

**AKUT ZEHİRLENMELERİN ETKİSİNİN
AZALTILMASINDA FARKLI ADSORBENTLERİN
ETKİNLİĞİNİN İNCELENMESİ**

Bircan KÖSE

Doktora Tezi

**Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Temel İşlemler ve Termodinamik Bilim Dalı
Doç. Dr. Saliha ERENTÜRK**

2015

Her hakkı saklıdır

**T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**AKUT ZEHİRLENMELERİN ETKİSİNİN AZALTILMASINDA
FARKLI ADSORBENTLERİN ETKİNLİĞİNİN İNCELENMESİ**

Bircan KÖSE

**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
Temel İşlemler ve Termodinamik Bilim Dalı**

**ERZURUM
2015**

Her hakkı saklıdır



TEZ ONAY FORMU

**AKUT ZEHİRLENMELERİN ETKİSİNİN AZALTILMASINDA BAZI
ADSORBENTLERİN ETKİNLİĞİNİN İNCELENMESİ**

Doç. Dr. Saliha ERENTÜRK danışmanlığında, Bircan KÖSE tarafından hazırlanan bu çalışma, 24/03/2015 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Temel İşlemler ve Termodinamik Bilim Dalı'nda Doktora tezi olarak **oybirliği** ile kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Hanifi SARAÇ

İmza :

Üye : Prof. Dr. M. Şahin GÜLABOĞLU

İmza :

Üye : Prof. Dr. Oral LAÇIN

İmza :

Üye : Doç. Dr. Emine MALKOÇ

İmza :

Üye : Doç. Dr. Saliha ERENTÜRK (Danışman)

İmza :

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulu 30.04/2015 tarih ve 17. / 646 nolu kararı ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. Ertan YILDIRIM
Enstitü Müdürü

Bu çalışma BAP projeleri kapsamında desteklenmiştir.
Proje No: 2013/108

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildiriş, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZET

Doktora Tezi

AKUT ZEHİRLENMELERİN ETKİSİNİN AZALTILMASINDA FARKLI ADSORBENTLERİN ETKİNLİĞİNİN İNCELENMESİ

Bircan KÖSE

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı
Temel İşlemler ve Termodinamik Bilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Saliha ERENTÜRK

Bu çalışmada kurşun, bakır, mangan ve nikel ile meydana gelebilecek akut zehirlenmelerde farklı materyallerden hazırlanan adsorbentlerin etkinliği incelemiş ve kullanılabilirliği in vivo ortamda test edilmiştir. Bu amaçla, fındık kabuğu, ceviz kabuğu, kayısı çekirdeği kabuğu ve ökse otu bitkisi kullanılarak çeşitli yöntemlerle adsorbentler elde edilmiştir. Adsorbentlerin yapısal özellikleri; BET, FT-IR, SEM gibi analiz yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Adsorpsiyon denemelerinde pH, sıcaklık, adsorbent miktarı parametre olarak seçilmiştir. Çalışılan bütün metaller için en yüksek giderim verimi ceviz kabuğundan elde edilen adsorbent (CKA) ile sağlanmıştır. Bu nedenle adsorpsiyon izotermi, kinetik ve termodinamik çalışmaları CKA adsorbenti kullanılarak gerçekleştirilmiştir. İzoterm çalışmalarında denge verileri, Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermlerine uygulanarak analiz edilmiş ve izoterm parametreleri hesaplanmıştır. Kinetik çalışmaları yalancı birinci ve yalancı ikinci derece modelleri ile gerçekleştirilmiş ve incelenen bütün metaller için deneysel verilerin yalancı ikinci derece kinetik modele uyduğu bulunmuştur.

İzoterm çalışmaları sonucunda Pb^{+2} ve Ni^{+2} için Langmuir izoterm modeli, Cu^{+2} ve Mn^{+2} için ise Freundlich izoterm modelinin uygun olduğu tespit edilmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi Pb^{+2} için, 120,48 mg/g, Cu^{+2} için 72,46 mg/g, Mn^{+2} için 3,50 mg/g ve Ni^{+2} için 30,77 mg/g olarak elde edilmiştir. Çalışılan metaller arasında en iyi giderim verimi ve adsorpsiyon kapasitesi kurşun ve CKA ile elde edilmiştir. Bu nedenle in vivo ortamda gerçekleştirilen denemelerde zehir olarak kurşun, adsorbent olarak CKA ve yaygın kullanılan aktif kömür kullanılmıştır. Sonuç olarak CKA'nın in vivo ortamda yaygın kullanılan aktif kömüre göre daha etkili olduğu bulunmuştur.

2015, 102 Sayfa

Anahtar Kelimeler: Ağır Metaller, Kurşun, Bakır, Nikel, Mangan, Zehirlenme, Adsorpsiyon, İzoterm, Kinetik, Deney Hayvanları

ABSTRACT

Ph. D. Thesis

INVESTIGATION OF DIFFERENT ADSORBENTS EFFICIENCIES ON REDUCING EFFECT OF ACUTE POISONING

Bircan KÖSE

Ataturk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemical Engineering
Department of Unit Operations and Thermodynamics

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Saliha ERENTÜRK

In this study, the adsorption abilities and effectiveness of several biosourced materials on the acute poisoning which is caused by lead (Pb), copper (Cu), manganese (Mn), and nickel (Ni) were investigated *in vivo*. For this purpose, the adsorbents were prepared with various methods by using hazelnut shell, walnut shell, apricot seed shell, and mistletoe plant. The structural properties of adsorbents were characterized by BET analyzer, FT-IR and SEM. pH, temperature, and the amount of adsorbent were selected as parameters in the adsorption experiments. Since the best removal efficiency among the adsorbents was obtained with walnut shell based adsorbent (WNA), adsorption isotherm, kinetic and thermodynamic studies were maintained by WNA. The equilibrium data were analysed by using the Langmuir, Freundlich and Temkin isotherms and isotherm parameters were calculated. Kinetic studies were carried out pseudo first and second models and the pseudo-second-order kinetic model was found suitable for all metals.

The results of the isotherm study showed that Langmuir isotherm is appropriate for Pb^{+2} and Ni^{+2} , while Freundlich isotherm is suitable for Cu^{+2} and Mn^{+2} . The maximum adsorption capacities of Pb^{+2} , Cu^{+2} , Mn^{+2} , and Ni^{+2} were determined as 120,48 mg/g, 72,46 mg/g, 3,50 mg/g, and 30,77 mg/g, respectively. Finally, among four metals, the best removal efficiency was obtained for Pb with WNA adsorbent. Therefore, the lead poisoning with WNA and the activated charcoal commonly used adsorbent were preferred *in vivo* study. Furthermore, WNA was found to be more effective than the activated charcoal commonly used adsorbent.

2015, 102 Pages

Keywords: Heavy Metals Adsorption, Lead, Copper, Manganese, Nickel, Isotherms, Kinetics, Experimental Animals

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans ve Doktora Çalışmalarım sırasında Danışmanlığımı üstlenen, sabrını ve desteğini esirgemeyen hocam Sayın Doç. Dr. Saliha ERENTÜRK'e teşekkür ederim.

Tez süresince bilgi ve yardımları ile destek olan Sayın Prof. Dr. Oral LAÇİN ve Sayın Doç. Dr. Emine MALKOÇ'a, kayısı çekirdeği temininde yardımlarından dolayı çalışma arkadaşım Sayın Arş. Gör. Eda KELEŞ'e, su temininden dolayı Çevre Mühendisliği Bölümü Asistanlarına ve deneylerim sırasında gece gündüz yalnız bırakmayan Sayın Evren YÜNCÜ'ye teşekkürü borç bilirim.

Sevgili Aileme materyal teminindeki yardımları, maddi ve manevi destekleri ve sabırları için sonsuz teşekkürler.

Deney hayvanları ile yapılan çalışmalar sırasında yardımlarını esirgemeyen Sayın Doç. Dr. M. Sinan Aktaş, Sayın Yrd. Doç. Dr. Orhan AKMAN ve tüm ATADEM çalışanlarına, ayrıca uygulama ve kan analizlerinde yardımlarından dolayı Sayın Yrd. Doç. Dr. Hüseyin Serkan EROL, Harun POLAT, Emrullah DORMAN ve Nezahat KURT'a teşekkür ederim.

Çalışma arkadaşlarım ve destek veren sayın hocalarıma teşekkür ederim.

Ayrıca, 2013/108 nolu projeye desteklerinden dolayı Atatürk Üniversitesi Araştırma fonuna teşekkür ederim.

Bircan KÖSE

Mart, 2015

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	10
2.1. Zehirlenmeler	10
2.1.1. Besin zehirlenmeleri.....	11
2.1.2. Tarımsal ilaç zehirlenmeleri.....	11
2.1.3. Metal zehirlenmesi	12
2.1.3.a. Kurşun	13
2.1.3.b. Bakır	14
2.1.3.c. Mangan	15
2.1.3.d. Nikel	16
2.2. Adsorpsiyon.....	16
2.2.1. Fiziksel adsorpsiyon	17
2.2.2. Kimyasal adsorpsiyon	17
2.2.3. Adsorpsiyona etki eden faktörler	18
2.2.3.a. Adsorbat özellikleri	18
2.2.3.b. Adsorbent özellikleri	18
2.2.3.c. Adsorpsiyon ortamının özellikleri	19
2.2.4. Adsorbent seçimi	20
2.2.5. Adsorpsiyon izotermi	20
2.2.6. Adsorpsiyon kinetiği	24
3. MATERYAL ve METOD.....	27
3.1. Materyaller	27
3.1.1. TG ve DTG analizleri.....	27

3.1.2. Adsorbentlerin karakterizasyonu.....	28
3.1.2.a. Nem tayini	28
3.1.2.b. Kül tayini	29
3.1.2.c. Uçucu madde tayini	29
3.1.2.d. Sabit karbon miktarı	30
3.1.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	30
3.1.4. BET yüzey alanı ve gözenek dağılımları	30
3.1.5. Elementel analiz	31
3.1.6. FT-IR analizleri	31
3.2. Metod.....	32
3.2.1. Kullanılan kimyasallar	32
3.2.2. Kullanılan cihazlar	32
3.2.3. Adsorbent üretimi.....	33
3.2.4. Adsorpsiyon çalışmaları	34
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	35
4.1. Termogravimetrik Analiz	35
4.2. Karakterizasyon Sonuçları	38
4.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Görüntüleri.....	39
4.4. BET Yüzey Alanı ve Gözenek Boyutu Dağılımı	41
4.5. Elementel Analiz	42
4.6. FT-IR Analizleri	42
4.7. Adsorpsiyon Çalışmaları	45
4.7.1. Kurşun adsorpsiyonu	45
4.7.1.a. Kurşun adsorpsiyonuna pH'nın etkisi	45
4.7.1.b. Kurşun adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi	47
4.7.1.c. Kurşun adsorpsiyonuna adsorbent miktarının etkisi	50
4.7.2. Bakır Adsorpsiyonu.....	53
4.7.2.a. Bakır adsorpsiyonuna pH'nın etkisi	53
4.7.2.b. Bakır adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi.....	54
4.7.2.c. Bakır adsorpsiyonuna adsorbent miktarının etkisi	57
4.7.3. Mangan Adsorpsiyonu	60

4.7.3.a. Mangan Adsorpsiyonuna pH'nın etkisi	60
4.7.3.b. Mangan adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi.....	61
4.7.3.c. Mangan adsorpsiyonuna adsorbent miktarının etkisi	63
4.7.4. Nikel Adsorpsiyonu.....	66
4.7.4.a. Nikel adsorpsiyonuna pH'nın etkisi	66
4.7.4.b. Nikel adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi	67
4.7.4.c. Nikel adsorpsiyonuna adsorbent miktarının etkisi	70
4.8. Uygun Adsorbent Seçimi	72
4.9. Adsorbat Konsantrasyonunun Etkisi	75
4.10. İzoterm Çalışmaları	78
4.11. Kinetik Çalışmaları.....	83
4.12. Canlı Hayvan Çalışmaları	87
4.12.1. Canlı hayvan deney yöntemi	87
4.12.2. Canlı hayvan deneyleri sonuçları	89
5. SONUÇ	90
KAYNAKLAR	93
EKLER.....	100
EK 1.....	100
EK 2.....	101
ÖZGEÇMİŞ	102

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

A	Başlangıç numune miktarı (g)
AK	Kül için tartılan numune kütlesi (g)
AU	Uçucu madde tayini için başlangıçta tartılan numune miktarı (g)
B	Etüvden sonraki numune miktarı (g)
BK	Yakma sonunda kalan kül miktarı (g)
BU	Deney sonunda kalan madde miktarı (g)
C_0	Başlangıç adsorbat konsantrasyonu (mg/l)
C_e	Dengede çözeltide adsorplanmadan kalan adsorbat miktarı (mg/l)
m	Adsorbent miktarı (g)
q_e	1 g adsorbentin adsorpladığı adsorbat miktarı (mg/g)
V	Adsorbat hacmi (ml)

Kısaltmalar

Ads. Mik.	Adsorbent Miktarı
CKA	Ceviz kabuğundan üretilen adsorbent
FKA	Fındık Kabuğundan üretilen adsorbent
KKA	Kayısı Çekirdeği Kabuğundan elde edilen adsorbent
ÖKA	Ökseotu yaprağından HCl ile muamele edilerek elde edilen adsorbent

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 4.1. Ceviz Kabuğu için termal analiz sonuçları	35
Şekil 4.2. Fındık Kabuğu için termal analiz sonuçları	36
Şekil 4.3. Kayısı çekirdeği için termal analiz sonuçları	37
Şekil 4.4. Ökseotu bitkisi için termal analizi sonuçları	38
Şekil 4.5. Ceviz kabuğundan elde edilen adsorbent için SEM görüntüleri	40
Şekil 4.6. Fındık kabuğundan elde edilen adsorbent için SEM görüntüleri	40
Şekil 4.7. Kayısı Çekirdeği kabuğundan elde edilen adsorbent için SEM görüntüleri...	40
Şekil 4.8. Ökseotundan elde edilen adsorbent için SEM görüntüleri	41
Şekil 4.9. CKA için FT-IR spektrumu	43
Şekil 4.10. FKA için FT-IR spektrumu	43
Şekil 4.11. KKA için FT-IR spektrumu	44
Şekil 4.12. ÖKA için FT-IR spektrumu	44
Şekil 4.13. Pb ⁺² adsorpsiyonuna pH'nın etkisi (sıcaklık 37°C, adsorbent miktarı 0,4 g/l, adsorbat konsantrasyonu 50 mg/l)	46
Şekil 4.14. Pb ⁺² adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi (pH 5, adsorbat konsantrasyonu 50 mg/l, adsorbent türü ve miktarı CKA-0,4 g/l)	47
Şekil 4.15. Pb ⁺² adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi (pH 5, adsorbat konsantrasyonu 50 mg/l, adsorbent türü ve miktarı FKA-0,4 g/l)	48
Şekil 4.16. Pb ⁺² adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi (pH 5, adsorbat konsantrasyonu 50 mg/l, adsorbent türü ve miktarı KKA-0,4 g/l)	48
Şekil 4.17. Pb ⁺² adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi (pH 5, adsorbat konsantrasyonu 50 mg/l, adsorbent türü ve miktarı ÖKA-0,4 g/l)	49
Şekil 4.18. Pb ⁺² adsorpsiyonuna adsorbent miktarının etkisi (pH 5, adsorbat konsantrasyonu 50 mg/l, adsorbent türü CKA, sıcaklık 37°C, t= 90 dakika)	50
Şekil 4.19. Pb ⁺² adsorpsiyonuna adsorbent miktarının etkisi (pH 5, adsorbat konsantrasyonu 50 mg/l, adsorbent türü FKA, sıcaklık 37°C, t= 90 dakika)	51

Şekil 4.20. Pb ⁺² adsorpsiyonuna adsorbent miktarının etkisi (pH 5, adsorbat konsantrasyonu 50 mg/l, adsorbent türü KKA, sıcaklık 37°C, t= 90 dakika).....	51
Şekil 4.21. Pb ⁺² adsorpsiyonuna adsorbent miktarının etkisi (pH 5, adsorbat konsantrasyonu 50 mg/l, adsorbent türü ÖKA, sıcaklık 37°C, t= 90 dakika).....	52
Şekil 4.22. Cu ⁺² adsorpsiyonuna pH'nın etkisi (sıcaklık 37°C, adsorbent miktarı 0,2 g/l, adsorbat konsantrasyonu 25 mg/l)	54
Şekil 4.23. Cu ⁺² adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi (pH 5,6, adsorbat konsantrasyonu 25 mg/l, adsorbent türü ve miktarı CKA-0,4 g/l).....	55
Şekil 4.24. Cu ⁺² adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi (pH 5,6, adsorbat konsantrasyonu 25 mg/l, adsorbent türü ve miktarı FKA-0,4 g/l)	55
Şekil 4.25. Cu ⁺² adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi (pH 5,6, adsorbat konsantrasyonu 25 mg/l, adsorbent türü ve miktarı KKA-0,4 g/l).....	56
Şekil 4.26. Cu ⁺² adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi (pH 5,6, adsorbat konsantrasyonu 25 mg/l, adsorbent türü ve miktarı ÖKA-0,4 g/l).....	56
Şekil 4.27. Cu ⁺² adsorpsiyonuna adsorbent miktarının etkisi (pH 5,6, adsorbat konsantrasyonu 25 mg/l, adsorbent türü CKA, sıcaklık 37°C, t= 90 dakika).....	57
Şekil 4.28. Cu ⁺² adsorpsiyonuna adsorbent miktarının etkisi (pH 5,6, adsorbat konsantrasyonu 25 mg/l, adsorbent türü FKA, sıcaklık 37°C, t= 90 dakika).....	58
Şekil 4.29. Cu ⁺² adsorpsiyonuna adsorbent miktarının etkisi (pH 5,6, adsorbat konsantrasyonu 25 mg/l, adsorbent türü KKA, sıcaklık 37°C, t= 90 dakika).....	58
Şekil 4.30. Cu ⁺² adsorpsiyonuna adsorbent miktarının etkisi (pH 5,6, adsorbat konsantrasyonu 25 mg/l, adsorbent türü ÖKA, sıcaklık 37°C, t= 90 dakika).....	59
Şekil 4.31. Mn ⁺² adsorpsiyonuna pH'nın etkisi (sıcaklık 37°C, adsorbent miktarı 0,4 g/l, adsorbat konsantrasyonu 20 mg/l)	61

Şekil 4.32. Mn^{+2} adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi (pH 7, adsorbat konsantrasyonu 20 mg/l, adsorbent türü ve miktarı CKA-0,4 g/l).....	61
Şekil 4.33. Mn^{+2} adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi (pH 7, adsorbat konsantrasyonu 20 mg/l, adsorbent türü ve miktarı FKA-0,4 g/l)	62
Şekil 4.34. Mn^{+2} adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi (pH 7, adsorbat konsantrasyonu 20 mg/l, adsorbent türü ve miktarı KKA-0,4 g/l).....	62
Şekil 4.35. Mn^{+2} adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi (pH 7, adsorbat konsantrasyonu 20 mg/l, adsorbent türü ve miktarı ÖKA-0,4 g/l).....	63
Şekil 4.36. Mn^{+2} adsorpsiyonuna adsorbent miktarının etkisi (pH 7, adsorbat konsantrasyonu 20 mg/l, adsorbent türü CKA, sıcaklık 37°C, t= 90 dakika).....	64
Şekil 4.37. Mn^{+2} adsorpsiyonuna adsorbent miktarının etkisi (pH 7, adsorbat konsantrasyonu 20 mg/l, adsorbent türü FKA, sıcaklık 37°C, t= 90 dakika).....	64
Şekil 4.38. Mn^{+2} adsorpsiyonuna adsorbent miktarının etkisi (pH 7, adsorbat konsantrasyonu 20 mg/l, adsorbent türü KKA, sıcaklık 37°C, t= 90 dakika).....	65
Şekil 4.39. Mn^{+2} adsorpsiyonuna adsorbent miktarının etkisi (pH 7, adsorbat konsantrasyonu 20 mg/l, adsorbent türü ÖKA, sıcaklık 37°C, t= 90 dakika).....	65
Şekil 4.40. Ni^{+2} adsorpsiyonuna pH'nın etkisi (sıcaklık 37°C, adsorbent miktarı 0,4 g/l, adsorbat konsantrasyonu 20 mg/l)	67
Şekil 4.41. Ni^{+2} adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi (pH 6, adsorbat konsantrasyonu 20 mg/l, adsorbent türü ve miktarı CKA-0,4 g/l).....	68
Şekil 4.42. Ni^{+2} adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi (pH 6, adsorbat konsantrasyonu 20 mg/l, adsorbent türü ve miktarı FKA-0,4 g/l)	68
Şekil 4.43. Ni^{+2} adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi (pH 6, adsorbat konsantrasyonu 20 mg/l, adsorbent türü ve miktarı KKA-0,4 g/l).....	69
Şekil 4.44. Ni^{+2} adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi (pH 6, adsorbat konsantrasyonu 20 mg/l, adsorbent türü ve miktarı ÖKA-0,4 g/l).....	69

Şekil 4.45. Ni^{+2} adsorpsiyonuna adsorbent miktarının etkisi (pH 6, adsorbat konsantrasyonu 20 mg/l, adsorbent türü CKA, sıcaklık 37°C, t= 90 dakika).....	70
Şekil 4.46. Ni^{+2} adsorpsiyonuna adsorbent miktarının etkisi (pH 6, adsorbat konsantrasyonu 20 mg/l, adsorbent türü FKA, sıcaklık 37°C, t= 90 dakika).....	71
Şekil 4.47. Ni^{+2} adsorpsiyonuna adsorbent miktarının etkisi (pH 6, adsorbat konsantrasyonu 20 mg/l, adsorbent türü KKA, sıcaklık 37°C, t= 90 dakika).....	71
Şekil 4.48. Ni^{+2} adsorpsiyonuna adsorbent miktarının etkisi (pH 6, adsorbat konsantrasyonu 20 mg/l, adsorbent türü ÖKA, sıcaklık 37°C, t= 90 dakika).....	72
Şekil 4.49. Pb^{+2} için uygun adsorbent seçimi etkisi (pH 5, adsorbat konsantrasyonu 50 mg/l, adsorbent miktarı 1 g/l).....	73
Şekil 4.50. Cu^{+2} için uygun adsorbent seçimi (pH 5,6, adsorbat konsantrasyonu 25 mg/l, adsorbent miktarı 0,8 g/l).....	74
Şekil 4.51. Mn^{+2} için uygun adsorbent seçimi (pH 7, adsorbat konsantrasyonu 20 mg/l, adsorbent miktarı 2 g/l).....	74
Şekil 4.52. Ni^{+2} için uygun adsorbent seçimi (pH 6, adsorbat konsantrasyonu 20 mg/l, adsorbent miktarı 2 g/l).....	75
Şekil 4.53. Pb^{+2} gideriminde adsorbat miktarının etkisi (pH 5, adsorbent miktarı 0,4 g/l, sıcaklık 37°C, t= 90 dakika).....	76
Şekil 4.54. Cu^{+2} gideriminde başlangıç adsorbat miktarının etkisi (pH 5,6, adsorbent miktarı 0,4 g/l, sıcaklık 37°C, t= 90 dakika).....	77
Şekil 4.55. Mn^{+2} gideriminde başlangıç adsorbat miktarının etkisi (pH 7, adsorbent miktarı 2 g/l, sıcaklık 37°C, t= 90 dakika)	77
Şekil 4.56. Ni^{+2} gideriminde başlangıç adsorbat miktarının etkisi (pH 6, adsorbent miktarı 0,4 g/l, sıcaklık 37°C, t= 90 dakika)	78
Şekil 4.57. (a) Pb^{+2} için (b) Cu^{+2} için (c) Mn^{+2} için (d) Ni^{+2} için deneysel ve izotermeler sabitlerinden hesaplanan q_e (mg/g)- C_e (mg/l) grafikleri (CKA).....	81

Şekil 4.57. CKA ile metal adsorpsiyonunun denge süresine etkisi	84
Şekil 4.58. Yalancı birinci derece adsorpsiyon kinetiği	85
Şekil 4.59. Yalancı İkinci Derece adsorpsiyon kinetiği.....	85

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1. Analizlerde kullanılan cihazlar	32
Çizelge 4.1. Nem, kül, uçucu madde, sabit karbon içerikleri % değerleri.....	39
Çizelge 4.2. BET yüzey alanı ve gözenek dağılımı sonuçları	41
Çizelge 4.3. Karbonizasyon sonucu oluşan ürünlerin elementel analizi	42
Çizelge 4.4. 37°C sıcaklıkta izoterm sabitleri.....	79
Çizelge 4.5. 37°C Langmuir izotermi için RL değerleri.....	80
Çizelge 4.6. Çeşitli adsorbanların Pb^{+2} için Langmuir adsorpsiyon kapasitelerinin (Q_m) karşılaştırılması.....	82
Çizelge 4.7. Çeşitli adsorbanların Cu^{+2} için Langmuir adsorpsiyon kapasitelerinin (Q_m) karşılaştırılması.....	82
Çizelge 4.8. Çeşitli adsorbanların Mn^{+2} için Langmuir adsorpsiyon kapasitelerinin (Q_m) karşılaştırılması.....	83
Çizelge 4.9. Çeşitli adsorbanların Ni^{+2} için Langmuir adsorpsiyon kapasitelerinin (Q_m) karşılaştırılması.....	83
Çizelge 4.10. Kinetik model sabitleri	86
Çizelge 4.11. İstatistiksel analiz	89

1. GİRİŞ

18.yüzyılın başlarında İngiltere ve daha sonra dünyada gerçekleşen sanayi devrimi ile teknoloji ve ağır sanayi hızla gelişmiştir. Kullanılan araçlar, kimyasallar, fabrika atıkları ve değişen sosyo- ekonomik yapı, artan nüfus, tarımsal aktiviteler, tıbbi atıklar gibi pek çok alanda üretilen atık miktarı da her geçen yıl artmaktadır. Dolayısıyla, bu faaliyetler sırasında meydana gelen kaza ve sızıntılar sonucu toprağa, suya ve havaya bulaşan birtakım inorganik ve organik kirleticiler çeşitli yollarla insanlara ulaşarak zehirlenmelere yol açabilmektedir.

Zehir, canlı vücuduna girdiğinde kimyasal etki ile organları işlevini bozan tedavi edilmezse ölüme yol açan maddelere denir. Zehirlenme tedavisinde en önemli basamak zehir etmeninin vücuttan uzaklaştırılarak absorpsiyonunun engellenmesidir.

Bu çalışmanın amacı ülkemizde bol miktarda bulunan bazı doğal kaynaklardan ucuz ve kolay yolla adsorbent elde ederek, özellikle bazı ağır metallerle zehirlenmelerde etkinliğinin incelemektir.

Aktif karbonun karbon içerikli çok çeşitli materyallerden üretimi, karakterizasyonu ve sulu çözeltiden çeşitli organik ve inorganik kökenli kirleticileri uzaklaştırma potansiyellerinin incelendiği çok sayıda çalışmaya literatürde rastlanmaktadır. Ayrıca aktif karbon(kömür) un tedavi amaçlı kullanımı ile ilgili çalışmalar da mevcuttur. Bu çalışmalara aşağıda bazı örnekler verilmiştir:

Esfandiar *et al.* (2014) şeker kamışı ve aktif karbon ile Mn(II) gideriminin karşılaştırmalı çalışmasını yapmışlardır. Bu çalışmada işlem görmemiş şeker kamışı, HCl ile ön işleme tabi tutulmuş şeker kamışı ve aktif karbon kullanarak optimum şartları 4,5 pH, 12 mg/l adsorbat konsantrasyonu ve 15 g/l adsorbent dozu olarak belirlemişlerdir. Bu şartlar altında maksimum Mn(II) giderimini şeker kamışı ile

%63,46, HCl ile ön işlem görmüş şeker kamışı ile %99, aktif karbon ile %96,92 olarak elde etmişlerdir.

Kiruba *et al.* (2014) sülfürk asit ile muamele edilmiş okaliptus çekirdekleri ile Cu(II) giderimi çalışmasında optimum pH değerini 5 olarak belirlemiştir. 1g/l adsorbent dozunda, 20-100 mg/l başlangıç konsantrasyonları ve 30-60°C sıcaklıkta yaptığı çalışmalarda konsantrasyon ve sıcaklık arttıkça giderimin azaldığı sonucuna varmıştır.

Adeogun *et al.* (2011) mısır koçanı ile Mn(II) giderimi çalışmasında, okzalik asit ile muamele edilmiş mısır koçanı ve ham mısır koçannın karşılaştırmalı çalışmasını yapmıştır. Denemelerde $MnCl_2$ 'nin 50-300 mg/l başlangıç konsantrasyonunu kullanmıştır. pH 3'te en iyi giderimi elde etmiştir. 1g/100 ml biyosorbent dozu ve 25°C sıcaklıkta konsantrasyon arttıkça giderimin azaldığını biyosorbent kapasitesinin Ham materyal için 1,09 mg/g'da 5,32 mg/g'a, asit ile muamele edilmiş materyal için 1,10 mg/g'dan 5,35 mg/g'a artışı sonucunu elde etmiştir.

Yıldıztepe *et al.* (2010) Dokuz Eylül Üniversitesi İlaç ve Zehir Bilgi Merkezi'ne (İZBM) 2007 yılı içinde bildirilen ilaç ve diğer zehirlenme olgularının etyolojik ve demografik özellikleri incelenmiş, en önemli zehirlenme nedenlerinin analjezikler (%15,5) ve antidepresanlar (%13,5) olduğu ortaya çıkmış. 2007 yılı boyunca İZBM tarafından önerilen sağaltım yöntemleri aktif kömür (%24,5), destek tedavisi (%23,1), mide lavajı (%15,0), antidotlar (%2,2) ve deriyi arındırma yöntemleri olarak sıralandığı görülmüştür.

Duman *et al.* (2009) çam kozalağından H_3PO_4 ve $ZnCl_2$ kullanarak kimyasal aktivasyonla aktif karbon üretmişler ve karakterize ettikten sonra adsorpsiyon performanslarını sulu çözeltiden fenol, metilen mavisi ve Cr(VI)'nın uzaklaştırılmasında test etmişlerdir. 77 K'de N_2 adsorpsiyon izotermelerinden aktif karbonun en yüksek BET yüzey alanı 1823 m²/g'la $ZnCl_2$ ile (%44 verimle) elde edildiğini rapor etmiştir. $ZnCl_2$ ile elde edilen aktif karbonun sulu çözeltiden fenol,

metilen mavisi ve Cr(VI) için adsorpsiyon kapasitelerini de sırasıyla 117,65 mg g⁻¹, 370,37 ve 66,87 mg g⁻¹ olarak bulduklarını bildirmişlerdir.

El-Hendawy (2009) farklı oranlarda mısır koçanı/KOH kullanarak kimyasal aktivasyonla 4 farklı aktif karbon elde etmiş ve 77 K'de N₂ gaz adsorpsiyon izotermelerinden BET yüzey alanlarını 757–1603 m²/g arasında bulmuştur. Elde edilen aktif karbonların adsorpsiyon performansları sulu çözeltiden Pb(II) iyonlarının uzaklaştırılmasında test edilmiş ve farklı performans gösteren 4 aktif karbonun Pb(II) kapasitelerinin 206–347 mg/g arasında olduğu bildirilmiştir

Girods *et al.* (2009) tarafından başlangıç maddesi olarak sunta parçalarından su buharı kullanılarak fiziksel aktivasyonla iki aşamada aktif karbon elde edilmiş ve karakterizasyonundan sonra atık sulardan fenolün uzaklaştırılmasında kullanılmıştır. İlk aşama olan karbonizasyon ve ikinci aşama olan aktivasyon işlemleri esnasında sıcaklıklar değiştirilerek aynı başlangıç maddesinden 9 farklı aktif karbon üretilmiş ve her birinin karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Karbonizasyon-aktivasyon sıcaklıkları 300°C ve 800°C seçildiğinde 1367 m²/g ile en yüksek BET yüzey alanına ulaşıldığı ve sulu çözeltiden fenol adsorpsiyon kapasitesi 358.7 mg/g olarak bulunmuştur. 400 ve 900°C'lerde karbonizasyon ve aktivasyona tabi tutularak elde edilen aktif karbon ise daha düşük BET yüzey alanına (1242 m²/g) sahip olmasına rağmen daha yüksek fenol adsorpsiyon kapasitesi (934.7 mg/g) elde etmişlerdir.

Teker *et al.* (2009) tarafından gerçekleştirilen çalışmada pirinç kabuğundan kimyasal aktivasyonla aktif karbon üretilmiş ve aktif karbonun sulu çözeltiden adsorpsiyon performansı iki boyar madde (CI asit mavi 40 ve CI bazik mavi 41) üzerinde test edilmiştir. Aktif karbonun adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 130.87 ve 53.55 mg/g olarak bulunmuştur.

Döşemen (2009), kestane kabuğunu ZnCl₂ ile 1:1 oranında muamele ederek ürettiği aktif karbonu sıvı çözeltilerdeki altının (Au) adsorpsiyonunda kullanmış, bunun için pH 2 olan kral suyundan altının adsorpsiyonunu incelemiştir. 25 ppm ve 1000 ppm

derişimlerinde altın çözeltisi kullanmış ve her iki derişim için uygun adsorpsiyon süresini 2 saat olarak tespit etmiştir.

Mutlu (2009), deneylerinde Özçimen (2007)'in $ZnCl_2$ ile fındikkabuğu ve üzüm çekirdeğinden ürettiği aktif karbonları Pb^{+2} 'nin adsorplanmasında kullanmış, kurşun iyonlarının adsorplanmasında pH değerinin önemli bir parametre olduğunu belirlemiş ve her iki adsorbent için pH 5 değerinin en etkili değer olduğunu tespit etmiştir.

Li *et al.* (2008) tütün saplarından elde ettikleri ucuz adsorbent ile kurşun(II) iyonlarının adsorpsiyonunu gerçekleştirdikleri çalışmalarında, adsorpsiyon süresinin, başlangıç kurşun iyon derişiminin, adsorbent miktarının, pH değerinin ve sıcaklığın adsorpsiyon üzerine etkisini incelemiştir. Adsorpsiyon parametreleri incelendiğinde kurşun gideriminde pH'ın etkili olduğu ve optimum pH değerinin 5 olduğu tespit edilmiştir. Adsorpsiyon süresinin 120 dk. pH değerinin 5, adsorbent miktarının 0.8 g, sıcaklığın $25^{\circ}C$ olduğu optimum koşullarda farklı başlangıç iyon derişimleri (10, 30 ve 50 mg/l) ile yapılan çalışmada maksimum kurşun giderimi sırasıyla %94.37, %92.10 ve %90.43 olarak bulunmuştur. Adsorpsiyona ait Langmuir ve Freundlich izoterm denklemleri türetilmiş; ayrıca adsorpsiyon sürecinin endotermik olduğu tespit edilmiştir.

Chaari *et al.* (2008) farklı koşullarda kalsine ettikleri Tunus killlerinden elde ettikleri adsorbent ile kurşun iyonlarının adsorpsiyonunu gerçekleştirdikleri çalışmalarında, adsorpsiyon süresinin, başlangıç kurşun iyon derişiminin, adsorbent miktarı ve pH değerinin adsorpsiyona etkisini incelemiştir. Optimum adsorpsiyon süresi 20 dk. olarak belirlenmiştir. pH değerinin 1-4.5 olduğu aralıkta, % adsorpsiyon pH artışı ile artarken 4.5-6 değerleri arasında yavaşça azalmıştır. pH 6.5 değerinden sonra Pb^{+2} iyonlarının çöktüğü belirlenmiştir. Sıcaklığın $25^{\circ}C$ 'den $40^{\circ}C$ 'e artması ile maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 25 mg/g'dan 25.44 mg/g'a yükseldiği gözlenmiştir.

Uzun (2008) yaptığı çalışmada kavak ağacı atıklarından kimyasal aktivasyon yöntemi ile aktif karbon üretmiş, kimyasal aktivasyon aracı olarak NaOH, K_2CO_3 ve Na_2CO_3 kullanmış, emdirme oranlarını (g kimyasal madde/g kavak ağacı) 1/1, 2/1 ve 3/1 olarak

uygulamıştır. K_2CO_3 ve Na_2CO_3 ile yapılan aktivasyonda karbonizasyon sıcaklıkları 800 ve 900°C olarak uygulanırken, NaOH ile yapılan aktivasyonda ise bu sıcaklıklar 600, 700, 800°C olarak uygulamıştır. NaOH kullanılarak üretilen aktif karbonların en yüksek yüzey alanı 3/1 emdirme oranında ve 800°C aktivasyon sıcaklığında 973 m²/g olarak elde edilirken, bu değer K_2CO_3 ve Na_2CO_3 için 3/1 emdirme oranında ve 900°C aktivasyon sıcaklığında sırasıyla 1596 m²/g ve 1579 m²/g olarak elde edilmiştir.

Aliyev (2008) parasetamol zehirlenmelerinde sıçan modeli üzerinde yapılan mide yıkama ve aktif kömür uygulamalarının birbirlerine üstünlüğünü ve tedavide etkinliklerini araştırmıştır. Sıçan modeli üzerinde yüksek doz parasetamol uygulanması sonucu emilimi engellemek amacıyla 2 saat sonra yapılan mide yıkama ve aktif kömür kullanımının tedavide etkin olmadığı ve bu iki yaklaşımın birbirlerine üstünlüklerinin bulunmadığı kanısına varmıştır.

Acı *et al.* (2008) şeker pancarı melasından farklı aktivasyon şartlarında $ZnCl_2$ ile 4 farklı aktif karbon üretmiş ve BET yüzey alanlarını 1368.5–792.2 mg/g arasında bulmuşlardır. Ayrıca mikrogözenek içeriğinin bir işareti olan iyot sayılarını da 162–221 mg/g arasında olduğunu bildirmişlerdir. Üretilen aktif karbonların adsorpsiyon özellikleri sulu çözeltide metilen mavisi ile test edilmiştir.

Karagöz *et al.* (2008) aktivasyon ajanı olarak farklı oranlarda H_2SO_4 'in kullanıldığı bir çalışmada, ayçiçeği küspesinden 600°C'de kimyasal aktivasyonla 3 farklı aktif karbon üretmişler, karakterizasyonlarından sonra sulu çözeltiden adsorpsiyon testlerini metilen mavisi kullanarak gerçekleştirmişlerdir. H_2SO_4 /başlangıç maddesi oranları sırasıyla 0, 0,92 ve 1,90 seçilerek elde edilen 3 aktif karbonun BET yüzey alanlarının 8.8, 240.02 ve 114,77 m²/g olduğu ve yüzeylerinin de çok büyük oranlarda mikro gözeneklerden oluştuğu belirtilmiştir. Metilen mavisi ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarında adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 10,21 mg/g, 16,43 ve 15,80 mg/g olarak tayin edilmiştir.

İmamoğlu and Tekir (2008) fındık zurufundan kimyasal aktivasyonla 700°C’de ZnCl₂ kullanarak aktif karbon elde etmiş, adsorpsiyon performansını sulu çözeltiden Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının uzaklaştırılmasında test etmişlerdir. Elde edilen aktif karbonun BET yüzey alanının 1092 m²/g, Cu(II) ve Pb(II) kapasitesinin de sırasıyla 6.65 ve 13.05 mg/g olduğunu bildirmişlerdir.

Hameed *et al.* (2007) tarafından gerçekleştirilen Hintkamışı talaşından KOH aktivasyonu ile (1:1 oranında) 700°C’de üretilen aktif karbonla sulu çözeltiden metilen mavisinin uzaklaştırılmasına yönelik bir diğer çalışma da aktif karbonun kapasitesi 294.14 mg/g olarak tayin edilmiştir. Elde edilen aktif karbonun BET yüzey alanı, ortalama gözenek çapı ve gözenek hacmi de sırasıyla 1083 m²/g, 2.77 nm ve 0.644 cm³/g olarak belirlenmiştir.

Ekici (2007), kayısı çekirdeğinden aktif karbon üretirken aktifleşme maddesi olarak ZnCl₂ kullanmış ve elde ettiği aktif karbonun sulu çözeltilerden fosfat ve bakır(II)’yi adsorplama kapasitesini incelemiştir. Karbonizasyon işlemi için 500, 600, 700°C olmak üzere 3 sıcaklık kullanmıştır. Yaptığı denemeler sonucu fosfat için en uygun pH 6, temas süresi ise 240 dk optimum adsorbent dozu 6 g/l olarak bulunmuştur. Cu(II) için en uygun pH 6, temas süresi ise 120 dk ve optimum adsorbent dozu 5 g/l olarak bulunmuştur.

El-Sikaily *et al.* (2007) yeşil su yosunundan (*Ulva lactuca*) H₂SO₄ kullanarak kimyasal aktivasyonla aktif karbon elde etmişler ve sulu çözeltiden Cr(VI)’nın uzaklaştırılmasında performansını test etmişlerdir. Hem orijinal su yosununun hem de aktif karbonun Cr(VI) kapasitesinin 10,61 and 112,36 mg/g olduğunu bildirmişlerdir.

Altundogan *et al.* (2007) tarafından gerçekleştirilen çalışmada şeker pancarı küspesinden H₂SO₄ aktivasyonu ile elde edilen aktif karbon sulu çözeltiden Cr(VI) iyonlarının uzaklaştırılmasında test edilmiştir. Çalışmalar sonucu elde edilen aktif karbonun yüzey alanının 37,8 m²/g, iyot sayısının 193 mg/g ve Cr(VI) kapasitesinin de 24,154 mg/g olduğu bildirilmiştir.

Özçimen (2007), fındık kabuğu, kayısı çekirdeği, üzüm çekirdeği ve kestane kabuğundan ürettiği aktif karbonları, farklı pH ve sıcaklıkta bakır adsorpsiyonunda kullanmıştır, pH değeri yükseldiğinde, adsorpsiyon kapasitesinin arttığı görülmüş ve bu etki en fazla kestane kabuğundan elde edilen aktif karbonla yapılan deneylerde gözlemlenmiştir. Adsorpsiyon sıcaklığının 298K'den 308K'e yükseltilmesi elverişli aktif yüzey yüklerinde artış meydana getirmiş ve tüm aktif karbonların adsorpsiyon kapasitesi artmıştır.

Vural (2007), paulownia tomentosa ağacı odunundan $ZnCl_2$ ile kimyasal aktivasyon yapılarak aktifleştirilmiş karbon üretmiş, karbonizasyon sıcaklığı olarak 400, 700°C ve emdirme oranı olarak 1:2, 4:1 seçilmiştir. Sistem değişkenlerinin, gözenek gelişimi üzerindeki etkilerini araştırmıştır. En yüksek yüzey alanına sahip (2736 m²/g) aktifleştirilmiş karbon, 400°C ve 4:1 emdirme oranında üretilmiş, elde edilen aktifleştirilmiş karbonu çözeltiden metilen mavisi gideriminde kullanılmışlardır. Adsorpsiyon kinetiğinin sözde birinci derece eşitliğine ve denge izotermelerinin Langmuir eşitliğine uyduğunu bulmuş, yaptıkları çalışmanın Paulownia odununun $ZnCl_2$ ile aktivasyonun özellikle mikrogözenekli aktifleştirilmiş karbon üretimi için uygun olduğunu ifade etmiştir.

Snyder *et al.* (2007) endokrin bozucular, ilaçlar ve kişisel bakım ürünlerinin uzaklaştırılmasında, çeşitli membran ve aktif karbon etkinliğinin belirlenmesi çalışmasında, Granüler aktif karbonların tüm hedef kimyasalları çıkarmada yüksek etkili olduğunu bulmuşlardır.

Önal *et al.* (2006) Tunçbilek linyitinden KOH kullanarak kimyasal aktivasyonla aktif karbon üretmiş, karakterizasyonundan sonra sulu çözeltiden malahit yeşilini uzaklaştırma performansını incelemiştir. %84.8 oranında mikrogözenek içeren aktif karbonun BET yüzey alanını 1000 m²/g olarak tayin etmişler ve malahit yeşili üzerine adsorpsiyon performansını da denge, kinetik ve termodinamik açıdan incelemişlerdir.

Wilson *et al.* (2006) tarafından yapılan bir çalışmada, fıstık kabuklarından su buharı kullanılarak fiziksel aktivasyonla 6 çeşit aktif karbon üretilmiş, karakterize edildikten sonra sulu çözeltiden Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Zn(II) iyonlarını adsorpsiyonla uzaklaştırma potansiyelleri incelenmiştir. Karbonizasyon ve aktivasyon şartlarının değiştirilmesiyle elde edilen 6 aktif karbonun yüzey alanlarının 542–757 m²/g arasında değiştiği bildirilmiştir. Adsorpsiyon kapasitelerinin sırasıyla; Cd(II) için 0,052–0,232 mmol/g, Cu(II) için 0,200–0,843 mmol/g, Ni(II) için 0,056–0,324 mmol/g, Pb(II) için 0,229–0,738 mmol/g, Zn(II) için 0,182–0,479 mmol/g aralığında değiştiği tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar ayrıca 3 farklı ticari aktif karbonun aynı metaller için elde edilen kapasite sonuçlarıyla karşılaştırılmıştır.

Satora *et al.* (2005) te çayır mantarı (*Amanita muscaria*) zehirlenmeleri inceleme ve olgu sunumu adlı makalesinde, Krakow da bir sabah şehir parkından toplanan mantarların fırında kurutulduktan sonra aynı gün akşam partide misafirlere ikram edilmesiyle zehirlenen 18-21 yaş arası insanların zehirlenme belirtilerinden bahsettiği yazısında hastaların tedavisinde aktif kömür ve nifuroxazide kullanımına başvurulduğunu bildirmiştir.

Banat *et al.* (2004) tarafından hurma çekirdeğinden fiziksel adsorpsiyonla aktif karbon üretilmişve performansı da sulu çözeltiden fenol adsorpsiyonu ile test edilmiştir. 700°C’de karbonize edilen hurma çekirdekleri 900°C’de CO₂ ile aktivasyon işlemine tabi tutulmuştur. Elde edilen aktif karbonun fenol kapasitesi de 46.076 mg/g olarak belirlenmiştir.

Krenzelok (2002)’ın yaptığı literatür taramasında ne mide yıkama ne de kusmanın zehirlenmiş hastaların nihai sonucunu değiştirmediği kararına varmış ve çoğu zehir merkezinin bu iki yöntemi kullanmaktan vazgeçtiğini ifade etmiştir. Aktif kömürün kullanımı sorgulanmış, zehrin mideye indirilmesinden 30-60 dakika sonra aktif kömürün etkinliğinin azaldığı gözlenmiştir. Kömürün hastanın sonucunu değiştirdiğini gösteren bir çalışmaya ulaşamadığını bildirmiştir.

Aji (2001) zehirlenme tedavisi için başlangıç adımının toksik madde emiliminin engellenmesi olduğunu belirtmiş. Bu nedenle ağız yoluyla zehir bulaştığı durumlarda gastrointestinal dekontaminasyon yöntemlerine başvurulması gerektiğini bildirmiştir. Bu yöntemlerden birinin aktif kömür olduğunu ve Aktif kömürün Siyanid, alkol, asit, alkali, metal, alifatik hidrokarbon, DDT zehirlenmeleri dışında tüm zehirlenmelerde kullanıldığını ifade etmiştir.

Kannan and Sundaram (2001) tarafından Hintkamışı tozu, Hindistan cevizi kabuğu, fıstık kabuğu, pirinç kabuğu ve kamıştan su buharı kullanarak fiziksel aktivasyonla 5 farklı aktif karbon elde edilmiş ve sulu çözeltiden metilen mavisi (MM) adsorpsiyonu için adsorbent olarak kullanılabilirliklerini test etmişlerdir. Yukarıdaki başlangıç maddelerinden elde edilen aktif karbonların MM adsorpsiyon kapasitelerini sırasıyla 143,2, 277,9, 164,9, 343,5 ve 472,1 mg/g olarak tayin etmiş ve sonuçları da ticari aktif karbonla elde edilen sonuçla karşılaştırmışlardır.

Başak vd (1997) Aktif kömür'ün mide ve bağırsakta bulunan maddeleri bağlamak amacıyla kullanıldığını, 1 gr. 1000 m² bağlama yüzeyine sahip olduğunu ifade etmişlerdir. Özellikle arsenik, atropin, barbitürat, beta-blokerler, digital, fenotiazin, furosemid, glibenklamid, indometazin, klorpromazin, kokain, morfin, striknin ve teofilin zehirlenmelerinde yüksek, ancak demir sülfat, etanol, etilen glikol, güçlü asit ve alkali maddeler, kurşun, lityum, metanol ve siyanid zehirlenmelerinde ise zayıf derecede absorban olduğunu bildirmişlerdir. Aktif kömür uygulaması ile ilk 5 dk. da %80, 30 dk. da ise %59 oranında emilimin azaltılabildiği sonucuna varmışlardır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Zehirlenmeler

Toksikoloji yani zehir bilimi, yasayan organizmalar üzerine kimyasalların istenmeyen etkisini inceleyen bilim dalıdır. XV. yüzyılda Rönesans devri bilginlerinden Paracelsus (1493–1541) “ Her madde zehirdir, zehir olmayan hiçbir şey yoktur. Ancak zehirle ilacı ayıran onun dozudur.” diyerek zehir biliminin temelini oluşturmuştur (Dağlıoğlu ve Hilal 2014).

Zehirlenme, bir seferde alınan zehirle meydana gelebildiği gibi (akut), küçük dozların üst üste alınmasıyla da meydana gelebilir (kronik). Kronik zehirlenmeler zehirli maddenin alımı kesilerek önlenabilir. Akut zehirlenmelerde ise acil müdahale gerekir.

Akut zehirlenmeler genellikle ağız yoluyla meydana gelir. Akut zehirlenme durumunda hastanın derhal hastaneye sevkı gereklidir.

Zehirlenme çeşitli sebeplerle olabilir. Bunlardan bazıları;

İlaçlar; Analjezikler (aspirin, parasetamol v.b.), Narkotik analjezikler (morfin, kodein v.b.), Antidepresanlar (amitriptilin, sertralin v.b.), Benzodiazepinler (diazepam, temazepam v.b.), Narkotik maddeler, depresanlar, halusinojenler ve uyarıcılar.

Uçucular; Alkoller(Metil alkol, etil alkol, etilen glikol), Solventler(Toluen, aseton, klorlu hidrokarbonlar v.b.), Gazlar; (Bütan, propan, karbonmonoksit, hidrojen siyanür v.b.)

Pestisidler; İnsektisitler (malation, DDT, temik v.b.), Herbisitler (paraquat, diquat v.b.), Rodentisitler (warfarin, racumin v.b.)

Metaller; ağır metaller, kurşun, civa, krom, potasyum v.b.

Toksik Anyonlar; Nitratlar, nitritler, florid, kloratlar

Doğal Zehirler; Bitkiler (zehirli mantarlar, aflatoksinler, mikotoksinler) ve hayvanlar (yılan, böcek, akrep, balık)

Ayrıca; Koroziif alkil ve asitler, hidrokarbonlar, endüstriyel kimyasallar olarak verilebilir (Dağlıoğlu ve Hilal 2014).

2.1.1. Besin zehirlenmeleri

Bozulmuş veya tarihi geçmiş gıdaların tüketilmesi, uygun olmayan araç gereçlerde saklanmasıyla besine metal bulaşması, çeşitli kaynaklardan bulaşan veya belli bir amaçla dışarıdan eklenen bazı kimyasal maddelerin gereğinden fazla miktarda besine eklenmesi gibi pek çok nedenle besin zehirlenmesi sıklıkla meydana gelen bir durumdur.

Besin zehirlenmelerine neden olan etmenler arasında kimyasal maddeler, doğal besin toksinleri, metaller, tarım ilaçları ve deterjanlar, plastikler, parazitler ve mikroorganizmalar (bakteri, küf, maya) sayılabilir. Besin kaynaklı pek çok hastalığın başlıca sorumlusu bakterilerdir (Bilici vd 2008)

2.1.2. Tarımsal ilaç zehirlenmeleri

Pestisid; zirai mücadele uygulamalarında kullanılan her türlü kimyasal maddeyi ifade eden tarım ilaçlarıdır. Pestisidler ekili alanları ve insan sağlığını etkileyebilecek böcekleri, kemiricileri ve zararlı bitkileri yok etmenin yanı sıra yararlı bitkiler ve böcekler, hayvanlar ve insanlar da dahil olmak üzere tüm diğer canlıları da zehirleyerek öldürebilirler.

Pestisidler kullanıldıkları bölgeden çok uzaklara ulaşarak toprağı, suyu ve havayı kirletebilirler. Dört kısma ayrılırlar;

- İnsektisidler böcekleri öldürmek için kullanılırlar.
- Herbisidler zararlı otları ve istenmeyen bitkileri yok etmek için kullanılırlar.
- Fungisidler bitki mantarlarını kontrol altına almak için kullanılırlar.
- Rodentisidler fare ve benzeri kemirici hayvanları öldürmek için kullanılırlar.

Tarım ilaçları, uygulandıkları meyve ve sebzelerin bu ilaçlardan arındırılmadan yenilmesi sonucu zehirlenmelere yol açar ki, bu tip zehirlenmeler besin zehirlenmeleri başlığı altında incelenmektedir.

İlaçlama yapan kişinin tedbirsiz davranması ve ilaçların çocukların ulaşabileceğı yerlerde saklanması sonucunda da zehirlenmeler görülür. Tarım ilaçlarının giderek daha büyük oranda kullanılması bu alandaki zehirlenme oranını da artırmaktadır.

Tarım ilaçlarının zehirlenmeye sebep olan etkin maddelerinden bazıları; Organik Fosfor, Karbamat, Klorlu hidrokarbon, Coumatetralyl, Çinko fosfür, Amin Türevi, Abamectin, Triazol türevi, Auxin türevi kimyasallardır.

2.1.3. Metal zehirlenmesi

Metalleri diğer toksik maddelerden ayıran en önemli özellikleri, insanlar tarafından ne oluşturulabilir ne de yok edilebilir olmalarıdır. Periyodik tablodaki 105 elementin yaklaşık 80'ini metaller oluşturur. Birçok metal, insan ve hayvanlar için gereklidir. Gerekli olanlar, eksikliklerinde olduğu gibi fazla miktarlarda alındıklarında da vücut dengesini bozarak toksik etki oluşturabilirler. İnsan vücudu için gerekli olan ve olmayan metaller, başta besinler olmak üzere diğer bazı yollarla (su, hava gibi) alınmaktadır (Atalay and Göde 2007). Yoğunluğu 5 g/ml den yüksek olan metaller ağır metal olarak adlandırılırlar.

2.1.3.a. Kurşun

Kurşun yoğunluğu 11,35 g/ml olan 82 atom numarası ve 207.19 atom kütlesine sahip mavi-gümüş rengi karışımı bir elementtir. Erime noktası 327,5°C ve kaynama noktası 1740°C dir.

Kurşunun ana kullanım alanı akü imalatı iken yer altı haberleşme kablolarının kaplanması korozyonu önleyen kurşun oksit boyalar kullanılması diğer kullanım alanıdır. Ayrıca radyasyonu en az geçiren metal olması nedeniyle X ışınlarından korunmada kullanılmaktadır.

Kurşun zehirlenmesi: Kurşun toprakta doğal olarak bulunan ve vücutta hiçbir fonksiyonu olmayan ancak biriken toksik bir elementtir. Başlıca bulaşma yolları kurşun bulaşmış içme suları, bitkisel ve hayvansal gıdalar, kurşun kaplanmış kaplar, su boruları, kozmetikler, insektisitler, boyalar, sigara ve benzindir.

Kurşun zehirlenmesi sistemik bir hastalık tablosudur ve kanda 100 µg/ml ve daha yüksek değerlerde bulunması kurşun zehirlenmesi olarak kabul edilir. Sindirim sisteminde sebep olduğu belirtiler künt karın ağrıları, karında huzursuzluk hissi, ağızda metalik tat, iştahsızlık, kabızlık şeklinde gelişir. Ayrıca burton çizgisi olarak adlandırılan diş etlerinde kurşun sülfür çökmesine bağlı rahatsızlıklar gelişebilir. Bazen barsak düz kaslarının kasılması sonucu çok şiddetli karın ağrıları da (kurşun koliği) olabilir. Sinir sistemi ile ilgili olarak beyin omurilik sıvısına geçerek beyin ödeme yol açar. Kan yapıcı sistemle ilgili tipik belirtisi anemidir ve **Kurşun ensefalopatisi** olarak adlandırılır. Baş ağrısı, bulantı, kusma, ileri derecede olduğunda şuur bulanıklığı, koma ve ölüme kadar ilerleyebilir. Böbreklerde tübüler reabsorbsiyon mekanizmasını bozarak **Fanconi triadı** olarak bilinen idrarda glikoz, aminoasitler ve fazla miktarda fosfat çıkmasına sebep olur (Başkan 2010).

2.1.3.b. Bakır

Bakır yoğunluğu 8,96 g/ml olan 29 atom numarası ve 63,55 atom kütlesine sahip kırmızımsı, parlak, dövülebilir ve çekilebilir bir metaldir, Erime noktası 1083,4°C ve kaynama noktası 2567°C dir.

Bakır, Dünya'nın hemen hemen tüm bölgelerinde bulunması nedeniyle geniş ölçüde üretiminin yapılabilmesi, elektriği diğer bütün metaller içinde gümüşten sonra en iyi ileten metal olması, endüstriyel önemi yüksek olan pirinç, bronz gibi alaşımlar yapması nedeniyle önemli bir metaldir (Anonim 2014). Metal paraların elektrik tellerinin ve su borularının yapımında kullanılmaktadır. Bakır ayrıca tarımda fungusit olarak, göller ve depolarda alglerin gelişmesini önlemek amacıyla kullanılmaktadır.

Bakır Zehirlenmesi: Bakır doğada cevher olarak genellikle diğer elementlerle birlikte bulunur. Bakırın sağlık açısından risk taşımasının nedenleri arasında su tesisatlarında çeşitli amaçlarla kullanılması, mutfak gereci olarak kullanılması ve tarım ilaçlarında kullanılması gibi nedenlerle dolaylı yollardan bakırlı bileşiklerin vücuda alınması, sayılabilir (Başkan 2010).

Organizmaların büyük bir bölümü için bakır gerekli bir elementtir. Protein sentezi ve enerji üretiminin yanı sıra dokuların yenilenmesinde ve kemik yapısının güçlenmesinde görev yapan enzimler için gereklidir. Ayrıca alyuvarların oluşumuna da katkıda bulunur. Hayvan ve insanda özellikle karaciğerde depolanır (1,5 gr kadar). Besinlerle yeterli bakır alınmadığında kansızlık, egzama gibi hastalıklar görülebilir. Bakır(+2) iyonu mide bağırsak kanalından özel bir mekanizma ile emilir. Bununla birlikte emilim için gerekli denetim mekanizmalarını içermeyen canlılarda toksik düzeye hızla ulaşılır. Fazla miktarda bakır tuzlarının, özellikle bakır sülfatın ağız yoluyla alınması ölüme yol açabilir. Bakır zehirlenmesinde, kusma, hematemez, melana, koma ve sarılık gibi belirtiler görülür (Başkan 2010).

2.1.3.c. Mangan

Mangan yoğunluğu 7,43 g/ml olan 25 atom numarası ve 54,94 atom kütlesine sahip grimsi metal renkli çeliğin dayanımını artıran bir alaşım elementidir. Erime noktası 1246°C ve kaynama noktası 2061°C dir.

Manganın en önemli kullanım alanı demir çelik üretimidir. Mangan, karbondan sonra demirin en önemli alaşım ögesidir. Normal demir ve çeliğe küçük oranlarda mangan katılmasıyla çekme direnci arttırılır. Bu nedenle ağır yüklerin taşınmasında, tarama gemilerinde, paletli traktörlerde kullanılır.

Mangan Zehirlenmesi: Mangan elementi, kemik oluşumu ve bakımı, beyin fonksiyonlarının normal çalışması, bazı enzimlerin üretimi ve bağ dokuları için çok gereklidir. Protein ve genetik malzemelerin sentezine katkıda bulunur ve besinlerden enerji üretmeye yardımcı olur. Aynı zamanda antioksidan görevi görür ve normal kan pıhtılaşmasına yardımcı olur. Manganez, glikoz metabolizmasının anahtar enziminde önemli bir yardımcı faktördür. Azlığı diyabete ve sık sık pankreas sorunlu erken doğumlara sebep olabilmektedir. Diyabetliler normal kişilerin yaklaşık yarısı kadar mangana sahiptirler. Ayrıca mangan eksikliği eklem ağrılarına, kanda şekerin yükselmesine, kemik problemlerine ve hafıza zayıflamasına da neden olabilmektedir (Seven 2010).

Bütün dokulara yayılmış Mangan 12-20 mg dır. Günlük gereksinim 3-8 mg'dır. Fazlası zehirlenmelere neden olur. Kronik mangan zehirlenmesi ağır maden işçilerinde, ilaç sektöründe, seramik-cam sanayinde çalışanlarda görülebilir ve parkinson benzeri nörolojik ve şizofreni gibi psikiyatrik semptomlar görülmektedir (Seven 2010).

2.1.3.d. Nikel

Nikel yoğunluğu 8,9 g/ml olan 28 atom numarası ve 58,69 atom kütlesine sahip Gümüşümsü beyaz renkte sert bir metaldir. Erime noktası 1455°C ve kaynama noktası 2913°C dir.

Nikel, havaya karşı gösterdiği oksitlenme direnci sayesinde; bozuk para üretiminde, kimyasal araç ve gereçlerin üretiminde ve Alman Gümüşü gibi birçok alaşımın üretiminde kullanılır. Nikel bileşikleri pratik olarak suda çözünmez. Klorür, sülfat ve nitrat tuzları suda çözünebilir. Nikel biyolojik sistemlerde adenzintrifosfat, aminoasit, peptid, protein ve deoksiribonükleik asit ile kompleks oluşturur (Başkan 2010).

Nikel Zehirlenmesi: Nikel, aydınlatma gereçleri, elektrik düğmeleri, seramik, kakao, yemek pişirme kapları, kozmetik ürünler, metal paralar, diş malzemeleri, hidrojene yağlar, endüstriyel alanların yakınında üretilmiş gıda ürünleri, endüstriyel atıklar, süs eşyaları, metal rafinerileri, nikel-kadmiyum piller, ortodonti malzemeleri, musluk suyu ve sigara dumanı gibi pek çok sebeple vücuda alınır. İlk önce kan dolaşımına geçer. Daha sonra idrarda, akciğerde, böbrekte bir kısmı da saçta birikir (Barış ve Atabey 2009; Başkan 2010).

Nikel ağız yoluyla yüksek miktarlarda alındıktan sonra mide bulantısı ve kusmaya neden olabilir. İştahsızlık, mavi renkli dudaklar, kanser, temas dermatiti, diyare, ateş, baş ağrısı, baş dönmesi, uyku problemleri, hızlı kalp atışı, nefes darlığı diğer belirtileridir. En büyük risk metal işleme fabrikaları civarında oturanlar için söz konusudur (Aras 2010; Başkan 2010).

2.2. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, taneciklerin bir yüzeye tutuması olayıdır. Adsorpsiyon olayının gerçekleşmesi adsorplanacak bir madde (adsorbat) ve onun yüzeyine tutunacağı bir katıya (adsorban yada adsorbent) ihtiyaç vardır. Adsorpsiyon işleminde, klasik arıtma

ile arıtılması güç olan ve zehirlilik, renk, koku kirliliği yaratan kimyasal maddeler adsorbent yüzeyine tutunması incelenir. Yüzeyde meydana gelen tutunma olayı fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon olmak üzere ikiye ayrılır.

2.2.1. Fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyonda zayıf kuvvetler olan Van der Waals kuvvetleri etkilidir. Adsorbat ve adsorbent molekülleri arasında elektron alışverişi veya ortaklaşması söz konusu değildir. Fiziksel adsorpsiyonun oluşabilmesi için düşük sıcaklık aralığı yeterlidir. Fiziksel adsorpsiyon tersinirdir. Adsorplanan moleküllerin adsorbent yüzeyinden ayrılması yani desorpsiyonu söz konusudur. Fiziksel adsorpsiyonda adsorbat molekülleri adsorbent yüzeyinde belirli yerlerde sabit değildir, yüzeyin tamamı üzerinde hareket edebilir. Bu şekilde katı haldeki adsorbentlerin yüzey alanlarının ölçülmesi mümkün olmaktadır. Fiziksel adsorpsiyonda enerji ihtiyacı azdır. İlave bir aktivasyon enerjisi gerekmez. Fiziksel adsorpsiyon çok tabakalı (multilayer) olabilir (Metcalf and Eddy 1972; Smith 1981; Sarıkaya 1993; Atkins 2001; Ekmekyapar 2009; Gündoğdu 2010; Koçer 2013).

2.2.2. Kimyasal adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyonda, adsorbat ve adsorbent molekülleri arasında karşılıklı elektron alış verşi ya da ortaklaşması ile kimyasal bağlar oluşmaktadır. Bu bağlar fiziksel adsorpsiyondaki bağlardan daha kuvvetlidir. Kimyasal adsorpsiyon genellikle yüksek sıcaklık aralığında oluşur ve kimyasal şartlar değişmedikçe tersinmezdir. Kimyasal adsorpsiyonda, adsorbat molekülleri katı yüzeyinde reaksiyona girdikleri noktalarda kalarak kimyasal bağ oluştururlar. Kimyasal adsorpsiyon entalpisi, fiziksel adsorpsiyon entalpisinden çok daha büyüktür. Kimyasal adsorpsiyon, tek tabaka (monolayer) ile sınırlıdır. İlk tabakayı takip eden tabakalardaki tutulmalar, ancak fiziksel adsorpsiyon yolu ile oluşabilir. Kimyasal adsorpsiyonun meydana gelmesi için ilave bir aktivasyon

enerjisi gerekir (Metcalf and Eddy 1972; Smith 1981; Sarıkaya 1993; Atkins 2001; Ekmekyapar 2009; Gündoğdu 2010; Koçer 2013)

Adsorbat-adsorbent sisteminde gerçekleşen adsorpsiyonun türü yüzeyin reaktivitesine, adsorbatın ve adsorbentin doğasına ve sıcaklığa bağlıdır. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon türü arasındaki en yaygın fark adsorpsiyon entalpisinin büyüklüğüdür. Fiziksel adsorpsiyonda entalpi değeri 10-20 kJ/mol'ün üzerine çıkmazken kimyasal adsorpsiyonda bu değer genellikle 40-400 kJ/mol aralığındadır. Prosesin fiziksel ya da kimyasal olduğuna açık şekilde karar verilemediği durumlarda sorpsiyon teriminin kullanılması tercih edilir (Bansal and Goyal 2005; Açıkyıldız 2011).

2.2.3. Adsorpsiyona etki eden faktörler

2.2.3.a. Adsorbat özellikleri

Çözünürlük adsorbatın kimyasal yapısıyla doğrudan bağlantılı ve adsorpsiyon sistemi için oldukça önemli bir parametredir. Adsorplanacak moleküllerin çözünürlüğü yüksek olduğunda, moleküllerin çözelti ortamında kalmak isteyip adsorbent yüzeyine daha az ilgi duyacağı kabul edilmektedir. Yani suda çözünemeyen bir madde, suda çözünebilen diğer bir maddeye göre daha fazla adsorbe olacaktır (Weber 1972; Mutlu 2009; Şencan 2011).

Adsorbat moleküllerinin büyüklüğü adsorbata ait özelliklerden bir diğeridir. Adsorbentin gözenek büyüklüğüne uygun büyüklükte olan molekül daha iyi adsorbe olur (Weber 1972; Mutlu 2009; Şencan 2011).

2.2.3.b. Adsorbent özellikleri

Adsorbatta olduğu gibi adsorbentin hem kimyasal özellikleri hem de fiziksel özellikleri adsorpsiyonu doğrudan etkileyen parametrelerdir. Adsorbentin fiziksel özelliklerinden

yüzey alanı, gözenek yapısı ve tanecik boyutu adsorpsiyon sürecini önemli ölçüde etkiler.

Adsorblama yüzeyde ve adsorbentin kanalları arasında gerçekleştiği için maksimum adsorblama miktarı, yüzey alanı ile doğru orantılıdır. Daha geniş yüzey alanına sahip bir adsorbent, adsorpsiyon için uygun koşullar sağlandığında daha fazla molekülü yüzeyinde tutacak dolayısıyla adsorpsiyon kapasitesi artacaktır. Adsorbentin tanecik boyutu adsorblama hızını etkiler. Adsorblama işleminde kullanılan adsorbentin boyutu küçüldükçe, yüzey alanı da artacaktır ve dolayısı ile adsorblama miktarı artacaktır.

Adsorbentin kimyasal özelliklerine gelince yapısındaki fonksiyonel grupların türü ve dağılımı adsorbatı yüzeye çeken kuvvetlerin etkisini belirlemektedir. Ayrıca adsorbentin asidik bazik ya da nötr olması da adsorpsiyon için önemlidir.

2.2.3.c. Adsorpsiyon ortamının özellikleri

Adsorpsiyonda çözeltinin pH'sı adsorbatın çözeltide hangi formda olacağını belirlemektedir. Adsorbentin yüzey yüklerine bağlı olarak hidrojen ve hidroksil iyonları kuvvetli bir şekilde adsorplanabilmekte ve bu durum çözeltideki diğer iyonların adsorplanmasını engelleyebilmektedir. pH asidik değerde iken adsorbent yüzeyine negatif yüklü iyonların adsorplanması kolaylaşırken pH'nın bazik değerlerinde pozitif yüklü iyonların adsorplanması kolaylaşmaktadır. Genel olarak pH değeri yükseldiğinde metal iyonlarının adsorplanması artmaktadır. Çünkü çözeltide bulunan hidronyum ve pozitif yüklü metal iyonları arasındaki yarış azalmakta ve dolayısıyla adsorpsiyon artmaktadır. pH'nın etkisi, adsorbentin cinsine, çözeltideki davranışına ve adsorbat iyonların cinsine göre değişmektedir (Tchobanoglous and Burton, 1991; Şencan 2011; Araç 2014).

Sıcaklığın etkisi adsorpsiyonun endotermik ya da ekzotermik olmasına bağlı olarak değişmektedir. Endotermik adsorpsiyonda sıcaklık arttıkça adsorbentin belirli bir molekülü adsorplama kapasitesi artarken, ekzotermik adsorpsiyonda sıcaklık arttıkça

adsorpsiyon kapasitesi azalmaktadır (Atkins 2001; Şahin 2006; Gündoğdu 2010; Şencan 2011).

2.2.4. Adsorbent seçimi

Adsorpsiyon işleminde gözenekli her katı maddenin adsorbent olarak kullanılabileceği düşünülmeyle birlikte endüstriyel uygulamalarda bir adsorbentin kullanılabilmesi için genel olarak aşağıdaki şartları sağlaması gerekmektedir.

- Ekonomik olmalı,
- Bol miktarlarda bulunabilmeli,
- Kolay ve ucuz yöntemlerle elde edilebilmeli,
- Gerekirse rejenere edilerek tekrar tekrar kullanılabilmeli,
- Adsorpsiyon ortamlarında kararlı yapıda olup, ortam çözücüsü ile kimyasal tepkimeye girmemeli,
- Adsorpsiyonu istenilen sıvı ve gazlara karşı adsorpsiyon kapasitesinin yüksek olmalı,
- Ortamdan uzaklaştırılmak istenen ya da geri kazanımı istenen moleküllere karşı yüksek seçicilikte olmalıdır. (Aygün 2002; Küçükgül 2004; Araç 2014)

2.2.5. Adsorpsiyon izotermi

Adsorpsiyon, çözeltide kalan adsorbat konsantrasyonu ile adsorbent yüzeyinde tutunan adsorbat konsantrasyonu dinamik dengeye ulaşmaya kadar sürmektedir. Adsorpsiyon izotermi, adsorbentlerle adsorbatlar arasındaki bu ilişkiyi tanımlamaktadır. Adsorbat ve adsorbent miktarının yanı sıra sıcaklık ta sabit tutularak gerçekleştirilen çözeltiden adsorpsiyon, yalnızca konsantrasyona bağlıdır. Adsorplanan madde miktarının konsantrasyonla değişimini veren çizgilere adsorpsiyon izotermi denir. Adsorpsiyon mekanizmasını açıklamak için, adsorbat ve adsorbent maddelerin özelliklerine bağlı olarak izoterm modellerinden bir veya daha fazlası adsorpsiyon süreci için uygun olabilmektedir. Bu nedenle; en uygun izoterm modelini belirlemek için deneysel olarak elde edilen veriler farklı izoterm modellerine uygulanmaktadır.

Langmuir izotermi; oldukça idealleştirilmiş adsorpsiyon tiplerine karşılık gelmektedir. Bu modele göre adsorbentin tüm yüzeyi aynı özellik gösterir. Yani adsorbentin yüzeyi homojen yapıda olup yüzey üzerindeki aktif merkezlerin adsorbata ilgisi aynıdır. Her bir aktif merkeze bir tek molekül aynı adsorpsiyon mekanizması ile yerleşmekte ve bu moleküller birbirleri ile etkileşmemektedir (Weber 1972; Yener ve Aksu 1999; Araç 2014).

Langmuir adsorpsiyon izoterminin genel denklemi;

$$q_e = \frac{Q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad (2.1)$$

şeklinde verilebilir (Rao *et al.* 2009).

Burada;

q_e = Denge durumunda birim adsorbent ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

C_e = Denge durumunda adsorplanmadan çözeltide kalan çözünen derişimi (mg/l)

b = Adsorpsiyonun enerjisi ile ilgili sabit

Q_m = Adsorbent yüzeyinde tam tek tabaka oluşturmak için gerekli adsorbat miktarı (mg/g)

Langmuir izotermi doğrusal hale getirilirse;

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_m b} + \frac{C_e}{Q_m} \quad (2.2)$$

şeklini alır. Çizilen grafikten Q_m ve b sabitleri hesaplanabilir (Dönmez 2006; Rao *et al.* 2009).

Langmuir izotermi için ayırma faktörü ya da denge parametresi olarak adlandırılan ' R_L ' terimi izotermin uygun olup olmadığı hakkında bilgi verir.

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (2.3)$$

Buradaki C_0 (mg/l) sulu çözeltide adsorbatın başlangıç konsantrasyonunu temsil eder. b (l/mg) ise Langmuir sabitidir. R_L parametresi seçilen adsorbent-adsorbat ikilisi için adsorpsiyonun uygunluğu hakkında önemli işaretler verir. R_L değeri için muhtemel dört olasılık söz konusudur

$0 < R_L < 1$ durumunda adsorpsiyon uygundur.

$R_L > 1$ durumunda adsorpsiyon uygun değildir.

$R_L = 1$ durumu adsorpsiyonun doğrusallığına işaret eder.

$R_L = 0$ durumunda ise adsorpsiyon tersinmezdir (Gündoğdu 2010).

Freundlich izotermi; genellikle sıvı fazdan adsorpsiyon için kullanılmaktadır. Adsorpsiyon olayının fiziksel olarak gerçekleştiği kabulü yapılmaktadır. Bu izoterme uygunluk adsorbent yüzeyinin heterojen olduğunu göstermektedir. Daha çok deneysel gözlemler sonucu ortaya çıkmıştır (Weber 1972; Yener ve Aksu 1999; Araç 2014).

Freundlich izoterminin genel denklemi;

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (2.4)$$

şeklinde verilen denklem ile ifade edilmektedir.

Burada;

q_e = Denge durumunda birim adsorbent ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

C_e = Denge durumunda adsorplanmadan çözeltide kalan çözünen derişimi (mg/l)

K_f = Adsorpsiyon kapasitesi (l/mg)

n = Adsorpsiyon yoğunluğu hakkında bilgi veren Freundlich sabitleridir

$1/n$ değeri, heterojenite faktörüdür ve 0–1 aralığında değerler alır. Yüzey ne kadar heterojense $1/n$ değeri o kadar sıfıra yakın olur (Gündoğdu 2010; Araç 2014) . Ayrıca n değerinin 1 ile 10 arasındaki değerleri adsorpsiyonun uygunluğu hakkında bilgi verir (Rao *et al.* 2009).

Logaritması alınarak doğru denklemi haline getirilen eşitlik;

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (2.5)$$

şeklinde ifade edilir. Eşitlik uygun şekilde grafiğe geçirildiğinde K_F ve $1/n$ sabitleri bulunur (Rao *et al.* 2009).

Temkin İzotermi; adsorbent yüzeyinin pek çok parçadan oluştuğu ve her bir parçasının farklı adsorpsiyon enerjisine sahip olduğu kabul edilir. Adsorbentin yüzey aktif merkezleri ile adsorpsiyon enerjisi arasında ters orantı vardır. Aktif merkezler doldukça adsorpsiyon enerjisi doğrusal olarak azalır.

Temkin izotermi için genel denklemi;

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(K_T C_e) \quad (2.6)$$

$$q_e = B \ln(K_T C_e) \quad (2.7)$$

$$B = \frac{RT}{b} \quad (2.8)$$

eşitliğinden hesaplanır.

Burada;

q_e = Denge durumunda birim adsorbent ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

C_e = Denge durumunda adsorplanmadan çözeltide kalan çözünen derişimi (mg/l)

b = Adsorpsiyonun ısısı ile ilgili bilgi veren ilgili Temkin sabiti

R = İdeal gaz sabiti (8,314J/mol K)

T = Ortam sıcaklığı (K)

K_T = Temkin izoterm sabiti (l/g) dir.

Denklem lineerleştirildiğinde;

$$q_e = B \ln K_T + B \ln C_e \quad (2.9)$$

İfadesi elde edilir. $q_e - \ln C_e$ 'ye karşı grafiğe geçirildiğinde K_T ve B sabitleri elde edilir. (Erenturk and Malkoç 2007; Rao *et al.* 2009; Araç 2014)

2.2.6. Adsorpsiyon kinetiğı

Çözelti içinde bulunan adsorbatın adsorbent yüzeyine adsorplanması 4 basamakta gerçekleşebilir.

1. Çözeltide bulunan adsorbat molekülleri, adsorbenti çevreleyen bir film tabakasına difüze olur. Ancak genellikle adsorpsiyon düzeneğinde karıştırma mevcut olduğundan bu basamak ihmal edilebilir.

2. Film tabakasına gelen adsorbat, adsorbentin gözeneklerine difüze olur.

3. Tanecik içi difüzon gerçekleşir

4. Adsorbat, adsorbent yüzeyinde tutunur. Bu basamak ölçülemeyecek kadar hızlı olduğundan genellikle ihmal edilir.

Adsorpsiyon sürecinde 2. basamağın ilk birkaç dakikada gerçekleştiği kabul edilir. Bu durumda adsorpsiyon hızını en fazla etkileyen basamağın 3. basamak olduğu söylenebilir (Abak 2008; Seydioğlu 2009; Şamdan 2013).

Adsorpsiyon kinetiğini açıklamak için literatürde sıkça kullanılan ve seçilen ve modeller aşağıda verildiği gibidir;

Lagergren Ampirik Kinetik Modeli (Yalancı Birinci Derece);

1898 yılında Lagergren tarafından geliştirilen ve katı-sıvı sistemleri için adsorbent kapasitesinin zamanla değişimini veren yalancı birinci derece kinetik model aşağıdaki eşitlikle ifade edilebilmektedir.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (2.10)$$

Bu eşitlikte, k_1 : Lagergren kinetik model hız sabiti (l/dak)

q_e : Dengede adsorplanan adsorbant miktarı veya adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

q_t : t anında adsorplanan adsorbat miktarı (mg/g)

Eşitlik sınır tabaka şartlarında ($t = 0$ 'dan $t = t$ 'ye ve $q_t = 0$ 'dan $q_t = q_e$ 'ye) integre edilirse (2.11) eşitliği elde edilir:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2,303}t \quad (2.11)$$

Bu eşitlikte t' 'ye karşı $\log(q_e - q_t)$ grafiğe geçirildiğinde lineer doğrunun eğimi k_1 değerini vermektedir (Araç 2014).

Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Model;

Ho ve McKay tarafından 1998 yılında geliştirilen yalancı ikinci dereceden kinetik model denklemi adsorpsiyon kinetik verilerinin analizinde kullanılan diğer bir kinetik modeldir.

Aşağıdaki eşitlikle tanımlanmaktadır.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (2.12)$$

Bu eşitlik sınır değerlerde ($t = 0$ 'dan $t = t'$ 'ye ve $q_t = 0$ 'dan $q_t = q_e$ 'ye) integre edilirse aşağıdaki eşitlik elde edilmektedir.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{k_2 q_e^2} \quad (2.13)$$

Bu eşitlikte;

k_2 : Yalancı ikinci dereceden hız sabiti (g/mg dak)

q_e : Dengede adsorplanan adsorbent miktarı (mg/g)

q_t : t anında adsorplanan adsorbent miktarı (mg/g) dır.

t/q_t 'ye karşılık t grafiğe geçirildiğinde lineer doğrunun kesim noktasından k_2 değeri elde edilmektedir (Goswami *et al.* 2005; Erenturk and Malkoç 2007; Keleş 2008; Rao *et al.* 2009)

3. MATERYAL ve METOD

3.1. Materyaller

Adsorbent olarak kullanılmak üzere 4 ayrı bitkisel hammadde temin edilmiştir. Bunlardan, Fındık kabuğu ve ökse otu (armut ağacından) Giresun'un Tirebolu ilçesinin Örenkaya köyünden temin edilirken, kayısı çekirdeği kabukları Erzincan merkez, ceviz kabuğu Erzurum'un Tortum ilçesinden temin edilmiştir. Fındık kabuğu, kayısı çekirdeği kabuğu ve ceviz kabukları zaten kurutulmuş oldukları için herhangi bir ön işleme tabi tutulmamış ancak ökse otu bitkisi dallarından ayrılıp 105°C etüvde kurutulduktan sonra HCl ile muamele edilerek karbonizasyon işlemine tabi tutulmuştur.

3.1.1. TG ve DTG analizleri

Karbonizasyon sıcaklıklarının belirlenmesi amacı ile işlem görmemiş adsorbentlerin TG (Termal) ve DTG (Diferansiyel Termal) analizleri gerçekleştirilmiştir.

Termal analiz, kontrollü ısıtma sırasında maddenin fiziksel bir özelliğini sıcaklığın fonksiyonu olarak inceleyen bir tekniktir. İncelenmek istenen madde termal açıdan inert davranan diğer bir madde ile kontrollü olarak ısıtılır. Isıtma sırasında kütle, hacim ve sıcaklıkları arasında oluşan farklar DTA (Differential Thermal Analysis), TG (Thermogravimetry) ve DTG (Derivative Thermogravimetry) gibi yöntemlerle analiz edilir (Gündoğdu 2010).

Diferansiyel Isıl Analiz (DTA): Analizi yapılmak istenen örnek ile ısııl açıdan inert davranan standart bir madde, kontrollü olarak ısıtılan veya soğutulan bir ortamda aynı sıcaklık değişimine maruz bırakılarak aralarında oluşan sıcaklık farkı kaydedilir. Fırın içindeki numune ile inert maddenin sıcaklıkları aynı ise, sıcaklık farkı sıfır olarak kaydedilir. Eğer numune ısı alarak veya vererek bir faz değişikliğine uğruyor veya bir parçalanma tepkimesi gerçekleşiyorsa, numune içindeki sıcaklık dağılımı inert

maddeninkinden farklı olmakta ve sıcaklık değişimleri ana hattan sapmalar halinde kaydedilmektedir. Bu sapmanın yönü numune ile inert madde arasındaki sıcaklık farkına bağlıdır ve ısıl prosesin yapısını göstermektedir. Ekzotermik prosesler pozitif, endotermik prosesler ise negatif sıcaklık farklarına neden olmaktadır (Gündoğdu 2010).

Termogravimetri (TG): Numunenin kontrollü bir ortamda ısıtılıp veya soğutulması sırasında ağırlığındaki değişimi, zaman ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kaydeden analiz türüdür. TG eğrilerinden numunenin ağırlığının ısı etkisiyle değişimi belirlenir. TG eğrilerinde genellikle kütle artış bölgesi, kütle azalma bölgesi ve kütlenin sabit kaldığı yatay bölge olmak üzere üç bölge bulunur.

Diferansiyel Termogravimetri (DTG): Bu ısıl analitik yöntem, kütle değişiminin zamana göre birinci türevini deneysel olarak kaydeden teknikleri kapsamaktadır. Bu yöntem ile TG eğrisinin zamana göre türevi kaydedilmektedir. Eęrinin altında kalan alan gerçekleşen toplam ağırlık değişimini göstermektedir (Başkan 2010; Gündoğdu 2010).

3.1.2. Adsorbentlerin karakterizasyonu

Karbonizasyon sonucu elde edilen adsorbentleri karakterize etmek amacıyla nem, kül miktarı, uçucu madde tayini, sabit karbon miktarı tayini ile elementel analiz tayinleri, Brunaur-Emmet-Teller (BET) yüzey alanı, mikro-mezo gözenek alanı, gözenek hacmi, gözenek dağılımları tayini, FT-IR (Fourier Transform Infrared spektroskopu) analizleri yapılmış, SEM (Scanning Electron Microscopy) fotoğrafları çekilmiştir. İlerleyen bölümlerde bu analiz yöntemlerinden ayrıntılı bahsedilecektir.

3.1.2.a. Nem tayini

Analiz için önce petri kapları 105°C etüvde 1 saat sabit tartıma getirilip desikatörde soğutulduktan sonra daraları alındı. Petri kaplarına 3 g'lık örnekler konuldu ve her bir numune, ağırlık değişimi gözlenmeyinceye kadar 105°C'lik etüvde bekletildi.

Denemeler 3 paralel olacak şekilde yapıldı. % nem aşağıda verilen formüle göre hesaplanmıştır (TS EN ISO 287-TS 438 ISO 331).

$$\% \text{ Nem} = [(A-B)/A]*100 \quad (3.1)$$

A = Başlangıç numune miktarı (g)

B = Etüvden sonraki numune miktarı (g)

3.1.2.b. Kül tayini

Sabit tartıma getirilen porselen kroze 1 g adsorbent madde konulduktan sonra fırın sıcaklığı 850°C ye ayarlanmış, oda sıcaklığından 850°C ye ısıtıldıktan sonra bu sıcaklıkta 3 saat beklenmiştir. Fırından çıkarıldıktan sonra desikatörde soğutularak tartılan numunelerin kül miktarı aşağıdaki formülle hesaplanmıştır (TS ISO 5984).

$$\% \text{ Kül} = [BK/AK]*100 \quad (3.2)$$

AK = Kül için tartılan numune kütlesi (g)

BK= Yakma sonunda kalan kül miktarı (g)

3.1.2.c. Uçucu madde tayini

Uçucu madde tayini için kapaklı krozeler kullanılmıştır. Numune miktarı 1 g olacak şekilde tartılmıştır. Krozeler önceden 950°C'ye getirilmiş olan kül fırınına yerleştirilmiştir. Bu sıcaklıkta 7 dakika tutulan numuneler çıkarılıp desikatörde soğutulduktan sonra tartılmıştır (TS 711 ISO 562).

Uçucu madde tayini aşağıdaki formülle hesaplandı;

$$\% \text{ Uçucu Madde} = [(AU-BU)/AU]*100 \quad (3.3)$$

AU = Uçucu madde tayini için başlangıçta tartılan numune miktarı (g)

BU = Deney sonunda kalan madde miktarı (g)

3.1.2.d. Sabit karbon miktarı

Sabit karbon miktarları, uçucu madde, nem ve kül miktarlarından aşağıdaki formülle hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Sabit karbon} = 100 - (\% \text{Uçucu Madde} + \% \text{Kül} + \% \text{Nem}) \quad (3.4)$$

3.1.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Bir aktif karbonun şekil, boyut ve gözenekli yapısı onun gaz ya da sıvı fazdan çeşitli molekül ya da iyonları adsorplama yeteneğini belirler. Başlangıç maddesi karbonizasyon sıcaklığı ve aktivasyon ajanının farklılığı gibi pek çok değişik nedenlerle aktif karbonun gözenek yapıları değişebilir. Yüzey yapıları ve gözeneklerinin şekli, yüzeydeki dağılımları SEM görüntüleri ile izlenebilir. SEM’de görüntü, numune üzerine odaklanan elektronlar yüksek voltaj ile hızlandırılarak yüzeye gönderilir ve elektron ile numune atomları arasında oluşan girişimler uygun algılayıcılarla toplanır, sinyal güçlendiriciden geçtikten sonra katot ışınları tüpünün ekranına aktarılarak elde edilir. Modern sistemlerde bu algılayıcılardan gelen sinyaller dijital sinyallere çevrilip bilgisayar monitörüne verilmektedir (Başkan 2010).

3.1.4. BET yüzey alanı ve gözenek dağılımları

Gözenekli katı malzemelerin gözenek yapılarının belirlenmesinde kullanılan yöntemlerden biri BET (Brunauer-Emmett-Teller) yöntemidir. Aktif karbonların birçok yüzey özellikleri BET denklemine bağlı kalınarak verilmektedir. BET analiz cihazlarında yüzey alanı (SBET), mikro gözenek alanları (Smikro) ve toplam gözenek hacimleri (Vtoplam) N₂, CO₂, He gazlarından biri kullanılarak elde edilen adsorpsiyon

izotermelerinden ölçülmektedir. Ortalama gözenek çapları (D_p), hacim ve yüzey alanı verilerinden $4V_{\text{toplam}}/S_{\text{BET}}$ formülüne göre hesaplanır. Mezo gözenek hacimleri ve alanları, toplam gözenek hacimleri ve alanlarından mikro gözenek hacim ve alanlarının çıkartılmasıyla belirlenir. Adsorbentlerin yapısında bulunan ve boyutu 2 nm'den küçük olan gözeneklere mikro gözenek, 2 nm ile 50 nm arasında olanlara mezogözenek, 50 nm'den büyük olanlara ise makrogözenek adı verilir (Aras 2010; Başkan 2010; Gündoğdu 2010).

3.1.5. Elementel analiz

Denemelerde kullanılan adsorbentlerin yapısında bulunan Karbon (C), Hidrojen (H), Azot (N) ve Kükürt (S) yüzdeleri Çizelge 3.1'de verilen elementel analiz cihazıyla, oksijen miktarı ise bütün bunların toplamalarının farkından hesaplanarak belirlenmiştir. Yaklaşık 2 mg tartılan örnekler 950–1000°C arasında yakılarak analiz edilmiştir. Taşıyıcı gaz olarak helyum, yakıcı gaz olarak ise oksijen gazı kullanılmıştır.

3.1.6. FT-IR analizleri

Infrared spektrometri (IR), aktif karbonların kimyasal yapılarının ve yüzey gruplarının belirlenmesinde kullanılan bir yöntemdir. Aktif karbonun yüzeyindeki asidik ve bazik fonksiyonel gruplar FT-IR (Fourier Transform IR) spektrometrik yöntemle kalitatif olarak tayin edilebilir. Infrared ışınlarının molekülün titreşim hareketleri tarafından absorplanması nedeniyle, Infrared absorpsiyon spektroskopisine 'titreşim spektroskopisi'de denilebilir. Molekül üzerine gönderilen infrared ışınlarının frekansı, molekülün titreşim frekansına eşit olduğu anda bir absorpsiyon gerçekleşir. IR spektroskopisinde katı, sıvı, gaz ve çözelti halindeki örneklerin spektrumları alınabilir. Bileşiğin alınan IR spektrumu ile yapıdaki bağların durumu, bağlanma yerleri, yapının aromatik veya alifatik olduğuna dair bilgiler elde edilebilir. IR spekturumunda 3600–1200 cm^{-1} arasını kapsayan bölge fonksiyonel grup bölgesi, 1200–600 cm^{-1} arasını kapsayan bölge ise küçük yapısal değişiklikleri veren parmak izi bölgesi olarak adlandırılır. IR atlası olarak adlandırılan ve saf bileşiklerin spektrumlarının yer aldığı

bir atlas bulunmaktadır. Alınan spektrumlar bu atlastaki spektrumlarla karşılaştırılarak fonksiyonel gruplar belirlenebilir (Stuart 2004; Silverstein *et al.* 2005; Gündoğdu 2010).

3.2. Metod

3.2.1. Kullanılan kimyasallar

Bu çalışmada kullanılan bütün kimyasallar analitik saflıkta olup, Merck (Darmstadt, Germany), Sigma–Aldrich (Italy), firmalardan temin edilmiş ve tüm çalışmalarda destile su kullanılmıştır.

3.2.2. Kullanılan cihazlar

Karbonizasyon işlemi için paslanmaz çelikten yapılmış 16 x 9 cm boyutlarında silindirik kapaklı bir reaktör kullanılmıştır. Reaktör üzerine N₂ gazı giriş ve çıkışını sağlamak amacıyla delikler açılmıştır. Analizlerin tümü Atatürk Üniversitesi bünyesinde bulunan fakülte ve bölümlerde gerçekleştirilmiştir. Analizler için kullanılan cihazlar Çizelge 3.1’de verilmiştir. Denemeler sırasında adsorbent ile çözeltide kalan adsorbat Sartorius stedim 391 no’lu mavi bant süzgeç kağıdı ile birbirlerinde ayrılmıştır.

Çizelge 3.1. Analizlerde kullanılan cihazlar

Yapılan Analiz/Cihaz	Marka/Model
Karbonizasyon fırını, kül fırını	CARBOLİTE
Yüzey karakterizasyonu BET	Micromeritics, Gemini IV
IR analizleri FT-IR	PERKIN ELMER
Taramalı elektron mikroskop analizleri SEM	FEI Inspect s50
Isıl analiz işlemleri	NETZSCH STA 409 PC Luxx/ Germany
Elementel analiz	CHNS-932 (LECO Corporation, USA)

Çizelge 3.1. (devam)

Metal Tayinleri	Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi Shimadzu AA 670/Germany
pH analizleri	CRISON/ Japan
Etüv	MEMERT
Öğütücü	Bosch-Kahve Değirmeni

3.2.3. Adsorbent üretimi

Denemelerde kullanılmak üzere ceviz kabuğu, fındık kabuğu ve kayısı çekirdeğinden karbonizasyon yöntemi ile adsorbentler elde edilmiştir. Bu amaçla, çelik kap içine belirli miktarlarda hammadde tartılarak, N₂ gazı bağlantısı yapılmış ve çelik kap kül fırını içine yerleştirilmiştir. Denemeler 500°C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Bunun için oda sıcaklığından ortalama 10 °C/dakika ısıtma hızı ile 500°C sıcaklığa ulaşılmıştır. Sıcaklık 200°C ye ulaştıktan sonra 58 L/saat akış hızında N₂ gazı geçirilmeye başlanmıştır. Sıcaklık 500°C ye ulaştıktan sonra 90 dakika bu sıcaklıkta sabit tutulmuş ve sonra fırın kapatılarak soğumaya bırakılmıştır. Soğuma sırasında da N₂ gazı geçirilmeye devam edilmiştir. Fırın oda sıcaklığına ulaştıktan sonra çıkarılan numuneler öğütülüp 170-200 mesh aralığında boyutlandırılmıştır.

Yapılan ön çalışmalarda karbonize edilen ökseotunun çözelti pH'sını yükselterek ortamın bazikleşmesine neden olduğu tespit edilmiştir. Bu sebeple karbonizasyondan önce ökseotu bitkisi %10'luk HCl ile 40°C'de 3 saat muamele edilerek sonrasında süzülüp 1 kez yıkanmış ve 105°C de 15 saat kurutulmuştur (Khoramzadeh *et al.* 2013; Esfandiar *et al.* 2014). Kurutulan ökseotu bitkisinin karbonizasyon işlemi 400°C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Karbonizasyon işlemi sonrasında çıkarılan numuneler, üzerinde kalan HCl'den arındırılmak üzere %1 lik NaHCO₃ ile 40°C'de 8 saat muamele edilmiştir. Bu işlemin ardından sıcak su ile birkaç kez yıkanmış ve oda sıcaklığındaki su ile pH 6,5'e ulaşmaya kadar yıkama işlemine devam edilmiştir. İstenilen pH'ya ulaşan ökseotu karbonizasyon ürünü 105°C'ye ayarlanmış etüvde 24 saat kurutulduktan sonra

öğütülerek 170-200 mesh aralığında boyutlandırılmıştır. Sıcak ve soğuk tüm yıkama işlemlerinde deiyonize su kullanılmıştır.

3.2.4. Adsorpsiyon çalışmaları

Denemeler 200 ml çalışma hacminde 250 ml'lik erlenler kullanılarak kesikli sistemde yapılmıştır. Adsorbentin metal çözeltisine eklendiği an $t=0$ anı olarak kabul edilip belli aralıklarla örnekler alınmış, alınan örnekler süzgeç kağıdı ile süzölmüş ve süzöntü, içinde adsorplanmadan kalan metal iyonu konsantrasyonunu tayin etmek için kullanılmıştır (Malkoc and Nuhoglu 2007; Hameed *et al.* 2008; Ekmekyapar 2009; Nuhoglu and Malkoc 2009; Şahin-Özli 2010, Shrestha *et al.* 2013)

1 g adsorbentin adsorpladığı metal miktarı mg/g cinsinden aşağıdaki formüle hesaplanmıştır:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (3.5)$$

Yüzde adsorpsiyon ya da % giderim için;

$$\% \text{ Giderim} = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (3.6)$$

eşitliği kullanılmıştır.

Burada;

q_e = 1 g adsorbentin adsorpladığı adsorbent miktarı (mg/g)

C_0 = Başlangıç adsorbat konsantrasyonu (mg/l)

C_e = Dengede çözeltide adsorplanmadan kalan adsorbat miktarı (mg/l)

V = Adsorbat hacmi (ml)

m = Adsorbent miktarı (g)

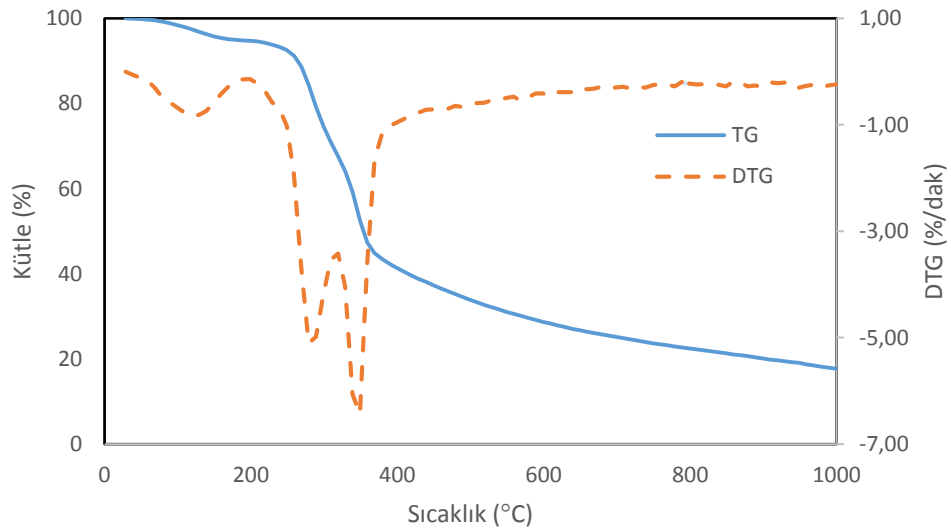
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. Termogravimetrik Analiz

Denemeler 10°C/dak ısıtma hızında ve 30 ml/dak N₂ gazı akış hızında 25°C ile 1 000°C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir.

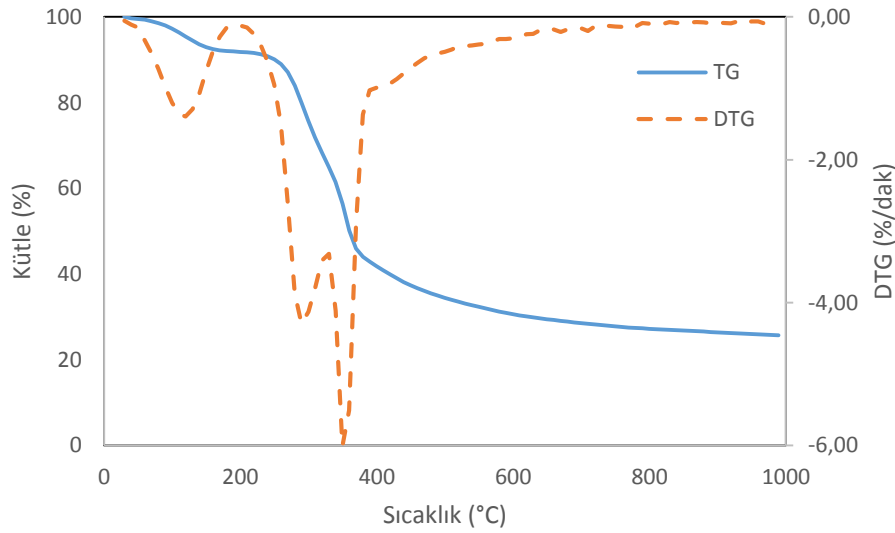
Sert kabukların TG ve DTG grafikleri incelendiğinde hemen hepsinde üç bölge gözlenmektedir.

1. Bölge nem kaybının gerçekleştiği bölgedir.
2. Bölge uçucu maddelerin buharlaştığı, hemiseliloz ve selüloz yapının ayrışma bölgesidir.
3. Bölge mikroporoz sitelerin ve yalancı grafit tabakanın oluştuğu karbon iskeletidir (Özçimen 2007; Gündoğdu 2010; Anirudhan and Sreekumari 2011).



Şekil 4.1. Ceviz Kabuğu için termal analiz sonuçları

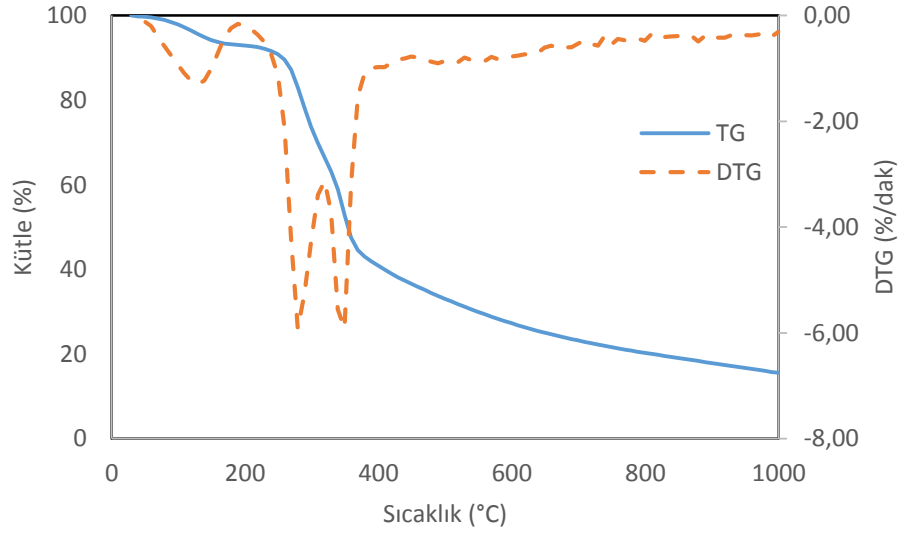
Şekil 4.1’de Ceviz kabuğu ile yapılan TG ve DTG eğrileri verilmiştir. Ceviz kabuğu için karbonizasyon işleminin nasıl gerçekleştiği hakkında fikir edinebilmek için N_2 ortamında TG ve DTG eğrilerine bakıldığında $118^{\circ}C$ sıcaklıkta 1. Bölge olarak bahsedilen nemden kaynaklı bir pik görülmektedir. Nem kaybı %2,58 olarak ölçülmüştür. $270-370^{\circ}C$ arasında gözlenen ve 2. bölge olarak adlandırılan uçucu maddelerin uzaklaştığı hemiselüloz ve selüloz yapının ayrıştığı bölgede nemden kaynaklanan ağırlık kaybı hariç ağırlık azalması %53,87 olarak kaydedilmiştir. Bileşenlerden ilk olarak hemiselüloz bozunmakta, bu bileşenin ayrıştığı sürede selülozda da bozunmalar başlamaktadır. Hızlı ağırlık azalmasının olduğu bölgeden daha yavaş ağırlık azalmasının olduğu 3. bölgeye $370^{\circ}C$ sıcaklıkta geçilmektedir. Bu sıcaklıktan sonra Lignin bozunmaktadır. Ligninin bozunması, düşük reaktiviteye sahip olmasına bağlı olarak, diğer bileşenlere göre geniş bir sıcaklık aralığında ve oldukça yavaş oluşmaktadır (Boztepe 2011). DTG eğrilerine bakıldığında $500^{\circ}C$ ’den sonra ağırlık değişim hızının sabitlenmekte olduğu görülmektedir.



Şekil 4.2. Fındık Kabuğu için termal analiz sonuçları

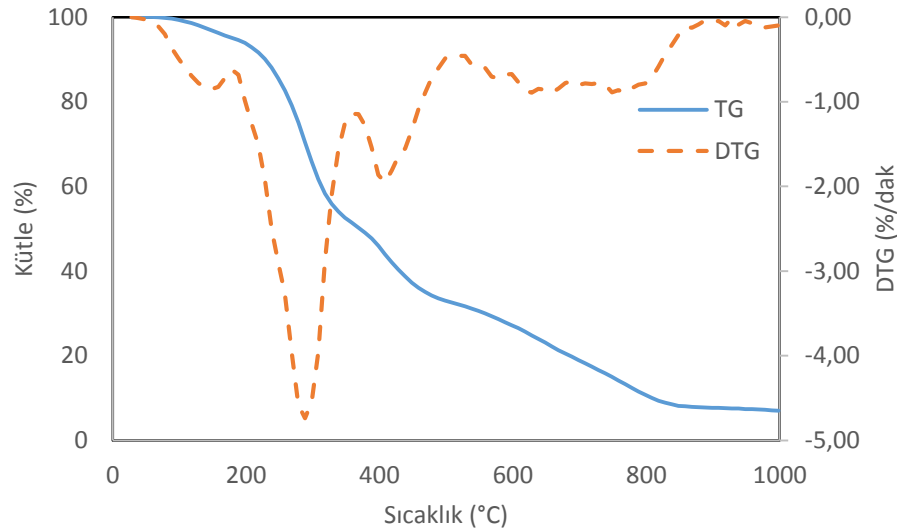
Şekil 4.2’de verilen TG ve DTG eğrileri fındık kabuğunun N_2 ortamında yapılan analizleridir. Ceviz kabuğunda olduğu gibi fındık kabuğunda da 3 bölge gözlenmektedir. 1. Bölge $119^{\circ}C$ sıcaklıkta ve %4,58 nem kaybının gerçekleştiği bölgedir. 2. bölge ağırlık azalmasının çok hızlı gerçekleştiği iki DTG pikinin gözlemlendiği

ve nem hariç ağırlık kaybının %52,58 olarak kaydedildiği 289-390°C arasında gözlenen bölgedir. 3. Bölge 390°C sıcaklıkta başlayarak deney sonuna kadar devam eder.



Şekil 4.3. Kayısı çekirdeği için termal analiz sonuçları

Şekil 4.3’de verilen TG ve DTG eğrileri kayısı çekirdeği ile N₂ ortamında yapılan analizleridir. Yine 3 bölge gözlenmektedir. 1. Bölge 129°C sıcaklıkta ve %4,34 nem kaybının gerçekleştiği bölgedir. 2. bölge ağırlık azalmasının çok hızlı gerçekleştiği iki DTG pikinin gözlemlendiği ve nem hariç ağırlık kaybının %52,60 olarak kaydedildiği 249-380°C arasında gözlenen bölgedir. 3. Bölge 390°C sıcaklıkta deney sonuna kadar devam bölgesidir.



Şekil 4.4. Ökseotu bitkisi için termal analizi sonuçları

Şekil 4.4’de ökseotu bitkisi yaprakları ile yapılan TG ve DTG analizleri verilmiştir. 1. bölge 150°C sıcaklıkta gerçekleşmiş ve %3,76 nem kaybı olduğu ölçülmüştür. 1. bölge dışında 3 bölge daha gözlenmektedir. Bu durumun ökse otu bitkisinin yapısından kaynaklandığı düşünülmektedir. 228-328°C arasında gerçekleşen ve DTG eğrisinin en keskin pikini de içine alan bölgede %38,26’lık bir ağırlık kaybı olmuştur. 228-328°C. 488-828°C arasında gerçekleşen bölgede %59,63’lük bir ağırlık kaybı olmuştur. DTG eğrilerinden değişim hızının sabitlenmediği görülmektedir. En hızlı ağırlık kaybının olduğu yaklaşık 400°C civarı karbonizasyon sıcaklığı olarak belirlenmiştir.

4.2. Karakterizasyon Sonuçları

Karbonizasyon sonucu elde edilen adsorbentlerin nem, kül uçucu madde sabit karbon içerikleri Çizelge 4.1’de verilmiştir. Ceviz kabuğundan karbonizasyon ile elde edilen adsorbent (CKA), fındık kabuğundan karbonizasyon ile elde edilen adsorbent (FKA), kayısı çekirdeğinden karbonizasyon ile elde edilen (KKA) bu fiziksel özellikler bakımından birbirlerine benzer özellikler gösterirken ökseotu bitkisi yapraklarından HCl ile muamele edilerek elde edilen adsorbent (ÖKA) bunlardan farklı özellikler

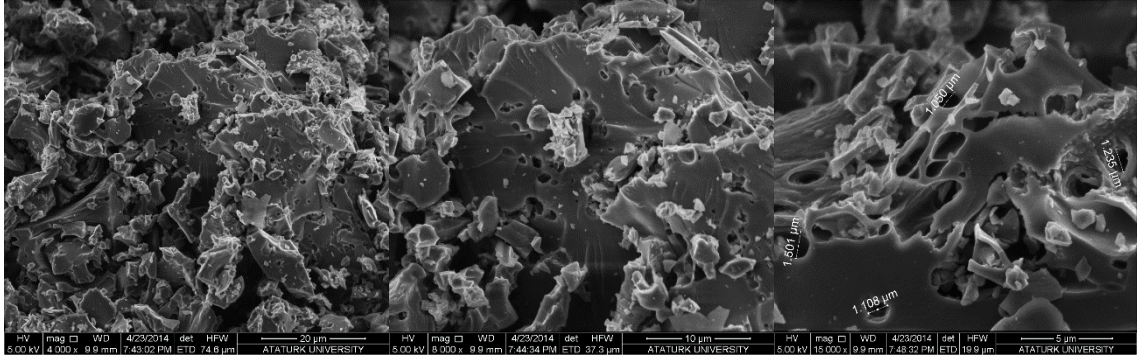
göstermiştir. Bunun sebebi ökseotu bitkisinin yalnızca yapraktan oluşmasına sert kabuk yapısına sahip olmamasına bağlanabilir.

Çizelge 4.1. Nem, kül, uçucu madde, sabit karbon içerikleri % değerleri

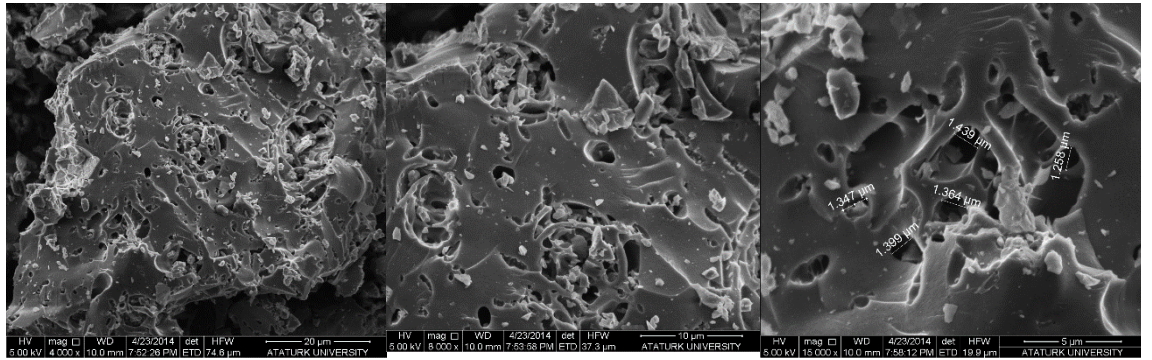
Numune	Nem	Kül	Uçucu Madde	Sabit Karbon
CKA	5,2	3,4	27,7	63,7
FKA	4,1	2,7	30,6	62,6
KKA	3,3	1,5	27,5	67,7
ÖKA	3,8	7,3	12,1	76,8

4.3. Taramalı Elektron Mikroskopi (SEM) Görüntüleri

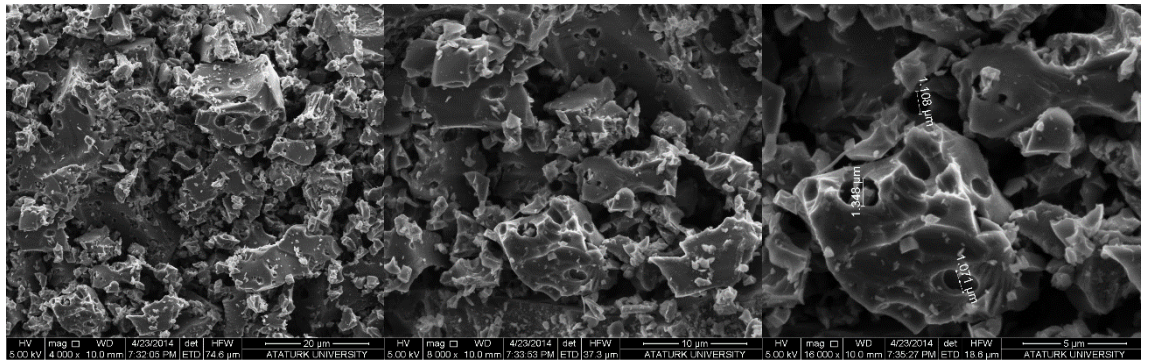
Denemelerde kullanılan adsorbentlerin SEM fotoğrafları Ceviz kabuğundan karbonizasyon ile elde edilen adsorbent için Şekil 4.5'te, Fındık kabuğundan karbonizasyon ile elde edilen adsorbent için Şekil 4.6'da, kayısı çekirdeğinden karbonizasyon ile elde edilen adsorbent için Şekil 4.7'de ve HCl ile ön işleme tabi tutulmuş ve karbonize edilmiş ökseotu bitkisinden elde edilen adsorbent için Şekil 4.8'de gösterilmektedir. Şekil 4.8'teki fotoğrafın bulanık olduğu görülmektedir. Bunun sebebi ÖKA'nın denemeler sırasında uygulanan bütün voltajlarda yanmasından kaynaklanmaktadır. 4 000- 16 000 kat büyütülmüş SEM fotoğraflarından da görüleceği üzere adsorbentlerin yüzeylerinde oldukça fazla pürüzler, girintiler çıkıntılar ve kanalların olduğu görülmektedir. Ayrıca gözenek çaplarının oldukça heterojen yapıda ve farklı boyutta olduğu gözlenmektedir.



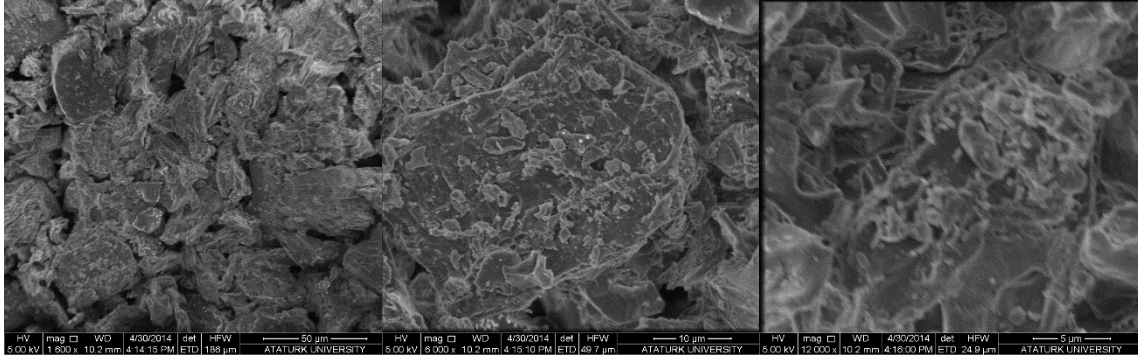
Şekil 4.5. Ceviz kabuğundan elde edilen adsorbent için SEM görüntüleri



Şekil 4.6. Fındık kabuğundan elde edilen adsorbent için SEM görüntüleri



Şekil 4.7. Kayısı Çekirdeği kabuğundan elde edilen adsorbent için SEM görüntüleri



Şekil 4.8. Ökseotundan elde edilen adsorbent için SEM görüntüleri

4.4. BET Yüzey Alanı ve Gözenek Boyutu Dağılımı

Adsorpsiyon yeteneği açısından aktif karbonun ve diğer adsorbentlerin yüzey alanları son derece önem arz etmektedir. Yüzey alanı ve gözenek özellikleri; başlangıç maddesine ve yapısına, seçilen aktivasyon yöntemine ve kullanılan ajanlara, sıcaklık ve süre gibi pek çok etkene bağlı olarak değişmektedir.

Üretilen adsorbentler için BET yüzey alanı (S_{BET}), mikrogözenek alanı (S_{mikro}), mezogözenek alanı (S_{mezo}), toplam gözenek hacmi (V_{toplam}), mikrogözenek hacmi (V_{mikro}) ve ortalama gözenek çapı (D_p) sonuçları Çizelge 4.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.2. BET yüzey alanı ve gözenek dağılımı sonuçları

Adsorbent	S_{BET}	S_{mikro}		S_{mezo}		V_{toplam}	V_{mikro}		V_{mezo}		D_p
	(m^2/g)	(m^2/g)	(%)	(m^2/g)	(%)	(cm^3/g)	(cm^3/g)	(%)	(cm^3/g)	(%)	(nm)
CKA	431,99	358,13	82,90	73,86	17,10	0,22	0,17	74,38	0,06	25,62	2,06
FKA	474,07	397,46	83,84	76,61	16,16	0,24	0,18	75,93	0,06	24,07	2,04
KKA	403,25	340,63	84,47	62,62	15,53	0,20	0,16	78,52	0,04	21,48	1,99
ÖKA	2,97	-	-	2,97	-	0,01	-	-	0,01	-	-

Çizelge 4.2’den görüleceği üzere karbonizasyon yolu ile üretilen adsorbentlerin yüzey alanları birbirlerinden belirgin farklılık göstermemektedir. Her bir numunenin %80 den fazlası mikro gözenek yapısına sahiptir. Bununla beraber ÖKA çok küçük yüzey alanına sahiptir. Ökseotu bitkisi yapı bakımından benzemediği gibi yüzey alanı bakımından da diğer adsorbentlere benzememektedir.

4.5. Elementel Analiz

Karbonizasyon sonucu oluşan ürünlerin elementel analiz sonuçları Çizelge 4.3’te verilmiştir. Karbon oranlarına bakıldığında sert kabuklu adsorbentlerin (CKA, FKA, KKA) karbon yüzdeleri birbirlerine yakın çıkmış olmasına rağmen ÖKA bunlardan yaklaşık %12 daha düşük karbon içermektedir. Bu değerlere bakıldığında ÖKA yaprakattan üretilmiş olmasına rağmen yüksek bir karbon içeriğine sahiptir.

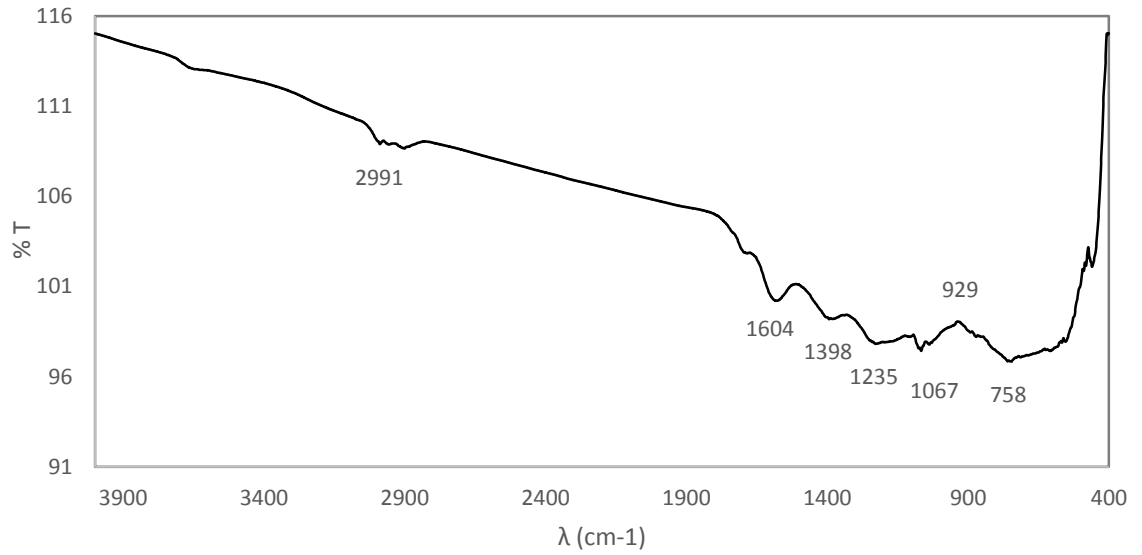
Çizelge 4.3. Karbonizasyon sonucu oluşan ürünlerin elementel analizi

Materyal	Elementel Kompozisyon (yaş temele göre %)				
	C	H	N	S	O
CKA	73,38	3,63	1,25	0,07	21,67
FKA	72,23	3,62	1,29	0,06	22,80
KKA	74,33	3,42	0,53	0,02	21,70
ÖKA	62,80	5,05	0,21	0,07	31,87

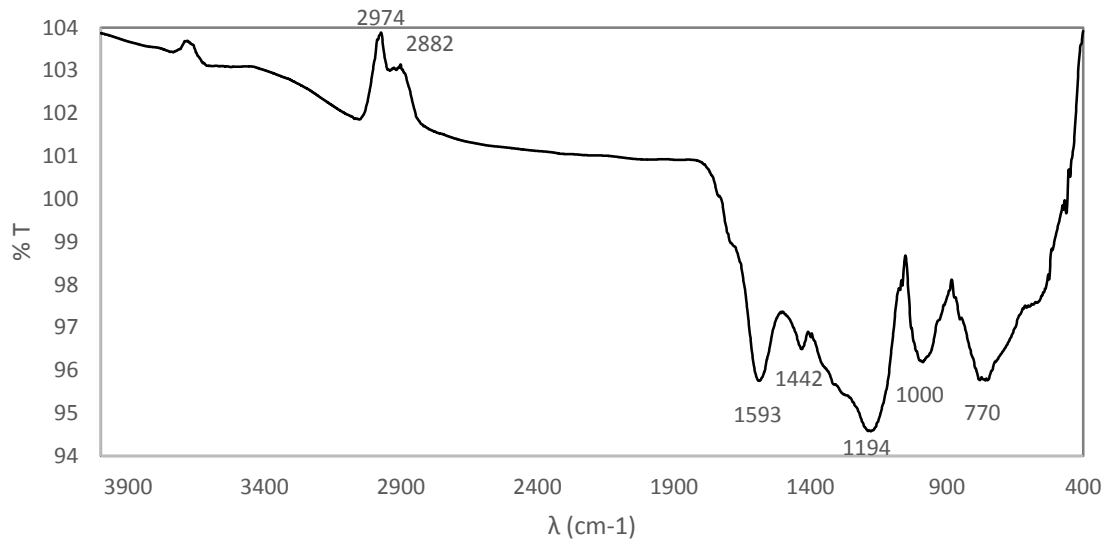
4.6. FT-IR Analizleri

Sulu çözeltilerden adsorbentlerin adsorpsiyonu yüzey alanı ve yüzey fonksiyonel grupları gibi iki tipik özelliğe bağlıdır. Yüzey alanları daha önceden bahsedildiği üzere BET yüzey alanı ve gözenek dağılımı ölçüm cihazı ile belirlenebilirken yüzey fonksiyonel

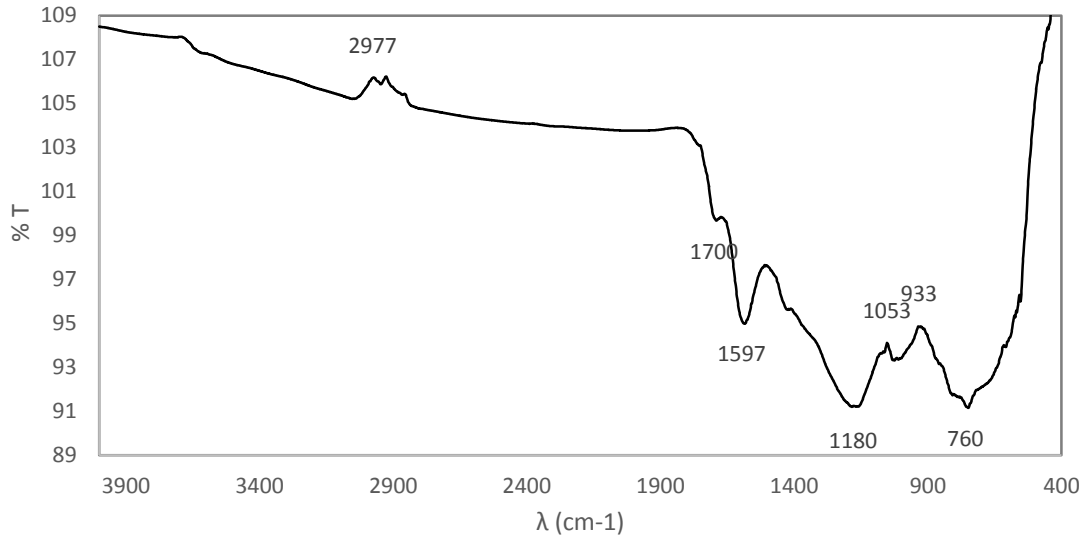
grupları FT-IR (Fourier Transform Infrared Spektrometri) cihazı ile belirlenmektedir. FT-IR spektroskopisi ile karbon yüzeyinin kimyasal doğası hakkında bilgi edinilebilir. (Asadullah *et al.* 2010; Anirudhan and Sreekumari 2011).



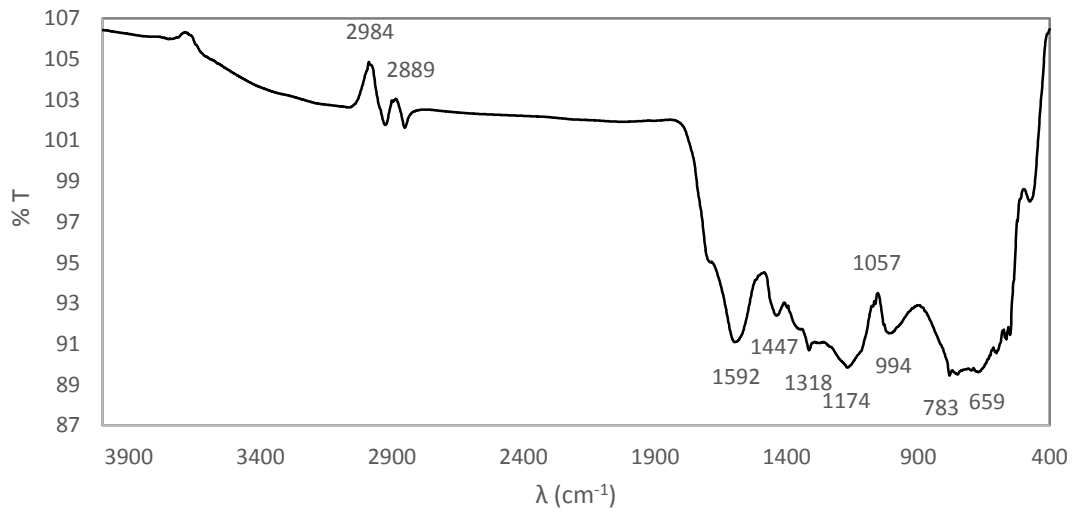
Şekil 4.9. CKA için FT-IR spektrumu



Şekil 4.10. FKA için FT-IR spektrumu



Şekil 4.11. KKA için FT-IR spektrumu



Şekil 4.12. ÖKA için FT-IR spektrumu

Şekil 4.9-4.12’de sırasıyla verilen CKA, FKA, KKA ve ÖKA için FT-IR spektrumları incelendiğinde bütün adsorbentler için aynı bölgelerde benzer piklerin elde edildiği ve benzer karakterde oldukları dolayısıyla hemen hemen aynı fonksiyonel grupları içerdikleri söylenebilir. Buna göre, 2800-3000 cm^{-1} aralığında gözlenen pik metil ve metilen gruplarındaki C-H gerilme titreşimlerine, 1510-1590 cm^{-1} de gözlenen pik aromatik C=C bağlarına, 1070-1170 cm^{-1} arasındaki pik birikmiş C-C-C bağlarına, 752

ile 814 cm^{-1} arasında görülen pik ise C-H gerilmelerine atfedilebilir (Asadullah *et al.* 2010; Anirudhan and Sreekumari 2011; Abbas *et al.* 2014).

4.7. Adsorpsiyon Çalışmaları

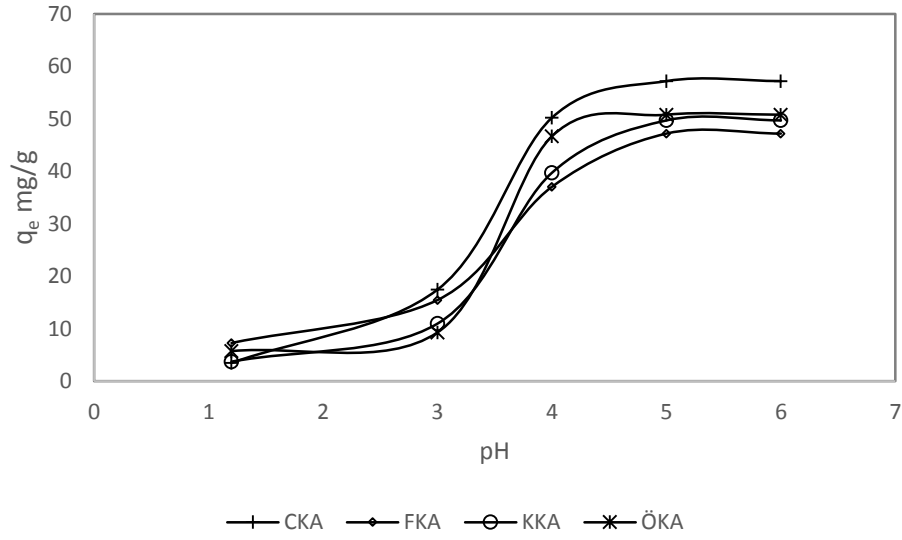
Adsorpsiyon çalışmaları CKA, KKA, FKA ve ÖKA ile Pb^{+2} , Cu^{+2} , Mn^{+2} ve Ni^{+2} i adsorplama potansiyelleri pH'ya, sıcaklığa, adsorbent dozuna bağlı olarak laboratuvar ortamında daha önceden bahsedildiği üzere kesikli sistemde gerçekleştirilmiştir. Bu incelemeler sonucuna göre adsorplama yeteneği en iyi olan adsorbent ile konsantrasyon, termodinamik, izoterm ve kinetik çalışmaları yapılmıştır. Ön demeneler sonucu en iyi karıştırma hızı 200 rpm de elde edildiğinden denemeler yalnızca bu karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir.

4.7.1. Kurşun adsorpsiyonu

Kurşun adsorpsiyonu için denemelerde kullanılacak olan çözeltiler, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ dan hesaplanan miktarda tartılarak hazırlanmış olan Pb^{+2} stok çözeltisinden gerekli seyreltmeler yapılarak elde edilmiştir.

4.7.1.a. Kurşun adsorpsiyonuna pH'nın etkisi

pH adsorpsiyonu etkileyen en önemli parametrelerden biridir. Çözeltide adsorbat cinsine ve adsorbentin karakterine bağlı olarak maksimum adsorpsiyonun gerçekleştiği pH değeri değişebilir. Özellikle metallerin sıvı ortamdan adsorpsiyonunda çözeltinin pH değerindeki değişiklik, ortamdaki metal iyonlarında hidroliz, çökme, redoks reaksiyonları ve kompleks bileşikler oluşturma gibi etkilere sebep olabilmektedir (Şahin-Özli 2010).

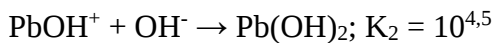


Şekil 4.13. Pb²⁺ adsorpsiyonuna pH'nın etkisi (sıcaklık 37°C, adsorbent miktarı 0,4 g/l, adsorbat konsantrasyonu 50 mg/l)

pH denemeleri için 37°C sıcaklık 50 mg/l adsorbat konsantrasyonu ve 0,4 g/l adsorbent miktarı kullanılmıştır. Yapılan çalışmalardan görüldüğü üzere çalışılan aralıkta en iyi giderim pH 5'ten sonra gerçekleşmiş, pH 6'dan sonra ise kurşunun çöktüğü gözlenmiştir.

1,2 ile 3, 4, 5 ve 6 pH da gerçekleştirilen çalışmalar sonucunda denemelerde kullanılan her bir adsorbentin kapasitesinin pH artarken arttığı görülmektedir. CKA ile 1,2 pH'da adsorbent kapasitesi 3,05 mg/g iken 5 pH'da 57,19 mg/g'a yükselmiştir. FKA ile 1,2 pH'da kapasite 7,29 mg/g iken 5 pH'da 47,19 mg/g'a, KKA ile 3,74 mg/g dan 49,7 mg/g'a arttığı gözlenmiştir. ÖKA ile bu değerler sırasıyla 5,75 mg/g dan 50,78 mg/g a yükselmiştir.

pH ayarlamasında pH'yı yükseltmek amacıyla NaOH çözeltisi kullanılmaktadır. Kurşun pH 6 dan sonra aşağıdaki reaksiyon gereğince Pb(OH)₂ olarak çöker.

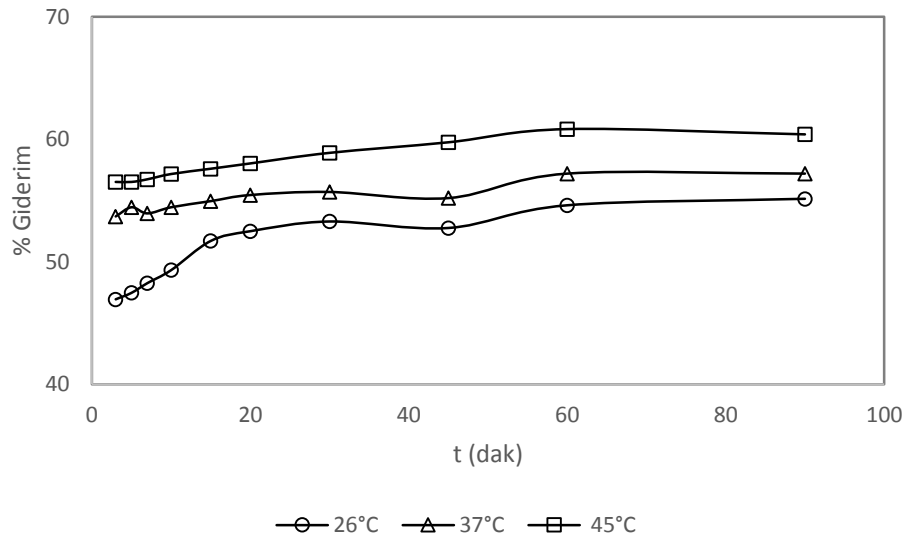


Bu sebeple kurşun giderim çalışmaları pH 5'te gerçekleştirilmiştir.

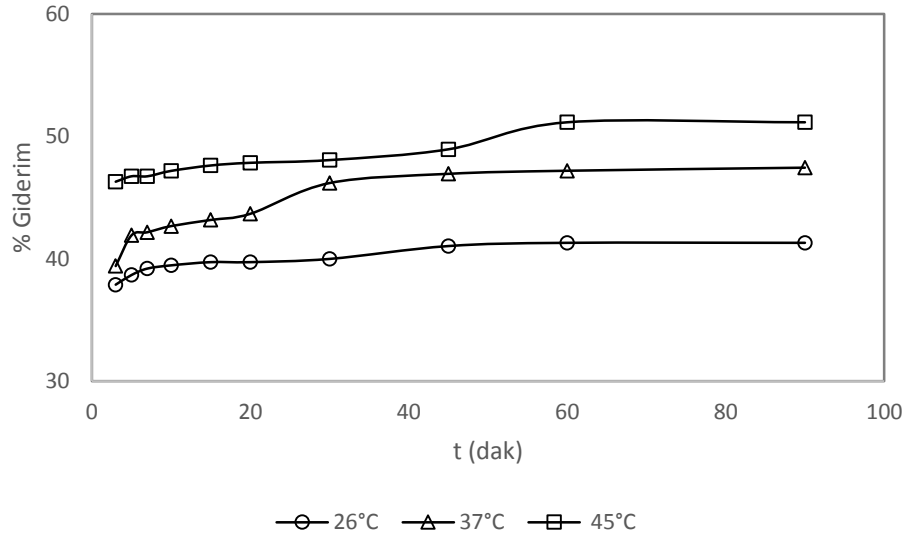
4.7.1.b. Kurşun adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi

Sıcaklık birçok prosesi etkileyen çok önemli bir faktördür. Adsorpsiyon prosesinin gerçekleştiği sıcaklık, hem adsorpsiyon hızını, hem de adsorpsiyon miktarını etkiler. Adsorpsiyon hızı endotermik proseslerde sıcaklıkla artar.

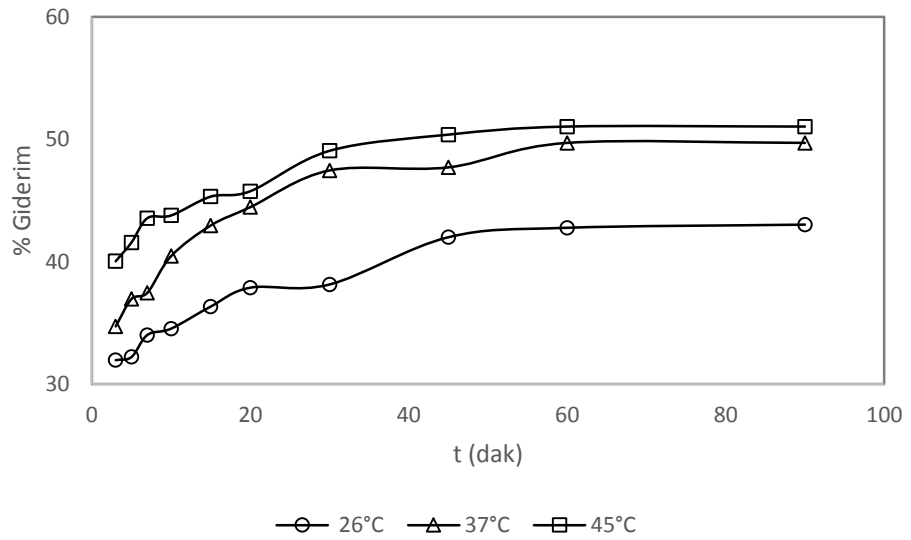
Sıcaklığın etkisini belirleyebilmek için 26-37-45°C sıcaklıklarda çalışılmıştır. Bu amaçla denemelerde 0,4 g/l adsorbent dozu pH 5 ve 50 mg/l adsorbat konsantrasyonu sabit tutulmuştur. Beninati *et al.* (2008)'de yapmış olduğu parasetamol'un ticari aktif karbon ile in vivo ve in vitro giderim çalışmasında 26°C'yi in vivo ortamı daha iyi temsil etmek amacıyla kullanmıştır. Bunun dışında 37°C hemen hemen bütün in vitro çalışmalarda vücut sıcaklığına eşdeğer sıcaklık olduğu için tartışmasız kullanılan tek sıcaklıktır. Denemelerde 45°C sıcaklık seçilmesinin nedeni ise bu sıcaklığın üzerindeki değerlerde hücre yapısının bozulmaya başlamasındandır (Çimen vd 2005).



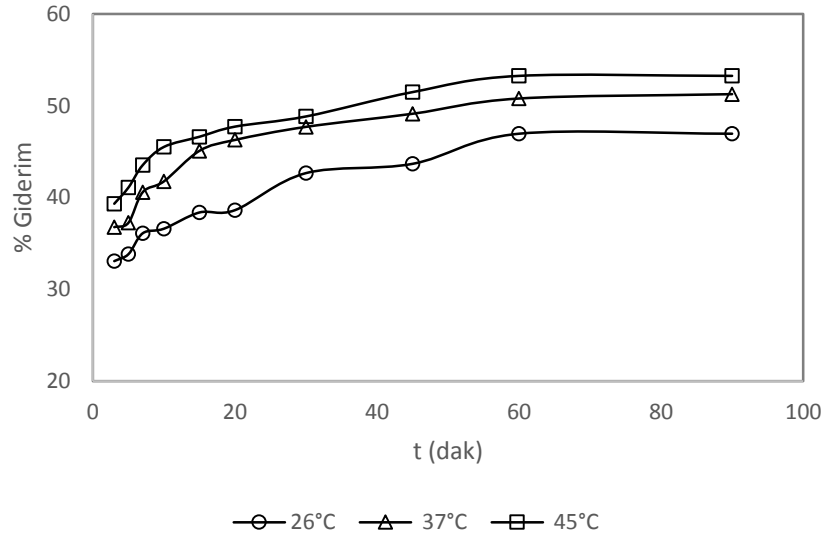
Şekil 4.14. Pb^{+2} adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi (pH 5, adsorbat konsantrasyonu 50 mg/l, adsorbent türü ve miktarı CKA-0,4 g/l)



Şekil 4.15. Pb^{+2} adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi (pH 5, adsorbat konsantrasyonu 50 mg/l, adsorbent türü ve miktarı FKA-0,4 g/l)



Şekil 4.16. Pb^{+2} adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi (pH 5, adsorbat konsantrasyonu 50 mg/l, adsorbent türü ve miktarı KKA-0,4 g/l)

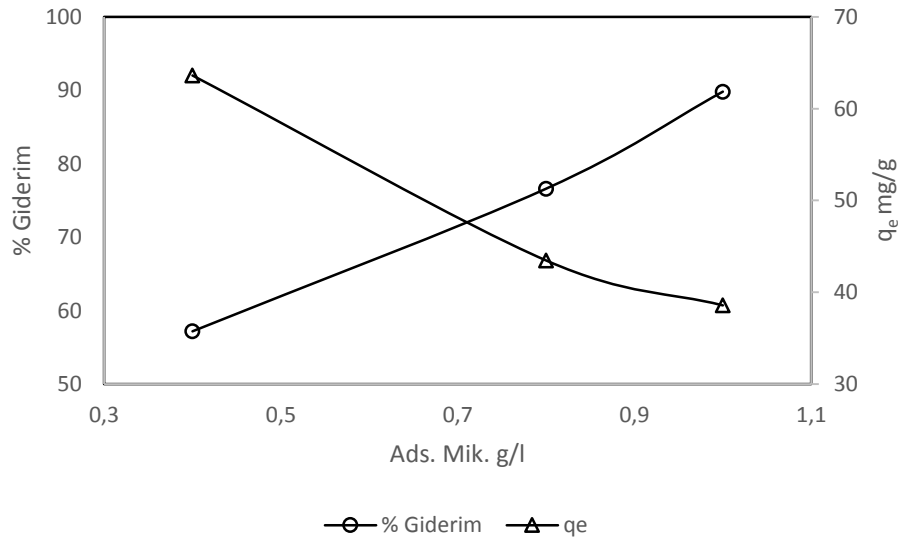


Şekil 4.17. Pb^{+2} adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi (pH 5, adsorbat konsantrasyonu 50 mg/l, adsorbent türü ve miktarı ÖKA-0,4 g/l)

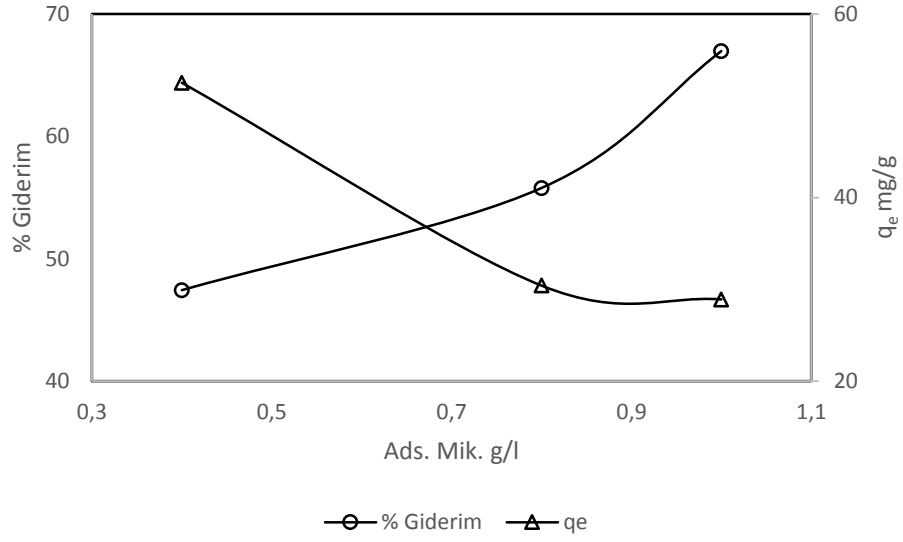
Şekil 4.13-4.17’de sırasıyla kurşunun CKA, FKA, KKA, ÖKA ile adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi görülmektedir. Buna göre kullanılan 4 adsorbent için de sıcaklık arttıkça adsorpsiyon giderimi artmıştır. Sıcaklığın 26°C den 45°C’ye çıkmasıyla giderim CKA ile %55,14’ten %60,82’ye, FKA ile %41,30’dan %51,15’e, KKA ile %43,03’ten %51,03’e, ÖKA ile %46,95’ten %53,25’e yükselmiştir. Sıcaklığın artışı ile adsorbat molekülünün çözünürlüğü artar ve çözelti viskozitesi azalır. Çözeltide çözünen iyonların hızları ve dolayısıyla adsorbent yüzeyinde çarpışma olasılıkları artar. Bunların sonucunda metal iyonları sınır tabakayı geçerek, tanecik içi difüzyon ile adsorbent gözeneklerine hareket eder (Gündoğdu 2010; Kalavathy and Miranda 2010). Bu durum sıcaklığın artışı ile giderimin artmasına ve adsorpsiyon olayının endotermik olarak gerçekleşmesine sebep olmaktadır. Adsorpsiyon işlemi normalde ekzotermik bir işlemdir ancak sıcaklık artarken giderimin artması adsorpsiyonun endotermik olarak gerçekleştiği anlamına gelir (Sirivasta *et al.* 2006; Li *et al.* 2008).

4.7.1.c. Kurşun adsorpsiyonuna adsorbent miktarının etkisi

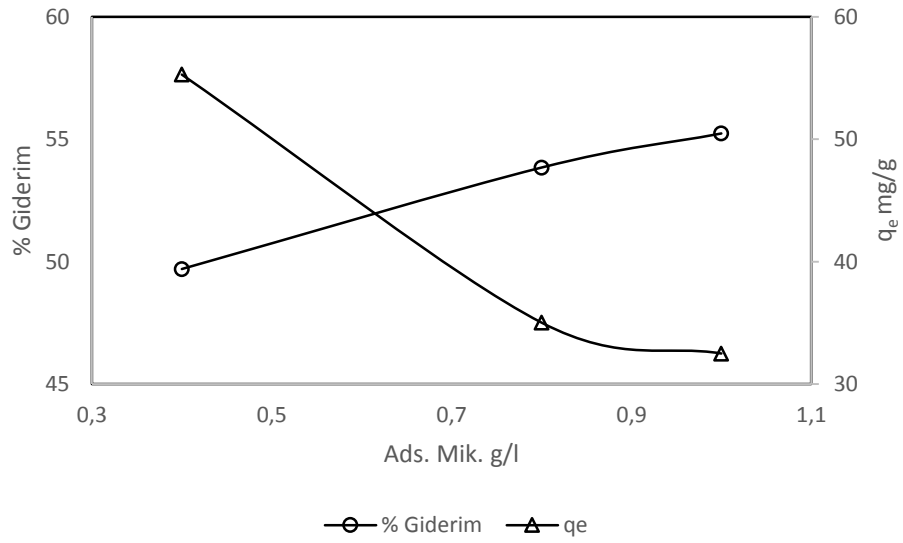
Adsorbent miktarının etkisinin incelenmesinde 0,4, 0,8 ve 1 g/l adsorbent dozu parametre olarak seçilmiştir. Denemelerde sıcaklık 37°C, başlangıç konsantrasyonu 50 mg/l ve ortam pH'sı 5 olarak sabit tutulmuştur.



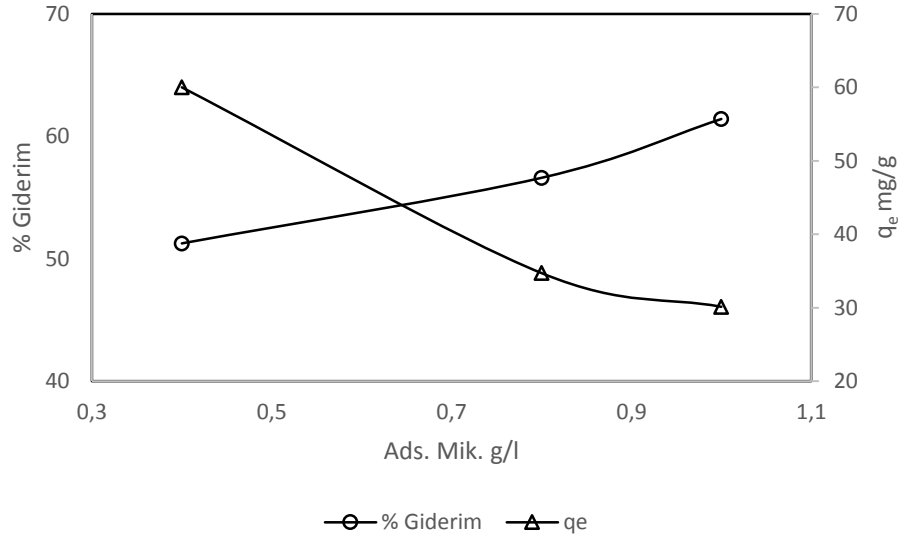
Şekil 4.18. Pb^{+2} adsorpsiyonuna adsorbent miktarının etkisi (pH 5, adsorbat konsantrasyonu 50 mg/l, adsorbent türü CKA, sıcaklık 37°C, t= 90 dakika)



Şekil 4.19. Pb^{+2} adsorpsiyonuna adsorbent miktarının etkisi (pH 5, adsorbat konsantrasyonu 50 mg/l, adsorbent türü FKA, sıcaklık 37°C, t= 90 dakika)



Şekil 4.20. Pb^{+2} adsorpsiyonuna adsorbent miktarının etkisi (pH 5, adsorbat konsantrasyonu 50 mg/l, adsorbent türü KKA, sıcaklık 37°C, t= 90 dakika)



Şekil 4.21. Pb^{+2} adsorpsiyonuna adsorbent miktarının etkisi (pH 5, adsorbat konsantrasyonu 50 mg/l, adsorbent türü ÖKA, sıcaklık 37°C, t= 90 dakika)

Şekil 4.18-4.21’de sırasıyla CKA, FKA, KKA ve ÖKA ile Kurşun giderimine adsorbent miktarının etkisi gösterilmiştir. Bütün şekillerden görüleceği üzere adsorbent dozunun artması ile Pb^{+2} giderim verimi artmıştır. Ancak giderim artarken q_e azalmaktadır. 0,4 g/l ve 1 g/l adsorbent miktarlarında % giderim değerleri sırasıyla CKA için %57,19’dan %89,81 artarken q_e değerleri sırasıyla 63,61 mg/g dan 38.58 mg/g’a azalmıştır. Bu değerler FKA için aynı sırada %47,44’ten %66,96’ya artarken 52,5 mg/g dan 28.9 mg/g’a azalmış, KKA için %49,70’ten %55,23’e artarken 55.3 mg/g dan 32 mg/g a azalmış ve ÖKA için ise %51,26’dan %61,41’e artarken 60 mg/g dan 30,1 mg/g a azalmıştır.

Giderim veriminin adsorbent miktarındaki artış ile yükselmesi, çözelti içinde adsorbent yüzey alanının ve bununla ilişkili olarak ta aktif sitelerin artması ile açıklanabilir. Öyleki yüzey alanı arttıkça metal iyonları adsorbentin dış yüzeyindeki en yakın aktif sitelere kolayca yapışarak giderim veriminin artmasına ve çözelti içinde metal iyonu konsantrasyonunun azalmasına neden olmaktadır. Adsorpsiyon işlemi metal iyonlarının film tabakasına difüzyonu, adsorbentin dış yüzeyine difüzyonu ve oradan da tanecik içine difüzyonu olacak şekilde sırayla ilerlemektedir. Tanecik içi difüzyon çözeltideki metal iyonu konsantrasyonunun itici gücüne bağlı olarak gelişir. Adsorbent miktarı

artırılınca çözeltideki metal iyonu konsantrasyonu düşeceğinden tanecik içi difüzyonun gerçekleşmesi güçleşir. Bu nedenle adsorbentin iç bölgelerindeki aktif siteler boş kalır. Bu durum q_e 'nin adsorbent miktarının artışı ile azalmasını açıklamaktadır (Sharma and Forster 1993; Shukla *et al.* 2002; Calvete *et al.* 2009; Rao *et al.* 2009; Gündoğdu 2010).

4.7.2. Bakır Adsorpsiyonu

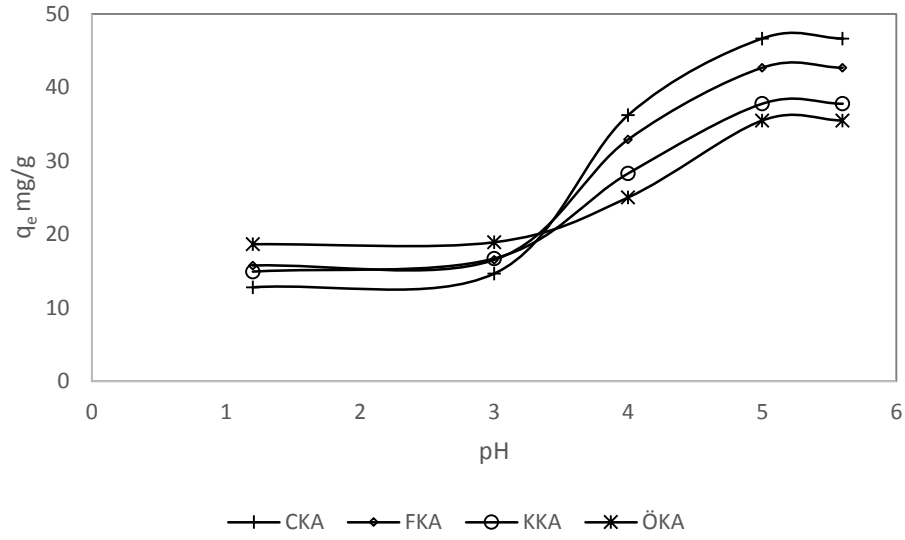
Bakır adsorpsiyonu için denemelerde kullanılacak olan çözeltiler, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ dan hesaplanan miktarda tartılarak hazırlanmış olan Cu^{+2} stok çözeltisinden gerekli seyreltmeler yapılarak elde edilmiştir.

4.7.2.a. Bakır adsorpsiyonuna pH'nın etkisi

Bakır adsorpsiyonuna pH'nın etkisini incelemek amacıyla 1,2-5,6 pH aralığında ve 0,2 g/l adsorbent dozu, 25 mg/l adsorbat konsantrasyonu ve 37°C sıcaklıkta denemeler gerçekleştirilmiştir. Bu çalışma gerçekleştirilirken çözeltinin kendi pH'sı 5,60 olarak tespit edilmiştir. Ayrıca Şekil 4.22 incelendiğinde en yüksek adsorbent kapasitesi yine pH 5,60'ta elde edilmiştir. Bu nedenle bundan sonraki giderim çalışmaları kendi pH'sı ile gerçekleştirilmiştir.

pH değerinin düşük olması ağır metaller ile H^+ iyonlarının karbon yüzeyine yapışabilmek için rekabet etmelerine neden olur. Genelde böyle durumlarda rekabeti H^+ iyonları kazanır. pH değeri arttıkça ortamda H^+ iyonları azalacağı için metallerin karbon yüzeylerine adsorpsiyon şansı artmıştır (Baştuğ 2008).

Asidik çözeltilerde adsorbent yüzeyleri pozitif yükle yüklenir. Metalin yüzeyi de pozitif yüklü olduğu için metal ve adsorbent arasında elektrostatik bir çekimin olması ihtimal dahilinde değildir. Bu sebeple çok düşük pH'larda adsorpsiyon giderimi azalmaktadır (Erenturk and Malkoç 2007).

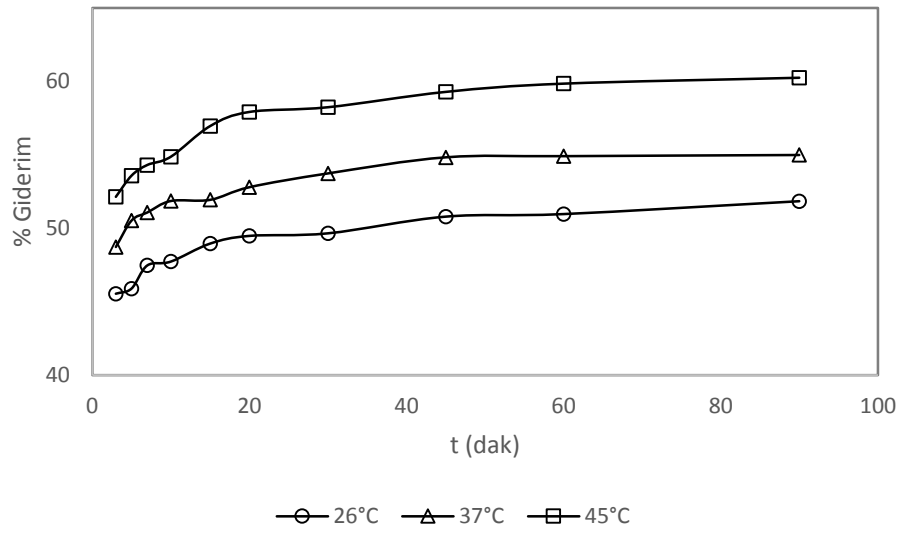


Şekil 4.22. Cu^{+2} adsorpsiyonuna pH'nın etkisi (sıcaklık 37°C , adsorbent miktarı 0,2 g/l, adsorbat konsantrasyonu 25 mg/l)

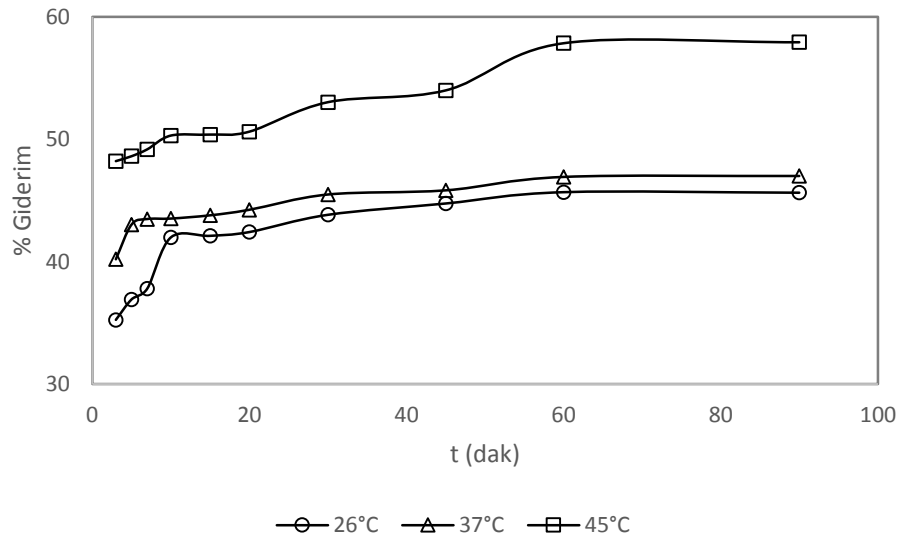
1,2 ile 3, 4, 5 ve 5,6 pH da gerçekleştirilen çalışmalar sonucunda denemelerde kullanılan her bir adsorbentin kapasitesinin pH artarken arttığı görülmektedir. CKA ile yapılan çalışmalar sonucunda 1,2 pH'da adsorbent kapasitesi 12,79 mg/g bulunurken 5,6 pH'da 46,65 mg/g'a yükseldiği bulunmuştur. FKA ile 1,2 pH'da kapasite 15,76 mg/g iken 5,6 pH'da 42,67 mg/g'a, KKA ile 14,92 mg/g dan 37,77 mg/g'a, ÖKA ile 18,65 mg/g dan 35,49 mg/g a yükselmiştir.

4.7.2.b. Bakır adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi

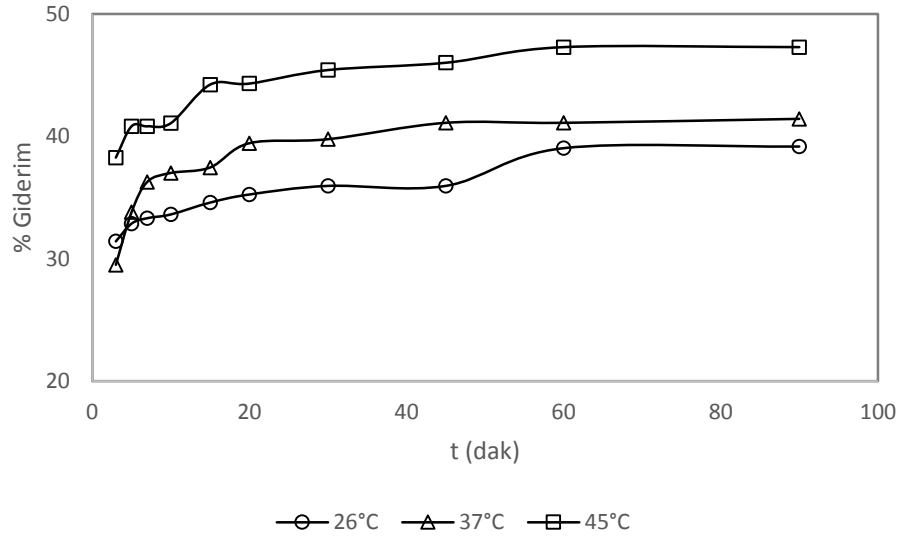
Kurşunda olduğu gibi bakırda da sıcaklığın etkisini belirleyebilmek için $26-37-45^\circ\text{C}$ sıcaklıklar tercih edilmiştir. Denemelerde 0,4 g/l adsorbent miktarları, 5,6 pH ve 25 mg/l başlangıç metal konsantrasyonu sabit tutulmuştur.



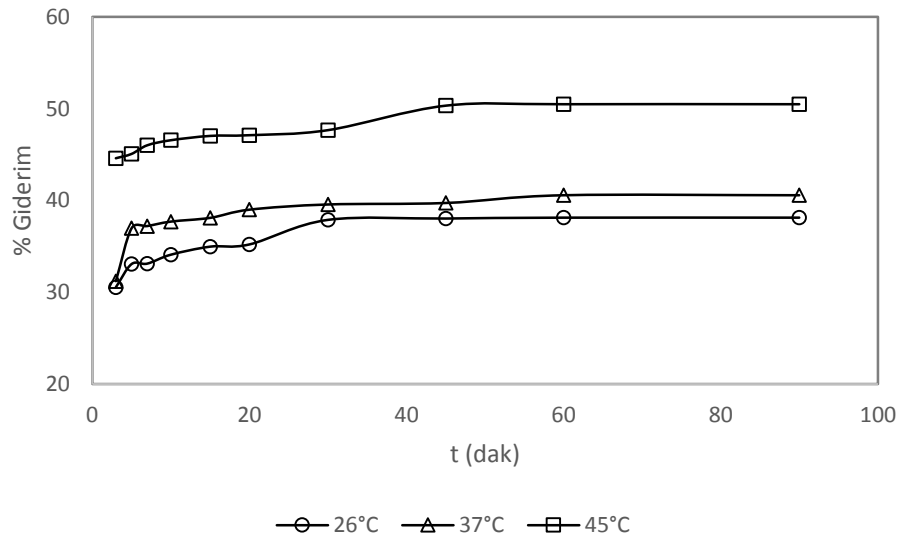
Şekil 4.23. Cu^{+2} adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi (pH 5,6, adsorbat konsantrasyonu 25 mg/l, adsorbent türü ve miktarı CKA-0,4 g/l)



Şekil 4.24. Cu^{+2} adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi (pH 5,6, adsorbat konsantrasyonu 25 mg/l, adsorbent türü ve miktarı FKA-0,4 g/l)



Şekil 4.25. Cu^{+2} adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi (pH 5,6, adsorbat konsantrasyonu 25 mg/l, adsorbent türü ve miktarı KKA-0,4 g/l)



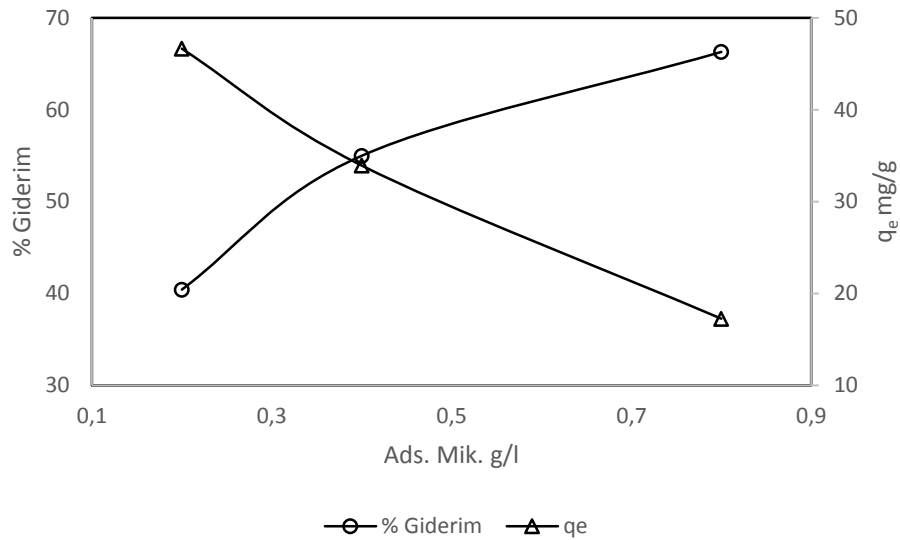
Şekil 4.26. Cu^{+2} adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi (pH 5,6, adsorbat konsantrasyonu 25 mg/l, adsorbent türü ve miktarı ÖKA-0,4 g/l)

Şekil 4.23-4.26'da sırasıyla bakırın CKA, FKA, KKA, ÖKA ile adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi görülmektedir. Buna göre kullanılan 4 adsorbent için sıcaklık 26°C'den 45°C'ye artarken %giderim bu iki sıcaklık için sırasıyla CKA ile %51,84'ten %60,24'e, FKA ile %45,63'ten %57,92'ye, KKA ile %39,16'dan %47,29'a, ÖKA ile %38,13'ten %50,48'e gerçekleşmiştir.

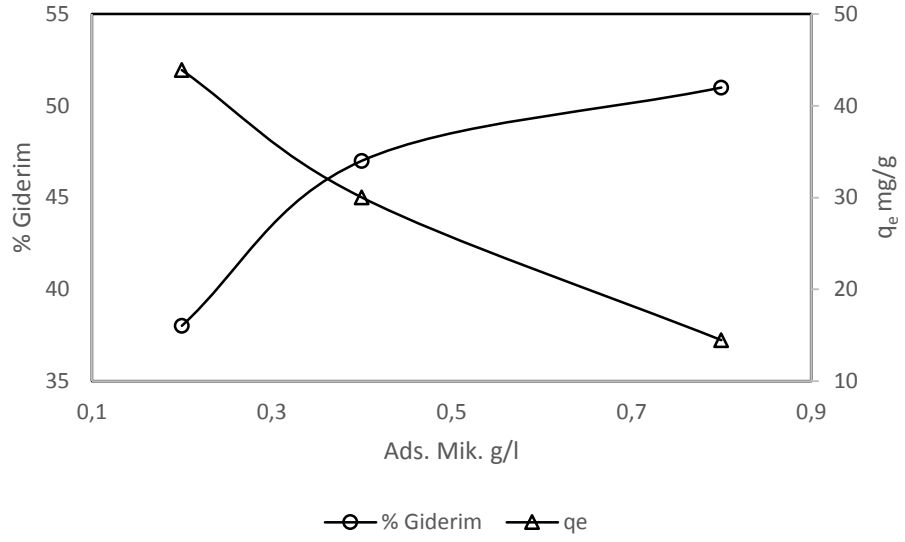
Sıcaklığın artışı ile çözeltideki metal iyonlarının hızları ve çözünürlüğünün artması adsorbent yüzeyine çarpışma olasılıklarını artırır. Aynı zamanda sıcaklığın artışı ile katı ve sıvı arasındaki sınır tabaka incelir. Böylece adsorbent yüzeyine ve daha sonra da gözeneklerine adsorbatın hareketi kolaylaşır (Kalavathy and Miranda 2010). Bu durum sıcaklığın artışı ile giderimin artmasına sebep olur.

4.7.2.c. Bakır adsorpsiyonuna adsorbent miktarının etkisi

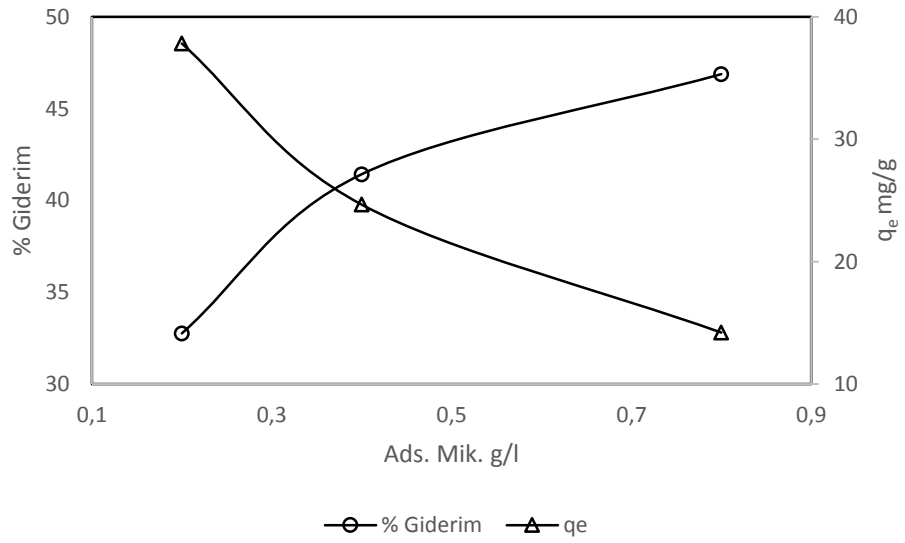
Bakır için adsorbent miktarının etkisinin incelenmesinde 0,2, 0,4 ve 0,8 g/l adsorbent dozu parametre olarak belirlenmiştir. Sıcaklık 37°C’de pH 5,6’da ve başlangıç konsantrasyonu 25 mg/l’de sabit tutulmuştur.



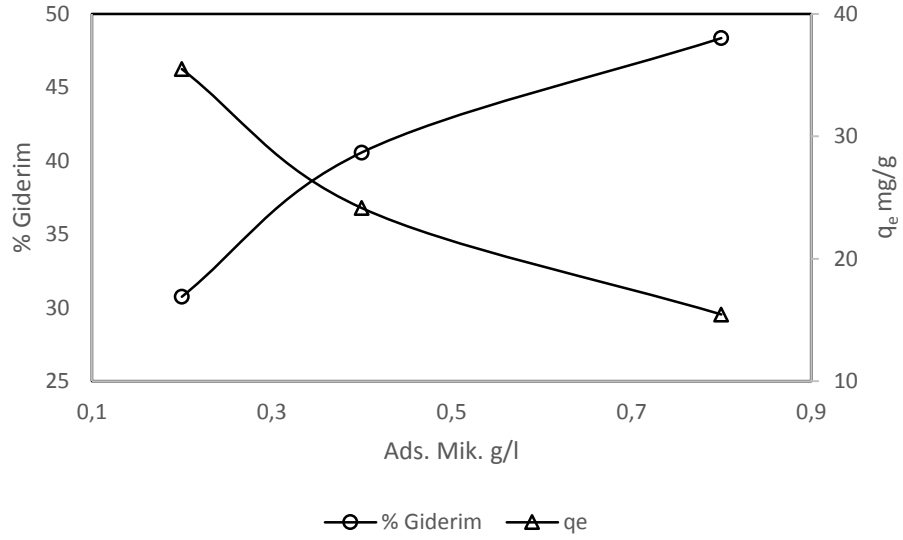
Şekil 4.27. Cu^{+2} adsorpsiyonuna adsorbent miktarının etkisi (pH 5,6, adsorbat konsantrasyonu 25 mg/l, adsorbent türü CKA, sıcaklık 37°C, t= 90 dakika)



Şekil 4.28. Cu^{+2} adsorpsiyonuna adsorbent miktarının etkisi (pH 5,6, adsorbat konsantrasyonu 25 mg/l, adsorbent türü FKA, sıcaklık 37°C , t= 90 dakika)



Şekil 4.29. Cu^{+2} adsorpsiyonuna adsorbent miktarının etkisi (pH 5,6, adsorbat konsantrasyonu 25 mg/l, adsorbent türü KKA, sıcaklık 37°C , t= 90 dakika)



Şekil 4.30. Cu^{+2} adsorpsiyonuna adsorbent miktarının etkisi (pH 5,6, adsorbat konsantrasyonu 25 mg/l, adsorbent türü ÖKA, sıcaklık 37°C , $t=90$ dakika)

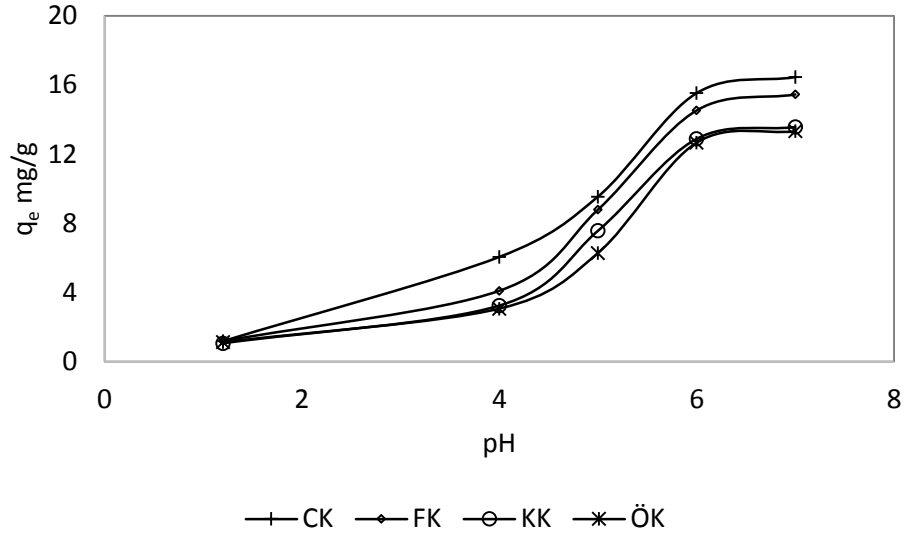
Şekil 4.27-4.30'da sırasıyla CKA, FKA, KKA ve ÖKA ile bakır giderimine adsorbent miktarının etkisi gösterilmiştir. Bütün şekillerden görüleceği üzere adsorbent dozunun artması ile Bakır giderimi artmıştır. Ancak giderim artarken q_e azalmaktadır. 0,2 g/l ve 0,8 g/l adsorbent miktarlarında %giderim değerleri sırasıyla CKA için %40,42'den %66,29'a artarken q_e değerleri 46,65 mg/g'dan 17,25 mg/g'a azalmıştır. Bu değerler FKA için aynı sırada %38,02'den %50,99'a artarken 43,88 mg/g'dan 14,48 mg/g'a azalmış, KKA için %32,76'dan %46,88'e artarken 37,81 mg/g'dan 14,21 mg/g'a azalmış ve ÖKA için ise %30,75'den %48,35'e artarken 35,49 mg/g'dan 15,46 mg/g'a azalmıştır. Giderimi veriminin artması; çözelti içinde adsorbent miktarının artışı ile aktif sitelerin artmasına ve bakır iyonlarının hızla dış yüzeydeki aktif sitelere bağlanması ile açıklanırken, adsorbent kapasitesinin azalması çözelti içinde bakır iyonu konsantrasyonunun azalması ile itici gücün azalarak adsorbentin gözeneklerine difüzyonun azalmasına bağlanmaktadır (Gündoğdu 2010; Kalavathy and Miranda 2010; Kiruba *et al.* 2014).

4.7.3. Mangan Adsorpsiyonu

Mangan adsorpsiyonu için denemelerde kullanılacak olan çözeltiler, $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ dan hesaplanan miktarda tartılarak hazırlanmış olan Mn^{+2} stok çözeltisinden gerekli seyreltmeler yapılarak elde edilmiştir.

4.7.3.a. Mangan Adsorpsiyonuna pH'nın etkisi

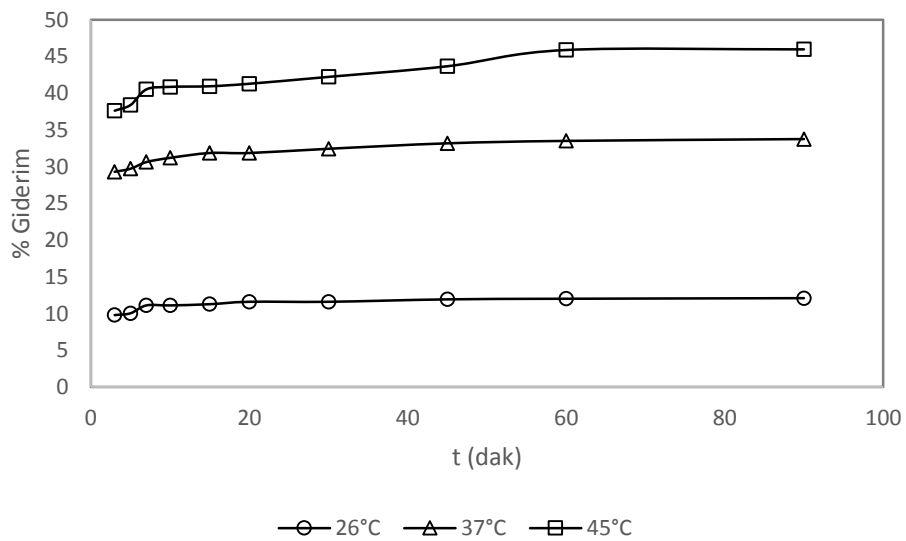
Mangan adsorpsiyonuna pH'nın etkisini incelemek amacıyla 1,2-7 pH aralığında ve 0,4 g/l adsorbent dozu, 20 mg/l adsorbat konsantrasyonu ve 37°C sıcaklıkta denemeler gerçekleştirilmiştir. Mn^{+2} çözeltisinin kendi pH'sı pH metre cihazı ile $7 \pm 0,15$ olarak tespit edilmiştir ve en iyi adsorbent kapasitesi Şekil 4.31 den görüldüğü üzere 7 pH da elde edilmiştir. 1,2 ile 4, 5 ve 6 ve 7 pH da gerçekleştirilen çalışmalar sonucunda denemelerde kullanılan her bir adsorbentin kapasitesinin pH artarken arttığı görülmektedir. CKA ile yapılan çalışmalar sonucunda pH 1,2'de adsorbent kapasitesi 1,18 mg/g bulunurken pH 7'de 16,45 mg/g'a yükseldiği bulunmuştur. FKA ile 1,2 pH'da kapasite 1,18 mg/g iken 7 pH'da 15,45 mg/g'a, KKA ile 1,06 mg/g dan 13,56 mg/g'a, ÖKA ile 1,12 mg/g dan 13,32 mg/g a yükselmiştir. Mn^{+2} adsorpsiyon çalışmaları, hem bağırsak pH'sına yakın olması hem de adsorpsiyon miktarının fazla olması nedeniyle kendi pH'sında yapılmıştır.



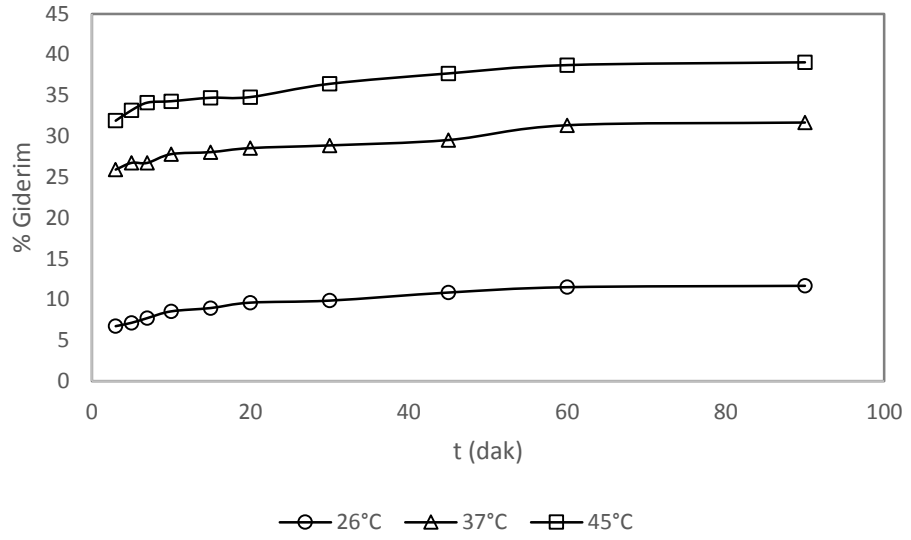
Şekil 4.31. Mn²⁺ adsorpsiyonuna pH'nın etkisi (sıcaklık 37°C, adsorbent miktarı 0,4 g/l, adsorbat konsantrasyonu 20 mg/l)

4.7.3.b. Mangan adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi

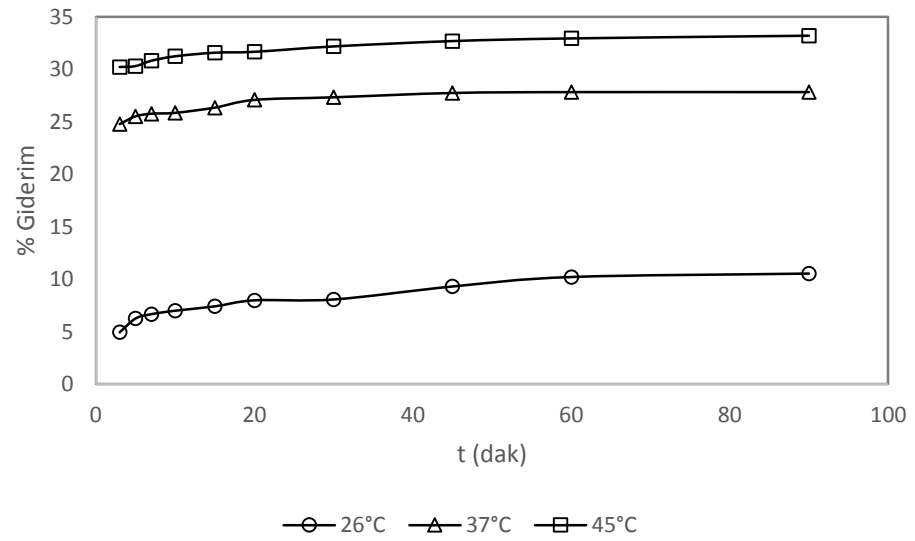
Mangan adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisini incelemek için 26-37-45°C sıcaklıklar tercih edilmiştir. Denemelerde adsorbent miktarı 0,4 g/l, metal konsantrasyonu 20 mg/l ve pH 7 de sabit tutulmuştur.



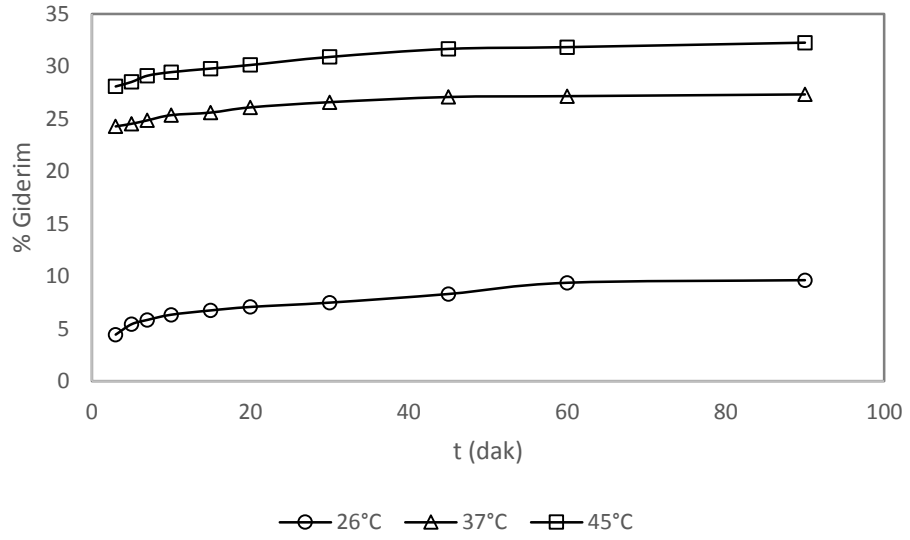
Şekil 4.32. Mn²⁺ adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi (pH 7, adsorbat konsantrasyonu 20 mg/l, adsorbent türü ve miktarı CKA-0,4 g/l)



Şekil 4.33. Mn^{+2} adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi (pH 7, adsorbat konsantrasyonu 20 mg/l, adsorbent türü ve miktarı FKA-0,4 g/l)



Şekil 4.34. Mn^{+2} adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi (pH 7, adsorbat konsantrasyonu 20 mg/l, adsorbent türü ve miktarı KKA-0,4 g/l)

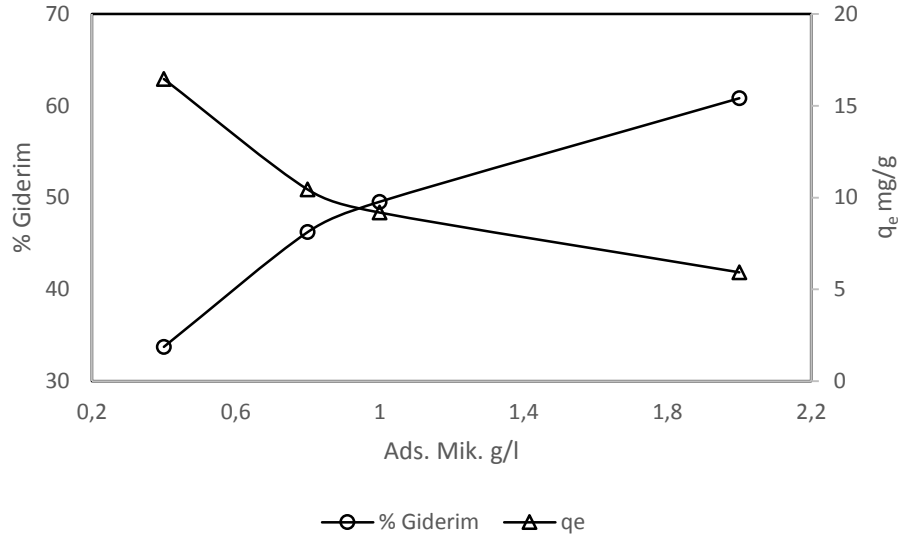


Şekil 4.35. Mn^{+2} adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi (pH 7, adsorbat konsantrasyonu 20 mg/l, adsorbent türü ve miktarı ÖKA-0,4 g/l)

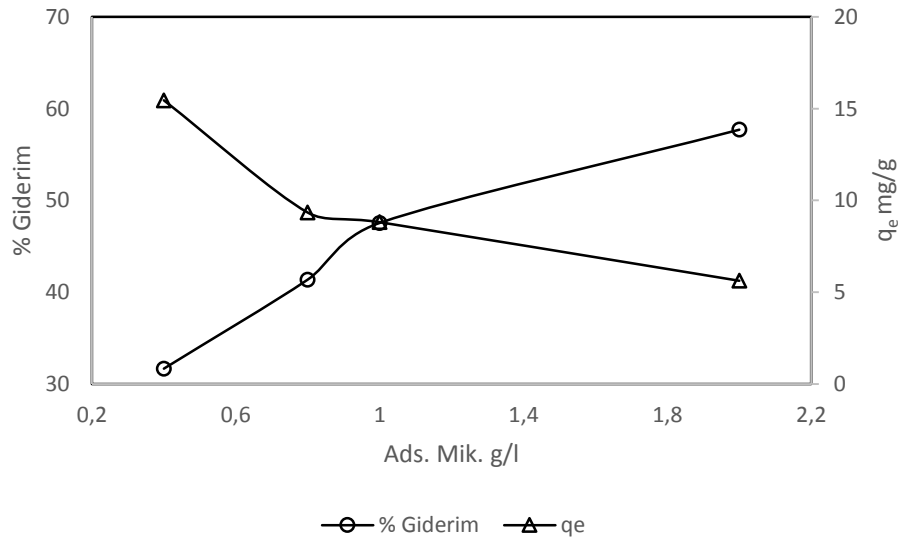
Mn^{+2} ile yapılan sıcaklık denemeleri prosesin Cu^{+2} ve Pb^{+2} da olduğu gibi endotermik olarak gerçekleştiğini göstermektedir. Buna göre kullanılan 4 adsorbent için sıcaklık 26°C'den 45°C'ye artarken % giderim bu iki sıcaklık için sırasıyla CKA ile %12,10'dan %45,96'ya, FKA ile %11,69'dan %39,06'ya, KKA ile %10,54'ten %33,19'a, ÖKA ile %9,63'ten %32,26'ya yükselmiştir.

4.7.3.c. Mangan adsorpsiyonuna adsorbent miktarının etkisi

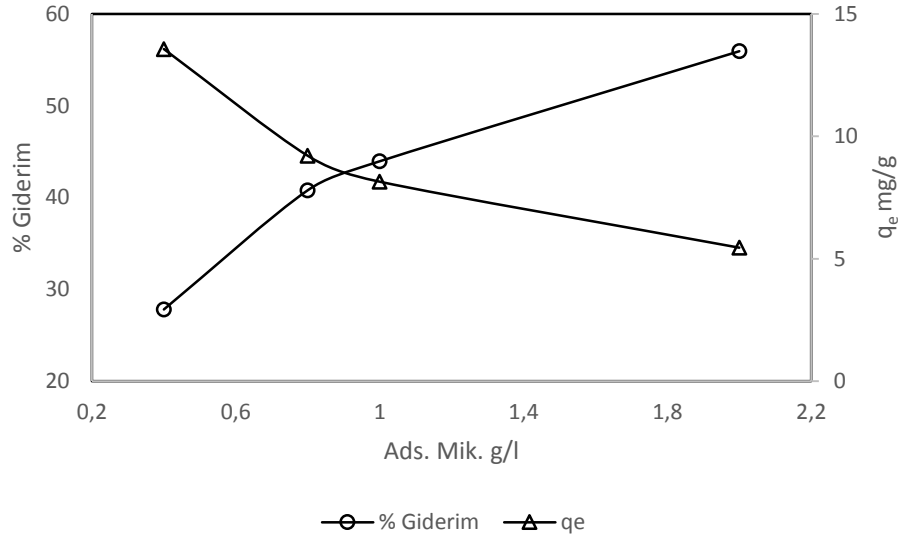
Mangan için adsorbent miktarının etkisinin incelenmesinde 0,4, 0,8, 1 ve 2 g/l adsorbent dozu parametre olarak belirlenmiştir. Sıcaklık 37°C, pH 7 ve başlangıç konsantrasyonu 20 mg/l'de sabit tutulmuştur.



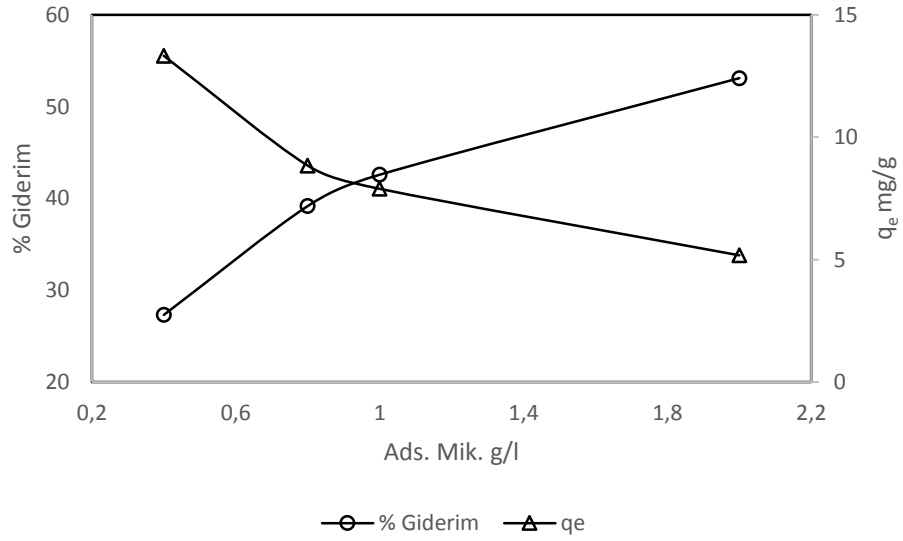
Şekil 4.36. Mn^{+2} adsorpsiyonuna adsorbent miktarının etkisi (pH 7, adsorbat konsantrasyonu 20 mg/l, adsorbent türü CKA, sıcaklık 37°C, t= 90 dakika)



Şekil 4.37. Mn^{+2} adsorpsiyonuna adsorbent miktarının etkisi (pH 7, adsorbat konsantrasyonu 20 mg/l, adsorbent türü FKA, sıcaklık 37°C, t= 90 dakika)



Şekil 4.38. Mn²⁺ adsorpsiyonuna adsorbent miktarının etkisi (pH 7, adsorbat konsantrasyonu 20 mg/l, adsorbent türü KKA, sıcaklık 37°C, t= 90 dakika)



Şekil 4.39. Mn²⁺ adsorpsiyonuna adsorbent miktarının etkisi (pH 7, adsorbat konsantrasyonu 20 mg/l, adsorbent türü ÖKA, sıcaklık 37°C, t= 90 dakika)

Mangan adsorpsiyonuna adsorbentlerin etkisi incelenirken 1 g/l adsorbent miktarı kullanıldığında giderim %45-49 arasında kalmıştır. Bu nedenle adsorbent dozu 2 g/l'ye çıkarılarak denemeler gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.36-4.39 da sırasıyla CKA, FKA, KKA ve ÖKA ile mangan giderimine adsorbent miktarının etkisi gösterilmiştir. Şekillerden görüleceği üzere adsorbent dozunun artması ile mangan giderimi verimi

artarken dengede adsorbent kapasiteleri azalmıştır. 0,4 g/l ve 2 g/l adsorbent miktarlarında % giderim ve qe değerleri sırasıyla CKA için %33,75'ten %60,81'e artarken qe değerleri 16,45 mg/g'dan 5,93 mg/g'a azalmıştır. Bu değerler FKA için aynı sırada %31,69'dan %57,70'e artarken 15,45 mg/g'dan 5,63 mg/g'a azalmış, KKA için %27,82'den %55,93'e artarken 13,56 mg/g'dan 4,45 mg/g'a azalmış ve ÖKA için ise %27,33'ten %53,10'a artarken 13,32 mg/g'dan 5,18 mg/g'a azalmıştır.

4.7.4. Nikel Adsorpsiyonu

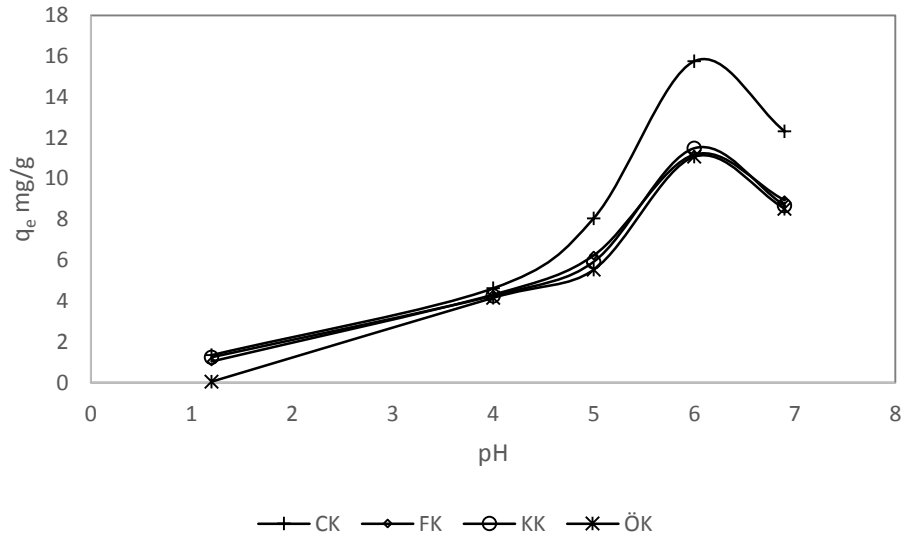
Nikel adsorpsiyonu için denemelerde kullanılacak olan çözeltiler, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 'tan hesaplanan miktarda tartılarak hazırlanmış olan Ni^{+2} stok çözeltisinden gerekli seyreltmeler yapılarak elde edilmiştir.

4.7.4.a. Nikel adsorpsiyonuna pH'nın etkisi

Nikel adsorpsiyonuna pH'nın etkisini incelemek amacıyla 1,2-7 pH aralığında ve 0,4 g/l adsorbent dozu, 20 mg/l adsorbat konsantrasyonu ve 37°C sıcaklıkta denemeler gerçekleştirilmiştir. En iyi adsorbent kapasitesi Şekil 4.40 dan görüldüğü üzere pH 6'da elde edilmiştir. Düşük pH değerlerinde adsorbent yüzeyi daha pozitif yüklü olur ve pozitif değerlikli Ni^{+2} 'nin adsorbent yüzeyi ile arasındaki çekim gücü azalır. Yüksek pH değerlerinde ise adsorbent yüzeyi daha negatif yüklü olur ve nikel iyonları daha fazla adsorplanır. Bununla birlikte çözelti pH'sının daha fazla artışı ile nikel hidroksit kompleksleri oluşur ve serbest Ni^{+2} iyonlarının konsantrasyonu azalır, böylece denge adsorpsiyon kapasitesi düşer (Kiruba *et al.* 2014).

1,2 ile 4, 5, 6 ve 7 pH'da gerçekleştirilen çalışmalar sonucunda denemelerde kullanılan her bir adsorbentin kapasitesinin pH artarken arttığı görülmektedir. pH 7 de ise kapasitenin yeniden azalmaya başladığı gözlenmektedir. CKA ile yapılan çalışmalar sonucunda pH 1,2'de adsorbent kapasitesi 1,35 mg/g bulunurken pH 6'da 15,75 mg/g'a yükseldiği bulunmuştur. FKA ile 1,2 pH'da kapasite 1,04 mg/g iken 6 pH'da 11,17

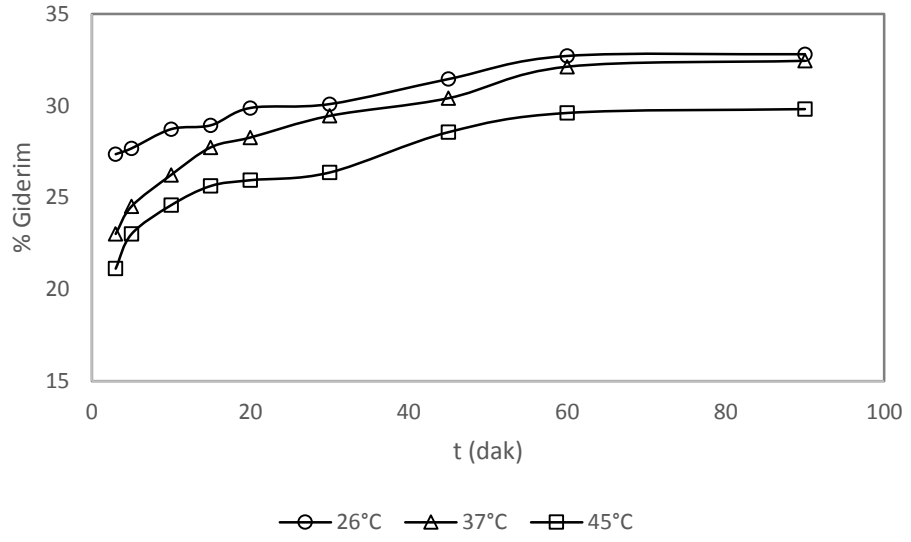
mg/g'a, KKA ile 1,25 mg/g dan 11,49 mg/g'a, ÖKA ile 0,05 mg/g dan 11,07 mg/g a yükselmiştir.



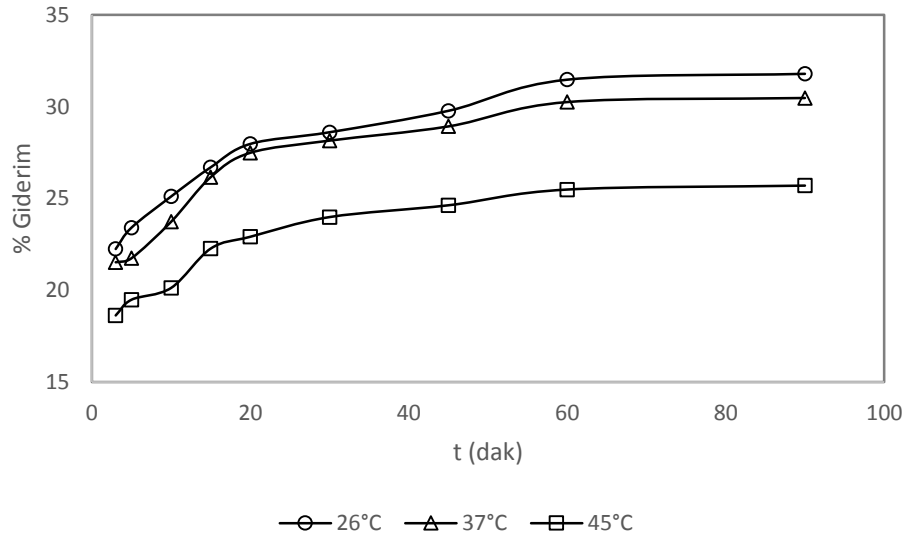
Şekil 4.40. Ni²⁺ adsorpsiyonuna pH'nın etkisi (sıcaklık 37°C, adsorbent miktarı 0,4 g/l, adsorbat konsantrasyonu 20 mg/l)

4.7.4.b. Nikel adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi

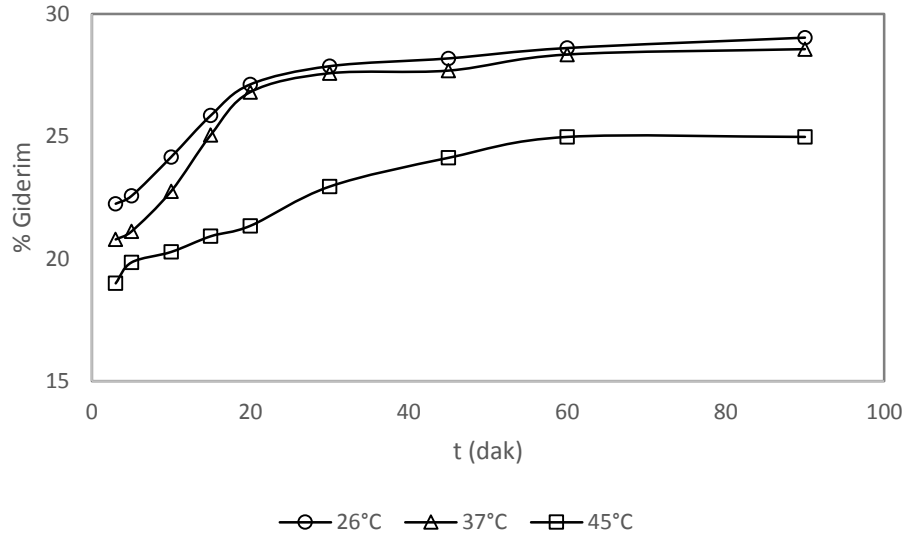
Nikel adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisini incelemek için 26-37-45°C sıcaklıklar tercih edilmiştir. Denemelerde 0,4 g/l adsorbent miktarı, 6 pH ve 20 mg/l başlangıç metal konsantrasyonu sabit tutulmuştur.



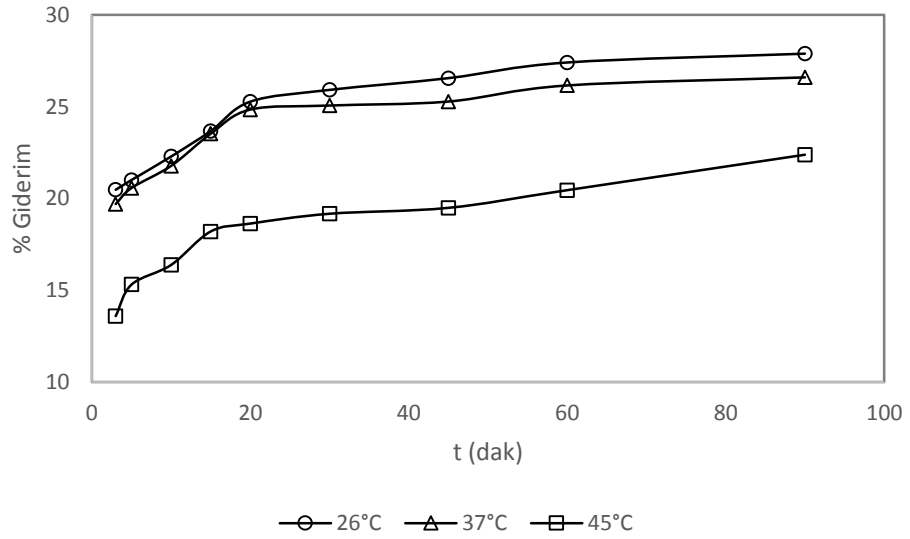
Şekil 4.41. Ni^{+2} adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi (pH 6, adsorbat konsantrasyonu 20 mg/l, adsorbent türü ve miktarı CKA-0,4 g/l)



Şekil 4.42. Ni^{+2} adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi (pH 6, adsorbat konsantrasyonu 20 mg/l, adsorbent türü ve miktarı FKA-0,4 g/l)



Şekil 4.43. Ni²⁺ adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi (pH 6, adsorbat konsantrasyonu 20 mg/l, adsorbent türü ve miktarı KKA-0,4 g/l)



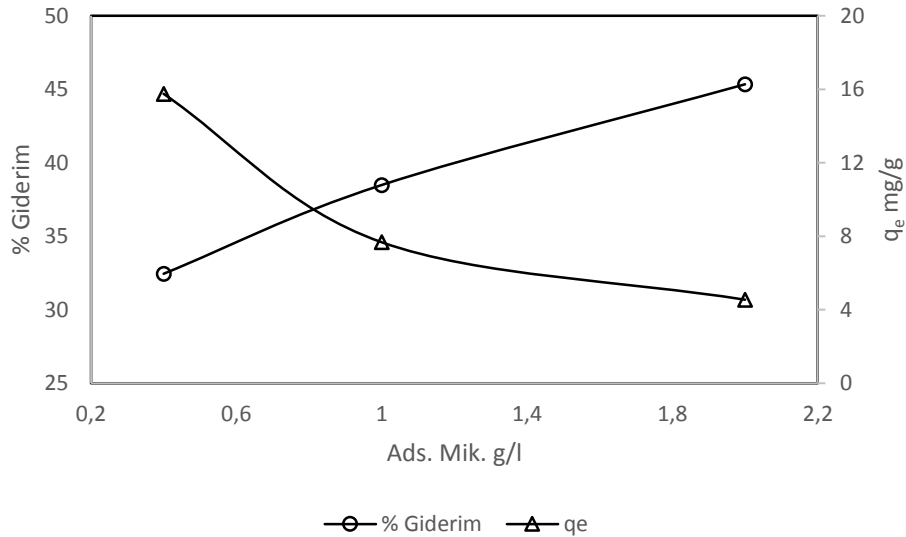
Şekil 4.44. Ni²⁺ adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi (pH 6, adsorbat konsantrasyonu 20 mg/l, adsorbent türü ve miktarı ÖKA-0,4 g/l)

Ni²⁺ ile yapılan sıcaklık denemelerinde diğer metaller göre ters bir etki görülmüş, sıcaklık arttıkça giderim azalmıştır (Kumar *et al.* 2011). Sıcaklık 26°C'den 45°C'ye artarken % giderim bu iki sıcaklık için sırasıyla CKA ile %32,80'den %29,81'e, FKA ile %31,78'den %25,70'e, KKA ile %29,03'ten %24,98'e, ÖKA ile %27,88'den %22,38'e azalmıştır. Kalavathy and Miranda (2010) mucize ağaç olarak bilinen

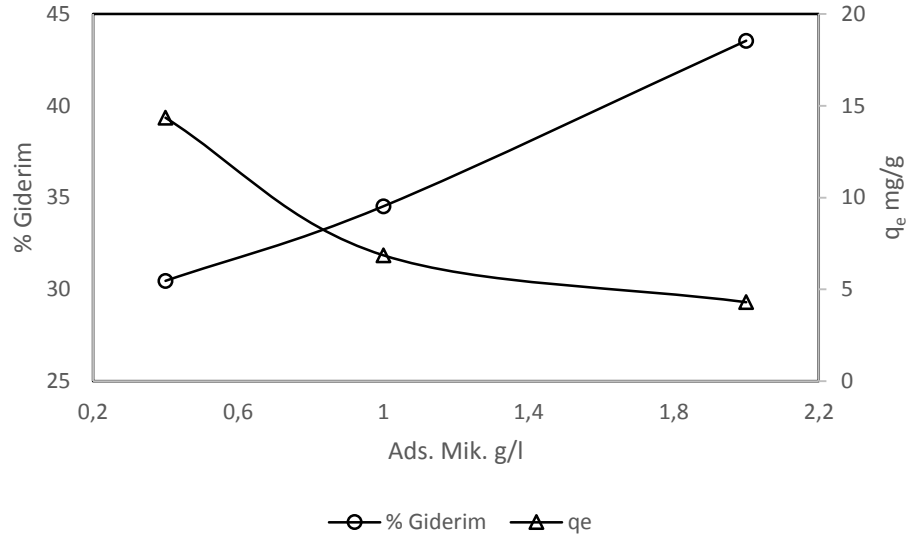
Moringa oleifera odunu ile hazırladıkları adsorbentle Cu, Ni ve Zn ile yaptıkları çalışmada bakır gideriminin sıcaklık artarken arttığını nikel ve çinko gideriminin ise azaldığını bulmuşlardır. Sıcaklık artarken giderimin azalması sürecin ekzotermik olarak gerçekleştiğini göstermektedir. Genellikle ekzotermik bağlanmalar adsorpsiyonun fiziksel adsorpsiyon olduğunu göstermektedir. Adsorbent yüzeyindeki adsorplanmaya neden olan aktif sitelerin adsorplama gücü ekzotermik olaylarda sıcaklıkla azalmaktadır. Bununla birlikte adsorplanan Ni^{+2} atomları ile civarlarında bulunan Ni^{+2} atomları arasındaki çekim gücü de azalır. Böylece sıcaklıkla ters bir ilişki gözlenir (Kiruba *et al.* 2014).

4.7.4.c. Nikel adsorpsiyonuna adsorbent miktarının etkisi

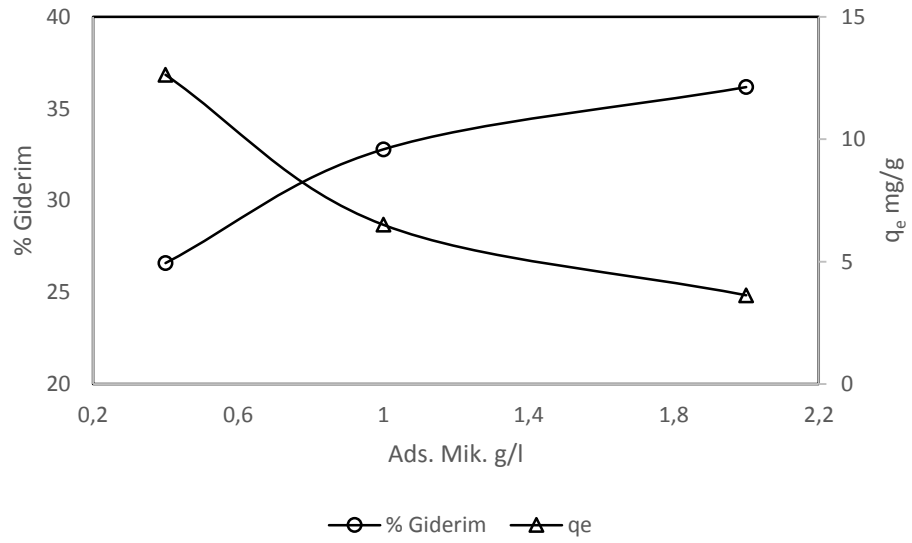
Nikel için adsorbent miktarının etkisinin incelenmesinde 0,4, 1 ve 2 g/l adsorbent dozu parametre olarak belirlenmiştir. Sıcaklık 37°C, pH 7 ve başlangıç konsantrasyonu 20 mg/l'de sabit tutulmuştur.



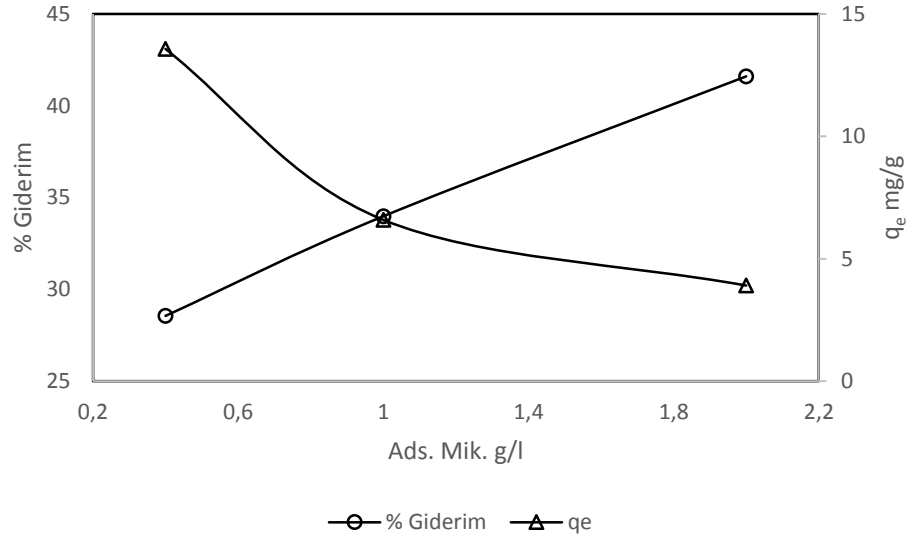
Şekil 4.45. Ni^{+2} adsorpsiyonuna adsorbent miktarının etkisi (pH 6, adsorbat konsantrasyonu 20 mg/l, adsorbent türü CKA, sıcaklık 37°C, t= 90 dakika)



Şekil 4.46. Ni^{+2} adsorpsiyonuna adsorbent miktarının etkisi (pH 6, adsorbat konsantrasyonu 20 mg/l, adsorbent türü FKA, sıcaklık 37°C , t= 90 dakika)



Şekil 4.47. Ni^{+2} adsorpsiyonuna adsorbent miktarının etkisi (pH 6, adsorbat konsantrasyonu 20 mg/l, adsorbent türü KKA, sıcaklık 37°C , t= 90 dakika)



Şekil 4.48. Ni²⁺ adsorpsiyonuna adsorbent miktarının etkisi (pH 6, adsorbat konsantrasyonu 20 mg/l, adsorbent türü ÖKA, sıcaklık 37°C, t= 90 dakika)

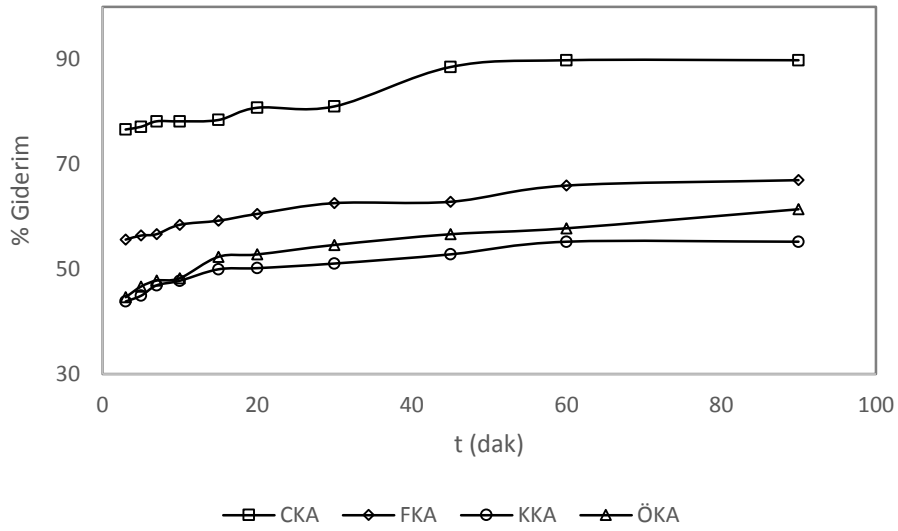
Şekil 4.45-4.48 da sırasıyla CKA, FKA, KKA ve ÖKA ile nikel giderimine adsorbent miktarının etkisi gösterilmiştir. Bütün şekillerden görüleceği üzere adsorbent dozunun artması ile nikel giderimi artmıştır. Bununla birlikte çalışılan tüm metallerde olduğu gibi Ni²⁺'de de giderim artarken q_e azalmaktadır. 0,4 g/l ve 2 g/l adsorbent miktarlarında CKA için %32,455'ten %45,34'e artarken q_e değerleri 15,75 mg/g'dan 4,54 mg/g'a azalmıştır. Bu değerler FKA için aynı sırada %30,47'den %43,54'e artarken 14,35 mg/g'dan 4,30 mg/g'a azalmış, KKA için %28,56'dan %41,60'a artarken 13,57 mg/g'dan 3,91 mg/g'a azalmış ve ÖKA için ise %26,59'dan %36,17'ye artarken 12,63 mg/g'dan 3,63 mg/g'a azalmıştır.

4.8. Uygun Adsorbent Seçimi

Kurşun, bakır, mangan ve nikelin, ceviz kabuğu, fındık kabuğu, kayısı çekirdeği ve ökseotu bitkisinden elde edilen adsorbentler ile giderimine ilişkin zamana bağlı % giderim sonuçları kıyaslamalı olarak Şekil 4.49-4.52'de her bir metal için verilmiştir.

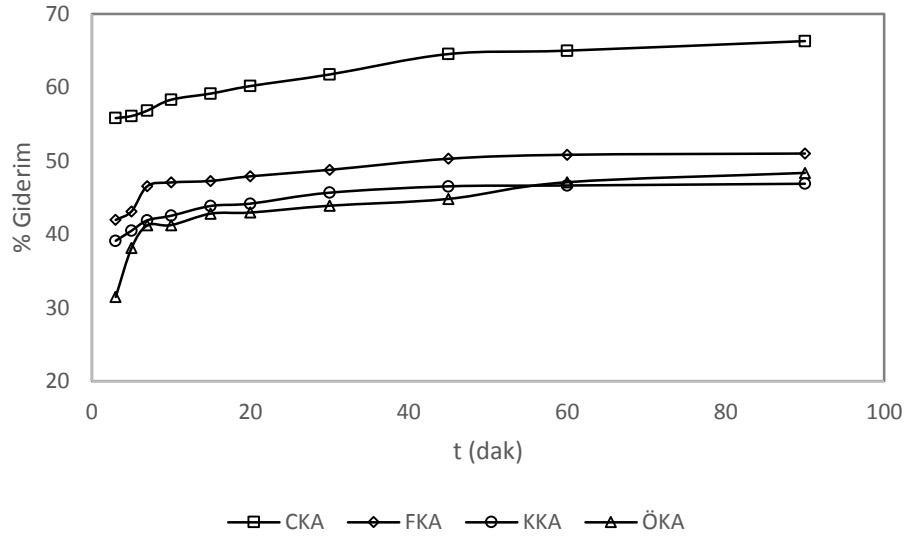
Pb²⁺ gideriminde; 1 g/l adsorbent miktarı, 50 mg/l adsorbat konsantrasyonu, pH 5 ve 37°C sıcaklıkta gerçekleştirilen denemeler kıyaslanmıştır. En yüksek giderim veriminin

elde edildiği en yüksek adsorbent konsantrasyonları kıyaslama için tercih edilmiştir. % giderim-zaman grafiği Şekil 4.49'da verilmiştir. Elde edilen % giderim-qe değerleri sırasıyla CKA için %89,81-38,58 mg/g, FKA için %66,96-28,91 mg/g, KKA için %55,24-35,03 mg/g ve ÖKA için %61,41-31,13 mg/g olarak belirlenmiştir.



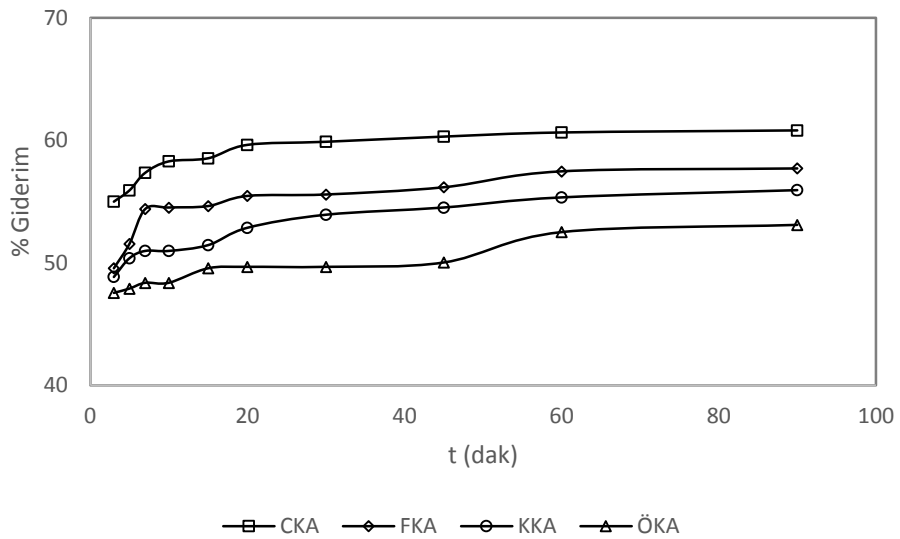
Şekil 4.49. Pb^{+2} için uygun adsorbent seçimi etkisi (pH 5, adsorbat konsantrasyonu 50 mg/l, adsorbent miktarı 1 g/l)

Cu^{+2} gideriminde; adsorbent miktarı 0,8 g/l, adsorbat konsantrasyonu 25 mg/l, pH 5,6 ve sıcaklık $37^{\circ}C$ seçilerek denemeler kıyaslanmıştır. Yine kurşunda olduğu gibi bakırda da kıyaslama için giderim veriminin en yüksek olduğu şartlar tercih edilmiş ve % giderim-zaman grafiği Şekil 4.50'de verilmiştir. Elde edilen % giderim-qe değerleri sırasıyla CKA için %66,29-17,25 mg/g, FKA için %50,99-14,48 mg/g, KKA için %38,11-9,92 mg/g ve ÖKA için %48,35-15,46 mg/g olarak belirlenmiştir.



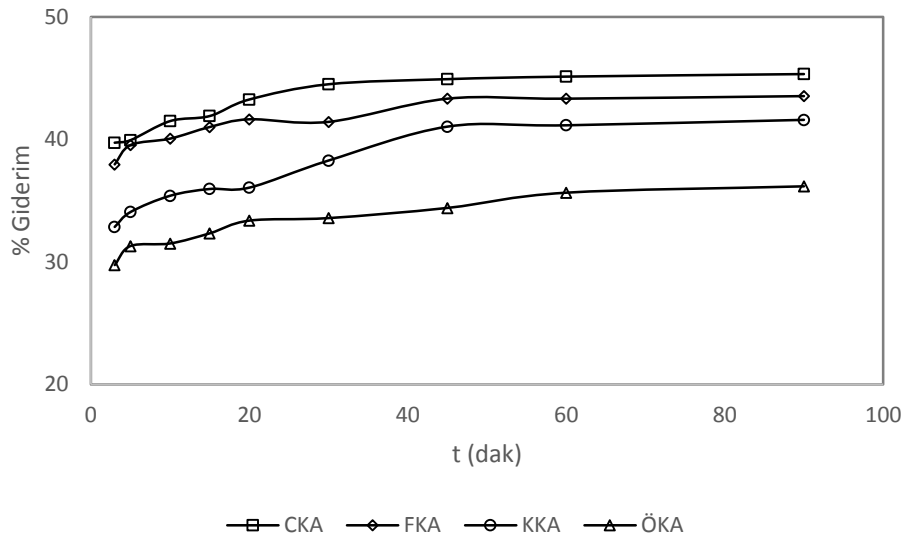
Şekil 4.50. Cu^{+2} için uygun adsorbent seçimi (pH 5,6, adsorbat konsantrasyonu 25 mg/l, adsorbent miktarı 0,8 g/l)

Mn^{+2} gideriminde kıyaslama için; adsorbent miktarı 2 g/l, adsorbat konsantrasyonu 20 mg/l, pH 7 ve sıcaklık 37°C 'de yapılan denemeler tercih edilmiştir. % giderim zaman grafiği Şekil 4.51'de verilmiştir. Elde edilen % giderim-qe değerleri sırasıyla CKA için %60,81-5,93 mg/g, FKA için %57,70-5,63 mg/g, KKA için %55,93-5,45 mg/g ve ÖKA için %53,10-5,18 mg/g olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.51. Mn^{+2} için uygun adsorbent seçimi (pH 7, adsorbat konsantrasyonu 20 mg/l, adsorbent miktarı 2 g/l)

Ni^{+2} gideriminde; adsorbent miktarı 2 g/l, adsorbat konsantrasyonu 20 mg/l, pH 6 ve sıcaklık 37°C de gerçekleştirilen denemeler kıyaslama için tercih edilmiştir. % giderim-zaman grafiği Şekil 4.52’de verilmiştir. Elde edilen % giderim-qe değerleri sırasıyla CKA için %45,34-4,54 mg/g, FKA için %43,54-4,30 mg/g, KKA için %41,60-3,91 mg/g ve ÖKA için %36,17-3,63 mg/g olarak belirlenmiştir.



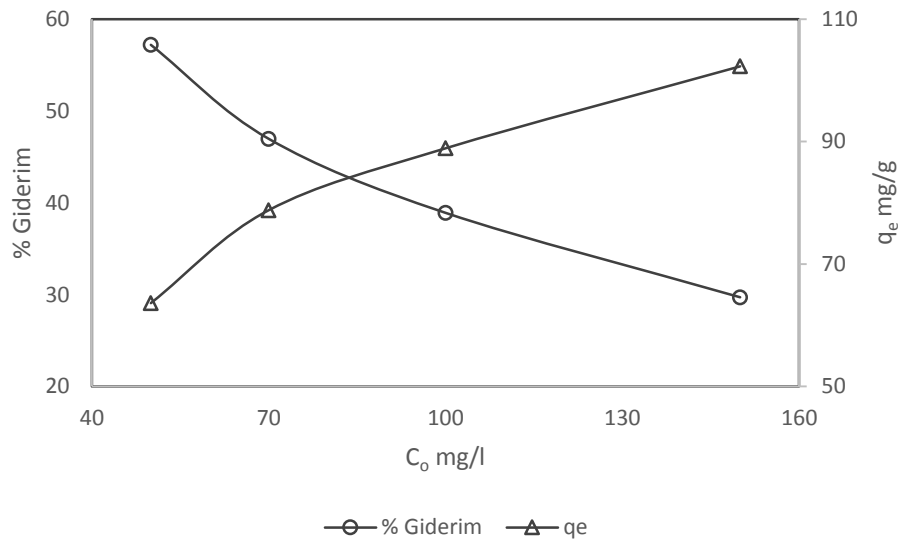
Şekil 4.52. Ni^{+2} için uygun adsorbent seçimi (pH 6, adsorbat konsantrasyonu 20 mg/l, adsorbent miktarı 2 g/l)

Buna göre tüm metaller ve tüm adsorbentler dikkate alındığında en iyi giderim verimleri CKA da elde edilmiştir. Bu sebeple çalışmanın ilerleyen kısmında özellikle adsorbat konsantrasyonunun etkisi, adsorpsiyon termodinamiği, kinetik modellerin incelenmesi ve deney hayvanları ile yapılan denemelere ceviz kabuğundan elde edilen adsorbentle (CKA) devam edilmiştir.

4.9. Adsorbat Konsantrasyonunun Etkisi

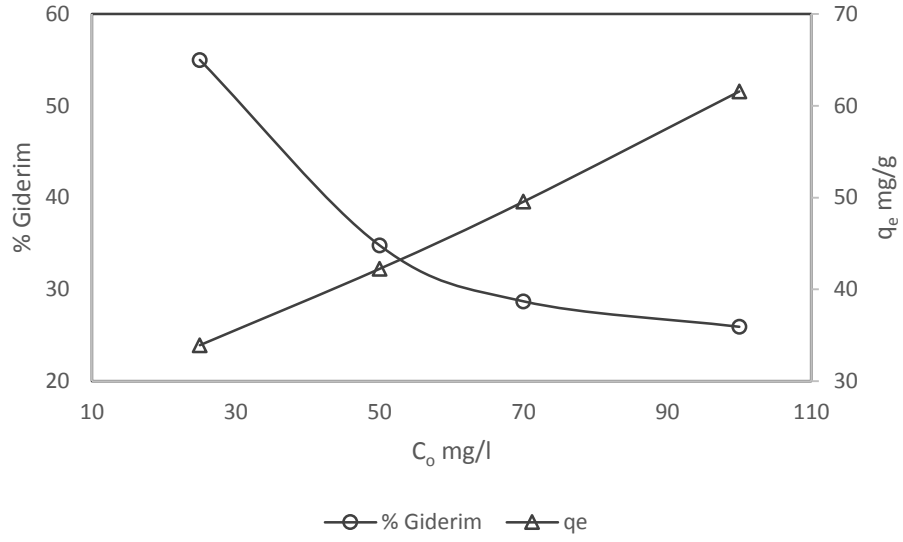
Ceviz kabuğundan elde edilen adsorbent ile kurşun giderimine adsorbat konsantrasyonunun etkisini incelemek amacıyla 50, 70, 100, 150 mg/l Pb^{+2} konsantrasyonları seçilmiştir. Deney şartları 37°C sıcaklık, 5 pH ve 0,4 g/l adsorbent olacak şekilde sabit tutulmuştur. Şekil 4.53’te görüldüğü üzere başlangıç

konsantrasyonu artarken giderim azalmıştır. Konsantrasyonun 50 mg/l den 150 mg/l'ye artması ile giderim %57,19'dan %29,71'e azalmıştır. Bunun sebebi belli bir konsantrasyondan sonra adsorbent yüzeyindeki aktif sitelerin doygunluğa ulaşmasından dolayıdır (Rao *et al.* 2009). Buna karşılık konsantrasyonun 50 mg/l'den 150 mg/l'ye artması ile adsorbent kapasitesi sırasıyla 63,6 mg/g dan 102,3 mg/g'a artmıştır. Başlangıç adsorbat konsantrasyonu artarken % giderim azalıyor görünmesine karşın aynı miktardaki katı üzerine adsorplanan adsorbat miktarı düşük konsantrasyondakinden daha fazladır. Bu da konsantrasyonun itici gücünden dolayı adsorpsiyon hızının artması ve daha fazla aktif sitenin adsorpsiyonda kullanılmasından kaynaklanmaktadır (Kiruba *et al.* 2014).



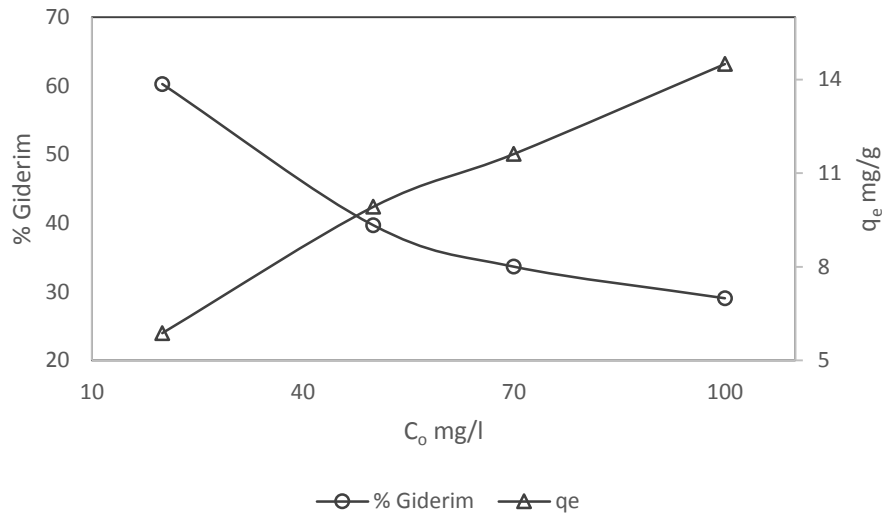
Şekil 4.53. Pb⁺² gideriminde adsorbat miktarının etkisi (pH 5, adsorbent miktarı 0,4 g/l, sıcaklık 37°C, t= 90 dakika)

Bakır giderimine adsorbat konsantrasyonunun etkisini incelemek amacıyla 25, 50, 70, 100 mg/l Cu⁺² konsantrasyonları seçilmiştir. Deney şartları 37°C sıcaklık, 5,6 pH ve 0,4 g/l adsorbent olacak şekilde sabit tutulmuştur. Şekil 4.54'te görüldüğü üzere başlangıç konsantrasyonu artarken giderim azalmıştır. Konsantrasyonun 25 mg/l'den 100 mg/l'ye artması ile giderim %54,97'den %25,93'e azalmıştır. Buna karşılık konsantrasyonun artması ile adsorbent kapasitesi 25 mg/l Cu⁺² için 33,93 mg/g'dan 100 mg/l Cu⁺² için 61,55 mg/g'a yükselmiştir.



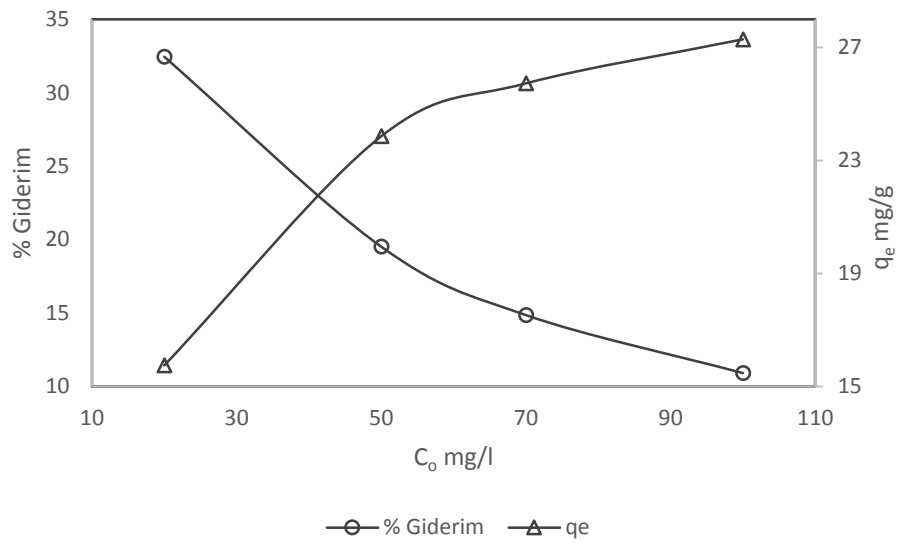
Şekil 4.54. Cu^{+2} gideriminde başlangıç adsorbat miktarının etkisi (pH 5,6, adsorbent miktarı 0,4 g/l, sıcaklık 37°C , $t = 90$ dakika)

Mangan giderimine adsorbat konsantrasyonunun etkisini incelemek amacıyla 20, 50, 70, 100 mg/l Mn^{+2} konsantrasyonları seçilmiştir. Deney şartları 37°C sıcaklık, 7 pH ve 2 g/l adsorbent olacak şekilde sabit tutulmuştur. Şekil 4.55'ten konsantrasyonun 20 mg/l'den 100 mg/l'ye artması ile giderim %60,25'ten %29,05'e azalırken, konsantrasyonun artması ile adsorbent kapasitesi Mn^{+2} için 5,9 mg/g dan 14,49 mg/g a yükselmiştir.



Şekil 4.55. Mn^{+2} gideriminde başlangıç adsorbat miktarının etkisi (pH 7, adsorbent miktarı 2 g/l, sıcaklık 37°C , $t = 90$ dakika)

Nikel giderimine adsorbat konsantrasyonunun etkisini incelemek amacıyla 20, 50, 70, 100 mg/l Ni^{+2} konsantrasyonları seçilmiştir. Deney şartları 37°C sıcaklık, 6 pH ve 0,4 g/l adsorbent olacak şekilde sabit tutulmuştur. Konsantrasyon 20 mg/l'den 100 mg/l'ye artırıldığında giderim %32,45'ten %10,92'ye azalmıştır. Konsantrasyonun 20 mg/l'den 100 mg/l'ye artırılması ile adsorbent kapasitesi ise 15,75 mg/g'dan 27,29 mg/g'a yükselmiştir.



Şekil 4.56. Ni^{+2} gideriminde başlangıç adsorbat miktarının etkisi (pH 6, adsorbent miktarı 0,4 g/l, sıcaklık 37°C , $t=90$ dakika)

4.10. İzoterm Çalışmaları

Bu bölümde, CKA ile kurşun, bakır, mangan ve nikelin farklı konsantrasyonlarında 90 dakika süre ve 37°C sıcaklık sabit tutularak gerçekleştirilen adsorpsiyon deney sonuçlarının Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modelleri ile olan uyumu araştırılmıştır. Bu amaçla kurşun için CKA dozu 0,4 g/l, adsorbat konsantrasyonu 50-150 mg/l, Bakır için CKA dozu 0,4 g/l, adsorbat konsantrasyonu 25-100 mg/l, Mangan için CKA dozu 2 g/l adsorbat konsantrasyonu 20-100 mg/l ve Nikel için CKA oranı 0,4 g/l, adsorbat konsantrasyonu 20-100 mg/l aralığında olacak şekilde toplam 4'er tane adsorbat konsantrasyonu seçilmiştir. İzoterm çalışmalarına ait sonuçlar Çizelge 4.4 ve Çizelge 4.5'te verilmiştir.

Çizelge 4.4. 37°C sıcaklıkta izoterm sabitleri

İzoterm eşitlikleri	Pb ⁺²	Cu ⁺²	Mn ⁺²	Ni ⁺²
Langmuir				
Q _m (mg/g)	120,48	72,46	3,50	30,77
b (l/mg)	0,05	0,06	0,41	0,08
R ²	0,998	0,938	0,992	0,999
Freundlich				
K _f (l/mg)	27,27	15,72	2,56	7,51
n	3,43	3,28	2,49	3,40
1/n	0,29	0,31	0,40	0,29
R ²	0,995	0,948	0,997	0,968
Temkin				
B	23,73	13,79	3,70	6,04
K _T (l/mg)	0,77	0,90	0,58	1,07
R ²	0,999	0,886	0,965	0,985

Çizelge 4.4 incelendiğinde Pb⁺² için dikkate alınan bütün izotermelerde R² değerleri 0,99'un üzerindedir. Dolayısıyla tüm izotermeler kurşun için uygun görülmektedir. Cu⁺² için R² değerleri incelendiğinde 0,948 değeri ile adsorpsiyonu tanımlayan en iyi modelin freundlich izoterm modeli olduğu görülmektedir. Mn⁺² için incelendiğinde langmuir ve freundlich modelinde R² değerleri 0,99 değerinin üzerinde bulunmuştur. Ni⁺² için ise 0,999 R² değeri ile langmuir modelinin en uygun model olduğu görülmektedir. Langmuir izoterm modeli adsorpsiyon sitelerinin eşdeğer olduğu ve bu sitelere tutunan moleküller arasında etkileşimin olmadığı mekanizmaları tanımlarken, Freundlich izoterm modeli, heterojen yüzeylerde çok tabakalı adsorpsiyonu tanımlamaktadır. Temkin izoterm modeli ise adsorbent yüzeyinin Freundlich izoterm modelinde olduğu gibi heterojen yapıda olduğunu, birbiri ile etkileşim halinde olan birçok parçadan oluştuğunu ve bu parçaların kendi içlerinde homojen yapıda olup Langmuir izoterm modelinin özelliklerini taşıdığını kabul etmektedir (Bockris *et al.* 2000; Araç 2014).

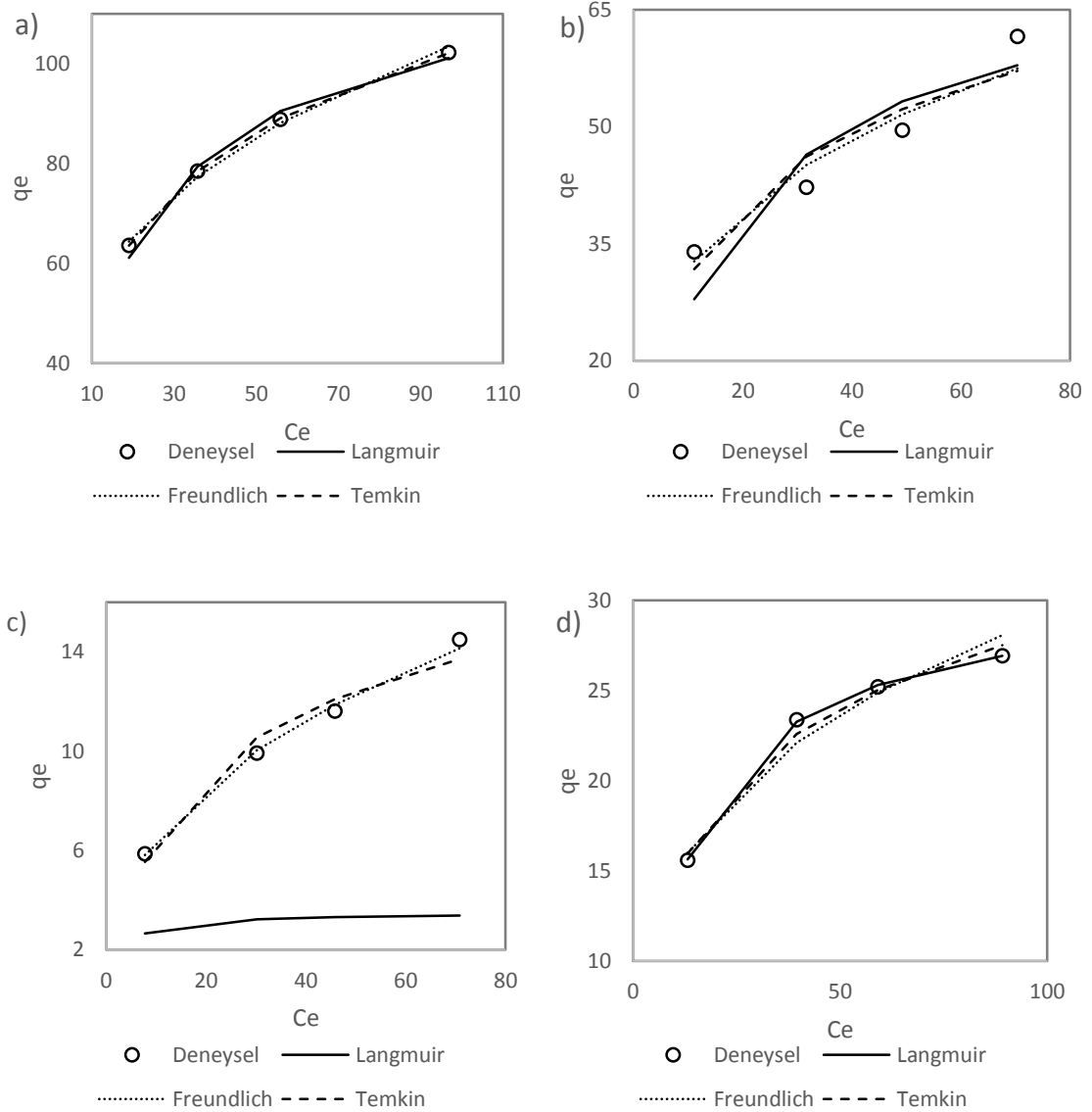
Çizelge 4.5. 37°C Langmuir izotermi için RL değerleri

Pb ⁺²		Cu ⁺²		Mn ⁺²		Ni ⁺²	
Co (mg/l)	RL	Co (mg/l)	RL	Co (mg/l)	RL	Co (mg/l)	RL
50	0,270	30	0,372	20	0,109	20	0,389
70	0,209	50	0,262	50	0,047	50	0,203
100	0,156	70	0,202	70	0,034	70	0,154
150	0,110	100	0,151	100	0,024	100	0,113

R_L değerleri Eşitlik 2.3'ten hesaplanmıştır. R_L parametresinin 0 ile 1 aralığında olması seçilen adsorbent-adsorbat ikilisi için adsorpsiyonun uygun olduğunu göstermektedir. Çizelge 4.5 incelendiğinde her bir metal için R_L değerinin 1 den küçük olduğugörülmektedir. Buna göre çalışılan bütün metal iyonlarının CKA ile adsorpsiyonunun uygun olduğu söylenebilir.

Deneysel sonuçları en iyi tanımlayan izoterm modelini göstermek amacıyla eğrisel izoterm grafikleri deneysel verilerle kıyaslamalı olarak Şekil 4.57'de sırasıyla (a) Pb⁺² için, (b) Cu⁺² için, (c) Mn⁺² için, (d) Ni⁺² için verilmiştir (Rao *et al.* 2009; Gündoğdu 2010; Anirudhan and Sreekumari 2011).

Şekil 4.57(a)'da verilen kıyaslamalı sonuca göre; incelenen bütün izotermelerin Pb⁺² için uygun olduğu söylenebilir. Cu⁺² için Şekil 4.57(b)'den Freundlich izoterm modelinin uyumlu olduğu görülmektedir. Mn⁺² için R² değerleri incelendiğinde Langmuir ve freundlich izoterm modeli adsorpsiyonu tanımlamaya yetecek gibi görünmesine karşın Şekil 4.57(c) incelendiğinde freundlich modelinin uygun olduğu görülmektedir. Ni⁺² için ise hem R² değerleri hem de Şekil 4.57(d) incelendiğinde langmuir izoterm modelinin diğer izoterm modellerine göre daha uygun olduğu görülmektedir. Bu durum daha önce Çizelge 4.4'teki verilerle uyum göstermiştir.



Şekil 4.57. (a) Pb^{+2} için (b) Cu^{+2} için (c) Mn^{+2} için (d) Ni^{+2} için deneysel ve izoterm sabitlerinden hesaplanan q_e (mg/g)- C_e (mg/l) grafikleri (CKA)

Kurşun, bakır, mangan ve nikelin çeşitli adsorbentlerle adsorpsiyonuna ait literatürde bulunan bazı çalışmalar sırasıyla Çizelge 4.6, Çizelge 4.7, Çizelge 4.8 ve Çizelge 4.9’da verilmiştir. Ancak gerçek bir kıyaslama yapılabilmesi için bütün deneysel koşulların aynı olması gerekmektedir. Aynı koşulları birebir içeren bir çalışmaya henüz rastlanmadığından bu çalışmada kullanılan parametrelere en yakın parametreleri kullanan çalışmaların sonuçlarına yer verilmiştir.

Çizelge 4.6. Çeşitli adsorbanların Pb^{+2} için Langmuir adsorpsiyon kapasitelerinin (Q_m) karşılaştırılması

Adsorbent	Sıcaklık °C	Adsorbent miktarı g/l	Adsorbat konsantrasyonu mg/l	(Q_m) (mg/g))	Referans
CKA	37	0,4	50-150	120,48	Bu çalışma
Zeytin çekirdeğinden üretilen aktif karbon	30	1,2	104-1040	148,77	Bohli <i>et al.</i> 2015
Fındık kabuğundan elde edilen aktif karbon	18	12	5-200	13,05	İmamoğlu and Tekir 2008
Fasulye kabuğu	30	0,5	20-250	21,8	Rao <i>et al.</i> 2009

Çizelge 4.7. Çeşitli adsorbanların Cu^{+2} için Langmuir adsorpsiyon kapasitelerinin (Q_m) karşılaştırılması

Adsorbent	Sıcaklık °C	Adsorbent miktarı g/l	Adsorbat konsantrasyonu mg/l	(Q_m) (mg/g))	Referans
CKA	37	0,4	25-100	72,46	Bu çalışma
Zeytin çekirdeğinden üretilen aktif karbon	30	1,2	32-320	17,780	Bohli <i>et al.</i> 2015
Fındık kabuğundan elde edilen aktif karbon	18	12	5-200	6,645	İmamoğlu and Tekir 2008
Fasulye kabuğu	30	0,5	20-250	19,5	Rao <i>et al.</i> 2009

Çizelge 4.8. Çeşitli adsorbanların Mn^{+2} için Langmuir adsorpsiyon kapasitelerinin (Q_m) karşılaştırılması

Adsorbent	Sıcaklık °C	Adsorbent miktarı g/l	Adsorbat konsantrasyonu mg/l	(Q_m (mg/g))	Referans
CKA	37	2	20-100	3,50	Bu çalışma
Mezo poroz karbon	25	1	20-200	40	Anbia and Amirmahmoodi 2011
Şeker kamışı posası/Aktif karbon	23	5-20	20	0,676/1,897	Esfandiar <i>et al.</i> 2014
Tannik asitle modifiye edilmiş aktif karbon	25	2	0,5-7	1,73	Üçer <i>et al.</i> 2006

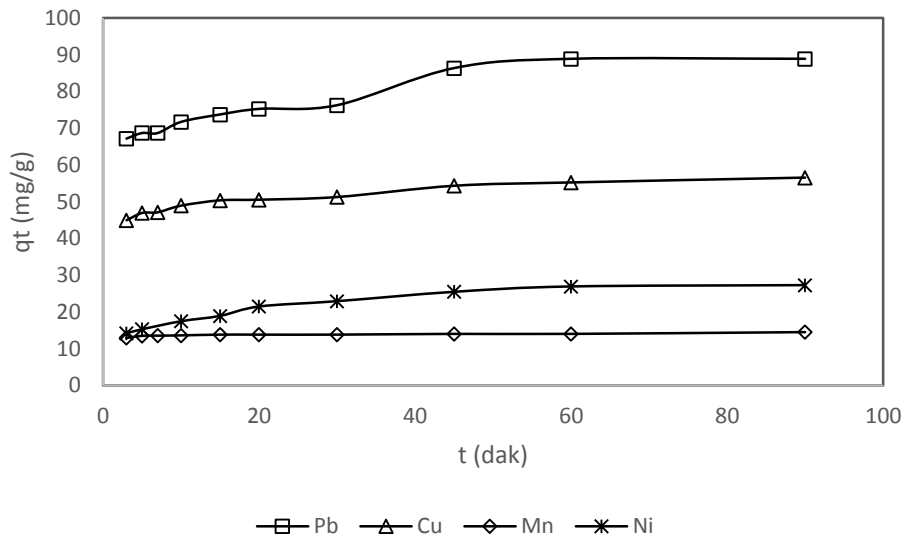
Çizelge 4.9. Çeşitli adsorbanların Ni^{+2} için Langmuir adsorpsiyon kapasitelerinin (Q_m) karşılaştırılması

Adsorbent	Sıcaklık °C	Adsorbent miktarı g/l	Adsorbat konsantrasyonu mg/l	(Q_m (mg/g))	Referans
CKA	37	0,4	20-100	30,77	Bu çalışma
Doğu Mazısı (Thuja orientalis)	25	5	50-400	12,42	Malkoç 2006
Zeytin çekirdeğinden üretilen aktif karbon	30	1,2	29-295	24,067	Bohli <i>et al.</i> 2015
Kaju fıstığı kabuğu	30	3	10-50	18,868	Kumar <i>et al.</i> 2011

4.11. Kinetik Çalışmaları

Ceviz kabuğunda elde edilen adsorbent ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarını kinetik açıdan incelemek amacıyla seçilen deney koşulları; 100 mg/l metal konsantrasyonu, 37°C sıcaklık ve her bir metal için optimum pH olarak belirlenmiştir. Bu şartlar altında

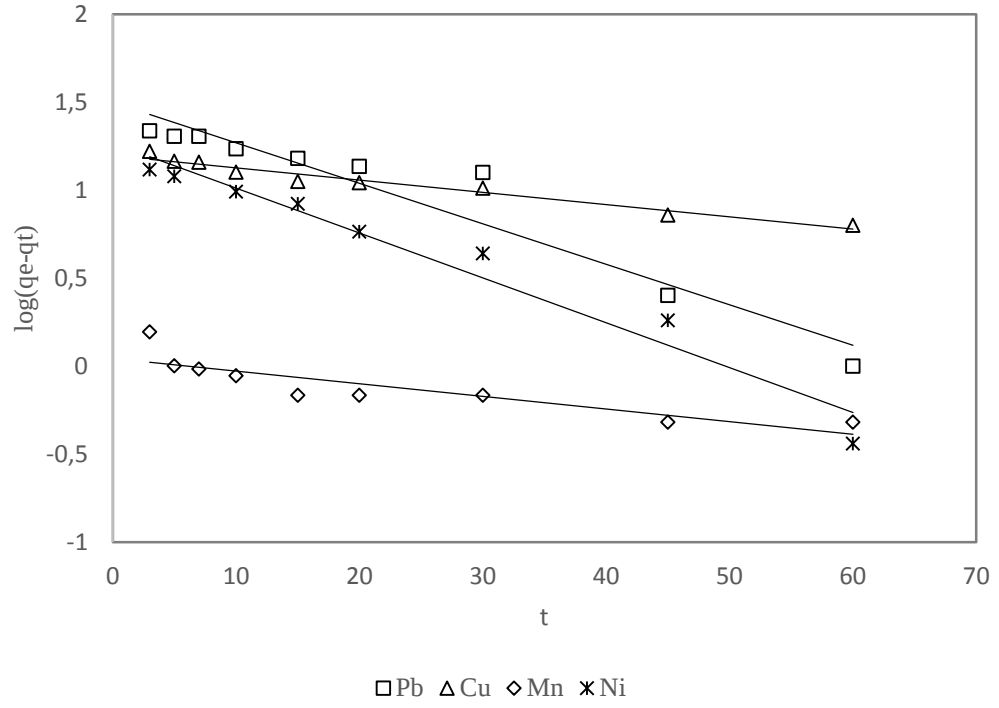
Pb^{+2} için pH 5'te ve 0,4 g/l adsorbent dozu, Cu^{+2} için pH 5,6 ve 0,4 g/l adsorbent dozu, Mn^{+2} için pH 7 ve 2 g/l adsorbent dozu, Ni^{+2} için ise pH 6 ve 0,4 g/l adsorbent dozu kullanılmıştır. Denemelerde 90 dakika boyunca belirli sürelerde ölçüm alınmış ve 1 gram adsorbentin tuttuğu adsorbat miktarı (q_t) hesaplanmıştır. Elde edilen q_t değerlerinin zamana bağlı değişimini veren grafik Şekil 4.62'de gösterilmiştir.



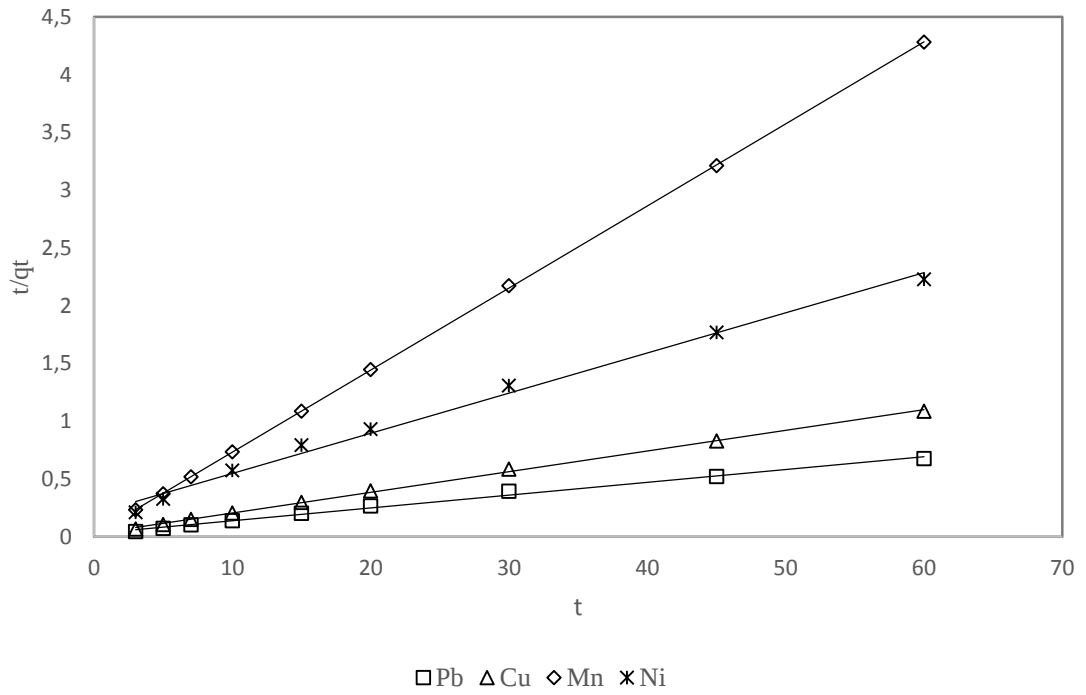
Şekil 4.57. CKA ile metal adsorpsiyonunun denge süresine etkisi

Şekil 4.57 incelendiğinde CKA üzerine Pb^{+2} , Cu^{+2} , Mn^{+2} ve Ni^{+2} adsorpsiyonunun 60. dakikada tamamen dengeye ulaştığı görülmektedir.

Adsorpsiyon sisteminin tasarlanması için adsorpsiyon kinetiğinin belirlenmesi önemli bir adımdır. Adsorpsiyon hız sabitleri ve adsorpsiyon kinetiğinin derecesi adsorbentin temel özelliklerinin değerlendirilmesinde fizikokimyasal açıdan önemli bir parametredir (Kiruba *et al.* 2014). CKA üzerine incelenen ağır metallerin hangi kinetik modele göre adsorplandığı temas süresinin etkisi incelenerek elde edilebilir. Adsorpsiyon hızının tanımlanmasında yalancı birinci derece kinetik ve yalancı ikinci derece kinetik olmak üzere iki tip kinetik hız modeli kullanılmıştır



Şekil 4.58. Yalancı birinci derece adsorpsiyon kinetiği



Şekil 4.59. Yalancı İkinci Derece adsorpsiyon kinetiği

Çizelge 4.10. Kinetik model sabitleri

Metal	Yalancı birinci derece				Yalancı ikinci derece		
	$q_{e,den}$ (mg/g)	R^2	$q_{e,hes}$ (mg/g)	k_1 1/dak	R^2	$q_{e,hes}$ (mg/g)	k_2 g/mg/dak
Pb ⁺²	88,889	0,851	28,425	0,045	0,994	90,090	0,004
Cu ⁺²	55,235	0,958	15,711	0,016	0,999	55,866	0,010
Mn ⁺²	14,013	0,757	0,904	0,017	1,000	14,065	0,165
Ni ⁺²	26,923	0,959	18,463	0,059	0,993	28,736	0,039

Şekil 4.58’te yalancı birinci derece kinetik modele göre çizilen $\ln(q_e - q_t)$ ’ye karşı t grafiğinin eğiminden k_1 hız sabiti, kesim noktasından $q_{e,hes}$ değeri bulunarak Çizelge 4.10’te verilmiştir. Bununla beraber Şekil 4.59’da yalancı ikinci derece kinetik modele göre çizilen t/q_t ’ye karşı t grafiği yardımı ile kesim noktasından k_2 ve eğiminden $q_{e,hes}$ değerleri hesaplanmıştır. Çizelge 4.10’de yalancı birinci derece için kurşun ve manganın R^2 değerleri sırasıyla 0,85 ve 0,76 olarak elde edildiği ve bu değerlerin doğrusallıktan uzak olduğu görülmektedir. Bakır ve nikel için R^2 değerleri 0,96 olarak hesaplanmıştır. Bu iki metalin yalancı birinci derece ile uyum göstermedikleri $q_{e,den}$ ile $q_{e,hes}$ değerleri arasındaki uzaklıktan anlaşılmaktadır. Buna karşılık Çizelge 4.15’te yalancı ikinci derece kinetik model incelendiğinde R^2 değerleri 0,993 ile 1 arasında değişmektedir. Aynı zamanda $q_{e,den}$ değeri ile $q_{e,hes}$ değeri birbirlerine oldukça yakındır. Bu durumda CKA üzerine incelenen metallerin adsorpsiyonu R^2 değerinin büyüklüğünden ve $q_{e,den}$ ile $q_{e,hes}$ değerleri arasındaki yakınlıktan dolayı ikinci dereceden hız ifadesiyle uyum içerisinde olduğu sonucuna varılmıştır. Birinci dereceden hız ifadesi adsorpsiyonun yalnızca ilk aşamasını, yani dengeden önceki kısımlarını açıklayabilir, denge sonrasını açıklamada yetersizdir. Ancak Yalancı ikinci derece kinetik model, yalancı birinci derece kinetik modelin aksine tüm adsorpsiyon süresinin hız kontrol basamağını tanımlar. Bu nedenle dengeye ulaşan sistemlerdeki adsorpsiyon davranışları ikinci mertebeden kinetik modelle uyum içerisinde (Ho and Mckay 1998; Yavuz *et al.* 2003; Gündoğdu 2010).

4.12. Canlı Hayvan Çalışmaları

Şu ana kadar yapılan bütün çalışmalar zehir olarak seçilen metaller için en uygun adsorbenti belirlemek adına gerçekleştirilmiştir. % giderim verimi ve maksimum adsorbent kapasitesi, adsorbentin etkinliğinin belirlenmesinde ölçüt olarak kullanılabilmektedir. Tez çalışması boyunca yapılan denemeler sonucunda bütün metaller için en iyi giderim ve en yüksek kapasite değerleri ceviz kabuğundan hazırlanan adsorbent ile elde edilmiştir. Metaller kendi aralarında değerlendirildiklerinde ise en yüksek kapasite Pb^{+2} için elde edilmiştir.

Çalışmanın amacı akut zehirlenmelerde ağız yoluyla alınan metalik zehirlerin laboratuvar ortamında elde edilen ve kapasitesi belirlenen adsorbent kullanılarak etkilerinin azaltılmasıdır. Bu amaçla Atatürk Üniversitesi yerel etik kurulunun izni ile ceviz kabuğundan elde edilen adsorbent ile akut kurşun zehirlenmesine tabi tutulmuş ratlarda inceleme yapılmıştır.

4.12.1. Canlı hayvan deney yöntemi

Çalışma, Atatürk Üniversitesi Tıp Fakültesi ve Tıbbi Deneysel Uygulama ve Araştırma merkezi ATADEM’de 36643897-20 sayılı izni ile gerçekleştirilmiştir (Ek1). Kurşun oldukça zehirli bir ağır metal türüdür. Her ne kadar bazı çalışmalarda aktif kömür uygulamasının kurşun zehirlenmelerinde (Başak vd 1997) zayıf bir adsorbent olduğu bildirilse de sağlık bakanlığının kurşunu uzaklaştırma yöntemlerinden biri aktif kömür uygulamasıdır (Anonim 2007). Shaw (2005)’te ağız yolu ile alınan $Pb(NO_3)_2$ ’ın ratlar için ölümcül dozu (Oral LD_{50}) 93 mg/kg olarak belirtilmiştir. LD_{50} değeri kontrollü koşullar altında tek bir uygulama ile test hayvanının %50’sini öldüren doz olarak belirtilmektedir (Dökmeci 1999). Çalışmanın amacı kandaki kurşun miktarı ölçülerek adsorbentlerin etkinliğinin belirlenmesidir. Bu süreçte hayvanların canlı kalmaları gerektiğinden, ölümcül dozun altında ama yüksek bir dozda denemeler gerçekleştirilmiş, bu doz da 85 mg/kg olarak seçilmiştir. Çalışmada 50 adet (dişi ve erkek) ≈ 400 g’lık Sprague-Dawley türü rat kullanılmıştır.

Deney sırasında ratlara sıvı uygulama dozu 2 ml/kg olarak seçilmiştir (Watanabe *et al.* 2008). Ayrıca aktif karbonun tedavi amaçlı uygulama dozu 1 g/kg dır. Tüm bunlar dikkate alınarak uygulama dozu ve zehir olarak uygulanacak $Pb(NO_3)_2$ çözeltisi her bir gruptaki Ratların ortalama ağırlıklarına göre hesaplanmıştır. Uygulama orogastirik sonda aracılığı ile ağız yoluyla yapılmıştır.

Ratlar 5 gruba ayrılmış ve her grup 10 adet hayvandan oluşturulmuştur. Her bir grup kendi içinde 6. saat ve 24. saat işlem yapılmak üzere 2'ye ayrılmıştır.

1. Grup; 85 mg/kg oranında $Pb(NO_3)_2$ verilmiş ratlardan oluşturulmuştur.
2. Grup; önce 85 mg/kg oranında $Pb(NO_3)_2$ uygulamasından sonraki 1. saatte ticari aktif kömür türlerinden Carbomix verilmiştir.
3. Grup; önce 85 mg/kg oranında $Pb(NO_3)_2$ uygulamasından sonraki 1. saatte Ratlara tarafımızdan hazırlanan CKA adsorbenti verilmiştir.
4. Grup; önce 85 mg/kg oranında $Pb(NO_3)_2$ uygulamasından sonraki 1. ve 2. saatlerde Ratlara tekrarlanan dozlarda CKA adsorbenti verilmiştir.
5. Grup; kontrol grubu olarak belirlendi. Bu gruba hiç bir işlem yapılmamıştır.

Kontrol grubu hariç tüm gruplardan her gruptaki 5 rat deney başladıktan 6 saat sonra anestezi altında kan örnekleri alınmış ve serumları ayrılarak dondurulmuştur. 24 saat sonra kontrol grubu da dahil olmak üzere kalan bütün Ratlar anestezi altında kan örnekleri alınmış ve serumları ayrılarak dondurulmuştur. Daha sonra Atatürk Üniversitesi Tıp Fakültesi Biyokimya Laboratuvarında Atomik Absorpsiyon spektrofotometre cihazı ile ölçümler yapılmıştır.

4.12.2. Canlı hayvan deneyleri sonuçları

Deney hayvanları ile çalışma sonuçları IBM SPSS Statistics 22 programı kullanılarak analiz edilmiş ve Çizelge 4.11’de verilmiştir.

Çizelge 4.11. İstatistiksel analiz

Gruplar	6 SAAT (µg/L)	24 SAAT (µg/L)
1 Grup Pb	2429,87± 117,81	1019,20±32,85
2. Grup	1828,27±77,06	968,80±105,49
3. Grup	1415,60± 26,35	895,47±36,88
4. Grup	1314,13±145,72	672,93±55,12
Kontrol	33,76±2,40	43,96±5,41

Yapılan istatistik analizlerde kesilen ratlardan alınan örneklerde aktif kömür dozlarının 6. saatteki örneklerine kıyasla 24. saatte doza bağlı olarak Pb(NO₃)₂ zehirlenme oranını düşürdüğü ve bu düşüşün istatistiksel olarak anlamlı olduğu tespit edilmiştir (p<0,01). Ratlara uygulanan tek doz ve ikili doz uygulamasının da süre uzadıkça doza bağlı olarak Pb(NO₃)₂ zehirlenme oranını azalttığı ve bu azalışın istatistiksel olarak anlamlı olduğu belirlenmiştir (p<0,01).

5. SONUÇ

Aktif Karbon pek çok materyalden üretilebilir ve çok çeşitli alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak ticari olarak üretilen aktif karbonların maliyeti oldukça yüksektir bu durum düşük maliyetli aktif karbon üretim ihtiyacını gerektirmektedir. Ülkemiz karbon içeriği yüksek biyolojik materyaller açısından oldukça zengin kaynaklara sahiptir. Bu kaynakların etkin olarak kullanılması amacıyla pek çok çalışmalar yapılmaktadır.

Bu çalışma milli kaynaklarımızdan ucuz ve kolay yolla üretilen adsorbentlerin akut metal zehirlenmelerinde kullanılabilirliğinin incelenerek, adsorbentlerin sadece sulardan metallerin uzaklaştırılmasında değil Gastro-intestinal sistemden de uzaklaştırılmasında kullanılabileceğini göstermektedir.

Bu çalışmada ceviz kabuğu, fındık kabuğu, kayısı çekirdeği ve ökseotu bitkisinden adsorbentler üretilerek karakterize edildikten sonra adsorpsiyon özellikleri incelenmiştir.

Termogravimetrik analiz yöntemleri ile adsorbentlerin karbonizasyon sıcaklıkları belirlenmiştir. Bu sıcaklıklar ceviz ve fındık kabuğu ile kayısı çekirdeği için 500°C iken ökse otu bitkisi için 400°C dir.

Üretilen adsorbentler BET yüzey alanı, gözenek dağılımı ve boyutu, kül ve uçucu madde içeriği, elementel analiz, SEM analizi, yüzey fonksiyonel grup analizi (FT-IR), gibi çok çeşitli analitik işlemlerle karakterize edilmiştir.

Karakterizasyon sonrası adsorbentler Pb^{+2} , Cu^{+2} , Mn^{+2} ve Ni^{+2} gideriminde çeşitli parametrelerin etkisini incelemek üzere denemelere tabi tutulmuştur. Bu amaçla öncelikle pH denemeleri yapılmıştır. Her bir adsorbent ile yapılan denemelerde Pb^{+2} giderimi için uygun pH 5, Cu^{+2} giderimi için uygun pH 5,6 olarak bulunurken Mn^{+2}

giderimi için uygun pH 7 ve Ni^{+2} giderimi için uygun pH 6 olarak bulunmuştur. Diğer parametrelerin etkileri incelenirken yapılan bütün adsorpsiyon deneylerinde yukarıda belirtilen pH'larda çalışılmıştır.

Sıcaklık denemelerinde adsorbentler birbirlerine benzer özellik göstermiştir. Ancak metallerde Pb^{+2} , Cu^{+2} , Mn^{+2} giderimi sıcaklığın artışı ile artarken Ni^{+2} giderimi ters bir etki göstererek sıcaklık artarken azalmıştır.

Adsorbent miktarın etkisi incelenirken diğer tüm parametreler sabit tutularak adsorbent miktarı her bir metal için her bir adsorbent ile ayrı ayrı denenmiştir. Bu çalışma sonucunda adsorbent miktarının artması % giderim değerlerini artırırken adsorbent kapasitesinin düşmesine sebep olmuştur. CKA ile Pb^{+2} gideriminde adsorbent miktarı 0,4 g/l'den 1 g/l ye artırıldığında % giderim değerleri sırasıyla %57,19'dan %89,81 artarken qe değerleri sırasıyla 63,61 mg/g dan 38.58 mg/g'a azalmıştır. Benzer etki diğer adsorbent ve adsorbatlarda da gözlenmiştir.

Bu aşamaya kadar yapılan çalışmalardan her bir metal için hem % giderim hemde qe değerleri bakımından CKA ile adsorpsiyonun diğer adsorbentlere göre daha iyi giderim ve kapasiteye sahip olduğu görülmüştür. Bundan sonra konsantrasyon, izoterm, termodinamik ve kinetik incelemeleri CKA adsorbenti ile araştırılmıştır.

Adsorbat konsantrasyonunun etkisi incelenirken 20-150 mg/l konsantrasyon aralıklarında çalışmalar yapılmıştır. Konsantrasyonun artması ile % giderim azalırken qe değerleri artmıştır.

İzoterm çalışmaları, adsorpsiyon izotermlerinden hesaplanan R_L ve n değerlerine bakılarak adsorbent ile adsorbat arasında adsorpsiyonun uygun olup olmaması hakkında bilgi verir. Yapılan çalışmalarda R_L değerlerinin hepsi 0 ile 1 aralığında bulunmuştur. Bu durum adsorbentlerin adsorbatlarla uyumlu olduğunu göstermektedir. Çalışmalarda freundlich sabitindeki n değerlerine bakıldığında değer 1 den büyük olması adsorpsiyonun uygulanabilirliğinin yüksek olduğunu göstermektedir. CKA ile yapılan

denemeler sonucunda Pb^{+2} ve Ni^{+2} için Langmuir izoterm modeli, Cu^{+2} ve Mn^{+2} için ise Freundlich izoterm modelinin uygun olduğu tespit edilmiştir.

Kinetik çalışmalar her bir metal için 100 mg/l adsorbat miktarında denenmiş ve tüm metaller için yalancı ikinci derece kinetik modelin uygun olduğu bulunmuştur.

Tüm bu çalışmalar sonunda deney hayvanları ile yapılacak çalışmanın CKA ve Pb^{+2} ile gerçekleştirilmesine karar verilmiştir.

Hayvan deneyleri ile yapılan çalışmalarda 1. Grup ve 4. Grup arasında istatistiksel olarak anlamlı bir düşüşün olduğu tespit edilmiştir ($p<0,01$).

KAYNAKLAR

- Abak, H., 2008. Sulu çözeltilerden metilen mavisinin fındık kabuğu yüzeyine adsorpsiyon ve adsorpsiyon kinetigi. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Balıkesir.
- Abbas, M., Kaddour, S., Trari, M., 2014. Kinetic and equilibrium studies of cobalt adsorption on apricot stone activated carbon. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20 (2014), 745–751.
- Açıkyıldız, M., 2011. Bitkisel atıklardan aktif karbon üretiminin optimizasyonu ve adsorpsiyon özelliklerinin karakterizasyonu. Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Erzurum.
- Adeogun, A. I., Pfudje, A. E., Idowu, M., Kareem, S. O., 2011. Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies of the biosorption of Mn(II) ions from aqueous solution by raw and acid-treated corncob biomass. *Bioresources*, 6 (4), 4117-4134.
- Aji, D. Y., 2001. Çocukluk çağında zehirlenmeler ve mantar zehirlenmesi, İ.Ü. Cerrahpaşa Tıp Fakültesi Sürekli Tıp Eğitimi Etkinlikleri Pediatrik Aciller Sempozyumu, İstanbul.
- Aliyev, E., 2008. Sıçanlarda akut parasetamol zehirlenmelerinde mide yıkama ve aktif kömür uygulamasının etkinliği. Uzmanlık Tezi, İstanbul Üniversitesi, İstanbul Tıp Fakültesi Çocuk Sağlığı ve Hastalıkları Anabilim Dalı, İstanbul.
- Altundogan, H.S., Bahar, N., Mujde, B. ve Tume, F., 2007. The use of sulphuric acid-carbonization products of sugar beet pulp in Cr(VI) removal. *Journal of Hazardous Materials*, 144 (2007), 255–264.
- Anirudhan, T. S. and Sreekumari, S. S., 2011. Adsorptive removal of heavy metal ions from industrial effluents using activated carbon derived from waste coconut buttons. *Journal of Environmental Sciences*, 23(12), 1989–1998.
- Anonim 2007. T.C. Sağlık Bakanlığı Birinci Basamağa Yönelik Zehirlenmeler Tanı Ve Tedavi Rehberleri 2007. Editör Prof.Dr.Yeşim Tunçok, Prof.Dr.Nuri İhsan Kalyoncu ISBN: 978-975-590-228-9 Bakanlık Yayın Numarası: 712 HM Yayın No: SB-HM-2007/14, Ankara.
- Anonim 2014. <http://www.samsunbakir.com.tr/bakir.html> (11.01.2015).
- Araç, E., 2014. Sulu çözeltideki kurşun ve bakır iyonlarının sepiyolit ile adsorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Aras, E., 2010. Sularda nikel adsorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi, Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Manisa
- Asadullah, M., Asaduzzaman, M., Kabir, M. S., Mostofa, M.G., Miyazawa, T., 2010. Chemical and structural evaluation of activated carbon prepared from jute sticks for brilliant green dye removal from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials* 174 (2010), 437–443.
- Atalay, E. D., Göde, F., 2007. Modifiye edilmiş talaşla ağır metal uzaklaştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim dalı, Isparta.
- Atkins, P. W., 2001. Fizikokimya. Bilim Yayıncılık, 1014 s, Ankara.

- Aygün, A., 2002. Yerli doğal hammaddelerden aktif karbon üretimi ve adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Banat, F., Al-Asheh, S., Al-Makhadmeh, L., 2004. Utilization of raw and activated date pits for the removal of phenol from aqueous solutions. *Chemical Engineering and Technology*, 24 (2004), 80–86.
- Bansal, R.C. and Goyal M., 2005. Activated carbon adsorption. CRC press, Taylor&Francis, 470 p, New York, USA.
- Barış, İ. ve Atabey, E., 2009. Türkiye’de Mesleksel ve Çevresel hastalıklar, Bursa, http://www.verem.org.tr/pdf/izzettin_baris_2009.pdf, 20.4.2015
- Başak, M., Gözaydın, M., Günay, A., Danacı, M., 1997. Akut ilaç zehirlenmelerinde hastaya yaklaşım prensipleri ve tedavide temel ilkeler. *Türkiye Klinikleri Tıp Bilimleri*, 17(6):386-96
- Başkan, Ö., 2010. Marmara Bölgesi’nde ağır metal zehirlenmeleri. Yüksek Lisans Tezi, T.C. İstanbul Üniversitesi Adli Tıp Enstitüsü, İstanbul.
- Baştuğ, F., 2008. Palmiye kabuğu kökenli aktif karbon adsorpsiyonu ile ağır metal giderimi. Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- Beninati, S., Semeraro, D., Mastragostino, M., 2008. Adsorption of paracetamol and acetylsalicylic acid onto commercial activated carbons. *Adsorption Science & Technology*, 26 (2008), 721–734
- Bilici, S. Ç., Uyar, M. F., Beyhan, Y., Sağlam, F., 2006. Besin zehirlenmeleri, nedenleri ve korunma yolları. Sağlık Bakanlığı Temel Sağlık Hizmetleri Genel Müdürlüğü Gıda Güvenliği Daire Başkanlığı, ISBN : 975-590-181-7, Ankara Sinem Matbaacılık.
- Bockris, J. O’M., Reddy, A. K. N., and Gamboa-Aldeco, M., 2000. Modern Chemistry 2A: Fundamentals of Electrochemistry. Kluwer Academic Publishers, 1534 p, New York, USA.
- Bohli, T., Ouederni, A., Fiol, N., Villaescusa, I., 2015. Single and binary adsorption of some heavy metal ions from aqueous solutions by activated carbon derived from olive stones. *Desalination and Water Treatment*, 53 (2015), 1082-1088.
- Boztepe, A., 2011. Çeşitli Biyoatık Malzemelerin Gazlaştırılması ve Elde Edilen Ürünlerin Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul.
- Calvete, T., Lima, E. C., Cardoso, N. F., Dias, S. L. P. and Pavan, F. A., 2009. Application of carbon adsorbents prepared from the brazilian pine-fruit-shell for the removal of Procion Red MX 3B from aqueous solution kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. *Chemical Engineering Journal*, 155 (2009), 627–636.
- Chaari, I., Fakhfakh, E., Chakroun, S., Bouzid, J., Boujelben, N., Feki, M., Rocha, F., Jamoussi, F., 2008. Lead removal from aqueous solutions by a Tunisian smectitic clay. *Journal of Hazardous Materials*, 156 (2008), 545–551.
- Çimen, Ç., Öter, Ç., Demir, H., Savran, A., 2005. Rat eritrositlerinden elde edilen katalaz enziminin karakterizasyonu ve kinetiğinin incelenmesi, *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Veterinerlik Fakültesi Dergisi*, 16 (1), 15-20.
- Dağlıoğlu, N. and Hilal, A., 2014. <http://Lokman.Cu.Edu.Tr/Adlitip/IndexiDosyalar/Page1827.Htm>. (08 .12.2014).

- Dökmeci, İ., 1999. Toksikoloji akut zehirlenmelerde tanı ve tedavi. Nobel Tıp Kitap Evleri, 50 s, Edirne.
- Dönmez, R., 2006. Doğal kil mineralleri kullanarak atık sulardan kursun (II) iyonunun adsorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi, Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Manisa.
- Döşemen, Y., 2009. Kestane kabuğundan aktif karbon üretimi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Duman, G., Onal, Y., Okutucu, C., Onenc, S. ve Yanık, J., 2009. Production of activated carbon from pine cone and evaluation of its physical, chemical, and adsorption properties. *Energy and Fuels*, 23 (2009), 2197–2204.
- Ekici, S. H., 2007. Kayısı çekirdeğinden elde edilen aktif karbonla sulardan fosfat ve bakır(II) giderimi. Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- Ekmekyapar, Z., 2009. Doğal ve işleme tabi tutulmuş adsorbentler ile atık sulardan ağır metal giderimi. Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- El-Hendawy, A.N.A., 2009. An insight into the KOH activation mechanism through the production of microporous activated carbon for the removal of Pb²⁺ cations. *Applied Surface Science*, 255 (2009), 3723–3730.
- El-Sikaily, A., El Nemr, A., Khaled, A. ve Abdelwehab, O., 2007. Removal of toxic chromium from wastewater using green alga *Ulva Lactuca* and its activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 148 (2007), 216–228.
- Erentürk, S. and Malkoç, E. 2007. Removal of lead(II) by adsorption onto *Viscum album L.*: Effect of temperature and equilibrium isotherm analyses. *Applied Surface Science*, 253 (2007), 4727–4733.
- Esfandiar, N., Nasernejad, B., Taghi Ebadi, T., 2014. Removal of Mn(II) from groundwater by sugarcane bagasse and activated carbon (a comparative study): Application of response surface methodology (RSM). *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20 (2014), 3726–3736
- Girods, P., Dufour, A., Fierro, V., Rogaume, Y., Rogaume, C., Zoulalian, A. ve Celzard, A., 2009. Activated carbons prepared from wood particleboard wastes: characterisation and phenol adsorption capacities. *Journal of Hazardous Materials*, 166 (2009), 491–501.
- Goswami, S. and Ghosh U.C., 2005. Studies on adsorption behaviour of Cr (VI) onto Synthetic Hydrous Stanic Oxide, *Water SA*, 31 (4), 597–602.
- Gündoğdu, A., 2010. Fabrika çay atıklarından aktif karbon üretimi, karakterizasyonu ve adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi. Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Hameed, B.H., Ahmad, A.L. ve Latiff, K.N.A., 2007. Adsorption of basic dye (methylene blue) onto activated carbon prepared from rattan sawdust. *Dyes and Pigments*, 75 (2007), 143–149.
- Hameed, B.H., Chin, L.H., Rengaraj, S., 2008. Adsorption of 4-chlorophenol onto activated carbon prepared from rattan sawdust. *Desalination*, 225 (2008), 185–198.
- Ho, Y.S. and McKay, G., 1998. Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood. *Journal of Environmental Science and Health Part B: Process Safety and Environmental Protection*, 76 (1998), 183–191.

- İmamoğlu, M. and Tekir, O., 2008. Removal of copper (II) and lead (II) ions from aqueous solutions by adsorption on activated carbon from a new precursor hazelnut husks. *Desalination*, 228 (2008), 108–113.
- Kalavathy, M. H. and Miranda, L. R., 2010. *Moringa oleifera*—A solid phase extractant for the removal of copper, nickel and zinc from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, 158 (2010), 188–199.
- Kannan, N. and Sundaram, M.M., 2001. Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons—a comparative study. *Dyes and Pigments*, 51 (2001), 25–40.
- Karagöz, S., Tay, T., Ucar, S. ve Erdem, M., 2008. Activated carbons from waste biomass by sulfuric acid activation and their use on methylene blue adsorption. *Bioresource Technology*, 99 (2008), 6214–6222.
- Keleş, E., 2008. Kimyasal bileşimi farklı üç fosfat kayası ile kurşun(II) iyonunun adsorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Khoramzadeh, E., Nasernejad, B., Halladj, R., 2013. Mercury biosorption from aqueous solutions by sugarcane bagasse. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 44 (2013), 266–269.
- Kiruba, U. P., Kumar, P. S., Gayatri, K. S., Hameed, S. S., Sindhuja M., , Prabhakaran, C. 2014. Study of adsorption kinetic, mechanism, isotherm, thermodynamic, and design models for Cu(II) ions on sulfuric acid-modified Eucalyptus seeds: temperature effect. *Desalination and Water Treatment*, 1–18 doi:10.1080/19443994.2014.966279
- Koçer, O., 2013. Zeytin posası (pirina) üzerine malaşit yeşili'nin sulu çözeltiden adsorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi, Kilis 7 Aralık Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kilis.
- Krenzelok, E. P., 2002. New developments in the therapy of intoxications. *Toxicology Letters*, 127 (2002), 299–305.
- Kumar, P.S., Ramalingam, S., Kirupha, S.D., Murugesan, A., Vidhyadevi, T., Sivanesan, S., 2011. Adsorption behavior of nickel(II) onto Cashew Nut Shell: Equilibrium, thermodynamics, kinetics, mechanism and process design. *Chemical Engineering Journal*, 167 (2011), 122–131.
- Küçükgül, E. Y., 2004. Ticari aktif karbon üretimi ve özelliklerinin belirlenmesi. Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi, 6 (3), 41-56
- Li, W., Zhang, L., Peng, J., Li, N., Zhang, S. and Guo, S., 2008. Tobacco stems as a low cost adsorbent for the removal of Pb(II) from wastewater: Equilibrium and kinetic studies. *Industrial Crops and Products*, 28 (2008), 294–302.
- Malkoc, E. and Nuhoglu, Y., 2007. Determination of kinetic and equilibrium parameters of the batch adsorption of Cr(VI) onto waste acorn of *Quercus ithaburensis*. *Chemical Engineering and Processing*, 46 (2007), 1020–1029.
- Malkoç, E., 2006. Ni(II) removal from aqueous solutions using cone biomass of *Thuja Orientalis*. *Journal of Hazardous Materials*, B137 (2006) 899–908.
- Metcalf, L. and Eddy H. P., 1972. *Waste Water Engineering*. Mac Graw-Hill, Inc., USA, 346-353 p.

- Mutlu, S., 2009. Fındık kabuğu ve üzüm çekirdeğinden üretilen aktif karbonlar ile kurşun iyonlarının adsorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Nuhoglu, Y., Malkoc, E., 2009. Thermodynamic and kinetic studies for environmentally friendly Ni(II) biosorption using waste pomace of olive oil factory. *Bioresource Technology*. 100 (2009), 2375–2380
- Önal, Y., Akmil-Başar, C., Eren, D., Sarıcı-Özdemir, Ç. ve Depci, T., 2006. Adsorption kinetics of malachite green onto activated carbon prepared from tunçbilek lignite. *Journal of Hazardous Materials*, 128 (2006), 150–157.
- Özçimen, D., 2007. Çeşitli bitkisel atıkların karbonizasyon yoluyla değerlendirilmesi. Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Rao, M.M., Ramana, D.K., Seshiah, K., Wang, M.C., Chien, S.W. C., 2009. Removal of some metal ions by activated carbon prepared from *Phaseolus aureus* hulls. *Journal of Hazardous Materials*, 166 (2009), 1006–1013.
- Sarıkaya, Y., 1993. Fizikokimya. Gazi Büro Kitabevi, 1151 s, Ankara.
- Satora, L., Pach, D., Butryn, B., Hydzik, P., Balicka-Slusarczyk, B., 2005. Fly agaric (*Amanita muscaria*) poisoning, case report and review. *Toxicon*, 45 (2005), 941–943.
- Seven, G., 2010. Meme, baş boyun ve mide kanserli hastalarda radyoterapi öncesi ve sonrası iz elementler ve ağır metal düzeylerinin (Zn, Cu, Pb, Cd, Mn, Fe, Mg Ve Co) ve bazı biyokimyasal (katalaz ve karbonik anhidraz) parametrelerin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Van.
- Seydioğlu, G., 2009. Bitkisel atıkların granül aktif karbon üretiminde değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Sharma, D.C. and Forster, C.F., 1993. Removal of hexavalent chromium using sphagnum moss peat. *Water Research*, 27 (1993) 1201–1208.
- Shaw, I., 2005. Is it Safe to Eat? Enjoy Eating and Minimize Food Risks. ISBN 3-540-21286-8 Springer Berlin Heidelberg New York, DOI 10.1007/b11381.
- Shrestha, R. M., Varga, I., Bajtai, J., Varga, M., 2013. Design of surface functionalization of waste material originated charcoals by an optimized chemical carbonization for the purpose of heavy metal removal from industrial waste waters. *Microchemical Journal* 108 (2013), 224–232.
- Shukla, A., Zhang, Y.H., Dubey, P., Margrave J.L. ve Shukla, S.S., 2002. The role of sawdust in the removal of unwanted materials from water. *Journal of Hazardous Materials*, 95 (2002), 137–152.
- Silverstein, R.M., Webster, F.X. ve Kiemle, D., 2005. Spectrometric Identification of Organic Compounds. John Wiley and Sons, 7th ed.
- Smith, J.M., 1981. Chemical Engineering Kinetics. McGraw-Hill, 676 pages, London.
- Snyder, S. A., Adham, S., Redding, A. M., Cannon, F. S., DeCarolis, J., Oppenheimer, J., Wert, E. C., Yoon, Y., 2007. Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals. *Desalination*. 202 (2007), 156–181.
- Srivastava, V.C., Swamy, M.M., Mall, I.D., Prasad, B. and Mishra, I.M., 2006. Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, 272 (2006), 89–104.

- Şahin, A., 2006. Farklı adsorbanların ağır metal iyonlarını tutma kapasitelerinin karşılaştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Celal Bayar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Manisa
- Şahin-Özli, H., 2010. Sulu çözeltilerden Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının limon kabuğu ve kömürleşmiş limon kabuğuyla adsorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Şamdan, C. A., 2013. Kabak çekirdeği kabuğundan kimyasal aktivasyonla aktif karbon üretimi: Boya ve ağır metal gideriminde değerlendirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Şencan, A., 2011. Fındık kabuğu ve fındık kabuğundan farklı yöntemlerle elde edilen aktif karbonun kursun (II) sorpsiyon potansiyelinin belirlenmesi. Doktora Tezi, Suleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- Tchobanoglous G, Burton F.L., 1991. Wastewater Engineering Treatment-Disposal-Reuse. Third Edition, McGraw-Hill Inc., 1334 p, New York, USA.
- Teker, M., Imamoglu, M. ve Bocek, N., 2009. Adsorption of some textile dyes on activated carbon prepared from rice hulls. Fresenius Environmental Bulletin, 18 (2009), 709–714.
- TS 438 ISO 331, Kömür- Analiz numunesinde rutubet tayini- Doğrudan gravimetrik metot, 27.03.2002.
- TS 711 ISO 562. Taş kömürü ve kok - Uçucu madde tayini, 11.03.2002.
- TS EN ISO 287. Kâğıt ve karton - Bir partinin nem içeriği tayini - Etüvde kurutma yöntemi, 18.12.2013.
- TS ISO 5984, Hayvan yemleri - Ham kül tayini, 29.06.2009.
- Uzun, I., 2008. Kavak ağacı artıklarından aktif karbon üretimi. Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Vural, N., 2007. Paulownia ağacı odunundan $ZnCl_2$ aktivasyonu ile aktifleştirilmiş karbon üretimi ve karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Watanabe, S., Suemaru, K., Inoue, N., Imai, K., Aimoto, T., Araki, H., 2008. Pharmacokinetic and pharmacodynamic studies of drug interaction following oral administration of imipramine and sodium alginate in rats. Naunyn-Schmiedeberg's Arch Pharmacol 378 (2008), 85–91. DOI 10.1007/s00210-008-0297-4.
- Weber, J. R., 1972. Physicochemical processes for water quality control. Wiley-Interscience, 640 p, USA.
- Wilson, K., Yang, H., Seo, C.W. ve Marshall, W.E., 2006. Select metal adsorption by activated carbon made from peanut shells. Bioresource Technology, 97 (2006), 2266–2270.
- Yavuz, Ö., Altunkaynak, Y. and Güzel, F., 2003. Removal of copper, nickel, cobalt and manganese from aqueous solution by kaolinite. Water Research, 37 (2003), 948–952.
- Yener, J. And Aksu, Z., 1999. Atık sularındaki fenol ve klorofenollerin aktif karbon ve kurutulmuş aktif çamura adsorpsiyonu. Tr. J. of Engineering and Environmental Science, 23 (1999), 93-104.©TUBITAK.

Yıldıztepe, E., Aksay, N. H., Demir, Ö., Arıcı, A., Oransay, K., Evcim, S., Kalkan, Ş., Tunçok, Y., 2010. Analysis of the year 2007 data of dokuz eylül university drug and poison information center. Türkiye Klinikleri Tıp Bilimleri Dergisi, 30(5) 1622-30.

EKLER**EK 1. Etik Kurul Kararı**

T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ REKTÖRLÜĞÜ
Hayvan Deneyleri Yerel Etik Kurulu Başkanlığı

Sayı : 36643897-20
Konu : Hayvan Deneyleri Yerel Etik Kurul Kararı.

26.01.2015
ERZURUM

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ REKTÖRLÜĞÜNE
(Hukuk Müşavirliğine)

İlgi : 26.12.2014 tarih ve 77040475/1722-26432 sayılı yazınız.

İlgide kayıtlı yazıda belirtildiği üzere, Üniversitemiz Mühendislik Fakültesi Dekanlığı, Kimya Mühendisliği Bölümü öğretim üyesi Doç.Dr.Saliha ERENTÜRK'ün yürütücülüğünde, Atatürk Üniversitesi Tıp Fakültesi Dekanlığının Tıbbi Biyokimya Anabilim Dalı Laboratuvarlarında yürütülecek olan "Akut Kurşun ve Amitriptilin Zehirlenmelerinin Etkisinin Azaltılmasında Ceviz Kabuğundan Üretilen Adsorbent İle Carbomix Aktif Kömürünün Etkinliğinin Ratlar Üzerinde Karşılaştırmalı İncelenmesi" başlıklı araştırma çalışması, Atatürk Üniversitesi Hayvan Deneyleri Yerel Etik Kurulumuzun 23.01.2015 tarih ve 1 sayılı Oturumunda Hayvan Deneyleri Yerel Etik Kurulu Başvuru Formu ve ekli belgeleri, gerekçe, amaç, yaklaşım ve yöntemler dikkate alınarak incelenmiş ve aşağıya çıkarılan 18 no'lu kararı ile sözkonusu araştırma çalışmasının yürütülmesinin etik kurallarına uygun olduğuna mevcut oy birliğiyle karar verilmiştir.

Bilgilerinizi ve gereğini arz ederim.


Prof. Dr. Derviş ÖZDEMİR
Başkan

Toplantı Tarihi : 23.01.2015

Toplantı Sayısı : 1

KARAR NO : 18- Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dekanlığı, Kimya Mühendisliği Bölümü öğretim üyesi Doç.Dr.Saliha ERENTÜRK'ün yürütücülüğünde, Atatürk Üniversitesi Tıp Fakültesi Dekanlığının Tıbbi Biyokimya Anabilim Dalı Laboratuvarlarında yürütülecek olan "Akut Kurşun ve Amitriptilin Zehirlenmelerinin Etkisinin Azaltılmasında Ceviz Kabuğundan Üretilen Adsorbent İle Carbomix Aktif Kömürünün Etkinliğinin Ratlar Üzerinde Karşılaştırmalı İncelenmesi" başlıklı araştırma çalışması ile ilgili 26.12.2014 tarih ve 77040475/1722-26432 sayılı Atatürk Üniversitesi Hukuk Müşavirliğinin yazısı ekindeki Mühendislik Fakültesi Dekanlığının 25.12.2014 tarih ve 48942413-70.01-5680 sayılı yazısı ile ekleri görüşüldü.

Yapılan görüşmelerden sonra; adı geçen araştırma çalışmasının yürütülmesinin, etik kurallarına uygun olduğunun, mevcut oy birliği ile kabulüne; karar verildi.

Adres : Atatürk Üniversitesi Veteriner Fakültesi Dekanlığı. 25240 - Yakutiye / ERZURUM
Telefon : 0-442-231 47 30 Fax : 0-442-231 55 63 e-mail: hadyek@atauni.edu.tr

EK 2. Deney Hayvanları Kullanım Sertifikası

T.C. Atatürk Üniversitesi HAYVAN DENEYLERİ YEREL ETİK KURULU	
DENEY HAYVANLARI KULLANIM SERTİFİKASI	
	
Çevre ve Orman Bakanlığı tarafından belirlenen Deney Hayvanları Kullanım Sertifikası Eğitim Programına dair genelge (2007/11)'ye uygun olarak düzenlenen 40 saat teorik + 40 saat pratik eğitimini başarı ile tamamlayarak bu sertifikayı almaya hak kazanmıştır.	
 Prof. Dr. Mustafa ATASEVER Hayvan Deneyleri Yerel Etik Kurul Başkanı	 Prof. Dr. Hikmet KOÇAK Rektör
Belge No: 69 Tarih: 08.07.2011	

ÖZGEÇMİŞ

1982 yılında Giresun'un Tirebolu ilçesinde doğdu. İlk ve orta öğrenimini Tirebolu'da, lise öğrenimi Giresun'da tamamladı. 1999 yılında öğrenime başladığı Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği bölümünden 2003 yılında mezun oldu. 2004 yılında başladığı Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Bölümü Temel İşlemler ve Termodinamik Anabilim Dalı'nda yüksek lisansını 2008 yılında tamamladı. Aynı yıl doktora eğitimine başladı. 2010 yılında yayımladığı makalesi ile Atatürk üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü tarafından yapılan Tez Makalesi yarışmasında üçüncülük, Anabilim dalı birincilik ödülünü aldı.