



**TAVUK TÜYÜ ÇARININ ve YUMURTA KABUĞUNUN SULU  
ÇÖZELTİLERDEN AĞIR METAL İYONLARININ GİDERİMİNDE  
KULLANILMASI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Demet ÇALIŞKAN**

**Danışman**

**Prof. Dr. Meltem DİLEK**

**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**HAZİRAN 2023**

Bu tez çalışması 22 FEN.BİL.44 numaralı proje ile BAPK tarafından desteklenmiştir.

**AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**TAVUK TÜYÜ ÇARININ ve YUMURTA KABUĞUNUN SULU  
ÇÖZELTİLERDEN AĞIR METAL İYONLARININ GİDERİMİNDE  
KULLANILMASI**

**Demet ÇALIŞKAN**

**Danışman**

**Prof. Dr. Meltem DİLEK**

**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**HAZİRAN 2023**

## TEZ ONAY SAYFASI

Demet ÇALIŞKAN tarafından hazırlanan “Tavuk Tüyü Çarının ve Yumurta Kabuğunun Sulu Çözeltilerden Ağır Metal İyonlarının Gideriminde 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**

**Demet ÇALIŞKAN**

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### TAVUK TÜYÜ ÇARININ ve YUMURTA KABUĞUNUN SULU ÇÖZELTİLERDEN AĞIR METAL İYONLARININ GİDERİMİNDE KULLANILMASI

Demet ÇALIŞKAN

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

**Danışman:** Prof. Dr. Meltem DİLEK

Su canlılar için hayati önem taşıyan yaşam malzemesidir. Bu nedenle su güvenliği ülkeler için oldukça önemlidir. Sanayi ve tarımın gelişmesiyle birlikte, özellikle gelişmekte olan ülkelerde çok miktarda ağır metal iyonu suya deşarj edilmektedir. Toksisiteleri ve kalıcılıkları nedeniyle, ağır metal iyonlarının insan vücuduna alımı; merkezi sinir sistemine, böbreğe ve karaciğere zarar vermektedir. Bu nedenle, ağır metal iyonları ile ilgili çalışmalar son yıllarda bilim camiasında özel ilgi görmekte ve ağır metal iyonlarını kontrol etmek ve uzaklaştırmak için etkili yöntemler bulmak için çok büyük çabalar sarf edilmektedir. Düşük maliyetli ve çevre dostu olması, geniş malzeme seçimi ve yeniden kullanılabilirlik gibi nedenlerden ötürü adsorpsiyon yöntemi yaygın olarak kullanılmakla birlikte aynı zamanda atık su arıtma araştırmalarında da önemli bir yöntemdir.

Bu çalışmada, ülkemizde ve dünyada bol miktarda bulunan yapılarındaki fonksiyonel gruplar ve gözeneklilikleri nedeniyle adsorpsiyon potansiyelleri yüksek hayvansal atık ürünlerinden olan tavuk tüyünün piroliz ürünü çar ve yumurta kabukları adsorban olarak kullanılmıştır. Tavuk tüyünden elde edilen çara gözenek yapılarını düzenlemek ve yüzey alanını arttırmak için fosforik asitle kimyasal aktivasyon işlemi uygulanmıştır. Elde edilen 3 farklı adsorban ile sulu çözeltilerden  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $As^{3+}$ ,  $Cd^{2+}$  ve  $Pb^{2+}$  ağır metal iyonlarının ve metilen mavisi boyar maddesinin giderimi üzerine çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Ağır metal analizleri yüksek hassasiyetli İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi (ICP-MS) ile yapılmış olup pH ve temas süresi etkileri incelenerek adsorpsiyon için optimum şartlar ve kullanılan adsorbanların etkinliği

belirlenmiştir. Tavuk tüyünden elde edilen çar ile yumurta kabuklarının fonksiyonel grup analizi Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) cihazı ile, morfolojik analizler ise Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Brunauer-Emmett-Teller (BET) tekniği yüzey alanı ile gözeneklilik analizleri için kullanılmıştır. Adsorpsiyon işlemine ait kinetik modelin belirlenebilmesi için yalancı birinci derece kinetik model ve yalancı ikinci derece kinetik model sabitleri ve korelasyon katsayıları incelenmiştir.

Yapılan adsorpsiyon deneyleri 22 °C sıcaklık, 300 rpm karıştırma hızı, 2 g/L adsorban miktarı ve 24 saate kadar olan sürelerde gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarda üç farklı adsorban kullanılmış olup literatürdeki çalışmalar gözetilerek farklı pH değerleri seçilmiştir. Sulu çözeltiden  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  ve  $\text{Mn}^{2+}$  ağır metal iyonlarının giderilmesinin incelendiği çalışmalarda öncelikle tavuk tüyünün piroliziyle elde edilen çar, daha sonra bu çarın fosforik asitle kimyasal olarak aktifleştirilmesiyle hazırlanan çar adsorban olarak kullanılmıştır. Ancak bu adsorbanların kullanımıyla belirtilen koşullarda ağır metal adsorpsiyonu gerçekleşmemiştir. Ağır metal adsorpsiyonu deneylerinden sonra fosforik asitle farklı oranlarda aktifleştirilmiş çar ile metilen mavisi boyar maddesinin adsorpsiyonu üzerine çalışma yapılmış olup bu çalışmada da adsorpsiyon gözlenmemiştir. Son olarak yine tavuktan elde edilen önemli bir atık malzeme olan yumurta kabuklarının 10 farklı ağır metal iyonunun adsorpsiyonundaki kullanımı araştırılmıştır.

Yumurta kabuğu adsorbantıyla pH 2,8 ve 4,8 değerinde yapılan adsorpsiyon deneylerinde  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  ve  $\text{Cd}^{2+}$  ağır metal iyonlarının başlangıç konsantrasyonlarında zamanla bir düşüş gözlemlenmemiştir. Yumurta kabuklarının adsorban olarak kullanılmasıyla  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  ve  $\text{Pb}^{2+}$  ağır metal iyonlarının adsorpsiyonu gerçekleşmiş olup en iyi adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 2,44, 2,49, 1,78 ve 2,41 mg/g olarak bulunmuştur.

Sonuç olarak, sulu çözeltilerden ağır metal iyonlarının toplu olarak uzaklaştırılmasında hayvansal atık ürünü olan yumurta kabuğunun etkin ve düşük maliyetli bir adsorban olarak kullanımının sağlanabileceği ortaya konulmuştur.

**2023, xiv + 76 sayfa**

**Anahtar Kelimeler:** Ağır metal, Adsorpsiyon, Yumurta kabuğu, Tavuk tüyü, Çar, Fosforik asit, ICP-MS



## **ABSTRACT**

M.Sc. Thesis

### **USE of CHICKEN FEATHER CHAR and EGG SHELL for REMOVAL of HEAVY METAL IONS from AQUEOUS SOLUTIONS**

**Demet ÇALIŞKAN**

Afyon Kocatepe University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Department of Chemical Engineering

**Supervisor:** Prof. Meltem DİLEK

Water is a vital material for living things. Therefore, water security is very important for countries. With the development of industry and agriculture, large amounts of heavy metal ions are discharged into water, especially in developing countries. Uptake of heavy metal ions into the human body due to their toxicity and persistence; damage to the central nervous system, kidney and liver. Therefore, studies on heavy metal ions have received special attention in the scientific community in recent years, and great efforts have been made to find effective methods to control and remove heavy metal ions. Due to its low cost and environmental friendliness, wide material selection and reusability, the adsorption method is widely used, but it is also an important method in wastewater treatment research.

In this study, the pyrolysis product of chicken feathers and egg shells, which are among the animal waste products with high adsorption potential due to their porosity and functional groups in their structures, which are abundant in our country and in the world, were used as adsorbent. Chemical activation process with phosphoric acid was applied to regulate the pore structures and increase the surface area of the crayfish obtained from chicken feathers. Studies were carried out on the removal of  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$  heavy metal ions and methylene blue dyestuff from aqueous solutions with the obtained 3 different adsorbents. Heavy metal analyzes were made with a high-sensitivity Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer (ICP-MS) and the effects of pH and contact time were examined and optimum conditions for adsorption and the effectiveness of the adsorbents used were determined. Functional

group analysis of czar and egg shells obtained from chicken feathers were performed with Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) device, and morphological analyzes were performed with Scanning Electron Microscope (SEM) device. The Brunauer-Emmett-Teller (BET) technique was used for surface area and porosity analyses. In order to determine the kinetic model of the adsorption process, pseudo-first-order kinetic model and pseudo-second-order kinetic model constants and correlation coefficients were examined.

Adsorption experiments were carried out at 22 °C temperature, 300 rpm stirring speed, 2 g/L adsorbent amount and up to 24 hours. Three different adsorbents were used in the studies, and different pH values were selected by considering the studies in the literature. In studies examining the removal of  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  and  $\text{Mn}^{2+}$  heavy metal ions from aqueous solution, firstly the char obtained by pyrolysis of chicken feathers, then the char prepared by chemically activating this czar with phosphoric acid is used as an adsorbent. However, heavy metal adsorption did not occur under the specified conditions with the use of these adsorbents. After the heavy metal adsorption experiments, a study was conducted on the adsorption of char and methylene blue dyestuff activated at different rates with phosphoric acid, and no adsorption was observed in this study. Finally, the use of egg shells, which is an important waste material obtained from chicken, in the adsorption of 10 different heavy metal ions was investigated.

In the adsorption experiments performed with eggshell adsorbent at pH 2,8 and 4,8, no decrease was observed in the initial concentrations of  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  and  $\text{Cd}^{2+}$  heavy metal ions over time. Adsorption of heavy metal ions  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$  was achieved by using egg shells as adsorbent, and the best adsorption capacities were found as 2,44, 2,49, 1,78 and 2,41 mg/g, respectively.

As a result, it has been demonstrated that the use of egg shell, which is an animal waste product, as an effective and low-cost adsorbent can be provided in the removal of heavy metal ions from aqueous solutions.

**2023, xiv + 76 pages**

**Keywords:** Heavy metal, Adsorption, Eggshell, Chicken feather, Czar, Phosphoric acid, 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, piroliz aşamasında desteklerini esirgemeyen Arş. Gör. Demrenur ÖZÇATAL'a her konuda öneri ve eleştirileriyle yardımlarını gördüğüm hocalarıma ve arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen kıymetli annem Gülendamlar SOYDOĞAN ve babam Mehmet SOYDOĞAN'a, çalışmalarım esnasında her zaman yanımda olan değerli eşim Halil ÇALIŞKAN'a ve canım kızlarım Defne ÇALIŞKAN ve Hande ÇALIŞKAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

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

Bu tez çalışmasına 22. FEN.BİL.44 no'lu proje ile destek verdiği için Afyon Kocatepe Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne teşekkür ederim.

Demet ÇALIŞKAN  
Afyonkarahisar 2023

## İÇİNDEKİLER DİZİNİ

|                                                                          | Sayfa |
|--------------------------------------------------------------------------|-------|
| ÖZET .....                                                               | i     |
| ABSTRACT .....                                                           | iv    |
| TEŞEKKÜR .....                                                           | vii   |
| İÇİNDEKİLER DİZİNİ.....                                                  | viii  |
| SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ .....                                     | xi    |
| ŞEKİLLER DİZİNİ .....                                                    | xii   |
| ÇİZELGELER DİZİNİ.....                                                   | xiv   |
| 1. GİRİŞ.....                                                            | 1     |
| 2. LİTERATÜR BİLGİLERİ .....                                             | 4     |
| 2.1 Su Kirliliği .....                                                   | 4     |
| 2.2 Biyokütle.....                                                       | 5     |
| 2.3 Tavuk Tüyü ve Yapısı.....                                            | 6     |
| 2.4 Yumurta Kabuğu ve Yapısı .....                                       | 8     |
| 2.5 Piroliz.....                                                         | 9     |
| 2.5.1 Kavurma İşlemi.....                                                | 10    |
| 2.5.2 Yavaş Piroliz İşlemi .....                                         | 10    |
| 2.5.3 Ara Piroliz İşlemi .....                                           | 10    |
| 2.5.4 Hızlı Piroliz İşlemi .....                                         | 10    |
| 2.5.5 Flaş Piroliz İşlemi .....                                          | 11    |
| 2.5.6 Hidrotermal Karbonizasyon işlemi .....                             | 11    |
| 2.5.7 Mikrodalga Destekli Piroliz İşlemi .....                           | 11    |
| 2.6 Aktivasyon .....                                                     | 11    |
| 2.7 Su Kirliliğini Giderme Yöntemlerinin Avantaj ve Dezavantajları ..... | 12    |
| 2.8 Adsorpsiyon .....                                                    | 14    |
| 2.9 Bazı Su Kirleticileri .....                                          | 15    |
| 2.9.1 Alüminyum .....                                                    | 15    |
| 2.9.2 Arsenik .....                                                      | 16    |
| 2.9.3 Bakır.....                                                         | 17    |
| 2.9.4 Çinko .....                                                        | 17    |
| 2.9.5 Demir .....                                                        | 18    |
| 2.9.6 Kadmiyum.....                                                      | 19    |
| 2.9.7 Krom .....                                                         | 19    |

|                                                                                                                   |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 2.9.8 Kurşun.....                                                                                                 | 20 |
| 2.9.9 Mangan.....                                                                                                 | 20 |
| 2.9.10 Nikel.....                                                                                                 | 21 |
| 2.9.11 Metilen Mavisi .....                                                                                       | 22 |
| 2.10 Yüzey Alanı .....                                                                                            | 22 |
| 2.11 Gözeneklilik.....                                                                                            | 23 |
| 2.12 Adsorpsiyon Kinetiği.....                                                                                    | 23 |
| 2.12.1 Yalancı Birinci Derece Kinetik Modeli .....                                                                | 23 |
| 2.12.2 Yalancı İkinci Derece Kinetik Modeli .....                                                                 | 24 |
| 2.13 Literatür Taraması.....                                                                                      | 24 |
| 3. MATERYAL ve METOT .....                                                                                        | 28 |
| 3.1 Materyal .....                                                                                                | 28 |
| 3.1.1 Deneylerde Kullanılan Cihazlar ve Ekipmanlar .....                                                          | 28 |
| 3.1.1.1 İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometresi (ICP-MS).....                                               | 28 |
| 3.1.1.2 UV-Vis Spektrofotometre .....                                                                             | 28 |
| 3.1.1.3 Yavaş Piroliz Cihazı.....                                                                                 | 29 |
| 3.1.1.4 Ultra Saf Su Cihazı.....                                                                                  | 29 |
| 3.1.1.5 Orbital Çalkalama Cihazı .....                                                                            | 29 |
| 3.1.1.6 pH Metre.....                                                                                             | 29 |
| 3.1.1.7 Etüv .....                                                                                                | 29 |
| 3.1.1.8 Blender .....                                                                                             | 29 |
| 3.1.1.9 Analitik Terazî.....                                                                                      | 30 |
| 3.1.1.10 Otomatik Pipet.....                                                                                      | 30 |
| 3.1.1.11 Deney Tüpleri.....                                                                                       | 30 |
| 3.1.1.12 0,2 µm CA (selüloz asetat) Filtre ve Şırınga.....                                                        | 30 |
| 3.1.2 Deneylerde Kullanılan Kimyasallar .....                                                                     | 30 |
| 3.2 Metot.....                                                                                                    | 31 |
| 3.2.1 Tavuk Tüyü Ön İşlem Aşaması .....                                                                           | 31 |
| 3.2.2 Tavuk Tüyünün Pirolizi ve Piroliz Sonrası Adsorpsiyon Deneyleri.....                                        | 32 |
| 3.2.3 Kimyasal Aktivasyon Çalışmaları ve Sonrasındaki Adsorpsiyon Deneyleri.....                                  | 34 |
| 3.2.4 Fosforik Asitle Aktifleştirilmiş Tavuk Tüyü Piroliz Ürününün Metilen Mavisi Adsorpsiyonunda Kullanımı ..... | 36 |
| 3.2.5 Yumurta Kabuğu Adsorpsiyon Deneyleri.....                                                                   | 37 |
| 3.2.6 Karakterizasyon Çalışmaları .....                                                                           | 38 |

|                                                                                                      |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 3.2.6.1 SEM-EDS (Taramalı Elektron Mikroskobu) .....                                                 | 38 |
| 3.2.6.2 FT-IR Analizi .....                                                                          | 39 |
| 3.2.6.3 BET (Brunauer-Emmet-Teller) Analizi .....                                                    | 39 |
| 4. BULGULAR .....                                                                                    | 40 |
| 4.1 Tavuk Tüyü Piroliz Ürünü Çar ve Yumurta Kabuğunun Karakterizasyonu .....                         | 40 |
| 4.1.1 Tavuk Tüyü Piroliz Ürünü Çar ve Yumurta Kabuğunun SEM-EDS Analizi .....                        | 40 |
| 4.1.2 Tavuk Tüyü Piroliz Ürünü Çar ve Yumurta Kabuğunun FT-IR Analizi ....                           | 44 |
| 4.1.3 Tavuk Tüyü Çarı ve Yumurta Kabuğunun BET Analizi .....                                         | 47 |
| 4.2 Adsorpsiyon Deneyi Çalışmaları .....                                                             | 47 |
| 4.2.1 Tavuk Tüyü Piroliz Ürünü Çarın Ağır Metal Adsorpsiyon Çalışmaları.....                         | 47 |
| 4.2.2 Kimyasal Aktivasyon Sonrasındaki Çarın Ağır Metal Adsorpsiyon Çalışmaları .....                | 48 |
| 4.2.3 Fosforik Asitle Aktifleştirilmiş Çarın Metilen Mavisi Adsorpsiyon Çalışmaları .....            | 49 |
| 4.2.4 Yumurta Kabuğu Kullanarak pH 2,8’de Sulu Çözeltilerden Ağır Metal Adsorpsiyon Çalışmaları..... | 50 |
| 4.2.5 Yumurta Kabuğu Kullanarak pH 4,8’de Sulu Çözeltilerden Ağır Metal Adsorpsiyon Çalışmaları..... | 54 |
| 4.3 Kinetik Modelleme .....                                                                          | 57 |
| 4.3.1 Yalancı Birinci Derece Kinetik Model .....                                                     | 58 |
| 4.3.2 Yalancı İkinci Derece Kinetik Model .....                                                      | 60 |
| 5. TARTIŞMA ve SONUÇ .....                                                                           | 62 |
| 6. KAYNAKLAR.....                                                                                    | 67 |
| ÖZGEÇMİŞ.....                                                                                        | 76 |

## SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

### Simgeler

|                  |                                 |
|------------------|---------------------------------|
| s                | Saniye                          |
| dk               | Dakika                          |
| sa               | Saat                            |
| t                | Zaman                           |
| mg               | Miligram                        |
| µg               | Mikrogram                       |
| g                | Gram                            |
| nm               | Nanometre                       |
| µm               | Mikrometre                      |
| L                | Litre                           |
| mL               | Mililitre                       |
| µL               | Mikrolitre                      |
| λ <sub>max</sub> | Maksimum adsorpsiyon dalga boyu |
| %                | Yüzde                           |
| °C               | Santigrat derece (Celcius)      |
| K                | Kelvin                          |
| T                | Sıcaklık                        |
| rpm              | Dakikadaki Devir Sayısı         |
| q <sub>e</sub>   | Adsorpsiyon Kapasitesi          |
| akb              | Atomik Kütle Birimi             |

### Kısaltmalar

|                                   |                                               |
|-----------------------------------|-----------------------------------------------|
| Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | Alüminyum nitrat                              |
| As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>    | Arsenik trioksit                              |
| BET                               | Brunauer–Emmett–Teller                        |
| Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | Demir(III) nitrat                             |
| EDS                               | Enerji Dağıtıcı X-ışını Spektroskopisi        |
| H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>    | Fosforik asit                                 |
| FT-IR                             | Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi   |
| FAO                               | Gıda ve Tarım Örgütü                          |
| ICP-MS                            | İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi |
| Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | Krom(III) nitrat                              |
| Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | Kurşun(II) nitrat                             |
| Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | Mangan(II) nitrat                             |
| Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | Nikel(II) nitrat                              |
| HNO <sub>3</sub>                  | Nitrik asit                                   |
| KBr                               | Potasyum bromür                               |
| CA                                | Selüloz asetat                                |
| NaOH                              | Sodyum hidroksit                              |
| SEM                               | Taramalı Elektron Mikroskopisi                |
| TT                                | Tavuk tüyü                                    |
| UV-VİS                            | Ultraviyole ve Görünür Işık                   |
| IARC                              | Uluslararası Kanser Araştırmaları Ajansı      |
| YK                                | Yumurta kabuğu                                |

## ŞEKİLLER DİZİNİ

|                                                                                                                                                                                              | Sayfa |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Şekil 2.1 a) Keratin polipeptit zincirinin yapısı ve $\alpha$ -desen b) Keratin polipeptit zincirinin yapısı ve $\beta$ -desen (Wang vd. 2016).....                                          | 7     |
| Şekil 2.2 Tavuk tüyünün yapısı (Tesfaye vd. 2017).....                                                                                                                                       | 7     |
| Şekil 3.1 Metilen mavisi yapısal formülü. ....                                                                                                                                               | 31    |
| Şekil 3.2 a) Yapışkan madde ve kirlerden arındırma işlemi b) Sıvı nitrojen ilavesi c) Blender ile parçalama işlemi d) Ön işlem sonucu elde edilen tavuk tüyü lifleri. ....                   | 32    |
| Şekil 3.3 a) Tavuk tüyü lifleri b) Piroliz sonucu elde edilen çar.....                                                                                                                       | 33    |
| Şekil 3.4 a) 1:1 Oranında $H_3PO_4$ emdirilmiş çar b) 2:1 Oranında $H_3PO_4$ emdirilmiş çar. ....                                                                                            | 34    |
| Şekil 3.5 Fosforik asitle aktifleştirilmiş piroliz ürünü (çar). ....                                                                                                                         | 35    |
| Şekil 3.6 a) pH ayarlama işlemi b) Orbital çalkalayıcıda karıştırma işlemi c) Filtreleme işlemi. ....                                                                                        | 36    |
| Şekil 3.7 a) Etüvde kurutulmuş yumurta kabukları ve zarları b) Blenderda öğütme işlemi c) Toz haline getirilmiş son ürün. ....                                                               | 37    |
| Şekil 4.1 a) Çar 100 $\mu m$ SEM görüntüsü b) Çar 20 $\mu m$ SEM görüntüsü c) Çar 10 $\mu m$ SEM görüntüsü. ....                                                                             | 41    |
| Şekil 4.2 a) Yumurta Kabuğu 100 $\mu m$ SEM görüntüsü b) Yumurta Kabuğu 20 $\mu m$ SEM görüntüsü c) Yumurta Kabuğu 10 $\mu m$ SEM görüntüsü.....                                             | 42    |
| Şekil 4.3 Çar EDS analizi.....                                                                                                                                                               | 43    |
| Şekil 4.4 Yumurta Kabuğu EDS analizi.....                                                                                                                                                    | 44    |
| Şekil 4.5 Çar FT-IR spektrumu. ....                                                                                                                                                          | 45    |
| Şekil 4.6 Yumurta Kabuğu FT-IR spektrumu. ....                                                                                                                                               | 46    |
| Şekil 4.7 Yumurta Kabuğu FT-IR spektrumu (Erdem vd. 2018).....                                                                                                                               | 46    |
| Şekil 4.8 Yumurta kabuğunun pH 2,8'de ağır metal % adsorpsiyon verimi. ....                                                                                                                  | 53    |
| Şekil 4.9 Yumurta kabuğunun pH 2,8'de ağır metal adsorpsiyon kapasitesi.....                                                                                                                 | 53    |
| Şekil 4.10 Yumurta kabuğunun pH 4,8'de ağır metal % adsorpsiyon verimi.....                                                                                                                  | 56    |
| Şekil 4.11 Yumurta kabuğunun pH 4,8'de ağır metal adsorpsiyon kapasitesi.....                                                                                                                | 57    |
| Şekil 4.12 pH 2,8 değerinde yumurta kabuğu adsorbanının kullanıldığı deneylerde $Cr^{3+}$ , $Cu^{2+}$ ve $Pb^{2+}$ iyonlarıyla elde edilen yalancı birinci derece kinetik model grafiği..... | 58    |
| Şekil 4.13 pH 4,8 değerinde yumurta kabuğu adsorbanının kullanıldığı deneylerde $Cr^{3+}$ , $Cu^{2+}$ ve $Pb^{2+}$ iyonlarıyla elde edilen yalancı birinci derece kinetik model grafiği..... | 59    |

|                                                                                                                                                                                                                         |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Şekil 4.14</b> pH 2,8 değerinde yumurta kabuğu adsorbanının kullanıldığı deneylerde $\text{Cr}^{3+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ ve $\text{Pb}^{2+}$ iyonlarıyla elde edilen yalancı ikinci derece kinetik model grafiği..... | 60 |
| <b>Şekil 4.15</b> pH 4,8 değerinde yumurta kabuğu adsorbanının kullanıldığı deneylerde $\text{Cr}^{3+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ ve $\text{Pb}^{2+}$ iyonlarıyla elde edilen yalancı ikinci derece kinetik model grafiği..... | 61 |



## ÇİZELGELER DİZİNİ

|                                                                                                                                            | Sayfa |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| <b>Çizelge 2.1</b> Su kirliliğini giderme yöntemlerinin avantaj ve dezavantajlarının karşılaştırılması (Chai vd. 2021). ....               | 13    |
| <b>Çizelge 3.1</b> Deneysel çalışmalarda kullanılan ağır metal standart çözeltileri. ....                                                  | 31    |
| <b>Çizelge 4.1</b> Tavuk tüyü çarı ve yumurta kabuğunun yüzey alanı ve gözeneklilik verileri. ....                                         | 47    |
| <b>Çizelge 4.2</b> pH=1,6, pH=4,0 ve pH=5,0 değerlerindeki ağır metal çözeltilerinin tespit edilen başlangıç konsantrasyonları (mg/L)..... | 49    |
| <b>Çizelge 4.3</b> pH 2,8’de yumurta kabuğunun $Al^{3+}$ ve $Cr^{3+}$ adsorpsiyon sonuçları. ....                                          | 51    |
| <b>Çizelge 4.4</b> pH 2,8’de yumurta kabuğunun $Cu^{2+}$ ve $Pb^{2+}$ adsorpsiyon sonuçları. ....                                          | 52    |
| <b>Çizelge 4.5</b> pH 4,8’de yumurta kabuğunun $Al^{3+}$ ve $Cr^{3+}$ adsorpsiyon sonuçları. ....                                          | 55    |
| <b>Çizelge 4.6</b> pH 4,8’de yumurta kabuğunun $Cu^{2+}$ ve $Pb^{2+}$ adsorpsiyon sonuçları. ....                                          | 56    |
| <b>Çizelge 4.7</b> Yalancı birinci derece kinetik model için bulunan sabitler.....                                                         | 59    |
| <b>Çizelge 4.8</b> Yalancı ikinci derece kinetik model için bulunan sabitler. ....                                                         | 61    |

## 1. GİRİŞ

Ağır metal kirliliği, su sistemleri ve insan sağlığı üzerindeki etkisi nedeniyle küresel olarak büyük bir tehlike oluşturmaktadır (Mitchell vd. 2011, Islam vd. 2015). Artan insan nüfusu ve küresel endüstriyel faaliyetler, sularda ağır metal kirliliğinin artmasına neden olmuştur (Islam vd. 2014). Ağır metaller, yoğunluğu 5 g/cm<sup>3</sup>'ten fazla olan elementlerdir ve genel olarak periyodik tabloda geçiş elementleri grubundadır (Leonard vd. 2004).

İnsanların ağır metallere maruz kalması cilt, solunum, sinir, kardiyovasküler gibi birçok hastalığa yol açmaktadır. Günümüzde birçok ağır metal kanserojen sınıfındadır. Ağır metaller aynı zamanda bitki büyümesi ve toprak kalitesi için de oldukça zararlıdır. Ağır metaller bitkiler tarafından emilir ve hem bitki hem de bitkiyi yiyen besin zinciri için tehlikeli olabilir (Briffa vd. 2020). Tüm bu nedenlerden dolayı en önemli yaşam malzemesi olan suyun ağır metal kirliliklerinden arındırılması oldukça önem arz etmektedir.

Sulardaki ağır metal kirliliğini en aza indirmek için ters osmoz, ultrafiltrasyon, oksidasyon/indirgeme, çökeltme, adsorpsiyon ve elektrodiyaliz gibi çeşitli fiziko-kimyasal yöntemler kullanılmıştır. Tüm bu yöntemler arasında adsorpsiyon, yüksek etkinliği, uygun maliyeti, çok yönlülüğü ve kolay kullanımı nedeniyle büyük önem kazanmıştır (Gupta vd. 2012). Adsorpsiyon süreciyle ilgili kilit faktörlerden biri, sürecin ekonomisine, verimliliğine ve çok yönlülüğüne nihai olarak karar veren adsorbanın seçimidir.

Deri kalıntıları, kıllar, hayvan kılı, boynuzlar, toynaklar ve tüyler dahil olmak üzere keratin atıkları, yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip çarın hazırlanması için potansiyel biyokütle materyalleridir (Holkar vd. 2018). Yün ve kümes hayvanlarının tüyleri, küresel olarak ana keratin atığıdır. Dünyada, kümes hayvanı endüstrisi yılda yaklaşık 40 milyon ton tavuk tüyü üretir (Teskaye vd. 2017). ABD'den sonra dünyanın en büyük ikinci üreticisi olan Çin, yılda 6,5-9,1 milyon ton tavuk tüyü üretmektedir (Wang vd. 2017). Türkiye'de ise 2022 yılında 1 347 727 000 adet tavuk kesimi yapılmış olup bir tavuğun %4,5-5,0'inin tüy olduğu göz önünde bulundurulursa yaklaşık yılda 165 bin ton tavuk

tüyü açığa çıkmaktadır (İnt.Kyn.1). Tavuk tüylerinin farklı özelliklerinden yararlanarak bebek bezi, filtre üretimi, dolgu malzemesi gibi farklı kullanım alanları mevcut olsa da büyük bir kısmı yeterince değerlendirilememektedir (İnt.Kyn.2). Tavuk tüyleri %90 oranında karboksil, hidroksil, amino ve tiyol gibi çok sayıda farklı fonksiyonel grup içeren keratinden meydana gelir (Tuna vd. 2015).

Adsorpsiyon prosesinde kullanılacak adsorbanın yüzey alanını arttırmada piroliz etkili bir yöntemdir. Piroliz, uzun zincirli molekülleri kısa zincirli moleküllere bölmek için oksijenin olmadığı bir besleme stoğuna ısı uygulanması işlemidir. Piroliz işleminde biyokütle kaynağı havasız ortamda termal bozunmaya uğratılır. Piroliz prosesi ürünleri katı, sıvı ve gaz olabilir. Piroliz sonucunda oluşan karbonca zengin katı ürünler biyokömür veya çar olarak adlandırılır. Birçok çalışma, biyokömürün yüksek yüzey alanı ve organik fonksiyonel grupları nedeniyle bazı ağır metalleri verimli bir şekilde adsorbe edebildiğini göstermiştir (Chen vd. 2019).

Piroliz ile elde edilen çarın adsorpsiyon kapasitesini arttırmak için kimyasal aktivasyon önemli bir basamak oluşturmaktadır. Kimyasal aktivasyon yöntemleri; fiziksel, biyolojik ve hidrotermal aktivasyon ile karşılaştırıldığında, düşük enerji maliyeti, daha kısa piroliz süresi, yüksek yüzey alanı ve daha fazla aktif karbon ürün verimi nedeniyle en çok tercih edilen yöntemlerdir. Kimyasal aktivasyon ajanları arasında fosforik asit, daha yüksek toplam gözenek hacmi ve çapları ile sonuçlanan mezo gözeneklerin mükemmel sentezi nedeniyle daha çok tercih edilmektedir (Yahya vd. 2015).

Tavuk tüyünden sonra tavuktan elde edilen bir diğer kıymetli atık ürün de yumurta kabuklarıdır. Yumurta kabuğu ve yumurta kabuğu zarları kümes hayvanları, evler, restoranlar, fırınlar ve gıda üretim birimleri gibi kaynaklardan büyük miktarlarda çıkan atık malzemelerdir. Çeşitli fonksiyonel grupların varlığı nedeniyle, yumurta kabuğu ve zarı potansiyel bir adsorban görevi görür. Yumurta kabuğu ve zarının yüzey analizi, bunların gözenekli malzemeler olduğunu ve dolayısıyla etkili adsorbanlar olarak da kullanılabileceğini gösterir. Dolayısıyla yumurta kabuğu ve zarının adsorban olarak kullanılması, tehlikeli kimyasalların uygun maliyetli ve gerekli şekilde uzaklaştırılması ve atık merkezlerin yüklerinin azaltılması amacına hizmet eder.

Bu tez çalışmasında tavuk t   n  n pirolizi ile elde edilen arın doğrudan ve fosforik asitle aktifleştirilmesinden sonra oluşturulan deney koşullarında alüminyum, krom, mangan, demir, nikel, bakır, çinko, arsenik, kadmiyum, kurşun ağır metallerinin ve metilen mavisinin adsorpsiyonunda kullanımına elverişli olup olmadığı incelenmiştir. Bunun yanında yine bir hayvancılık biyoatığı olan yumurta kabuğu ve zarının modifikasyonsuz alternatif bir adsorban olarak kullanımı aynı elementler üzerinde incelenmiştir. Bu kapsamda biyoatık olarak nitelendirilen malzemelerin su arıtım yönteminde düşük maliyetli adsorban olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır.



## 2. LİTERATÜR BİLGİLERİ

### 2.1 Su Kirliliği

Su, canlı organizmaların hayatta kalmasında çok önemli bir rol oynar. Bununla birlikte, hızlı sanayileşme ve günlük insani faaliyetlerle istenmeyen maddelerin atılması nedeniyle su düzenli olarak kirlenmektedir. Ayrıca, küresel ısınma, hızlı nüfus artışı, sanayileşme, tarım ve hava değişkenliği dikkate alındığında su kıtlığı da insanoğlu için ciddi tehdit oluşturmaktadır. Bu nedenle su kirliliğini önleyerek yüzeysel ve tatlı su kaynaklarının korunması gerekmektedir. Su kirleticisi olarak kabul edilen birçok bileşik ve ağır metal vardır.

Sulardaki ağır metal kirliliğinin nedeni doğal veya insan kaynaklı olabilir. Doğal nedenler arasında kayaların ayrışması, volkanik felaketler ve sel gösterilebilir (Briffa vd. 2020). Evsel, endüstriyel, madencilik ve tarım çiftliklerinden deşarj gibi faaliyetler, ağır metal kirliliğinin artmasına katkıda bulunur (Kumar vd. 2019).

Suda çözünür metal kirliliğini gidermek için çöktürme, pıhtılaşma/flokülasyon, filtrasyon, iyon değişimi gibi geleneksel yöntemler kullanılmaktadır. Bununla birlikte, bu tekniklerin dezavantajları vardır. Kimyasallar için yüksek maliyetler, düşük uzaklaştırma verimliliği, yüksek enerji tüketimi ve karmaşık uygulamalar bunlar arasında yer almaktadır. Ayrıca, bu yöntemlerin çoğu, daha seyreltilmiş çözeltilerden ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasında etkisizdir. Bu nedenle atık sulardan ağır metal giderimi için alternatif ucuz teknolojiler çok önemlidir. Basitliği nedeniyle, adsorpsiyon en iyi teknolojilerden biri olarak kabul edilir (Netzer ve Hughes 1984). Son yıllarda ağır metal iyonlarını gidermede doğada büyük miktarlarda bulunabilen doğal malzemeler veya tarımsal ve endüstriyel atıkların adsorban olarak kullanılması ön plandadır (Bailey vd. 1999).

## 2.2 Biyokütle

Biyokütle, canlı organizmalar veya biyolojik organizmalarla ilgili biyolojik materyalleri ifade eder. Bolluklarına ve çeşitlerine göre, aşağıdaki tiplere ayrılabilirler: selüloz, hemiselüloz ve ligninden oluşan ve gövde, yaprak ve kökleri içerebilen bitki ve mahsul kalıntıları; endüstrilerde ormancılık ve ağaç işlemenin bir yan ürünü olan ağaç ve meyve artıkları; hayvan atıkları; evsel atık ve kanalizasyon çamuru olan belediye organik katı atıkları; ve son olarak, suda yaşayan fotosentetik ökaryotik organizmaları ve makroskobik çok hücreli organizmaları içerebilen deniz ve tatlı su biyokütleleridir (Lian vd. 2020).

Su kirliliğini gidermek amacıyla düşük maliyetli, etkili ve zararlı etkileri olmayan adsorban malzemelere ihtiyaç her geçen gün artmaktadır. Ham maddeyi tarımsal ve hayvansal sanayi atığı sağladığından biyokütle türevleri zararsız, biyolojik olarak parçalanabilir, kolayca bulunabilen, etkili ve neredeyse sıfır maliyetli olarak kabul edilmektedir.

Karbonlu materyaller, özellikle biyokütleden gelen gözenekli karbonlar, bir adsorbanın birincil bileşenleri olarak kabul edilir. Bu malzemelerden türetilen adsorbanlar iki tiptir: hammadde olarak biyokütlenin karbonizasyonu ile üretilenler ve doğrudan işlevselleştirmeyle hazırlanan biyokütle bazlı kompozitlerdir (Zhao vd. 2020).

Termokimyasal işlem görmüş gözenekli bir yapı ile bol fonksiyonel gruplara ve yüksek yüzey alanına sahip karbonlu bir malzeme olan biyoçar elde edilir. Üretim yöntemleri arasında yavaş veya hızlı piroliz, gazlaştırma, hidrotermal karbonizasyon ve kavurma yer alır (Lian vd. 2020). Bununla birlikte, ham biyokütlenin lifli yapısının karbonizasyon işlemi sırasında yok edilebileceğinin göz önünde bulundurulması gerekir. Bu nedenle biyoçarların adsorpsiyon potansiyelleri, diğer kimyasal olarak sentezlenmiş malzemelerle karşılaştırıldığında sınırlıdır (Zhao vd. 2020).

### 2.3 Tavuk Tüyü ve Yapısı

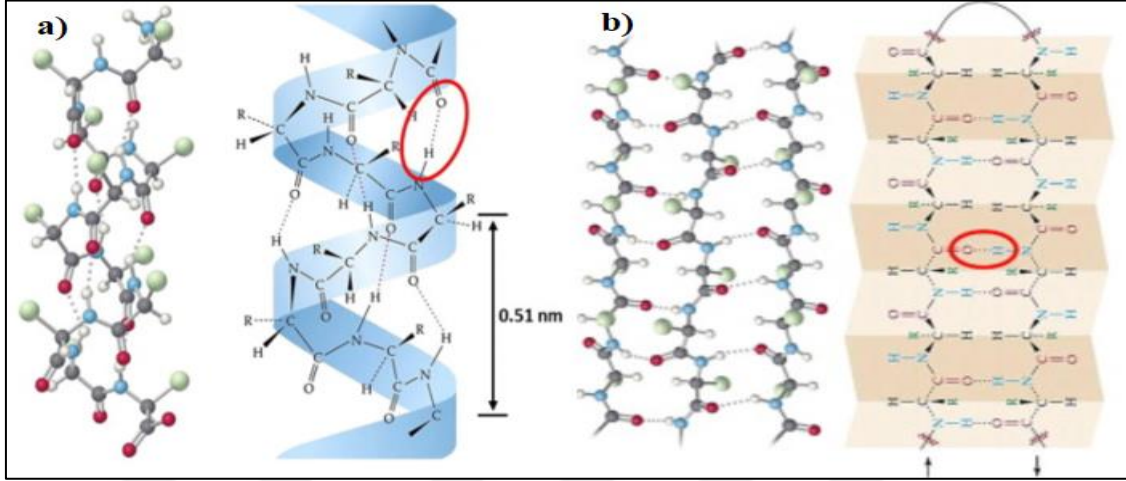
Atıkların ekonomik ve çevresel olarak kabul edilebilir bir şekilde bertaraf edilmesi, çoğu modern endüstrinin karşı karşıya olduğu kritik bir konudur. Tavuk tüyleri biyokütle atığı olarak kabul edilir ve bunların bertaraf edilmesi için toprağa gömme ve yakma dahil olmak üzere farklı yaklaşımlar kullanılmıştır. Bununla birlikte, bu biyolojik atıkların düzenli depolama yoluyla uygunsuz bir şekilde bertaraf edilmesi, çevresel hasara ve hastalıkların bulaşmasına katkıda bulunur. Ayrıca kümes hayvanı atıklarının yakılması kömür santralleri kadar zehirli hava emisyonu da üretebilir (Stingone ve Wing 2011).

Çevre açısından olumsuz olan bu imha seçeneklerini azaltmanın bir alternatifi, tüy bileşenlerinin hayvan yemi olarak kullanılmasıdır. Hayvan yemi olarak kullanılmak üzere tüyleri parçalamak için kullanılan geleneksel yöntemler arasında alkali hidroliz ve buhar basıncı altında pişirme yer alır. Tüyler hidrolize edilebilir, kurutulabilir ve çeşitli çiftlik hayvanları için bir yem takviyesi olarak kullanılmak üzere toz haline getirilebilir. Ancak bu oldukça pahalı bir süreç olup elde edilen ürün talebin az olduğu düşük kaliteli bir protein ürünüdür (Stingone ve Wing 2011).

Tavuk tüyleri, temel olarak yapısal bir protein olan keratinden oluşur. Tavuk tüyünün yapısında yaklaşık %91 protein (keratin), %1 lipid ve %8 oranında su bulunur. Keratin, epitel hücrelerindeki en yaygın yapısal protein olup hayvanlarda en önemli biyopolimerdir. Keratinin, iyi bir stabiliteye sahip olması, suda çözünmemesi, girift bir ağa sahip olması ve molekül zincirine bağlı olan amino, hidroksil, karboksil, kükürt gibi fonksiyonel kısımlar içeren bir yüzeye sahip olması gibi bazı özelliklerinden dolayı boyaların ve ağır metal iyonlarının giderilmesinde etkili olma potansiyeline sahiptir. Memelilerde epidermis, yün, tüyler, boynuzlar gibi hayvanların sert kabuklarında, ayrıca kuşlarda ve sürüngenlerde tüyler, pençeler ve gagalarda bulunur (Cesur 2010).

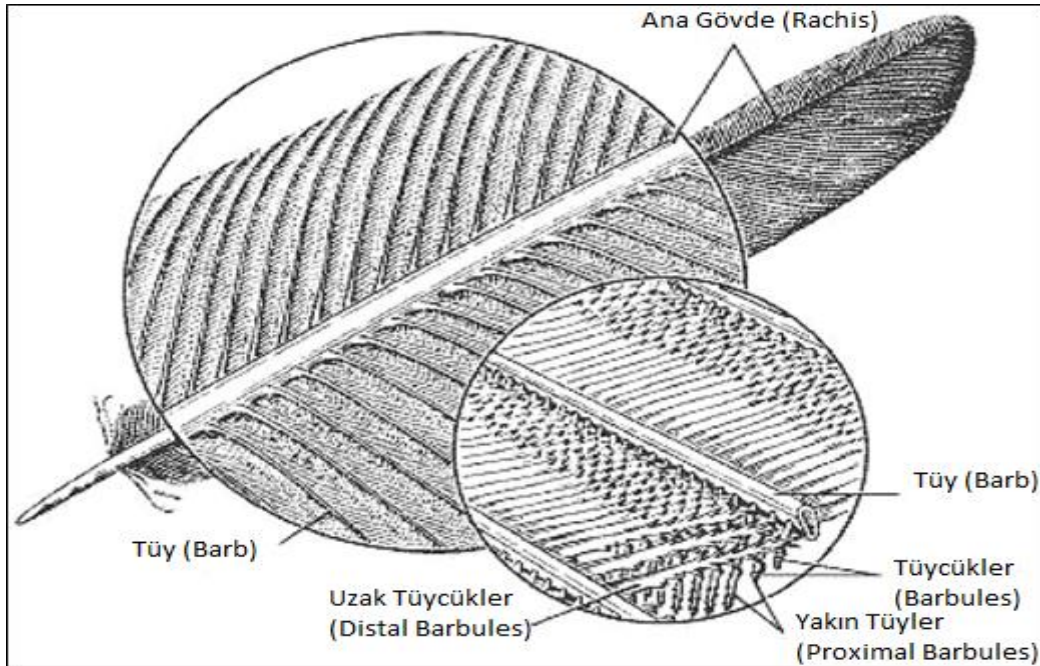
Keratinler, X-ışını kırınımı ile  $\alpha$ -desen,  $\beta$ -desen, tüy-desen ve amorf desen olmak üzere dört tipe ayrılırlar. Keratinler ve keratinöz materyaller sıklıkla 2 tipte ayırt edici yansımalar gösterdiğinden  $\alpha$  ve  $\beta$  keratinler olarak anılırlar. Kuşların tüyleri, pençeleri, gagaları ve sürüngenlerin pulları ve pençeleri gibi sert kuş ve sürüngen dokuları öncelikle

$\beta$ -formundan oluşur (Chen vd. 2012). Keratinin  $\alpha$ -desen ve  $\beta$ -desen yapıları Şekil 2.1’de gösterilmiştir.



**Şekil 2.1** a) Keratin polipeptit zincirinin yapısı ve  $\alpha$ -desen b) Keratin polipeptit zincirinin yapısı ve  $\beta$ -desen (Wang vd. 2016)

Şekil 2.2’de tüyün ana gövdesi (rachis), tüy gövdesi üzerine tutturulmuş olan tüyler (barbs) ve ana gövde üzerinden dallanan tüyler üzerine tutturulmuş olan tüycükler (barbules) gösterilmiştir (Tesfaye vd. 2017).



**Şekil 2.2** Tavuk tüyünün yapısı (Tesfaye vd. 2017).

## 2.4 Yumurta Kabuğu ve Yapısı

Yumurtadan ürün üreten endüstriler, büyük miktarlarda yumurta kabuğu üretir ve bu da çeşitli çevresel zorluklara yol açar. Gıda ve Tarım Örgütü (FAO) verileri 2021 yılında dünya tavuk yumurtası üretiminde 586 milyar adetle Çin'in birinci sırada geldiğini, ardından Hindistan, Endonezya ve ABD'nin Çini takip ettiğini belirtmektedir. Türkiye ise 19 milyar adet ile dünya sıralamasında onuncu sıradadır (İnt.Kyn.3). Yumurta tüketiminden sonra elde edilen bu kadar büyük hacimlerdeki yumurta kabuklarının çok az kısmı gıda, yem, kozmetik, nutrasötik ve ilaç endüstrisi tarafından kullanılmakta olup büyük bir kısmı ise israf edilmekte ve çevremizin kirlenmesine de neden olmaktadır (İnt.Kyn.4).

Kuşlar, sürüngenler ve balıklar, dişi vücudunun dışında gelişmek için sert kabuklu yumurta üreten canlı türleridir. Her yumurta kendi kendine yeter ve herhangi bir dış besin gerektirmez. Yumurta anatomisi ve fizyolojisi bilimi olan oology, her yumurtanın esas olarak dört temel yapıdan oluştuğunu açıklar: koruyucu bir tabaka (yumurta kabuğu), kabukla ilişkili bir zar (yumurta kabuğu zarı), yumurta akı (albümen) ve yumurta sarısı (vitellus).

Yumurta kabuğunun ana bileşenleri, kalsiyum ve magnezyumun karbonatları, sülfatları, fosfatları ile bazı organik maddelerdir. Yumurta kabuğunda eser miktarda Na, K, Mn, Fe, Cu ve Sr metalleri de mevcuttur (Daengprok vd. 2002). Yumurta kabuğunun ana bileşenleri kalsiyum karbonat (%94), organik madde (%4), kalsiyum fosfat (%1) ve magnezyum karbonattır (%1). Yumurta kabuğu zarının ise yaklaşık %60'ı protein (kolajen (%35), glukozamin (%10), kondroitin (%9) ve hiyaluronik asit (%5)) ve Ca, Mg, Si, Zn, vb. maddelerden oluşmaktadır. Zar yüzeyi, amino asitlerin temel yan zincirleri tarafından üretilen pozitif yüklü bölgeleri taşır. Bazı kimyasallarla güçlü bir şekilde etkileşime giren hidroksil (–OH), tiyol (–SH), karboksil (–COOH), amino (–NH<sub>2</sub>), amit (–CONH<sub>2</sub>) vb. gibi özel fonksiyonel gruplara sahip çok yüksek bir yüzey alanına sahiptir (Nakano vd. 2003).

## 2.5 Piroliz

Piroliz, biyokütleyi; katı (biyokömür), sıvı (biyoyağ) ve gaz ürünlerine dönüştürmek için oksijenin yokluğunda gerçekleştirilen bir termal ayrışma işlemidir. Ortamda oksijen olmadığı için yanma gerçekleşemez, bunun yerine piroliz gerçekleşir. Piroliz sıcaklıkları genellikle 300 ile 700 °C arasındadır. Daha düşük piroliz sıcaklıkları ve daha uzun bekleme süreleri daha fazla biyokömür üretme eğilimindedir. Yüksek sıcaklıklar ve daha uzun bekleme süreleri gaz üretimini artırır. Orta sıcaklıklar ve kısa bekleme süreleri daha fazla sıvı üretme eğilimindedir (Pandey vd. 2015).

Kavurma, yavaş (geleneksel) piroliz, ara piroliz, hızlı piroliz, flaş piroliz, mikrodalga piroliz ve hidrotermal karbonizasyon dahil olmak üzere farklı piroliz süreçleri vardır. Bu işlemlerde çeşitli çalışma koşulları kullanılır. Örneğin bekleme süresi 1 saniyeden saatlere kadar, ısıtma hızı 1 °C/s ile 1000 °C/s arasında, sıcaklık ise 300 ile 700 °C veya daha yüksek sıcaklıklara kadar değişebilir. Her bir piroliz türü, üç tür ürünü (biyokömür, biyoyağ ve gaz) farklı oranlarda ürettiğinden, istenen nihai ürünü elde etmek için piroliz işleminin dikkatli bir şekilde seçilmesi önemlidir. Piroliz işlemi sırasında biyokütlenin birincil dönüşümü üç yolla açıklanabilir; kömür oluşumu, depolimerizasyon ve parçalanma (Collard ve Blin 2014).

Depolimerizasyon, polimer bağlarının kırılması ve ardından monomer, dimer ve trimer birimleri üretmek için stabilizasyon reaksiyonları ile karakterize edilir. Bu uçucu moleküller, ortam koşullarında yoğunlaşabilir ve sıvı üründe bulunur. Yüksek ısıtma hızları ve kısa kalış sürelerinin bir sonucu olarak, hızlı piroliz daha yüksek oranlarda yağ verme eğilimindedir. Hızlı pirolizin aksine, yavaş piroliz, yavaş ısıtma hızları ve daha uzun kalış süreleri nedeniyle daha yüksek oranlarda biyokömür verme eğilimindedir. Genellikle yavaş ve hızlı piroliz diğer tekniklere oranla daha fazla tercih edilir ve yüksek verimli biyokömür üretimi için en başarılı yöntem, yavaş pirolizdir.

### 2.5.1 Kavurma İşlemi

Pirolizin hafif bir şekli olan kavurma, biyokütlenin atmosferik basınç koşullarında hava yokken yavaş ısıtma hızlarında ( $1\text{ }^{\circ}\text{C/s}$  'den az)  $200\text{--}300\text{ }^{\circ}\text{C}$  sıcaklıklara ısıtılmasını içerir. Kavurma, suyu ve ayrıca gereksiz uçucuları giderir ve organik uçucuları açığa çıkararak biyopolimerleri (selüloz, hemiselülozlar ve lignin) kısmen bozar. Biyokömürün molar oksijeninin karbona (O/C) oranı 0,4'ten az olmalıdır. Ancak kavrulmuş biyokütle, daha yüksek oksijen / karbon oranına sahip olduğu için biyokömür olarak adlandırılmaz. Kavrulmuş biyokütle, ham biyokütle ve biyokömür arasında fizikokimyasal özelliklere sahiptir (Daful ve Chandraratne 2020).

### 2.5.2 Yavaş Piroliz İşlemi

Yavaş piroliz, orta sıcaklıklar ( $300\text{--}550\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), yavaş ısıtma hızları ( $0,1\text{--}0,8\text{ }^{\circ}\text{C/s}$ ) ve daha uzun kalma süresi (5–30 dakika veya hatta 25–35 saat) ile karakterize edilir (Roy ve Dias 2017). Yavaş piroliz, daha uzun buhar kalma süreleriyle parçalanma reaksiyonlarını teşvik ederek biyokömür verimini maksimize etmeyi amaçlar.

### 2.5.3 Ara Piroliz İşlemi

Ara pirolizde, reaksiyon yavaş pirolizden daha hızlı, ancak hızlı pirolizden daha yavaştır.  $450\text{--}550\text{ }^{\circ}\text{C}$  sıcaklık aralığında, 10 ile 30 saniye arasında kalma süresiyle yavaş pirolize göre daha yüksek ısıtma hızında gerçekleşir ve yavaş piroliz işlemine göre daha az biyokömür üretir (Pandey vd. 2015).

### 2.5.4 Hızlı Piroliz İşlemi

Hızlı piroliz tipik olarak yüksek sıcaklıklar, yüksek ısıtma hızları ( $10\text{--}1000\text{ }^{\circ}\text{C/s}$ ) ve kısa kalış sürelerini ( $0,5\text{--}2\text{ s}$ ) içerir (Roy ve Dias, 2017). Biyoyağ veya gaz ürün elde etmek isteniyorsa hızlı piroliz işlemi önerilir. İlgili ürün biyoyağ ise, optimum piroliz sıcaklık aralığı  $425\text{--}600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'dir ve tepe sıcaklığı  $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'nin altındadır. Bununla birlikte, gaz

üretimi öncelikliyse, tepe sıcaklık 1000 °C'ye kadar çıkabilir (Basu 2013). Hızlı pirolizde biyokömür verimi, genellikle düşüktür.

### **2.5.5 Flaş Piroliz İşlemi**

Flaş piroliz sıvı verimini en üst düzeye çıkarmayı amaçlar. Yüksek sıcaklıklar, daha yüksek ısıtma oranları ( $> 1000$  °C/s) ve daha kısa kalma süreleri (0.5- 2 s) ile karakterize edilir. Flaş pirolizin ana ürün dağılımları, hızlı pirolizinkine benzer ve 800–1000 °C sıcaklık aralığında oluşur (Pandey vd. 2015).

### **2.5.6 Hidrotermal Karbonizasyon işlemi**

Hidrotermal karbonizasyon, suyun varlığında biyokütleyi karbonlu biyoyakıtı dönüştürmek için ısı ve basınç uygulanmasını içerir. Yoğun enerjili kurutma sürecini atlayarak ıslak biyokütleyi biyoyakıtlara dönüştürmek umut verici bir tekniktir. Su, çözücü ve reaktan olarak aktif bir rol oynar (Daful ve Chandraratne 2020).

### **2.5.7 Mikrodalga Destekli Piroliz İşlemi**

Mikrodalga destekli piroliz işlemi konvansiyonel ısıtmada ısı, sıcaklık gradyanlarının bir sonucu olarak malzeme yüzeyine (konveksiyon, iletim ve radyasyon yoluyla) ve ardından yüzeyden malzemenin içine iletim yoluyla aktarılır. Mikrodalga destekli piroliz genellikle 400- 800°C sıcaklık aralığında çalışır. Mikrodalga destekli pirolizin geleneksel pirolize göre avantajlarından bazıları; baştan sona eşit ısıtma, hızlı ısıtma hızı, hacimsel ve seçici ısıtmadır (Yu vd. 2017).

## **2.6 Aktivasyon**

Piroliz işleminden sonra biyokömürdeki gözenek sayısını arttırmak ve gözenek yarıçaplarını genişletmek için aktivasyon işlemine ihtiyaç duyulabilmektedir. Aktivasyon işlemi fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki şekilde yapılabilir.

Fiziksel aktivasyon, biyokömür üretmek için biyokütlenin pirolizini ve ardından yüksek sıcaklıkta (700–1000 °C) buhar veya karbondioksit ile aktivasyonunu içerir. Bu gazlar biyokömürdeki karbon ile reaksiyona girerek katının yüzeyindeki maddelerin uzaklaştırılmasını sağlar. Bu sayede mikro gözenekler oluşur (Lu 1994).

Kimyasal aktivasyon, ham biyokütleyle çinko klorür, fosforik asit, potasyum hidroksit, potasyum karbonat veya sodyum hidroksit gibi kimyasal aktive edici maddelerin emdirilmesi ve ardından 400 ila 800 °C arasındaki sıcaklıklarda karbonizasyon yoluyla işlenmesini içerir. Literatürde daha önce yapılan çalışmalarda fosforik asit ile aktivasyonun en uygun sıcaklık aralığının 400-600 °C olduğu belirtilmiştir (Mcdougall 1991).

Alternatif olarak, kimyasal aktivasyon için iki aşamalı bir işlem kullanılır. Bunun için öncelikle biyokütle materyali pirolize edilir ardından biyokömür ile kimyasal aktivasyon ajanı muamele edilerek tekrar yüksek sıcaklıkta aktivasyon sağlanır ve kimyasal aktifleştirme işlemi tamamlanmış olur. İki aşamalı işlem, gelişmiş karbon içeriği üretme avantajlarına sahip olup ilk piroliz aşaması, kimyasal aktivasyon işlemiyle daha da geliştirilen bir başlangıç gözenekliliği üretir (Illingworth vd. 2022).

Kimyasal aktivasyon ajanı ile hammaddenin kullanım oranları, gözeneklilik yapısı, yüzey alanını etkileyen faktörlerdendir. Genellikle kimyasal oranı arttıkça gözeneklilik hacmi ve yüzey alanı da artar. Kullanılan kimyasal aktivasyon ajanı oranı hammaddenin dört katına kadar çıkartılabilir (Şentorun-Shalaby vd. 2006)

## **2.7 Su Kirliliğini Giderme Yöntemlerinin Avantaj ve Dezavantajları**

Ağır metali sulu ortamdan verimli bir şekilde uzaklaştırmak için solvent ekstraksiyonu, koagülasyon, iyon değişimi, kimyasal çökeltme, membran filtrasyonu ve elektrokimyasal teknolojiler gibi çeşitli teknikler önerilmiştir. Kullanılan yöntemlerin seçiminde maliyet, verimlilik, güvenilirlik, fizibilite, çevresel etki, pratiklik ve operasyon zorlukları etkilidir (Crini ve Lichtfouse 2019). Çizelge 2.1 bu yöntemlerin avantaj ve dezavantajlarını göstermektedir.

**Çizelge 2.1** Su kirliliğini giderme yöntemlerinin avantaj ve dezavantajlarının karşılaştırılması (Chai vd. 2021).

| İşlem                   | Temel özellikleri                                                                                                                                      | Avantajlar                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | Dezavantajlar                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
|-------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| İyon Değişimi           | Reçinelerin veya adsorbanların kullanımı ile yıkıcı olmayan süreç                                                                                      | <ul style="list-style-type: none"> <li>Reçineler rejenere edilebildiği için yüksek rejenerasyon sağlar.</li> <li>Verimli ve hızlı süreç.</li> <li>Uygun reçineler kirleticilere karşı seçici olabilir.</li> <li>Sürekli ve kesikli akış için geçerlidir.</li> </ul>                                                                                                               | <ul style="list-style-type: none"> <li>Büyük hacimler büyük sütunlar gerektirir.</li> <li>Boncukların organik madde ve partiküllerle kirlenmesi (fizyokimyasal ön işlem gerektirir)</li> <li>Çıkış suyu pH'ına duyarlı</li> <li>Seçici reçineler sınırlı ticari kullanıma sahiptir.</li> </ul> |
| Kimyasal Çöktürme       | Kirleticilerin alınması ve oluşan katıların ayrılması                                                                                                  | <ul style="list-style-type: none"> <li>Uygun maliyetli ekipman kullanır.</li> <li>Florür ve metal giderimi için verimlidir.</li> <li>Kimyasal oksijen talebini önemli ölçüde azaltır.</li> </ul>                                                                                                                                                                                  | <ul style="list-style-type: none"> <li>Büyük çamur üretim hacmi, taşıma ve bertaraf sorunları yaratır.</li> <li>Düşük konsantrasyonlu metal iyonlarını gidermede etkisizdir.</li> <li>Metaller kompleks halindeyse oksidasyon adımı gerektirir</li> </ul>                                      |
| Membran Filtrasyonu     | Yarı geçirgen bariyer kullanarak yıkıcı olmayan ayırma                                                                                                 | <ul style="list-style-type: none"> <li>Küçük alan gerektirir.</li> <li>Karmaşık olmayan, verimli ve hızlı süreç</li> <li>Kimyasala gerek yok</li> <li>Nispeten daha az katı atık üretir</li> <li>Çok çeşitli gerçek uygulamalar</li> </ul>                                                                                                                                        | <ul style="list-style-type: none"> <li>Yüksek enerji gereksinimleri</li> <li>Yüksek işletme ve bakım maliyetleri</li> <li>Membran üzerinde hızlı kirlenme</li> <li>Sınırlı akış hızları</li> </ul>                                                                                             |
| Pıhtılaşma/ Flokülasyon | Oluşan topaklaşma ürünlerin ayrılması ile kirleticilerin uzaklaştırılması                                                                              | <ul style="list-style-type: none"> <li>Basit süreç</li> <li>Düşük sermaye maliyeti</li> <li>Askıda katı maddeler ve koloidal parçacıklar için yüksek verimli</li> <li>Bakteriyel inaktivasyon yeteneği</li> </ul>                                                                                                                                                                 | <ul style="list-style-type: none"> <li>Yeniden kullanılamayan pıhtılaştırıcıların ve topaklayıcıların eklenmesini gerektirir</li> <li>Arsenik'in zayıf şekilde uzaklaştırılması</li> <li>Büyük çamur hacmi</li> </ul>                                                                          |
| Solvent Ekstraksiyonu   | Solvent ekleyerek ayırma teknolojisi                                                                                                                   | <ul style="list-style-type: none"> <li>Yüksek miktarda kirlenici içeren büyük ölçekli operasyonlar için kullanım</li> <li>Nispeten düşük işletme maliyetleri</li> <li>Sürecin basit izlenmesi ve kontrolü</li> </ul>                                                                                                                                                              | <ul style="list-style-type: none"> <li>Yüksek sermaye maliyeti (ekipman)</li> <li>Fazların karışması, düşük atık kalitesine neden olur</li> <li>Sulu akışların olası çapraz kontaminasyonu</li> <li>Organik solvent kullanımı oldukça toksik olabilir</li> </ul>                               |
| Biyolojik yöntemler     | Saf veya karışık biyolojik kültürlerin uygulanması                                                                                                     | <ul style="list-style-type: none"> <li>Biyobozunur organik maddeyi (<math>\text{NH}_4^+</math>, <math>\text{NH}_3</math>, demir) ortadan kaldırmada etkilidir</li> <li>Biyokimyasal oksijen talebinin ve askıda katı maddelerin yüksek oranda uzaklaştırılması</li> <li>Halk tarafından geniş çapta kabul gören mikroorganizmaların (beyaz çürüklük mantarı) kullanımı</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>Nispeten yavaş süreç</li> <li>Biyolojik olarak parçalanamayan veya toksik bileşiklerin ön artırtmasını gerektirebilir</li> <li>Mikrobiyolojik mekanizmaların karmaşıklığı</li> </ul>                                                                    |
| Adsorpsiyon             | Kimyasal veya fiziksel etkileşim yoluyla katı yüzey üzerinde sıvıdaki atomların, iyonların veya moleküllerin tutunmasını içeren kütle transferi süreci | <ul style="list-style-type: none"> <li>Hızlı ve yüksek etkili adsorpsiyon süreci</li> <li>Basit ekipman gerektir.</li> <li>Çok çeşitli hedef kirleticiler mevcuttur.</li> <li>Geniş ticari ürün yelpazesi</li> </ul>                                                                                                                                                              | <ul style="list-style-type: none"> <li>Ticari aktif karbon gibi nispeten yüksek malzeme maliyeti</li> <li>Birkaç tip adsorban gerektirir</li> <li>Rejenerasyon pahalıdır ve adsorbanların kaybına neden olabilir.</li> </ul>                                                                   |

## 2.8 Adsorpsiyon

Su kirliliğini giderme yöntemleri arasında adsorpsiyon tekniği, çalışma ve tasarım süreçlerindeki esnekliği nedeniyle ön plana çıkmaktadır. Adsorpsiyon, gaz veya sıvı içerisinde bulunan molekülün veya iyonun, adsorban olarak adlandırılan bir materyalin yüzeyine tutunması olayına denir. Katı sorbent üzerine adsorpsiyonun üç ana adımı kirleticinin sulu çözeltiden sorbent yüzeyine taşınmasını, katı yüzeye adsorpsiyonu ve sorbent partikülü içinde taşınmasını içerir. Yüklü kirleticiler, elektrostatik çekim kuvveti yoluyla zıt yüklü adsorbanlar üzerinde adsorbe olma eğilimindedir. Ağır metaller, yüzey hidroksil veya diğer fonksiyonel gruplar için güçlü afinite gösterir. Adsorpsiyon, desorpsiyon işlemiyle (adsorbat iyonlarının adsorban yüzeyinden transfer edildiği ters adsorpsiyon işlemi) eşlik ettiği için genellikle geri dönüşümlü olduğundan, adsorbanlar çoklu kullanım için yeniden üretilebilir, bu da onu uygun maliyetli ve yüksek verimli bir işlem haline getirir.

Adsorpsiyon oluşma şekline göre fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyon olmak üzere iki şekilde sınıflandırılabilir. Fiziksel adsorpsiyon, spesifik olmayan van der Waals kuvveti nedeniyle adsorban ile adsorbat yüzeyi arasındaki bağlanmadır, ikincisi ise kimyasal reaksiyonlarla iyonik veya kovalent bağlar oluşturur. Fiziksel adsorpsiyon geri dönüşümlü olup ancak daha az spesifiktir, diğer yandan kimyasal adsorpsiyon daha spesifik ve geri dönüşümsüzdür (Tripathi ve Ranjan 2015).

Sıcaklık, pH, karıştırma süresi ve başlangıç konsantrasyonu dahil olmak üzere adsorbanın etkinliğini etkileyen birkaç faktör vardır. Adsorpsiyonun gerçekleştiği sulu çözeltinin pH'ı iyonların yükünü ve dağılımını etkilediğinden dolayı adsorpsiyon kapasitesinin değişmesine neden olur. Adsorpsiyon sürecinin verimli bir şekilde gerçekleşebilmesi için yeterli etkileşim süresinin sağlanması gerekir. Sıcaklık adsorpsiyon termodinamiğini etkilediğinden tutunma sürecine etki eden bir diğer fiziksel parametredir. Sıcaklığın çok yüksek olması durumunda adsorban yüzeyi ve hedef molekül arasında kurulan bağlarda kopmaya neden olabilir (Pathak ve Mandavgane 2015).

Geleneksel adsorbanlardan bazıları aktif karbon, nano boyutlu metal oksitler, biyokütle ve tarımsal atık gibi malzemelerdir. Bu adsorbanlar arasında, aktif karbon en popüler ve kimyasal işlemlerle adsorpsiyon kapasitesi artırılabilen malzemelerdendir. Buna rağmen, toz haline getirilmiş aktif karbonun çözültiden ayrılması zordur ve pahalıdır (Sirajudheen vd. 2020). Özellikle su kirliliğın giderilmesinde ekonomik ve çevre dostu adsorbanların kullanımına her geçen gün daha fazla ihtiyaç duyulmaktadır.

## 2.9 Bazı Su Kirleticileri

Su kirleticisi olarak kabul edilen birçok bileşik ve ağır metal vardır.  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $As^{3+}$ ,  $Cd^{2+}$  ve  $Pb^{2+}$  ağır metal iyonları ve metilen mavisi boyar maddesi en yaygın su kirleticileri arasında yer almaktadır.

### 2.9.1 Alüminyum

Alüminyum, periyodik tabloda 3A grubunda bulunur. Atom kütlesi 26,98 akb, atom numarası 13, erime noktası 660,3 °C, elektronegatifliği 1,61 Pauling ölçeği, hesaplanan atom yarıçapı  $118 \times 10^{-12}$  m ve yoğunluğu  $2,7 \text{ g/cm}^3$  olan toksik bir metaldir (İnt.Kyn.5). Yer kabuğunda oksijen (%49,5) ve silisyum (%26) elementlerinden sonra %8’lik oranla en çok bulunan üçüncü elementtir (Aly vd. 2014). Ülkemizde, insani tüketim amaçlı sular yönetmeliğinde alüminyumun sınır değeri 0,20 mg/L olarak belirlenmiştir.

Alüminyum bileşikleri çoğunlukla, toprakta, volkanik kayalarda, minerallerde (safir, yakut vb.) ve killerde bulunur. Alüminyumun sulardaki düzeyi doğal ve endüstriyel süreçlerle yakından ilişkilidir. Asidik yağmurlar özellikle yer altı sularındaki çözülmüş alüminyum miktarını arttıran nedenlerdendir (İnt.Kyn.6).

Alüminyuma uzun süre maruz kalmayla ilgili bilgiler kısıtlıdır ancak fosfor metabolizması ile etkileşime geçtiği için, anoreksiyaya, halsizlik ve kemik ağrısına neden olduğu bilinmektedir. Karsinogenik ve mutajenik etkileri yönünde güçlü bulgular olmadığı bildirilmiştir. İçme suyunda alüminyum düzeyinin yüksek olması özellikle Alzheimer hastalığı ile ilgili bulguların giderek artmasıyla önem teşkil etmektedir. İçme

suyu kaynaklı yüksek düzeyde alüminyum alınmasının Alzheimer hastalığı yönünden yüksek risk oluşturduğu öne sürülmektedir (Srinivasan vd.1999).

### 2.9.2 Arsenik

Arsenik, periyodik tabloda 5A grubunda bulunur. Atom kütlesi 74,922 akb, atom numarası 33, erime noktası 816,9 °C, elektronegatifliği 2,18 Pauling ölçeği, hesaplanan atom yarıçapı  $114 \times 10^{-12}$  m ve yoğunluğu 5,7 g/cm<sup>3</sup> olan kokusu, rengi, tadı olmayan toksik bir metaldir (İnt.Kyn.5). Ülkemizde, insani tüketim amaçlı sular yönetmeliğinde arsenik sınır değeri 0,01 mg/L olarak belirlenmiştir.

Volkanik kayalar ve külleri, hidrotermal cevher yatakları ve buna bağlı jeotermal suları ve fosil yakıtlar özellikle yer altı sularındaki arseniğin doğal kaynaklarındandır (Wang ve Mulligan 2006). Arseniğin yayılımındaki insan kaynaklı etkiler arasında fosil yakıt işleme faaliyetleri, metal madenciliği ve eritme prosesleri, böcek ilacı üretim ve uygulaması ön planda gelmektedir (Popovic vd. 2001).

Suyun asidik ve bazik özelliği su içerisindeki H<sup>+</sup> ve OH<sup>-</sup> iyon konsantrasyonlarına bağlı olarak değişmektedir. Yeraltı suları pH<7 olan asidik özellik sunarken yüzey suları pH>8 olan bazik özelliktedir (Şener ve Güneş 2014). İnsan sağlığı açısından en tehlikeli arsenik formları arsenit (As<sup>3+</sup>) ve arsenattır (As<sup>5+</sup>). Ayrıca arsenit, arsenattan çok daha toksik özelliktedir (Roy ve Saha 2002). İndirgenmede arsenit, yükseltgenmede ise arsenat, baskın arsenik türüdür. Bu nedenle arsenit daha asidik olan yer altı suyunda, arsenat ise daha bazik yüzeysel sularda bulunur (Smedley ve Kinniburgh 2002).

İçme sularındaki en toksik madde kabul edilen Arsenik, Uluslararası Kanseri Araştırmaları Ajansı (IARC) tarafından 1. grup kanser yapıcı bileşik olarak tanımlanmıştır. Arseniğin akciğer, mide, karaciğer, mesane ve deri kanserlerine neden olduğu bilinmektedir (İnt.Kyn.7).

### 2.9.3 Bakır

Bakır, periyodik tabloda 1B grubunda bulunur. Atom kütlesi 63,546 akb, atom numarası 29, erime noktası 1084,6 °C, elektronegatifliği 1,90 Pauling ölçeği, hesaplanan atom yarıçapı  $128 \times 10^{-12}$  m ve yoğunluğu  $8,96 \text{ g/cm}^3$  olan toksik bir metaldir (İnt.Kyn.5). Ülkemizde, insani tüketim amaçlı sular yönetmeliğinde bakır sınır değeri 2,0 mg/L olarak belirlenmiştir.

Bakır metali termal ve elektrik iletkenliğinin yüksek olması sebebiyle kablolama, elektrikli ürünler, borular, metal levhalar, inşaat malzemeleri, motorlar ve makinelerde yoğun bir şekilde kullanılır. Bakır sülfat ( $\text{CuSO}_4$ ) ticari uygulamalarda yaygın olarak kullanılan inorganik bir bileşiktir. Aynı zamanda bu bakır tuzu pestisit formülasyonlarının da bir bileşendir. Kimyasal reaksiyonlarda, baskı boyamada ve fungusitlerde katalizör olarak kullanılan bir diğer bakır tuzu da bakır klorürdür (İnt.Kyn.6).

Bakır, birçok protein için redoks kimyasında katalitik bir kofaktör olarak temel bir element olup insanlarda bir mikro besin görevi görür (Yruela 2009). Küresel olarak, bakır içeren su kirliliği, son yıllarda bakır içeren atık su deşarjındaki artış nedeniyle ciddi bir çevre sorunudur. İçme suyunda bakır varlığı için izin verilen sınır 2 mg/L'dir. Yüksek bakır alımı, yeni doğan bebeklerde sinir sistemi, üreme sistemi, adrenal fonksiyon, bağ dokusu ve öğrenme yeteneği üzerinde olumsuz etkileri dahil olmak üzere çeşitli sağlık riskleri ile ilişkilidir (Taylor vd. 2020). Aşırı bakır alımı ayrıca mide ağrılarına, kasılmalara, kramplara, şiddetli kusmaya, baş ağrısına ve felce neden olabilir (Gaetke ve Chow 2003, Kumar vd. 2021).

### 2.9.4 Çinko

Çinko, periyodik tabloda 2B grubunda bulunur. Atom kütlesi 65,38 akb, atom numarası 30, erime noktası 419,53 °C, elektronegatifliği 1,65 Pauling ölçeği, hesaplanan atom yarıçapı  $142 \times 10^{-12}$  m ve yoğunluğu  $7,14 \text{ g/cm}^3$  olan bir metaldir (İnt.Kyn.5). Ülkemizde, insani tüketim amaçlı sular yönetmeliğinde çinko için sınır değeri belirlenmemiştir.

Çinko en yaygın metallere biridir ve inşaat, ulaşım, makine ve elektrik gibi çeşitli endüstrilerde galvanizleme, alaşımlar ve basınçlı döküm ve pirinç için yaygın olarak kullanılmaktadır. Çinko ayrıca kâğıt, boya ve kozmetik gibi geniş bir ürün yelpazesinde kullanılan çinko oksit ve diğer çinko bileşiklerinde de bulunur (Naito vd. 2010).

Çinko, hemen hemen tüm canlı organizmalar için gerekli bir elementtir. Çinko eksikliği büyüme geriliği, iştahsızlık ve bağışıklık sistemi rahatsızlıklarına neden olur. İnsanlarda çinko maruziyetinin fazla olması kusma, ağrı, deri hastalıkları, ateş, anemi gibi bazı sağlık sorunlarına neden olur (İnt.Kyn.6).

### 2.9.5 Demir

Demir, periyodik tabloda 8B grubunda bulunur. Atom kütlesi 55,845 akb, atom numarası 26, erime noktası 1538 °C, elektronegatifliği 1,83 Pauling ölçeği, hesaplanan atom yarıçapı  $156 \times 10^{-12}$  m ve yoğunluğu  $7,8 \text{ g/cm}^3$  olan toksik bir metaldir (İnt.Kyn.5). Ülkemizde, insani tüketim amaçlı sular yönetmeliğinde demir sınır değeri 0,20 mg/L olarak belirlenmiştir.

İçme suyundaki demirin kaynağı esas olarak hematit, götit, manyetit, siderit gibi demir bakımından zengin mineraller ve demir bakımından zengin tortul kayaçların aşınmasıdır. Demir, çözünebilir demirli demir ( $\text{Fe}^{2+}$ ) ve çözünmeyen ferrik demir ( $\text{Fe}^{3+}$ ) olmak üzere iki biçimde bulunabilir. Demir hemoglobinin yanı sıra miyoglobinin bir bileşenidir ve eksikliği insanlarda anemiye neden olur. İnsanlarda demir fazla miktarda bulunursa mide rahatsızlığına, ülser, cilt yaşlanmasına, zekâ geriliğine, karaciğer ve beyin hasarına neden olur (Dey vd. 2022).

### 2.9.6 Kadmiyum

Kadmiyum, periyodik tabloda 8B grubunda bulunur. Atom kütlesi 112,41 akb, atom numarası 48, erime noktası 321,07 °C, elektronegatifliği 1,69 Pauling ölçeği, hesaplanan atom yarıçapı  $161 \times 10^{-12}$  m ve yoğunluğu  $8,65 \text{ g/cm}^3$  olan toksik bir metaldir (İnt.Kyn.5). Ülkemizde, insani tüketim amaçlı sular yönetmeliğinde kadmiyum sınır değeri 0,005 mg/L olarak belirlenmiştir.

Kadmiyum metalı, mükemmel korozyon direnci, düşük erime sıcaklığı, iyi süneklik ve yüksek termal ve elektrik iletkenliği sayesinde endüstriyel faaliyetlerde aranan bir materyaldir (Nabipour vd. 2023). Kadmiyumun en yaygın kullanımları arasında Ni-Cd piller, pigmentler, kaplamalar ve kaplama teknolojileri ve plastik stabilizatörler vardır. Kadmiyum toksisitesi kemikleri, solunum sistemini, böbrekleri, üremeyi etkileyebilir ve insanlarda potansiyel olarak kansere yol açabilir. Düşük kadmiyum konsantrasyonları bile oldukça toksiktir (Hayat vd. 2019).

### 2.9.7 Krom

Krom, periyodik tabloda 6B grubunda bulunur. Atom kütlesi 51,996 akb, atom numarası 24, erime noktası 1907 °C, elektronegatifliği 1,66 Pauling ölçeği, hesaplanan atom yarıçapı  $166 \times 10^{-12}$  m ve yoğunluğu  $7,19 \text{ g/cm}^3$  olan toksik bir metaldir (İnt.Kyn.5). Ülkemizde, insani tüketim amaçlı sular yönetmeliğinde krom sınır değeri 0,05 mg/L olarak belirlenmiştir.

Krom, tabaklama, boyama, galvanik kaplama, baskı ve metalurji gibi birçok imalat işletmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Krom genellikle üç değerlikli ( $\text{Cr}^{3+}$ ) ve altı değerlikli ( $\text{Cr}^{6+}$ ) formlarda bulunur. İnsanlarda  $\text{Cr}^{3+}$  glikoz, lipid ve protein metabolizması için gerekli bir mikro besindir. Buna karşılık,  $\text{Cr}^{6+}$ 'nın bilinen hiçbir biyolojik işlevi yoktur ve güçlü bir kanserojendir. Doğal oksidasyon mekanizmaları topraktaki  $\text{Cr}^{3+}$ 'ü  $\text{Cr}^{6+}$ 'ya dönüştürebilir. Toprakta büyük konsantrasyonlarda manganezin varlığı ile birlikte yüksek pH seviyeleri oksidasyon işlemlerini etkileyebilir (Hausladen ve Fendorf 2017). İnsanlarda toksik miktarlarda  $\text{Cr}^{6+}$  iyonları ciltte tahrişlere, kızarıklıklara, cilt lezyonlarına, burun iltihabına, işitme bozukluğuna, akciğer kanserine ve solunum hastalıklarına neden olabilir (Gibb vd. 2000).

### 2.9.8 Kurşun

Kurşun, periyodik tabloda 4A grubunda bulunur. Atom kütlesi 207,2 akb, atom numarası 82, erime noktası 327,46 °C, elektronegatifliği 2,33 Pauling ölçeği, hesaplanan atom yarıçapı  $154 \times 10^{-12}$  m ve yoğunluğu 11,34 g/cm<sup>3</sup> olan toksik bir metaldir (İnt.Kyn.5). Ülkemizde, insani tüketim amaçlı sular yönetmeliğinde krom sınır değeri 0,01 mg/L olarak belirlenmiştir.

Yirminci yüzyıla kadar, bilim adamları toksisitesini keşfetmeden önce, kurşun kozmetik, boya, lehim, borular ve benzin gibi malzemelerde yaygın olarak kullanılıyordu. Kurşunun sünekliği, korozyon direnci ve küçük sızıntı direnci onu su boruları için ideal bir malzeme haline getiriyordu. Su borularındaki kurşunun suya geçmesi ise insanlar için büyük sağlık riskleri oluştuyordu. Kurşun, suda yaşayan türlerde besin zinciri ve doğrudan su alımı yoluyla birikir. Kurşunun insanlarda hipertansiyon, üreme anormallikleri ve nörolojik ve metabolik hastalıkların gelişiminde bir faktör olduğu düşünülmektedir (Baskaran ve Abraham 2022).

### 2.9.9 Mangan

Mangan, periyodik tabloda 7B grubunda bulunur. Atom kütlesi 54,938 akb, atom numarası 25, erime noktası 1246 °C, elektronegatifliği 1,55 Pauling ölçeği, hesaplanan

atom yarıçapı  $161 \times 10^{-12}$  m ve yoğunluğu  $7,47 \text{ g/cm}^3$  olan toksik bir metaldir (İnt.Kyn.5). Ülkemizde, insani tüketim amaçlı sular yönetmeliğinde mangan sınır değeri  $0,05 \text{ mg/L}$  olarak belirlenmiştir.

Mangan, çelik alaşımları, piller, cam, havai fişek, gübre ve gıda katkı maddelerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. İçme suyu sistemindeki mangan korozyona uğramış borularda oksit tabakalarının artmasına katkıda bulunur. Suda aşırı miktarda mangan bulunması kırmızımsı renge, çamaşır lekelerine, kötü koku ve tada neden olur (Mthombeni vd. 2016).

İçme suyunda mangan kirliliği zihinsel ve bilişsel gelişim açısından nörolojik olumsuz etkilere yol açmaktadır (Rumsby vd. 2014). Mthombeni vd. (2016) yaptığı çalışmalar, sularda  $240\text{--}350 \text{ } \mu\text{g/L}$  mangana maruz kalan çocukların, kontrollü mangana maruz kalan çocuklara kıyasla el becerisi, hız, kısa süreli hafıza ve görsel tanımda bozulma olduğunu göstermiştir.

#### **2.9.10 Nikel**

Nikel, periyodik tabloda 8B grubunda bulunur. Atom kütlesi 58,693 akb, atom numarası 28, erime noktası  $1455 \text{ } ^\circ\text{C}$ , elektronegatifliği 1,91 Pauling ölçeği, hesaplanan atom yarıçapı  $149 \times 10^{-12}$  m ve yoğunluğu  $8,908 \text{ g/cm}^3$  olan toksik bir metaldir (İnt.Kyn.5). Ülkemizde, insani tüketim amaçlı sular yönetmeliğinde nikel sınır değeri  $0,02 \text{ mg/L}$  olarak belirlenmiştir.

Nikel doğada element, iyon, tuz ve bileşik halinde bulunur. Nikel; destekleyici alaşımlar, piller, sıhhi tesisat, makine parçaları, paslanmaz çelik, boya ve katalizör gibi birçok kullanıma sahiptir. Nikel iyonuna maruz kalmak cilt alerjilerine, pulmoner fibroze, solunum yolu kanserine, kemik sorunlarına ve deri iltihabına neden olabilir. Nikelin toksik etkisi ekinleri, algleri ve balıkları da etkiler. Bu nedenle, yüzey suyuna deşarj edilmeden önce atık sudan nikel giderimi çok önemlidir (İnt.Kyn.6).

### 2.9.11 Metilen Mavisi

Tekstil endüstrilerinin hızla gelişimi, büyük miktarda boya salınımına ve bunun sonucunda ciddi su kirliliklerine neden olmuştur. Temiz su, düşük konsantrasyonda bile görünürlüklerinden dolayı az miktarda boya ile kirlenebilir. Ayrıca kullanılan sentetik boyalar moleküler yapılarındaki azo bağları ve aromatik halkalardan dolayı genellikle toksik, bozunmayan, mutajenik ve sucul yaşam ve insan için kanserojendir. Ne yazık ki, boyaların kararlı kimyasal yapıları, doğal olarak bozunmalarını son derece zorlaştırmaktadır (Islam vd. 2017). Dünya çapında yılda 700 bin tondan fazla organik boya üretildiği ve boyaların yaklaşık %20'sinin endüstriyel atık sulara boşaltıldığı tahmin edilmektedir (Demirbas 2009).

$C_{16}H_{18}ClN_3S$  moleküler formülüne sahip metilen mavisi, 373,9 g/mol molekül ağırlığında olup katyonik ve heterosiklik aromatik bir bileşiktir. Oda sıcaklığında katı halde, kokusuz ve koyu yeşil renktedir. Suda çözündüğünde ise çözelti mavi renge dönüşür (Tayade vd. 2009). En yaygın kullanılan katyonik boyalardan olan metilen mavisinin yüksek renk doygunluğu, güneş ışığının su kütlelerinden geçişini zayıflatarak suda yaşayan organizmalarda fotosentezi engeller ve su kütlelerinin ekolojik dengesi için ciddi bir tehdit oluşturur (Wu vd. 2022). Ek olarak, metilen mavisi oldukça toksiktir ve uygunsuz maruziyetten sonra insanlar tarafından yutulduğunda solunum sıkıntısı, ishal, kusma ve diğer rahatsız edici semptomlara neden olabilir.

### 2.10 Yüzey Alanı

Yüzey alanı adsorpsiyon kapasitesi bakımından önemli bir göstergedir. Yüzey alanı BET (Brunauer-Emmet-Teller) analiz tekniği ile belirlenir. Bu yöntemde helyum ve azot gazlarının aktif karbon tarafından adsorplanma oranına göre yüzey alanı hesaplanmaktadır (Bandosz 2006).

## 2.11 Gözeneklilik

Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği (International Union of Pure and Applied Chemistry - IUPAC), adsorplayıcılar için gözenek büyüklüğünü yarıçaplarına göre makro ( $r > 25$  nm), mezo ( $1 < r < 25$  nm), mikro- ( $0.4 < r < 1$  nm) ve submikro- gözenekler ( $r < 0.4$  nm) olarak dörde ayırmıştır (Demir ve Yalçın 2014).

Mikro gözenekler iç yüzeyin önemli bir kısmını oluştururlar ( $\approx$ % 95). Makro gözenekler ise adsorpsiyon için nispeten daha az öneme sahip olmakla birlikte, mikro- gözeneklere doğru difüzyonun hızlı olması için iletici olarak gereklidirler. Makro- gözenekler molekülün aktif karbon içerisine girmesini, mezo gözenekler daha iç bölgelere doğru taşınmasını sağlarken, mikro-gözenekler ise adsorpsiyon olayı için kullanılırlar (Demir ve Yalçın 2014).

## 2.12 Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiği, deneysel verileri farklı kinetik modellere uyarlayarak; adsorpsiyon hızını, prosesin modelini ve adsorban/adsorbat arasındaki etkileşimin fiziksel ya da kimyasal olduğunu açıklamaya yardımcı olan bir ifadedir (Atalay 2011).

### 2.12.1 Yalancı Birinci Derece Kinetik Modeli

Yalancı birinci dereceden kinetik model, adsorpsiyon kinetiğini açıklamak ve adsorpsiyon sistemlerinin tepkime derecelerini belirlemek için kullanılan bir model olarak Lagergren tarafından geliştirilmiştir. 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.

### 2.12.2 Yalancı İkinci Derece Kinetik Modeli

Yalancı ikinci derece kinetik modeli 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.

### 2.13 Literatür Taraması

Chojnacka (2005) tarafından yapılan çalışmada sulu çözeltiden  $Cr^{3+}$  iyonu adsorpsiyonu yumurta kabuğu yardımıyla yapılmıştır. Diğer adsorbentlerle karşılaştırıldığında YK atıklarının 21-160 mg/g olarak yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu belirlenmiştir. Maksimum deneysel adsorplama kapasitesi 20 °C ve pH 5'de 160 mg/g olarak belirlenmiştir. Prosesin kinetiğinin yalancı 2. dereceden modele uygun olduğu belirlenmiştir.

Tsai vd. (2006) yapmış oldukları çalışmada YK ve YK membranların kimyasal ve fiziksel karakterizasyonlarla yapmışlardır. Karakterizasyon ölçümleri, iki biyomaddeninde gözenek yapısının temel olarak gözenekli olmayan maddelerden veya makro gözenek maddelerden oluştuğunu göstermiştir. FT-IR spektrometresi yardımıyla YK partiküllerinin kimyasal bileşiminin karbonat mineralinden oluştuğu belirlenmiştir. YK

membran sonuçlarıyla karşılaştırıldığında, YK membranlarının fonksiyonel gruplarının amin ve amitlerden oluştuğunu tespit etmişlerdir. Bu durumun YK membranın fibrik protein yapısına sahip olan kimyasal bileşiminden kaynaklandığını düşünmektedirler.

Fırat (2007) yaptığı çalışmada yumurta kabuğunun sulu çözeltilerden  $Pb^{2+}$  ve  $Cu^{2+}$  metal iyonlarını adsorplama performansını incelemiştir. Yapılan adsorpsiyon deneylerinde  $Pb^{2+}$  iyonlarının en iyi absorplandığı koşullar 20 g/L adsorban miktarı, pH=6, ve 20 °C sıcaklık olarak belirlenmiştir. Bu koşullarda yumurta kabuğunun sulu çözeltilerden  $Pb^{2+}$  metal iyonlarını adsorplama kapasitesi 2,87 mg/g olarak tespit edilmiştir.  $Cu^{2+}$  metal iyonlarının ise en iyi absorplandığı koşullar 20 g/L adsorban miktarı, pH=10, ve 18,5°C sıcaklık olarak belirlenmiştir. Bu koşullarda yumurta kabuğunun sulu çözeltilerden  $Cu^{2+}$  metal iyonlarını adsorplama kapasitesi 2,26 mg/g olarak tespit edilmiştir. Ayrıca BET analizi sonucu yumurta kabuğunun yüzey alanını 0,83 m<sup>2</sup> /g olarak tespit etmiştir.

Kıvanç (2011) yaptığı çalışmada kalsine edilmiş yumurta kabuğu ile adsorpsiyon yöntemi ve ticari olarak satılan Lewatit Monoplus M600 reçinesi ile iyon değişimi yöntemi ile fosfat giderimini incelenmiştir. Yumurta kabuğu adsorbanıyla en iyi fosfat giderimi; 800 °C'de kalsine edilmiş 0,5 g yumurta kabuğu, 100 mg/L fosfat başlangıç derişimi, pH=5,65 ve 25°C sıcaklık koşullarında 1 saat adsorpsiyon işlemi ile sağlanmıştır. Lewatit Monoplus M600 reçinesi ile en iyi fosfat giderimi ise 0,5 g reçine, 100 mg/L başlangıç fosfat konsantrasyonu, pH=10 ve 25°C sıcaklık koşullarında 3 saatlik iyon değişimi süresinde sağlanmıştır. Fosfat adsorpsiyon verilerinin yalancı 2. derece kinetik modeline uygun olduğunu göstermiştir. BET analizi sonuçlarına göre yüzey alanını 5,095 m<sup>2</sup>/g gözenek genişliğini ise 3,7 nm olarak tespit etmiştir.

Zhang vd. (2017) yaptığı çalışmalarda ağır metal adsorbanı olarak tavuk yumurtası kabuklarını kullanarak, asit maden drenajından ağır metalleri gidermek için sabit yataklı kolon sistemi kullanmıştır. pH değerleri sabit yatağın girişinde 2,25–2,51 çıkışında ise 4,31–5,59 arasında ölçüldü.  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  ve  $Cu^{2+}$  içeren çok bileşenli bir ağır metal çözeltisi için 10 cm'lik bir yatak yüksekliğinde, 10 mL/dk'lık bir akış hızında ve 0,18–0,425 mm'lik yumurta kabuğu parçacık boyutlarıyla yumurta kabuğu adsorpsiyon kapasiteleri  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  ve  $Cu^{2+}$  iyonları için sırasıyla 1,57, 146,44 ve 387,51 mg/g olarak bulunmuştur.

Chen vd. (2019) yaptığı çalışmalarda adsorpsiyon verimliliğini artırmak için tavuk tüyünden  $H_3PO_4$  ile modifiye edilmiş biyoçar hazırlayarak  $Cd^{2+}$  ve  $Pb^{2+}$  adsorpsiyonunda kullanmıştır. Modifiye edilmiş biyoçar elde etmek için öncelikle tavuk tüyleri, azot gazı atmosferinde 12 saat boyunca  $2\text{ }^{\circ}C/dk$  ısıtma hızında  $210\text{ }^{\circ}C$ 'de ısıtıldı. Daha sonra 12 saat bekletilen numune  $5\text{ }^{\circ}C/dk$  ısıtma hızında  $450\text{ }^{\circ}C$ 'de azot atmosferinde 1 saat boyunca ısıtıldı. Sonrasında elde edilen numune ağırlıkça %47,5'lik  $H_3PO_4$  çözeltisiyle 1:1 oranında oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. Karışım, azot gazı atmosferinde  $10\text{ }^{\circ}C/dk$  ısıtma hızında 1 saat boyunca  $450\text{ }^{\circ}C$ 'de ısıtıldı ve pH değeri 7,0'a yükselene kadar ultra saf su ile yıkanarak  $60\text{ }^{\circ}C$ 'de kurutuldu. Böylelikle modifiye edilmiş biyoçar yani adsorban elde edildi. Adsorpsiyon deneyleri pH 5,0'da 180 rpm karıştırma hızında  $25^{\circ}C$ 'de gerçekleştirildi. Biyoçarlar için adsorpsiyon denge süreleri 12 saat ile 96 saat arasında değişmiştir. Adsorpsiyon karışımları  $0,22\text{ }\mu m$  gözenek boyutuna sahip Millipore filtreleri aracılığıyla filtrelendi. Süzüntülerdeki  $Cd^{2+}$  ve  $Pb^{2+}$  konsantrasyonları alev atomik absorpsiyon spektroskopisi kullanılarak belirlendi. Adsorpsiyon deneyleri sonucunda  $H_3PO_4$  ile modifiye edilmiş biyoçarın  $Cd^{2+}$  ve  $Pb^{2+}$  adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla  $7,84\text{ mg/g}$  ve  $24,41\text{ mg/g}$  olarak bulunmuştur. Bu da  $H_3PO_4$  ile modifiye edilmemiş biyoçarın adsorpsiyon kapasitesinin sırasıyla 1,38 ve 5,41 katıdır. BET analizi sonucunda modifiye edilmemiş biyoçarın yüzey alanını  $0,717\text{ m}^2/g$ , gözenek genişliği ise  $10,616\text{ nm}$  olarak, fosforik asitle modifiye edilmiş biyoçarın yüzey alanı ise  $134,263\text{ m}^2/g$  gözenek genişliği ise  $1,917\text{ nm}$  olarak tespit etmişlerdir. Adsorpsiyon kinetiği çalışmalarında adsorpsiyon verilerinin yalancı 2. derece kinetik modeline uygun olduğunu göstermişlerdir.

Rahmani-Sani vd. (2020) yaptığı çalışmalarda, yeni bir manyetik aktif karbonun sentezi için kümes hayvanı endüstrisinden iki atık yan ürün, yani tavuk tüyü ve yumurta kabuğu kullandı. Bunun için tavuk tüyüne nitrik asitle çözülmüş yumurta kabuğu emdirildi ve azot atmosferinde karbonize edildi. Daha sonra adsorbanı çözeltiden ayırma zahmetinden kurtarmak için demir oksitle manyetize edildi. Adsorpsiyon deneyleri 150 mL erlendeki  $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  ve  $Zn^{2+}$  iyonlarını içeren 50 mL sulu çözelti ile  $25\text{ }^{\circ}C$ 'de ve 150 rpm çalkalama hızında gerçekleştirilmiştir. Adsorbanın manyetik olarak ayrılması ile çözelti fazında kalan metal iyonu konsantrasyonu İndüktif Eşleşmiş Argon Plazma -

Optik Emisyon Spektrometresi (ICP-OES) yöntemi ile ölçüldü. Çalışma sonucunda pH 5,5'te 0,02 g adsorban miktarıyla, 90 dk'da  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  ve  $\text{Zn}^{2+}$  iyonları için en iyi adsorpsiyon verimleri sırasıyla % 96,1, 93,8, 83,3, 69,6 ve %50,0 olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon kinetiği çalışmalarında adsorpsiyon verilerinin yalancı 2. derece kinetik modeline uygun olduğunu göstermişlerdir.

Ayodele vd. (2021), yumurta kabuklarından elde edilen hidroksiapatit kullanılarak hem bakır hem de nikel iyonlarının simüle edilmiş ve endüstriyel atık sudan adsorpsiyonu, deneysel ve teorik yaklaşımların kombinasyonu yoluyla incelemişlerdir. Elde edilen sonuçlar, çözelti pH'ının adsorbe edilen metal iyonlarının miktarı üzerinde doğrudan bir etkiye sahip olduğunu göstermiştir. Yalancı ikinci derece modeli, adsorpsiyon kinetiğini en iyi tanımlayan model olarak tespit etmişlerdir. Hidroksiapatit'in  $\text{Cu}^{2+}$  ve  $\text{Ni}^{2+}$  iyonları için maksimum adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 10.58 ve 9.53 mg/g olarak bulunmuştur.

Özüsoy (2022), haşhaş kapsülü küspesinin pirolizi sonucunda elde edilen çarı adsorban olarak kullandığı çalışmalarda metilen mavisinin adsorpsiyon performansının optimum koşullarını araştırmıştır. Adsorpsiyon deneyleri sonucu en iyi performansı; 400 °C'de pirolizi yapılan, kütlece 3:1 oranında  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ile aktive edilen ve karbonizasyon sıcaklığı 800 °C olan numunede gözlemlemiştir. Optimum deney koşullarını ise 100 ppm başlangıç metilen mavisi konsantrasyonu, 25 °C sıcaklık, pH=8 ve 0,05 g başlangıç adsorban miktarı olarak belirlemiştir.

### **3. MATERYAL ve METOT**

#### **3.1 Materyal**

Deneylerde kullanılan tavuk tüyü, Uşak ilindeki Gedik Piliç fabrikasında yetiştirilen Ross 308 cinsi beyaz et tavuklarından elde edilmiştir. Yumurta kabukları ise Afyonkarahisar ilindeki bir pastane fırınından temin edilmiştir. Tavuk tüylerini parçalama işleminde kullanılan sıvı nitrojen ise Afyonkarahisar Damızlık Sığır Yetiştiricileri Birliğinden temin edilmiştir.

##### **3.1.1 Deneylerde Kullanılan Cihazlar ve Ekipmanlar**

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

Tez kapsamındaki adsorpsiyon çalışmaları sonrasında yapılan elementel analizlerde Agilent marka 7800 model İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometresi cihazı kullanıldı.

ICP-MS yöntemi, elektromanyetik indüksiyonla 10 000 K sıcaklığa ulaştırılan argon plazması yardımıyla elementlerin iyonize edilmesi, iyonize edilen elementlerin kütle spektroskopisi tarafından ayrıştırılması ve miktarlarının mg/L ve µg/L düzeyinde elektron çoklayıcı bir dedektör tarafından ölçülmesi prensibine dayanır.

###### **3.1.1.2 UV-Vis Spektrofotometre**

Metilen mavisinin adsorpsiyonu sonrasındaki sulu çözeltideki konsantrasyonu, 664 nm dalga boyuna ayarlanmış Shimadzu marka UVmini-1240 model UV-Vis spektroskopisi kullanılarak yapıldı.

#### **3.1.1.3 Yavaş Piroliz Cihazı**

Tavuk tüyünün piroliz deneyleri, Afyon Kocatepe Üniversitesi Kimya Mühendisliği Laboratuvarında bulunan, biyokütle kaynaklarının oksijensiz ortamda ve yüksek sıcaklıklarda parçalanmalarını ve bunun sonucunda biyokömür elde edilmesini sağlayan yavaş piroliz cihazında gerçekleştirildi.

#### **3.1.1.4 Ultra Saf Su Cihazı**

Deneylerde çözelti hazırlamada kullanılan ultra saf su MP Minipure marka Super M UP model ultra saf su cihazından temin edildi.

#### **3.1.1.5 Orbital Çalkalama Cihazı**

Adsorpsiyon deneylerinde deney tüplerindeki numunelerin karıştırılmasında Miulab marka GS-20 model orbital çalkalayıcı kullanıldı.

#### **3.1.1.6 pH Metre**

Deneyisel çalışmalarda çözeltilerin pH değerlerinin tespiti için Thermo marka A211 model pH metre kullanıldı.

#### **3.1.1.7 Etüv**

Deneyisel çalışmalarda kurutma işlemleri için Nüve marka FN120 model etüv kullanıldı.

#### **3.1.1.8 Blender**

Deneyisel çalışmalarda tavuk tüyü parçalama işlemleri için Waring marka HGB2WTG40 model laboratuvar tipi blender kullanıldı.

### **3.1.1.9 Analitik Terazi**

Deneysel çalışmalarda hassas tartım işlemlerini gerçekleştirmek amacıyla Kern marka ALJ 250 model analitik terazi kullanılmıştır.

### **3.1.1.10 Otomatik Pipet**

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

### **3.1.1.11 Deney Tüpleri**

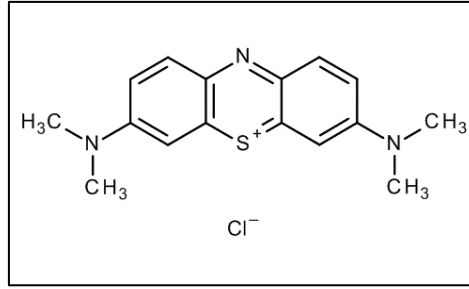
Adsorpsiyon deneylerinde ve sonrasındaki ICP-MS cihazı analizlerinde Isolab marka 15 mL ve 50 mL hacminde polipropilen deney tüpleri kullanılmıştır.

### **3.1.1.12 0,2 µm CA (selüloz asetat) Filtre ve Şırınga**

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

### **3.1.2 Deneylerde Kullanılan Kimyasallar**

Deneylerde Merck marka, 85%'lik orto-fosforik asit ( $H_3PO_4$ ), metilen mavisi ( $C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 2 H_2O$ ), aseton ( $(CH_3)_2CO$ ), nitrik asit ( $HNO_3$ ) ve sodyum hidroksit ( $NaOH$ ) kullanılmıştır. Metilen mavisinin yapısal formülü Şekil 3.1'de gösterilmiştir.



**Şekil 3.1** Metilen mavisi yapısal formülü.

Deneyisel çalışmalar sırasında her biri Cpa Chem marka, 1000 mg/L konsantrasyona sahip ve %2 nitrik asit çözücüsünde olan ağır metal stok çözeltileri kullanılmıştır. Bu stok çözeltilerin başlangıç materyalleri ve saflık yüzdeleri Çizelge 3.1’ de belirtilmiştir.

**Çizelge 3.1** Deneyisel çalışmalarda kullanılan ağır metal standart çözeltileri.

| Kimyasal Adı          | Başlangıç Materyali               | Saflık   |
|-----------------------|-----------------------------------|----------|
| <b>Alüminyum (Al)</b> | Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | % 99,999 |
| <b>Arsenik (As)</b>   | As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>    | % 99,990 |
| <b>Bakır (Cu)</b>     | Cu                                | % 99,999 |
| <b>Çinko (Zn)</b>     | Zn                                | % 99,999 |
| <b>Demir (Fe)</b>     | Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | % 99,997 |
| <b>Kadmiyum (Cd)</b>  | Cd                                | % 99,999 |
| <b>Krom (Cr)</b>      | Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | % 99,999 |
| <b>Kurşun (Pb)</b>    | Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | % 99,997 |
| <b>Mangan (Mn)</b>    | Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | % 99,993 |
| <b>Nikel (Ni)</b>     | Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | % 99,998 |

## 3.2 Metot

### 3.2.1 Tavuk Tüyü Ön İşlem Aşaması

Öncelikle tavuk tüyünün kirinden arındırılması için çeşme suyu ve deterjanla yıkanıp saf su ile durulama işlemi yapıldı. Daha sonra yıkanan tavuk tüyleri kalan safsızlıkları gidermek için asetonla muamele edildi. Sonrasında bir gece boyunca 50°C sıcaklığındaki

fanlı etüvde kurutuldu. Daha sonra sıvı nitrojen ile dondurulup ardından blender ile küçük parçalara ayrıldı. Tavuk tüyleri bu haliyle adsorpsiyon deneylerinde kullanıma hazır hale getirilmiş oldu (Şekil 3.2).

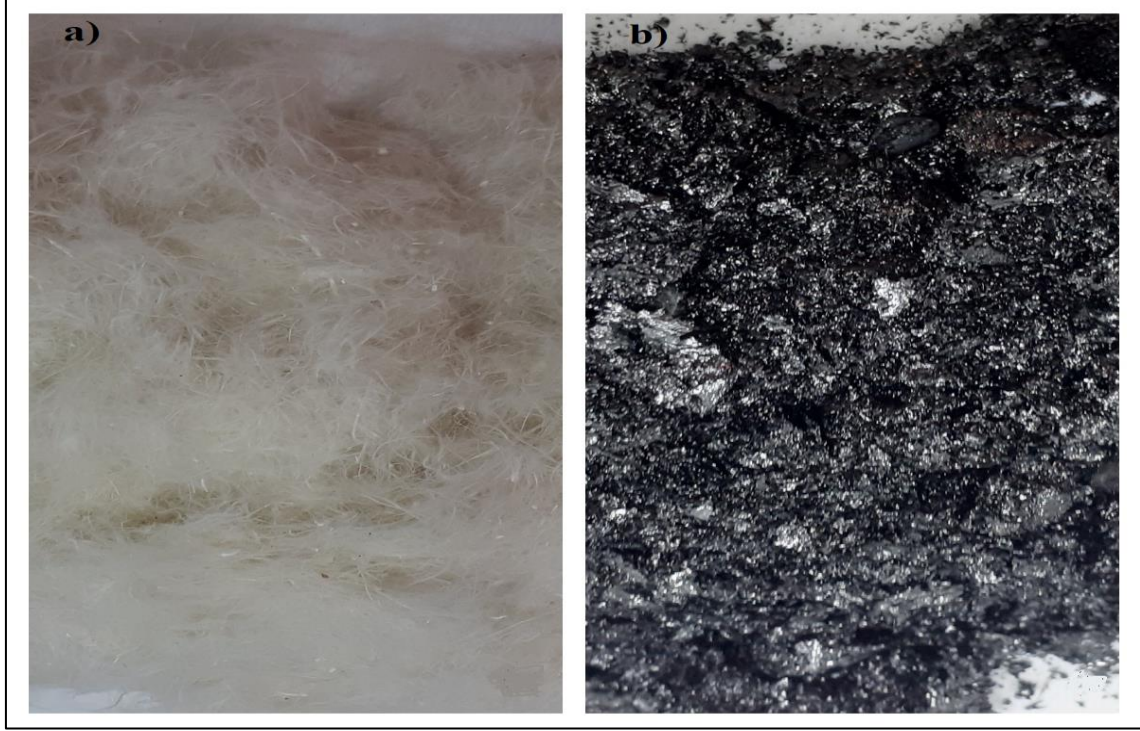


**Şekil 3.2** a) Yapışkan madde ve kirlerden arındırma işlemi b) Sıvı nitrojen ilavesi c) Blender ile parçalama işlemi d) Ön işlem sonucu elde edilen tavuk tüyü lifleri.

### 3.2.2 Tavuk Tüyünün Pirolizi ve Piroliz Sonrası Adsorpsiyon Deneyleri

Tavuk tüyünün adsorpsiyon kapasitesini artırmak amacıyla literatürde yaygın olarak kullanılan piroliz işlemi yapıldı. Bu amaçla tavuk tüylerinden 50 gram alınarak sabit yataklı reaktörde 1 L/dk debideki azot atmosferinde, 10°C/dk ısıtma hızında ve 500°C maksimum sıcaklıkta piroliz işlemi uygulandı. Piroliz işlemi sırasında 10°C/dk sıcaklık artış hızında toplam 50 dk boyunca ısıtılarak maksimum sıcaklık olan 500°C'ye

ulaştırıldı. Daha sonra bu sıcaklıkta 20 dk boyunca beklenerek piroliz işlemi sonlandırıldı. Elde edilen katı piroliz ürünü ar havanda dövölüp toz haline getirildikten sonra adsorban olarak kullanıldı. Piroliz işlemi öncesi tavuk tüyü lifleri ve tüyden elde edilen piroliz ürünü ar şekil 3.3'te gösterilmiştir.



**şekil 3.3** a) Tavuk tüyü lifleri b) Piroliz sonucu elde edilen ar.

Piroliz sonrası adsorpsiyon deneyinde kullanılacak ağır metal sulu çözeltisini hazırlamak için 1000 mg/L konsantrasyonlu nikel, bakır, çinko, kadmiyum ve kurşun tekli ağır metal stok çözeltilerinden, 5'er mL balon jojeye alınıp ultra saf su ile hacimleri 1000 mL'ye tamamlandı. Böylece doğal pH değeri 1,89 olan 5 farklı ağır metal içeren 5 mg/L konsantrasyonlarında karışım çözeltileri hazırlanmış oldu. Sonrasında hazırlanan 5'li ağır metal karışım çözeltisinden pH=4,2 değerinde çözelti hazırlamak için NaOH ve HNO<sub>3</sub> ile pH ayarlamaları yapıldı.

Tavuk tüyünün piroliziyle elde edilen ardan 50 mL hacmindeki 4 adet deney tüpüne 0,1'er gram konulup üzerlerine 50'şer mL pH=4,2'deki 5 mg/L konsantrasyonuna sahip ağır metal karışımından ilave edildi. Tüplerin ağızları kapatılarak 300 rpm 22°C 'de her tüp farklı dakikalarda olacak şekilde 5, 15, 30 ve 60 dakika boyunca orbital çalkalayıcıda

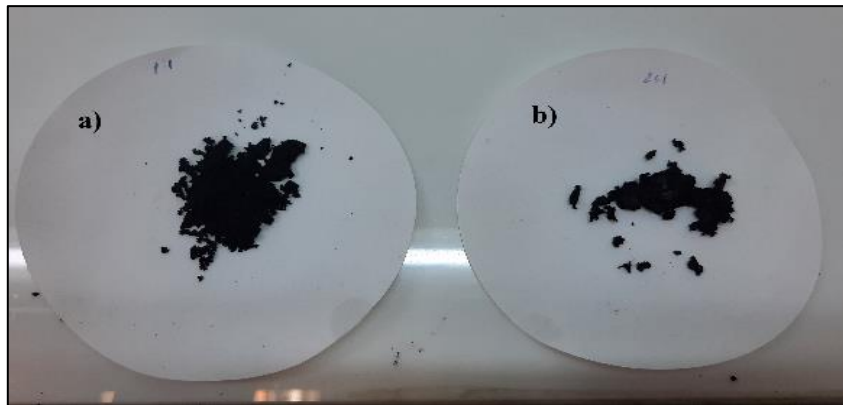
kariştırıldı. Daha sonra farklı zamanlarda kariştırılan numunelerden çarları ayırmak için 0,2 µm'lik ca filtre ile filtreleme işlemi uygulandı. Daha sonra adsorban olarak kullanılan çardan arındırılmış sulu çözeltiler analiz için 15mL'lik deney tüplerine aktarıldı. Hazırlanan çözeltilerin ağır metal analizleri Agilent marka 7800 model ICP-MS cihazında yapıldı.

### 3.2.3 Kimyasal Aktivasyon Çalışmaları ve Sonrasındaki Adsorpsiyon Deneyleri

Piroliz edilmiş tavuk tüyünden elde edilen katı kısım yani çar, 1:1 ve 2:1 kütle oranlarında %47,5'lik  $H_3PO_4$  çözeltilisi ile kariştırıldı (kütlece %47,5'lik  $H_3PO_4$ : %85'lik orto fosforik asitten 5,59 mL alınıp ultra saf suyla cam tüpte 10 mL'ye tamamlanarak hazırlandı.). Bu işlem için 1 gram %47,5  $H_3PO_4$  ile 1 gram çardan 1:1, 2 gram %47,5  $H_3PO_4$  ile 1 gram çardan ise 2:1 kütle oranlarında karişım elde edildi.

2 farklı orandaki kariştırma işlemi porselen krozedde 2 saat boyunca cam baget yardımıyla yapıldı ve emdirme işlemi sağlandı. Daha sonra krozeler 105 °C etüvde 24 saat bekletilerek kurutuldu.

Etüvden çıkarılan 2 farklı orandaki numunelerin asitliğini gidermek için süzgeç kâğıdı üzerinde saf su ve 0,01M NaOH ile yıkama işlemi yapıldı. Yıkama suyu pH'ı 20 mL aralıklarla ölçüldü. İşleme yıkama suyunun pH 'ı 6,5-7 olana kadar devam edildi. Bu işlemin ardından numuneler bir kez daha 105 °C'de etüvde 24 saat bekletilerek kurutuldu. Fosforik asit emdirilmiş farklı oranlardaki çarlar şekil 3.4'de gösterilmiştir.



şekil 3.4 a) 1:1 Oranında  $H_3PO_4$  emdirilmiş çar b) 2:1 Oranında  $H_3PO_4$  emdirilmiş çar.

H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> emdirilmiş numuneler porselen krozeyle alındı ve krozelerin kapakları kapatılıp alüminyum folyo ile sarıldı. Daha sonra 450 °C’de 1 L/dk akış hızındaki azot atmosferinde 60 dakika boyunca aktivasyon işlemi yapıldı. Böylece adsorpsiyon deneylerinde kullanılmak üzere Şekil 3.5’te gösterilen 2 farklı orandaki (1:1 ve 2:1) fosforik asitle aktifleştirilmiş çar elde edildi.



**Şekil 3.5** Fosforik asitle aktifleştirilmiş piroliz ürünü (çar).

Fosforik asitle aktive edilmiş piroliz ürünü çarın adsorban olarak kullanıldığı deneyimizde %2 HNO<sub>3</sub> çözücüsündeki 1000 mg/L tekli ağır metal stok çözeltilerinden, 1000 mL’lik balon jojeye 5’er mL alınıp üzerleri ultra saf su ile tamamlanıp 10’lu (alüminyum, krom, mangan, demir, nikel, bakır, çinko, arsenik, kadmiyum, kurşun) 5 mg/L konsantrasyonlarında karışım çözeltisi hazırlandı. Hazırlanan ağır metal karışımının doğal pH’ı 1,6 olarak ölçüldü. Sonrasında NaOH yardımıyla pH=4,0 ve pH=5,0 aralıklarında da çözeltiler hazırlandı (Şekil 3.6).



**Şekil 3.6** a) pH ayarlama işlemi b) Orbital çalkalayıcıda karıştırma işlemi c) Filtreleme işlemi.

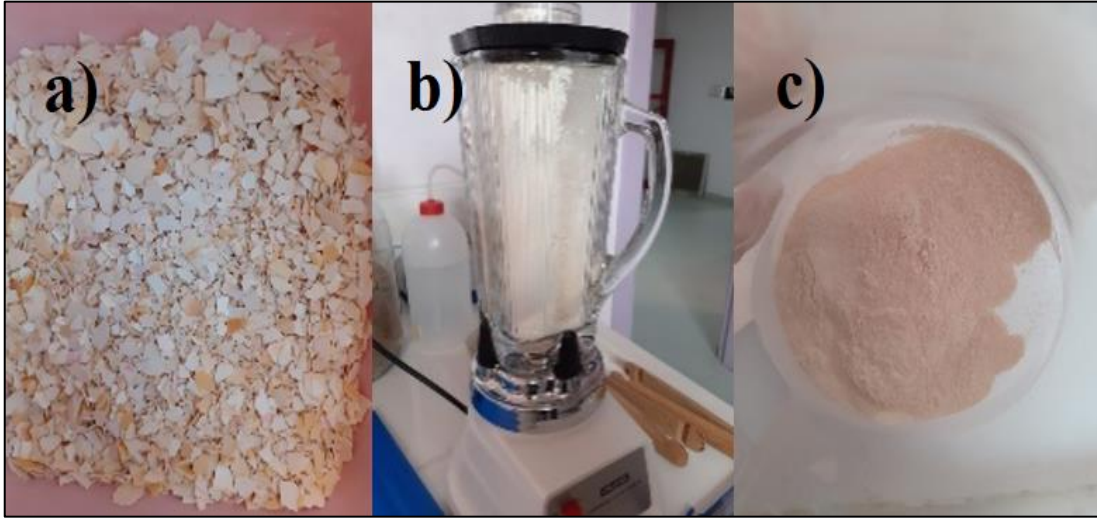
Adsorpsiyon deneyi için 6 farklı 50 mL’lik deney tüpüne 0,1’er gram 1:1 ve 2:1 oranlarındaki fosforik asitle aktifleştirilmiş piroliz ürünü çar tartılıp üzerlerine 50’şer mL pH=1,6, pH=4,0 ve pH=5,0 noktalarına ayarlanmış ağır metal stok çözeltilerinden ilave edildi. Ardından orbital çalkalayıcı cihazında 300 rpm’de ve 22°C’de her bir deney tüpüne 30, 60 ve 120 dk boyunca karıştırma işlemi uygulandı. Sonrasında numuneler karıştırma süreleri dolduğunda adi filtre kağıdından süzülerek 0,2 µm’lik CA filtreden geçirildi. Daha sonra adsorbandan arındırılmış sulu çözeltiler analiz için 15 mL’lik deney tüplerine aktarılıp Agilent marka 7800 model ICP-MS cihazında ağır metallerin konsantrasyon analizleri yapıldı.

#### **3.2.4 Fosforik Asitle Aktifleştirilmiş Tavuk Tüyü Piroliz Ürününün Metilen Mavisi Adsorpsiyonunda Kullanımı**

Yapılan adsorpsiyon deneyinde öncelikle 20 mg/L konsantrasyonunda metilen mavisi çözeltisi hazırlandı. Sonrasında 1:1 ve 2:1 fosforik asit oranlarında aktifleştirilen çarlardan deney tüplerine 0,1’er gram tartılıp üzerlerine 50 mL 20 mg/L metilen mavisi çözeltisi eklendi. Sonrasında 6 saat ve 24 saat boyunca 300 rpm, 22°C’de orbital çalkalayıcıda karıştırma işlemi yapıldı. Bu işlemden sonra  $\lambda_{\max}$ = 664 nm dalga boyunda (metilen mavisinin maksimum adsorpsiyon dalga boyu) UV - visible spektrofotometre cihazı ile konsantrasyon ölçümü yapıldı.

### 3.2.5 Yumurta Kabuğu Adsorpsiyon Deneyleri

Çalışmada kullanılacak olan yumurta kabukları Afyonkarahisar ilinde faaliyet yapan bir pastane fırınından temin edildi. Yumurta kabukları zarıyla birlikte kirliliklerinden arındırmak için yıkandıktan sonra saf su ile durulandı. 100 °C’de 2 saat boyunca etüvde kurutuldu. Etüvden alınan yumurta kabukları ve zarları blender yardımıyla öğütüldü ve toz haline getirildi (Şekil 3.7).



**Şekil 3.7** a) Etüvde kurutulmuş yumurta kabukları ve zarları b) Blenderda öğütme işlemi c) Toz haline getirilmiş son ürün.

%2’lik  $\text{HNO}_3$  çözeltisindeki 1000 mg/L’lik tekli ağır metal stok çözeltilerinden, 10’lu (alüminyum, krom, mangan, demir, nikel, bakır, çinko, arsenik, kadmiyum, kurşun) 5 mg/L konsantrasyonlarında karışım hazırlandı. Hazırlanan 10’lu ağır metal karışımından behere alınıp 3M, 1M ve 0,1M NaOH yardımı ile pH 2,8 ve pH 4,8 deki karışım çözeltileri hazırlandı.

2 farklı 50 mL’lik deney tüpüne 0,1’er gram yumurta kabuğundan tartılıp üzerlerine 50’şer mL pH 2,8 ve pH 4,8’e ayarlanmış 10’lu ağır metal karışımından eklendi. Deney tüpleri 300 rpm’de, 22°C’de 30dk, 1sa, 3sa, 6sa ve 24sa süre boyunca orbital çalkalayıcıda karıştırıldı. Çalkalanan karışımlar sırasıyla 0,5 mL 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 hacimleri ultra saf su ile 1:20 oranında seyreltilerek 10 mL'ye tamamlandı. Böylece numuneler ICP-MS cihazında analize hazır hale getirildi.

Ağır metal analizleri Agilent 7800 ICP-MS cihazında yapıldı. Sonrasında adsorpsiyon yüzdeleri ve adsorpsiyon kapasiteleri hesaplandı.

Ağır metallere ait adsorpsiyon yüzdeleri denklem (3.1) kullanılarak hesaplandı.

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

%Ads = Adsorpsiyon yüzdesi

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

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

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

#### 3.2.6.1 SEM-EDS (Taramalı Elektron Mikroskobu)

Bu işlemde tavuk tüyü çarı ve yumurta kabuklarının 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 LEO 1430 VP marka ve modeldeki SEM cihazı ile gerçekleştirilmiştir. SEM-EDS analizlerine başlamadan önce numune yüzeylerinin iletkenliğini sağlamak amacıyla vakum altında sputter (çöktürme) tekniği ile karbon kaplama işlemi uygulanmıştır.

#### **3.2.6.2 FT-IR Analizi**

Tavuk tüyü çarı ve yumurta kabuklarının kimyasal yapısı ve bulundurduğu fonksiyonel gruplar FT-IR (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi) analizi ile belirlenmiştir. Bu analiz Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde bulunan Perkin Elmer Spectrum BX model FT-IR cihazı ile gerçekleştirilmiştir. FT-IR spektrumları alınırken susuz spektroskopik saflıkta KBr ile tavuk tüyü çarının ve yumurta kabuklarının ayrı ayrı peletleri hazırlanmıştır.

#### **3.2.6.3 BET (Brunauer-Emmet-Teller) Analizi**

Tavuk tüyü çarı ve yumurta kabuklarının yüzey alanını belirlemek BET analizi yapılmıştır. Analizler Afyon Kocatepe Üniversitesi Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezinde (TUAM) bulunan -196 °C'deki sıvı azot ortamında, azot (N<sub>2</sub>) gazı adsorpsiyonu tekniğine dayalı olarak katıların m<sup>2</sup>/g olarak yüzey alanları ölçebilen Micromeritics marka Gemini VII 2390t model cihaz ile gerçekleştirilmiştir.

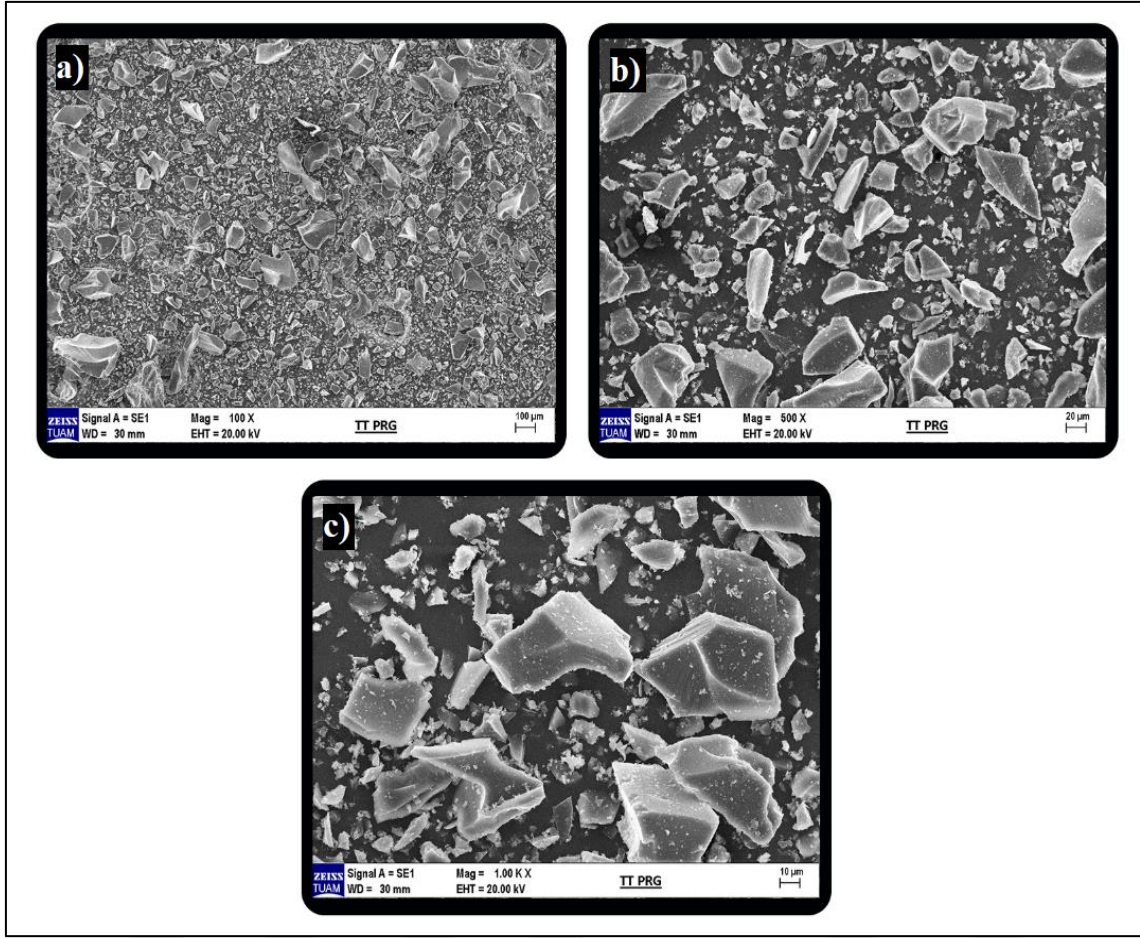
## **4. BULGULAR**

### **4.1 Tavuk Tüyü Piroliz Ürünü Çar ve Yumurta Kabuğunun Karakterizasyonu**

Tavuk tüyü piroliz ürünü çar ve yumurta kabuğunun karakterizasyonunda yüzey fiziksel morfolojik analizleri ve elementel bileşimleri tayin etmek için SEM-EDS teknikleri ile bileşimindeki komponentlerin fonksiyonel grup analizi için ise FT-IR teknikleri kullanılmıştır.

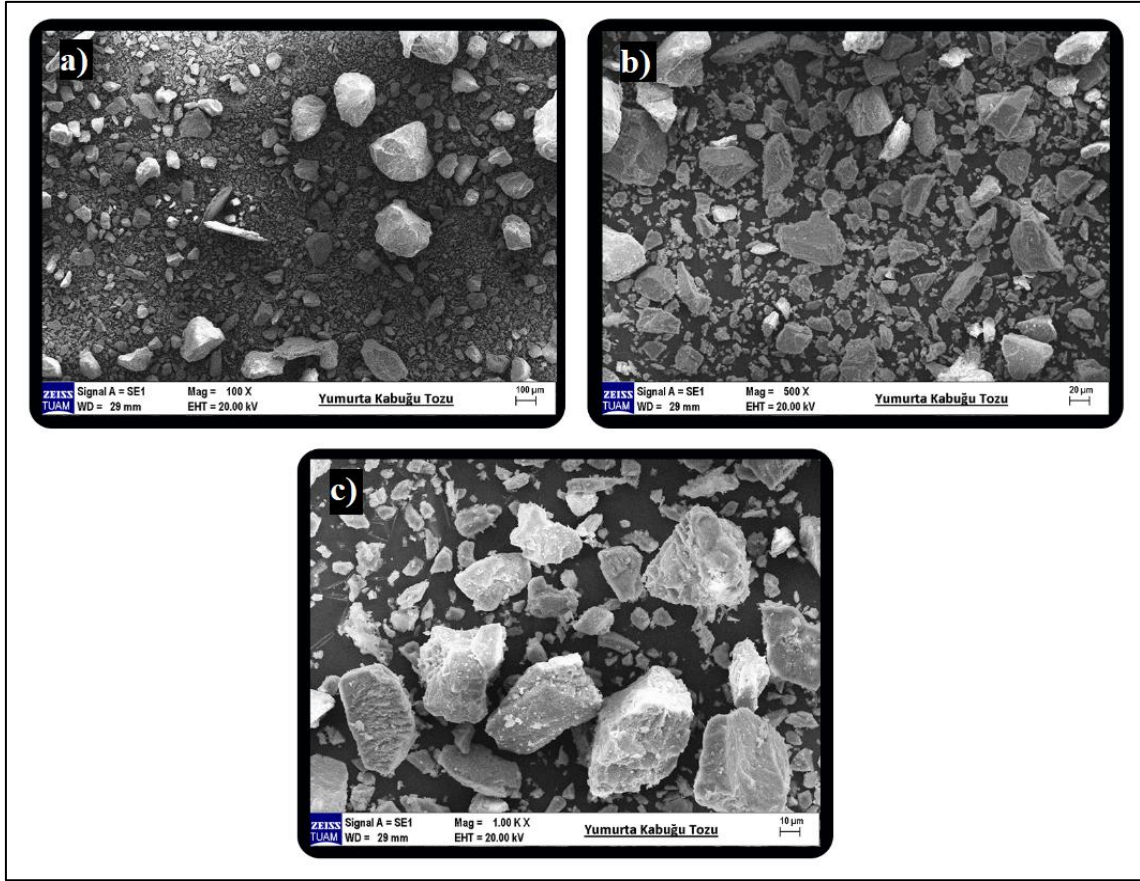
#### **4.1.1 Tavuk Tüyü Piroliz Ürünü Çar ve Yumurta Kabuğunun SEM-EDS Analizi**

SEM tekniği malzemelerin yüzey morfolojilerini belirlemede kullanılan bir tekniktir. Tavuk tüyü piroliz ürünü çarın yüzey yapısı SEM görüntüleri yardımıyla belirlenmiş olup Şekil 4.1'deki SEM görüntüleri çarın farklı boyutta parçacıklardan meydana gelen homojen olmayan bir görüntüsü olduğu tespit edilmiştir. Çarın SEM görüntülerinde parçacıkların genel olarak yuvarlak yapıda olmadığı farklı geometrik şekillerde olduğu yüzeylerinde pürüz, çıkıntı veya çukur olmadığı her birinin düz yüzeye sahip olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca çarın tanecik büyüklüğü dağılımının çok geniş olduğu tespit edilmiştir.



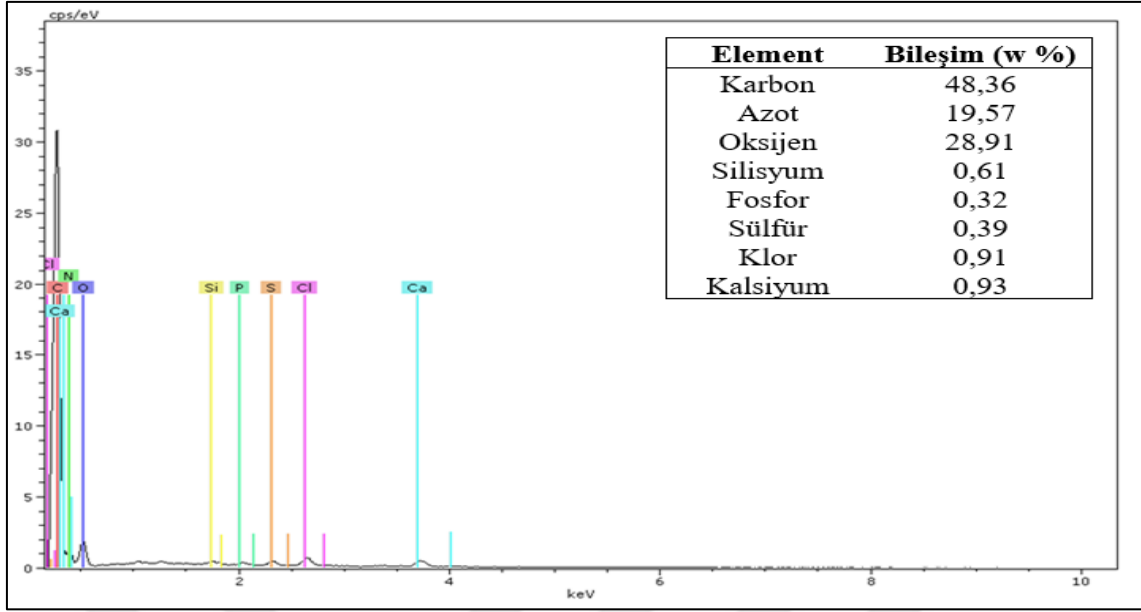
**Şekil 4.1** a) Çar 100 µm SEM görüntüsü b) Çar 20 µm SEM görüntüsü c) Çar 10 µm SEM görüntüsü.

Zarı ile birlikte öğütülen yumurta kabuklarının yüzey yapısı da SEM görüntüleri yardımıyla belirlenmiştir. Farklı ölçeklerle çekilen fotoğraflar Şekil 4.2’de sırasıyla büyütülerek verilmiştir. Şekil 4.1 ve 4.2’de görüldüğü gibi tavuk tüyünden elde edilen çarın ve yumurta kabuğunun SEM görüntülerinin oldukça farklı olduğu görülmektedir. Şekil 4.2’deki görüntülere bakıldığında yumurta kabuğunun farklı boyutlarda tavuk tüyünden elde edilen çara göre daha küresel parçacıklardan oluştuğu görülmüştür. Ayrıca yumurta kabuğunun gözenekli (pürüzlü) bir yapıda olduğu tespit edilmiştir. Partiküllerdeki keskin uçların miktarı da sınırlıdır. Toz haline getirilmiş yumurta kabuğunun tanecik büyüklüğü dağılımının çok geniş olduğu tespit edilmiştir. SEM görüntüleri karşılaştırıldığında yumurta kabuğunun adsorpsiyon kapasitesinin yüksek olacağı anlaşılmıştır.



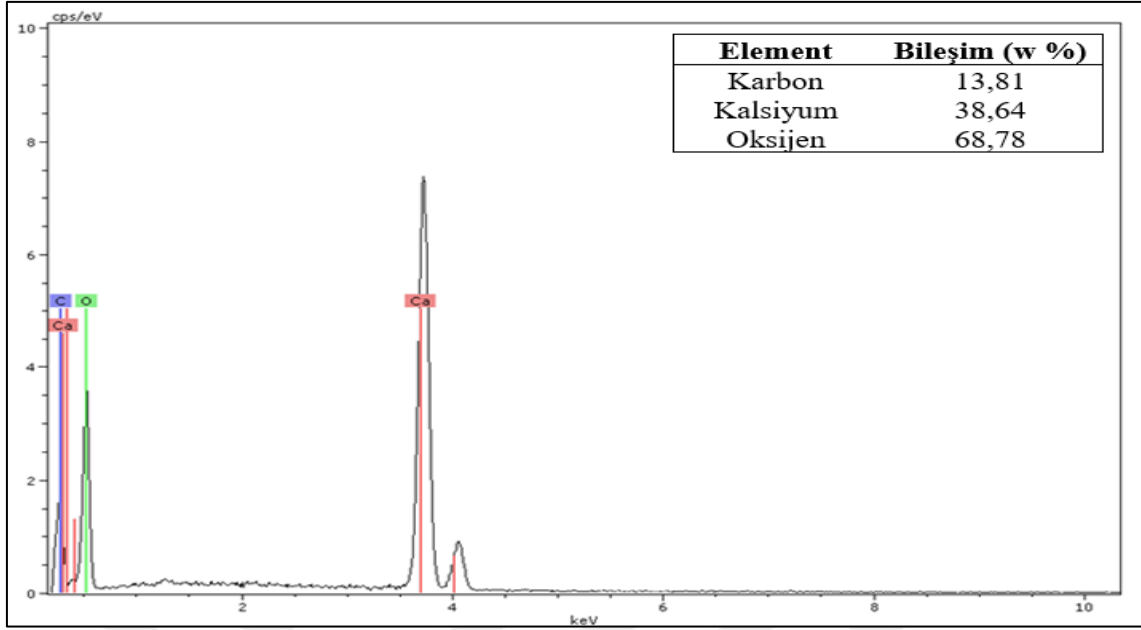
**Şekil 4.2** a) Yumurta Kabuğu 100 µm SEM görüntüsü b) Yumurta Kabuğu 20 µm SEM görüntüsü c) Yumurta Kabuğu 10 µm SEM görüntüsü.

Tavuk tüyü piroliz ürünü çar ve yumurta kabuğunun EDS analizleri Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'te gösterilmiştir. Şekil 4.3'te verilen tavuk tüyü piroliz ürünü çar EDS analizinde, ağırlıkça %48,36 karbon, %19,57 azot, %28,91 oksijen, %0,61 silisyum, %0,32 fosfor, %0,39 sülfür, %0,91 klor ve %0,93 kalsiyum elementinin varlığı tespit edilmiştir. Elde edilen sonuç çarın yapısının büyük oranda karbon içerdiğini ve bunu oksijen ve azotun takip ettiğini göstermiştir.



Şekil 4.3 Çar EDS analizi.

Şekil 4.4'te verilen yumurta kabuğu EDS analizinde ise, ağırlıkça %13,81 karbon, %38,64 kalsiyum ve %68,78 oksijen elementinin varlığı tespit edilmiştir. Elde edilen sonuç yumurta kabuğunun ana bileşenlerinden olan kalsiyum karbonat varlığının göstergesidir. Yumurta kabuğu %94 oranında  $\text{CaCO}_3$ , %1  $\text{MgCO}_3$ , %1  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  ve %4 oranında proteinlerden oluştuğundan EDS analizi sonucu yüksek oranda kalsiyum ve oksijen içermesi beklenen bir durumdur. Çalışmada kullanılan yumurta kabukları zarından ayrılmamıştır. Birlikte öğütülerek kullanılmıştır. Yumurta kabuğu membranı iki zardan oluşur. Yumurta akıyla temas eden zar %16 N, %2 sakkarit ve %1,4 oranında yağ içermektedir (Erdem vd. 2018). Yumurta kabuğunun içerisinde kabuğa göre zarın oranı çok daha az olduğundan EDS sonuçlarında zar bileşiminde bulunan maddelerin katkısı (özellikle N) gözlenememiştir.



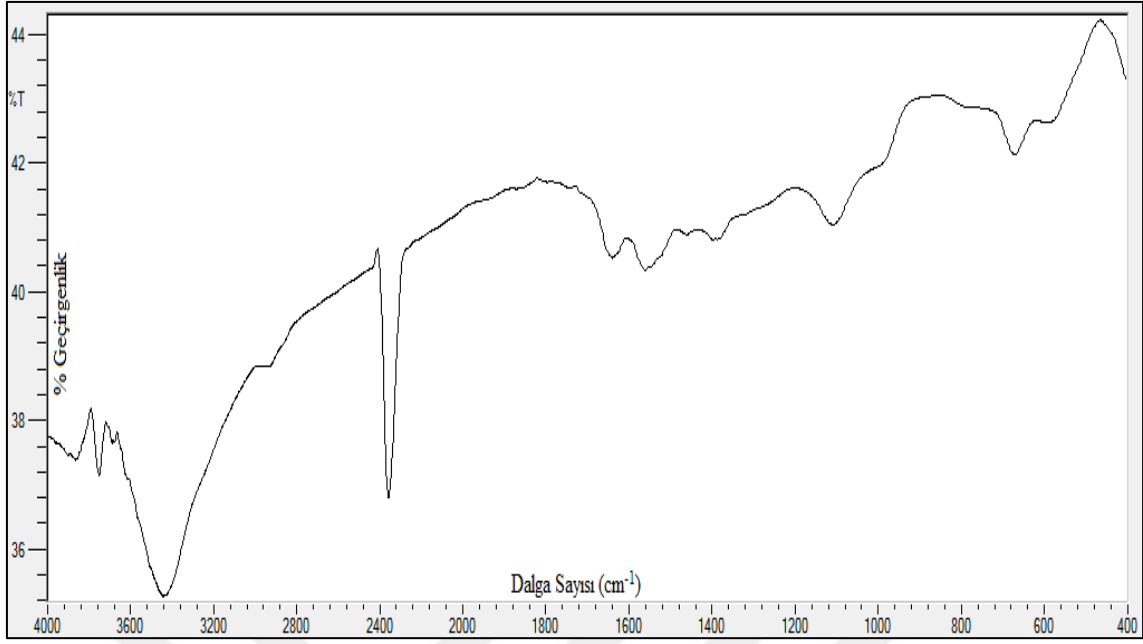
Şekil 4.4 Yumurta Kabuğu EDS analizi.

#### 4.1.2 Tavuk Tüyü Piroliz Ürünü Çar ve Yumurta Kabuğunun FT-IR Analizi

Tavuk tüyü piroliz ürünü çarın fonksiyonel gruplarını belirlemek için spektroskopik saflıktaki KBr ile spektrumu alınmıştır. Şekil 4.5'te verilen tavuk tüyü çarının FT-IR spektrumunda  $3650-3000\text{ cm}^{-1}$ 'deki geniş bant fenolik -OH pikine aittir.  $2880\text{ cm}^{-1}$ 'deki çok zayıf pik alifatik C-H pikleridir.  $1640\text{ cm}^{-1}$ 'de çok zayıf C=C alken piki görülmektedir.

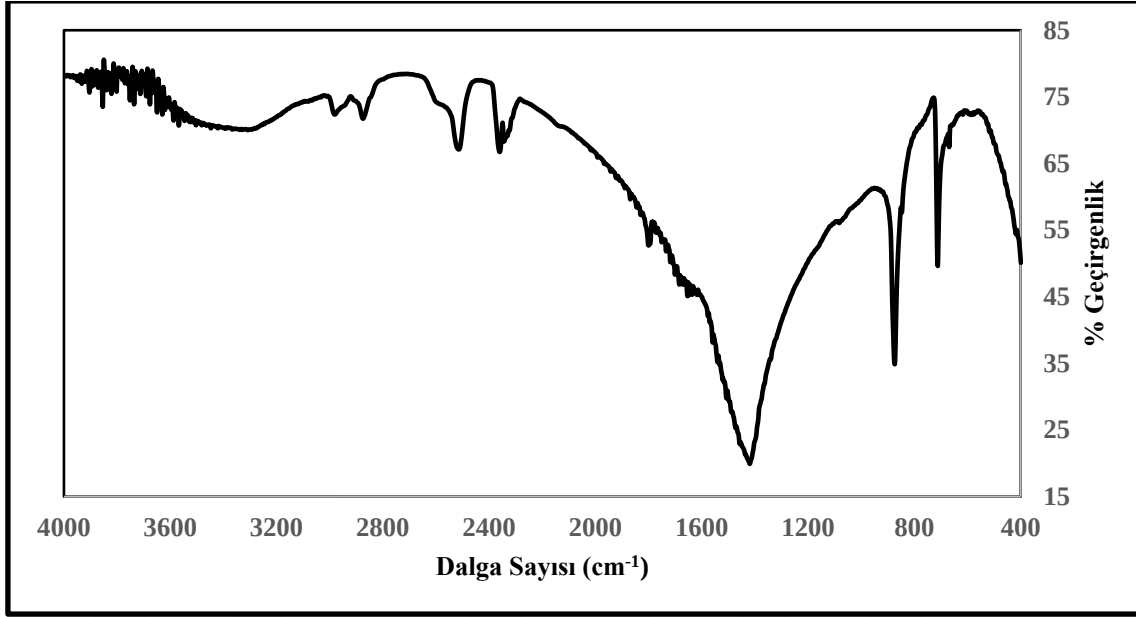
Şekil 4.5'te verilen tavuk tüyünden elde edilen çara ait FT-IR spektrumu biyoçar örneğinin spektrumu ile karşılaştırıldığında oldukça benzer olduğu tespit edilmiştir (Shaaban vd. 2013).

Çalışmada tavuk tüyünün pirolizi  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de yapılmıştır. Şekil 4.5'te verilen çarın FT-IR spektrumunda fenolik -OH ve C=C'ye ait pikler haricinde parmak izi bölgesinde çok düşük şiddette pikler görülmektedir. Piroliz sıcaklığı arttırıldığında genel olarak bu piklerin şiddetinin daha da azalması beklenen bir sonuçtur (Wang vd. 2009, Shaaban vd. 2013.)



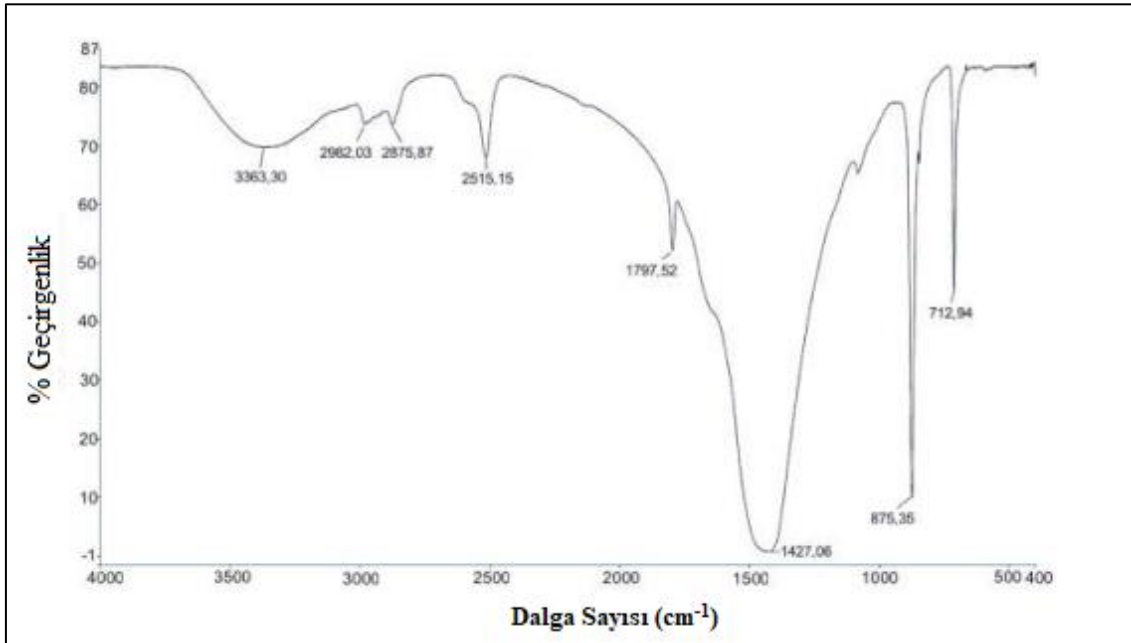
Şekil 4.5 Çar FT-IR spektrumu.

Yumurta kabuğu tozunun fonksiyonel gruplarını belirlemek için spektroskopik saflıkta KBr ile alınan FT-IR spektrumu Şekil 4.6’da verilmiştir. Spektrumda yumurta kabuğunun ana bileşeni  $\text{CaCO}_3$ ’a ait pikler yer almaktadır. Spektrumda 3600-3000  $\text{cm}^{-1}$ ’deki geniş ancak şiddeti düşük bant O-H gerilme pikidir. Spektrumda 1415  $\text{cm}^{-1}$ ’de görülen şiddetli bant karbonatın C-O grubuna ait asimetrik gerilme pikidir. 873  $\text{cm}^{-1}$  ve 711  $\text{cm}^{-1}$ ’deki pikler karbonata ait düzlem dışı eğilme ve düzlem içi eğilme titreşimlerine aittir. 2978, 2873, 2511 ve 1795  $\text{cm}^{-1}$ ’deki piklerin ise yaklaşık olarak %60 oranında protein (kolajen, glukozamin, kondroitin, hiyaluronik asit vd.) içeren yumurta kabuğu zarından kaynaklandığı düşünülmektedir (Mittal vd. 2016).



Şekil 4.6 Yumurta Kabuğu FT-IR spektrumu.

Erdem vd. (2018), çalışmasında kullandıkları yumurta kabuğu tozuna ait spektrum Şekil 4.7’de verilmiştir. Şekil 4.6 ve 4.7 karşılaştırıldığında hemen hemen tamamen örtüştüğü tespit edilmiştir.



Şekil 4.7 Yumurta Kabuğu FT-IR spektrumu (Erdem vd. 2018).

#### 4.1.3 Tavuk Tüyü Çarı ve Yumurta Kabuğunun BET Analizi

Tavuk tüyü çarı ve yumurta kabuğunun -196 °C’de N<sub>2</sub> ile yapılan BET analizi ile yüzey alanı ve gözenek boyutu incelenmiştir. Çizelge 4.1’de yüzey alanı ve gözeneklilik verileri verilmiştir.

**Çizelge 4.1** Tavuk tüyü çarı ve yumurta kabuğunun yüzey alanı ve gözeneklilik verileri.

| <b>Analiz</b>                                             | <b>Tavuk<br/>Tüyü Çarı</b> | <b>Yumurta<br/>Kabuğu</b> |
|-----------------------------------------------------------|----------------------------|---------------------------|
| BET Yüzey Alanı (m <sup>2</sup> /g)                       | 1,39                       | 0,46                      |
| Adsorpsiyon Ortalama Gözenek Genişliği (4V/A-BET)<br>(nm) | 16,6                       | 56,3                      |

Çizelge 4.1’de görüldüğü gibi yumurta kabuğunun gözenek genişliği tavuk tüyü çarına oranla 3,4 kat daha büyüktür. Yumurta kabuğunun gözenek genişliğinin daha büyük olmasının ağır metal adsorpsiyonunu kolaylaştıracağı düşünülmektedir. Tavuk tüyü çarı ve yumurta kabuğunun ortalama gözenek genişliği sırasıyla 16,6 ve 56,3 nm olarak bulunmuş olup çar gözenek genişliği 2-50 nm limitleri arasında kaldığı için mezo gözeneklerden oluştuğu yumurta kabuğunun ise 50 nm’den büyük olduğu için makro gözeneklerden oluştuğu anlaşılmaktadır. BET yüzey alanı sonuçlarına göre ise tavuk tüyü çarının yüzey alanının yumurta kabuğuna oranla 3 kat daha büyük olduğu tespit edilmiştir. Yumurta kabuğunun yüzey alanı literatürdeki verilerle de uyum içindedir (Fırat 2007).

#### 4.2 Adsorpsiyon Deneyi Çalışmaları

##### 4.2.1 Tavuk Tüyü Piroliz Ürünü Çarın Ağır Metal Adsorpsiyon Çalışmaları

Sulu çözeltilerden Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> ve Ni<sup>2+</sup> ağır metal iyonlarının giderimi için pH=4,2’de tavuk tüyünün piroliziyle elde edilen çar ile yapılan adsorpsiyon deneylerine başlamadan önce doğal pH değeri 1,89 olan 5,00 mg/L konsantrasyona sahip ağır metal çözeltisinin pH değeri 4,2’ye 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.  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  ve  $\text{Ni}^{2+}$  ağır metal iyonlarının başlangıç konsantrasyonları sırasıyla 5,00, 5,00, 5,00, 4,60 ve 5,00 mg/L olarak tespit edildi.

Tavuk tüyünün piroliziyle elde edilen çarın adsorban olarak kullanılması ile sulu çözeltiden  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  ve  $\text{Ni}^{2+}$  iyonlarının adsorpsiyonu çalışmasında pH=4,2, adsorban miktarı 2 g/L, sıcaklık 22 °C ve karıştırma hızı 300 rpm olarak seçilmiştir. Belirlenen bu koşullarda adsorpsiyon deneyleri 5, 15, 30 ve 60 dakika boyunca gerçekleştirilmiş olup bu sürelerin sonunda ağır metal iyonlarının başlangıç konsantrasyonunda herhangi bir düşüş gözlemlenememiştir.

#### **4.2.2 Kimyasal Aktivasyon Sonrasındaki Çarın Ağır Metal Adsorpsiyon Çalışmaları**

Literatürde çarın gözenek sayısını çoğaltıp gözenek yarıçaplarını genişleterek adsorpsiyon kapasitesini arttırmak için çok çeşitli kimyasallar kullanılmaktadır (Illingworth vd. 2022). Kimyasal aktivasyon ajanları arasında fosforik asit, daha yüksek toplam gözenek hacmi ve çapları ile sonuçlanan mezo gözeneklerin mükemmel sentezi nedeniyle daha çok tercih edilmektedir (Yahya vd. 2015). Bu tez çalışmasında tavuk tüyünün pirolizi ile elde edilen çarın aktivasyonu için fosforik asit kullanılmıştır. Fosforik asit yardımıyla kimyasal olarak aktivasyon uygulaması yapılan çarın kullanıldığı adsorpsiyon deneyleri 3 farklı pH değerinde (pH=1,6, pH=4,0 ve pH=5,0) yapılmıştır. Adsorpsiyon deneylerinden önce 5,00 mg/L konsantrasyonuna sahip doğal pH'ı 1,6 olan  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  ve  $\text{Mn}^{2+}$  ağır metal iyonlarını içeren çözelti 0,2 µm'lik CA filtreden geçirilip filtreleme etkisiyle konsantrasyonun düşüp düşmediği ICP MS cihazı yardımıyla kontrol edildi. Aynı işlemler pH=4,0 ve pH=5,0'e ayarlanmış çözeltilere de uygulanarak artan pH etkisiyle metal hidroksil bileşiği oluşumuna bağlı konsantrasyon düşüşünü tespit etmek için yapıldı. Bu işlemler sonucunda 3 farklı pH değerindeki ağır metal çözeltilerinin tespit edilen başlangıç konsantrasyonları mg/L cinsinden Çizelge 4.2'de verilmiştir.

**Çizelge 4.2** pH=1,6, pH=4,0 ve pH=5,0 değerlerindeki ağır metal çözeltilerinin tespit edilen başlangıç konsantrasyonları (mg/L).

|        | Cu <sup>2+</sup> | Zn <sup>2+</sup> | Fe <sup>3+</sup> | Cd <sup>2+</sup> | Cr <sup>3+</sup> | Pb <sup>2+</sup> | Al <sup>3+</sup> | As <sup>3+</sup> | Ni <sup>2+</sup> | Mn <sup>2+</sup> |
|--------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| pH=1,6 | 5,00             | 5,00             | 5,00             | 5,00             | 5,00             | 5,00             | 5,00             | 5,00             | 5,00             | 5,00             |
| pH=4,0 | 5,00             | 5,00             | 0,27             | 5,00             | 4,62             | 4,69             | 4,40             | 0,19             | 5,00             | 5,00             |
| pH=5,0 | 4,65             | 4,85             | 0,01             | 4,92             | 2,25             | 2,81             | 2,09             | 0,02             | 4,87             | 4,84             |

Sulu çözeltiden Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, As<sup>3+</sup>, Ni<sup>2+</sup> ve Mn<sup>2+</sup> iyonlarının adsorpsiyonu çalışmasında, kütlece 1:1 ve 2:1 oranlarında fosforik asitle aktifleştirilmiş çar, adsorban olarak kullanılmıştır. Adsorpsiyon deneyleri 22 °C sıcaklık, 300 rpm karıştırma hızı, 2 g/L adsorban miktarı, pH=1,6, pH=4,0 ve pH=5,0 olmak üzere 3 farklı pH değerlerinde ve Çizelge 4.2’de verilen başlangıç konsantrasyonlarında gerçekleştirilmiştir. Belirlenen koşullarda adsorpsiyon deneyleri 30, 60 ve 120 dakika sürelerinde 1:1 ve 2:1 oranlarında hazırlanmış adsorbanlarla gerçekleştirilmiş olup bu sürelerin sonunda ağır metal iyonlarının başlangıç konsantrasyonunda herhangi bir düşüş gözlemlenememiştir. Bu nedenle adsorpsiyon çalışmalarında ağır metaller yerine literatürde yer alan diğer alternatifler arasında yer alan ve doğal yaşam için tehlike oluşturan metilen mavisi boyar maddesi adsorbat olarak kullanılmıştır.

#### 4.2.3 Fosforik Asitle Aktifleştirilmiş Çarın Metilen Mavisi Adsorpsiyon Çalışmaları

Dünyada senede yaklaşık 700 bin tondan fazla organik boya üretilmekte olup üretilen boyaların yaklaşık %20'sinin endüstriyel atık sulara boşaltıldığı varsayılmaktadır (Demirbas 2009). Bununla birlikte boyaların kararlı kimyasal yapıları, doğal olarak bozunmalarını oldukça zorlaştırmaktadır (Islam vd. 2017). Tekstil vb. sektörlerin atığı olan metilen mavisi toz kristallerinden oluşmuş koyu renkli ve katyonik özellikte bir boyadır. Aktif karbondaki adsorpsiyon performansının yüksek olması nedeniyle metilen mavisi adsorpsiyon çalışmalarında sıklıkla tercih edilmektedir (Oğuz Erdoğan 2010). Bu sebeple ağır metal adsorpsiyonunda düşük performans gösteren fosforik asitle aktifleştirilmiş çarı adsorban olarak kullandığımız çalışmalarda adsorbat olarak metilen mavisi tercih edilmiştir.

Sulu çözeltilerden metilen mavisi adsorpsiyonu çalışmasında, kütlece 1:1 ve 2:1 oranlarında fosforik asitle aktifleştirilmiş çar adsorban olarak kullanılmıştır. Adsorpsiyon deneyleri 22 °C sıcaklık, 300 rpm karıştırma hızı, 2 g/L adsorban miktarı ve 20 mg/L başlangıç konsantrasyonunda gerçekleştirilmiştir. Belirlenen koşullarda adsorpsiyon deneyleri 6 sa ve 24 sa sürelerinde 1:1 ve 2:1 oranlarında hazırlanmış adsorbanlarla gerçekleştirilmiş olup konsantrasyon ölçümleri metilen mavisinin maksimum adsorpsiyon dalga boyu olan  $\lambda_{max} = 664$  nm dalga boyunda UV-Visible spektrofotometre cihazı ile yapılmıştır. Ancak bu sürelerin sonunda metilen mavisinin 20 mg/L olan başlangıç konsantrasyonunda herhangi bir düşüş gözlemlenememiştir.

#### **4.2.4 Yumurta Kabuğu Kullanarak pH 2,8’de Sulu Çözeltilerden Ağır Metal Adsorpsiyon Çalışmaları**

Tavuk tüyünden piroliz işlemi ile elde edilen çarla ilgili adsorpsiyon deneylerinden olumlu sonuçlar elde edilemediğinden, tavuğun bir başka önemli atık malzemesi olan yumurta kabuklarının sulu çözeltilerden ağır metallerin adsorpsiyonunda kullanımı çalışılmıştır. Adsorpsiyon deneylerinden önce doğal pH değeri 1,6 olan 5,00 mg/L konsantrasyonuna sahip  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  ve  $\text{Mn}^{2+}$  ağır metal iyonu çözeltisinin pH değeri NaOH ve  $\text{HNO}_3$  yardımı ile 2,8’e ayarlanmıştır. pH değerinin 2,8’e ayarlanmasının sebebi olarak literatürde belirtildiği üzere daha düşük pH’teki ortamda yumurta kabuğu ve zarının yapısında bulunan anyonik grupların protonlanması ve itme kuvveti nedeniyle metal iyonlarının adsorpsiyon performansının düşmesi gösterilebilir (Nakano vd. 2003). Ağır metal çözeltisinin pH değeri 2,8’e ayarlandıktan sonra çözeltideki ağır metal konsantrasyonunun artan pH etkisiyle metal hidroksil bileşiği oluşumuna bağlı olarak düşüş miktarlarını ve gerçek başlangıç konsantrasyonlarını tespit etmek için çözelti 0,2  $\mu\text{m}$ ’lik CA filtreden geçirilip ICP MS cihazında analiz edildi. Bu işlem sonunda  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  ve  $\text{Mn}^{2+}$  ağır metal iyonlarının başlangıç konsantrasyonları sırasıyla 5,00, 5,00, 1,70, 5,00, 5,00, 4,84, 4,87, 1,66, 5,00 ve 5,00 mg/L olarak tespit edildi.

Adsorban olarak yumurta kabuğunun kullanıldığı sulu çözeltilerden  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  ve  $\text{Mn}^{2+}$  iyonlarının adsorpsiyonu çalışmasında, adsorban

miktarı 2 g/L, sıcaklık 22 °C ve karıştırma hızı 300 rpm olan deney koşullarında pH 2,8’de çözeltideki ağır metal iyonlarının konsantrasyonu, % adsorpsiyon verimi ve adsorpsiyon kapasitesi değerleri zamana bağlı olarak Çizelge 4.3 ve Çizelge 4.4’de verilmiştir. Adsorpsiyon işlemi sonucu ulaşılan % adsorpsiyon verimi ve adsorpsiyon kapasitesinin zamana bağlı değişim grafikleri ise sırasıyla Şekil 4.8 ve Şekil 4.9’da verilmiştir.

Yumurta kabuğunun adsorban olarak kullanıldığı deneyde demir, arsenik, mangan, nikel, çinko ve kadmiyum ağır metallerinin başlangıç konsantrasyonlarında pH 2,8’de zamanla bir düşüş gözlemlenmedi.

Alüminyum ağır metalinin 4,87 mg/L olan başlangıç konsantrasyonu ortalama 180 dakikada sıfırlanmış ve %100’lük adsorpsiyon verimine ulaşılmıştır. Yumurta kabuğunun pH 2,8’deki 2 g/L’lik adsorban miktarıyla  $Al^{3+}$  iyonu adsorpsiyon kapasitesi 2,44 mg/g olarak bulunmuştur.

Krom ağır metalinin başlangıç konsantrasyonu 5,00 mg/L iken ortalama 1440 dakikada %99,46’lık adsorpsiyon verimiyle 0,03 mg/L’ye düşmüştür. Yumurta kabuğunun pH 2,8’deki 2 g/L’lik adsorban miktarıyla  $Cr^{3+}$  iyonu adsorpsiyon kapasitesi 2,49 mg/g olarak bulunmuştur.

**Çizelge 4.3** pH 2,8’de yumurta kabuğunun  $Al^{3+}$  ve  $Cr^{3+}$  adsorpsiyon sonuçları.

| <b>t</b><br><b>(dk)</b> | <b>Alüminyum</b> |             |              | <b>Krom</b> |             |              |
|-------------------------|------------------|-------------|--------------|-------------|-------------|--------------|
|                         | <b>mg/L</b>      | <b>mg/g</b> | <b>%Ads.</b> | <b>mg/L</b> | <b>mg/g</b> | <b>%Ads.</b> |
| <b>0</b>                | 4,87             | 0,00        | 000,00       | 5,00        | 0,00        | 00,00        |
| <b>30</b>               | 2,22             | 1,33        | 054,52       | 3,54        | 0,73        | 29,28        |
| <b>60</b>               | 0,99             | 1,94        | 079,70       | 2,18        | 1,41        | 56,46        |
| <b>180</b>              | 0,00             | 2,44        | 100,00       | 0,70        | 2,15        | 86,01        |
| <b>360</b>              | 0,00             | 2,44        | 100,00       | 0,28        | 2,36        | 94,46        |
| <b>1440</b>             | 0,00             | 2,44        | 100,00       | 0,03        | 2,49        | 99,46        |

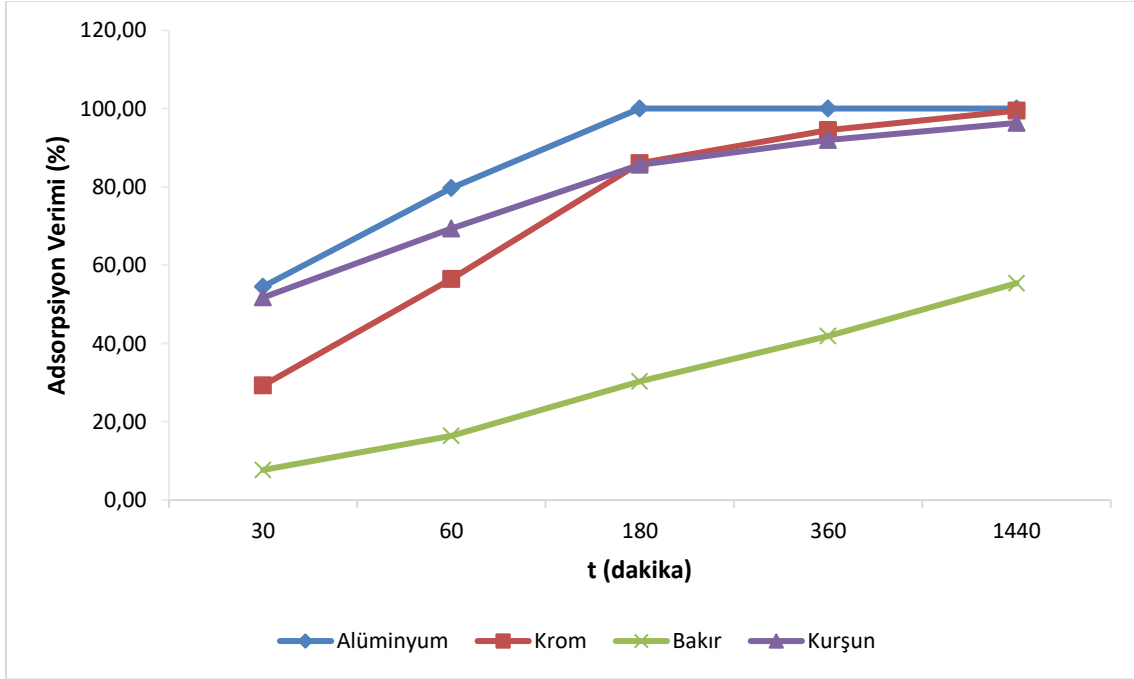
Bakır ağır metalinin başlangıç konsantrasyonu 5,00 mg/L iken ortalama 1440 dakikada %55,38'lik adsorpsiyon verimiyle 2,23 mg/L'ye düşmüştür. Yumurta kabuğunun pH 2,8'deki 2 g/L'lik adsorban miktarıyla  $\text{Cu}^{2+}$  iyonu adsorpsiyon kapasitesi 1,38 mg/g olarak bulunmuştur.

Kurşun ağır metalinin başlangıç konsantrasyonu 5,00 mg/L iken ortalama 1440 dakikada %96,33'lük adsorpsiyon verimiyle 0,18 mg/L'ye düşmüştür. Yumurta kabuğunun pH 2,8'deki 2 g/L'lik adsorban miktarıyla  $\text{Pb}^{2+}$  iyonu adsorpsiyon kapasitesi 2,41 mg/g olarak bulunmuştur.

**Çizelge 4.4** pH 2,8'de yumurta kabuğunun  $\text{Cu}^{2+}$  ve  $\text{Pb}^{2+}$  adsorpsiyon sonuçları.

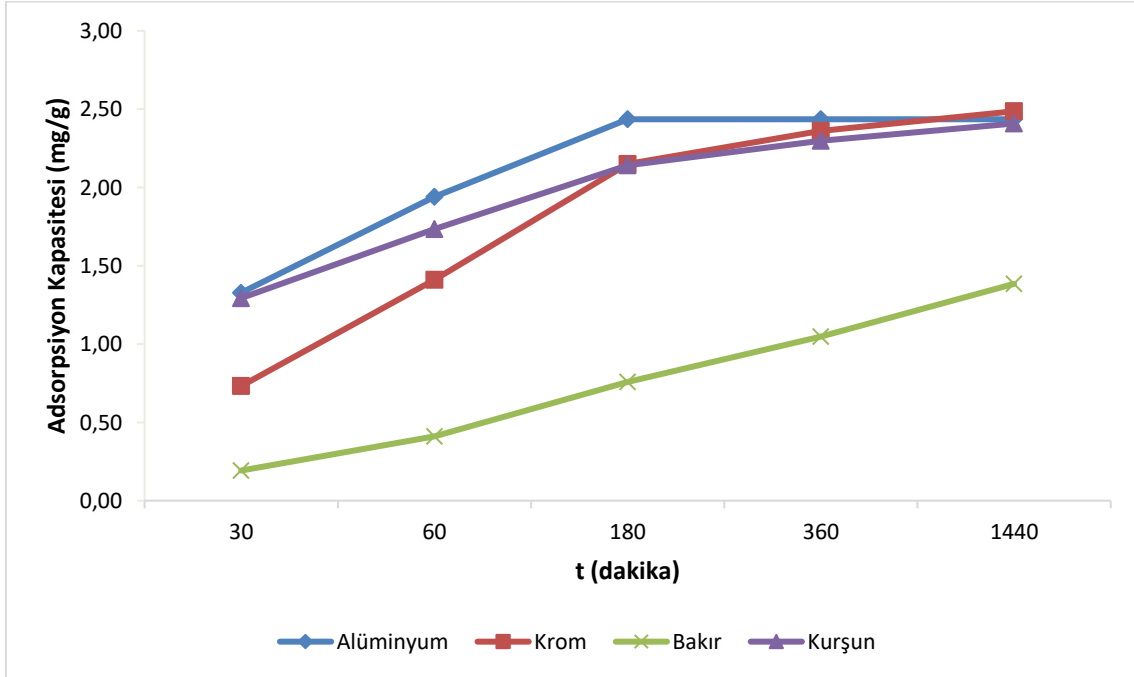
| <b>t</b><br><b>(dk)</b> | <b>Bakır</b> |             |              | <b>Kurşun</b> |             |              |
|-------------------------|--------------|-------------|--------------|---------------|-------------|--------------|
|                         | <b>mg/L</b>  | <b>mg/g</b> | <b>%Ads.</b> | <b>mg/L</b>   | <b>mg/g</b> | <b>%Ads.</b> |
| <b>0</b>                | 5,00         | 0,00        | 00,00        | 5,00          | 0,00        | 00,00        |
| <b>30</b>               | 4,62         | 0,19        | 07,70        | 2,41          | 1,29        | 51,73        |
| <b>60</b>               | 4,18         | 0,41        | 16,42        | 1,53          | 1,73        | 69,34        |
| <b>180</b>              | 3,49         | 0,76        | 30,30        | 0,72          | 2,14        | 85,65        |
| <b>360</b>              | 2,91         | 1,05        | 41,88        | 0,40          | 2,30        | 91,94        |
| <b>1440</b>             | 2,23         | 1,38        | 55,38        | 0,18          | 2,41        | 96,33        |

Şekil 4.8'de pH 2,8'de yumurta kabuğu kullanılarak sulu çözeltilerden ağır metal adsorpsiyonu deneylerinde  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  ve  $\text{Pb}^{2+}$  ağır metal iyonlarının zamana bağlı adsorpsiyon verimi değişimi verilmiştir.



Şekil 4.8 Yumurta kabuğunun pH 2,8’de ağır metal % adsorpsiyon verimi.

Şekil 4.9’da pH 2,8’de yumurta kabuğu kullanılarak sulu çözeltilerden ağır metal adsorpsiyonu deneylerinde  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$  ve  $Pb^{2+}$  ağır metal iyonlarının zamana bağlı adsorpsiyon kapasitesi değişimi verilmiştir.



Şekil 4.9 Yumurta kabuğunun pH 2,8’de ağır metal adsorpsiyon kapasitesi.

#### 4.2.5 Yumurta Kabuğu Kullanarak pH 4,8’de Sulu Çözeltilerden Ağır Metal Adsorpsiyon Çalışmaları

Adsorpsiyon deneylerinden önce doğal pH değeri 1,6 olan 5,00 mg/L konsantrasyonuna sahip  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  ve  $\text{Mn}^{2+}$  ağır metal iyonu çözeltisinin pH değeri 4,8’e ayarlandı. Bu işlemten sonra çözeltideki ağır metal konsantrasyonunun artan pH etkisiyle metal hidroksil iyonu oluşumuna bağlı olarak düşüş miktarlarını ve gerçek başlangıç konsantrasyonlarını tespit etmek için çözelti 0,2 µm’lik CA filtreden geçirilip ICP MS cihazında analiz edildi. ICP-MS’den elde edilen sonuçlara göre  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  ve  $\text{Mn}^{2+}$  ağır metal iyonlarının başlangıç konsantrasyonları sırasıyla 4,65, 5,00, 0,01, 4,93, 3,17, 2,88, 2,14, 0,02, 5,00 ve 5,00 mg/L olarak tespit edildi.

Adsorban olarak yumurta kabuğunun kullanılması ile sulu çözeltiden  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  ve  $\text{Mn}^{2+}$  iyonlarının adsorpsiyonu çalışmasında, adsorban miktarı 2 g/L, sıcaklık 22 °C ve karıştırma hızı 300 rpm olan deney koşullarında pH 4,8’de çözeltideki ağır metal iyonlarının konsantrasyonu, % adsorpsiyon verimi ve adsorpsiyon kapasitesi değerleri zamana bağlı olarak Çizelge 4.5 ve Çizelge 4.6’da verilmiştir. Adsorpsiyon işlemi sonucu ulaşılan % adsorpsiyon verimi ve adsorpsiyon kapasitesinin zamana bağlı değişim grafikleri ise sırasıyla Şekil 4.10 ve Şekil 4.11’de verilmiştir.

Yumurta kabuğunun adsorban olarak kullanıldığı deneyde demir, arsenik, mangan, nikel, çinko ve kadmiyum ağır metallerinin başlangıç konsantrasyonlarında pH 4,8’de zamanla bir düşüş gözlemlenmedi. Bu nedenle ilgili veriler Çizelge 4.5 ve Çizelge 4.6’da yer almamıştır.

Alüminyum ağır metalinin 2,14 mg/L olan başlangıç konsantrasyonu ortalama 30 dakikada sıfırlanmış ve %100’lük adsorpsiyon verimine ulaşılmıştır. Yumurta kabuğunun pH 4,8’deki 2 g/L’lik adsorban miktarıyla  $\text{Al}^{3+}$  iyonu adsorpsiyon kapasitesi 1,07 mg/g olarak bulunmuştur.

Krom ağır metalinin başlangıç konsantrasyonu 3,17 mg/L iken ortalama 1440 dakikada %99,67'lik adsorpsiyon verimiyle 0,01 mg/L'ye düşmüştür. Yumurta kabuğunun pH 4,8'deki 2 g/L'lik adsorban miktarıyla  $\text{Cr}^{3+}$  iyonu adsorpsiyon kapasitesi 1,59 mg/g olarak bulunmuştur.

**Çizelge 4.5** pH 4,8'de yumurta kabuğunun  $\text{Al}^{3+}$  ve  $\text{Cr}^{3+}$  adsorpsiyon sonuçları.

| <b>t</b><br><b>(dk)</b> | <b>Alüminyum</b> |             |              | <b>Krom</b> |             |              |
|-------------------------|------------------|-------------|--------------|-------------|-------------|--------------|
|                         | <b>mg/L</b>      | <b>mg/g</b> | <b>%Ads.</b> | <b>mg/L</b> | <b>mg/g</b> | <b>%Ads.</b> |
| <b>0</b>                | 2,14             | 0,00        | 000,00       | 3,17        | 0,00        | 00,00        |
| <b>30</b>               | 0,28             | 0,93        | 087,13       | 0,99        | 1,09        | 68,85        |
| <b>60</b>               | 0,00             | 1,07        | 100,00       | 0,29        | 1,44        | 91,00        |
| <b>180</b>              | 0,00             | 1,07        | 100,00       | 0,04        | 1,56        | 98,68        |
| <b>360</b>              | 0,00             | 1,07        | 100,00       | 0,01        | 1,58        | 99,67        |
| <b>1440</b>             | 0,00             | 1,07        | 100,00       | 0,00        | 1,59        | 99,95        |

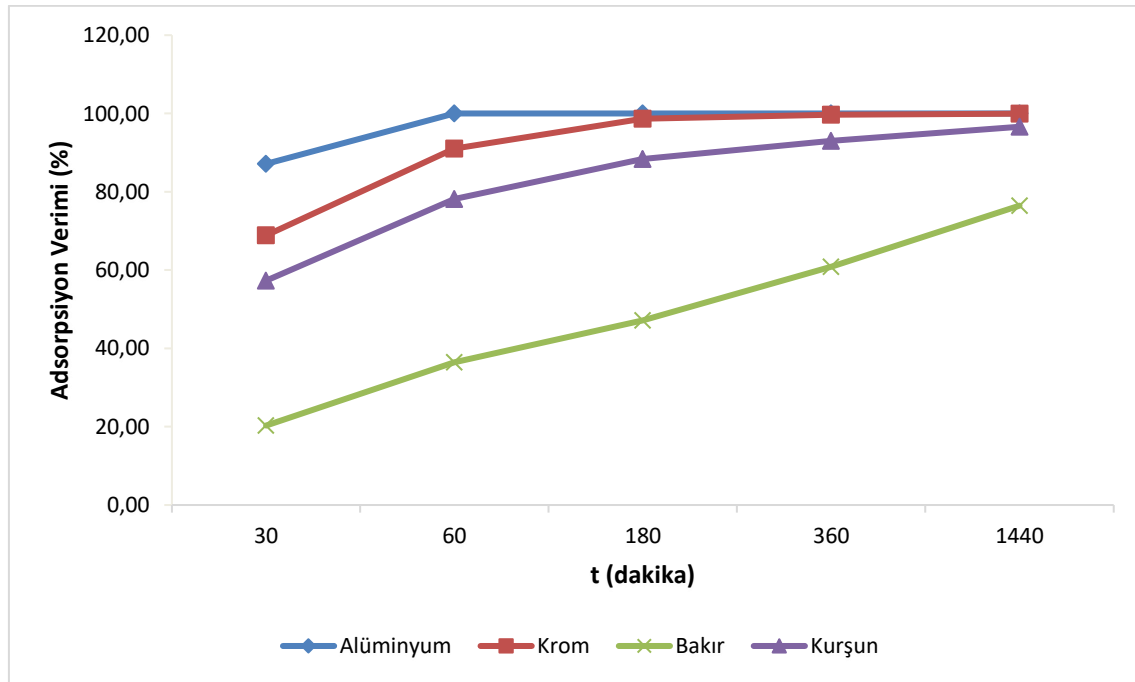
Bakır ağır metalinin başlangıç konsantrasyonu 4,65 mg/L iken ortalama 1440 dakikada %76,46'lık adsorpsiyon verimiyle 1,10 mg/L'ye düşmüştür. Yumurta kabuğunun pH 4,8'deki 2 g/L'lik adsorban miktarıyla  $\text{Cu}^{2+}$  iyonu adsorpsiyon kapasitesi 1,78 mg/g olarak bulunmuştur.

Kurşun ağır metalinin başlangıç konsantrasyonu 2,88 mg/L iken ortalama 1440 dakikada %96,61'lik adsorpsiyon verimiyle 0,10 mg/L'ye düşmüştür. Yumurta kabuğunun pH 4,8'deki 2 g/L'lik adsorban miktarıyla  $\text{Pb}^{2+}$  iyonu adsorpsiyon kapasitesi 1,39 mg/g olarak bulunmuştur.

**Çizelge 4.6** pH 4,8’de yumurta kabuğunun  $\text{Cu}^{2+}$  ve  $\text{Pb}^{2+}$  adsorpsiyon sonuçları.

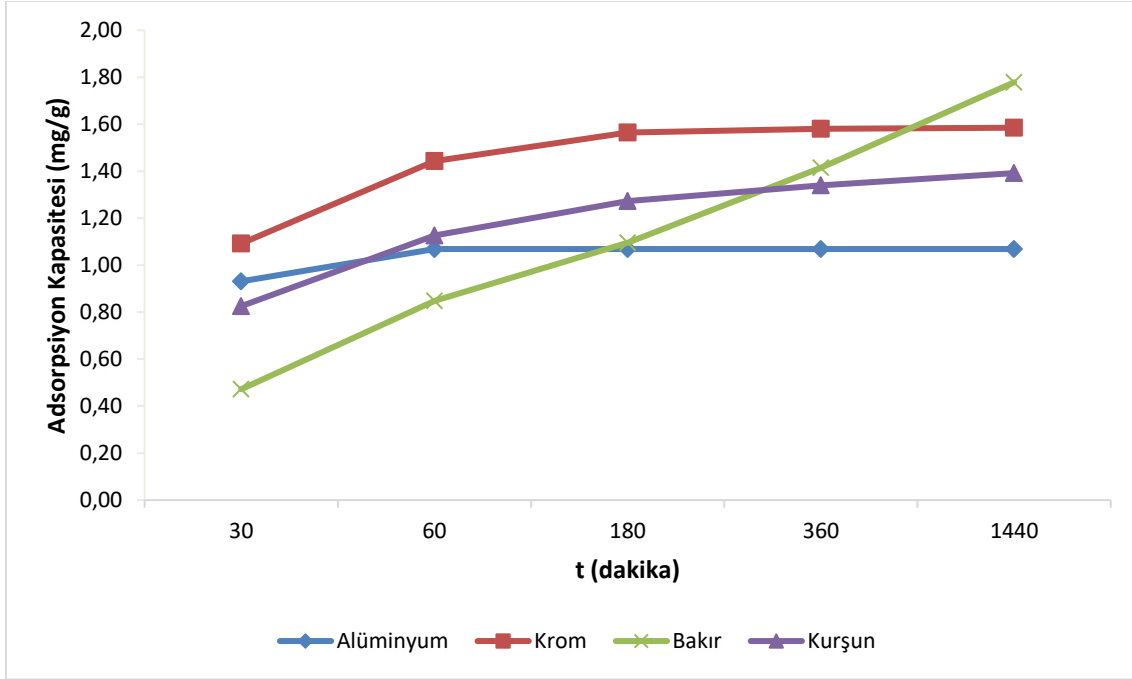
| t<br>(dk) | Bakır |      |       | Kurşun |      |       |
|-----------|-------|------|-------|--------|------|-------|
|           | mg/L  | mg/g | %Ads. | mg/L   | mg/g | %Ads. |
| 0         | 4,65  | 0,00 | 00,00 | 2,88   | 0,00 | 00,00 |
| 30        | 3,71  | 0,47 | 20,29 | 1,23   | 0,83 | 57,30 |
| 60        | 2,96  | 0,85 | 36,48 | 0,63   | 1,13 | 78,14 |
| 180       | 2,46  | 1,10 | 47,12 | 0,34   | 1,27 | 88,34 |
| 360       | 1,82  | 1,42 | 60,83 | 0,20   | 1,34 | 92,99 |
| 1440      | 1,10  | 1,78 | 76,46 | 0,10   | 1,39 | 96,61 |

Şekil 4.10’da pH 4,8’de yumurta kabuğu kullanılarak sulu çözeltilerden ağır metal adsorpsiyonu deneylerinde  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  ve  $\text{Pb}^{2+}$  ağır metal iyonlarının zamana bağlı adsorpsiyon verimi değişimi verilmiştir.



**Şekil 4.10** Yumurta kabuğunun pH 4,8’de ağır metal % adsorpsiyon verimi.

Şekil 4.11’de pH 4,8’de yumurta kabuğu kullanılarak sulu çözeltilerden ağır metal adsorpsiyonu deneylerinde  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  ve  $\text{Pb}^{2+}$  ağır metal iyonlarının zamana bağlı adsorpsiyon kapasitesi değişimi verilmiştir.



Şekil 4.11 Yumurta kabuğunun pH 4,8’de ağır metal adsorpsiyon kapasitesi.

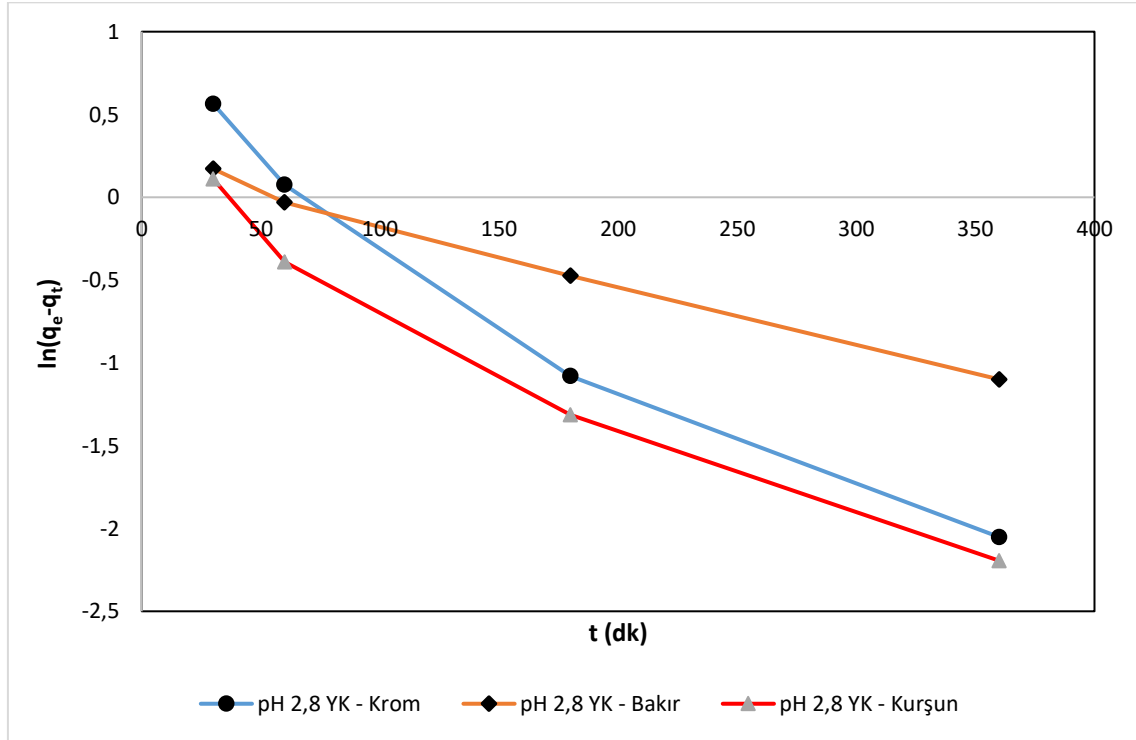
#### 4.3 Kinetik Modelleme

Adsorpsiyon kinetiğinde 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.

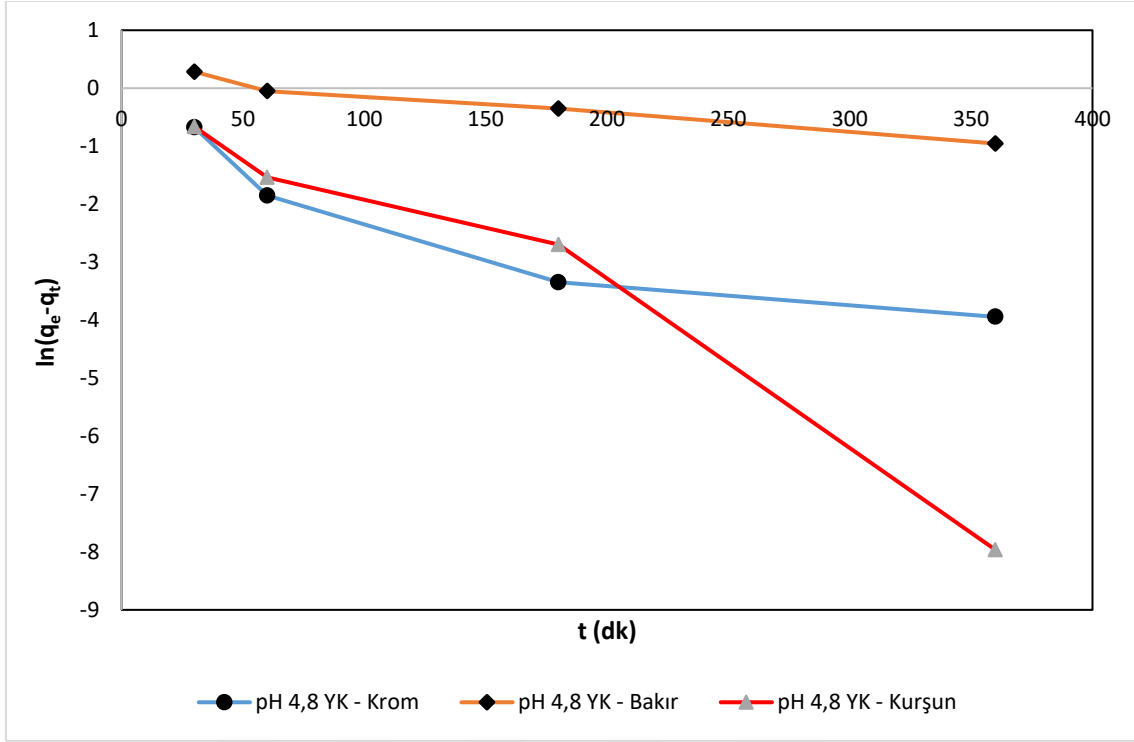
Yumurta kabuklarının adsorban olarak kullanılmasıyla  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$  ve  $Pb^{2+}$  ağır metal iyonlarının adsorpsiyonu gerçekleşmiş olup en iyi adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 2,44, 2,49, 1,78 ve 2,41 mg/g olarak bulunmuştur. Yapılan deneylerde seçilen başlangıç konsantrasyonunun düşük kalması nedeniyle  $Al^{3+}$  ağır metal iyonunun adsorpsiyonunun hemen gerçekleşmesinden dolayı kinetik modelde sadece  $Cr^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$  ve  $Pb^{2+}$  ağır metal iyonları incelenmiştir.

#### 4.3.1 Yalancı Birinci Derece Kinetik Model

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 4.12 ve Şekil 4.13'te verilmektedir. Grafiklerin eğim ve kayma değerlerinden hesaplanan hız sabitleri ve teorik adsorpsiyon kapasitesi değerleri ise Çizelge 4.7' de verilmektedir.



Şekil 4.12 pH 2,8 değerinde yumurta kabuğu adsorbanının kullanıldığı deneylerde  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  ve  $\text{Pb}^{2+}$  iyonlarıyla elde edilen yalancı birinci derece kinetik model grafiği.



**Şekil 4.13** pH 4,8 değerinde yumurta kabuğu adsorbanının kullanıldığı deneylerde  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  ve  $\text{Pb}^{2+}$  iyonlarıyla elde edilen yalancı birinci derece kinetik model grafiği.

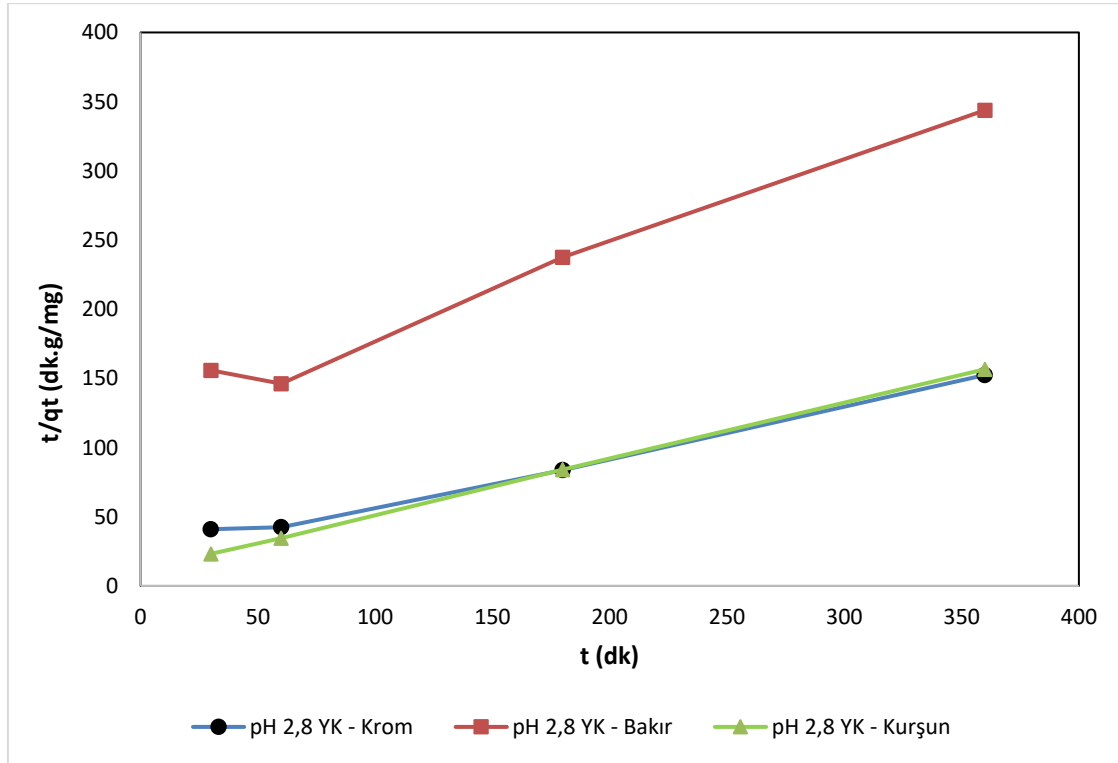
Çizelge 4.7’de yumurta kabuğu üzerinde pH 2,8 ve 4,8 değerlerinde  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  ve  $\text{Pb}^{2+}$  iyonlarının adsorpsiyonunda deneysel veriler yardımıyla elde edilen teorik  $q_e$  değerleri, hız sabiti ( $k_1$ ) ve korelasyon katsayısı ( $R^2$ ) değerleri verilmiştir.

**Çizelge 4.7** Yalancı birinci derece kinetik model için bulunan sabitler.

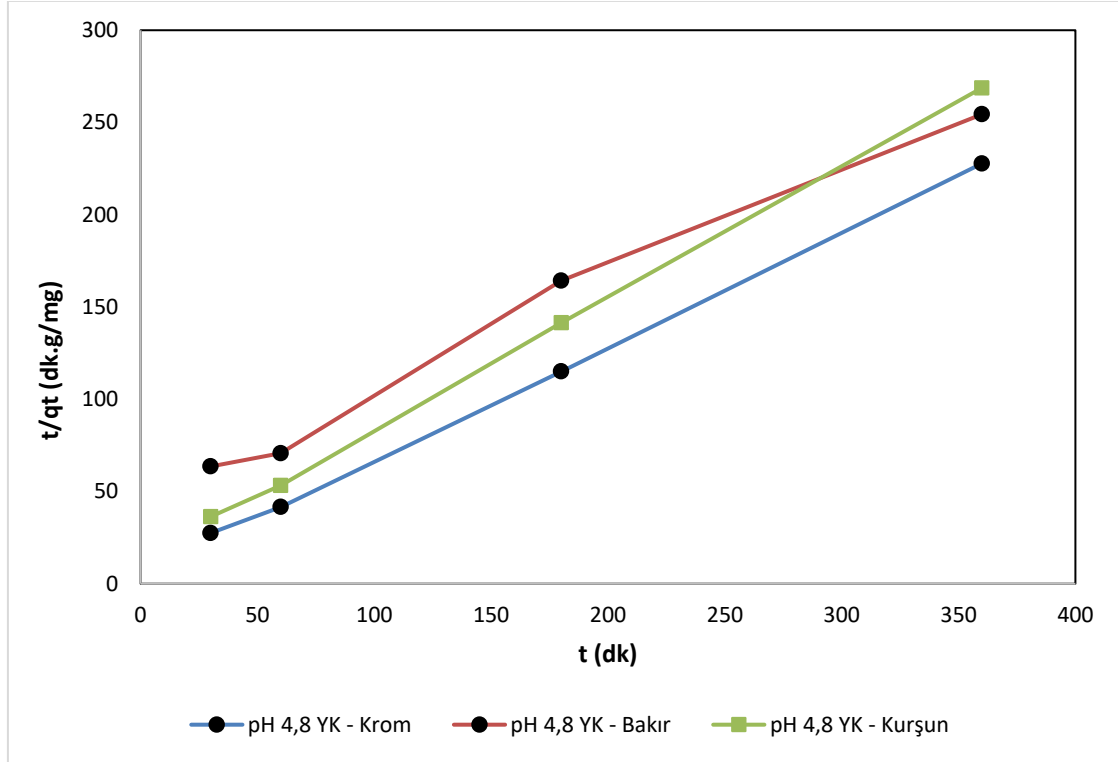
| Ağır Metal       | pH değeri | $R^2$  | $q_e$ (mg/g) | $k_1$ (dk <sup>-1</sup> ) |
|------------------|-----------|--------|--------------|---------------------------|
| $\text{Cr}^{3+}$ | 2,8       | 0,9657 | 1,81         | 0,0077                    |
| $\text{Cu}^{2+}$ | 2,8       | 0,9942 | 1,26         | 0,0037                    |
| $\text{Pb}^{2+}$ | 2,8       | 0,9650 | 1,11         | 0,0067                    |
| $\text{Cr}^{3+}$ | 4,8       | 0,8377 | 0,36         | 0,0090                    |
| $\text{Cu}^{2+}$ | 4,8       | 0,9679 | 1,32         | 0,0035                    |
| $\text{Pb}^{2+}$ | 4,8       | 0,9574 | 1,16         | 0,0214                    |

#### 4.3.2 Yalancı İkinci Derece Kinetik Model

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 4.14 ve Şekil 4.15'te verilmektedir. Grafiklerin eğim ve kayma değerlerinden hesaplanan hız sabitleri ve teorik adsorpsiyon kapasitesi değerleri ise Çizelge 4.8' de verilmektedir.



Şekil 4.14 pH 2,8 değerinde yumurta kabuğu adsorbanının kullanıldığı deneylerde  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  ve  $\text{Pb}^{2+}$  iyonlarıyla elde edilen yalancı ikinci derece kinetik model grafiği.



**Şekil 4.15** pH 4,8 değerinde yumurta kabuğu adsorbanının kullanıldığı deneylerde  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  ve  $\text{Pb}^{2+}$  iyonlarıyla elde edilen yalancı ikinci derece kinetik model grafiği.

Çizelge 4.8’de yumurta kabuğu üzerinde pH 2,8 ve 4,8 değerlerinde  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  ve  $\text{Pb}^{2+}$  iyonlarının adsorpsiyonunda deneysel veriler yardımıyla elde edilen teorik  $q_e$  değerleri, hız sabiti ( $k_2$ ) ve korelasyon katsayısı ( $R^2$ ) değerleri verilmiştir. Yalancı birinci ve ikinci dereceden kinetik modellerin korelasyon katsayısı değerleri karşılaştırıldığında  $R^2$  değerinin 1’ e yakın olmasından dolayı yalancı ikinci dereceden kinetik modelin bu sistem için uygun olabileceği düşünülmektedir.

**Çizelge 4.8** Yalancı ikinci derece kinetik model için bulunan sabitler.

| Ağır Metal       | pH değeri | $R^2$  | $q_e$ (mg/g) | $k_2$ (g/mg.dk) |
|------------------|-----------|--------|--------------|-----------------|
| $\text{Cr}^{3+}$ | 2,8       | 0,9924 | 2,88         | 0,0048          |
| $\text{Cu}^{2+}$ | 2,8       | 0,9840 | 1,65         | 0,0029          |
| $\text{Pb}^{2+}$ | 2,8       | 1,0000 | 2,47         | 0,0153          |
| $\text{Cr}^{3+}$ | 4,8       | 0,9995 | 1,63         | 0,0566          |
| $\text{Cu}^{2+}$ | 4,8       | 0,9889 | 1,67         | 0,0081          |
| $\text{Pb}^{2+}$ | 4,8       | 0,9997 | 1,41         | 0,0385          |

## 5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Yapılan tez çalışmasında tavuk tüyünün piroliziyle elde edilen çar, fosforik asitle aktifleştirilmiş çar ve yumurta kabukları adsorban olarak kullanılmıştır. Bu adsorbanlar kullanılarak sulu çözeltilerden  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $As^{3+}$ ,  $Cd^{2+}$  ve  $Pb^{2+}$  ağır metal iyonlarının ve metilen mavisi boyar maddesinin gideriminde pH ve temas süresinin adsorpsiyon işlemine etkileri belirlenmiştir. Ayrıca adsorban olarak kullanılan tavuk tüyünün piroliziyle elde edilen çar ve yumurta kabuklarının SEM-EDS ve FT-IR analizleri ile karakterizasyon çalışması yapılarak morfolojik ve kimyasal yapıları aydınlatılmıştır.

Tavuk tüyü piroliz ürünü çar ve yumurta kabuğunun karakterizasyonu çalışmasında, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) yardımıyla farklı büyütme oranlarında görüntüleri alınarak mikro yapıları ve yüzeylerde meydana gelen değişim incelenmiştir. Tavuk tüyü piroliz ürünü çar yüzeyinin homojen ve pürüzsüz yapıda olduğu yumurta kabuğunun ise gözenekli yapıda olduğu SEM görüntülerinde gösterilmiştir. Enerji Dağılımı Spektroskopisi (EDS) ile yüzeydeki elementel dağılım incelenmiştir. Tavuk tüyü piroliz ürünü çarın büyük oranda karbondan oluştuğu yumurta kabuğunun ise büyük oranda kalsiyum ve oksijen elementlerinden oluştuğu tespit edilmiştir. Ayrıca FT-IR spektrumları alınarak, yapılarındaki fonksiyonel grupların verdiği pikler yardımıyla kimyasal yapıları aydınlatılmıştır. Yüzey alanı ile gözeneklilik analizleri için Brunauer-Emmett-Teller (BET) tekniği kullanılmıştır. Tavuk tüyü çarı ve yumurta kabuğunun ortalama gözenek genişliği sırasıyla 16,6 ve 56,3 nm olarak bulunmuş olup çar gözenek genişliği 2-50 nm limitleri arasında kaldığı için mezo gözeneklerden oluştuğu yumurta kabuğunun ise 50 nm'den büyük olduğu için makro gözeneklerden oluştuğu anlaşılmıştır. BET yüzey alanı sonuçlarına göre ise tavuk tüyü çarının yüzey alanının yumurta kabuğuna oranla 3 kat daha büyük olduğu tespit edilmiştir.

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

Literatürde tavuk tüyünün yapısında yaklaşık %91 protein (keratin), %1 lipid ve %8 sudan oluştuğu belirtilmiştir (Cesur 2010). Bununla birlikte keratin yapısında karboksil, hidroksil, amino ve tiyol gibi çok sayıda farklı fonksiyonel gruplar bulunmaktadır (Tuna vd. 2015). Yumurta kabuğu ve zarı ise hidroksil ( $-OH$ ), tiyol ( $-SH$ ), karboksil ( $-COOH$ ), amino ( $-NH_2$ ), amit ( $-CONH_2$ ) vb. gibi fonksiyonel gruplar içeren çok yüksek yüzey alanına sahip bir materyaldir (Nakano vd. 2003). Bu fonksiyonel gruplara ağır metallerin bağlanabilmesi için pH önemli bir etkidir. Literatürde keratinin izoelektrik noktasının yani toplam yükün maksimum olduğu noktanın pH 4,9 olduğu verilmiştir (Sezer 2022). Yine literatürdeki hem tavuk tüyü hem de yumurta kabuğuyla yapılan çalışmalar 3 ile 6 arasındaki pH değerinin ağır metal ve boyar maddelerin adsorpsiyonu için uygun bir aralık olduğunu göstermiştir (Aguayo-Villarreal vd. 2011, Mittal vd. 2016, Chakraborty vd. 2020).

Yapılan adsorpsiyon deneyleri 22 °C sıcaklık, 300 rpm karıştırma hızı, 2 g/L adsorban miktarı ve 24 saate kadar olan sürelerde gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarda üç farklı adsorban kullanılmış olup literatürdeki çalışmalar gözetilerek farklı pH değerleri seçilmiştir. Sulu çözeltiden  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $As^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$  ve  $Mn^{2+}$  ağır metal iyonlarının giderilmesinin incelendiği çalışmalarda öncelikle tavuk tüyünün piroliziyle elde edilen çar, daha sonra bu çarın fosforik asitle kimyasal olarak aktifleştirilmesiyle hazırlanan çar adsorban olarak kullanılmıştır. Ağır metal adsorpsiyonu deneylerinden sonra fosforik asitle farklı oranlarda aktifleştirilmiş çar ile metilen mavisi boyar maddesinin adsorpsiyonu üzerine çalışma yapılmıştır. Son olarak yine tavuktan elde edilen önemli bir atık malzeme olan yumurta kabuklarının 10 farklı ağır metal iyonunun adsorpsiyonundaki kullanımı araştırılmıştır. Deneylerde elde edilen sonuçlar aşağıda belirtilmiştir.

Adsorpsiyon deneylerine tavuk tüyünün piroliziyle elde edilen çarın adsorban olarak kullanıldığı pH 4,2 değerine ayarlanmış  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  ve  $Ni^{2+}$  ağır metal iyonlarını içeren sulu çözeltideki metallerin adsorpsiyonunun incelenmesiyle başlanmıştır. Belirlenen bu koşullarda adsorpsiyon deneyleri 5, 15, 30 ve 60 dakika boyunca gerçekleştirilmiş olup bu sürelerin sonunda ağır metal iyonlarının sırasıyla 5,00,

5,00, 5,00, 4,60 ve 5,00 mg/L olan başlangıç konsantrasyonunda herhangi bir düşüş gözlemlenememiştir. Bu sonuçlar göz önünde bulundurularak çarın kimyasal olarak aktifleştirilmesi ve bu sayede yüzey alanı ile gözeneklerinin artırılması gerektiği düşünülmüştür.

Bir önceki çalışmada kullanılan çar yüzey alanı ile gözeneklerinin artırılması için kütlece 1:1 ve 2:1 oranlarında fosforik asitle aktifleştirme işlemine tabi tutulmuştur. Daha sonra kimyasal olarak aktifleştirilmiş çar kullanılarak sulu çözeltiden  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  ve  $\text{Mn}^{2+}$  iyonlarının adsorpsiyonu deneyleri yapılmıştır. Deneyler pH=1,6, pH=4,0 ve pH=5,0 olmak üzere 3 farklı pH değerinde ve Çizelge 4.1’de verilen başlangıç konsantrasyonlarında gerçekleştirilmiştir. Belirlenen koşullarda adsorpsiyon deneyleri 30, 60 ve 120 dakika sürelerinde gerçekleştirilmiş olup bu sürelerin sonunda ağır metal iyonlarının başlangıç konsantrasyonunda herhangi bir düşüş gözlemlenememiştir. Adsorpsiyon deneylerinde kullanılan iki farklı adsorbanın da ağır metaller üzerinde etki gösterememesi nedeniyle bir sonraki çalışmada literatürde aktif karbonlar üzerinde tutunumu yüksek olduğu bilinen metilen mavisi adsorbat olarak kullanılmıştır.

Sulu çözeltiden metilen mavisi adsorpsiyonu çalışmasında, kütlece 1:1 ve 2:1 oranlarında fosforik asitle aktifleştirilmiş çar adsorban olarak kullanılmıştır. Adsorpsiyon çalışmalarında 20 mg/L başlangıç konsantrasyonuna sahip metilen mavisi kullanılmış olup adsorpsiyon deneyleri 6 sa ve 24 sa sürelerinde gerçekleştirilmiştir. Konsantrasyon ölçümleri metilen mavisinin maksimum adsorpsiyon dalga boyu olan  $\lambda_{\text{max}} = 664 \text{ nm}$  dalga boyunda UV-Visible spektrofotometre cihazı ile yapılmıştır. Bu sürelerin sonunda metilen mavisinin 20 mg/L olan başlangıç konsantrasyonunda herhangi bir düşüş gözlemlenememiştir. Yapılan çalışmalarda elde edilen sonuçlar bizi yine tavuktan sağlanan önemli bir atık malzeme olan yumurta kabuklarının adsorban olarak kullanımının araştırılmasına sevk etmiştir.

Yumurta kabuğunun sulu çözeltilerden  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  ve  $\text{Mn}^{2+}$  ağır metal iyonlarının giderilmesinde adsorban olarak kullanıldığı deneylerde pH 2,8 değerine ayarlanmış çözeltinin metal hidroksil çökmesi sonrasında kalan başlangıç

konsantrasyonları sırasıyla 5,00, 5,00, 1,70, 5,00, 5,00, 4,84, 4,87, 1,66, 5,00 ve 5,00 mg/L olarak tespit edilmiştir. Adsorpsiyon deneyleri 30dk, 1 sa, 3 sa, 6 sa ve 24 sa sürelerinde gerçekleştirilmiştir. pH 2,8 değerinde yumurta kabuğuyla yapılan adsorpsiyon deneylerinde  $Fe^{3+}$ ,  $As^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  ve  $Cd^{2+}$  ağır metal iyonlarının sırasıyla 1,70, 1,66, 5,00, 5,00 5,00 5,00 mg/L olan başlangıç konsantrasyonlarında pH 2,8’de zamanla bir düşüş gözlemlenmemiştir. Alüminyum ağır metalinin ise 4,87 mg/L olan başlangıç konsantrasyonu ortalama 180. dakikada sıfırlanmış ve %100’lük adsorpsiyon verimine ulaşılmış olup  $Al^{3+}$  iyonu adsorpsiyon kapasitesi 2,44 mg/g olarak bulunmuştur. Krom ağır metalinin başlangıç konsantrasyonu 5,00 mg/L iken ortalama 1440 dakikada %99,46’lık adsorpsiyon verimiyle 0,03 mg/L’ye düşmüş ve  $Cr^{3+}$  iyonu adsorpsiyon kapasitesi 2,49 mg/g olarak bulunmuştur. Bakır ağır metalinin başlangıç konsantrasyonu 5,00 mg/L iken ortalama 1440 dakikada %55,38’lik adsorpsiyon verimiyle 2,23 mg/L’ye düşmüş ve  $Cu^{2+}$  iyonu adsorpsiyon kapasitesi 1,38 mg/g olarak bulunmuştur. Son olarak kurşun ağır metalinin başlangıç konsantrasyonu 5,00 mg/L iken ortalama 1440 dakikada %96,33’lük adsorpsiyon verimiyle 0,18 mg/L’ye düşmüş ve  $Pb^{2+}$  iyonu adsorpsiyon kapasitesi 2,41 mg/g olarak bulunmuştur.

Yumurta kabuğunun sulu çözeltilerden  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $As^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$  ve  $Mn^{2+}$  ağır metal iyonlarının giderilmesinde adsorban olarak kullanıldığı deneylerde pH 4,8 değerine ayarlanmış çözeltinin metal hidroksil çökmesi sonrasında kalan başlangıç konsantrasyonları sırasıyla 4,65, 5,00, 0,01, 4,93, 3,17, 2,88, 2,14, 0,02, 5,00 ve 5,00 mg/L olarak tespit edilmiştir. Adsorpsiyon deneyleri 30dk, 1 sa, 3 sa, 6 sa ve 24 sa sürelerinde gerçekleştirilmiştir. pH=4,8 değerinde yumurta kabuğuyla yapılan adsorpsiyon deneylerinde  $Fe^{3+}$ ,  $As^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  ve  $Cd^{2+}$  ağır metal iyonlarının sırasıyla 0,01, 0,02, 5,00, 5,00 5,00 4,93 mg/L olan başlangıç konsantrasyonlarında pH 4,8’de zamanla bir düşüş gözlemlenmemiştir. Alüminyum ağır metalinin ise 2,14 mg/L olan başlangıç konsantrasyonu ortalama 30. dakikada sıfırlanmış ve %100’lük adsorpsiyon verimine ulaşılmış olup  $Al^{3+}$  iyonu adsorpsiyon kapasitesi 1,07 mg/g olarak bulunmuştur. Krom ağır metalinin başlangıç konsantrasyonu 3,17 mg/L iken ortalama 1440 dakikada %99,67’lik adsorpsiyon verimiyle 0,01 mg/L’ye düşmüş ve  $Cr^{3+}$  iyonu adsorpsiyon kapasitesi 1,59 mg/g olarak bulunmuştur. Bakır ağır metalinin başlangıç konsantrasyonu 4,65 mg/L iken ortalama 1440 dakikada %76,46’lık adsorpsiyon

verimiyle 1,10 mg/L'ye düşmüş ve  $\text{Cu}^{2+}$  iyonu adsorpsiyon kapasitesi 1,78 mg/g olarak bulunmuştur. Son olarak kurşun ağır metalinin ise başlangıç konsantrasyonu 2,88 mg/L iken ortalama 1440 dakikada %96,61'lik adsorpsiyon verimiyle 0,10 mg/L'ye düşmüş ve  $\text{Pb}^{2+}$  iyonu adsorpsiyon kapasitesi 1,39 mg/g olarak bulunmuştur.

Çalışmalarımızda adsorpsiyon kapasitelerinin bazı literatür çalışmalarına kıyasla düşük kalmasının sebebi olarak yumurta kabuğunun doğal haliyle ve tek başına kullanılması, seçilen başlangıç konsantrasyonunun düşük kalması ve çoklu ağır metal karışım çözeltisinin kullanılmasıyla yumurta kabuğunun fonksiyonel grupları ile gözeneklerine metallerin hızlı bir şekilde tutunması gösterilebilir.

Yukarıdaki sonuçlardan düşük maliyetli, temin sıkıntısı olmayan ve yüksek adsorpsiyon kapasitesi potansiyeline sahip olan yumurta kabuklarının sulu çözeltilerdeki birden fazla ağır metalin aynı anda giderilmesi için kullanılabileceği sonucuna varılabilir.

Bu çalışmanın aşağıda sunulan öneriler kapsamında geliştirilmesi ileride uygulanabilecek adsorpsiyon çalışmalarını daha iyi seviyeye ulaştırabileceği düşünülmektedir:

- Farklı endüstrilerde açığa çıkan atık su numuneleri kullanılarak yapılacak adsorpsiyon çalışmaları ile yumurta kabuğunun adsorpsiyon kapasiteleri tespit edilebilir.
- Tavuk tüyünden çar elde ediminde farklı piroliz sıcaklıkları ve koşulları denenerek fonksiyonel grupların daha fazla etkin olması sağlanabilir.
- Adsorbanlara desorpsiyon işlemleri uygulanarak tekrar kullanılabilirlikleri ve değerli metal iyonlarının geri kazanımında uygulanabilirlikleri araştırılabilir.
- Kullanılan adsorbanların tekli metallerin adsorpsiyonundaki performansları incelenebilir.
- Sürekli sistemdeki adsorpsiyon performansları kolon sistemleri kurularak denenebilir.
- Kompozit oluşturularak farklı doğal adsorbanlarla adsorpsiyon performansları artırılabilir.

## 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.
- Aly Z, Graulet A, Scales N, Hanley T, 2014, Removal of Aluminium from Aqueous Solutions Using Pan-Based Adsorbents: Characterisation, Kinetics, Equilibrium and Thermodynamic Studies, *Environmental Science and Pollution Research*, 21, 3972-3986.
- Atalay E, 2011, Bentonit-Magnetit Kompozitlerinin Kurşun (II) ve Bakır (II) Adsorpsiyonunda Kullanılması, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 136s, İstanbul.
- Ayodele O, Olusegun S J, Oluwasina O O, Okoronkwo E A, Olanipekun E O, Mohallem, N D S, vd., 2021, Experimental and Theoretical Studies of the Adsorption of Cu and Ni Ions from Wastewater by Hydroxyapatite Derived from Eggshells, *Environmental Nanotechnology*, 15, Article number 100439.
- Bailey E S, Olin T J, Bricka R M, Adrian D D, 1999, Review of Potentially Low-Cost Sorbents for Heavy Metals, *Water Research*, 33, 2469-2479.
- Bandosz T J, 2006, Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation, Elsevier Science&Technology Books, 5-391p, U.S.A.
- Baskaran P, Abraham M, 2022, Adsorption of Cadmium (Cd) And Lead (Pb) Using Powdered Activated Carbon Derived From Cocos Nucifera Waste: A Kinetics and Equilibrium Study For Long-Term Sustainability, *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, 53, Article number 102709.
- Basu P, 2013, Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction: Practical Design and Theory. Academic Press, 530p, Amsterdam.
- Briffa J, Sinagra E, Blundell R, 2020, Heavy Metal Pollution in the Environment and Their Toxicological Effects on Humans, *Heliyon*, 6(9), Article number e04691.

- 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.
- Chai W S, Cheun J Y, Kumar P S, Mubashir M, Majeed Z, Banat F, vd., 2021, A Review on Conventional and Novel Materials Towards Heavy Metal Adsorption in Wastewater Treatment Application, Journal of Cleaner Production, 296, Article number 126589.
- 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.
- Chen H, Li W, Wang J, Xu H, Liu Y, Zhang Z, Li Y, vd., 2019, Adsorption of Cadmium and Lead Ions by Phosphoric Acid-Modified Biochar Generated from Chicken Feather: Selective Adsorption and Influence of Dissolved Organic Matter, Bioresource Technology, 292, Article number 121948.
- Chen P Y, McKittrick J, Meyers M A, 2012, Biological Materials: Functional Adaptations and Bioinspired Designs. Progress in Materials Science, 57, 1492-1704.
- Chojnacka K, 2005, Biosorpsiyon of Cr(III) Ions by Eggshells, Journal of Hazardous Materials, 121, 167-173.
- Collard F X, Blin J, 2014, A Review on Pyrolysis of Biomass Constituents: Mechanisms And Composition of the Products Obtained from the Conversion of Cellulose, Hemicelluloses and Lignin, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 38, 594-608.
- Crini G, 2006, Non-Convention Allow-Cost Adsorbents Ford and Removal: A review. Bio Resour Technoogyl, 97, 1061-1085.
- Crini G, Lichtfouse E, 2019, Advantages and Disadvantages of Techniques Used for Wastewater Treatment, Environmental Chemistry Letters, 17, 145-155.
- Daengprok W, Garnjanagoonchorn W, Mine Y, 2002, Fermented Pork Sausage Fortified with Commercial or Hen Eggshell Calcium Lactate, Meat Science, 62, 199-204.

- Daful A G, Chandraratne M R, 2020, Biochar Production From Biomass Waste-Derived Material, Encyclopedia of Renewable and Sustainable Materials, 4, 370-378.
- Demir E, Yalçın H, 2014, Adsorbentler: Sınıflandırma, Özellikler, Kullanım ve Öngörüler, Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi, 7, 70-79.
- Demirbas A, 2009, Agricultural Based Activated Carbons for the Removal of Dyes From Aqueous Solutions: A Review, Journal of Hazardous Materials, 167, 1-9.
- Dey S, Sreenivasulu A, Veerendra G T N, Phani-Manoj A V, Haripavan N, 2022, Synthesis and Characterization of Mango Leaves Biosorbents for Removal of Iron and Phosphorous from Contaminated Water, Applied Surface Science Advances, 11, Article number 100292.
- 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.
- Erdem M, Akdoğan E, Üreyen M E, Uysal O, Kaya M, Irmak C, 2018, Yumurta Kabuğu Tozu Katkılanmış Sert Poliüretan Köpükler: Termal İletkenlik, Basma Mukavemeti ve Yanma Davranışlarının İncelenmesi, Isı Bilimi ve Tekniği Dergisi, 38, 83-93.
- 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, 134s, Ankara.
- Gaetke L M, Chow C K, 2003, Copper Toxicity, Oxidative Stress, and Antioxidant Nutrients, Toxicology, 189, 147-163.
- Gibb H J, Lees P S J, Pinsky P F, Rooney B C, 2000, Lung Cancer Among Workers İn Chromium Chemical Production, American Journal of Industrial Medicine, 38, 115-126.
- Gupta V K, Ali I, Saleh T A, Nayaka A, Agarwal S, 2012, Chemical Treatment Technologies for Waste-Water Recycling-an Overview, RSC Advances, 2, 6380-6388.

- Hausladen D M, Fendorf S, 2017, Chromium Generation within Naturally Structured Soils and Sediments, *Environmental Science and Technology*, 51(4), 2058-2067.
- Hayat M T, Nauman M, Nazir N, Ali S, Bangash N, 2019, Environmental Hazards of Cadmium: Past, Present, and Future. *Cadmium Toxicity and Tolerance in Plants: From Physiology to Remediation*, 7, 163-183.
- Holkar C R, Jain S S, Jadhav A J, Pinjari D V, 2018, Valorization of Keratin Based Waste. *Process Safety and Environmental Protection*, 115, 85–98.
- Illingworth J M, Rand B, Williams P T, 2022, Understanding the Mechanism of Two-Step, Pyrolysis-Alkali Chemical Activation of Fibrous Biomass for The Production of Activated Carbon Fibre Matting, *Fuel Processing Technology*, 235, Article number 107348.
- Islam M A, Sabar S, Benhouria A, Khanday W A, Asif M, Hameed B H, 2017, Nanoporous Activated Carbon Prepared from Karanj (*Pongamia Pinnata*) Fruit Hulls for Methylene Blue Adsorption. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 74, 96-104.
- Islam S, Ahmed M K, Raknuzzaman M, Habibullah-Al-Mamun M, Islam M K, 2015, Heavy Metal Pollution in Surface Water and Sediment: A Preliminary Assessment of an Urban River in a Developing Country, *Ecological Indicators*, 48, 282-291.
- Islam S, Han S, Ahmed K, Masunaga S, 2014, Assessment of Trace Metal Contamination in Water and Sediment of Some Rivers in Bangladesh, *Journal of Water and Environment Technology*, 12, 109-121.
- Kıvanç B, 2011, Adsorpsiyon ve İyon Değişimi Yöntemi ile Sulu Çözeltilerden Fosfat Gideriminin İncelenmesi, *Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, 147s, Eskişehir.
- Kumar V, Pandita S, Sidhu G P S, Sharma A, Khanna K, Kaur P, vd., 2021, Copper Bioavailability, Uptake, Toxicity and Tolerance in Plants: A Comprehensive Review, *Chemosphere*, 262, Article number 127810.

- Kumar V, Parihar R D, Sharma A, Bakshi P, Singh-Sidhu G P, Bali A S, vd., 2019, Global Evaluation of Heavy Metal Content in Surface Water Bodies: A Meta-Analysis Using Heavy Metal Pollution Indices and Multivariate Statistical Analyses, *Chemosphere*, 236, Article number 124364.
- Leonard S S, Harris G K, Shi X, 2004, Metal-Induced Oxidative Stress and Signal Transduction, *Free Radical Biology and Medicine*, 37(12), 1921-1942.
- Lian W, Yang L, Josepha S, Shia W, Biana R, Zhenga J, vd., 2020, Utilization of Biochar Produced from Invasive Plant Species to Efficiently Adsorb Cd (II) and Pb (II), *Bioresource Technolog*, 317, Article number 124011.
- Lu G Q, 1994, Evolution of Pore Structure of High-as a Char During Activation, *Fuel*, 73, 145-147.
- Mcdougall G J, 1991, The Physical Nature and Manufacture of Activated Carbon, *Journal of South African Institute, Mining and Metallurgy*, 91, 109–120.
- Mitchell E, Frisbie S, Sarkar B, 2011, Exposure to Multiple Metals from Groundwater - A Global Crisis: Geology, Climate Change, Health Effects, Testing and Mitigation, *Metallomics*, 3, 874-908.
- Mittal A, Teotia M, Soni R K, Mittal J, 2016, Applications of Egg Shell and Egg Shell Membrane as Adsorbents: A Review, *Journal of Molecular Liquids*, 223, 367-387.
- Mthombeni N H, Mbakop S, Onyango M S, 2016, Adsorptive Removal of Manganese from Industrial and Mining Wastewater, *Annual Conference on Sustainable Research and Innovation*, 4, 36-45.
- Nabipour H, Rohani S, Batool S, Yusuff A S, 2023, An Overview of The Use of Water-Stable Metal-Organic Frameworks in the Removal of Cadmium Ion. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11, Article number 109131.
- Naito W, Kamo M, Tsushima K, Iwasaki Y, 2010, Exposure And Risk Assessment of Zinc in Japanese Surface Waters, *Science of the Total Environment*, 408, 4271-4284.
- Nakano T, Ikawa N I, Ozimek L, 2003, Chemical Composition of Chicken Eggshell and Shell Membranes, *Poultry Science*, 82, 510–514.

- Netzer A, Hughes D E, 1984, Adsorption of Copper, Lead and Cobalt by Activated Carbon, Water Research, 18, 927-933.
- Oğuz Erdoğan F, 2010, Karbon Yapılarında Organik Buhar Adsorpsiyonu, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 122s, Zonguldak.
- 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.
- Özüsoy M, 2022, Atık Biyokütleden Elde Edilen Aktif Karbonun Metilen Mavisi Adsorpsiyonunda Kullanımı, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 65s, Afyonkarahisar.
- Pandey A, Bhaskar T, Stöcker M, Sukumaran R K, 2015, Recent Advances in Thermochemical Conversion of Biomass, Elsevier, 504p, Amsterdam.
- Pathak, P D, Mandavgane S A ,2015, Preparation and Characterization of Raw and Carbon from Banana Peel by Microwave Activation: Application in Citric Acid Adsorption. Journal of Environmental Chemical Engineering, 3, 2435-2447.
- Popovic A, Djordjevic D, Polic P, 2001, Trace and Majorelement Pollution Originating From Coal Ash Suspensionand Transport Processes, Environment International, 26, 251-255.
- Rahmani-Sani A, Singh P, Raizada P, Lima E C, Anastopoulos L, Giannakoudakis D A, vd., 2020, Use of Chicken Feather and Eggshell to Synthesize A Novel Magnetized Activated Carbon for Sorption of Heavy Metal Ions. Bioresource Technology, 297, Article number 122452.
- Roy P, Dias G M, 2017, Prospects of pyrolysis technologies in bioenergy sector: A review, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 77, 59-69.
- Roy P, Saha A, 2002, Metabolism and Toxicity of Arsenic: A Human Carcinogen, Current Science, 82, 38-45.
- Rumsby P, Rockett L, Clegg H, Jonsson J, Benson V, Harman M, vd., 2014, Speciation of Manganese in Drinking Water, Toxicology Letters, 229, S120.

- Sezer S, 2022, Keratin Temelli Nanokompozit Biyomalzemelerin Geliştirilmesi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 162s, Ankara.
- Shaaban A, Se S M, Mitan N M M, Dimin M F, 2013, Characterization of Biochar Derived from Rubber Wood Sawdust through Slow Pyrolysis on Surface Porosities and Functional Groups, *Procedia Engineering*, 68, 365-371.
- Sirajudheen P, Nikitha M R, Karthikeyan P, Meenakshi S, 2020, Perceptive Removal of Toxic Azo Dyes From Water Using Magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Reinforced Graphene Oxide–Carboxymethyl Cellulose Recyclable Composite: Adsorption Investigation of Parametric Studies and Their Mechanisms. *Surfaces and Interfaces*, 21, Article number 100648.
- Smedley P L, Kinniburgh D G, 2002, A Review of The Source, Behaviour and Distribution of Arsenic in Natural Waters, *Applied Geochemistry*. 17, 517-568.
- Srinivasan P T, Viraraghavan T, Subramanian K S, 1999, Aluminium in Drinking Water: an Overview, *Water SA*, 25, 47-56.
- Stingone J A, Wing S, 2011, Poultry Litter Incineration as A Source of Energy: Reviewing the Potential for Impacts on Environmental Health and Justice, *New Solutions*, A J. Environ. Occup. Health Policy, 21, 27-42.
- 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.
- Şener Ş, Güneş D, 2014, Aksu (Isparta) Ovası Yüzey ve Yeraltı Sularının Hidrojeokimyasal Özellikleri ve Su Kalitesi, *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 21, 260-269.
- Şentorun-Shalaby Ç, Ucak–Astarlıoğlu M G, Artok L, Sarıcı Ç, 2006, Preparation and Characterization of Activated Carbons by One-Step Pyrolysis/Activation from Apricot stones, *Microporous and Mesoporous Materials*, 88, 126–134.
- Tayade R J, Natarajan T S, Bajaj H C, 2009, Photocatalytic Degradation of Methylene Blue Dye Using Ultraviolet Light Emitting Diodes, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48, 10262-10267.

- Taylor A A, Tsuji J S, Garry M R, McArdle M E, Goodfellow W L, Adams W J, vd., 2020, Critical Review of Exposure and Effects: Implications for Setting Regulatory Health Criteria for Ingested Copper, *Environ Manage*, 65(1), 131–159.
- 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.
- Tripathi A, Ranjan M R, 2015 Heavy Metal Removal from Wastewater Using Low Cost Adsorbents, *J. Bioremed Biodeg*, 6, Article number 1000315.
- Tsai W T, Yang J M, Lai C W, Cheng Y H, Lin CC, Yeh C W, 2006, Characterization and Adsorption Properties of Eggshells and Eggshell Membrane, *Bioresource Technology*, 97, 488-493.
- Tuna A, Okumuş Y, Çelebi H, Seyhan A T, 2015, Thermochemical Conversion of Poultry Chicken Feather Fibers of Different Colors into Microporous Fibers, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 115, 112–124.
- 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.
- Wang J, Qian W, He Y, Xiong Y, Song P, Wang R M, 2017, Reutilization of Discarded Biomass for Preparing Functional Polymer Materials, *Waste Management*, 65, 11-21.
- Wang S, Mulligan C N, 2006, Occurrence Of Arsenic Con-Tamination In Canada: Sources, Behavior And Distribution, *Science of the Total Environment*, 366, 701-721.
- Wang Z, Cao J, Wang J, 2009, Pyrolytic Characteristics of Pine Wood in a Slowly Heating and Gas Sweeping Fixed-Bed Reactor, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 84, 179-184.
- Wu Y, An Y, Zhai J, Liu B, Zhang W, Li H, vd., 2022, Versatile Magnetic Adsorbent Based on Sodium P-Styrenesulfonate Modified Sodium Alginate Composite for Effective Capture of Antibiotic Ciprofloxacin, Methylene Blue and Copper Ion, *Journal of Cleaner Production*, 373, Article number 133651.

- Yahya M A, Al-Qodah Z, Ngah C W Z, 2015, Agricultural Bio-Waste Materials as Potential Sustainable Precursors Used for Activated Carbon Production: A Review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 46, 218-235.
- Yruela I, 2009, Copper in Plants: Acquisition, Transport and Interactions, *Functional Plant Biology*, 36, 409-430.
- Yu J, Paterson N, Blamey J, Millan M, 2017, Cellulose, Xylan and Lignin Interactions During Pyrolysis of Lignocellulosic Biomass, *Fuel*, 191, 140-149.
- 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.
- Zhang T, Tu Z, Lu G, Duan X, Yi X, Guo C, vd., 2017, Removal of Heavy Metals From Acid Mine Drainage Using Chicken Eggshells in Column Mode, *Journal of Environmental Management*, 188, 1–8.
- Zhao M, Dai Y, Zhang M, Feng C, Qin B, Zhang W, vd., 2020, Mechanisms of Pb and/or Zn Adsorption by Different Biochars: Biochar Characteristics, Stability and Binding, *Science of The Total Environment*, 717, Article number 136894.

## İnternet Kaynakları

- 1- <https://data.tuik.gov.tr/Bulten/Index?p=Kumes-Hayvanciligi-Uretimi-Aralik-2022-49417>, 14.04.2023
- 2- <https://www.ciftlikdergisi.com.tr/tavuk-tuyunun-farkli-alanlarda-degerlendirilmesi/>, 14.04.2023
- 3- <https://www.statista.com/statistics/263971/top-10-countries-worldwide-in-egg-production/>, 14.04.2023
- 4- <https://eggnovo.com/eggshell-membrane-benefits/>, 14.04.2023
- 5- <https://ptable.com>, 14.04.2023
- 6- <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiledocs/index.html>, 14.04.2023
- 7- [https://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi138/d138\\_6471.pdf](https://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi138/d138_6471.pdf), 14.04.2023