



**ARITMA ÇAMURU KÜLÜ KULLANILARAK
ATIKSULARDAN Pb^{+2} ve Mn^{+2}
İYONLARININ GİDERİMİ**

Duygu YEŞİLYURT

**Yüksek Lisans Tezi
Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı
Dr. Öğr. Üyesi Şahset İRDEMEZ
2020
Her Hakkı Saklıdır**

T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

**ARITMA ÇAMURU KÜLÜ KULLANILARAK ATIKSULARDAN Pb^{+2} ve Mn^{+2}
İYONLARININ GİDERİMİ**

(Removal of Pb^{2+} and Mn^{2+} From Wastewaters Using Treatment Plant Sludge Ash)

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Duygu YEŞİLYURT

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Şahset İRDEMEZ

Erzurum
Aralık, 2020

T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü

TEZ KABUL VE ONAY TUTANAĞI

ARITMA ÇAMURU KÜLÜ KULLANILARAK ATIKSULARDAN Pb^{+2} ve Mn^{+2}
İYONLARININ GİDERİMİ

Dr. Öğr. Üyesi Şahset İRDEMEZ danışmanlığında, Duygu YEŞİLYURT tarafından hazırlanan bu çalışma, 23/12/2020. tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı Çevre Bilimleri Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak **oybirliği** ile kabul edilmiştir.

Jüri Başkanı: Doç. Dr. Beyhan KOCADAĞISTAN

Atatürk Üniversitesi

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Şahset İRDEMEZ

Atatürk Üniversitesi

Jüri Üyesi: Dr. Öğr. Üyesi Sinan KUL

Bayburt Üniversitesi

Enstitü Yönetim
Kurulunun/....../.... tarih
ve sayılı kararı.

Bu tezin Atatürk Üniversitesi Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili maddelerinde belirtilen şartları yerine getirdiğini onaylarım.

Prof. Dr. Mehmet KARAKAN

Enstitü Müdürü

ETİK BİLDİRİM VE İNTİHAL BEYAN FORMU

Yüksek Lisans Tezi olarak *Dr. Öğretim Üyesi Şahset İRDEMEZ* danışmanlığında sunulan “Aritma Çamuru Külü Kullanılarak Atıksulardan Pb²⁺ ve Mn²⁺ İyonlarının Giderimi” başlıklı çalışmanın tarafımızdan bilimsel etik ilkelere uyularak yazıldığını, yararlanılan eserlerin kaynakçada gösterildiğini, Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından belirlenmiş olan Turnitin Programı benzerlik oranlarının aşılmadığını ve aşağıdaki oranlarda olduğunu beyan ederiz.

Tez Bölümleri	Tezin Benzerlik Oranı (%)	Maksimum Oran (%)
Giriş	0	30
Kuramsal Temeller	21	30
Materyal ve Yöntem	17	35
Bulgular ve Tartışma	6	20
Sonuçlar ve Öneriler	16	20
Tezin Geneli	13	25

Not: Yedi kelimeye kadar benzerlikler ile Başlık, Kaynakça, İçindekiler, Teşekkür, Dizin ve Ekler kısımları tarama dışı bırakılabilir. Yukarıdaki azami benzerlik oranları yanında tek bir kaynaktan olan benzerlik oranlarının %5'den büyük olmaması gerekir.

Beyan edilen bilgilerin doğru olduğunu, aksi halde doğacak hukuki sorumlulukları kabul ve beyan ederiz.

Tez Yazarı (Öğrenci)	Tez Danışmanı
Duygu YEŞİLYURT	Dr. Öğretim Üyesi Şahset İRDEMEZ
25.11.2020	25.11.2020
İmza:	İmza:

* Tez ile ilgili YÖKTEZ'de yayımlamasına ilişkin bir engelleme var ise aşağıdaki alanı doldurunuz.

☐ Tezle ilgili patent başvurusu yapılması / patent alma sürecinin devam etmesi sebebiyle Enstitü Yönetim Kurulunun/.../.... tarih ve sayılı kararı ile teze erişim 2 (iki) yıl süreyle engellenmiştir.

☐ Enstitü Yönetim Kurulunun/.../.... tarih ve sayılı kararı ile teze erişim 6 (altı) ay süreyle engellenmiştir.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışmada, danışmanlığımı üstlenen ve her türlü desteği sağlayan çok değerli hocam Sayın Dr. Öğr. Üyesi Şahset İRDEMEZ'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Tezime değerli fikirleriyle katkıda bulunan ve deneysel çalışmam boyunca yardımlarıyla yanımda olan Sayın Dr. Öğr. Üyesi Sinan KUL'a, Sayın Arş. Gör. Atilla TAŞDEMİR'e, Sayın Arş. Gör. Onur SÖZÜDOĞRU'ya ve Atatürk Üniversitesi Çevre Mühendisliği bölümünün değerli öğretim üyeleri ve personeline teşekkür ederim.

Her an destekleriyle yanımda olan Sevgili arkadaşlarım Yüksek Çevre Mühendisi Raziye KISACIKOĞLU'na, Yüksek Çevre Mühendisi Saliha Dal'a, Arş. Gör. Şeyma Aydın'a, Çevre Mühendisi Suna Yanık'a çok teşekkür ederim.

Hayatım boyunca benden her türlü desteklerini ve hoşgörülerini esirgemeyen çok sevgili aileme, çalışmalarım esnasında göstermiş oldukları teşvik ve ilgi için sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Duygu YEŞİLYURT

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ARITMA ÇAMURU KÜLÜ KULLANILARAK ATIKSULARDAN Pb^{+2} ve Mn^{+2} GİDERİMİ

Duygu YEŞİLYURT

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Şahset İRDEMEZ

Amaç: Bu çalışmada Gaziantep ilinde bulunan evsel atıksu arıtma tesisinde bulunan yakma ünitesinden elde edilen kül kullanılarak sentetik olarak hazırlanan sulu çözeltilerden Pb^{+2} ve Mn^{+2} giderimi incelenmiştir.

Yöntem: Bu çalışma adsorpsiyon yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Bulgular: Başlangıç pH'sı, başlangıç metal iyonu konsantrasyonu, adsorbent konsantrasyonu, karıştırma hızı, temas süresi ve sıcaklığın adsorpsiyon verimine etkisi incelenmiş ve adsorpsiyon verilerinin Langmuir, Freundlich, BET ve Temkin izotermlerine uygunluğu araştırılmıştır. Elde edilen verilerden adsorpsiyon kinetiği, izotermi ve termodinamik sabitler çıkarılmıştır.

Sonuç: Yapılan denemeler sonucunda 100 mg L^{-1} Pb^{+2} için $0,5$ adsorbent konsantrasyonunda optimum şartlarda % 72,27, 10 mg L^{-1} Mn^{+2} için 10 gr L^{-1} adsorbent konsantrasyonunda % 63,9 verime ulaşılmıştır. Elde edilen aktivasyon enerjisi ve termodinamik sabitler ise her iki madde içinde reaksiyonun ekzotermik, kendiliğinden ve rastgele olduğunu ve adsorpsiyonun fiziksel adsorpsiyon olduğunu göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, ağır metal, kurşun, mangan, arıtma çamuru külü .

Aralık 2020, 61 sayfa

ABSTRACT

MASTER THESIS

REMOVAL OF Pb^{2+} AND Mn^{2+} FROM WASTEWATERS USING TREATMENT PLANT SLUDGE ASH

Duygu YEŞİLYURT

Supervisor: Asist. Prof. Dr. Şahset İRDEMEZ

Purpose: In this study, the removals of Pb^{2+} and Mn^{2+} from aqueous solutions prepared synthetically using ash obtained from the incineration unit in the domestic wastewater treatment plant in Gaziantep province were investigated.

Method: This study was carried out using adsorption methods

Findings: The effects of initial pH, initial metal ion concentration, adsorbent concentration, stirring speed, contact time and temperature on adsorption efficiency were investigated. Adsorption kinetics, isotherms and thermodynamic constants were determined from the data obtained.

Results: As a result of the experiments, removal efficiencies of 72.27% for 100 mg L^{-1} Pb^{2+} at 0.5 g L^{-1} adsorbent concentration under optimum conditions and 63.9% for 10 mg L^{-1} Mn^{2+} at 10 g L^{-1} adsorbent concentration was achieved. The resulting activation energies and thermodynamic constants show that the reaction for both substances is exothermic, spontaneous and random, and that adsorptions are physical adsorption.

Keywords: Adsorption, heavy metal, lead, manganese, wastewater treatment plant sludge ash, sewage sludge ash

December 2020, 61 pages

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY TUTANAĞI.....	i
ETİK BİLDİRİM VE İNTİHAL BEYAN FORMU	ii
TEŞEKKÜR	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
TABLolar DİZİNİ.....	x
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xi
GİRİŞ.....	1
KURAMSAL TEMELLER.....	2
Ağır Metaller.....	2
Ağır metallerin kullanıldıkları alanlar.....	3
Ağır metallerin çevre sağlığına etkileri.....	4
Kurşun	6
Mangan.....	8
Ağır Metallerin Giderim Yöntemleri	8
Atıksulardan adsorpsiyon yöntemi ile ağır metal giderme	9
Adsorpsiyon İzotermi.....	13
Langmuir adsorpsiyon izotermi	14
Freundlich adsorpsiyon izotermi.....	15
BET (Brunauer-Emmet-Teller) izoterm modeli.....	15
Temkin izotermi	15
Adsorpsiyon Kinetikleri	15
Yalancı birinci dereceden kinetik modeli	15
Yalancı ikinci dereceden kinetik modeli.....	16
Adsorpsiyon Termodinamiği	16
MATERYAL ve METOT	18
Materyal	18
Metot	18
Deney sistemi	18

Karakterizasyon Çalışmaları	18
BULGULAR ve TARTIŞMA	19
Pb ²⁺ İyonlarının Adsorpsiyonunu Etkileyen Parametreler	19
Temas süresinin adsorpsiyona etkisi	19
Pb ²⁺ çözeltisinin başlangıç pH değerinin adsorpsiyona etkisi	19
Pb ²⁺ adsorpsiyonunda adsorbent konsantrasyonunun etkisi	20
Pb ²⁺ adsorpsiyonunda karıştırma hızının etkisi.....	21
Pb ²⁺ adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi	22
Arıtma çamuru külü kullanılarak Pb ²⁺ gideriminin adsorpsiyon kinetiği	22
Arıtma çamuru külü kullanılarak Pb ²⁺ giderimi için adsorpsiyon izotermi.....	24
Termodinamik Sabitlerin Bulunması	25
Mn ²⁺ İyonlarının Adsorpsiyonunu Etkileyen Parametreler	26
Mn ²⁺ İyonlarının Adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi	26
Mn ²⁺ İyonlarının Adsorpsiyonuna pH'nın etkisi	26
Mn ²⁺ iyonlarının adsorpsiyonuna karıştırma hızının etkisi.....	28
Mn ²⁺ iyonlarının adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi	28
Adsorpsiyon kinetiği	29
Adsorpsiyon İzotermi.....	30
Termodinamik Sabitlerin Bulunması	31
Kurşun ve Manganın Birlikte Arıtılması.....	32
Adsorbent Karakterizasyonu	33
SONUÇLAR VE ÖNERİLER	38
KAYNAKLAR.....	41
ÖZGEÇMİŞ.....	48

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. Arıtma çamuru külü kullanılarak adsorpsiyon yöntemi ile Pb^{2+} 'nin gideriminin zamana göre değişimi ($C_o = 100 \text{ mg/L}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $K.H. = 200 \text{ rpm}$, $m = 0,5 \text{ g/L}$, $pH = 5$).....	19
Şekil 2. Arıtma çamuru külü kullanılarak adsorpsiyon yöntemiyle Pb^{2+} gideriminde pH'nın etkisi ($C_o = 100 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $K.H. = 200 \text{ rpm}$, $m = 0,5 \text{ g L}^{-1}$)	20
Şekil 3. Farklı başlangıç adsorbent miktarlarının adsorpsiyon verimine etkisi ($C_o = 100 \text{ mg/L}$, $t = 60 \text{ dk}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $K.H. = 200 \text{ rpm}$, $pH = 5$)	20
Şekil 4. Pb^{2+} iyonlarının adsorpsiyonunda farklı karıştırma hızlarının adsorpsiyon verimi üzerine etkisi ($C_o = 100 \text{ mg/L}$, $t = 60 \text{ dk}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $pH = 5$, $m = 0,5 \text{ g/L}$)	21
Şekil 5. Pb^{2+} iyonlarının adsorpsiyonunda değişen sıcaklıkların adsorpsiyon verimi üzerine etkisi ($C_o = 100 \text{ mg/L}$, $t = 60 \text{ dk}$, $pH = 5$, $K.H. = 200 \text{ rpm}$, $m = 5 \text{ g/L}$, $pH = 5$)	22
Şekil 6. $0,5 \text{ g L}^{-1}$ adsorbent için yalancı 1. derece hız grafiği(a), $0,5 \text{ g L}^{-1}$ adsorbent için yalancı 2. derece hız grafiği(b) ve farklı adsorbent konsantrasyonlarında ikinci derece hız grafiği (c).....	23
Şekil 7. Arıtma çamuru külü kullanılarak Pb^{2+} giderimi için Freundlich izotermi (a), Langmuir izotermi (b), BET izotermi (c) ve Temkin izotermi (d).....	24
Şekil 8. Arıtma çamuru külü ile Pb^{2+} adsorpsiyonunda aktivasyon enerjisi (a) ve termodinamik sabitler (b) bulunması için çizilen grafikler	25
Şekil 9. Arıtma çamuru külü ile Mn^{2+} iyonlarının adsorpsiyonunda temas süresinin etkisi ($C_o = 10 \text{ mg/L}$ $pH = 3$, $K.H. = 200 \text{ rpm}$ $T = 20^\circ\text{C}$, $m = 10 \text{ g L}^{-1}$)	26
Şekil 10. Başlangıç pH'nın adsorpsiyon verimine etkisi ($C_o = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $t = 120 \text{ dk}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $K.H. = 200 \text{ rpm}$, $m = 1 \text{ g L}^{-1}$)	27
Şekil 11. Adsorbent konsantrasyonunun adsorpsiyon verimine etkisi ($C_o = 10 \text{ mg L}^{-1}$ $pH = 3$ $t = 120 \text{ dk}$. $K.H. = 200 \text{ rpm}$ $T = 20^\circ\text{C}$)	27
Şekil 12. Mn^{2+} iyonlarının adsorsiyonunda farklı karıştırma hızlarının adsorpsiyon verimi üzerine etkisi ($C_o = 10 \text{ mg/L}$ $pH = 3$ $t = 120 \text{ dk}$, $T = 20$, $m = 10 \text{ g/L}$)	28
Şekil 13. Mn^{2+} iyonlarının adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda adsorpsiyon veriminin değişimi ($C_o = 10 \text{ mg/L}$ $pH = 3$ $m = 10 \text{ g/L}$ $t = 120 \text{ dk}$ $K.H. = 200 \text{ rpm}$)	29
Şekil 14. 10 g/L adsorbent için yalancı 1. derece hız grafiği(a), yalancı 2. derece hız grafiği (b) ve farklı adsorbent konsantrasyonları için yalancı 2. derece hız grafiği (c)	30

Şekil 15. Freundlich izotermi (a), Langmuir izotermi (b), BET izotermi (c) ve Temkin izotermi (d)	31
Şekil 16. Arıtma çamuru külü ile Mn^{2+} adsorpsiyonunda aktivasyon enerjisi (a) ve termodinamik sabitler (b) bulunması için çizilen grafikler	32
Şekil 17. $100\text{ mg L}^{-1} Pb^{+2}$ ve $10\text{ mg L}^{-1} Mn^{2+}$ içeren bir çözeltide arıtma çamuru külünün adsorbent konsantrasyonu ile değişimi.....	33
Şekil 18. Arıtma çamuru külünün adsorpsiyondan önce ve sonra farklı metallerle XRD diyagramı	34
Şekil 19. Arıtma çamuru külünün EDX görüntüleri a) Deney Öncesi b) Kurşun gideriminden sonra c) Mn gideriminden sonra d) Kurşun ve mangan birlikte giderildikten sonra	35
Şekil 20. Arıtma çamuru külünün SEM görüntüleri a) Deney Öncesi b) Kurşun gideriminden sonra c) Mn gideriminden sonra d) Kurşun ve mangan birlikte giderildikten sonra	36

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 1. TSE 266 ve WHO (Dünya Sağlık Teşkilatı)'ya göre toksik maddelerin sınır değerleri	4
Tablo 2. Ağır metallerin insan sağlığı üzerinde etkileri	6
Tablo 3. Kurşun elementinin özellikleri	6
Tablo 4. Farklı adsorbent konsantrasyonları için elde edilen q e değerleri	21
Tablo 5. Farklı adsorbent dozajları için reaksiyon hız sabitleri.....	23
Tablo 6. Arıtma çamuru külü kullanılarak Pb^{2+} gideriminde Langmuir, Freundlich, BET ve Temkin izoterm sabitleri (20°C)	25
Tablo 7. Arıtma çamuru külü ile Pb^{2+} adsorpsiyonunda aktivasyon enerjisi ve termodinamik sabitler	25
Tablo 8. Farklı adsorbent dozajları için reaksiyon hız sabitleri.....	30
Tablo 9. Arıtma çamuru külü kullanılarak Pb^{2+} gideriminde Langmuir, Freundlich, BET ve Temkin izoterm sabitleri (20°C).....	31
Tablo 10. Arıtma çamuru külü ile Mn^{2+} adsorpsiyonunda aktivasyon enerjisi ve termodinamik sabitleri	32

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

a	Langmuir adsorpsiyon izotermine tek bir tabaka oluşturmak için adsorplayıcının birim ağırlığında adsorplanan madde miktarı (mg/g)
B	Birim adsorbent üzerine adsorplanan en yüksek madde miktarı (mg/g adsorplayıcı)
C	Konsantrasyon (mg/L)
C _e	Dengede çözeltide adsorplanmadan kalan çözünen konsantrasyonu (mg/L)
C _s	Çözününin doygunluk konsantrasyonu (mg/L)
C ₀	Çözününin başlangıç konsantrasyonu (mg/L)
K	Langmuir adsorpsiyon izotermine ait deneysel sabit
K _f	Freundlich izotermine adsorpsiyon kapasitesini gösteren sabit
k ₁	Birinci derece kinetik hız sabiti(1/dak)
k ₂	İkinci derece kinetik hız sabiti(g/mg dak)
Me ²⁺	Çift değerlikli metal iyonları
n	Freundlich izotermine adsorpsiyon şiddetini gösteren sabit
q=x/m	Dengede birim adsorplayıcı ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı (mg adsorplanan/g adsorplayıcı)
q _e	Denge anında birim adsorbent başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)
q _t	t anında birim adsorbent başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)
Q ₀	Enerji ile ilgili bir sabit
r	Regresyon katsayısı
R	Gaz sabiti (J/K mol)
t	Zaman (dakika)
T	Sıcaklık (°C)
T	Sıcaklık (K)
x=C _{ads}	Adsorplanan çözününin konsantrasyonu (mg/L)
zP	Zeta potansiyeli (mV)

GİRİŞ

Çevre kirliliği günümüzün en önemli sorunlarından biridir. Endüstriyel aktivitelerdeki artış, çevre kirliliğine neden olur iken doğada yaşayan bütün canlıların zarar görmesine ve bunun sonucunda da ekosistemin dengesinin bozulmasına neden olur. Tehlikeli kimyasallarla temas halinde olmak, insan ve çevre sağlığı için ciddi sorunlara yol açar. Özellikle de ağır metaller tehlikeli kirleticilerin en başında yer alır. Endüstriyel atık sularda bulunanağır metallerin düşük miktarları dahi zehirli içerikleri olması bakımından çevre sağlığı için kaygı oluşturur (Lesmana *et al.* 2009). Ağır metal içeren atıksuların su kaynaklarına arıtımı yapılmadan boşaltılması canlı hayatını olumsuz yönde etkilemektedir. Se, T, Zn, Cu, Sb, Ag, Pb, As, Mn, Be, Cd, H, Cr, Hg, Ni gibi elementleride içeren ağır metaller toksik etkisi yüksek en önemli ağır metallerdir (Verma and Dwivedi 2013). Ağır metal kirliliği içeren atık suların arıtılmasında farklı adsorbanlar kullanılarak adsorpsiyon, ters osmoz, membran filtrasyonu, iyon değişimi vb. teknolojiler olmak üzere birçok farklı yöntem kullanılabilir. Ancak adsorpsiyon yöntemi düşük konsantrasyonlardaki çözeltiler için etkisi çok daha yüksek bir teknik olarak görülmüştür (Lesmana *et al.* 2009). Adsorpsiyon yönteminde düşük maliyetli olması bakımından pirinç kabuğu, palmiye yaprağı (Sadeek *et al.* 2015), mısır koçanı, buğday kabuğu, soya kabuğu (Furlan *et al.* 2018), defolu kahve çekirdeği küspesi (Franca *et al.* 2010), ham ve alkali işlem görmüş kayısı çekirdeği (Sostaric *et al.* 2018), ay çekirdeği, patates, kanola ve ceviz kabuğu (Feizi and Jalali 2015), yanmış kil, talaş, diatomat, turba odun, aktif karbon gibi çeşitli adsorbentlerle çalışmalar yapılmıştır (Kılıç vd 2005).

Yapılan bu çalışmada, arıtma çamuru külü kullanılarak sulu çözeltilerden kurşun ve mangan giderimi amaçlanmıştır. Kullanılan arıtma çamuru külü Gaziantep iline ait evsel atıksu arıtma tesisinde bulunan yakma ünitesinden elde edilen kül kullanılarak sentetik olarak temin edilmiştir. Doğal oluşu, kolay temin edilebilmesi ve düşük maliyetli olması tercih sebebidir. Adsorpsiyon yönteminin kullanıldığı bu çalışmada; süre, pH, sıcaklık, konsantrasyon, karıştırma hızı ve adsorbent miktarı gibi parametrelerin etkisi incelenmiş olup, sonuçların adsorpsiyon kinetiği ve denge izoterm eşitliklerine uygunluğu araştırılarak izoterm sabitleri belirlenmiştir. Ayrıca termodinamik çalışmaları yapılarak termodinamik parametrelerin değerleri belirlenmiştir.

KURAMSAL TEMELLER

Akarsu, deniz, göl gibi su kaynaklarının evsel, endüstriyel, tarımsal ve diğer kullanımlar sonucu insan ve diğer canlıların yaşamını olumsuz yönde etkileyecek şekilde bozulması durumunda su kirliliği oluşur (Büyükgüngör 2006).

Su kirliliğinin temel nedeni sanayileşme, şehirleşme, nüfus artışıdır. Kirli sular içinde patojen mikroorganizmalar bulundurduğundan dolayı hem çevre hem de insan sağlığı için tehlikelidir. Kirli suların içme ve kullanma sularına karışması ve kullanılması sonucu tifo, dizanteri, hepatit, ishal, çocuk felci, sıtma, sarılık, kolera gibi bulaşıcı hastalıklar ortaya çıkmaktadır. Dünya Sağlık Örgütü (WHO) verilerine göre her gün dünyada yaklaşık 25 bin kişi sağlıklı su tüketiminden dolayı yaşamını yitirmektedir. Bu nedenle içme ve kullanma sularının yetkili kurumlarca kontrolleri sağlanmalı, kirliliğin fazla olması durumunda suyun kullanım amacına göre gerekli işlemlerin yapılması gerekmektedir (Saatçı 2019).

Dünya nüfusundaki hızlı artış ile birlikte temiz su kaynaklarına olan ihtiyaç da artmaktadır. Suyun endüstriyel ve evsel faaliyetlerde fazla miktarda kullanılması sonucu temiz su kaynakları da hızla tükenmektedir. Endüstri kuruluşlarından yüksek miktarlarda atıksu ortaya çıkmaktadır. Kirliliği önlemek için bu atıksuların alıcı ortamlara deşarj edilmeden önce mutlaka arıtılması gerekmektedir. Su kirliliği kontrolü sağlanırken öncelikle suların kullanım amaçlarına göre sınıflandırılması gerekir. Daha sonrasında ise kirlilik sınırlarının bu sınıflandırma göz önünde bulundurularak belirlenmesi gerekmektedir. Suyun kullanım amacı bu noktada önemlidir. Sudaki kirleticilerin canlılar üzerinde nasıl bir etki oluşturduğu, hangi konsantrasyonlarda ve şartlarda ne gibi sıkıntılar oluşturabileceği belirlenmesi gerekir. Ayrıca atıksulara karışan ağır metaller var ise uygun yöntemlerle atıksudan geri kazanılmalı ve üretimde tekrar kullanımı sağlanmalıdır (L. Zhang *et al.* 2016; N. C. Cinperi *et al.* 2019; E. Kavitha, A. *et al.* 2019).

Ağır Metaller

Atom numarası 20'den büyük, kirlilik etkisinin yanında zehirleyici bir etki de oluşturan, 5 g/cm³'den fazla yoğunluğa sahip metaller ağır metaller olarak adlandırılmaktadır. (Seven ve ark., 2018). Cu, Pb, Cd, Fe, Co, Hg, Cr, Ni, Zn gibi metaller başta olmak üzere 60'tan fazla metal bu sınıfa girmektedir (Akaydın 2014; Acı 2015).

Ağır metaller, zehirli özelliklerinden dolayı önemli kirletici unsurlarlar arasındadır. Sulardaki organik kirleticilerin çoğu biyolojik bozunma süreci sonrası kaybolabilirken, ağır metallerin kaybolması ya da zararsız ürünlere dönüşmesi imkânsızdır. Ağır metaller çok az miktarda dahi güçlü zehir etkisine sahiptirler. Ağır metalin yapısına, miktarına, ortamda bulunma sıklığına ve vücuda alınışına bağlı olarak ağır metallerin etki düzeyi farklılık gösterir (Kahvecioglu 2017).

Ağır metaller fabrika atıklarıyla, rüzgarın taşıdığı tozlarla, orman yangınlarıyla, volkanik faaliyetlerle, erozyonla taşınan kaya parçalarıyla, evsel atıklarla, kanalizasyonlarla nehir, göl benzeri sucul ortamlara geçerek canlı metabolizmalarını farklı şekillerde kirletici etkisine almaktadır (Kiracı 2014; Kaptan 2014).

Havaya, içme suyuna, yiyeceklere veya sayısız insan yapımı kimyasal ürün ve ürünler neticesinde çevreye bırakıldıktan sonra, ağır metaller soluma, yutma ve cilt emilimi yoluyla vücuda alınabilmektedir. Ağır metaller vücut dokularına vücudun detoksifikasyon yollarından daha hızlı girerse ve birikirse, bu toksinlerin kademeli olarak birikmesine neden olmaktadır (Kamran vd 2013).

Bazı metallerin canlı vücudunda belirli miktarlarda bulunması gereklidir. Ancak yüksek miktarlarda sudaki ağır metal iyonları sucul yaşam, bitkiler, hayvanlar, insanlar ve çevre sağlığı için sorun oluşturur. Bu nedenle ağır metal iyonlarının sudan uzaklaştırılması önemli bir konudur (Hsieh 2007; Stafiej 2008).

Ağır metallerin kullanıldıkları alanlar

Ağır metal kirliliğine birçok endüstrinin atıksuyunda rastlanmaktadır. Metal endüstrileri, maden endüstrileri ve sanayi kuruluşları bunların başında gelir (Çelik 2014). Sanayinin gelişmesi metal kullanımını artırmış hayatımızı kolaylaştıran araç ve gereçlerin birçoğunda metal kullanılmıştır.

- Metal kaplama,
- Para basımı,
- Madencilik uygulamaları,
- Metal temizleme yüzeyi,
- Ergitme,
- Otomotiv endüstrisi,
- Akü ve pil üretim sanayi,
- Deri sanayi,
- Petrol rafinerileri,

- Boya endüstrisi,
- Pestisit ve pigment üretim işlemlerinde kullanılırlar (Moiseenko 2001).

Ağır metallerin çevre sağlığına etkileri

Ağır metal kirlilik oranı yüksek atıksuların; BOİ değerinin düşük olması ve genellikle asidik olması beklenir. Ağır metal kirliliği içeren bu suların kullanılması ve bu suda yaşayan tüm canlılar için zehirleyici niteliktedir (Bahadır 2005).

Yüzeysel ve yeraltı sularında, denizlerde, endüstriyel sularda, arıtılmış atık sularda ağır metal kirliliği yüksek miktarda bulunmaktadır. Atık suda bulunan ağır metallerin çoğunun toksik aynı zamanda kanserojen etkileri olmasından dolayı insan sağlığı üzerinde ciddi bir tehdit oluşturmaktadır. Doğada bulunan ağır metaller biyolojik olarak çözünemez ve besin zincirine katılan tüm canlı organizmalarda birikebilir. Bu birikimler sonucu toksik etkileri daha da artar. Ağır metaller; direk veya dolaylı yollarla su ile beraber de önemli ölçüde alınmaktadır. Ağır metallerin vücutta birikmesi insanlarda ölüme bile sebebiyet verebilirken; bitki ve hayvan yaşamı için de büyük bir tehlike oluşturur (Lakherwal 2014).

Ağır metal içeren kullanılmış sular alıcı ortama verildiğinde ortamdaki canlı hayatını olumsuz etkiler, toksik etkisinden dolayı çoğu 1 ppm sınırında öldürücüdürler. Suların ağır metallerle kirlenmesi insan hayatı için sorun teşkil eder. Besin zinciri yoluyla alınan ağır metaller vücutta birikir ve aşırı derecede ağır metallere maruz kalınırsa kanserojen etkisi ortaya çıkar (Sobihah *et al.* 2018).

Ağır metaller, pestisitler, radyoaktif maddeler gibi zehirli kirleticilerin büyüme üzerinde kısıtlayıcı etkisi vardır (Karpuzcu 1991). TSE 266 ve WHO'ya göre toksik maddelerin sınır değerleri Tablo 1. De verilmiştir (Yıldız 2004; Anonim 2005).

Tablo 1. TSE 266 ve WHO (Dünya Sağlık Teşkilatı)'ya göre toksik maddelerin sınır değerleri

Parametre	Birim	Ts 266 Sular- İnsani Tüketim Amaçlı Sular (Anonim, 2005)	Dünya Sağlık Teşkilatı (Who)
Renk	Birim	< 20	< 15
Bulanıklılık	NTU	< 1	< 5
Kurşun	mg L ⁻¹	< 0,01	< 0,05
Arsenik	mg L ⁻¹	< 0,01	< 0,05
Selenyum	mg L ⁻¹		< 0,01
Kadmiyum	mg L ⁻¹	< 0,005	< 0,005

Tablo 1. (devamı)

Elektriksel İletkenlik	$\mu\text{s cm}^{-1}$	2500	
Florür	mg L^{-1}	< 1,5	< 1,5
Nitrat	mg L^{-1}	< 50	< 50
Bakır	mg L^{-1}	< 2	
Demir	mg L^{-1}	< 0,2	
Mangan	mg L^{-1}	< 0,05	< 0,5
Çinko	mg L^{-1}		
Sülfat	mg L^{-1}	< 250	< 250
Klorür	mg L^{-1}	< 250	< 250
Sodyum	mg L^{-1}	< 200	< 200
Toplam Organik Madde	mg L^{-1}	< 3,5	< 2
Sertlik	mg L^{-1}	< 50	< 10
pH		6,5 – 9,5	6,5 – 8,5
Amonyak	mg L^{-1}		
Nitrit	mg L^{-1}		
Koliform Bakteri	Adet/ 100ml		

Suda yaşayan canlılar Pb, Hg, Cu, Zn, Cd gibi ağır metallerin toksik özelliğinden dolayı etkilenirler. Toksik etkisinden dolayı çalışmalarda ağır metallerin deşarj standartları göz önünde tutulmalıdır (Yıldız 2004). Toksik etkisi yüksek olan ağır metallerin sulara karışması gerek yeraltında gerekse yer üstündeki bütün canlı yaşamını tehdit eder duruma getirmiştir. Bu sebeple ağır metaller sulara bırakılırken, arıtma suları ziraatte kullanılırken, tam arıtılamamış çıkış suları yüzeysel sulara bırakılırken önemli problemler oluşturduğu için bu aşamalarda çok dikkatli olunmalıdır. Toksik ağır metaller aynı zamanda bitkiler için de tehdit oluşturmaktadır (Atanassova 1999).

Ağır metaller biyolojik olarak parçalanamadıklarından canlıların bünyesinde birikirler canlı yaşamı bundan etkilenir ve zarar görür (Derrel 1991; Brohi R. 1998). Tablo 2’de ağır metallerin insan sağlığı üzerinde etkileri verilmiştir. Ağır metal içeren maddelerin sulara verilmesi sonucu toplu halde balık ölümleri ile karşılaşılır. Ağır metaller birincil etkilerini en çok sucul bitkiler ile hayvanlarda gösterir. İkincil etkilerini ise yiyecekler de görürüz. Bu da gösterir ki sucul olmayan türlerde toksiklikten etkilenir (Klassen vd 1986).

Tablo 2. Ağır metallerin insan sağlığı üzerinde etkileri

Li	Sinir sistemine etkileri, yorgunluk, kaslarda güçsüzlük, odaklanma güçlüğü.
Ba	Daha çok kemiklerde, böbreklerde ve beyinde etkileri gözlenir, Bağırsak zarını tahriş eder, kalp durmasına sebep olur.
Pb	Diş etlerinde mavileşme, kansızlık, kas kitlenmesi, inme, akıl sağlığı bozukluğu, beyin kanaması, sinir sistemi hastalıkları
Cu	Karın ağrısı, kusma, kanama, kansızlık, sarılık, solunum zorluğu, akyuvarlarda çoğalma, yorgunluk
Se	Solunum sayısında artış, nefes kesilmesi ile ölüm, kan zehiridir.
Mn	Mn zehirlenmesinde sindirim sisteminde, böbrek ve kalpte bozukluklar ortaya çıkar. Mn nin depolanma yeri akciğer ve beyindir.
B	Borun 8 gr'ı bulantıya ve bel ağrılarına sebep olur, 20 grımı ise düşüklere neden olur.
Cd	Böbrek üstü bezlerinde etki oluşturur, kansızlığa sebep olur, hemoglobin düzeylerinde farklılık yaratır.
Fe	Sanayinin yoğun olduğu bölgelerde yaşayan insanlarda demir toksisitesine rastlanabilir. Alerjik rahatsızlıklara ve karaciğerde ileri derecede hasar oluşumuna neden olabilir.
As	Arsenik vucuda solunum sindirim veya deri yoluyla geçer. Saç, tırnak, karaciğer ve böbreklerde daha çok birikir. Kanserojen etkisi vardır.
Co	Kobaltın toksik bir etki gösterebilmesi için kobalt düzeyinin 3000 kat olması gerekir.
Zn	Boğazda tahriş, solunum sıkıntısı, öksürme, kas ve eklem ağrıları, midede tahriş, ülser ve karaciğer etkileri
Cr	Kanser, ülser, deride bozukluk, solunum yollarında hasar
Ni	Ni ağır metaline fazla maruz kalmak kansere sebebiyet vermektedir.

Kurşun

Kurşun; otomobil üretimi, piller, yakıtlar, boyalar, metal kaplama, endüstriyel atıklar radyasyon koruma malzemesi, akümülatörlerin üretimi gibi alanlarda kullanılan tehlikeli bir ağır metaldir (Li et al. 2015; Lingamdinne et al. 2017).

Kurşun, akut toksisitesi ve yüksek biyobirikim sebebi ile çevre için en endişe verici toksik ağır metallerdendir. 1970'li yıllarında başlayan kurşun üretimi sınırlama çabalarına rağmen giderek artmıştır (Macirella et al., 2019). Kurşun elementinin özellikleri Tablo 3.de verilmiştir.

Tablo 3. Kurşun elementinin özellikleri

Atom numarası	82
Atom ağırlığı (gr mol ⁻¹)	207,20
Yoğunluğu, gr/cm ³	11,34
Erime noktası, °C	327,4
Kaynama noktası, °C	1751
Kristal yapısı	Kübik
Elektrik iletkenliği (Ag100 kabul edilerek)	7,68
Buharlaşma Entalpisi, kJmol ⁻¹	178
Molar Hacmi, ml/mol	18,26

Kurşun; toksik ve kolay bozunur olmamasından dolayı çevre ve insan sağlığı üzerinde önemli zararlı etkileri vardır. Bu etkilerin en önemlileri: bağışıklık sistemi bozuklukları, böbrek fonksiyon bozuklukları, ensefalit, polinöropati, hipertansiyon, anemi, bilişsel fonksiyonlarda bozulma (özellikle çocuklarda), üreme fonksiyonlarında kanserojen etkiler veya bozulmalar olarak sayılabilir (Bakar *et al.* 2009; Brudey *et al.* 2016).

Kurşun doğada çok az bulunur ancak yaygın bir coğrafyası vardır. Kurşun kirliliğine daha çok kurşun maden üretimi ve metal endüstrilerinin bulunduğu yerlerde; akü, batarya ve pil fabrikalarında; petrol rafinerilerinde, boya üretimi yapılan sanayilerde ve patlayıcı sanayii atık sularında rastlanır. Örneğin; pil fabrikası atık sularında 5.66 mg L⁻¹, asidik maden drenajlarında 0.02-2.5 mg L⁻¹, tetra etilkurşun üreten fabrika atık sularında 125-150 mg L⁻¹ organik, 66-85 mg L⁻¹ inorganik kurşun kirliliği bulunmaktadır (Bakar 2009; Bakar vd 2009).

İnsan vücudunda yaklaşık olarak toplam 125-200 mg civarında kurşun bulunmaktadır ve insan vücudu normal koşullarda günde bu kurşunun 1-2 mg'ını atabilme yeteneğine sahiptir. Günlük 0.15-0.5 mg L⁻¹ kurşun besin yolu ile vücudumuza alınmaktadır. Yetişkinler de kanda bulunan kurşun miktarı en fazla 25 mg L⁻¹ olabilmektedir (Sarkar 2002).

Kurşun kirliliğinin bulunduğu ortamlarda yaşayan insanlar, deriye temas yolu ile, solunum yoluyla, besinlerle su yolu ile kurşunu vücutlarına alırlar. Kurşunun vücuda girdiği andan itibaren kana karışarak dokulara, kemiklere ve organlara geçerek zehirleyici etkisi açığa çıkmaktadır. Kurşun ilk önce vücutta sinir sistemini etkilemektedir. Zehirleyici etki ilerleyen yaşlarda ortaya çıkmaktadır. Kurşun ağır metali ile fazla etkileşimde bulunan kişilerde tansiyon artışı, baş ve kas ağrısı, sinir sisteminde bozuklukları, kilo kaybı, yorgunluk, anemi, kanser ve ölüme neden olabilecek böbrek ve beyin hasarlarına rastlanmaktadır. Hamileliklerdeki düşükler, erkeklerde kısırlık bu kurşun kirliliğine fazla maruz kalmaktan ileri gelmektedir. Yetişkinler vücutlarına almış oldukları kurşunun %90 'nını vücuttan atabilirken çocuklar ve bebekler sadece %30'luk kısmını atabilmektedir. İnsanlarda vücuttaki kurşun miktarı kan tahlilleri yaptırılarak kolaylıkla tespit edilebilmektedir. Ayrıca kurşun bitki köklerinden emilim yolu geçerek bitkilerde zehirlenmelere de yol açabilmektedir. Hayvanlarında fazla miktarda kurşuna maruz kalması yaşamları için tehlike oluşturur. Hayvanlar da insanlar gibi kurşunu solunum veya beslenme yolu ile bünyelerine almaktadırlar (Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu 2001; Casas 2006; Services 2007).

Kurşun, vücut içerisinde dolaşıma katıldıktan sonra idrar ve dışkı yoluyla dışarı atılır. Merkezi sinir sistemi ve böbrekler en çok kurşun zehirlenmesinden etkilenen organlardır dolayısı ile öğrenme ve davranış sorunları gözlenebilmektedir (Labtestsonline 2015).

Mangan

Mn, doğal oluşması ve çoklu oksidasyon şekilleri (Mn (II), Mn (III), Mn (IV)) olması sebebiyle içme sularında giderimi zor olan bir kirleticidir. Su dağıtım sistemlerinde bulunan yüksek Mn konsantrasyonları (ABD'de SMCL = 0.05 mg L⁻¹) giderilmezse tüketicilere ulaştığında önemli derecede estetik kaygı oluşturur. Tüketicilerin evine ulaştıktan sonra, oksitlenmiş Mn bulunduran sularda genel olarak renk değişikliği gözlenir (Sly *et al.* 1990).Siyahımsı kahverengimsi olarak tabir edilen bu renk suda metalik bir tad oluşturur (Sain *et al.* 2014).

Manganez genellikle yüzey suyunda azaltılmış Mn²⁺ formunda bulunur. Yüksek Mn²⁺ seviyeleri ile ilişkili bazı problemler suya hoş olmayan metalik bir tat eklenmesi, boruları tıkayabilen ve kıyafetleri renk değiştirebilen metal oksitlerin üretimi ve insan sağlığı için toksisitedir (Cai *et al.* 2015; Hoyland *et al.* ; Li *et al.* 2016).

Mangan metabolik faaliyetler için gerekli bir element olmasına rağmen yüksek konsantrasyonlarda vücuda mangan alınımı sinir sistemi hastalıklarına, mitokondriyal bozulmalara, Alzheimer hastalığına sebep olabilmektedir (Schroeter JD *et al.* 2010; Bowman AB, 2011). Ayrıca beyinde hasar oluşturmamasından dolayı unutkanlık, panik atak, sinirlilik gibi davranış bozuklukları ve biyokimyasal anormallikler ortaya çıkarabilir (US EPA 1984).

Yüksek mangan konsantrasyonları doğrudan ya da dolaylı olarak bazı problemler oluşturabilir. Bunlardan bir kaç aşağıda verilmiştir.

1. Kâğıt, deri, tekstil, buz, alkollü içecek üreten sanayilerde ürünlerin rengine, tadında ve görünüşünde bozulmalar oluşabilir.
2. Mangan bileşikleri, iyon değiştirici ve kum filtrelerini sararak çalışma verimlerini düşürebilirler.
3. Boru hatlarında birikerek pompa, vana vb. donatıları tıkarlar.
4. Suda bulunan mangan bakterileri zamanla çoğalır ve bu bakteriler borularda, kuyularda, depolarda birikerek tıkanmalara sebebiyet verebilir. Bunun sonucu olarak da bazı kısımlarda kapasite düşmesi, bozulmalar görülebilir (AWWA 2003; NIEHS 2010).

Ağır Metallerin Giderim Yöntemleri

Ağır metal gideriminde kullanılan bir çok yöntem vardır. İyon değişimi, ters ozmos, koagülasyon, filtrasyon, adsorpsiyon prosesleri ağır metal gideriminde genel olarak tercih edilen yöntemlerdir (Dissanayake *et al.* 2016).

Atıksulardan adsorpsiyon yöntemi ile ağır metal giderme

Adsorpsiyon; bir maddenin başka bir madde yüzeyinde veya iki faz arasındaki ara yüzeyde konsantrasyonun artması ya da diğer bir tanımla moleküllerin temas ettikleri yüzeydeki çekme kuvvetlerine bağlı olarak, o yüzeye birleşmesi olayıdır. Adsorpsiyon sıvı-sıvı yada sıvı-katı gibi herhangi iki faz arasında ara kesitte oluşur. Yüzeye tutunan madde adsorban olarak adlandırılır, sıvı ya da gaz olabilmektedir. Adsorbent ise; tutunulan madde veya adsorplayan maddedir katı yada sıvı olmasının yanında doğal veya yapay olabilir (Hamutoğlu vd 2012).

Adsorpsiyon, çok kullanılan bir ayırma prosesidir. Atıklardan kirleticilerin uzaklaştırılması ve giderilmesinde etkisi yüksek bir yöntem olarak bilinmektedir. Ekonomik, tasarımı ve uygulaması kolay bir yöntemdir. Ayrıca toksik kirleticilere karşı hassas olmaması ve zararlı maddeler oluşturmaması bu prosesi diğer arıtım yöntemlerinden üstün kılmaktadır (Crini 2006).

Adsorpsiyon su ve atıksu arıtımında;

- Kötü tat ve kokuların giderilmesinde,
- Biyolojik arıtmayla giderilemeyen pestisitlerin sudan uzaklaştırılmasında,
- Fenol gibi az miktarda bulunan toksik bileşiklerin sudan uzaklaştırılmasında,
- Deterjan, sabun kalıntılarının sudan uzaklaştırılmasında,
- Endüstriyel atıksulardan kalıcı organik maddeler ve renk giderilmesinde,
- Nitro ve kloro bileşiklerin uzaklaştırılmasında,
- TOK, KOİ gereksiniminin azaltılmasında,
- Bazı ağır metallerin giderilmesinde,
- Deklorizasyon amacıyla kullanılmaktadır (Gazigil 2014).

Adsorpsiyon kapasitesi adsorbsiyonun kalitesini belirler. Örneğin; yüzey yükü, yüzey alanı ve fonksiyonel gruplar çeşitlikirleticilerle farklı düzeyde etkileşime girebilir. Manganez oksitler, yer fıstığı kabuğu, arıtma çamurunun külü, tanecikli biyokütle, uçucu kül gibi ağır metallerin giderilmesinde farklı adsorbentler kullanılmaktadır. Ancak bu adsorbentlerdende düşük verim alındığı için daha yeni ve iyi adsorbent bulma çalışmaları sürmektedir (Fiyadh *et al.* 2019).

Adsorpsiyon prosesinde kullanılan adsorbanın özellikleri;

- Düşük maliyetli olması,
- Fazla miktarlarda bulunabilmesi,
- Hem kolay hem de ucuz yöntemlerle elde edilebilir olması,

- Dayanıklı olmasının yanında rejenere edilebilir de olması,
- Adsorpsiyon şartlarında kararlı yapısını bozmaması ve çözücü ile kimyasal herhangi bir tepkimeye girmemesi,
- Adsorpsiyonu istenilen sıvı ve gazlara karşı adsorpsiyon gücünün yüksek olması,
- Ortamdan uzaklaştırılmak istenilen veya geri kazanılması istenen moleküllere karşı yüksek oranda seçicilik göstermesi istenmektedir (Küçükgül 2004; Aygün 2002).

Adsorbentler genel olarak doğal ve yapay olmak üzere iki sınıfta incelenebilir. Tabiatda farklı niteliklere sahip olan, adsorbent olarak değerlendirilebilecek oldukça çok malzeme mevcuttur. Kok, alüminyum oksit, linyit, turba, doğal zeolitler ve bentonit, doğrudan ya da aktivasyon işlemi ardından kullanılabilen ayrıca içerisinde karbon, alüminyum ve silis bulunduran doğal adsorban malzemelerdir. Alümina silikatlar olarak da aşına olunan yapay zeolitler, silika jel ve karbon içeriği yüksek maddelerin aktifleştirilmesiyle elde edilir. Aktif karbonlar ise yapay adsorbanlardır (Mishra *et al.* 2009).

Özellikle, literatürde kurşun ağır metalinin adsorpsiyon yöntemiyle giderimi üzerine yapılmış olan birçok çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmalarda kullanılan adsorbent maddeler arasında liken (*Cladonia furcata*) , *Solanum melongena* yaprak tozu, çay artığı , çam kozalağı kabuğu , eğreltiotu (*Asplenium nidus L.*), deniz nodülü ve daha nice adsorbent maddeler yer almaktadır (Sari vd 2007; Yuvaraja *et al.* 2014; Yang X and Cui X 2013; Martín and Lara MA 2016).

Adsorplanan moleküllele adsorplayıcı madde üzerinde aktif olan çekim kuvvetlerinin çeşidine bağlı olarak üç çeşit adsorpsiyon oluşmaktadır.

- Fiziksel Adsorpsiyon
- Kimyasal Adsorpsiyon
- İyonik Adsorpsiyonu

Fiziksel adsorpsiyon; adsorbent madde ile adsorplanacak madde arasında ki fiziksel çekim kuvveti esasına dayanır. Bu çekim zayıf Van der Waals kuvvetlerinden kaynaklanır. Genellikle enerji 80 kJ/mol'ü aşmamaktadır. Ekzotermik bir işlemdir. Ayrıca adsorplama işlemi fiziksel çekim kuvvetli olduğu için kullanılmış olan adsorbentler yeniden kullanılabilir duruma getirilebilir (Wang *et al.* 2017).

Kimyasal adsorpsiyon; adsorplanan madde moleküllerinin adsorplayıcı madde üzerine kuvvetli bağ olan iyonik ya da kovalent bağlarıyla tutunduğu adsorpsiyon çeşididir. Fiziksel adsorpsiyon ile kıyaslandığında yaklaşık 100 kat daha güçlü bir etkileşime sahip bir

adsorpsiyon türüdür. 600-800 kJ/mol olan kimyasal bağlar ile etkileşim göstermektedir. Sıcaklığın değişimi ile adsorbent maddeler farklı miktarlarda enerjiye sahip olurlar. Kimyasal adsorpsiyonda; kimyasal reaksiyonlar gerçekleşmesi ile kuvvetli bağlar, adsorplayan madde ile adsorplanan maddenin moleküllerinin kimyasal yapısını değiştirir. Bu adsorpsiyon türünde adsorplama işlemi çok güçlü olduğundan geri kazanım zordur (He *et al.* 2014; Aşkal 2014).

İyonik adsorpsiyon; adsorbent ile adsorlanan maddelerin iyonları arasındaki zıt kutupların birbirini çekmesi ile oluşan bir elektriksel çekim gücü sayesinde olmaktadır (Sang *et al.* 2012). Elektrik yükü fazla miktarda olan iyonlar ile çapları küçük olan iyonlar daha iyi adsorbe olmaktadır. Örneğin; bir ve üç değerlikli iyonların olduğu bir ortamda, üç değerliğe sahip olan iyon adsorbent yüzeyine doğru daha güçlü bir şekilde çekilecektir (Tatlı 2003).

Adsorpsiyona etki eden faktörler

a) Adsorbentin yüzey alanı

Adsorpsiyon esasen bir yüzey olayıdır. Dolayısıyla su içerisinde çözünmüş maddelerin adsorpsiyonu yüzey alanı ile doğru orantılıdır. Toplam yüzey alanının adsorpsiyonda kullanılabilen kısmı özgül yüzey alanı şeklinde tanımlanır (Metcalf and Eddy 2003). Adsorplayıcının yüzey alanının genişlemesi adsorblanan madde miktarını artırır. Adsorbentin yüzey alanını tam olarak tayin edilemediğinden genel olarak adsorbentin birim ağırlığı başına adsorplanan maddenin miktarı dikkate alınmaktadır (Ardalı 1990). Adsorbanın yüzey alanının büyük olması da daha çok adsorbat ile etkileşime girdiğini gösterir ve bu durum da kimyasal reaksiyonlarda reaksiyonu olumlu yönde artırır. Yani net bir ifade ile adsorbanın yüzey alanı arttıkça adsorpsiyon artar denilebilir (Kayacan 2007).

b) Adsorbatın çözünürlüğü

Adsorblama olayını etkileyen önemli etkenlerden birisi de adsorbatın çözünürlüğüdür. Bir maddenin adsorblanma miktarı ile aynı maddenin adsorblanmasının başladığı ortamdaki çözünürlüğü arasında ters bir orantı vardır. Adsorbatın çözünürlüğü düşük olmalıdır ki adsorbatı ayırmak kolay olsun eğer çözünürlük yüksek olursa adsorbat ve çözelti arasındaki bağ o kadar güçlü demektir bu da adsorblanma miktarını düşürür. Ayrıca, iyonlaşan moleküllere bakıldığında, nötr olan moleküllerin, yüklü moleküllere kıyasla daha iyi adsorblandığı görülmüştür (Öztürk 2007).

c) Adsorbe olan maddenin (molekül boyutu)

Adsorbsiyonda adsorbatın(adsorbe olan maddenin) molekül boyutu önemlidir. Adsorbat molekülü ne kadar küçük ise adsorbsiyon o kadar artar. Adsorblanmanın daha verimli olması ya büyük moleküllerin daha küçük moleküllere dönüştürülmesi ile ya da adsorbatın gözenek çapının büyük olması ile sağlanır. Küçük boyutlu moleküller hızlı hareket ederek uygun çaptaki gözeneklere girebilirler ancak büyük boyuttaki moleküller bu gözenekleri tıkayabilir hatta bazen küçük boyutlu taneciklerin bu gözeneklere girişini engelleyebilir (Kumar and Parkodi 2006).

d) Adsorpsiyon sıcaklığı

Yaygın olarak sıcaklık artışı ile reaksiyon hızının da arttığı bilinmektedir. Adsorpsiyon işleminde sıcaklık önemli bir kıstas olup doğrudan adsorbsiyonu etkiler ve adsorbsiyon tipini belirler (Sencan 2001). Adsorpsiyon tepkimeleri çoğunlukla ekzotermik tepkimeler olduğundan sıcaklığın azalması ile adsorpsiyon miktarı artar. Adsorpsiyon endotermik olduğunda ise, sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyon miktarı artar (Gül 2001).

e) Ortamın pH değeri

Adsorblamayı etkileyen birincil faktör pH'dır. Adsorpsiyon prosesinin gerçekleştiği andaki pH adsorpsiyonu önemli derecede etkilemektedir. Adsorblama olayının gerçekleşeceği ortamda hidrojen (H^+) ve hidroksil (OH^-) iyonları kuvvetli bir şekilde yüzeye tutunurlar. Bu da çözeltinin pH değerini etkileyerek diğer iyonların adsorblanma kapasitesini de etkiler. Asitler düşük pH'larda daha iyi adsorbe olurken, organik bazlar ise yüksek pH'larda daha iyi adsorbe olurlar (Tchobanoglous 1991; Sencan 2001). pH değişimleri olduğunda ortamdaki adsorbat molekülleri çökebilir. Örneğin; Kurşun gideriminde $pH > 5$ olduğu durumlarda ortamda çökeltme oluşur ve adsorpsiyon prosesi bundan etkilenir (Kang *et al.* 2004).

f) Temas süresi

Adsorblama hızını ve miktarını etkileyen önemli faktörlerden birisi de temas süresidir. Adsorblama ile temas süresi ilişkisi incelendiğinde başlangıçta yüzey alanının büyük olmasından dolayı adsorblanma miktarında bir artış olması beklenir. Daha sonra süre ilerledikçe adsorbat miktarı azalır. Bu da yüzey alanının azaldığı anlamına gelir dolayısıyla adsorblanma miktarı azalması gerekir. Belirli bir doygunluğa ulaşıldıktan sonra adsorblanma adsorbatın gözeneklerinde gerçekleşmeye devam eder. Burada iç yüzey alanı az olduğu için adsorblanma giderek azalır. Gözenekleri olmayan adsorbatlarda denge noktasına çok kısa bir sürede gelindiği ve adsorblanma hızının çok hızlı düştüğü bilinmektedir. Gözenek boyutu yüksek adsorbantlarda ise, denge noktasına daha geç ulaşılır (Yu 2000).

g) Karıştırma hızı

Adsorplama miktarı çözeltinin karışma hızına bağlı olarak değişkenlik gösterir. Adsorblama hızı, çözelti içindeki hareket eden ve adsorbatın gözeneklerine kadar ulaşabilen moleküllerin hızı ile bağlantılıdır. Adsorblama sürecinde çözelti içerisindeki adsorbent ve adsorbent moleküllerinin sabit durması çökmeye sebep olabilir ve adsorblama hızını ve miktarını azaltabilir. Yüksek karıştırma hızında ve sürekli karıştırılan çözeltilerde moleküllerin adsorbentin yüzeyine temas etme ihtimali çok yüksektir ve adsorbentin gözeneklerine girebilme ihtimali artar (Paul 1999).

h) Yüzey gerilimi

Adsorpsiyon prosesi; yüzey reaksiyonlarının yanında kuvvetleriyle ilgilidir. Adsorpsiyonun rahat bir şekilde gerçekleşebilmesi için yüzey geriliminin düşürüldüğü ölçüde bu tarz kuvvetlerin etkisi de düşürülmelidir. Yüzey gerilimini düşürmek demek aynı zaman da adsorbsiyonu büyütmüş olmak demektir. Yüzey gerilimini düşürmek için öncelikle sıvı fazı oluşturan moleküller arasındaki bağların ayrılması gerekir ve sonrasında moleküller diğer fazlarla bağ yapar ki böylelikle gerilim azaltılabilir (Kayacan 2007).

i) Basınç

Basınç arttıkça gazlarda adsorbsiyon miktarı artar çözeltiler de artan basınçla birlikte genellikle adsorbsiyon doğru orantılıdır (Kayacan 2007).

j) Adsorbatın Suda çözünürlüğü

Adsorbsiyonu etkileyen faktörlerden biri de adsorbatın sudaki çözünürlüğü ile ilgilidir. Su içinde az çözünen (hidrofobik) maddeler; su içinde çözünebilen(hidrofilik) maddelere oranla daha çok adsorbe olmaktadır. Ayrıca çözeltinin moleküllerin lifobikolması yani çözelti sevmemesi veya katılara olan ilgisi adsorpsiyonu artırır (Kayacan 2007).

Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon izotermi, sabit sıcaklık ve pH' da, adsorbent üzerine adsorplanan madde miktarı (q_e , mg g^{-1}) ile çözeltide adsorplanmadan kalan madde konsantrasyonu (C_e , mg L^{-1}) arasındaki denge durumunu ifade eden grafiklerdir. Bu izotermi, bilinen bir miktardaki adsorplayıcı ile farklı konsantrasyonlarda hazırlanmış olan çözeltileri dengeye ulaştırarak elde edilebilmektedir. Adsorpsiyon izotermi tanımlamak için genel olarak kullanılan eşitlikler;

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

4.Temkin İzotermidir.

Bu eşitlikler yardımıyla, adsorbentın yüzey özellikleri ve adsorplayıcı-adsorplanan arasındaki ilgi tanımlanabilir. Ayrıca, maksimum adsorpsiyon kapasitesi, adsorpsiyon yoğunluğu ve adsorpsiyon ısısı da belirlenebilmektedir (Elmorsi *et al.* 2014).

Langmuir adsorpsiyon izotermi

Langmuir izoterm teorisi homojen bir adsorbent yüzeyinde tek katmanlı adsorbat kapsama alanını varsaymaktadır. Grafik olarak bir plato şekli Langmuir izotermi karakterize eder. Denge noktasına gelindiğinde adsorpsiyonun daha fazla oluşmadığı bir doyma noktasına ulaşılır. Adsorbent içindeki belirli bir homojen bölgede sorpsiyon işleminin gerçekleştiği kabul edilir (Putro *et al.* 2017).

Langmuir izoterm modelini geliştirmek için üç varsayım yapılmıştır:

- Adsorpsiyon enerjisi, yüzeyin homojen olmasından dolayı bütün adsorpsiyon bölgelerinde sabittir.
- Adsorpsiyon adsorbent yüzeyindeki belirli alanlarda oluşur.
- Adsorpsiyon enerjisi tüm bölgelerde aynı fakat her aktif adsorpsiyon bölgesi sadece bir adsorbat molekülünü barındırmaktadır.

Langmuir Denklemi Eşitlik 1 ile ifade edilir:

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

Eşitlik 2.1 ayrıca doğrusallaştırılmış şekilde Eşitlik 2 olarak ta yazılabilir:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L \cdot q_{max}} + \frac{1}{q_{max}} \cdot C_e \quad (2)$$

C_e/q_e 'ye karşı C_e grafiğe geçirildiğinde elde edilen grafikten q_{max} ve K_L bulunur.

Ayrıca Langmuir izoterm sabiti kullanılarak giderim prosesinin adsorpsiyon tipi tespit edilebilir. Bunun için R_L ayırma faktörü belirlenmelidir. Ayırma faktörü Eşitlik 3'te verilmektedir

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (3)$$

Burada ayırma faktörünün değerleri izoterm tipleri hakkında bilgi vermekte olup, bunlar tersinmez ($R_L=0$) uygun, olumlu ($0 < R_L < 1$) ve lineer ($R_L = 1$) şeklindedir (Özcan 2019).

Freundlich adsorpsiyon izotermi

Freundlich izoterm modeli, adsorpsiyonun çok tabakalı olduğunu kabul eder. Ayrıca, adsorplayıcı yüzeyinin, adsorpsiyon alanları ve enerjisi bakımından heterojen olduğunu da kabul etmektedir.

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (4)$$

Prosesin tipini n parametresi belirler. $n=1$ ise, proses doğrusal, $n>1$ olduğunda proses kimyasal, $n<1$ olduğunda ise proses fizikseldir (Gündüz ve Bayrak 2017).

BET (Brunauer-Emmet-Teller) izoterm modeli

BET izotermi temel de adsorbatın yüzeyde bir den çok tabaka da tutunabileceğini kabul eder. Langmuir izotermi ile benzerlik göstererek adsorbat yüzeyinin tekdüze olduğunu varsayar. Bir alanındaki adsorpsiyonla diğer alandaki adsorpsiyon arasında bir etkileşim olmadığından yeni tabakalar oluşabilir (Kayacan 2007).

BET adsorpsiyon izotermi denklemi 5’de gösterilmiştir (İleri 1993).

$$\frac{C}{(C_s - C) \cdot q_e} = \frac{1}{K \cdot Q_{max}} + \left[\frac{(K-1)}{K \cdot Q_{max}} \right] \cdot \frac{C}{C_s} \quad (5)$$

C/C_s ’nin $C/(C_s - C)q_e$ ’ye karşı değişim grafiği çizilerek doğrusal bir eğri oluşturulur buradan da K ve Q_{max} sabitleri bulunur. Grafikten elde edilen doğrunun y eksenini kesen noktası K ’yı verirken , eğimi ise Q_{max} ’i vermektedir (Taşdelen 2018).

Temkin izotermi

Temkin izotermi, adsorbant ve adsorbat arasındaki etkileşim sebebiyle adsorpsiyon ısının lineer azalması kabul edilerek ortaya çıkarılmıştır. Bu adsorpsiyon üniform bağlanma enerjileri dağılımı ile diğer adsorbsiyonlardan ayrılır (Mall *et al.* 2005). Temkin izotermi sorpsiyon ısısındaki azalışın doğrusal bir azalış gösterdiği sistemler de uygulanmaktadır (Ulupınar 2007). Temkin izoterm denklemi (Temkin and Pyzhev 1940);

$$q_e = \frac{R.T}{b_T} \cdot \ln K_T + \frac{R.T}{b_T} C_e; B = \frac{R.T}{b_T} \quad (6)$$

Adsorpsiyon Kinetikleri

Yalancı birinci dereceden kinetik modeli

Yalancı birinci dereceden kinetik model Lagergren tarafından geliştirilmiştir ve aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$\text{Log } (q_e - q_t) = \text{log } q_e - \frac{k_1}{2,303} * t \quad (7)$$

Hız sabiti k_1 , $\log(q_e - q_t)$ 'nin t 'ye karşı çizilen grafiğinin eğiminden, teorik q_e değeri ise grafiğin kesim noktasından hesaplanır (Sekar *et al.* 2004.)

Yalancı ikinci dereceden kinetik modeli

Yalancı ikinci dereceden kinetik model aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_e^2 k_2} + \frac{t}{q_e} \quad (8)$$

t/q_t 'nin t 'ye karşı çizilen grafiğinin eğim ve kesim noktasından hesaplanır (Sekar *et al.* 2004).

C_0 = Atıksuyun başlangıç ağır metal konsantrasyonu (mg L^{-1})

C = t anında ağır metal konsantrasyonu (mg L^{-1})

q_e = Birim adsorbent miktarı başına adsorbe edilen adsorbat miktarı (mg g^{-1})

q_t = t anında birim adsorbent miktarı başına adsorbe edilen adsorbat miktarı (mg g^{-1})

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} \quad (9)$$

$$q_e = \frac{C_0 - C}{m} \quad (10)$$

Adsorpsiyon kinetiği çalışmalarında reaksiyon hızını belirlemek amacı ile heterojen reaksiyonlar için geliştirilmiş yalancı birinci mertebe ve yalancı ikinci mertebe reaksiyon kinetiği denklemleri kullanılmaktadır (Shilpi *et al.* 2016).

Adsorpsiyon Termodinamiği

Mühendislik çalışmalarında; bir olayın kendiliğinden oluşumunun kontrol edilebilmesi için entalpi, entropi veya serbest enerji değişimi gibi termodinamik özelliklerin değerleri incelenmelidir (Nghah and Hanafiah 2008).

Adsorpsiyon sabit bir sıcaklık ve sabit bir basınçta kendiliğinden oluştuğu için serbest enerji değişimi yani adsorpsiyon serbest enerjisi ΔG° her zaman eksi işaretlidir.

$$\Delta H^\circ = \Delta G^\circ + T \Delta S^\circ \quad (11)$$

Adsorpsiyon ısısı katı yüzeyindeki doymamış kuvvetler ile adsorplanan tanecikler arasında oluşan etkileşimden meydana gelir (Kılıç 2009).

Serbest enerji değişimi, entalpi değişimi ve entropi değişimi gibi tüm termodinamik parametreler aşağıdaki denklemler yardımı ile hesaplanabilir (Bilgili 2006).

Farklı sıcaklıklarda yapılan deneyler sonucunda elde edilen verilerden Gibbs serbest enerjisini bulmak için;

$$K_c = \frac{C_a}{C_e} \quad (12)$$

K_c = adsorpsiyon denge sabiti

C_a = Birim adsorbent miktarı başına tutulan madde miktarı (mg gr^{-1})

C_e = Denge halinde çözeltideki adsorbat konsantrasyonu (mg gr^{-1})

$$\Delta G^\circ = -R T \ln K_L \quad (13)$$

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (14)$$

R: Gaz sabiti ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

T: Sıcaklık (K)

K_L : Dağılım katsayısı aşağıda verilen eşitlikle hesaplanır.

Eşitlikten $\ln K_L$ 'ye karşı $1/T$ değerleri grafiğe aktarıldığında elde edilen doğrunun eğiminden ΔH° ve eksenini kestiği noktadan ΔS° sabitleri bulunur (Bilgili 2006).

K_F = Adsorpsiyon kapasitesini veren Freundlich izoterm sabiti (mg g^{-1}),

n = Adsorpsiyon yoğunluğunu veren Freundlich izoterm sabiti (L mg^{-1})

a = Adsorbent birim ağırlığı başına adsorplanan maksimum adsorbat miktarı (mg g^{-1})

K_L = Adsorbent bağlanma alanlarının afinitesi ile ilgili sabit (L mg^{-1}),

C_s = Adsorbent üzerinde adsorbatın doygunluk konsantrasyonu (mg L^{-1})

K_B = Adsorbent yüzeyi ile etkileşim enerjisini ifade eden BET sabiti (L mg^{-1})

q_s = Adsorbanın yüzeyinde tek bir katman oluşturmak için gereken adsorbat miktarı (mg g^{-1})

b_T = Adsorpsiyon ısıyla ilgili Temkin sabiti (J mol^{-1}),

K_T = Temkin izoterm dengesi bağlanma sabiti (L g^{-1}),

R = Gaz sabiti ($8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

T = Sıcaklık ($^\circ\text{K}$).

MATERYAL ve METOT

Materyal

Denemelerde kullanılan arıtma çamuru külü Gaziantep iline ait evsel atıksu arıtma tesisinin yakma ünitesinden temin edilmiştir. Daha sonra adsorbent olarak kullanılacak olan arıtma çamuru külü HCl asit çözeltisi ile pH değeri 4,5'te sabit kalacak şekilde reaktörde karıştırılmış ve pH 4,5 olduktan sonra saf suda yıkanmıştır. Yıkanan kül daha sonra etüvde 100°C kurutulmuştur. Bu şekilde hem modifiyesi sağlanıp hem de çalışma için uygun pH aralığı sağlandıktan sonra deneme çalışmalarında kullanılacak kül havanda öğütülerek istenilen boyutlara getirilmiştir.

Metot

Deney sistemi

Adsorpsiyon denemeleri 100 ml kurşun ve mangan içeren atıksu 250 ml'lik erlenlere konularak Edmund Bühler GmbH Incubator Hood TH marka çalkalayıcıda gerçekleştirilmiştir. Belirli zaman aralıklarında alınan numunelerin analizleri kurşun test kiti ve mangan test kiti kullanılarak yapılmıştır.

Karakterizasyon Çalışmaları

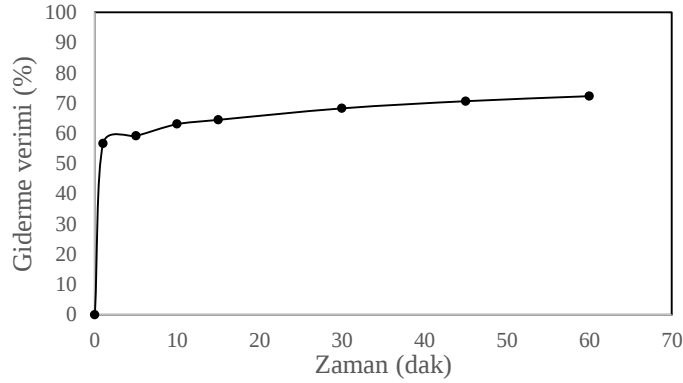
Arıtma çamuru külü kullanılarak gerçekleştirilen adsorpsiyon işleminden önce ve sonra adsorbenti karakterize etmek için SEM, FTIR ve XRD analizleri yapıldı. FT-IR spektrumları, elmas ATR ile donatılmış PerkinElmer, Spectrum Two model FT-IR Spektrometre kullanılarak yapıldı. Adsorbentlerin morfolojik özellikleri Zeiss Sigma 300 TaramalıElektron Mikroskobu ile elde edildi. Adsorbentlerin yapısal özelliklerini belirlemek için X-ışını kırınım verileri Bruker D8 Discover XRD cihazı kullanılarak elde edildi.

BULGULAR ve TARTIŞMA

Pb²⁺ İyonlarının Adsorpsiyonunu Etkileyen Parametreler

Temas süresinin adsorpsiyona etkisi

Arıtma çamuru külü ile yapılan çalışmalarda ilk olarak adsorpsiyonun ne kadar sürede dengeye geldiğini belirleyebilmek için yapılan denemeler 100 mg L⁻¹ Pb²⁺ konsantrasyonunda, 0.5 gr L⁻¹ adsorbent konsantrasyonunda, yaklaşık 5 olan doğal pH'da, 20°C'de ve 200 rpm karıştırma hızında yapılmıştır. Farklı sürelerde numuneler alınarak adsorpsiyonun dengeye gelme zamanı tespit edilmiş ve kurşun analizleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 1'de gösterilmiştir.



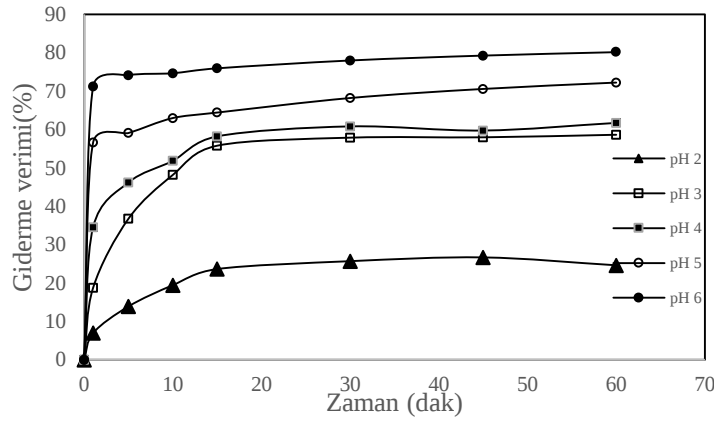
Şekil 1. Arıtma çamuru külü kullanılarak adsorpsiyon yöntemi ile Pb²⁺ 'nin gideriminin zamana göre değişimi (C_o =100 mg/L, T=20°C, K.H.= 200 rpm, m= 0,5 g/L, pH= 5)

Adsorbent ile Pb²⁺ içeren çözeltinin ilk temasından sonra adsorpsiyonun hızlı bir şekilde gerçekleştiği görülmektedir. 1. Dakikada %56 olan giderme verimi 15. Dakikada % 68', 60.dakika sonunda ise % 72'ye ulaşılmıştır. 60. Dakikadan sonra ise verim artışına rastlanılmamış daha çok desorpsiyon gerçekleşmiştir. Bu nedenle daha sonraki çalışmalar 60 dakika ile sınırlandırılmıştır.

Pb²⁺ çözeltisinin başlangıç pH değerinin adsorpsiyona etkisi

Adsorbent olarak arıtma çamuru külünün kullanıldığı Pb²⁺ giderim çalışmasında, pH değerinin adsorpsiyon üzerindeki etkisinin incelenmesi için yapılan denemeler 100 mg L⁻¹ Pb²⁺ konsantrasyonunda, 20 °C'de, 0,5 gr L⁻¹ adsorbent konsantrasyonunda ve 200 rpm karıştırma hızında yapılmıştır. 100 mg L⁻¹ kurşun çözeltisinin pH'sı 5 olarak tespit edilmiş ve pH ayarlaması NaOH ve HNO₃ kullanılarak yapılmıştır. Bu çalışmada pH 2,3,4,5 ve 6'ya

ayarlanarak denemeler yapılmıştır. Elde edilen sonuçların şematik görünümü Şekil 2’ de verilmiştir.

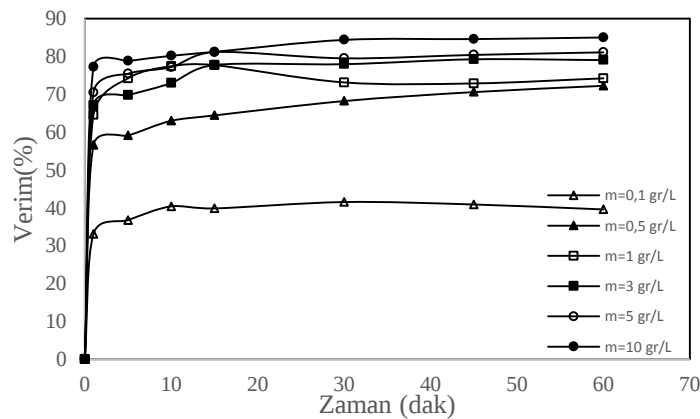


Şekil 2. Arıtma çamuru külü kullanılarak adsorpsiyon yöntemiyle Pb^{2+} gideriminde pH'nın etkisi ($C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$, K.H. = 200 rpm, $m = 0,5 \text{ g L}^{-1}$)

$Pb(OH)_2$ 'nin oluşma pH'sı 5,5 olduğu için bu pH'nın üzerinde oluşan verim artışının adsorpsiyon kaynaklı mı yoksa kimyasal çökeltme kaynaklı mı olduğunun tespit edilmesi mümkün olmadığı için pH 5 en uygun pH olarak seçilmiştir. Özellikle pH 3'ün altında verimin çok fazla düştüğü görülmektedir. Bunun sebebi ortamdaki H^+ iyonu konsantrasyonunun çok baskın olması ve bunun Pb^{2+} adsorpsiyonunu düşürmesi olarak düşünülebilir.

Pb^{2+} adsorpsiyonunda adsorbent konsantrasyonunun etkisi

Adsorbent olarak arıtma çamuru külünün kullanıldığı Pb^{2+} giderim çalışmasında, adsorbent konsantrasyonunun adsorpsiyon üzerindeki etkisinin incelenmesi için yapılan denemeler 100 mg L^{-1} Pb^{2+} konsantrasyonunda, pH 5'te, 20°C 'de ve 200 rpm karıştırma hızında yapılmıştır. Denemelerde farklı adsorbent dozlarında arıtma çamuru külü kullanılmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 3'de gösterilmiştir.



Şekil 3. Farklı başlangıç adsorbent miktarlarının adsorpsiyon verimine etkisi ($C_0 = 100 \text{ mg/L}$, $t = 60 \text{ dk}$, $T = 20^\circ\text{C}$, K.H. = 200 rpm, pH = 5)

Sonuçlar incelendiğinde 60 dakikalık temas süresi için 0,1 gr/L adsorbent kullanıldığında Pb^{2+} giderme verimi 39.56, 0.5 gr L^{-1} adsorbent kullanıldığında %72.27, 1 gr L^{-1} adsorbent kullanıldığında %74.19, 3 gr L^{-1} için verim % 79.04, 5 gr L^{-1} adsorbent kullanıldığında verim %81.07 ve 10 gr L^{-1} adsorbent kullanıldığında ise verim % 85 olarak tespit edilmiştir. Bu sonuçlara göre adsorbent konsantrasyonu arttıkça adsorpsiyon veriminin arttığı görülmektedir. Fakat 100 mg L^{-1} Pb^{2+} çözeltisi için 0.5 gr L^{-1} adsorbentin yeterli olduğu söylenebilir. Zira adsorbent dozajı 10 kat artırıldığında verim % 9,20 kat artırıldığında ise % 13 artmaktadır. Bu durumda birim adsorbent başına tutulan kirletici miktarı (qe) düşmektedir. Farklı adsorbent konsantrasyonları için elde edilen qe değerleri Tablo 4’de verilmiştir.

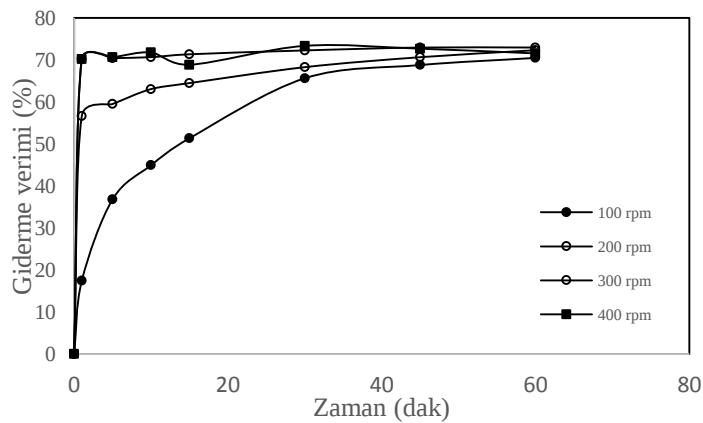
Tablo 4. Farklı adsorbent konsantrasyonları için elde edilen q e değerleri

m(gr L^{-1})	0,1	0,5	1	3	5	10
qe(mg gr $^{-1}$)	395,6	144,54	74,19	26,35	16,21	8,5

Tablo 4 incelendiğinde en yüksek q_e değeri 0,1 gr L^{-1} adsorbent değerinde olmasına rağmen bu konsantrasyonda yeterli verim elde edilememiştir. Adsorbent yüzey alanının maksimum kullanılabilmesi için yüksek qe değerlerine ve yüksek giderme verimlerine ihtiyaç duyulmaktadır. Bu durumda 0,5 gr L^{-1} adsorbent konsantrasyonu hem yüksek q_e değeri hem de yüksek verim nedeniyle uygun görülmektedir.

Pb^{2+} adsorpsiyonunda karıştırma hızının etkisi

Karıştırma hızının adsorpsiyona etkisini araştırmak için yapılan denemeler 100 mg L^{-1} Pb^{2+} , 0,5 gr L^{-1} adsorbent konsantrasyonunda, 20 °C’de ve pH 5’te gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4’de gösterilmiştir.



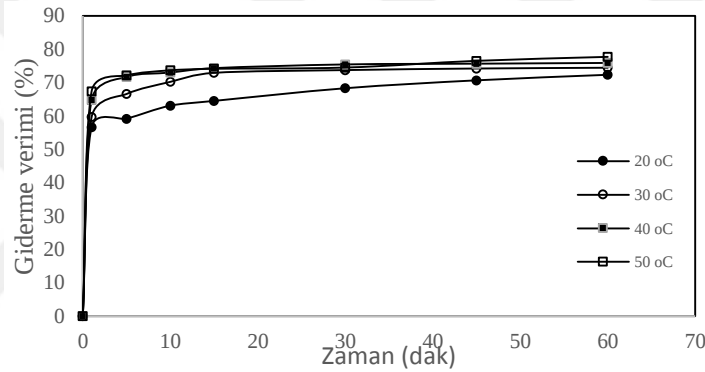
Şekil 4. Pb^{2+} iyonlarının adsorpsiyonunda farklı karıştırma hızlarının adsorpsiyon verimi üzerine etkisi ($C_0 = 100$ mg/L, $t = 60$ dk, $T = 20^\circ C$, $pH = 5$, $m = 0,5$ g/L)

Şekil 4 incelendiğinde 60 dakikalık süre zarfında bütün karıştırma hızlarında yaklaşık aynı verimin elde edildiği görülmektedir. Fakat 100 rpm karıştırma hızında adsorpsiyonun dengeye gelme süresi yaklaşık 45 dakika iken 200 rpm’de bu süre başlangıçtaki hızlı yükseliş

sonunda 30 dakikayı bulmaktadır. Fakat bu iki karıştırma hızında desorpsiyon olayına rastlanılmamıştır. 300 ve 400 rpm’ de ise ilk 5 dakikada maksimum verime ulaşılmış daha sonraki süreçlerde desorpsiyon ve adsorpsiyon olayı tekrarlanarak devam etmiştir. Bu nedenle hem desorpsiyonun gerçekleşmemesi hem de temas süresinin çok uzun olmaması nedeniyle 200 rpm’lik karıştırma hızının enerji tüketimi açısından da uygun olduğu sonucuna varılmıştır.

Pb²⁺ adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi

Sıcaklığın adsorpsiyona etkisini araştırmak için yapılan denemeler 100 mg L⁻¹ Pb²⁺ , 0,5 gr L⁻¹ adsorbent konsantrasyonunda, 200 rpm karıştırma hızında ve Ph 5’te gerçekleştirilmiştir. Farklı sıcaklıklarda yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlar Şekil 5’de gösterilmiştir.

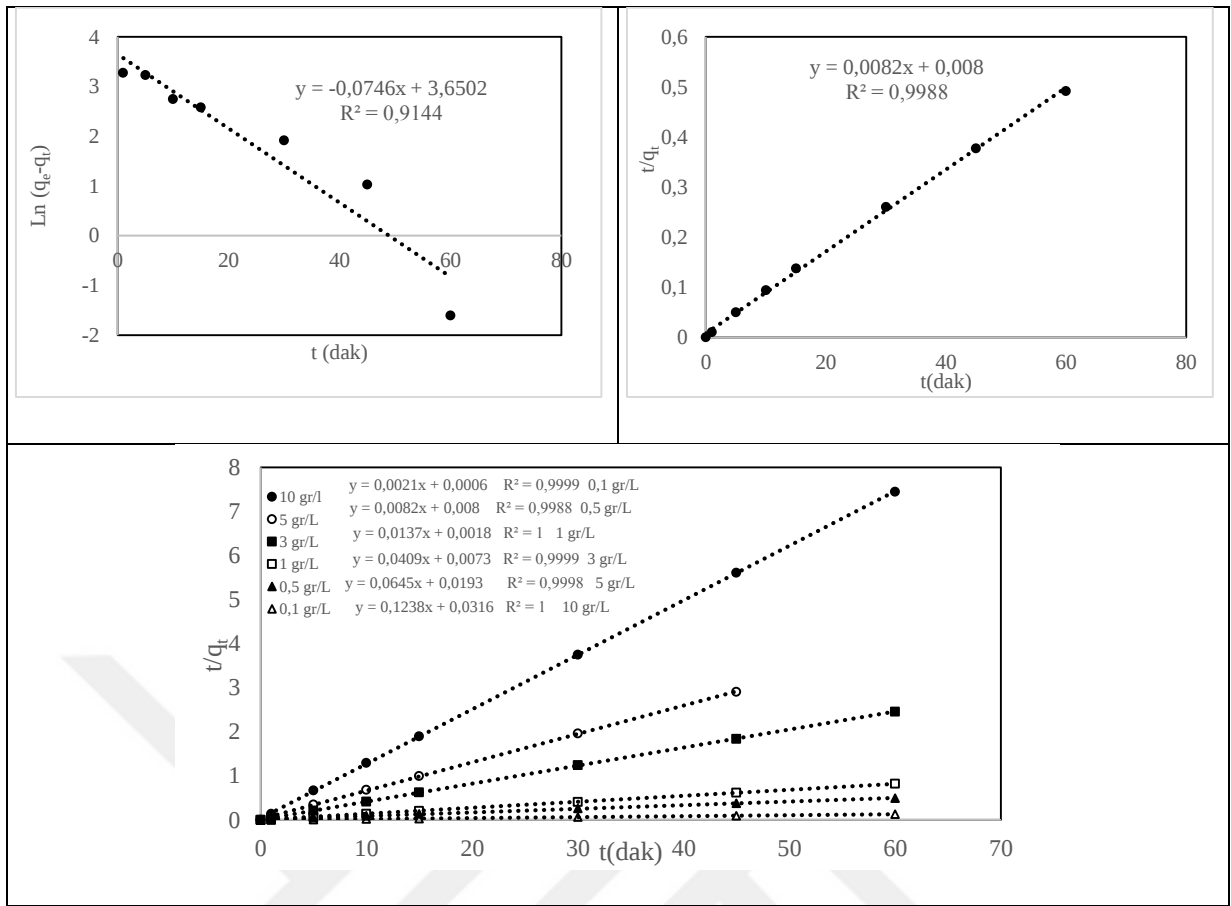


Şekil 5. Pb²⁺ iyonlarının adsorpsiyonunda değişen sıcaklıkların adsorpsiyon verimi üzerine etkisi (Co =100 mg/L, t= 60 dk, pH=5, K.H.= 200 rpm, m= 5g/L, pH=5)

Şekil 5 incelendiğinde sıcaklığın adsorpsiyon üzerinde pozitif bir etkisi olduğu söylenebilir. Fakat bu etki oldukça düşüktür. 20 °C için verim %72.27 iken, 30°C’ de 74.41, 40 °C’de 75.83 ve 50 °C’de %77.67 olarak tespit edilmiştir. Bu verilerden hareketle reaksiyon derecesi tespit edildikten sonra reaksiyonun aktivasyon enerjisi ve termodinamik sabitleri hesaplanmıştır.

Arıtma çamuru külü kullanılarak Pb²⁺ gideriminin adsorpsiyon kinetiği

Adsorbent miktarının etkisini incelemek için yapılan çalışmalardan elde edilen veriler ile yalancı 1. derece ve yalancı 2. derece kinetik grafikleri çizilmiştir. Elde edilen grafikler Şekil 6’da verilmiştir. Bu sonuçlardan elde edilen reaksiyon hız sabitleri ise Tablo 5’de gösterilmiştir.



Şekil 6. 0.5 g L⁻¹ adsorbent için yalancı 1. derece hız grafiği(a), 0.5 g L⁻¹ adsorbent için yalancı 2. derece hız grafiği(b) ve farklı adsorbent konsantrasyonlarında ikinci derece hız grafiği (c)

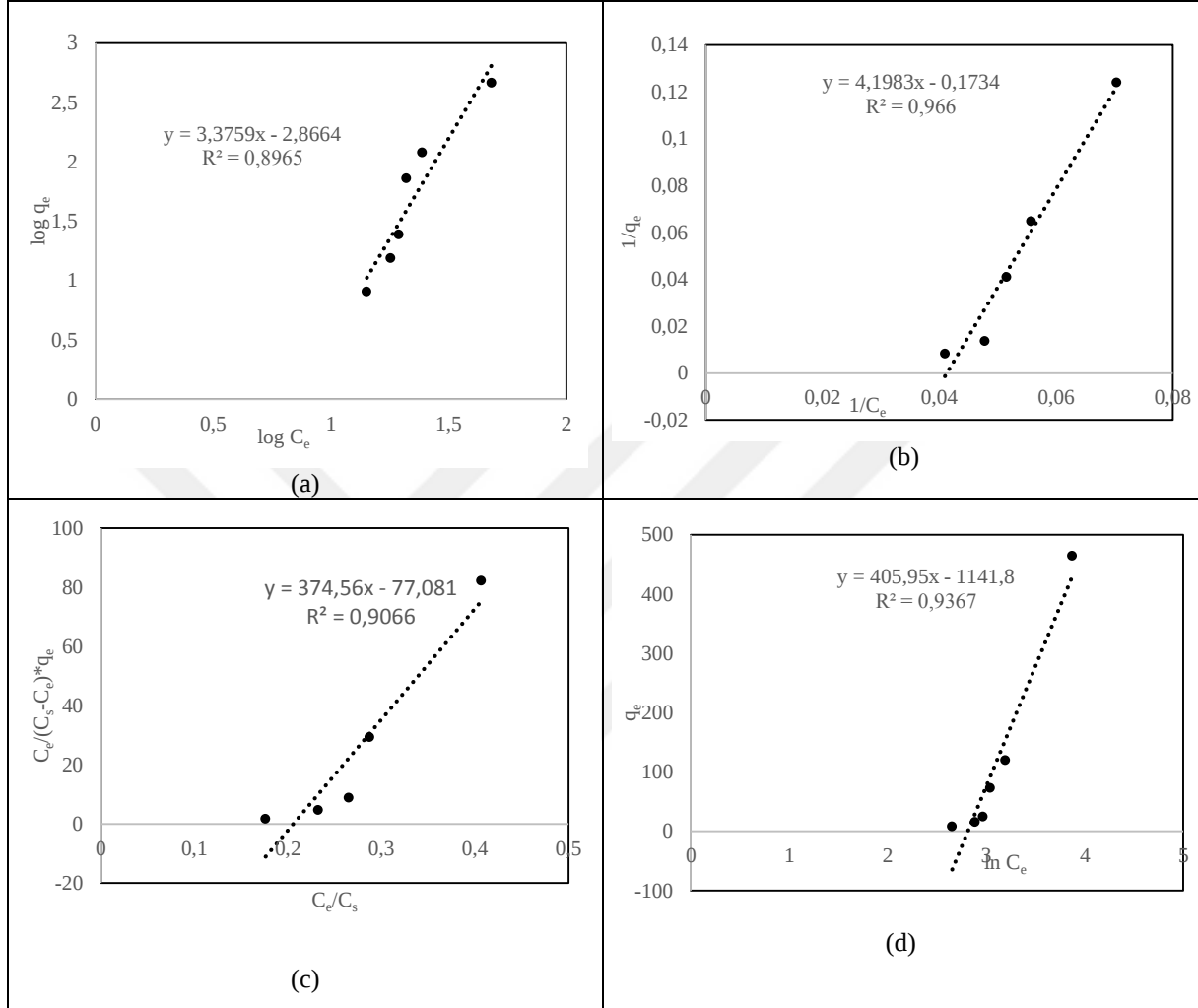
Tablo 5. Farklı adsorbent dozajları için reaksiyon hız sabitleri

Adsorbent dozu (gr L ⁻¹)	Gerçek q _e (mg gr ⁻¹)	Yalancı 1. derece hız sabiti (dak ⁻¹)	Grafikten Hesaplanan q _e (mg gr ⁻¹)	Yalancı 2. derece hız sabiti (gr mg ⁻¹ dak ⁻¹)	Grafikten Hesaplanan q _e (mg gr ⁻¹)
0,1	464,6	0,0768	20	7.36*10 ⁻³	454
0,5	122	0,0746	38	8.23*10 ⁻³	121
1	72,82	0,5085	40	0,104	72,99
3	24,47	0,0375	3,105	0,228	24,57
5	15,42	0,0224	1,47	0,367	15,32
10	8,06	0,0572	1,098	0,485	8,07

Şekil 6 ve Tablo 2 incelendiği zaman görülmektedir ki Pb²⁺ giderimi adsorpsiyon mekanizması yalancı 2. Dereceye göre yürümektedir. Zira hem deneysel verilerden elde edilen sonuçlar yalancı 2. Derece denklemine uygun sonuçlar vermekte hem de elde edilen q_e değerleri gerçek q_e değerlerine daha yakındır.

Arıtma çamuru külü kullanılarak Pb^{2+} giderimi için adsorpsiyon izotermi

Adsorbent miktarının etkisini incelemek için yapılan çalışmalardan elde edilen veriler ile izoterm çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre çizilen Freundlich, Lagmuir BET ve Temkin izotermi Şekil 7’de gösterilmiştir.



Şekil 7. Arıtma çamuru külü kullanılarak Pb^{2+} giderimi için Freundlich izotermi (a), Langmuir izotermi (b), BET izotermi (c) ve Temkin izotermi (d)

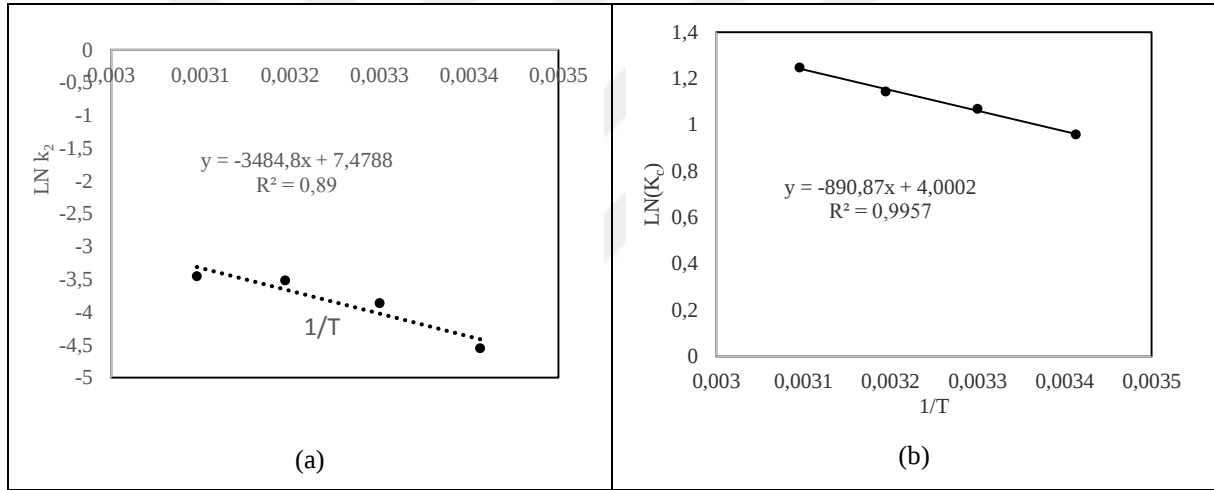
Şekil 7 incelendiği zaman adsorpsiyonun Langmuir izotermine daha uygun yürüdüğü söylenebilir. Bu durum adsorpsiyonun tek tabakalı olarak yürüdüğünü ve adsorpsiyon hızının adsorbat konsantrasyonu ve yüzey üzerinde bulunan aktif yerler ile doğru orantılı olduğunu göstermektedir (Langmuir 1918). Şekil 7’den elde edilen sonuçlarla hesaplanan izoterm katsayıları Tablo 6’de verilmiştir.

Tablo 6. Arıtma çamuru külü kullanılarak Pb^{2+} gideriminde Langmuir, Freundlich, BET ve Temkin izoterm sabitleri (20°C)

Langmuir izoterm sabitleri			Freundlich izoterm sabitleri		
K_L	a	R^2	K_F	n	R^2
-0,0413	-5.767	0.9660	$1.36 \cdot 10^{-3}$	0.296	0.8965
BET izoterm sabitleri			Temkin izoterm sabitleri		
K_B	q_s	R^2	K_T	b_T	R^2
-3.859	$3.36 \cdot 10^{-3}$	0.9066	0,060	6.001	0.9367

Termodinamik Sabitlerin Bulunması

Arıtma çamuru külü ile Pb^{2+} iyonlarının arıtılması üzerine sıcaklığın etkisini belirlemek amacı ile yapılan denemelerde elde edilen sonuçlar kullanılarak adsorpsiyonun aktivasyon enerjisi ve diğer termodinamik sabitler hesaplanmıştır. Bu amaçla çizilen grafikler Şekil 8’de, bulunan veriler Tablo 7’de verilmiştir.



Şekil 8. Arıtma çamuru külü ile Pb^{2+} adsorpsiyonunda aktivasyon enerjisi (a) ve termodinamik sabitler (b) bulunması için çizilen grafikler

Tablo 7. Arıtma çamuru külü ile Pb^{2+} adsorpsiyonunda aktivasyon enerjisi ve termodinamik sabitler

T (°K)	ΔG° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (kJmol ⁻¹⁰ K ⁻¹)	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	k ₂ (gr mg ⁻¹ min ⁻¹)	Aktivasyon Enerjisi (kj mol ⁻¹)
293	-2.334			0.0105	
303	-2.600	33.25	-7.407	0.0209	28.98
313	-2.786			0.0296	
323	-3.037			0.0315	

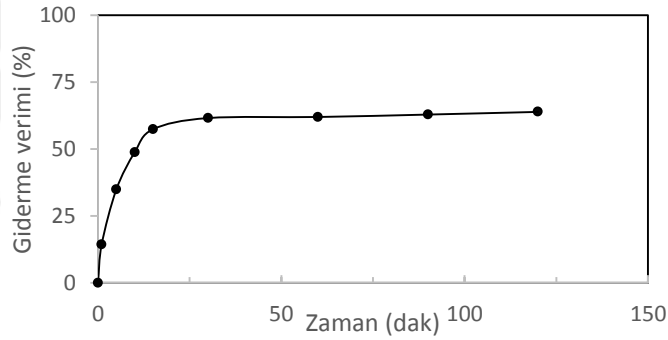
ΔH° değerin negatif olması reaksiyonun ekzotermik olduğunu, ΔG° değerin negatif olması da adsorpsiyon prosesinin kendiliğinden olduğunu göstermektedir. ΔS° değerin pozitif olması ise adsorpsiyon prosesinin rastgele olduğunu göstermektedir (Lima et al.2019).

Aktivasyon enerjisi 5 kJ mol^{-1} ile 40 kJ mol^{-1} arasındaysa adsorpsiyon fiziksel adsorpsiyon olarak tanımlanır (Wu 2007). Aktivasyon enerjisi incelendiğinde adsorpsiyonun fiziksel adsorpsiyon olduğu ve hızlı bir şekilde gerçekleştiği söylenebilir.

Mn²⁺ İyonlarının Adsorpsiyonunu Etkileyen Parametreler

Mn²⁺ İyonlarının Adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi

Sürenin adsorpsiyon üzerine etkisinin incelendiği bu çalışmalar 10 mg L^{-1} Mn²⁺ konsantrasyonunda, 10 gr L^{-1} adsorbent konsantrasyonunda, pH 3’de, 20°C ’de ve 200 rpm karıştırma hızında yapılmıştır. Elde edilen sonuçlardan Mn²⁺ giderme verimini zamanla değişimi Şekil 9’de gösterilmiştir.



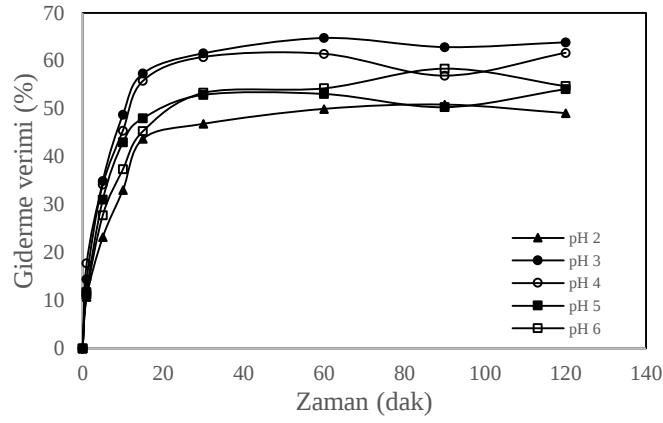
Şekil 9. Arıtma çamuru külü ile Mn²⁺ iyonlarının adsorpsiyonunda temas süresinin etkisi(Co =10 mg/L pH=3, K.H.=200 rpm T=20°C, m=10 g L⁻¹)

Adsorbent ile Mn²⁺ içeren çözeltinin ilk temasından sonra Mn²⁺ giderme verimi 30. Dakikada% 61,6, 60. Dakikada 62 ve 120. dakika sonunda ise %63.9’a ulaşılmıştır. 30. Dakikadan sonra çok fazla bir verim artışına rastlanılmamıştır.

Mn²⁺ İyonlarının Adsorpsiyonuna pH’nın etkisi

Adsorbent olarak arıtma çamuru külünün kullanıldığı Mn²⁺ giderim çalışmasında, pH değerin adsorpsiyon üzerindeki etkisinin incelenmesi için yapılan denemeler 10 mg/L

Mn²⁺ konsantrasyonunda 10 g/L kül kullanılarak, 20°C ’de ve 200 rpm karıştırma hızında yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar şekil 10’da verilmiştir.

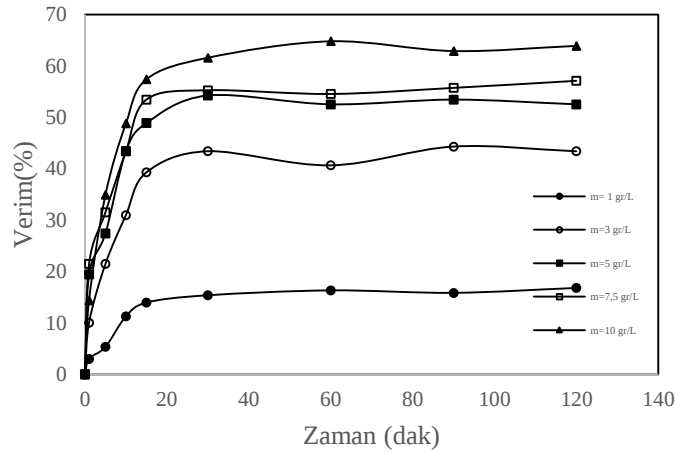


Şekil 10. Başlangıç pH'nın adsorpsiyon verimine etkisi ($C_o = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $t = 120 \text{ dk}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $K.H. = 200 \text{ rpm}$, $m = 1 \text{ g L}^{-1}$)

Mn(OH)_2 'in oluşmaya başladığı pH 6 civarında olduğu için bu pH'nın üzerinde oluşan verim artışının adsorpsiyon kaynaklı mı yoksa kimyasal çökeltme kaynaklı mı olduğunun tespit edilmesi mümkün olmadığı için bu pH üzerinde çalışma yapılmamıştır. Bu sonuçlar neticesinde en uygun çalışma pH'nın 3-4 aralığında olduğuna karar verilmiştir.

Mn^{2+} İyonlarının Adsorpsiyonuna adsorbent konsantrasyonunun etkisi

Adsorbent olarak arıtma çamuru külünün kullanıldığı Mn^{2+} giderim çalışmasında, adsorbent konsantrasyonunun adsorpsiyon üzerindeki etkisinin incelenmesi için yapılan deneyler 10 mg L^{-1} Mn^{2+} konsantrasyonunda, pH 3'te, 20°C 'de ve 200 rpm karıştırma hızında yapılmıştır. Farklı adsorbent konsantrasyonlarına yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlar Şekil 11'de gösterilmiştir.



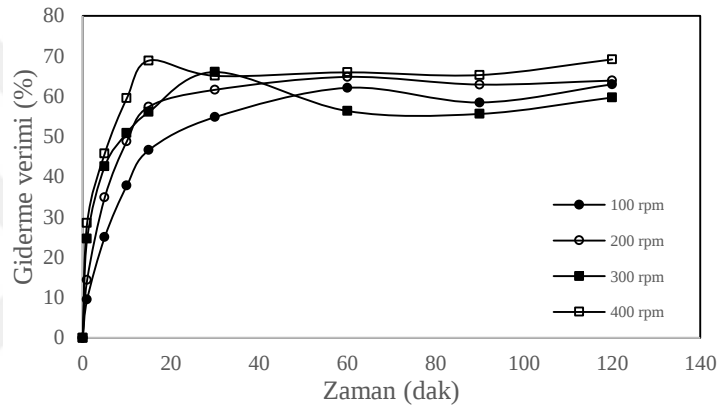
Şekil 11. Adsorbent konsantrasyonunun adsorpsiyon verimine etkisi ($C_o = 10 \text{ mg L}^{-1}$, pH = 3, $t = 120 \text{ dk}$, $K.H. = 200 \text{ rpm}$, $T = 20^\circ\text{C}$)

Şekilden de görüldüğü gibi 10 mg L^{-1} Mn^{2+} içeren bir suyu arıtma çamuru külü kullanarak gidermek için 1 gr L^{-1} adsorbent kullanıldığında %16,78, 10 gr L^{-1} adsorbent kullanıldığında %63,9 giderme verimi sağlanmaktadır.

Kurşun gideriminin aksine Mn^{2+} gideriminde yeterli verime ulaşabilmek için yüksek adsorbent dozajı kullanılmasının gerektiği görülmektedir. Zira arıtma çamuru ile Mn^{2+} gideriminde elde edilen qe değerleri çok düşük çıkmaktadır. Hatta Mn^{2+} nin yanı sıra yapılan çalışmalarda bir çok ağır metal giderim için denenmiş fakat giderim elde edilememiştir. Bu sonuçlardan dolayı düşük Mn^{2+} içerikli suların gideriminde arıtma çamuru külü kullanılması mümkündür.

Mn^{2+} iyonlarının adsorpsiyonuna karıştırma hızının etkisi

Karıştırma hızının adsorpsiyona etkisini araştırmak için yapılan denemeler 10 mg L^{-1} Mn^{2+} , 10 gr L^{-1} adsorbent konsantrasyonunda, 20°C 'de ve pH 3'te gerçekleştirilmiştir. Farklı karıştırma hızlarında yapılan deneylerde elde edilen sonuçlar Şekil 12'de gösterilmiştir.

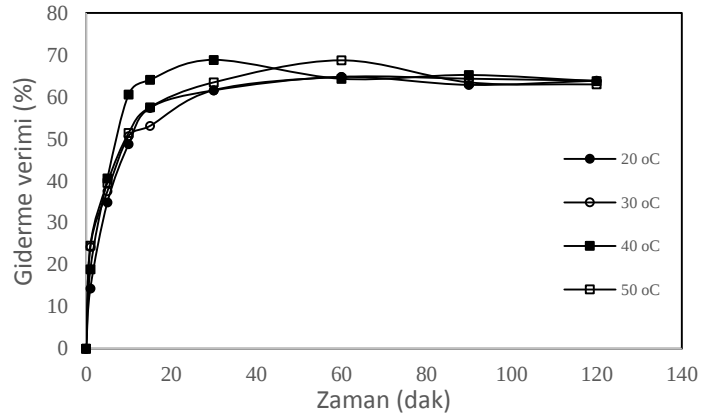


Şekil 12. Mn^{2+} iyonlarının adsorpsiyonunda farklı karıştırma hızlarının adsorpsiyon verimi üzerine etkisi ($C_0 = 10 \text{ mg/L}$ pH=3 t=120 dk, T=20, m= 10 g/L)

Şekil 12 incelendiğinde görülmektedir ki adsorpsiyonun dengeye gelme süresi 100 rpm'lik karıştırma hızında 60 dakika, 200 rpm' de 45 dakika, 300 rpm' de 30 dakika ve 400 rpm' de 15 dakikadır. Bu süre uzadığı zaman 300 rpm ve 400 rpm karıştırma hızlarında desorpsiyonun meydana geldiği görülmektedir. Bunun yanı sıra 200 rpm'lik karıştırma hızında verim 400 rpm karıştırma hızına göre çok fazla düşmemesine rağmen enerji tüketim maliyeti oldukça azdır. Bu nedenle optimum karıştırma hızının 200 rpm olduğu söylenebilir.

Mn^{2+} iyonlarının adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi

Sıcaklığın adsorpsiyona etkisini araştırmak için yapılan denemeler 10 mg L^{-1} Mn^{2+} başlangıç konsantrasyonunda, 10 gr L^{-1} adsorbent konsantrasyonunda, 200 rpm karıştırma hızında ve pH=3'te gerçekleştirilmiştir. Farklı sıcaklıklarda yapılan çalışmalarda giderme veriminin zamana göre değişimi Şekil 13'de gösterilmiştir.

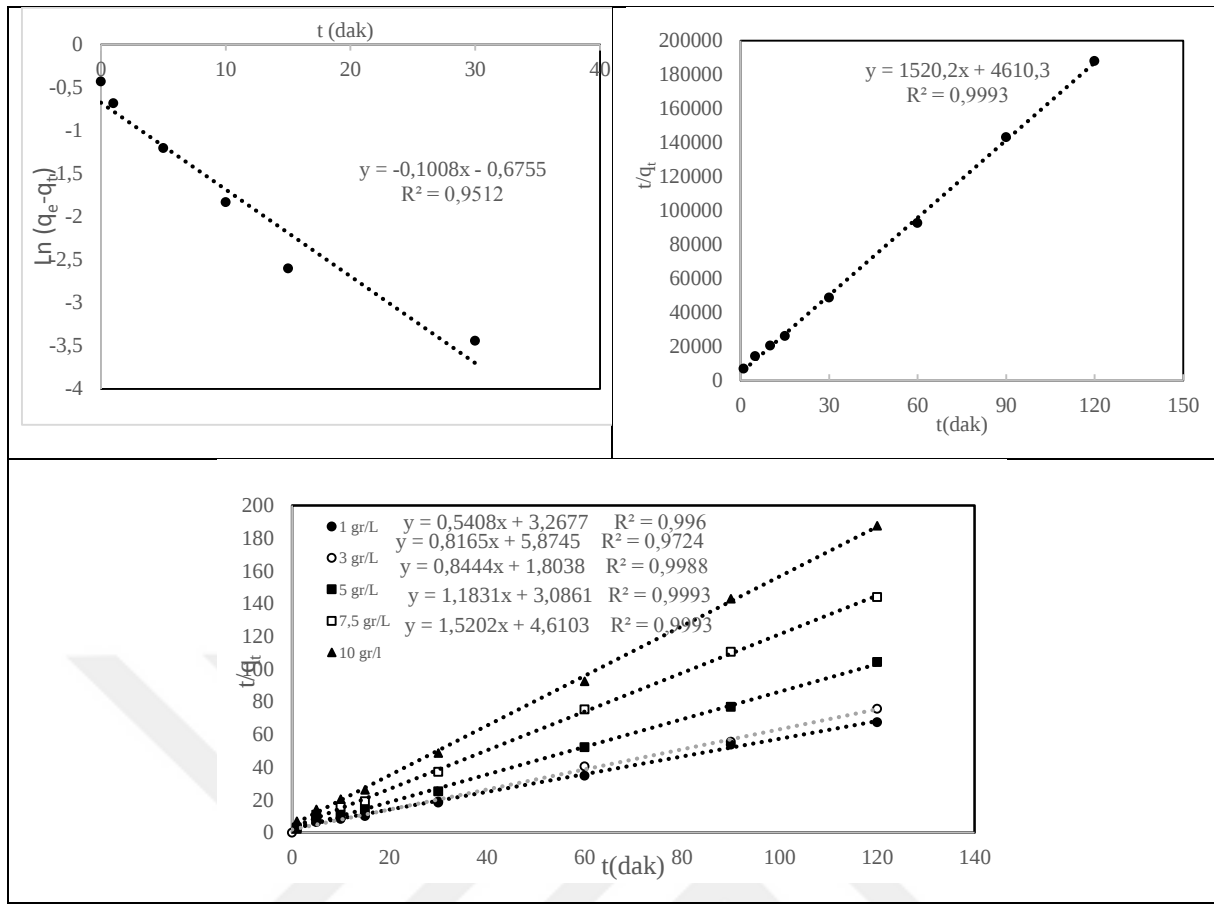


Şekil 13. Mn ²⁺ iyonlarının adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda adsorpsiyon veriminin değişimi (Co =10 mg/L pH=3 m=10 g/L t=120 dk K.H=200 rpm)

Şekil 13 incelendiğinde sıcaklığın 120 dakikalık temas süresi sonunda adsorpsiyon üzerinde pek fazla bir etkisi olmadığı söylenebilir. 20 °C için verim %63,9 iken, 30 °C de 63,87, 40°C’de 63,77 ve 50°C ’de %63,02 olarak tespit edilmiştir. Fakat sıcaklık arttıkça reaksiyon hızı artmaktadır. 20 °C için reaksiyon hız sabiti 0,4736 gr mg⁻¹ min⁻¹, 30 °C için 0,4817 gr mg⁻¹ min⁻¹ , 40 °C için 0,681 gr mg⁻¹ min⁻¹ ve 50 °C için ise 0,872 gr mg⁻¹ min⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Bu verilerden hareketle reaksiyon derecesi tespit edildikten sonra reaksiyonun aktivasyon enerjisi ve termodinamik sabitleri hesaplanmıştır.

Adsorpsiyon kinetiği

Adsorpsiyon miktarının etkisini incelemek için yapılan çalışmalardan elde edilen veriler ile yalancı 1. derece ve yalancı 2. derece kinetik grafikleri çizilmiştir. Elde edilen grafikler Şekil 14’de verilmiştir. Bu sonuçlardan elde edilen reaksiyon hız sabitleri ise Tablo 8’de gösterilmiştir.



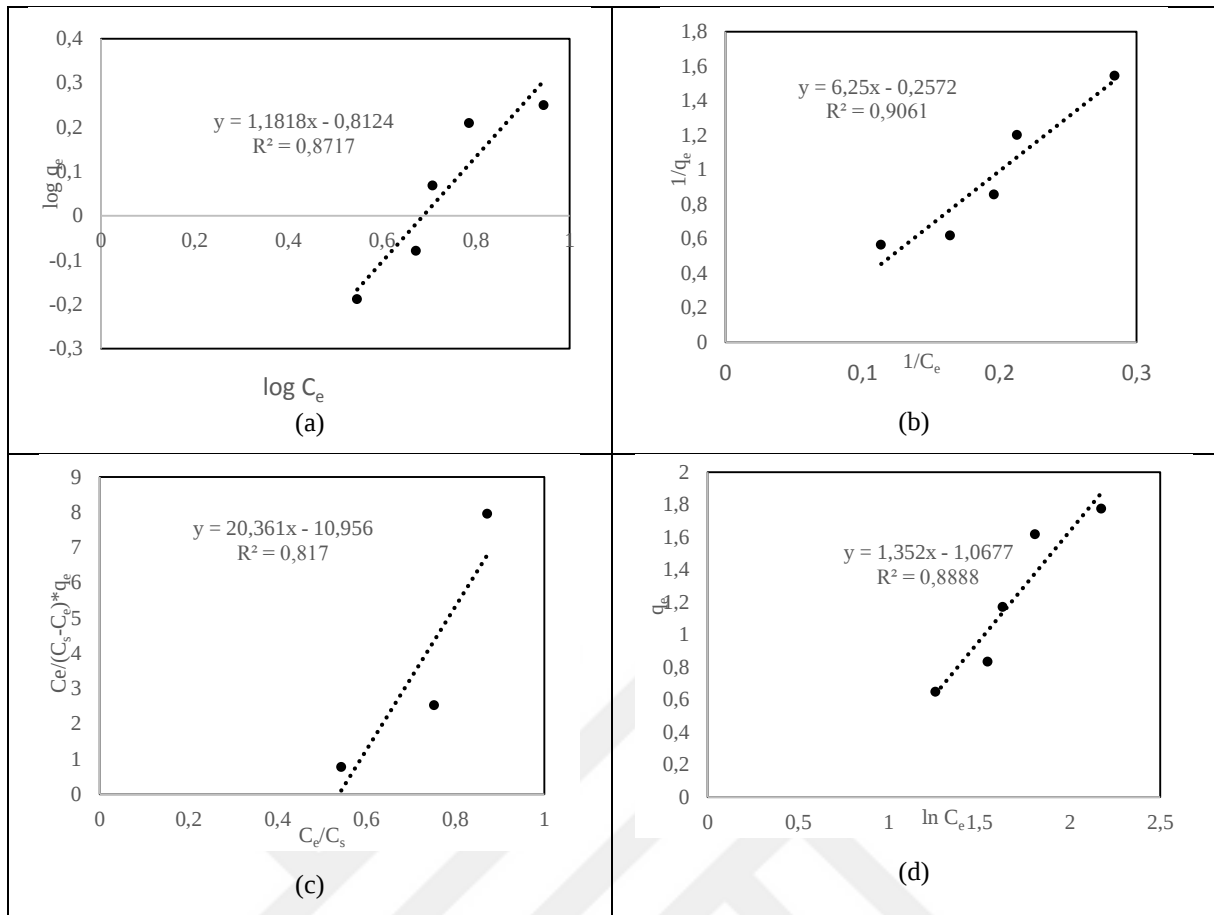
Şekil 14. 10 g/L adsorbent için yalancı 1. derece hız grafiği(a), yalancı 2. derece hız grafiği(b) ve farklı adsorbent konsantrasyonları için yalancı 2. derece hız grafiği (c)

Tablo 8. Farklı adsorbent dozajları için reaksiyon hız sabitleri

Adsorbent dozu (gr L ⁻¹)	Gerçek q _e (mg gr ⁻¹)	Yalancı 1. derece hız sabiti (dak ⁻¹)	Grafikten Hesaplanan q _e (mg gr ⁻¹)	Yalancı 2. derece hız sabiti (gr/mg.dak)	Grafikten Hesaplanan q _e (mg gr ⁻¹)
1	1,775	0,0352	0,955	0,089	1,850
3	1,617	0,0471	0,793	0,110	1,247
5	1,17	0,0653	0,602	0,395	1,184
7,5	0,833	0,1155	0,612	0,453	0,845
10	0,648	0,1008	0,508	0,501	0,658

Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon miktarının etkisini incelemek için yapılan çalışmalardan elde edilen veriler ile izoterm çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre çizilen Freundlich, Lagmuir BET ve Temkin izotermi Şekil 15’de gösterilmiştir.



Şekil 15. Freundlich izotermi (a), Langmuir izotermi (b), BET izotermi (c) ve Temkin izotermi (d)

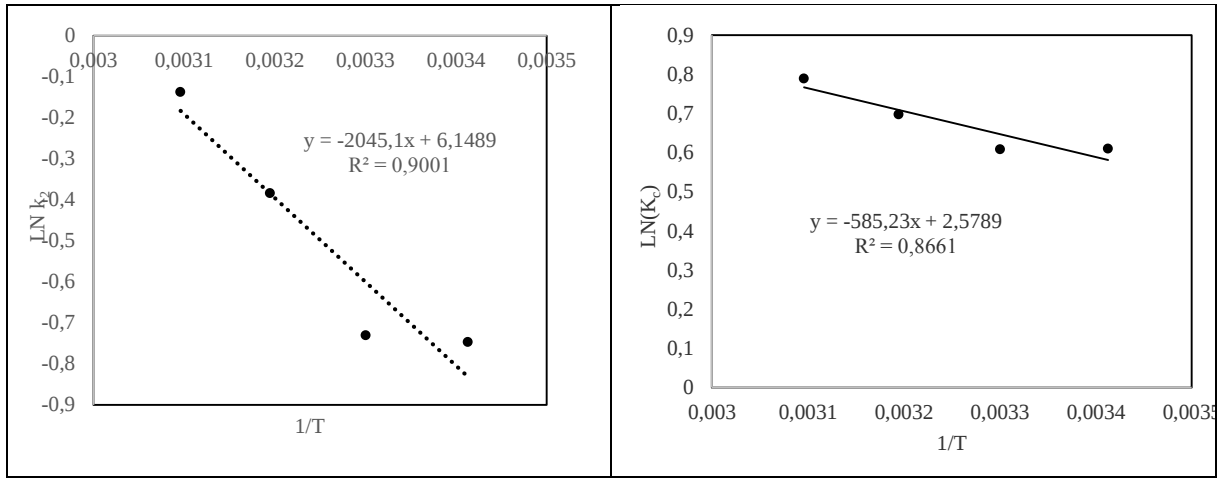
Şekil 15 incelendiği zaman adsorpsiyonun Langmuir izotermine daha uygun yürüdüğü söylenebilir. Şekil 15’den elde edilen sonuçlarla hesaplanan izoterm katsayıları Tablo 9’da verilmiştir.

Tablo 9. Arıtma çamuru külü kullanılarak Pb^{2+} gideriminde Langmuir, Freundlich, BET ve Temkin izoterm sabitleri (20°C)

Langmuir izoterm sabitleri			Freundlich izoterm sabitleri		
K_L	a	R^2	K_F	n	R^2
-0.041	-3.89	0.9061	0.154	0.846	0.8717
BET izoterm sabitleri			Temkin izoterm sabitleri		
K_B	q s	R^2	K_T	b_T	R^2
-0.858	0.106	0.8170	0.454	1801,7	0.8888

Termodinamik Sabitlerin Bulunması

Arıtma çamuru külü ile Mn^{2+} iyonlarının arıtılması üzerine sıcaklığın etkisini belirlemek amacı ile yapılan denemelerde elde edilen sonuçlar kullanılarak adsorpsiyonun aktivasyon enerjisi ve diğer termodinamik sabitler hesaplanmıştır. Bu amaçla çizilen grafikler Şekil 16’da, bulunan veriler Tablo 10’da verilmiştir.



Şekil 16. Arıtma çamuru külü ile Mn^{2+} adsorpsiyonunda aktivasyon enerjisi (a) ve termodinamik sabitler (b) bulunması için çizilen grafikler

Tablo 10. Arıtma çamuru külü ile Mn^{2+} adsorpsiyonunda aktivasyon enerjisi ve termodinamik sabitleri

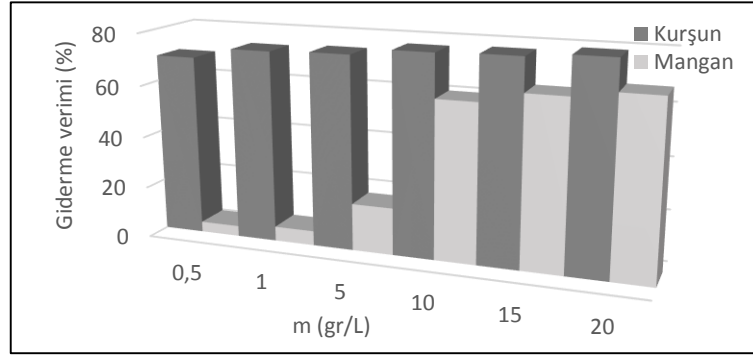
T(°K)	ΔG° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (kJ mol ⁻¹⁰ K ⁻¹)	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	k ₂ (gr mg ⁻¹ min ⁻¹)	Aktivasyon Enerjisi (kJ mol ⁻¹)
293	-1.487	21.44	-4.866	0.4736	17.003
303	-1.482			0.4817	
313	-1.699			0.6810	
323	-1.922			0.872	

ΔH° değerinin negatif olması reaksiyonun ekzotermik olduğunu, ΔG° değerinin negatif olması da adsorpsiyon prosesinin kendiliğinden olduğunu göstermektedir. ΔS° değerinin pozitif olması ise adsorpsiyon prosesinin rastgele olduğunu göstermektedir (Lima et al.,2019).

Aktivasyon enerjisi 5 kJ/mol ile 40 kJ/mol arasındaysa adsorpsiyon fiziksel adsorpsiyon olarak tanımlanır (Wu 2007). Aktivasyon enerjisi incelendiğinde adsorpsiyonun fiziksel adsorpsiyon olduğu ve hızlı bir şekilde gerçekleştiği söylenebilir.

Kurşun ve Manganın Birlikte Arıtılması

Denemeler esnasında 100 mg L⁻¹ Pb²⁺ ve 10 mg/L Mn²⁺ içeren bir çözeltide arıtma çamuru külünün nasıl bir reaksiyon vereceğini bulmak içinde farklı adsorbent dozajlarında denemeler yapılmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 17’de verilmiştir. Denemelerde çözeltinin pH’ sı ayarlanmamış ve 4.5 olarak ölçülmüştür.

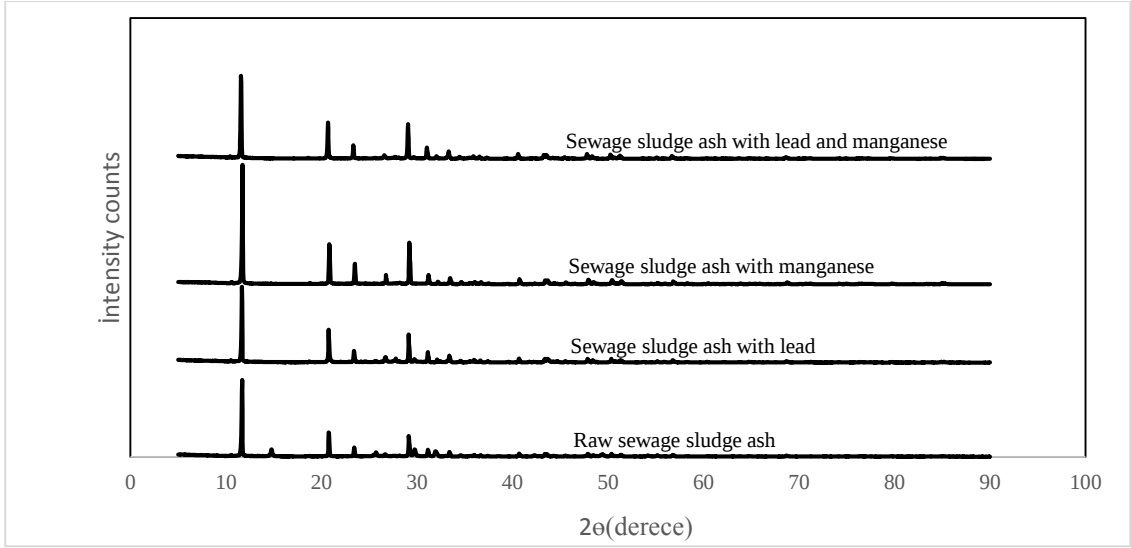


Şekil 17. 100 mg L⁻¹ Pb²⁺ ve 10 mg L⁻¹ Mn²⁺ içeren bir çözeltide arıtma çamuru külünün adsorbent konsantrasyonu ile değişimi

Şekil 17 incelendiğinde görülmektedir ki 1gr L⁻¹ adsorbent konsantrasyonu kullanıldığında Pb²⁺ için %74.006, Mn²⁺ için ise % 5.6 giderme verimi elde edilmiştir. Aynı konsantrasyon için Pb²⁺ tek başına çözeltide bulunduğu %74.19, Mn²⁺ ise %16.72 giderme elde edilmiştir. Bu sonuçlar Pb²⁺ varlığının Mn²⁺ giderimini az da olsa olumsuz etkilediğini göstermektedir. Yüksek adsorbent dozajlarında ise Pb²⁺ giderimi çok az yükselirken, Mn²⁺ gideriminde artış gözlemlenmiştir. 10 gr L⁻¹ adsorbent konsantrasyonu için Pb²⁺ giderimi %85.02, Mn²⁺ giderimi %63.9 iken, iki maddenin bir arada bulunması durumunda Pb²⁺ giderimi %77.31'e, Mn²⁺ giderimi % 60.76'ya düşmektedir. Bu da adsorbentin öncelikle Pb²⁺ iyonlarını tercih ettiğini ve dengeye geldikten sonra Mn²⁺ iyonlarının tutunmaya başladığını göstermektedir.

Adsorbent Karakterizasyonu

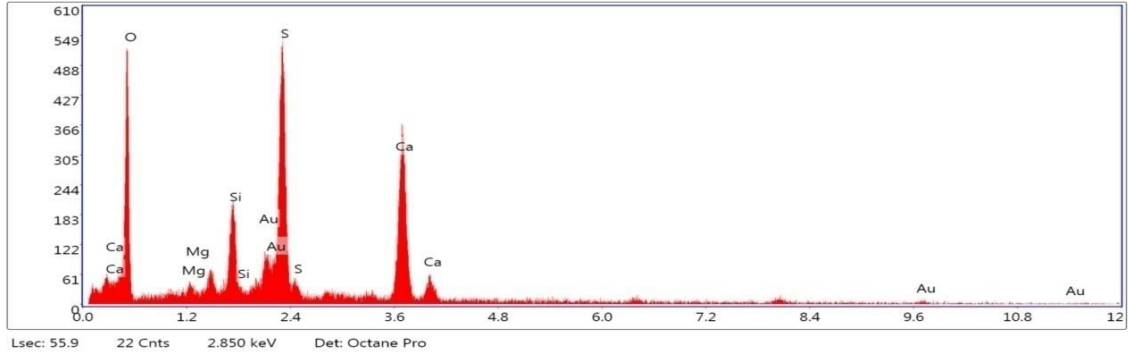
Deneylerde kullanılan adsorbentler deney öncesi ve sonrası XRD cihazında görüntülenerek Şekil 18'de verilen diyagram elde edilmiştir. X-Ray kırınım analizi, arıtma çamuru külüne ait örnekler Bruker D8 Discover XRD cihazında, 2θ açısı 10–90° arasında, 40 kV ve 40 mA çalışma değerleri ile yapılmıştır.



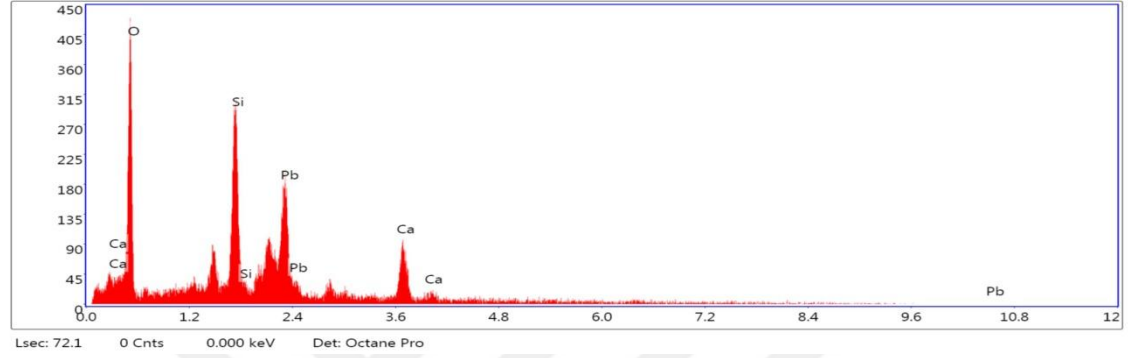
Şekil 18. Arıtma çamuru külünün adsorpsiyondan önce ve sonra farklı metallerle XRD diyagramı

Şekil 18 incelendiğinde elde edilen sivri piklerin arıtma çamuru külünün hem düzensiz yapıda olduğu hem de yüksek derecede kristal yapıya sahip olduğu görülmektedir. Genel olarak 4 farklı durumda da elde edilen piklerin birbirine benzer olduğu görülmektedir. Bu durum adsorbent ile Pb^{2+} ve Mn^{2+} arasındaki kimyasal reaksiyonların sınırlı olduğunu ve Pb^{2+} ve Mn^{2+} adsorpsiyonunun adsorbentin kristal fazları üzerinde ihmal edilebilir bir etkiye sahip olduğunu gösterdi (Militaru 2020).

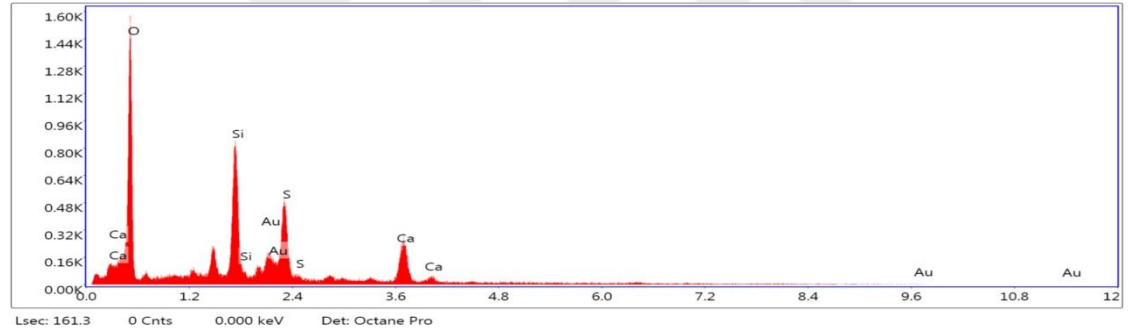
Şekil 19’da arıtma çamuru külünün adsorpsiyondan önce ve sonra EDX grafiği verilmiştir. 1000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri de Şekil 20’de verilmiştir.



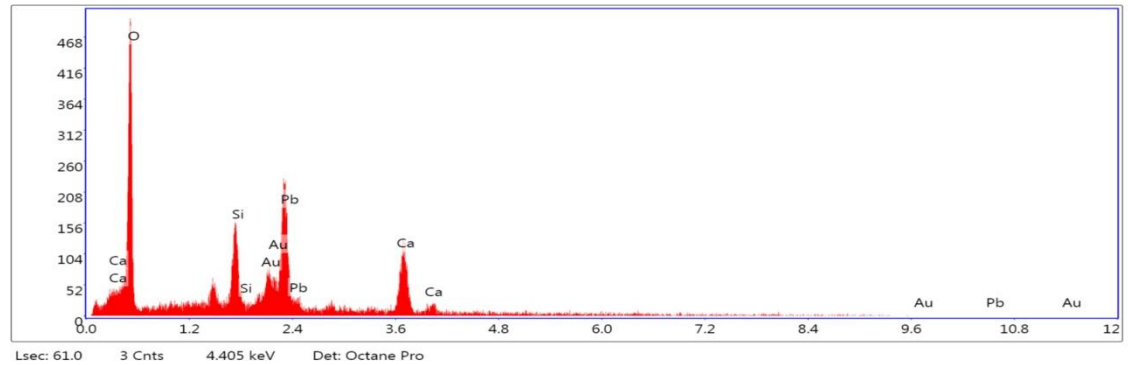
(a)



(b)



(c)

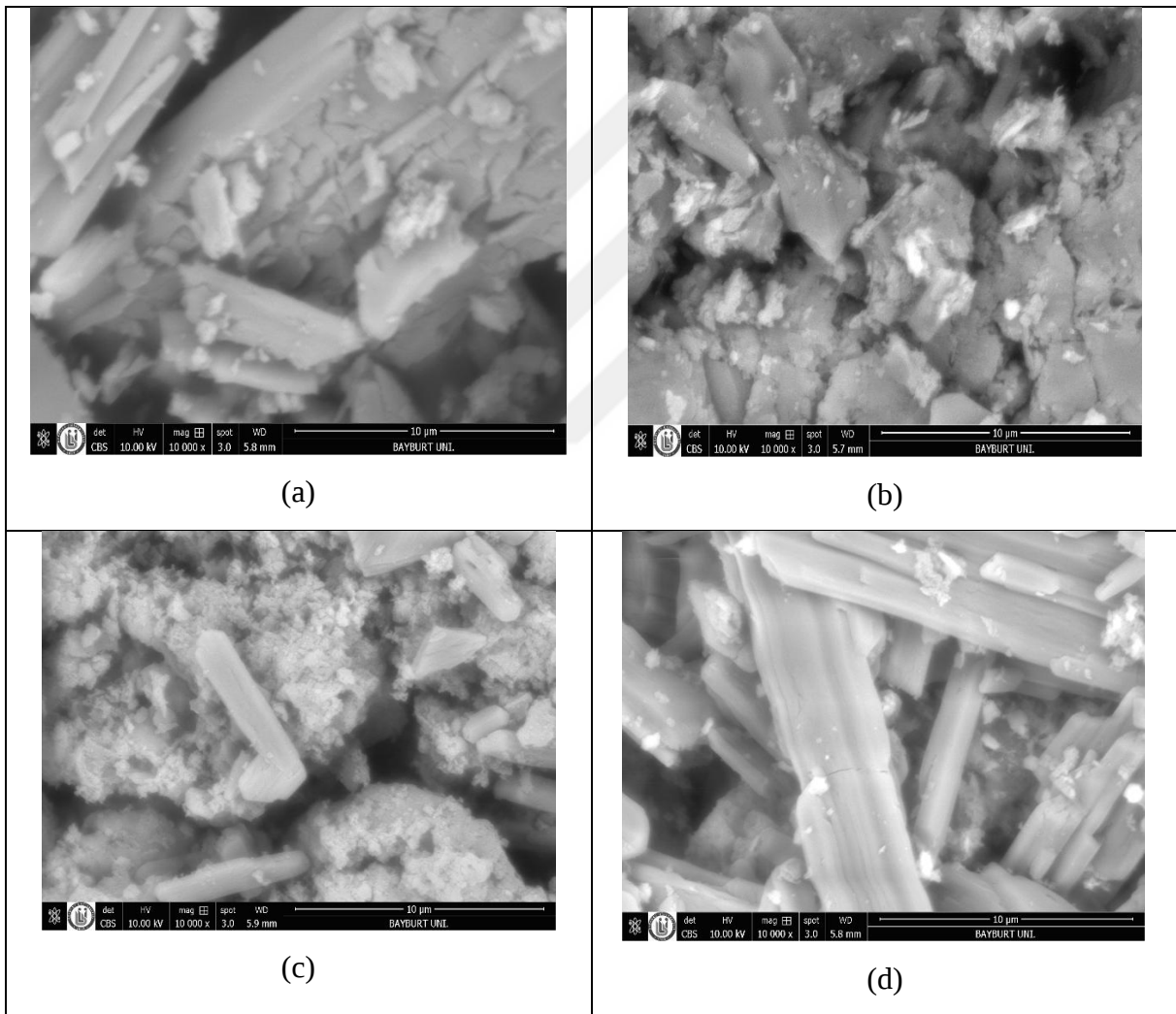


(d)

Şekil 19. Arıtma çamuru külünün EDX görüntüleri a) Deney Öncesi b) Kurşun gideriminden sonra c) Mn gideriminden sonra d) Kurşun ve mangan birlikte giderildikten sonra

Literatürde arıtma çamuru külü ile yapılan karakterizasyon çalışmalarında bu maddenin temel yapısının, SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , P_2O_5 , SO_3 , Na_2O , K_2O , TiO_2 , MgO ve

MnO oluştuğu geri kalan kısmının ise ppm seviyesinde As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Sn, Sr, V, ve Zn' dan oluştuğu belirtilmiştir (Coutand 2006; Mahieux 2010). Elde edilen EDX görüntüleri de bunu doğrulamaktadır. Çalışılan külde yüksek oranda Si, Ca ve Mg bulunurken diğer maddeler eser miktarda bulunmaktadır. Pb^{2+} 'nin adsorbent üzerine adsorpsiyonu EDX analizi ile doğrulanmıştır. Adsorbent zerindeki Pb^{2+} içeriği arttıkça Ca içeriğinin azaldığı tespit edilmiştir. EDX analizlerinde Mn^{2+} izine rastlanmamıştır. Fakat bu durumun arıtma çamuru külünün birim adsorbent kütlesi başına Mn^{2+} tutma kapasitesinin kurşuna göre çok daha düşük olduğundan oluşan piklerin düşük olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Zira Mn^{2+} adsorpsiyonu için elde edilen EDX görüntüsü adsorpsiyondan sonra Ca miktarının azaldığını göstermektedir.



şekil 20. Arıtma amuru külünün SEM görüntüleri a) Deney ncesi b) Kurşun gideriminden sonra c) Mn gideriminden sonra d) Kurşun ve mangan birlikte giderildikten sonra

SEM sonucu arıtma çamuru külünün gözenekli ve düzensiz şekli partiküllere sahip olduğu görüldü.

Şekil 20'de görüntülenen mikrograflar, adsorpsiyonun ardından topografik bir değişikliği göstermektedir. Yüzey çok daha yoğun ve çok daha düzenli bir şekilde yığma kristal fazlar oluşturmuştur.



SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında sentetik olarak hazırlanmış atıksulardan Gaziantep ilinin evsel atıksu arıtma tesisi yakma ünitesinden alınan kül kullanılarak Pb^{2+} ve Mn^{2+} iyonlarının adsorpsiyonla giderimi ve adsorpsiyon üzerine etkili olan parametreler incelenmiştir. Deneysel çalışmada her iki metal için adsorpsiyon kinetiği üzerine pH'nın etkisi, başlangıç metal konsantrasyonu (Co), sıcaklık ($^{\circ}C$), karıştırma hızı (rpm) ve adsorbent miktarının (m) etkisi incelenmiştir. Denemelerde Pb^{2+} için başlangıç konsantrasyonu 100 mg L^{-1} , Mn^{2+} için ise 10 mg L^{-1} olarak kullanılmıştır. Denemelerde elde edilen veriler, yalancı birinci ve yalancı ikinci dereceden kinetik modellerine göre analiz edilmiş ve kinetik sabitler hesaplanmıştır. Ayrıca elde edilen verilerden adsorpsiyon izotermi belirlenmiştir. Reaksiyonu tanımlayabilmek için ise aktivasyon enerjisi ve termodinamik sabitler(entalpi, entropi ve gibbs serbest enerjisi değerleri) hesaplanmıştır.

Çalışmalarda pH'nın etkisi öncelikle düşük pH'larda incelenmiştir. Zira pH 6'nın üzerinde Pb^{2+} ve Mn^{2+} iyonları suda bulunan hidroksit(OH^{-}) iyonları ile birleşerek çökelmekte ve adsorpsiyon yerine kimyasal çökeltme aktif olmaktadır. Çalışmalar sonunda en uygun pH değerinin Pb^{2+} için 5, Mn^{2+} için ise 3-4 arası olduğu tespit edilerek diğer parametreler bu pH'larda çalışılmıştır.

Daha sonra kinetik çalışmalar yapılmış ve elde edilen veriler yalancı 1. ve yalancı 2. Derece kinetiklere uygulanarak reaksiyon derecesi belirlenmiştir. Bu incelemeler sonucunda reaksiyonun her iki metal iyonu içinde yalancı 2. Dereceye uygun olarak yürüdüğü kanaatine varılmıştır. Yalancı 2. Dereceye göre Pb^{2+} için $20\text{ }^{\circ}C$ 'deki reaksiyon hız sabiti 0.0105 , Mn^{2+} için ise $0.4736\text{ gr mg}^{-1}\text{ dak}^{-1}$ olarak tespit edilmiştir.

Daha sonra yapılan sıcaklık denemelerinde Pb^{2+} adsorpsiyonunda adsorpsiyon hızının sıcaklık artmasıyla bir miktar arttığı ve veriminde az da olsa yükseldiği görülmüştür. Sıcaklığın etkisinin incelendiği çalışmalar sonunda reaksiyon hız sabitleri, denge sabitleri ve aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır. Bu incelemeler sonucunda Pb^{2+} adsorpsiyonunun reaksiyon entalpisi $\Delta H^0 = -7.407\text{ kJ mol}^{-1}$, entropisi $\Delta S^0 = 33.25\text{ joule mol}^{-1}\text{ }^{\circ}K^{-1}$ olarak tespit edilmiştir. ΔH^0 ın negatif olması reaksiyonun ekzotermik, ΔG^0 nin negatif olması adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu göstermektedir. ΔS^0 'nin pozitif olması ise rastlansallığın yüksek olduğunu göstermektedir. Reaksiyonun aktivasyon enerjisi ise 28.98 kJ

mol⁻¹ olarak bulunmuştur. Bu da Pb²⁺ adsorpsiyonunun fiziksel adsorpsiyon olduğunu göstermektedir.

Mn²⁺ adsorpsiyonunda sıcaklık arttıkça verimde pek fazla bir değişme olmadığı tespit edilmiştir. Hesaplamalar sonucunda Mn²⁺ adsorpsiyonunun reaksiyon entalpisi $\Delta H^0 = -4.866 \text{ kJ mol}^{-1}$, entropisi $\Delta S^0 = 21.44 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ olarak tespit edilmiştir. ΔH^0 'ın negatif olması reaksiyonun ekzotermik, ΔG^0 nin negatif olması adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu göstermektedir. ΔS^0 'ın pozitif olması ise rastlansallığın yüksek olduğunu göstermektedir. Reaksiyonun aktivasyon enerjisi ise $7.003 \text{ kJ mol}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Bu da Mn²⁺ adsorpsiyonunun da fiziksel adsorpsiyon olduğunu göstermektedir.

Daha sonra çalışmada hem Pb²⁺ hem de Mn²⁺ adsorpsiyonu için kullanılan adsorbent miktarının etkisi incelenmiştir. Pb²⁺ gideriminde adsorbent dozajı 0,1 gr L⁻¹ ile 10 gr L⁻¹ arasında değişen farklı adsorbent konsantrasyonları 100 mg L⁻¹ Pb²⁺ kullanılarak incelenmiştir. Denemeler sonucunda 0,5 gr L⁻¹ adsorbent dozajında Pb²⁺ giderme verimi %72,27 iken, adsorbent konsantrasyonu 20 kat artırıldığında yani 10 gr L⁻¹ olduğunda verim %85,02'ye yükselmiştir.

Mn²⁺ ile adsorbent konsantrasyonunun etkisi incelendiğinde ise Pb²⁺ deki düşük adsorbent dozajlarının çok fazla verim sağlamadığı görülerek daha yüksek adsorbent dozajları çalışılmıştır. 1 gr L⁻¹ için adsorbent dozajında 10 mg L⁻¹ Mn²⁺ konsantrasyonunda giderme verimi %16,78 iken 10 gr L⁻¹ adsorbent dozajında verim %63,9'a yükselmiştir.

Yapılan karıştırma hızının etkisi denemelerinde 100, 200, 300 ve 400 rpm karıştırma hızlarında çalışmalar yapılmıştır. Pb²⁺ için bütün karıştırma hızlarında aynı verime ulaşılmış fakat reaksiyonun dengeye gelme süresi karıştırma hızı arttıkça kısalmıştır. Fakat bu yüksek karıştırma hızlarında desorpsiyon gözlemlenmiştir. Mn²⁺ için ise yüksek karıştırma hızlarında verimin daha yüksek olduğunu fakat Mn²⁺ desorpsiyonunun kurşuna göre daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir.

Çalışmalar sonucunda elde edilen veriler Freundlich, Langmuir, BET ve Temkin izotermine uygulanmış ve bu izoterm için kinetik sabitler belirlenmiştir. Her iki metal iyonu içinde adsorpsiyonun Langmuir izotermine daha uygun olduğu ve adsorpsiyonun tek tabakalı olarak yürüdüğünü ve adsorpsiyon hızının yüzey üzerinde bulunan aktif bölgeler ile doğru orantılı olduğunu göstermektedir.

Ayrıca 100 mg L⁻¹ Pb²⁺ ve 10 mg L⁻¹ Mn²⁺ içeren bir suda arıtma çamuru külünün nasıl bir davranış gösterdiği incelenmiş ve adsorbentin öncelikle Pb²⁺ iyonlarını yüksek miktarda tuttuğu, daha sonra Mn²⁺ iyonlarını tutmaya başladığı tespit edilmiştir.

Aritma çamurunun karakterizasyonunu belirlemek için adsorpsiyon öncesi ve sonrası XRD, SEM ve EDX görüntülemeleri yapılmıştır. Bunların neticesinde arıtma çamuru külünün gözenekli, düzensiz ve yüksek kristal bir yapıya sahip olduğu belirlenmiştir.

Yapılan bu çalışma sonunda arıtma tesisi yanma ünitesi olan arıtma çamuru külünün kurşun gideriminde oldukça etkili olarak değerlendirilebileceği, düşük konsantrasyonlu Mn^{2+} içeren suların arıtımında da tercih edilebileceği düşünülmektedir. Fakat çalışma yapılan diğer metallerde (Ni ve Zn) herhangi bir giderim elde edilememiştir.



KAYNAKLAR

- Acı, İ., 2015. Gökkuşuğu alabalığı, *Oncorhynchus mykiss* (Walbaum, 1792)'de ağır metal birikimi. Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Elazığ.
- Akaydın, A., 2014. Doğu Karadeniz sularından yakalanan ekonomik öneme sahip bazı balık türlerinde ağır metal birikiminin değerlendirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Giresun Üniversitesi, Giresun.
- Ardalı, Y.,1990. Endüstriyel Atıksulardan Ağır Metallerin Adsorpsiyonla Uzaklaştırılması.19 Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
- Aşkal, M., 2014. Atıksulardan Tekstil Boyalarının ve Ağırmetalın Doğal Maddeler Kullanılarak Gideriminin Araştırılması.Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas.
- Atanassova, I., 1999.Competitive Effect of Copper, Zinc, Cadmium and Nickel on Ion.
- Aygün, A. 2002. Yerli doğal hammaddelerden aktif karbon üretimi ve adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- AWWA, 2003. Type of pipe material in place for water distribution, AWWA Main Stream, 7–13.
- Bahadır, T., 2005. Endüstriyel Atıksulardan Biyosorpsiyonla Kurşun Gideriminin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, 19 Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
- Bakar, C. B.,2009. Metaller ve İnsan Sağlığı: Yirminci Yüzyıldan Bugüne Ve Geleceğe Miras Kalan Çevre Sağlığı Sorunu. 1.Tıbbi Jeoloji Çalıştayı, Nevşehir.
- Bibudhendra Sarkar, ed.2002.Heavy Metals in the Environment.Marcel Dekker Inc.
- Bilgili, M.S., 2006.Adsorption of 4-chlorophenol from aqueous solutions by xad-4 resin: Isotherm, kinetic, and thermodynamic analysis, Journal of Hazardous Materials, 137,157–164.
- Bruggen, B., Vandecasteele, C., 2002. Distillation vs. membrane filtration: overview of process evolutions in seawater desalination, Desalination,143, 207–218.
- Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E., 1938. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, Journal of the American Chemical Society, 60 (2), 309–319.
- Brudey T., L. Largette, C. Jean-Marius, T. Tant, P.C. Dumesnil, P., 2016. Lodewyckx Adsorption of lead by chemically activated carbons from three lignocellulosic precursors J. Anal. Appl. Pyrol, 450-463.
- Brohi, R., Topbaş, T., Kahraman, R., 1998. Çevre Kirliliği, T.C. Çevre Bakanlığı Yayınları, Ankara
- Bowman AB, Kwakye GF, Hernández EH, Aschner M. Role of manganese in neurodegenerative diseases. J. of Trace Elements in Medicine and Biology. 2011;25(4):191-203.
- Büyükgüngör, H., 2006. Çevre Kirliliği ve Yönetimi Ders Notları. Ondokuz Mayıs Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü, 1.Samsun.
- Cai ve diğ.,2015. Y. Cai, D., Li, Y. Liang, Y. Luo, H. Zeng, J. Zhang Fe, Mn ve amonyak giderimi ve bakteriyel topluluk analizi için etkili başlangıç biyofiltrasyon yöntemi Bioresour. Technol., 176 (16), 149 – 155.
- Casas, S. a., 2006. Lead Chemistry, Analytical Aspects,Environmental Impact and Health Effects,Elsevier.
- Chen, G.H., 2004. Electrochemicals technologies in wastewater treatment, Sep.Purif. Technol., 38 (1), 11–41.

- Crini, G., 2006. Non-Conventional Low-Cost Adsorbents for Dye Removal: a Review, *Bioresource Technol.*, 97: 1061–1085.
- Çakmak, L. ve Demir T., 1997. Su kirliliği ve etkileri. *Çevre ve İnsan Dergisi*, Sayı 36, 26-29.
- Çelik, A. Z., 2014. Kurşun ve Nikelin Doğal Killer Üzerinde Adsorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi, Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Şanlıurfa.
- Derrel., 1991. Trace Elements in Human Nutrition Micronutrients in Agriculture, SSSA, Book Series 4, USA.
- Diñsoy, R, Hamutoğlu. AB, Cansaran-Duman D, Aras S., 2012. Biyosorpsiyon adsorpsiyon ve fitoremediasyon yöntemleri ve uygulamaları. *Türk Hijyen ve Deneysel Biyoloji Dergisi*
- Dissanayake D.M.R.E.A., Wijesinghe W.M.K.E.H., Iqbal S.S., Priyantha N., Iqbal M.C.M., 2016. Isotherm and kinetic study on Ni(II) and Pb(II) biosorption by the fern *Asplenium nidus L.*, *Ecol. Eng.*, 88, 237–241.
- E. Kavitha, A. Sowmya, S. Prabhakar, P. Jain, R. Surya, and M. P. Rajesh, 2019. Removal and recovery of heavy metals through size enhanced ultrafiltration using chitosan derivatives and optimization with response surface modeling, *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 132, pp. 278-288.
- Elmorsi, T.M., Mohamed, Z.H., Shopak, W., Ismaiel, A.M. 2014. Kinetic and Equilibrium Isotherms Studies of Adsorption of Pb(II) from Water onto Natural Adsorbent. *Journal of Environmental Protection*, 5, 1667-1681.
- Feizi, M. and Jalali, M., 2015. Removal of heavy metals from aqueous solutions using sunflower, potato, canola and walnut shell residues, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 54, 125–136. doi: 10.1016/j.jtice.2015.03.027
- Fiyadh S., AlSaadi M., Jaafar W., AlOmar M., Fayaed S., Mohd N., Hin L., Shafie A., 2019. Review on heavy metal adsorption processes by carbon nanotubes, *Journal of Cleaner Production*, 230, 783-793.
- Freunlich, H.M.F., 1906. Over The Adsorption in solution, *Zeitschrift für Physikalische, Chemie*, 57A, 385-470.
- Furlan, F.L., Filho, N.C., Consolin, M.F.B., Gonçalves, M.S., Valderrama, P. and Genena, A.K. 2018. Use of agricultural and agroindustrial residues as alternative adsorbents of manganese and iron in aqueous solution, *Revista Ambiente & Agua*, 13, 1–12. doi: 10.4136/ambi-agua.2181.
- Franca, A.S., Oliveira, L.S., Nunes, A.A. and Alves, C.C.O. 2010. Microwave assisted thermal treatment of defective coffee beans press cake for the production of adsorbents, *Bioresource Technology*, 101, 1068–1074. doi: 10.1016/j.biortech.2009.08.102
- Gazigil L., 2014. Düşük Maliyetli Sanayi Atıkları Ayçekirdeği Kabuğu ile Boyar Madde Gideriminin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum
- Gül, T., 2001. Tekstil Sanayi Atıksularının Arıtılması Üzerine Bir Araştırma, Yüksek Lisans Tezi, GYTE Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Gebze / Kocaeli.
- Gündüz, F., Bayrak, B. 2017. Biosorption of malachite green from an aqueous solution using pomegranate peel: Equilibrium modelling, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of Molecular Liquids*, 243, 790-798.
- Hamutoğlu, R., Diñsoy, A., Duman, D. ve Aras, S. 2012. Biyosorpsiyon, adsorpsiyon ve fitoremediasyon yöntemleri ve uygulamaları. *Türk Hijyen ve Deneysel Biyoloji Dergisi*, 69(4), 235-253.
- Hamutoğlu, R., Diñsoy, A.B., Cansaran-Duman, D. ve Aras S., 2012. Biyosorpsiyon, Adsorpsiyon ve fitoremediasyon yöntemleri ve uygulamaları, *Türk hijyen ve deneysel biyoloji dergisi*, 69 (4), 241.

- Hoyland ve et all. 2014.VW Hoyland, WR Knocke, FJ Rd, A. Pruden, G. Singh İçme suyu arıtma proses parametrelerinin, manganezin yüzey sularından biyolojik olarak uzaklaştırılmasına etkisi Su Arş., 66 (66), (2014), s. 31 – 39.
- He X.B., Lyu J.H., Zhou H., Zhuang G.L., Zhong X., Wang, J. G., & Li, X. N. 2014. Density functional theory study of p-chloroaniline adsorption on Pd surfaces and clusters. International Journal of Quantum Chemistry,114, 895–899. DOI: 10.1002/qua.24681
- Itoi, S., Nakamura, I., Kawahara, T., 1980. Electrodialytic recovery process of metal finishing wastewater, Desalination, 32, 383–389.
- İleri R. 2000. Çevre Biyoteknolojisi. 1. Baskı. Adapazarı: Değişim Yayınları, 501-22.
- Kahvecioğlu, Ö., 2017. Kartal, G., Güven, A. ve Servet, T., Metallerin Çevresel Etkileri1, MetalurjiDergisihttp://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi136/d136_4753.pdf
- Kaptan, H., 2014. Eğirdir Gölü (Isparta)’nın suyunda, sedimentinde ve gölde yaşayan sazan (Cyprinus carpio L., 1758)’ın bazı doku ve organlarındaki ağır metal düzeylerinin belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta.
- Kamran S., Shafaqat A., Samra H., Sana A., Samar F., Muhammed B.S., Saima A.B., Tauqeer H.M.,2013.Heavy Metals Contamination and what are the Impacts on Living Organisms, Greener Journal of Environment Management and Public Safety, 2, 4, 172-179.
- Kang, H. J., An, K. G, Kim, D. S., 2004. Utilization of Steel Slag as an Adsorbent of Ionic Lead in Wastewater, Journal of Environmental Science and Health, Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering, Vol. A39, Nos. 11–12, pp.3015–3028.
- Karpuzcu, M., 1991. Çevre Kirlenmesi ve Kontrolü. Kubbealtı Dizgi Merkezi, İstanbul, (üçüncü baskı), s 8, 16, 96-97, 296-301.
- Kayacan, S., 2007. Kömür ve Koklarla Sulu Çözeltilerden Boyar Maddelerin Uzaklaştırılması. Yüksek Lisans Tezi. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Kılıç, M., Keskin, M.E. ve Mazlum, S., 2005.Aktif çamur biyosorpsiyon özelliği ile atık sulardan Pb(II) iyonunun uzaklaştırılmasının incelenmesi. Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 9 (1), 112-117.
- Kılıç, M., 2009.Euphorbia rigida’dan elde edilen aktif karbonun sulu çözeltilerdeki adsorpsiyon özelliklerinin ve kinetiğinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Kiracı, A., 2014. Azap Gölü’nün sedimentlerindeki ve sularındaki ağır metal miktarlarının belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Adnan Menderes Üniversitesi, Aydın.
- Klassen, C.D., Amdur, M.O., And Doull, J., 1986. Toxicology. 3th Ed. Macmillan Publishing Company, NewYork.
- Kosobucki, P., Kruk, M., Buszewski, B., 2008. Immobilization of Selected Heavy Metals in Sewage Sludge by Natural Zeolites, Bioresource Technology, 99 5972–5976.
- Kumar, K., V., Porkodi, K., 2006. Relation between some two and three parameter isotherm models for the sorption of methylene blue onto lemonpeel. Journal of Hazardous Materials, 138, 633-635.
- Küçükgül, E. Y. 2004. Ticari aktif karbon üretimi ve özelliklerinin belirlenmesi, DEÜ Mühendislik Fakültesi, Fen ve Mühendislik Dergisi, 6(3), 41-56.
- L. Zhang, Y. Zeng, and Z. Cheng.,2016.Removal of heavy metal ions using chitosan and modified chitosan: a review, Journal of Molecular Liquids, vol. 214, pp. 175-191.
- Labtestsonline., 2011. Kurşun Zehirlenmesi. <http://labtestsonline.org.tr/understanding/conditions/leadpoison> (06.07.2015).
- Lakherwal, D. 2014. Adsorption of Heavy Metals: A Review. International Journal of Environmental Research and Development, 4(1), 2249–3131 Retrieved from <http://www.ripublication.com/ijerd.htm>

- Langmuir, I., 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *J. Am. Chem. Soc.*, 40, 1361-1403.
- Lesmana, S.O., Febriana, N., Soetaredjo, F.E., Sunarso, J. ve Ismadji, S. 2009, "Studies on potential applications of biomass for the separation of heavy metals from water and wastewater," *Biochemical Engineering Journal*, 44,19–41.
- Li ve ark.,2016. C. Li, S. Wang, X. Du, X Cheng, M. Fu, N. Hou, D. Li Demir ve manganez oksitleyici bakterilerin, demir ve manganezin yer altı sularından etkili bir şekilde uzaklaştırılması için biyofilm oluşturu bir bakteri ile hareketsizleştirilmesi *Bioresour. Technol.*, 220 s. 76 – 84.
- Lima E. C., Hosseini-Bandegharai A., Moreno-Pirajan J.C., Anastopoulos I., 2019. A critical review of the estimation of the thermodynamic parameters on adsorption equilibria, Wrong use of equilibrium constant in the Van't Hoof equation for calculation of thermodynamic parameters of adsorption, *Journal of Molecular Liquids*, 273, 425-434.
- Lingamdinne L.P., Y.Y.Chang, J.-K.Yang, J.Singh, E.H.Choi, M.Shiratani, J.R. Koduru, P.Attri, 2017. Biogenic reductive preparation of magnetic inverse spinel iron oxide nanoparticles for the adsorption removal of heavy metals *Chem. Eng. J.*, 307, pp. 74-84
- Macirella, R., Sesti, S., Bernabo, I., Tripepi, M., Godbert, N., Brunelli, E., 2019. Lead toxicity in seawater teleosts: A morphological and ultrastructural study on the gills of the Ornate wrasse (*Thalassoma pavo* L.). *Aquatic Toxicology*. 211:193-201. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2019.04.009>
- Martín-Lara MA, Blázquez G, Calero M, Almendros AI, Ronda A., 2016.Binary biosorption of copper and lead onto pine cone shell in batch reactors and in fixed bed columns. *International Journal of Mineral Processing*, 148, 72-82.
- Mall, I. D., Srivastava, V. C., Agarwal, N. K., Mishra, I. M., 2005. Adsorptive Removal of Malachite Green Dye from Aqueous Solution by Bagasse Fly Ash and Activated Carbon-Kinetic Study and Equilibrium Isotherm Analyses *Colloids and Surfaces, A: Physicochem. Eng. Aspects*, 264, 17–28.
- Madencilik Özel ihtisas Komisyonu Raporu, 2001. Metal Madenler Alt Komisyonu
- Services, U. D., 2007. Toxicological Profile for Lead, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry.
- Metcalf and Eddy, 2003. *Wastewater Engineering*, McGraw Hill, New York.
- Moiseenko, T.I. ve Kudryavseva, L.P., 2001. Trace metal accumulation and fish pathologies in areas affected by mining and metallurgical, Enterprises in the Kola Region, Russia, *Environmental pollution*, 114, 285-297.
- Mishra, P.C., and Patel, R.K., 2009. Removal of lead and zinc ions from water by low cost adsorbents, *Journal of Hazardous Materials*, 168, 319-325.
- N. C. Cinperi, E. Ozturk, N.O. Yigit, and M. Kitis, 2019. Treatment of woolen textile wastewater using membrane bioreactor, nanofiltration and reverse osmosis for reuse in production processes, *Journal of Cleaner Production*, vol. 223, pp. 837-848.
- Ngah, W.S.W. ve Hanafiah, M.A.K.M., 2008. Adsorption of copper on rubber (*Hevea brasiliensis*) leaf powder: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies, *Biochemical Engineering Journal*, (39), 521–530.
- NIEHS, 2010. National Institute of Environmental Health Sciences, National Institute of Health US department of Health and Human Sciences, Manganese & Brain Damage, NIEHS press, Research Triangle Park, NC.
- Öztürk, N., 2006. Kafes Yapılı Sistemlerde Çeşitli Organik Sıvıların Kırmızıaltı Spektroskopisi İle İncelenmesi, SDÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Y.L.Tezi, Isparta.
- Öztürk, M., 2009. Ağır Metallerin Çöktürerek Bertarafı, www.mozturk.com web sitesi yayınları (Ziyaret Tarihi 12 Aralık 2010).
- Paul, J., C., H., 1999. Technische Universiteit Eindhoven, Proefschrift. - ISBN 90-386-0970-1. Cools – Eindhoven

- Resmi Gazete, 1991. Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği Teknik Usuller Tebliği, 7 Ocak 1991, 20748 sayılı nüsha.
- Putro, J.N., Kurniawan, A., İsmadji, S., Ju, Y., 2017. Nanocellulose based biosorbents for wastewater treatment: Study of isotherm, kinetic, thermodynamic and reusabilit. *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management*, 8, 134- 149.
- S.-H. Hsieh, J.J. H., 2007. Adsorption behavior of heavy metal ions by carbon nanotubes grown on micro-sized Al_2O_3 particles, *J. Univ. Sci. Technol. Beijing*.
- Saatçı, A., 2019. Atıksu Arıtma Tesisi İçin Proje Aşamasında Öngörülen ve Mevcut Durumda Sağlanan Verimin Sürekliliğinin Karşılaştırılması: Azerbaycan Nahçıvan Atıksu Arıtma Tesisi Örneği .Yüksek Lisans Tezi.Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- Sari A, Tuzen M, Uluözlü OD, Soylak M., 2007. “Biosorption of Pb(II) and Ni(II) from aqueous solution by lichen (*Cladonia furcata*) biomass”. *Biochemical Engineering Journal*, 37 (2), 151-158,.
- Sadeek, S.A., Negm, N.A., Hefni, H.H.H. and Wahab, M.M.A., 2015. Metal adsorption by agricultural biosorbents: Adsorption isotherm, kinetic and biosorbents chemical structures. *International Journal of Biological Macromolecules*, 81, 400–409. doi:10.1016/j.ijbiomac.2015.08.031.
- Sang, H. I., Hi-Jung K., Sungwoo K., Sang-Wook K., Sang I. S., 2012. Improved air stability of PbS-sensitized solar cell by incorporating ethanedithiol during spin-assisted successive ionic layer adsorption and reaction. *Organic Electronics*, 13, 2352 - 2357.
- Sain ve et al., 2014. A. Sain, A. Griffin, AM Dietrich Mn(II) ve Mn(IV)’ün tadı ve görsel algısının değerlendirilmesi. *J. Am. Su İşleri Doç.*, 106 (1), E32-E32.
- Sekar, M., Sakthi, V. Rengaraj, S. 2004. Kinetics and equilibrium adsorption study of lead(II) onto activated carbon prepared from coconut shell, *Journal of Colloid and Interface Science*, 279, 307-313.
- Sarkar, B., 2002. Heavy Metals in the Environment. Marcel Dekker Inc. New York.
- Sly ve et al., 1990. LI Sly, MC Hodgekinson, 1990. V. Arunpairojana İçme suyu dağıtım sisteminde mangan birikimi Baş. *Environ. Microbiol.*, 56 (3), s. 628 – 639.
- Sencan, S., 2001. “Düşük Maliyetli Adsorbentler ile Nikel İyonu Giderimi”, Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Gebze.
- Seven, T., Can, B., Darende, N.B., Ocak, S., 2018. Hava ve Toprakta Ağır Metal Kirliliği. *Ulusal Çevre Bilimleri Araştırma Dergisi*. 1(2): 91-103.
- Schroeter JD, Nong A, Yoon M, Taylor MD, Dorman DC, Andersen ME, et al., 2010. Analysis of manganese tracer kinetics and target tissue dosimetry in monkeys and humans with multi-route physiologically based pharmacokinetic models. *Toxicological Sciences*. 2010;120(2):481-498.
- Shilpi A., Inderjeet T., Vinod K. G., Nahid G., Mahdi S., Maryam G., 2016. Kinetics, equilibrium studies and thermodynamics of methylene blue adsorption on *Ephedra strobilacea* saw dust and modified using phosphoric acid and zinc chloride, *Journal of Molecular Liquids*, 208, 208-218.
- Sobihah, N.N., Zaharin, A.A., Nizam, M.K., Juen, L.L., Kyoung-Woong, K. 2018. Bioaccumulation of heavy metals in maricultured fish, *Lates calcarifer* (Barramudi), *Lutjanus campechanus* (red snapper) and *Lutjanus griseus* (grey snapper). *Chemosphere*. 197:318-324. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.12.187>.
- Sostaric, T.D., Petrovic, M.S., Pastor, F.T., Loncarevic, D.R., Petrovic, J.T., Milojkovic, J. V. and Stojanovic, M.D., 2018. Study of heavy metals biosorption on native and alkali-treated apricot shells and its application in wastewater treatment, *Journal of Molecular Liquids*, 259, 340–349. doi: 10.1016/j.molliq.2018.03.055
- Stafiej, A. Pyrzynska K., 2008. Adsorption of heavy metal ions with carbon nanotubes, *Microchemical Journal*, 89, 1.

- Şengül, F. ve Küçükgül, E.Y., 1997. Çevre Mühendisliğinde Fiziksel-Kimyasal Temel İşlemler ve Süreçler, 4. Baskı, DEÜ Mühendislik Fakültesi Basım Ünitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, İzmir
- Taşdelen, E., 2018. Doğal Kemik Tozları Kullanılarak Sulu Ortamdan Boyar Maddelerin Adsorpsiyon Yöntemiyle Gideriminin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Taşer, R., 2013. Sulu Çözeltilerden Ve Metal Endüstrisi Atık Suyundan Kurşun ve Krom (VI) Giderimi. Doktora Tezi. Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Taştan, Ertit Burcu. 2008. Atıksulardan Bakır (II), Nikel(II), Krom(VI) ve Reaktif Boyar Madde Gideriminde *Aspergillus* sp. Kullanımı. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Tatlı, İ. A., 2003. Çeşitli Tekstil Boyar Maddelerin Adsorpsiyonun/Biyosorpsiyonun Karşılaştırılmalı Olarak Kesikli Sistemde İncelenmesi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Ankara
- Temkin, M. and Pyzhev, V., 1940. Kinetics of Ammonia Synthesis on Promoted Iron Catalysts, *Acta Physicochimica U.R.S.S.*, 12, 327-356.
- Tchobanoglous, G., Burton F., L., 1991. Wastewater Engineering Treatment-Disposal - Reuse. Third Edition, McGraw-Hill Inc., New York, USA.
- Tchobanoglous, G. ve Burton, F.L. 1991. Wastewater Engineering; Treatment, Disposal and reuse. Metcalf and Eddy, McGraw-Hill, 3(11), 756-759.
- Türkyılmaz, H. 2011. Kurşun İyonlarının Kesikli Adsorpsiyon Prosesi İle Gideriminin Cevap Yüzey Yöntemiyle Optimizasyonu. Yüksek Lisans Tezi. Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- Tünay, O., 2003. Developments in the application of chemical Technologies to wastewater treatment, *Water Sci. Technol.*, 48 (11/12) 43–52.
- Tüzüner, T., 2008. “Cetrimide, cetylpyridinium, chloride, benzalkonium, chloride ve chlorhexidine ile kombine kullanılan fuji ix’ un fiziksel özelliklerinin değerlendirilmesi” Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Ulupınar, E., 2007. Kurşunun Toprakta Adsorpsiyon Mekanizmasının Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Zonguldak.
- Unuabonah, E.I., Adebawale, K.O. ve Dawodu, F.A., 2008. Equilibrium, kinetic and sorber design studies on the adsorption of Aniline blue dye by sodium tetraborate-modified Kaolinite clay adsorbent, *Journal of Hazardous Materials*, 397–409.
- US EPA, 1984. Corrosion Manual for Internal Corrosion of Water Distribution Systems, EPA 570/9-84-001, Office of Drinking Water, U.S. Environmental Protection Agency, Washington D.C.
- Vardhan K., Kumar P., Panda R., 2019. A review on heavy metal pollution, toxicity and remedial measures: Current trends and future perspective. *Journal of Molecular Liquids*, 290, 111197, (2019).
- Verma, R. And Dwivedi, P., 2013. Heavy metal water pollution- A case study, *Recent Research in Science and Technology* 2013, 5(5): 98-99.
- Yang X, Cui X., 2013. Adsorption characteristics of Pb (II) on alkali treated tea residue. *Water Resources and Industry*, 3, 1-10.
- Yıldız, S., 2004. Konya ana tahliye kanalında ağır metal kirliliğinin ICP-AES tekniği ile incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Yu, B., Zhang, Y., Shukla, A., Shukla, S., S., Dorris, K., L., 2000. The Removal of Heavy Metal from Aqueous Solutions by Sawdust Adsorption-Removal of Copper. *Journal of Hazardous Materials*, 80, 33-42.

- Yuvaraja G, Krishnaiah N, Subbaiah MV, Krishnaiah A.2014.Biosorption of Pb(II) from aqueous solution by *Solanum melongena* leaf powder as a low-cost biosorbent prepared from agricultural wast. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 114, 75-81.
- Wang Y., L. Hu, G. Zhang, T. Yan, L. Yan, Q. Wei, B. Du, 2017. Removal of Pb(II) and methylene blue from aqueous solution by magnetic hydroxyapatite-immobilized oxidized multi-walled carbon nanotubes *J. Colloid Interf. Sci.*, 494, pp. 380-388.
- Wu, N., Li, Z., 2013. Synthesis And Characterization Of Poly (HEA/MALA) Hydrogel and Its Application In Removal Of Heavy Metal Ions From Water. *Chemical Engineering Journal* 215–216.
- Wu, C., 2007. Adsorption of reactive dye onto carbon nanotubes: Equilibrium, kinetics and thermodynamics, *Journal of Hazardous Materials*, 144, 1–2, 2007, 93-100.



ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı:	Duygu YEŞİLYURT
Doğum tarihi:	03.02.1991
Doğum Yeri:	Samsun
Uyruğu:	T.C
Adres:	Atakum/Samsun
Email:	duyguyesilyurt55@gmail.com
Eğitim	
Lise:	19 Mayıs Anadolu Lisesi
Lisans:	Atatürk Üniversitesi
Yüksek lisans:	Atatürk Üniversitesi
Yabancı Dil Bilgisi	
İngilizce:	İyi
Üye Olunan Mesleki Kuruluşlar	
Tezden Üretilmiş Yayınlar	