metal % adsorpsiyon verimi.

Şekil 4.11'de görüldüğü üzere pH 5,5'te tavuk tüyü kullanılarak sulu çözeltilerden ağır metal adsorpsiyonu deneylerinde 24 saat deney süresinde, Cu^{2+} ve Pb^{2+} iyonlarının adsorpsiyon verimleri sırasıyla %84,17 ve %70,54 olarak bulunmuştur.



Şekil 4.12 pH 5,5'te TT ağır metal adsorpsiyon kapasitesi.

Şekil 4.12'de görüldüğü üzere pH 5,5'te tavuk tüyü kullanılarak sulu çözeltilerden ağır metal adsorpsiyonu deneylerinde 24 saat deney süresinde, Cu^{2+} ve Pb^{2+} iyonlarının adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 2,92 mg/g ve 1,98 mg/g olarak bulunmuştur.

4.2.5 pH 5,5'te NaOH-TT Kullanılarak Sulu Çözeltilerden Ağır Metal Adsorpsiyonu

Adsorban olarak NaOH-TT'nin kullanılması ile sulu çözeltiden Al^{3+} , As^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} ve Ni^{2+} iyonlarının adsorpsiyonu çalışmasında, sırasıyla 0,41, 0,01, 4,14, 4,61, 0,01, 4,84, 0,61, 2,35, 4,58 ve 4,51 mg/L başlangıç konsantrasyonlarında, pH=5,5, 1g/L adsorban miktarı, 22 °C sıcaklık ve 300 rpm karıştırma hızında, 24 saat deney süresinde çözeltideki ağır metal iyonlarının konsantrasyonu, % adsorpsiyon verimi ve adsorpsiyon kapasitesi değerleri zamana bağlı olarak Çizelge 4.5'de verilmiştir. Adsorpsiyon işlemi sonucu ulaşılan % adsorpsiyon verimi ve adsorpsiyon kapasitesinin zamana bağlı değişim grafikleri ise sırasıyla Şekil 4.13 ve Şekil 4.14'te verilmiştir.

Çizelge 4.5 pH 5,5'te NaOH-TT ağır metal adsorpsiyon sonuçları.

t (dk)	Bakır			Çinko			Kadmiyum			Kurşun		
	mg/L	mg/g	%Ads.	mg/L	mg/g	%Ads.	mg/L	mg/g	%Ads.	mg/L	mg/g	%Ads.
0	4,15	0,00	00,00	4,61	0,00	0,00	4,84	0,00	00,00	2,35	0,00	00,00
5	2,97	1,18	28,47	4,43	0,17	3,78	4,42	0,42	08,67	1,35	1,01	42,75
15	2,23	1,91	46,18	4,36	0,25	5,35	4,40	0,44	09,15	0,94	1,41	60,08
30	1,66	2,48	59,88	4,40	0,20	4,39	4,29	0,55	11,43	0,74	1,61	68,62
60	1,08	3,06	73,92	4,29	0,31	6,81	4,14	0,70	14,51	0,38	1,97	83,87
120	1,01	3,14	75,63	4,30	0,30	6,60	4,09	0,76	15,60	0,34	2,01	85,43
180	1,11	3,04	73,32	4,28	0,32	7,01	4,13	0,72	14,79	0,49	1,86	79,19
240	1,23	2,91	70,23	4,21	0,40	8,69	4,05	0,80	16,41	0,68	1,68	71,29
1200	0,60	3,55	85,57	3,91	0,69	15,03	3,98	0,86	17,78	0,15	2,20	93,60
1440	0,56	3,59	86,49	3,85	0,76	16,42	3,93	0,91	18,89	0,15	2,20	93,49

NaOH-TT'nin adsorban olarak kullanıldığı adsorpsiyon deneyinde Fe^{3+} ve As^{3+} ağır metal iyonlarının pH 5,5'te hidroksil iyonu olarak büyük oranda çökmesi nedeniyle bu metaller için veri elde edilemedi. Mn^{2+} ve Ni^{2+} ağır metal iyonlarının ise başlangıç konsantrasyonlarında pH 5,5'te zamanla kayda değer bir düşüş gözlemlenmedi.

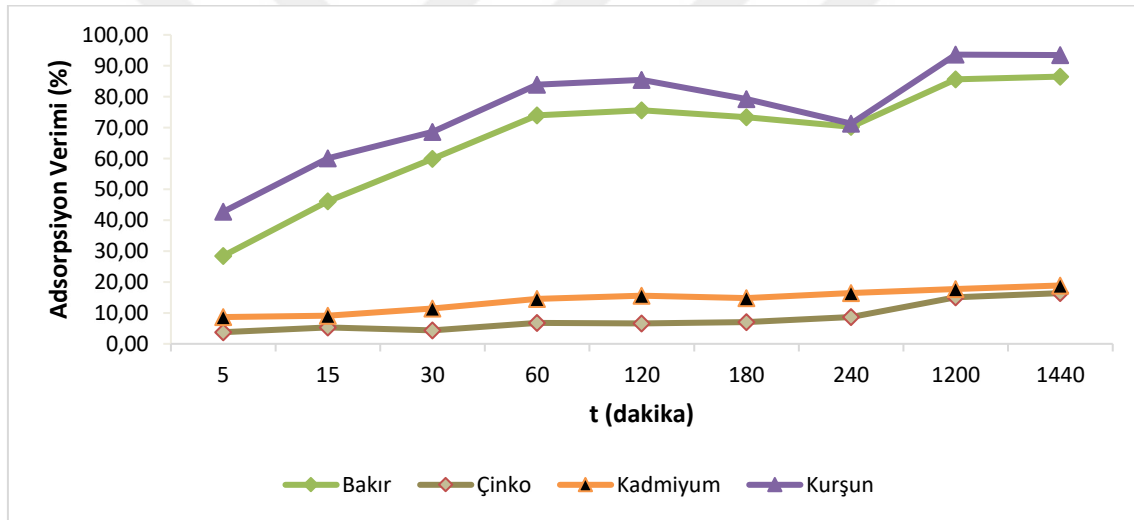
Al^{3+} ve Cr^{3+} ağır metal iyonlarında ise pH 5,5'te sırasıyla 0,41 ve 0,61 mg/L başlangıç konsantrasyonlarından 5. dakikada sırasıyla 0,01 ve 0,04 mg/L'ye kadar düşüş gözlemlendi daha sonraki sürelerde ise kayda değer bir veri elde edilemedi.

Bakır ağır metalinin başlangıç konsantrasyonu 4,15 mg/L iken ortalama 1200 dakikada dengeye ulaşarak %85,57'lik adsorpsiyon verimiyle 0,60 mg/L'ye düşmüştür. Daha sonraki sürelerde ise konsantrasyonunda etkin bir düşüş gözlenmemiştir. 24 saat deney süresinde, NaOH-TT'nin pH 5,5'teki Cu^{2+} iyonu adsorpsiyon kapasitesi ise 3,59 mg/g olarak bulunmuştur.

Çinko ağır metalinin başlangıç konsantrasyonu 4,61 mg/L iken ortalama 1200 dakikada dengeye ulaşarak %15,03'lük adsorpsiyon verimiyle 3,91 mg/L'ye düşmüştür. Daha sonraki sürelerde ise konsantrasyonunda etkin bir düşüş gözlenmemiştir. 24 saat deney süresinde, NaOH-TT'nin pH 5,5'teki Zn^{2+} iyonu adsorpsiyon kapasitesi ise 0,76 mg/g olarak bulunmuştur.

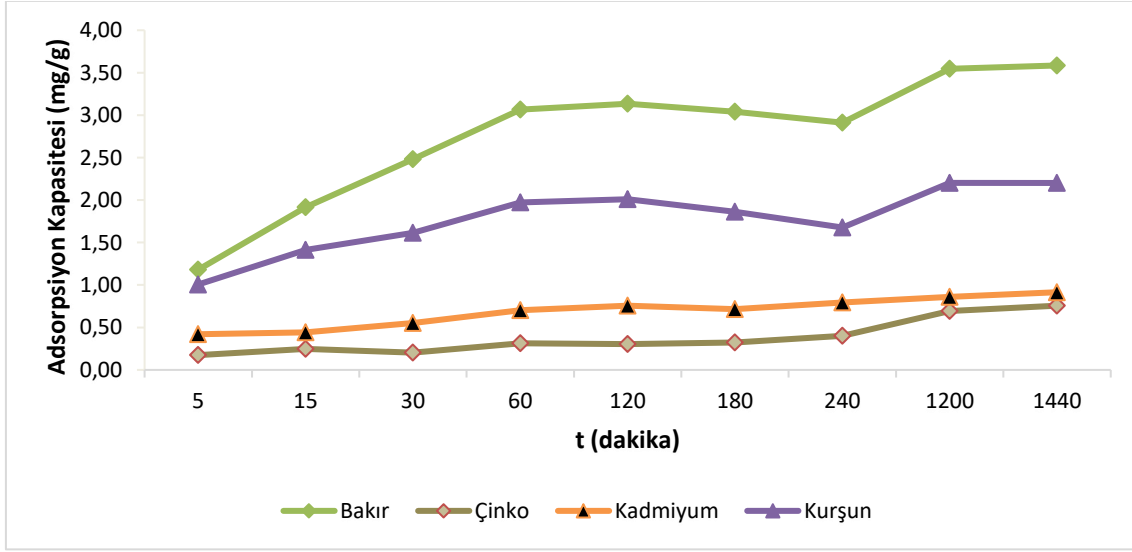
Kadmiyum ağır metalinin başlangıç konsantrasyonu 4,84 mg/L iken ortalama 1200 dakikada dengeye ulaşarak %17,78'lik adsorpsiyon verimiyle 3,98 mg/L'ye düşmüştür. Daha sonraki sürelerde ise konsantrasyonunda etkin bir düşüş gözlenmemiştir. 24 saat deney süresinde, NaOH-TT'nin pH 5,5'teki Cd^{2+} iyonu adsorpsiyon kapasitesi ise 0,91 mg/g olarak bulunmuştur.

Kurşun ağır metalinin başlangıç konsantrasyonu 2,35 mg/L iken ortalama 1200 dakikada dengeye ulaşarak %93,60'lık adsorpsiyon verimiyle 0,15 mg/L'ye düşmüştür. Daha sonraki sürelerde ise konsantrasyonunda etkin bir düşüş gözlenmemiştir. 24 saat deney süresinde, NaOH-TT'nin pH 5,5'teki Pb^{2+} iyonu adsorpsiyon kapasitesi ise 2,20 mg/g olarak bulunmuştur.



Şekil 4.13 pH 5,5'te NaOH-TT ağır metal % adsorpsiyon verimi.

Şekil 4.13'te görüldüğü üzere pH 5,5'te NaOH-TT kullanılarak sulu çözeltilerden ağır metal adsorpsiyonu deneylerinde 24 saat deney süresinde, bu dört ağır metal iyonun adsorpsiyon verimleri sıralaması $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ olarak tespit edilmiştir. En yüksek adsorpsiyon verimine ise %93,49'luk oranla Pb^{2+} iyonunda ulaşılmıştır.

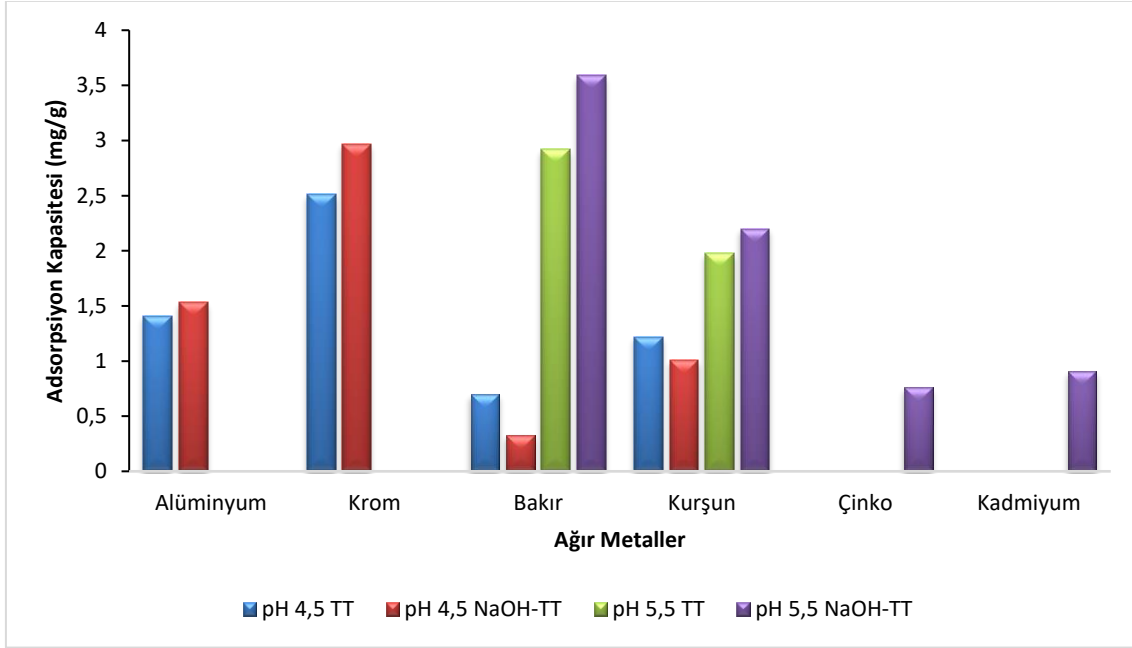


Şekil 4.14 pH 5,5'te NaOH-TT ağır metal adsorpsiyon kapasitesi.

Şekil 4.14'te görüldüğü üzere pH 5,5'te NaOH-TT kullanılarak sulu çözeltilerden ağır metal adsorpsiyonu deneylerinde 24 saat deney süresinde, bu dört ağır metal iyonun adsorpsiyon kapasiteleri sıralaması $\text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ olarak tespit edilmiştir. En yüksek adsorpsiyon kapasitesine ise %3,59 mg/g ile Cu^{2+} iyonunda ulaşılmıştır.

4.2.6 Ağır Metallerin Adsorpsiyon Kapasitelerinin Karşılaştırılması

Şekil 4.15'te TT ve NaOH-TT adsorbanlarıyla, pH 4,5 ve 5,5 değerlerinde gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmaları sonucu başarı sağlanan Al^{3+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} ve Cd^{2+} ağır metal iyonlarının % adsorpsiyon kapasiteleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir.



Şekil 4.15 Ağır metallerin adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması.

Ağır metallerin adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırıldığı Şekil 4.15'te görüldüğü üzere;

Al^{3+} ve Cr^{3+} ağır metal iyonları en iyi pH 4,5 noktasında NaOH-TT adsorbantıyla giderilmiş olup adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 1,53 ve 2,97 mg/g olarak bulunmuştur.

Cu^{2+} ve Pb^{2+} ağır metal iyonları en iyi pH 5,5 noktasında NaOH-TT adsorbantıyla giderilmiş olup adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 3,59 ve 2,20 mg/g olarak bulunmuştur.

Zn^{2+} ve Cd^{2+} ağır metal iyonları ise sadece pH 5,5 noktasında NaOH-TT adsorbantıyla giderilmiş olup adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 0,76 ve 0,91 mg/g olarak bulunmuştur.

4.3 Kinetik Modelleme

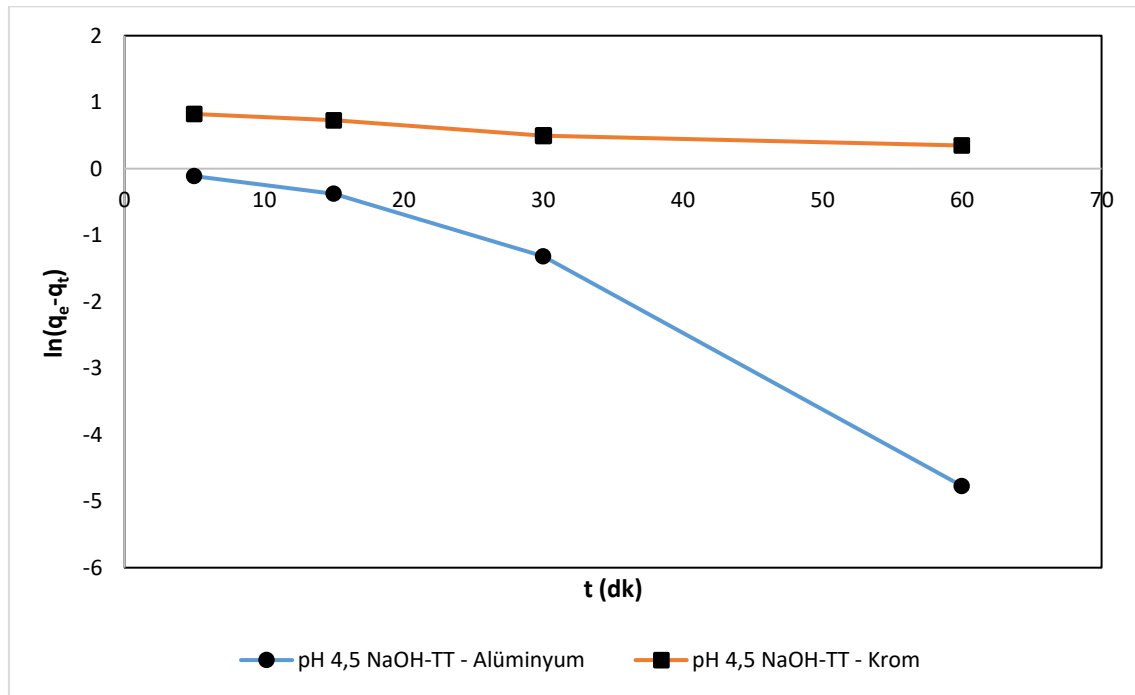
Adsorpsiyon kinetiği ile ilgili yapılan çalışmalar, işlemin verimliliği için önemli olan adsorpsiyon mekanizması hakkında bilgi sağladığı için istenir. En uygun model, doğrusal korelasyon katsayısı R^2 değerleri esas alınarak seçilir (Doğan vd. 2009). Bu çalışmada adsorpsiyon işlemine ait kinetik modelin belirlenebilmesi için deneysel

veriler yalancı birinci derece kinetik ve yalancı ikinci derece kinetik modele uygulanarak, model sabitleri ve korelasyon katsayıları elde edilerek incelenmiştir.

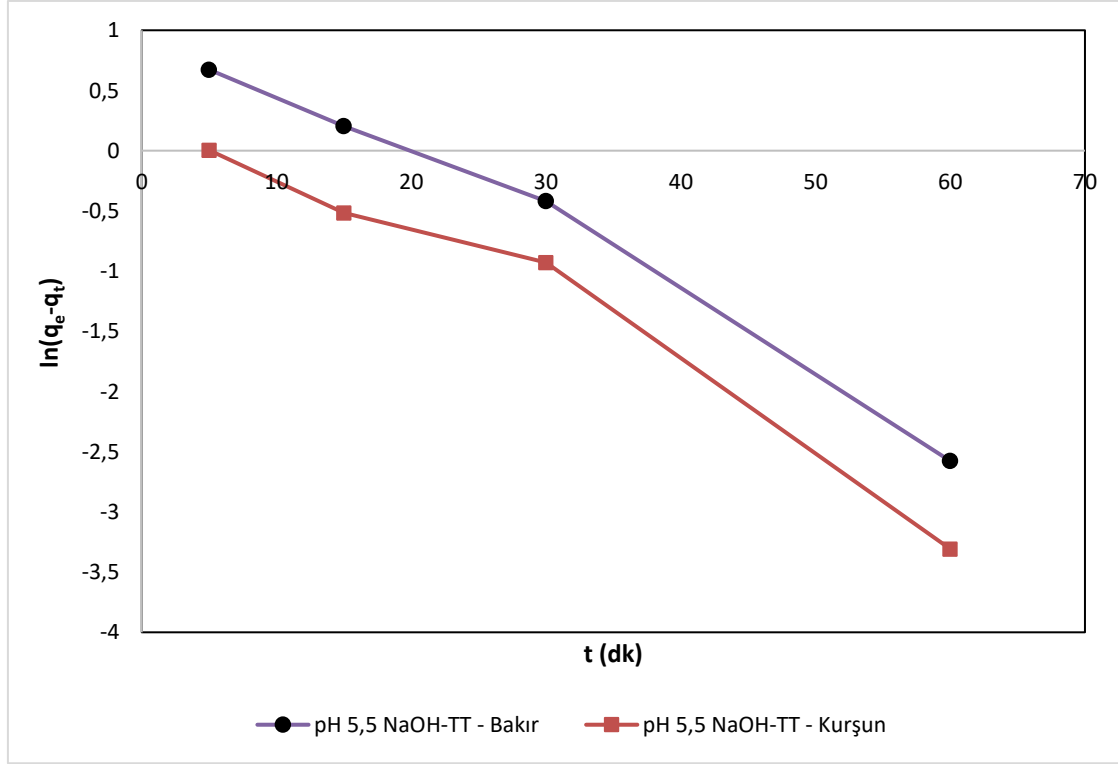
4.3.1 Yalancı Birinci Derece Kinetik Model

Adsorpsiyon deneylerinde Al^{3+} ve Cr^{3+} ağır metal iyonlarının en iyi adsorpsiyon kapasitesi pH 4,5'te gözlemlendi. Cu^{2+} ve Pb^{2+} ağır metal iyonlarında ise en iyi adsorpsiyon kapasitesi ise pH 5,5'te gözlemlendi. Bu dört ağır metalin adsorpsiyonunda NaOH-TT'nin adsorban olarak kullanıldığı deneyde pH 5,5'te Zn^{2+} ve Cd^{2+} başlangıç konsantrasyonlarında ise az da olsa bir düşüş gözlemlendi. NaOH-TT'nin adsorban olarak kullanılması TT'ye kıyasla daha iyi sonuç vermiştir.

Adsorpsiyon deneylerinde en iyi adsorpsiyon kapasitesine ulaşılan koşullarda ve ağır metal iyonlarında yalancı birinci derece kinetik model için $\ln(q_e - q_t)$ ile t arasında çizilmiş olan grafikler Şekil 4.16 ve Şekil 4.17' de verilmektedir. Grafiklerin eğim ve kayma değerlerinden hesaplanan hız sabitleri ve teorik adsorpsiyon kapasitesi değerleri ise Çizelge 4.6' da verilmektedir.



Şekil 4.16 pH 4,5 değerinde NaOH-TT adsorbanının kullanıldığı deneylerde Al^{3+} ve Cr^{3+} iyonlarıyla elde edilen yalancı birinci derece kinetik model grafiği.



Şekil 4.17 pH 5,5 değerinde NaOH-TT adsorbanının kullanıldığı deneylerde Cu^{2+} ve Pb^{2+} iyonlarıyla elde edilen yalancı birinci derece kinetik model grafiği.

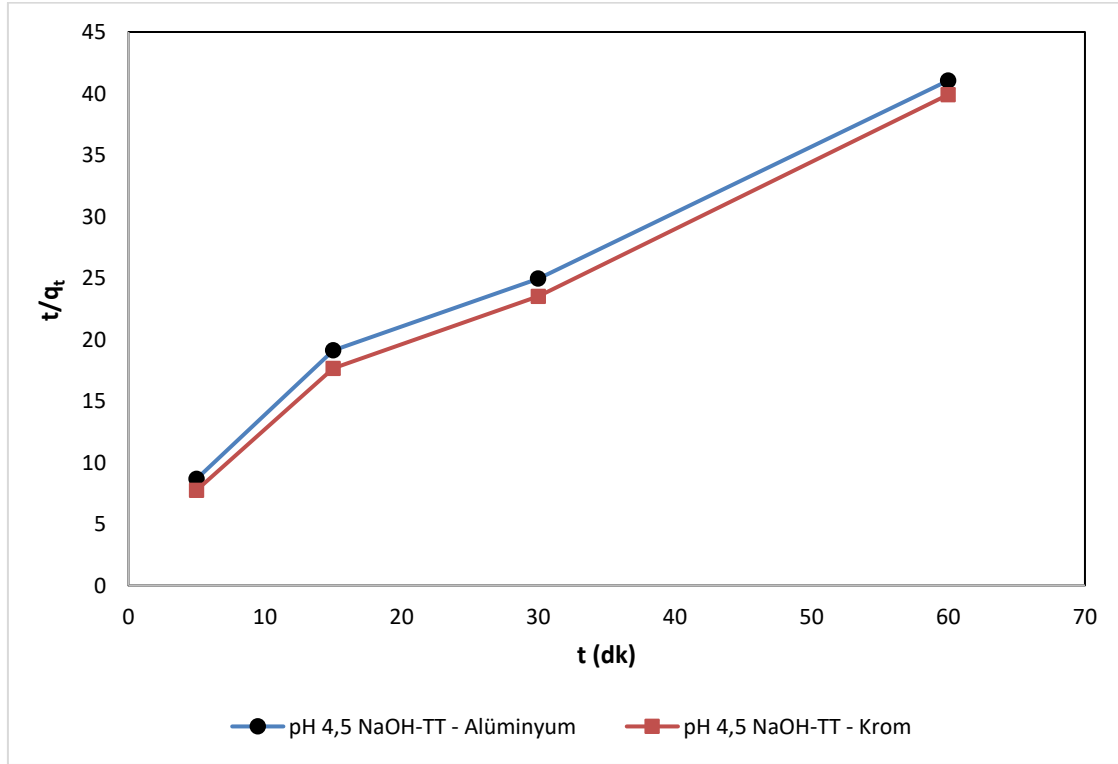
Çizelge 4.6’da NaOH-TT üzerinde Al^{3+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} ve Pb^{2+} iyonlarının adsorpsiyonunda deneysel veriler yardımıyla elde edilen teorik q_e değerleri, hız sabiti (k_1) ve korelasyon katsayısı (R^2) değerleri verilmiştir.

Çizelge 4.6 Yalancı birinci derece kinetik model için bulunan sabitler.

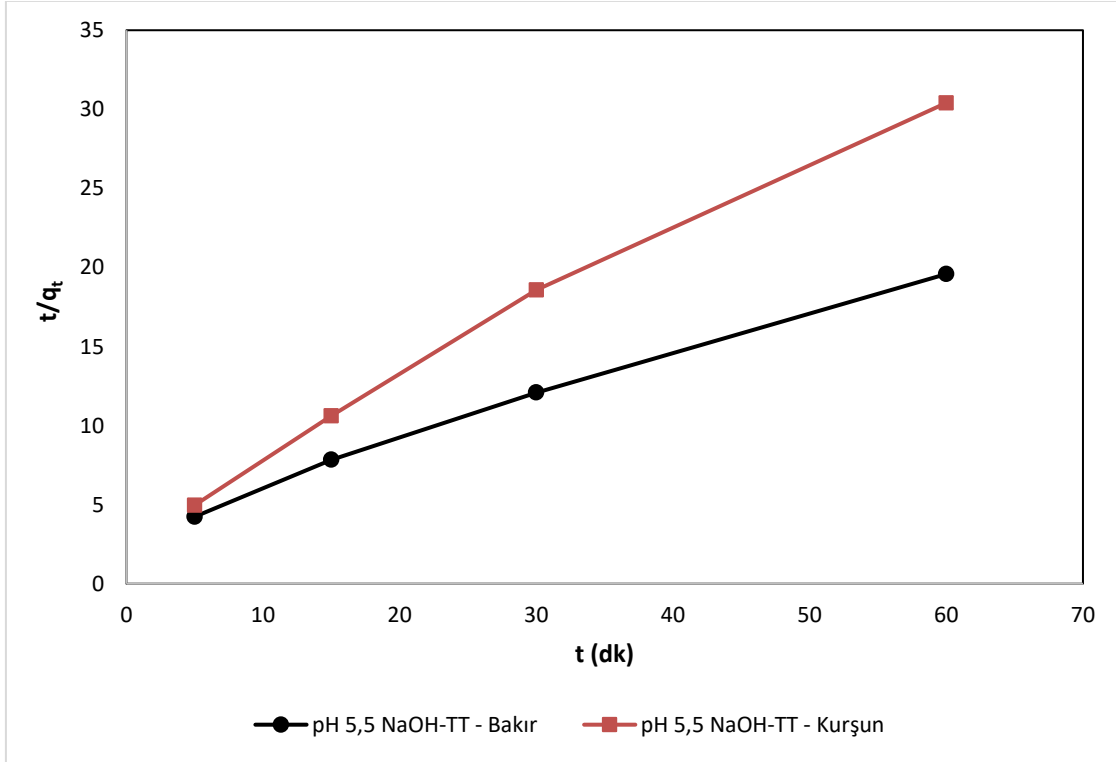
Ağır Metal	pH değeri	Adsorban	R^2	q_e (mg/g)	k_1 (dk ⁻¹)
Al^{3+}	4,5	NaOH-TT	0,957	2,15	0,0876
Cr^{3+}	4,5	NaOH-TT	0,938	2,31	0,0087
Cu^{2+}	5,5	NaOH-TT	0,984	3,02	0,0594
Pb^{2+}	5,5	NaOH-TT	0,964	1,59	0,0600

4.3.2 Yalancı İkinci Derece Kinetik Model

Adsorpsiyon deneylerinde en iyi adsorpsiyon kapasitesine ulaşılan koşullarda ve ağır metal iyonlarında yalancı ikinci derece kinetik model için t/q_t ile t arasında çizilmiş olan grafikler Şekil 4.18 ve Şekil 4.19’ da verilmektedir. Grafiklerin eğim ve kayma değerlerinden hesaplanan hız sabitleri ve teorik adsorpsiyon kapasitesi değerleri ise Çizelge 4.7’ de verilmektedir.



Şekil 4.18 pH 4,5 değerinde NaOH-TT adsorbanının kullanıldığı deneylerde Al^{3+} ve Cr^{3+} iyonlarıyla elde edilen yalancı ikinci derece kinetik model grafiği.



Şekil 4.19 pH 5,5 değerinde NaOH-TT adsorbanının kullanıldığı deneylerde Cu²⁺ ve Pb²⁺ iyonlarıyla elde edilen yalancı ikinci derece kinetik model grafiği.

Çizelge 4.7’de NaOH-TT üzerinde Al³⁺, Cr³⁺, Cu²⁺ ve Pb²⁺ iyonlarının adsorpsiyonunda deneysel veriler yardımıyla elde edilen teorik q_e değerleri, hız sabiti (k₂) ve korelasyon katsayısı (R²) değerleri verilmiştir. Yalancı birinci ve ikinci dereceden kinetik modellerin korelasyon katsayısı değerleri karşılaştırıldığında R² değerinin 1’ e yakın olmasından dolayı yalancı ikinci dereceden kinetik modelin bu sistem için uygun olabileceği düşünülmektedir.

Çizelge 4.7 Yalancı ikinci derece kinetik model için bulunan sabitler.

Ağır Metal	pH değeri	Adsorban	R ²	q _e (mg/g)	k ₂ (g/mg.dk)
Al ³⁺	4,5	NaOH-TT	0,978	1,79	0,0384
Cr ³⁺	4,5	NaOH-TT	0,982	1,80	0,0450
Cu ²⁺	5,5	NaOH-TT	0,992	3,64	0,0222
Pb ²⁺	5,5	NaOH-TT	0,995	2,18	0,0591

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Ülkemizde çok miktarda bulunan hayvansal atık ürünü olan tavuk tüyünün, sulu çözeltilerden Al^{3+} , As^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} ve Ni^{2+} ağır metal iyonları giderimi etkinliğinin araştırıldığı bu çalışmada kesikli adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiş olup sodyum hidroksitle modifikasyon, pH ve temas süresi parametrelerin adsorpsiyon işlemi üzerine etkileri belirlenmiştir. Ayrıca adsorban olarak kullanılan modifiyesiz ve sodyum hidroksitle modifiye edilmiş tavuk tüylerinin SEM-EDS ve FT-IR analizleri ile karakterizasyonu da yapılmış olup aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır:

TT ve NaOH-TT karakterizasyonu çalışmasında FT-IR spektrumları alınarak, yapılarındaki fonksiyonel grupların verdiği pikler yardımıyla kimyasal yapıları aydınlatılmıştır. Elde edilen FT-IR spektrumları literatürdeki çalışmalara benzerdir (Chakraborty vd. 2020). NaOH-TT'nin spektrumları, TT'nin spektrumlarına çok benzer olup NaOH-TT'de 3367 cm^{-1} 'de absorpsiyon bandı 3348 cm^{-1} 'e kaymıştır. Bu sonuç, hidroksil grubunun adsorpsiyon sürecine katıldığına göstergesi olabilir.

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) yardımıyla farklı büyütme oranlarında görüntüleri alınarak mikro yapıları ve yüzeylerde meydana gelen değişim incelenmiştir. SEM mikrografları, NaOH çözeltisinin ve ultrasonik işlemin tavuk tüylerinin yüzeylerinin yabancı parçacıklardan temizlenmesinde etkili olduğunu göstermiştir. Bu sayede adsorpsiyon işlemlerinde keratin dokusunun yüzeyinin daha etkili kullanıldığı sonucuna varılabilir. Son olarak Enerji Dağılımı Spektroskopisi (EDS) ile yüzeydeki elementel dağılım incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar TT ve NaOH-TT'nin yapısındaki elementlerin benzer oranlara sahip olduğunu göstermiştir. Ancak TT'den farklı olarak NaOH-TT'nin EDS analizinde alüminyum elementine rastlanmamıştır. Bunun sebebi olarak NaOH çözeltisinin ve ultrasonik işlemin yüzeydeki alüminyum içerebilecek yabancı parçacıkların büyük oranda giderilmesi gösterilebilir.

BET analiz sonuçlarına göre TT'nin $3,18\text{ m}^2/\text{g}$ olan BET yüzey alanı NaOH ile modifikasyondan sonra $3,24\text{ m}^2/\text{g}$ 'a yükselmiştir. TT ve NaOH-TT'nin ortalama

gözenek genişliği ise sırasıyla 34,7 ve 26,9 nm olarak bulunmuş olup bu değerler 2-50 nm limitleri arasında kaldığı için adsorbanların mezo gözeneklerden oluştuğu anlaşılmıştır.

Adsorpsiyon mekanizması hakkında bilgi sağlayan kinetik çalışmalar sonucu elde edilen veriler, NaOH-TT'nin adsorban olarak kullanıldığı Al^{3+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} ve Pb^{2+} ağır metal iyonlarının adsorpsiyonunun yalancı ikinci derece kinetik modele daha uygun olduğunu göstermiştir.

Adsorban olarak TT ve NaOH-TT'nin kullanılması ile sulu çözeltiden Al^{3+} , As^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} ve Ni^{2+} iyonlarının adsorpsiyonu çalışmalarında, 1g/L adsorban miktarı, 22 °C sıcaklık, 300 rpm karıştırma hızı ve 24 saate kadar olan sürelerde deneyler gerçekleştirilmiştir. Bu koşullar altında sodyum hidroksitle modifikasyon, pH ve temas süresi parametrelerinin etkisinin araştırıldığı çalışmalarda:

Yapılan adsorpsiyon deneylerinde kullanılan 0,2 μm 'lik CA filtrenin etkisini gözlemlemek için 5 mg/L konsantrasyonundaki 10 farklı ağır metali içeren pH 1,7'deki çözelti filtre edilmiş ve çözelti konsantrasyonunda filtrelemeye bağlı bir düşüş gözlemlenmemiştir. Ayrıca CA filtreden bir safsızlık geçişi de olmamıştır.

TT ve NaOH-TT'nin adsorban olarak kullanıldığı deneylerde pH=1,7'de 24 saat deney süresinde herhangi bir adsorpsiyon gözlemlenememiştir. Bunun nedeni olarak keratinin yapısında bulunan anyonik grupların düşük pH'taki ortamda protonlanması ve itme kuvveti nedeniyle metal iyonlarını adsorplayamadığı düşünülmektedir.

Fe^{3+} ve As^{3+} ağır metal iyonlarının doğal çözelti pH'ı olan 1,7'den pH 4,5 ve pH 5,5'e ayarlanmasıyla birlikte artan pH etkisiyle metal iyonlarının hidroksil iyonu olarak büyük oranda çökmesi ve çöken metal hidroksitlerin 0,2 μm 'lik CA filtreden geçirildikten sonra uzaklaştırılması nedeniyle bu metaller için veri elde edilememiştir.

TT ve NaOH-TT'nin adsorban olarak kullanıldığı deneylerde Mn^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} ve Cd^{2+} ağır metal iyonlarının başlangıç konsantrasyonlarında pH 4,5 ve pH 5,5'te zamanla bir

düşüş gözlemlenmemiştir. Sadece NaOH-TT'nin adsorban olarak kullanıldığı deneyde pH 5,5'te Zn^{2+} ve Cd^{2+} başlangıç konsantrasyonlarında az da olsa bir düşüş gözlemlendi. Bu iki ağır metal iyonunda 24 saat deney süresinde sırasıyla 0,76 mg/g ve 0,91 mg/g adsorpsiyon kapasitesi değerlerine ulaşılmıştır. Bunun nedeni olarak alkali ortamda ultrasonik işlemle birlikte kavitasyon etkisinin oluşması böylece yüzey alanının artması ve keratin yüzeyine hidroksil iyonlarının eklenmesiyle adsorpsiyon kapasitesinin artması gösterilebilir.

Al^{3+} ve Cr^{3+} ağır metal iyonlarının en iyi adsorpsiyon kapasitesi pH 4,5'te gözlemlendi. Bu iki ağır metalin pH 4,5'te adsorpsiyonunda NaOH-TT'nin adsorban olarak kullanılması TT'ye kıyasla daha iyi sonuç vermiştir. NaOH-TT'nin adsorban olarak kullanılması ile birlikte 24 saat deney süresinde Al^{3+} adsorpsiyon kapasitesi 1,41 mg/g'dan 1,53 mg/g'a Cr^{3+} ise 2,51 mg/g'dan 2,97 mg/g'a yükselmiştir.

Cu^{2+} ve Pb^{2+} ağır metal iyonlarının en iyi adsorpsiyon kapasitesi ise pH 5,5'te gözlemlendi. Bu iki ağır metalin pH 5,5'te adsorpsiyonunda da NaOH-TT'nin adsorban olarak kullanılması TT'ye kıyasla daha iyi sonuç vermiştir. NaOH-TT'nin adsorban olarak kullanılması ile birlikte 24 saat deney süresinde Cu^{2+} adsorpsiyon kapasitesi 2,92 mg/g'dan 3,59 mg/g'a Pb^{2+} ise 1,98 mg/g'dan 2,20 mg/g'a yükselmiştir.

Endüstriyel atıklarda, çoğu durumda iki veya daha fazla metalin aynı anda çıkarılmasını gerektiren işlemlere gereksinim olduğu için sulu sistemlerden ağır metallerin eş zamanlı adsorpsiyonu üzerine yapılan çalışmalar önem taşımaktadır. Yukarıdaki sonuçlardan, düşük maliyetli, bol ve yerel olarak bulunabilen bir adsorban olan tavuk tüylerinin sulu çözeltilerdeki birden fazla ağır metalin aynı anda giderilmesi için kullanılabileceği sonucuna varılabilir.

Bu çalışmanın aşağıda belirtilen öneriler kapsamında geliştirilmesi ile uygulanabilirlik açısından daha ileri seviyelere taşınabileceği düşünülmektedir:

- Atık su numuneleri kullanılarak yapılacak adsorpsiyon çalışmaları ile tavuk tüyü ve NaOH ile modifiye edilmiş tavuk tüyünün adsorpsiyon kapasiteleri tespit edilebilir.

- Kullanılan adsorbanlara desorpsiyon işlemi uygulanarak, rejenere edilebilirlikleri ve tekrar kullanılabilirlikleri incelenebilir.
- Adsorpsiyondan sonra desorplama yöntemleri geliştirilerek değerli metal iyonlarının geri kazanımında kullanılabilir.
- Çok fazla ağır metalin kullanılması yarışmalı etki göstereceğinden daha az metal tutunumu sağlamaktadır. Bu yüzden tekli metal adsorpsiyon çalışmalarıyla karşılaştırmalı çalışmalar yapılabilir.
- Kolon sistemleri kurularak sürekli sistemdeki adsorpsiyon performansı denenebilir.
- Farklı doğal adsorbanlarla kompozit oluşturularak adsorpsiyon performansları arttırılabilir.



6. KAYNAKLAR

- Aguayo-Villarreal I A, Bonilla-Petriciolet A, Hernández-Montoya V, Montes-Morán M A, Reynel-Avila H E, 2011, Batch and Column Studies of Zn^{2+} Removal from Aqueous Solution Using Chicken Feathers as Sorbents. *Chemical Engineering Journal*, 167, 67–76.
- Ahluwalia S S, Goyal D 2007, Microbial and Plant Derived Biomass for Removal of Heavy Metals from Wastewater, *Bioresource Technology*, 98, 2243-2257.
- Al-Asheh S, Banat F, Al-Rousan D, 2003, Beneficial Reuse of Chicken Feathers in Removal of Heavy Metals From Wastewater, *Journal of Cleaner Production*, 11, 321-326.
- Arai K M, Takahashi R, Yokote Y, Akahane K, 1983 Amino-Acid Sequence of Feather Keratin from Fowl, *European Journal of Biochemistry*, 132, 501-507.
- Arslan F, 2018, Fındık Kabuğu ve Ceviz Kabuğunun Pirolyzi ile Biyokömür Üretimi ve Sulu Çözeltilerden Ağır Metal Gideriminde Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi, Hitit Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 187s, Çorum.
- Asthana A, Verma R, Singh A K, Susan M A B H, Adhikari R, 2016, Silver Nanoparticle Entrapped Calcium Alginate Beads for Fe(II) Removal Via Adsorption, *Macromolecular Symposia*, 366, 42-51.
- Atalay E, 2011, Bentonit-Magnetit Kompozitlerinin Kurşun (II) ve Bakır (II) Adsorpsiyonunda Kullanılması, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 136s, İstanbul.
- Ateşçi E, 2022, Removal of Some Heavy Metals From Waste Water With Natural Materials As Adsorbent, Adana Alparslan Türkeş Science and Technology University, Graduate School of Natural and Applied Sciences, 97, Adana.
- Bandosz T J, 2006, Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation, Elsevier Science&Technology Books, 5-391p, U.S.A.

- Bissen M, Frimmel F H, 2003, Arsenic A Review Part I: Occurrence, Toxicity, Speciation, Mobility. *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica*, 31, 9-18.
- Bolisetty S, Peydayesh M, Mezzenga R, 2019, Sustainable Technologies for Water Purification From Heavy Metals: Review and Analysis, *Chemical Society Reviews*, 48, 463–487.
- Cesur N, 2010, Removal of Heavy Metal Ions From Aqueous Solutions by Chemically Modified Chicken Feather, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 132s, İzmir.
- Chakraborty R, Asthana A, Singh A K, Yadav S, Susan M A B H, Carabineiro S A C, 2020, Intensified Elimination of Aqueous Heavy Metal Ions Using Chicken Feathers Chemically Modified by a Batch Method, *Journal of Molecular Liquids*, 312, Article number 113475.
- Chaudhary S, Ashok A, McDonald D, Wise A S, Kritikos A E, Rana N A, vd., 2021 Upregulation of Local Hecpudin Contributes to Iron Accumulation in Alzheimer's Disease Brains, 82, 1487-1497.
- Çelebi E E, 2019, Bor Endüstrisi Atıksularından Sıvı Ekstraksiyonu Yöntemi ile Lityum Kazanımı, Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 150s, Gebze.
- Çınar Ö, 2013, Çevre Kirliliği ve Kontrolü, Nobel Akademik Yayıncılık, 201s, Ankara.
- Dermentzis K, Valsamidou E, Lazaridou A, Kokkinos N C, 2011, Nickel Removal from Wastewater by Electrocoagulation with Aluminum Electrodes, *Journal of Engineering Science and Technology*, 4, 188-192.
- Dhaouadi F, Sellaoui L, Badawi M, Reynel-Ávila H E, Mendoza-Castillo D I, Jaime-Leal J E, vd., 2020, Statistical Physics Interpretation of The Adsorption Mechanism of Pb^{2+} , Cd^{2+} And Ni^{2+} on Chicken Feathers, *Journal of Molecular Liquids*, 319, Article number 114168.
- Doğan M, Abak H, Alkan M, 2009, Adsorption of Methylene Blue Onto Hazelnut Shell: Kinetic, Mechanism and Activation Parameters, *Journal of Hazardous Materials*, 164, 172-181.

- Dorfner K, 1972, Ion Exchangers; Properties and Applications, Ann Arbor Science, 317p, Boston.
- Doyurum S, Çelik A, 2006, Pb(II) and Cd(II) Removal From Aqueous Solutions by Olive Cake, Journal of Hazardous Materials, 138, 22-28.
- Duran-Encalada J A, Paucar-Caceres A, Bandala E R, Wright G H, 2017, The Impact of Global Climate Change on Water Quantity and Quality: A System Dynamics Approach to the US-Mexican Transborder Region, European Journal of Operational Research, 256, 567-581.
- Fırat B, 2007, Atık Sulardan Kurşun(II) ve Bakır(II) İyonlarının Yumurta Kabuğu ile Uzaklaştırılması ve Optimum Koşulların Belirlenmesi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 154s, Ankara.
- Fu F, Wang Q, 2011, Removal of Heavy Metal Ions From Wastewaters: A Review, Journal of Environmental Management, 92, 407-418.
- Gaur N, Kukreja A, Yadav M, Tiwari A, 2018, Adsorptive Removal of Lead and Arsenic From Aqueous Solution Using Soya Bean as A Novel Biosorbent: Equilibrium Isotherm and Thermal Stability Studies, Applied Water Science, 8, 1-12.
- Golomeova M, Zendelska A, 2016, Application of Some Natural Porous Raw Materials for Removal of Lead and Zinc from Aqueous Solutions, Intech Open, 1, 21–49.
- Habashi F, 1997, Handbook of Extractive Metallurgy, Wiley-VCH, 488p, Weinheim.
- Hussain F S, Memon N, Khatri Z, Memon S, 2020, Solid Waste-Derived Biodegradable Keratin Sponges for Removal of Chromium: A Circular Approach for Waste Management in Leather Industry, Environmental Technology and Innovation, 20, Article number 101120.
- İpek B, 2014, Kadmiyum(II) Ve Nikel(II) İyonlarının Karayosunu (Homalothecium Sericeum) Üzerinde Adsorpsiyonla Su ve Atık Sulardan Uzaklaştırılması, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 79s, Trabzon.

- Jarup L, 2003, Hazards of Heavy Metal Contamination, British Medical Bulletin, 68, 167-182.
- Kabata-Pendias A, 2010, Trace Elements in Soils and Plants, CRC Press, 548p, Boca Raton.
- Kahvecioğlu Ö, Kartal G, Güven A, Timur S, 2003, Metallerin Çevresel Etkileri-I, Metalurji dergisi, 136, 47-53.
- Kar P, Misra M, 2004, Use of Keratin Fiber for Separation of Heavy Metals From Water, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 79, 1313–1319.
- Karakoç V, 2013, Arsenik Baskılanmış Nanopartiküllerle Çevre Sularından Arsenik Uzaklaştırılması, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 137s, Ankara.
- Kock J, 2006, Physical and Mechanical Properties of Chicken Feather Materials. Georgia Institute of Technology, M.Sc. Thesis, 114p, Georgia.
- Kumaresan M, Riyazuddin P, 2001, Overview of Speciation Chemistry of Arsenic, Current Science, 80, 837-846.
- Kunt M, Gürbüzler D, Erkal İ F, Yıldırım K, 2020, 6. Türkiye Çevre Durum Raporu, Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, Çevresel Etki Değerlendirmesi, İzin ve Denetim Genel Müdürlüğü, Rapor No:6, 359s.
- Li W, Gao S, Wu L, Qiu S, Guo Y, Geng X, vd., 2013, High-Density Three-Dimension Graphene Macroscopic Objects for High-Capacity Removal of Heavy Metal Ions, Scientific Reports, 3, Article number 2125.
- Lian W, Yang L, Joseph S, Shi W, Bian R, Zheng J, vd., 2020, Utilization of Biochar Produced from Invasive Plant Species to Efficiently Adsorb Cd (II) and Pb (II) Bioresource Technology, 317, Article number 124011.
- Majeed S, Rasheed T, Hussain D, Rasheed H N, Naqvi S T R, Nawaz R, vd., 2022, Metal Oxide Composites for the Removal of Metal Ions From Wastewater, Micro and Nano Technologies, 19, 413-433.
- Mandal B K ve Suzuki K, 2022, Arsenic Round the World: A Review, Talanta, 58, 201-235.

- Mete M, 2014, Tarımsal Atıklar Kullanılarak Sulu Çözeltilerden Alüminyum Gideriminin İncelenmesi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 247s, İstanbul.
- Misra M, Kar P, Priyadarshan G, Licata C, 2011, Keratin Protein Nano-fiber for Removal of Heavy Metals and Contaminants, 702, Article number 211.
- Ogata F, Nagai N, Soeda A, Yamashiro K, Nakamura T, Saenjum C, vd., 2020, Removal of Sr(II) Ions From Aqueous Solution By Human Hair Treated With EDTA, Bioresource Technology Reports, 9, Article number 100393.
- Öztürk N, 2019, Kitosan Esaslı Biyopolimerik Adsorbanların Sentezi ve Boyar Madde Gideriminde Kullanımının İncelenmesi, İstanbul üniversitesi, Cerrahpaşa Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 120s, İstanbul.
- Peng H, Gao P, Chu G, Pan B, Peng J, Xing B, 2017, Enhanced Adsorption of Cu(II) and Cd(II) by Phosphoric Acid-Modified Biochars, Environmental Pollution, 229, 846-853.
- Peng Z, Lina X, Zhang Y, Hua Z, Yang X, Chen C, vd., 2021, Removal of Cadmium From Wastewater by Magnetic Zeolite Synthesized From Natural, Low-Grade Molybdenum, Science of the Total Environment, 772, Article number 145355.
- Petcu C, Purcar V, Radu AL, Ianchis R, Elvira A, Sarbu A, vd., 2015. Removal of Zinc Ions from Model Wastewater System Using Bicopolymer Membranes with Fumed Silica, J. Water Process Engineering, 8, 1–10.
- Petrucci R H, Harwood W S, 1993, General Chemistry: Principles and Modern Applications, Macmilan Publishing Company, 540p, New York.
- Qambrani N A, Rahman M, Won S, Shim S, Ra C, 2017, Biochar Properties and Eco-Friendly Applications for Climate Change Mitigation, Waste Management, and Wastewater Treatment: A Review, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 79, 255-273.
- Raval N P, Shah P U, Shah N K, 2016, Adsorptive Removal of Nickel(II) Ions from Aqueous Environment: A Review, Journal of Environmental Management, 179, 1-20.

- Rengaraj S, Kim Y, Joo C K, Yi J, 2004, Removal of Copper from Aqueous Solution by Aminated and Protonated Mesoporous aluminas: Kinetics and Equilibrium, J. Colloid Interface Science, 273, 14-21.
- Reshadi M A M, Bazargan A, McKay G, 2020, A Review of The Application of Adsorbents for Landfill Leachate Treatment: Focus on Magnetic Adsorption, Science of The Total Environment, 731, Article number 138863.
- Roy P, Saha A, 2002, Metabolism and Toxicity of Arsenic: A Human Carcinogen, Current Science, 82, 38-45.
- Sankararamakrishnan N, Dixit A, Iyengar L, Rashmi S, 2006, Removal of Hexavalent Chromium Using a Novel Cross Linked Xanthated Chitosan, Bioresource Technology, 47, 2377-2382.
- Sezer S, 2022, Keratin Temelli Nanokompozit Biyomalzemelerin Geliştirilmesi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 162s, Ankara.
- Şamdan C A, 2013. Kabak Çekirdeği Kabuğundan Kimyasal Aktivasyonla Aktif Karbon Üretimi Boya ve Ağır Metal Gideriminde Değerlendirilmesi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 193s, Eskişehir.
- Sharma V, Kaur J, 2017, Effect of Core Strengthening with Pelvic Proprioceptive Neuromuscular Facilitation on Trunk, Balance, Gait, and Function in Chronic Stroke, Journal of Exercise Rehabilitation, 13, 200-205.
- Shavandi A, Silva T H, Bekhit A A, Bekhit A E A, 2017, Keratin: Dissolution, Extraction and Biomedical Application, Biomaterials Science, 5, 1699-1735.
- Singh T S, Parikh B, Pant K, 2006, Investigation on the Sorption of Aluminium in Drinking Water By Low-Cost Adsorbents, Water SA, 32, 49-54.
- Sun P, Zhu G, Li T, Li X, Shi Q, Xue M, vd., 2020, Acidification Chicken Feather as Sorbent for Selectively a Chicken Feather as Sorbent for Selectively Adsorbing of Cr(VI) Ions in Aqueous Solution, Materials Today Communications, 24, Article number 101358.

- Tang W W ,Liu Y Y, Gong J M, Chen S C, Zeng X P, 2019, Analysis of Manganese Oxidase and its Encoding Gene in *Lysinibacillus* Strain MK-1, *Process Safety and Environmental Protection*, 127, 299-305.
- Tesfaye T, Sithole B, Ramjugernath D, 2018, Valorisation of Waste Chicken Feathers: Green Oil Sorbent, *International Journal of Chemical Sciences*, 16, 1-13.
- Tesfaye T, Sithole B, Ramjugernath D, Chunilall V, 2017, Valorisation of Chicken Feathers: Characterisation of Physical Properties and Morphological Structure, *Journal of Cleaner Production*, 149, 349-365.
- Tran T K, Leu H J, Chiu K F, Lin C Y, 2017, Electrochemical Treatment of Heavy Metal Containing Wastewater With the Removal of COD and Heavy Metal Ions, *Journal of the Chinese Chemical Society*, 64, 493-502.
- Uğurlu M, 2004, The Removal of Some Inorganic Compounds from Paper Mill Effluents by The Electrocoagulation Method, *G.U. Journal of Science*, 17, 85-99.
- Ünal İ H, Tuncel S, Yücel M B, Yoleri B, Arslan M, 2016, Türkiye ve Dünyada Bakır, *MTA Genel Müdürlüğü*, 42s.
- Vakili M, Deng S, Cagnetta G, Wang W, Meng P, Liu D, vd., 2019, Regeneration of Chitosan-Based Adsorbents Used in Heavy Metal Adsorption: A Review, *Separation and Purification Technology*, 224, 373-387.
- Wang B, Yang W, McKittrick J, Meyers M A, 2016, Keratin: Structure, Mechanical Properties, Occurrence in Biological Organisms, and Efforts at Bioinspiration, *Progress in Materials Science*, 76, 229-318.
- Xiao H, Shahab A, Xi B, Chang Q, You S, Li J, vd., 2021, Heavy Metal Pollution, Ecological Risk, Spatial Distribution, and Source Identification in Sediments of the Lijiang River, China, *Environmental Pollution*, 269, Article number 116189.
- Xiong C, Yao C, 2009, Synthesis, Characterization and Application of Triethylenetetramine Modified Polystyrene Resin in Removal of Mercury, Cadmium and Lead from Aqueous Solutions, *Chemical Engineering Journal*, 155, 844-850.

- Yan H, Zhang G, Ji S, Liu Z, 2007, Removal of Nickel Ions by Macromolecular Complex Enhanced Ultrafiltration, Chinese Journal of Environmental Engineering, 1, 30-34.
- Ye H, Zhu Q, Du D, 2010, Adsorptive Removal of Cd(II) From Aqueous Solution Using Natural and Modified Rice Husk, Bioresource Technology, 101, 5175-5179.
- Zhang K, Dai Z, Zhang W, Gao Q, Dai Y, Xia F, vd., 2021, EDTA-Based Adsorbents for the Removal of Metal Ions in Wastewater, Coordination Chemistry Reviews, 434, Article number 213809.
- Zoroddu M A, Aaseth J, Crisponi G, Medici S, Peana M, Nurchi V M, 2019, The Essential Metals for Humans: A Brief Overview, Journal of Inorganic Biochemistry, 195, 120-129.

İnternet Kaynakları

- 1- <https://www.usbr.gov/mp/arwec/water-facts-ww-water-sup.html>, 12.04.2023
- 2- <https://data.tuik.gov.tr/Bulten/Index?p=Kumes-Hayvanciligi-Uretimi-Aralik-2022-49417>, 12.04.2023
- 3- <https://www.britannica.com/science/water-pollution>, 12.04.2023
- 4- <https://dobisu.marmara.edu.tr/orta-menu/yararli-bilgiler/icme-suyu-kabul-edilebilir-degerler>, 12.04.2023
- 5- http://www.gidahareketi.org/su/epa_tablosu.pdf, 12.04.2023
- 6- <https://www.lafsozluk.com/2010/07/elementlerin-simgeleri.html>, 12.04.2023
- 7- <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp.asp?id=206&tid=37>, 12.04.2023
- 8- http://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi138/d138_6471.pdf, 12.04.2023
- 9- <https://byjus.com/chemistry/reverse-osmosis/>, 12.04.2023
- 10- <https://www.rotamining.com/zeolit-nedir/?lang=tr>, 12.04.2023
- 11- <https://www.britannica.com/science/feather>, 12.04.2023