İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MANYETİK KOMPOZİT MALZEME HAZIRLANMASI VE AĞIR METAL ADSORPSİYONUNDA KULLANIMI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ruveyda DEMİRCİ

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

ARALIK 2012

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MANYETİK KOMPOZİT MALZEME HAZIRLANMASI VE AĞIR METAL ADSORPSİYONUNDA KULLANIMI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ruveyda DEMİRCİ
(509091079)

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Güleren DÖNER

ARALIK 2012

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 509091079 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Ruveyda DEMİRCİ**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı **"MANYETİK KOMPOZİT MALZEME HAZIRLANMASI VE AĞIR METAL ADSORPSİYONUNDA KULLANIMI "** başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı :	**Prof. Dr. Güleren DÖNER** İstanbul Teknik Üniversitesi	.....
Jüri Üyeleri :	**Prof. Dr. Gönül ÖZEN** İstanbul Teknik Üniversitesi	.....
	Yrd.Doç.Dr. Özgül SAĞLAM İstanbul Teknik Üniversitesi	.....

Teslim Tarihi : **17 Aralık 2012**
Savunma Tarihi : **24 Ocak 2013**

Canım Aileme,

ÖNSÖZ

Yüksek lisans çalışmalarım süresince her konudaki bilgi birikimini paylaşmaktan çekinmeyen, her daim desteğini hissettiren değerli hocam sayın Prof.Dr Güleren DÖNER'e teşekkürü borç bilirim.

Aralık 2012

Ruveyda DEMİRCİ
(Kimyager)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....vii
İÇİNDEKİLER.....ix
KISALTMALAR.....xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....xv
ÖZET.....xvii
SUMMARY.....xxi
1. GİRİŞ.....1
2. İNDÜKTİF EŞLEŞLEŞMİŞ PLAZMA OPTİK EMİSYON SPEKTROMETRİ VE ESER ELEMENTLER.....3
2.1 İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometrisinin Kullanım Amacı..3
2.2 İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometrisinin Teorisi.....3
2.3 İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometrisinin Uygulanması.....4
2.4 Çalışılan Eser Elementler Hakkında Genel Bilgi.....4
2.4.1 Bakır.....4
2.4.2 Nikel.....6
2.4.3 Kadmiyum.....6
3. ADSORPSİYON TANIMI VE ADSORPSİYON İZOTERMLERİ.....9
3.1 Langmuir İzoterm Modeli.....10
3.2 Freundlich İzoterm Modeli.....11
4. MANYETİK KOMPOZİT MALZEME.....13
4.1 Manyetik Kompozit Malzemelerin Özellikleri.....13
4.2 Aktif Karbonun Özellikleri.....13
4.3 Pirinç Kabuğunun Özellikleri.....15
4.4 Adsorpsiyonla İlgili Literatür Çalışmaları.....16
5. DENEYSEL KISIM.....21
5.1 Kullanılan Kimyasallar.....21
5.2 Kullanılan Cihazlar.....21
5.3 Aktif Karbonla Manyetik Kompozit Hazırlanması.....22
5.4 Pirinç Kabuğuna Uygulanan İşlemler.....24
5.4.1 Pirinç kabuklarının HCl ile muamele edilmesi.....24
5.4.2 Pirinç kabuklarının yakılması.....24
5.4.3 Pirinç kabuğu külü ile manyetik kompozit hazırlanması.....25
5.5 Optimum Parametrelerin Belirlenmesi Çalışmalarında Uygulanan Deneysel Prosedür.....25
5.6 Cu(II), Cd(II) ve Ni(II)'ye ait Kalibrasyon Grafikleri.....26
6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....29
6.1 Manyetik Kompozit Malzemelerin Karakterizasyonu.....29
6.2 Eser Elementlerin Manyetik Kompozitlere Adsorpsiyonunda pH Etkisi.....29

6.2.1 Bakır, kadmiyum ve nikelin aktif karbonlu manyetik kompozite adsorpsiyonunda pH etkisi.....29
6.2.2 Bakır, kadmiyum ve nikelin pirinç kabuğu külü kompozite adsorpsiyonunda pH etkisi.....30
6.3 Eser Elementlerin Manyetik Kompozitlere Adsorpsiyonunda Adsorban Kütlesinin Etkisi.....31
6.3.1 Bakır, kadmiyum ve nikelin aktif karbonlu kompozite adsorpsiyonunda adsorban kütlesinin etkisi.....31
6.3.2 Bakır, kadmiyum ve nikelin pirinç kabuğu küllü kompozite adsorpsiyonunda adsorban kütlesinin etkisi.....34
6.4 Eser Elementlerin Manyetik Kompozitlere Adsorpsiyonunda Başlangıç Metal İyonu Konsantrasyonunun Etkisi.....37
6.4.1 Bakır, kadmiyum ve nikelin aktif karbonlu manyetik kompozite adsorpsiyonunda başlangıç metal iyon konsantrasyonunun etkisi..37
6.4.2 Bakır, kadmiyum ve nikelin pirinç kabuğu küllü manyetik kompozite adsorpsiyonunda başlangıç metal iyon konsantrasyonunun etkisi...38
6.5 Eser Elementlerin Manyetik Kompozitlere Adsorpsiyonunda Çalkalama Süresinin Etkisi.....39
6.5.1 Bakır, kadmiyum ve nikelin aktif karbonlu kompozite adsorpsiyonunda çalkalama süresinin etkisi.....39
6.5.2 Bakır, kadmiyum ve nikelin pirinç kabuğu küllü kompozite adsorpsiyonunda çalkalama süresinin etkisi.....40
6.6 Adsorbanların maksimum metal iyonu adsorpsiyon kapasitelerinin belirlenmesi.....41
KAYNAKLAR.....43
ÖZGEÇMİŞ.....47

KISALTMALAR

XRD	**:** X Işını Kırınımı
SEM	**:** Taramalı Elektron Mikroskobu
TEM	**:** Transmission Elektron Mikroskobu
ICP-OES	**:** İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometri
CCD	**:** Charge Coupled Device
BET	**:** Brunauer-Emmett Teller
IUPAC	**:** Union of Pure and Applied Chemistry
AAS	**:** Atomik Absorpsiyon Spektrometri
MV	**:** Metilen Moru
FTIR	**:** Fourier Transform Infrared Spectroscopy
MOCS	**:** Yüzeyi mangan oksit kaplı kum

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 6.1 : BET yüzey analiz sonuçları..... 29
Çizelge 6.2 : Cu(II), Ni(II), Cd (II) nin aktif karbonlu manyetik kompozite adsorplanmasında adsorban kütlesinin etkisi 33
Çizelge 6.3 : Cu (II), Ni(II), Cd(II) nin aktif karbonlu manyetik kompozite adsorplanmasında adsorban kütlesinin etkisi..... 34
Çizelge 6.4 : Cu(II), Ni(II), Cd(II) nin pirinç kabuğu küllü manyetik kompozite adsorplanmasında adsorban kütlesinin etkisi..... 36
Çizelge 6.5 : Cu(II), Ni(II), Cd(II) nin pirinç kabuğu küllü manyetik kompozite adsorplanmasında adsorban kütlesinin etkisi 37
Çizelge 6.6: Cu(II), Ni(II), Cd(II) nin aktif karbonlu manyetik kompozite adsorplanmasında başlangıç metal konsantrasyonunun etkisi..... 38
Çizelge 6.7 : Cu(II), Ni(II), Cd(II) nin pirinç kabuğu küllü manyetik kompozite adsorplanmasında adsorban kütlesinin etkisi 38
Çizelge 6.8 : Adsorbanların makimum adsorpsiyon kapasiteleri 41

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : ICP-OES' e ait resim.....4
Şekil 3.1 : Langmiur izoterm grafiği.....11
Şekil 3.2 : Freundlich izoterm grafiği.....12
Şekil 4.1 : Aktif karbonun gözenek yapısına ait TEM görüntüsü.....14
Şekil 4.2 : Aktif karbon modeli.....15
Şekil 5.1 : Aktif karbonlu ve pirinç kabuğu küllü kompozitlere ait resim.....22
Şekil 5.2 : Manyetik kompozit malzeme ile mıknatıs etkileşimi.....23
Şekil 5.3 : Manyetik kompozit malzeme ile mıknatıs etkileşimi.....23
Şekil 5.4 : Manyetik kompozit malzeme ile mıknatıs etkileşimi.....23
Şekil 5.5 : Manyetik kompozit malzeme ile mıknatıs etkileşimi.....23
Şekil 5.6 : Pirinç kabuğuna ait resim.....24
Şekil 5.7 : Pirinç kabuğu külüne ait resim.....25
Şekil 5.8 : Bakır ölçümlerinin kalibrasyon grafiği.....26
Şekil 5.9 : Nikel ölçümlerinin kalibrasyon grafiği.....27
Şekil 5.10 : Kadmiyum ölçümlerinin kalibrasyon grafiği.....28
Şekil 6.1 : Cu(II), Cd (II) ve Ni(II) nin aktif karbonlu manyetik kompozite adsorpsiyonunda pH etkisi.....30
Şekil 6.2 : Cu(II), Cd (II) ve Ni(II) nin pirinç kabuğu küllü manyetik kompozite adsorpsiyonunda pH etkisi 31
Şekil 6.3 : Cu(II), Cd (II) ve Ni(II) nin aktif karbonlu manyetik kompozite adsorpsiyonunda adsorban kütlesinin etkisi 32
Şekil 6.4 : Cu(II), Cd (II) ve Ni(II) nin aktif karbonlu manyetik kompozite adsorpsiyonunda adsorban kütlesinin etkisi 33
Şekil 6.5 : Cu(II), Cd (II) ve Ni(II) nin pirinç kabuğu küllü manyetik kompozite adsorpsiyonunda adsorban kütlesinin etkisi 35
Şekil 6.6 : Cu(II), Cd (II) ve Ni(II) nin pirinç kabuğu küllü manyetik kompozite adsorpsiyonunda adsorban kütlesinin etkisi.....36
Şekil 6.7 : Cu(II), Cd (II) ve Ni(II) nin aktif karbonlu manyetik kompozite adsorpsiyonunda çalkalama süresinin etkisi.....39
Şekil 6.8 : Cu(II), Cd (II) ve Ni(II) nin pirinç kabuğu küllü manyetik kompozite adsorpsiyonunda çalkalama süresinin etkisi.....40

MANYETİK KOMPOZİT MALZEME HAZIRLANMASI VE AĞIR METALLERİN ADSORPSİYONUNDA KULLANIMI

ÖZET

Sudaki toksik ağır metaller hem çevreye hem de canlılara zarar vermektedir. Biyolojik bozunabilen organik kirleticilerin aksine, ağır metal iyonları daha az zararlı ürünlere dönüşemez. Metal kaplama, madencilik, radyotör üretim, döküm, alaşım ve pil sanayilerinde gerçekleştirilen faaliyetler suda metal kirliliğine sebep olur. Sudaki ağır metaller, kimyasal çöktürme, iyon değişimi, filtrasyon gibi yöntemlerle uzaklaştırılmıştır. Bu yöntemlerin birçoğu düşük metal konsantrasyon tayinlerinde yetersiz kalma, pahalı olma ve ikincil kirlilik oluşturma gibi dezavantajlara sahiptir. Bu yüzden ucuz ve etkin olmasının yanında kolay uygulanabilirliğe sahip yeni yöntemlerin geliştirilmesi önemli bir ihtiyaç haline gelmiştir.

Adsorpsiyon, bir maddenin diğer bir madde yüzeyinde veya iki faz arasındaki ara yüzeyde konsantrasyonunun artması olarak tanımlanır. Adsorplanan adsorbana kimyasal olarak bağlanmadığından adsorpsiyon fiziksel ayrıma yöntemidir.

Ağır metallerin farklı ortamdan ayrılmasında zeolit, kil, kitosan, pirinç kabuğu, şeker kamışı, talaş, palmiye ağacı kabuğu ve hindistan cevizi kabuğu gibi doğal ve ucuz adsorbanlar kullanılmıştır.

Son yıllarda, araştırmacılar musluk suyu ve içme suyunda bulunan ağır metal adsorpsiyonunda metal oksitleri kullanmışlardır. Adsorpsiyon çöktürme işlemine göre metalleri daha geniş pH aralığında ve düşük konsantrasyonlarda sulu ortamdan uzaklaştırabilmektedir. Demir, alüminyum ve mangan oksitler, geniş yüzey alanları, mikro gözenekli yapısı, metal, fosfat ve diğer iyonlarla etkileşen OH fonksiyonel gruplarına sahip olduğundan sulu çözeltilerdeki ve atık sudaki ağır metallerin adsorpsiyonunda kullanılmaktadır. Ancak metal oksitlerin birçoğu yalnızca ince toz halinde veya sulu süspansiyondan topak veya jel halinde elde edilebilmektedir.

Araştırmacılar metallerin sulu ortamdan uzaklaştırılmasında kum gibi malzemelerin yüzeyini çeşitli metal oksitlerle kaplayarak ayırma tekniğini geliştirmişlerdir. Metal oksitleri kullanılarak çeşitli yüzeylerde kimyasal modifikasyonla adsorbanın metal iyonlarını adsorplama kapasitesini artırmışlardır.

Yenilikçi teknoloji, çamurun çökelmesini hızlandırma, sütten radyonüklidin uzaklaştırılması, organik boyar maddelerin adsorpsiyonu ve petrol sızıntılarının iyileştirilmesi gibi çevresel sorunları gidermek için manyetik malzemelerin kullanımına önem vermiştir.

Manyetik kompozit malzemeler, demir oksitin manyetik özelliğiyle aktif karbon, kil gibi adsorbanların özellikleriyle birleşerek sudaki metal ve organiklerin uzaklaştırılmasında kullanılabilir, manyetik özelliği sayesinde ortamdan kolayca ayrılabilir. Bilgilerimize göre sudaki ağır metallerin adsorpsiyonunda pirinç kabuğu küllü manyetik kompozit malzemenin adsorban olarak kullanıldığı bir çalışma mevcut değildir.

Mükemmel elektriksel ve manyetik özelliğe sahip nano yapılı en önemli manyetik malzemelerden biri olan Fe_3O_4 nano parçacıkları son yıllarda ilgi odağı olmuştur. Bu manyetik parçacığın en önemli özelliklerinden biri, Fe_3O_4 parçacık boyutu kritik çaptan küçük olduğunda süperparamanyetizm oluşturmasıdır. Bulk çözeltiden farklı olarak, ihmal edilebilir derecede küçük histeri ile süperparamanyetik olan manyetik malzeme artık ferromanyetik değildir. Parçacıklar arasında herhangi bir manyetik kuvvet olmamasından ve dışardan uygulanan manyetik alanın kaldırılmasına rağmen süperparamanyetik parçacığın mükemmel manyetik özelliği sağlanır.

Pirinç kabuğu, pirinç üreten ülkelerde tarımsal bir atıktır.Pirinç kabuğunun %70-85 lik kısmını çeşitli organikler (lignin, selüloz, şeker gibi) ve kalan kısmını hücre zarında bulunan silika oluşturmaktadır.

Bakır canlılardaki protein ve enzim sentezi için esansiyel bir elementtir. Bakır eksikliğinde egzema, kansızlık, saç dökülmesi, vücut direncinin azalması ve iştahsızlık gibi rahatsızlıklar ortaya çıkmaktadır.Bakırın vücutta fazla birikmesi kanser, şizofreni ve hipertansiyon gibi hastalıklara sebep olmaktadır.

Kadmiyumun vücutta birikmesi, böbrek işlevinin bozulmasına, kısırlığa ve kemik yapısının kırılgan olmasına neden olur.

Nikel elementi canlı organizmaların varlığını sürdürmesinde önemli role sahiptir. Ürenin hidrolizinde gerekli olan üreaz enzimi nikel elementi içermektedir. Kirli topraklardan elde edilen sebzelerin yüksek miktarda tüketimiyle vücuda nikel alımı artmaktadır. İnsanlar nikele solunum yoluyla, içme yoluyla, gıdaların tüketimiyle veya sigara içilmesiyle maruz kalmaktadır. Vücuda nikelin aşırı alınması akciğer, burun, prostat, gırtlak kanserine, akciğerlerde tıkanmaya, solunum yetersizliğine, astım, kronik bronşit, kalp rahatsızlıkları ve bazı alerjik reaksiyonlara sebep olmaktadır.

Bu çalışmada, ham haldeki pirinç kabukları safsızlıkları gidermek amacıyla saf sudan geçirilip seyreltik HCl ile muamele edildi. Pirinç kabukları kül fırınında 800 °C de 5 saat yakıldı. Beyaz renkli pirinç kabuğu külü elde edildi. Pirinç kabuğu külü+ Fe_2O_3 manyetik kompozit malzeme hazırlandı. Pirinç kabuğu külü ile oluşturulan manyetik kompozit malzemenin adsorpsiyon kapasitesini karşılaştırmak amacıyla aktif karbon+ Fe_2O_3 manyetik kompozit malzeme hazırlandı.

Sulu ortamdaki Cu (II), Ni (II) ve Cd (II)'nin adsorplanmasında aktif karbon ve pirinç kabuğu külüne demir oksitle manyetik özellik verilerek çalkalama (batch) yöntemiyle adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirildi ve sonuçlar demir oksitsiz malzemelerle karşılaştırıldı. pH, adsorban kütlesi, başlangıç metal iyonu konsantrasyonu ve temas süresi parametreleri üzerinde çalışıldı. 30 dakikalık optimum çalkalama süresinde maksimum metal iyonlarının her iki kompozite adsorplandığı pH 7 olarak gözlendi.Adsorban kütlesi başlangıçta alınan kütleye göre iki ve beş katına çıkarıldı. Adsorban kütlesi artmasına rağmen , metal adsorpsiyon yüzdesinin fazla artmadığı gözlendi. Optimum adsorban kütlesi 0,1 gram olarak alındı.Süzüntüde kalan metal iyonu konsantrasyonları indüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometri ile tayin edildi. Cu(II), Ni(II) ve Cd(II) iyon tayinleri sırasıyla 327,3 nm, 231,6 nm ve 228,8 nm'de gerçekleştirildi.

Hazırlanan manyetik kompozit malzemelerin yüzey alanı 77 K'de N_2 adsorpsiyonuna bağlı olarak Brunauer-Emmett-Teller (BET) yüzey alanı hesaplama yöntemi kullanılarak bulunmuştur. Aktif karbon, aktif karbon+ Fe_2O_3 kompozit malzeme, pirinç kabuğu külü ve pirinç kabuğu külü + Fe_2O_3 ile oluşturulan kompozitin yüzey alanları sırasıyla 301,75 m^2/g, 670,29 m^2/g, 69,58 m^2/g ve 156,34 m^2/g olarak bulundu. Manyetik kompozitlerin yüzey alanları ham maddelere oranla % 110 artmıştır.

Adsorpsiyon denge çalışmalarında Cu(II), Ni(II) ve Cd(II) iyonlarının pirinç kabuğu külü + Fe_2O_3 ve aktif karbon+ Fe_2O_3 kompozit malzemelerinin üzerine adsorpsiyonunu incelemek amacıyla elde edilen sonuçlar Langmuir ve Freundlich izotermlerine uygulandı. Adsorpsiyonun Langmuir izotermine daha iyi uyduğu sonucuna varıldı.

Manyetik kompozit malzemelerin maksimum adsorpsiyon kapasitelerinin belirlenmesi için 0,1 g manyetik kompozite 15 mL'lik 100 ppm metal çözeltisi (her bir iyon yönünden 100 ppm Cu^{+2}, Ni^{+2} ve Cd^{+2}) eklendi. 0,1 M HCl ve 0,1 M NaOH yardımıyla pH 7 ye ayarlandı. Su banyolu çalkalayıcıda 200 rpm hızla 30 dakika boyunca çalkalandı.

Pirinç kabuğu külü + Fe_2O_3 ile oluşturulan kompozitin aktif karbon+ Fe_2O_3 ve ham maddelere oranla daha yüksek adsorplama kapasitesine sahip olduğu gözlendi.Bakır, nikel ve kadmiyumun pirinç kabuğu külü+ Fe_2O_3 üzerine maksimum adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 25,4 mg/g, 20,3 mg/g, 19,5 mg/g for bulundu.Artan adsorpsiyon kapasitelerinin BET yüzey analizleri ile de uyumlu olduğunu söyleyebiliriz.

Elde edilen sonuçlar sulu çözeltilerden Cu(II), Ni(II) ve Cd(II)'un uzaklaştırılmasında pirinç kabuğu külüyle hazırlanan manyetik kompozit malzemenin ucuz, kolay temin edilebilir ve yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olması gibi avantajları göz önüne alınarak etkin bir adsorban olarak kullanılabileceğini göstermektedir.

PREPARATION OF MAGNETIC COMPOSITES AND APPLICATION TO HEAVY METAL ADSORPTION

SUMMARY

The presence of heavy metals in aquatic environment is a very big problem due to their extreme toxicity effects towards aquatic life and human beings and also on the environment. Unlike organic pollutants, the majority of these elements which are susceptible to biological degradation, heavy metal ions do not degrade into harmless end products. Heavy metal contamination exists in aqueous wastes arrising from many industries, such as metal plating, mining operations, radiator manufacturing, smelting, alloy industries and storage batteries industries. So far various treatment techniques have been applied to remove the contaminants from the water samples, including chemical precipitation, coprecipitation, ion exchange, filtration and adsorption on activated carbon as commercially available. Most of these methods suffer from some drawback such as ineffective, expensive, generation of secondary pollution and ineffectiveness for low metal concentration. For this reason, there is a crucial need for the development of a method that is not only cost effective and economic, but can be also easily implemented.

Adsorption is the process through which a substance, originally present in one phase, is removed from that phase by accumulation at the interface between phase and a separate (solid) phase.

Some natural materials such as zeolite, clay, chitosan, rice husk, sugarcane bagasse, sawdust, oil palm shell and coconut shells may serve as cost effective sorbents in order to remove of heavy metals from different media.

In recent years, many researchers have applied metal oxides to adsorption of heavy metals from metal-laden tap or wastewater. Adsorption can remove metals over a wider pH range and lower concentrations than precipitation. Iron, aluminum and manganese oxides are typically thought to be the most important scavengers of heavy metals in aqueous solution or wastewater due to their relatively high surface area, microporous structure and possess OH functional groups capable reacting with metals, phosphate and other specifically sorbing ions. However most metal oxides are available only as fine powders or are generated in aqueous suspension as hyroxide floc or gel.

Several researchers have developed the techniques for coating metal oxide on a substract (such as sand) surface to remove the contaminants.In some cases, to enhance the sorption capacity of the adsorbents towards heavy metals many attempts have been made such as chemical modification of their surface using metal oxide.

An innovative technology that has gained attention is the use of magnetic materials to solve environmental problems such as accelerating the coagulation of sewage, removed radionuclides obtained from milk, adsorption of organic dyes, and oil spill remediation.

The magnetic composites show the following features, they combine the adsorption properities of adsorbents, such as activated carbon or clays with the magnetic properties of iron oxides, they can be used in order to remove different types of contaminants for example metals or organics from water and they can be removed from the medium by a simple magnetic separation process. To the best of our knowledge there is no significant study on the use of rice husk ash magnetic composite as a sorbent for removing heavy metals from water.

The Fe_3O_4 nanoparticle is one of the most important nanostructured magnetic materials and has attracted increasing attention over the past decade owing to its unique electrical and magnetic properties such as superparamagnetism. One of the remarkable advantages for the magnetic particles is the generation of superparamagnetism, when the particle size of Fe_3O_4 becomes smaller than the critical diameter. Being different from the bulk counterparts, the magnetic materials are no longer ferromagnetic but are now present superparamagnetism with negligibly small hysteresis. Despite removal of an external magnetic field, the excellent magnetic properties of superparamagnetic particulates can be ensured since no residual magnetic force exists among the particles.

Rice husk is an agricultural waste material which is generated in rice producing countries. Dry husk contains 70-85% of organic matter (lignin, cellulose, sugar etc) and the remainder consists of silica which is present in the cellular membrane.

Copper is an essential element for protein and enzyme synthesis in living creatures. Copper deficiency in the metabolism causes certain diseases such as eczema, anemia, hair loss, weakening of immune system and anorexia. An extreme accumulation in the metabolism results in certain diseases such as cancer, schizophrenia, hypertension.

Large amounts of cadmium accumulation causes deterioration of kidney function, infertility and also fragility of the bones.

Nickel has an important role for continuation of the existence of living organisms. Urea enzyme which is required for urea hydrolysis, is possessing nickel element. The consumption of high amounts of vegetables from contaminated soils, increases nickel uptake into the metabolism. Human beings and animals are exposed to nickel by various ways such as inhalation, drinking water, food consumption or smoking. Ingestion of excessive amounts of nickel results in lung, nose, prostate and larynx cancer, congestion in the lungs, respiratory insufficiency, asthma, chronic bronchitis, heart diseases and some allergic reactions.

In this study, raw rice husks were washed by diluted water and treated with diluted HCl in order to remove impurities. Rice husks were ignited at 800 °C for 5 hours in an muffle furnace. A white colored rice husk ash was obtained as a result. Magnetic composite material was produced in the laboratory as rice husk ash+ Fe_2O_3. In order to compare its adsorption capacity, activated carbon+ Fe_2O_3 magnetic composite material was also produced by applying the same procedure .

Batch sorption experiments were performed in order to study the adsorption of Cu (II), Ni(II) and Cd(II) from aqueous solution using activated carbon and rice husk ash with and without iron oxide which has magnetic properties. Among the operating variables studied we can state the followings: solution pH, adsorbent mass, initial metal ion concentration and contact time. Maximum metal ion removal was observed at pH 7 for both magnetic composite materials during 30 minutes optimum shaking time. Adsorbent mass was increased by twice and five times than initial mass. Despite the increase in adsorbent mass, percentage metal adsorption on magnetic composites did not increase in a sharp way. Optimum adsorbent mass was selected 0,1 g. The concentration of metal ions in supernatant was determined by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy. For metal ion detections 327.3 nm, 231.6 nm and 228.8 nm were used for Cu(II), Ni(II) and Cd(II) respectively.

The surface area of prepared magnetic composites was calculated by Brunanuer-Emmett-Teller (BET) surface area calculation method which is depending on N_2 adsorption at 77 K. The results of BET analysis were found to be 301.75 m^2/g, 670.29 m^2/g, 69.58 m^2/g and 156.34 m^2/g for activated carbon, activated carbon+ Fe_2O_3 magnetic composite material, rice husk ash and rice husk ash + Fe_2O_3 magnetic composite material respectively. It was detected that the surface area of magnetic composites increased by 110 % compared to the surface area of raw materials.

In order to describe the sorption of Cu^{+2}, Ni^{+2} and Cd^{+2} onto rice husk ash+ Fe_2O_3 composite material and activated carbon+ Fe_2O_3 at the equilibrium Langmuir and Freundlich isotherm models were applied. Langmiur model fitted well to the equilibrium data for both of the magnetic composite materials.

For determination of maximum metal ion adsorption capacity of magnetic composites, 15 mL of 100 ppm metal ion solution (in terms of each ion 100 ppm Cu^{+2}, Ni^{+2} and Cd^{+2}) was added on 0,1 g magnetic composite material. pH was adjusted to 7 by 0.1 M HCl and 0.1 NaOH. The mixtures were shaked for 30 minutes with 200 rpm speed in water bath shaker.

Rice husk ash + Fe_2O_3 composite material proved a better adsorption capacity than the activated carbon+ Fe_2O_3 as well as the raw materials. The maximum adsorption capacity of rice husk ash+ Fe_2O_3 was found to be 25.4 mg/g, 20.3 mg/g, 19.5 mg/g for copper nikel and cadmium respectively. These results are in good correlation with BET surface area analysis results.

The obtained results showed that rice husk ash composite material can be used as an effective adsorbent for the removal of Cu(II), Ni(II) and Cd(II) from aqueous solution in terms of ease of availability, low cost and high adsorption capacity.

1. GİRİŞ

Çevre kirliliği kentsel yaşamın artmasına paralel olarak artmaktadır ve endüstriyel gelişim çevre kirliliğinin artmasını daha da tetiklemiştir. Özellikle de sanayinin gelişmesi ile başlayan süreç çevre kirliliğini maksimum seviyeye çıkarmıştır. Endüstriyel atıklar, yapay tarımsal gübreler, deterjanlar, pestisidler inorganik tuzlar, atık sular, tekstil sanayide kullanılan boyar maddeler, ağır metaller doğal dengeyi kirleten birçok faktör arasında yer almaktadır. Endüstrileşmenin sonucu olarak birçok çeşit kirtleticinin çevreye salınımı çevre kalitesini düşürmüştür. Kadmiyum gibi ağır metallerin biyobozunurluk özelliği olmadığından, bu metaller oldukça tehlikeli ve zehirlidir [1]. Kadmiyum insan vücudunda fonksiyon bozukluğu, hipertansiyon, akciğer ve karaciğer hasarları gibi çeşitli rahatsızlıklara sebep olmaktadır [2]. Suda bulunan ağır metaller kimyasal çöktürme, iyon değişimi, ters osmoz ve aktif karbonla adsorpsiyon gibi yöntemlerle uzaklaştırılmaktadır [3,4]. Bu yöntemlerin birçoğunun, pahalı olması, başka atık ürünler oluşturması ve düşük metal konsantrasyonlarında etkinliğinin düşük olması dezavantajları arasında yer almaktadır. Bu sebeplerden dolayı, düşük maliyetli ve ekonomik olması bakımından son yıllarda atık su işlenmesi çalışmalarında etkin saflaştırma ve ayırma tekniği olarak adsorpsiyon önem kazanmıştır [3,4]. Sentetik veya modifiye edilmiş adsorbanlara oranla zeolit, kil gibi doğal malzemelerin sorpsiyon kapasitesi düşüktür. Doğal adsorbanların sorpsiyon kapasitelerini artırmak için adsorban yüzeylerine metal oksitler kimyasal modifikasyonla eklenmektedir. Çöktürme yöntemine göre, adsorpsiyon daha geniş pH aralığında ve düşük konsantrasyonlara uygulanabilmektedir [5]. Demir, alüminyum ve mangan oksit gibi oksitler oldukça geniş yüzey alanı ve mikroporlu yapıya sahiptir. Ayrıca oksit yapılarındaki OH fonksiyonel grupları metal, fosfat gibi iyonlarla etkileşime girdiğinden sulu çözelti veya atık sularındaki ağır metallerin uzaklaştırılmasında önemli rol oynar [6]. Aktif karbon, kil gibi adsorbanlar demir oksitlerin manyetik özellikleri ile birleşir. Çamurun çökelmesini hızlandırmada, sütten radyonüklid uzaklaştırılmasında, organik boyar maddelerin adsorpsiyonunda ve petrol atıklarının

iyileştirilmesinde manyetik kompozitler kullanılır. Manyetik özellikleri nedeniyle ortamdan kolayca ayrılırlar. Manyetik kompozitlerin yapısı X ışını kırınımı (X-ray diffraction, XRD), taramalı elektron mikroskobu (Scanning Electron Microscope, SEM) ve Transmission elektron mikroskobu (TEM) gibi yöntemlerle belirlenmektedir.

Bu çalışmanın amacı doğal adsorban olan pirinç kabuğu külü ile manyetik kompozit malzeme hazırlamak ve hazırlanan kompozitlerin sudaki ağır metalleri adsorplama kabiliyetinin incelenmesi ve kullanılabilirliğinin araştırılmasıdır. Ayrıca pirinç kabuğu külü yerine aktif karbon ile de manyetik kompozit malzeme hazırlanarak metal adsorpsiyon kapasiteleri karşılaştırılmıştır. Adsorpsiyon deneyleri için sudaki bakır, nikel ve kadmiyum metallerinin kompozit malzemeler üzerindeki adsorpsiyonları batch (çalkalama) yöntemi kullanılarak araştırılmış ve metal konsantrasyonları İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometri (ICP-OES) ile tayin edilmiştir.

2. İNDÜKTİF EŞLEŞMİŞ PLAZMA OPTİK EMİSYON SPEKTROMETRİ (ICP-OES) VE ESER ELEMENTLER

2.1 Kullanım Amacı

Su ve çevre kimyası laboratuarında içme suyu, atık su ve deniz suyu arıtma çamuru ICP-OES Cihazı ile metal analizlerinin tayini yapılabilmektedir.

2.2 İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometrinin Teorisi

Katyon ve elektronlardan meydana gelen ve elektrik akımını ileten ortama plazma denir. Gaz halindeki iyon akımı olarak da tanımlanabilir. Plazmanın dışarıya yükü sıfırdır. Yani negatif yüklerin toplamı yaklaşık pozitif yüklerin toplamına eşittir. Plazmadaki katyonlar farklı katyonlardan meydana gelir. Örneğin argon plazmasında, argon katyonları, elektronlar ve analiz yapılan numuneden buharlasan atomların katyonları bulunmaktadır. Numuneden buharlasan atomların katyonları miktar olarak argon katyonları ve elektronlardan azdır. Bir plazmada argon iyonları oluştuktan sonra bu iyonlar, daha fazla iyonlaşma ile plazma halini sürdürülmesini sağlayacak bir düzeyde sıcaklık oluşturmak için bir dış kaynaktan yeterli güç absorplama yeteneğine sahiptir. Yani argon katyonları enerji absorplayarak ortamın sıcaklığı yaklaşık 10000 K de sabit olarak tutulur. Stabil bir plazmanın oluşumu için gereken iyonizasyonu sağlar. Burada numune bir argon akışlı sisleştirici (nebulizer) içinde sisleştirilir ve oluşan çok küçük damlacıklar bir spray chamber vasıtasıyla plazmaya taşınır. Bunun sonucunda atomlaşma gerçekleşir. Elementlere has emisyon spektrumları dağıtıcı bir spektrometreden geçirilir ve ışığa duyarlı bir cihaz (CCD dedektör –charge coupled device) ile şiddetleri özgün dalga boylarında izlenir. Bu da bir bilgisayar sistemi tarafından işlenir ve kontrol edilir.



Şekil 2.1 : ICP-OES (İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektrometri).

2.3 İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometrinin Uygulanması

Yaklaşık 72 elementin eser, minör ve majör konsantrasyon düzeylerinde ve aynı anda analizine olanak tanıyan hızlı bir tekniktir. Hassas kantitatif analiz, kalitatif tetkik ve sıvılardaki eser elementlerin yüksek hızda ölçülmesine olanak tanımaktadır. Yaklaşık 72 element analizi ppb seviyesinden % seviyesine kadar ölçülebilmektedir. Hidrür sitemi sayesinde Hg, As, Se, Bi, Sb, Sn, Te elementleri ppb düzeyinde ölçümü mümkündür.

Standart Çözeltisi Bulunan Elementler:

Zn, Pb, Cd, Ni, Ba, Fe, B, Mn, Pt, Cr, Ag, Ti, Al, Li, Na, K, Ca, Mg, S, Sr, Si, As,Hg

* Kullanılan standartlar 1000 ppm mertebesindedir.

* İsteğe bağlı standart hazırlanabilir.

2.4 Çalışılan Eser Elementler Hakkında Genel Bilgi

2.4.1 Bakır

Kırmızımsı bir metal olan bakır, doğada genellikle sülfürlü, oksitli ve kompleks bileşikler halinde bulunur.

Kolayca şekil alabilmesi ve bükülebilmesi nedeniyle bozuk paraların, elektrik tellerinin ve su borularının yapımında kullanılmaktadır. Bakırın en yaygm kullanım alanlarından biri de diğer metallerle yaptığıpirinç, bronz v.s. gibi alaşımlardır. Metal

piyasasında büyük bir ihtiyacı karşılayanbu alaşımlar endüstrinin hemen hemen her dalında aranılmakta ve kullanılmaktadır. Alaşımlar arasında kalay ve çinko ile yapılanlara en önemlileridir. Eski zamanlarda kalay ile yapılan alaşımlar bronz olarak isimlendirilmiş ve tarihte, Bronz Devri'ni doğurmuştur.Bakırın kimyasal dayanıklılığı ve görünümü, onun birçok inşaat ve dekorasyon malzemelerinde, gemi gövdelerinin kaplanmasında, binaların danalarında, aranılan bir madde haline getirmiştir. Bakır ayrıca tarımda fungusit (bakteri ve mantar öldürücü) olarak, göllerde ve depolarda algisit (alglerin gelişmesini önlemek) olarak kullanılmaktadır.

Havada veya suda bulunan bakır veya bakır bileşikleri hemen daima toz parçacıklarına bağlı bulunur; dolayısı ile solunum yollarında veya sindirim sisteminde kolayca tutulurlar veya suda bulunduklarında filtrasyon işlemiyle kolayca sudan uzaklaştırılabilirler. Toz veya zerreciklere bağlı olmayan bakır ise suda çözünmeyen formdur ve asıl olarak sağlığı etkileyen bakır budur.

Doğada, bitkilerde ve hayvanların vücudunda bakır bulunur. Hayvan ve insanda özellikle karaciğerde depolanır (1,5 gram kadar). Tarımda çok fazla miktarda kullanılırsa bitkilerin büyümesini engeller, bunu demirin yerine geçerek yapar. Bilinen tüm canlılar için esansiyel (olmazsa olmaz) bir elementtir Ancak çok yüksek dozda uzun süre veya bir defada alındığında sağlık açısından zararlı olur.Fazla miktarda bakırın vücuda alınması insanlarda kusma, ishal, mide krampı ve bulantı gibi rahatsızlıklara sebep olmaktadır. Bunun yanı sıra fazla miktarda vücuda alınan bakır karaciğer ve böbrek hastalıklarına sebep olur.

Sağlıklı insanların vücudu gerekli miktardaki bakır oranını ayarlayabilmektedir. Bir yaşın altındaki bebeklerin vücudu bu mekanizmayı tam olarak geliştiremez ve fazla miktardaki bakırın toksik etkisine daha çok maruz kalırlar. Ayrıca Wilson Hastalığını taşıyan kişiler vücuttaki bakır oranını ayarlayamamaktadır.Bu kişilerin vücutlarına aldıkları bakır miktarının kontrolü hususunda daha dikkatli davranması gerekmektedir. Türk Standartları Enstitüsü de içme suyundaki bakır oranını 0.1 mg/L olarak belirtmiştir. Bu oran Türkiye'de yaşayan insanları bakırın zehirli etkisinden korunması için en makul oran olarak belirlenmiştir [9].

2.4.2 Nikel

Nikel içeren mineraller cama yeşil renk vermek için de kullanılmıştır. 1751'de, Baron Axel Fredrik Cronstedt bakırı nikolitten ayırmaya çalışırken, nikeli elde etmiştir. Saf nikelden yapılmış olan bozuk paralar ise ilk defa 1881'de İsviçre'de 'de üretilmiştir.

Nikelin en yaygın uygulaması , paslanmaz çelik ve diğer metal malzemelerin içeriği olarak kullanılmasıdır.Nikel, mücevherat gibi metal ürünlerde genelde bulunur.
Nikel elementinin canlı organizmaların varlığını sürdürmesinde önemli role sahiptir.Ürenin hidrolizinde yardımcı enzimlerden "üreaz" enzimi nikel elementi içermektedir.
Gıda maddeleri doğal olarak az miktarda nikel içerir. Çikolata ve katı yağların, yüksek oranda nikel içerdiği bilinir. Kirli topraklardan elde edilen sebzelerin yüksek miktarda tüketimiyle vücuda nikel alımı artmaktadır.
İnsanlar nikele solunum yoluyla, içme suyuyla, gıdaların tüketimiyle veya sigara içilmesiyle maruz kalmaktadır.Nikelin aşırı miktarda vücuda alınması ; akciğer, burun, prostat ve gırtlak kanseri riskine, akciğerlerde tıkanmaya, solunum yetersizliğine, astım, kronik bronşit, kalp rahatsızlıkları , deri isiliği gibi alerjik reaksiyonlara neden olmaktadır.

Nikel bileşiklerine maruz kalma miktarı,40 saat/hafta'lık süre içinde 0,05 mg/cm^3'ü geçmemelidir. Nikel sülfit buharının ve tozunun, diğer nikel bileşikleri gibi kanserojen olduğu düşünülmektedir. $[Ni(CO)_4]$ gazı çok zehirli bir gazdır. Bunun temel sebebi hem metalin oluşturduğu zehirlilik hem de karbonun oluşturduğu CO gazının zehirlilik etkisidir [9].

2.4.3 Kadmiyum

Alman kimyacı Stromeyer ve Hermann'ın çinko karbonatı saflaştırırken tesadüfen buldukları bir elementtir. Çin Cumhuriyeti kadmiyum elementinin üretiminde en önde gelen ülkedir ve bu oran yaklaşık olarak dünyada üretilen kadmiyumun %16 sına tekabül etmektedir.Kadmiyum biyobozunurluk özelliğine sahip olmadığından , birikebilen zehirli bir madde olup, Çevre Koruma Ajansının hazırladığı 129 kirletici arasında yer almaktadır.

Kadmiyum batarya yapımında, reaktör kontrol çubuklarının üretiminde, boya ve plastik yapımında, metal kaplama işlemlerinde kullanılmaktadır.Kolay kaplanabilme ve oksidasyona dirençli olma özelliklerinden dolayı çelik kaplamacılığında kullanılmaktadır. Kaplamaya elektrolizle veya buhar kaplaması şeklinde yapılır. Bilye yatakları gibi sürtünme olan yerler, sürtünmeyi azalttığı için kadmiyumla kaplanır. Kadmiyum-nikel pillerinin yapısında, nükleer reaktörlerde kontrol çubuğu olarak ve Westan standart pillerinde kullanılır. Düşük erime noktalı lehim yapımında, çeşitli döküm alaşımların yapımında kullanılır.Kadmiyum oksit, katalizör olarak kaplama banyosunda ve saflığı çok yüksek olan kadmiyumun elde edilmesinde kullanılır. Kadmiyum sülfür, seramik çilikte sarı pigment olarak, kadmiyum klorür ($CdCl_2$) fotoğrafçılıkta, pamuklu boyamada ve galvanoplastide kullanılır. Kadmiyum nitrat $Cd(NO_3)_2$ camlara kırmızımsı sarı renk verir.

Kadmiyum kaynakları;kadmiyum içeren boyalar, sigara dumanı, plastik katkı maddeleri, kadmiyum sülfür ve çinko üreten tesislerdir. Piller çöpe atıldığı zaman depo sahasında bozularak kadmiyum ve bileşikleri serbest hale geçerek suya karışır.Kadmiyumlu sızıntı suyu, içme suyunu ve toprağı kirleterek gıda zinciri ve içme suyu yoluyla insan vücuduna girer. Vücut kadmiyumu kalsiyum gibi algılar ve kadmiyum vücutta birikmeye başlar.Vücutta kalsiyum eksilmesinden dolayı kemikler yavaş yavaş zayıflamaya başlar. Ayakta durmak hatta öksürmek bile kemiklerin kırılmasına hatta iskeletin ufalanarak ölümlere yol açar. Ayrıca günde bir paket sigara içen insanların karaciğer ve böbreklerinde sigara içmeyenlere oranla %50 oranında daha fazla kadmiyum bulunmaktadır.

Kadmiyum veya bileşiklerinin ağız veya teneffüs yolu ile alınmasında kadmiyum zehirlenmesi meydana gelir. Kadmiyum kaplı kaplarda yiyecek veya içicek alınması, sanâyide çalışan işçilerin teneffüs yolu ile kadmiyum alması zehirlenmeye yol açabilir. Belirtileri bulantı, kusma, ishal ve bitkinlik meydana getirmesidir.

Havadaki Cd tozlarının atmosferde birikmesi, Cd iceren gubrelerin kullanılması ve tarım alanlarının sulanmasında lağım sularının kullanılması insanların tuketeceği urunlerin kontaminasyonuna yol acarak Cd alımının artmasına yol acabilir. Ozellikle Cd ile kontamine toprakta yetisen lifli yesillikler, patates, havuc, kereviz gibi koklu sebzeler, pirinc, buğday gibi tahıllarda, yağlı tohumlarda yuksek konsantrasyonda

bulunur. Ayrıca kabuklu deniz hayvanlarında (istridye, yengeç),yumuşakçalarda, hayvan sakatatlarında (özellikle yaşlı hayvanların karaciğer ve böbreklerinde),yabani mantarlarda Cd düzeyi yuksektir. Ayrıca sigara dumanında Cd bulunur ve içicilerin vücutlarına bir paketle 1-2 µg Cd girmektedir. Diyette kalsiyum, protein, çinko, demir ve bakırın az olması bağırsaktan Cd emilimini arttırmaktadır [9].

3. ADSORPSİYON TANIMI VE ADSORPSİYON İZOTERMLERİ

Adsorpsiyon; bir maddenin diğer bir madde yüzeyinde veya iki faz arasındaki ara yüzeyde konsantrasyonunun artması ya da bir başka ifadeyle moleküllerin, temas ettikleri yüzeydeki çekme kuvvetlerine bağlı olarak o yüzeyle birleşmesidir.

Adsorpsiyon, fiziksel adsorpsiyon, kimyasal adsorpsiyon ve değişim adsorpsiyonu olmak üzere sınıflandırılabilir. Fiziksel adsorpsiyonda, adsorplanan madde ve adsorban molekülleri arasında zayıf Van der Waals kuvvetleri etkili olup, bu iki molekül arasında herhangi bir elektron alış verişi veya elektron paylaşımı söz konusu değildir. Kimyasal adsorpsiyon, adsorplanan madde ve adsorban molekülleri arasında karşılıklı elektron alışverişinin veya paylaşımının olduğu, daha kuvvetli kimyasal bağların oluştuğu adsorpsiyon türüdür. Değişim adsorpsiyonu ise, zıt elektrik yüklerine sahip adsorplanan madde ile adsorban yüzeyinin birbirini çekmesi ile olmaktadır.

$$qe = [(C_o - C_e)V] / M \qquad \textbf{(3.1)}$$

qe: Dengede, adsorban tarafından adsorplanan metal iyonu konsantrasyonu (mg/g)

C_o: Çözeltide başlangıç metal iyonu konsantrasyonu (mg/L)

C_e: Dengede, çözeltide kalan metal iyonu konsantrasyonu (mg/L)

M: Adsorban kütlesi (g)

V:Çözelti hacmi (L)

Adsorpsiyon süreçleri genellikle denge izotermleri ile tanımlanır. Adsorpsiyon izotermleri, adsorban üzerinde adsorplanan madde miktarı ile sıvı içerisinde çözünmüş halde bulunan madde miktarı arasındaki ilişkinin açıklanmasında kullanılırlar. Adsorpsiyon izotermlerinin deneysel sonuçlarının açıklanması için iki

veya üç parametreli modeller geliştirilmiştir. Bunlardan en yaygın olarak kullanılanları Langmuir ve Freundlich modelleridir [10,11].

3.1 Langmuir İzoterm Modeli

Adsorbanın yüzeyinde adsorpsiyon olayı için aktif merkezlerin olduğunu ve her aktif noktanın sadece bir molekül adsorplayabileceğini kabul eder. Böylece adsorban yüzeyinde meydana gelen tabaka bir molekül kalınlığındadır. Ayrıca adsorban yüzeyindeki tüm aktif noktaların adsorplanan madde moleküllerine karşı aynı ilgiye sahip olduğunu ve adsorplanmış moleküller arasında etkileşim olmadığını kabul eder.

Bu izotermde adsorpsiyon olayı, adsorplanan maddenin başlangıç konsantrasyonu ile doğrusal olarak artar. Maksimum doygunluk konsantrasyonunda yüzey, adsorplanan maddenin tek tabakası ile kaplanmakta ve yüzeye adsorbe olmuş moleküller hareketsiz kalmaktadır. Ayrıca adsorpsiyon enerjisi sabittir.

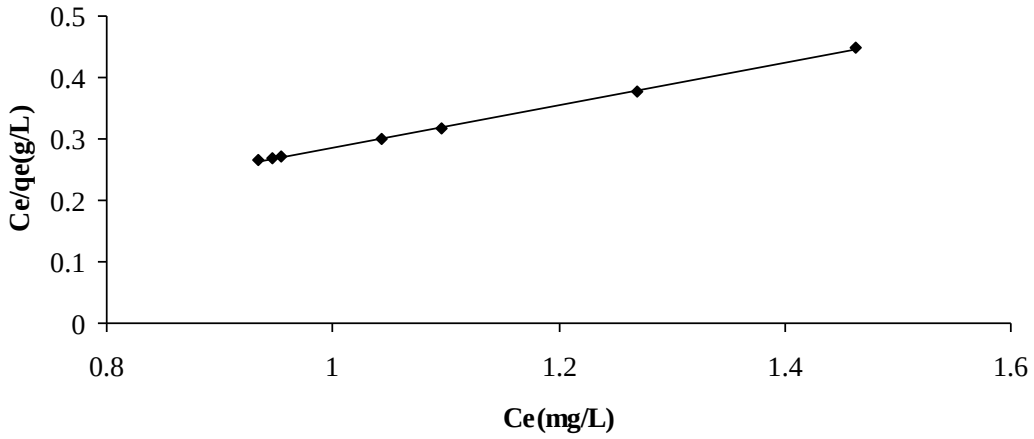
$$C_e/q_e = (C_e/q_m) + 1/K_L q_m \qquad \textbf{(3.2)}$$

q_e: Dengede, adsorban tarafından adsorplanan metal iyonu konsantrasyonu (mg/g)

C_e: Dengede, çözeltide kalan metal iyonu konsantrasyonu (mg/L)

q_m: Adsorbanın maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

K_L: Adsorpsiyonun serbest enerjisi ile ilgili Langmuir adsorpsiyon sabiti (L/mg)



Şekil 3.1 : Langmuir izoterm grafiği.

Çizilen grafikten elde edilen doğru denkleminin eğiminden adsorbanın maksimum adsorpsiyon kapasitesi (qm) ve kayımından, Langmuir adsorpsiyon sabiti (K_L) ve hesaplanabilir [10,11].

3.2 Freundlich İzoterm Modeli

Freundlich modeli, heterojen yüzeyler üzerine ideal olmayan adsorpsiyon ve çoklu tabaka adsorpsiyonu için kullanılabilir.

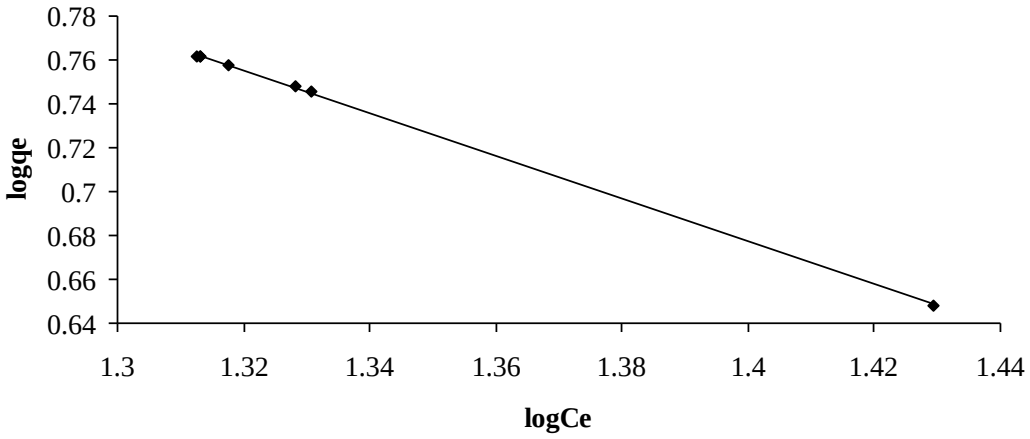
$$\log q_e = (1/n)\log C_e + \log K_F \qquad \textbf{(3.2)}$$

q_e: Dengede, adsorban tarafından adsorplanan metal iyonu konsantrasyonu(mg/g)

C_e: Dengede, çözeltide kalan metal iyonu konsantrasyonu (mg/L)

K_F: Adsorpsiyon kapasitesi ile ilgili sabit

1/n: Materyalin heterojenliğine göre değişen adsorpsiyon yoğunluğu ile ilgili ampirik bir parametre



Şekil 3.2 : Freundlich izoterm grafiği.

1/n değerinin 0 ila 1 arasında olması, metallerin adsorpsiyonu için çalışılan şartların uygun olduğunu göstermektedir.

Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine göre çizilen eğrilerin korelasyon katsayıları (R^2) karşılaştırılır ve adsorpsiyon, "R^2' si 1'e daha yakın olan izoterme uyuyor"denir [10,11].

4. MANYETİK KOMPOZİT MALZEME

4.1 Manyetik Kompozitlerin Özellikleri

Demir oksitlerin manyetik özelliği ile aktif karbon veya kil gibi adsorbanların özellikleri birleşir. Sudaki metal ve organiklerin ayrılmasında kullanılır. Çamurun çökelmesini hızlandırmada, sütten radyonükleit uzaklaştırılmasında, organik boyar maddelerin adsorpsiyonunda petrol atıklarının iyileştirilmesi gibi alanlarda kullanılır. X-ışını kırınım yöntemi kristal yapının tanımlanmasında, manyetizasyon ölçümü malzemenin manyetik özelliği hakkında, Scanning ve transmission elektron mikroskop (SEM,TEM) yapısal bilgi hakkında bilgi verir.

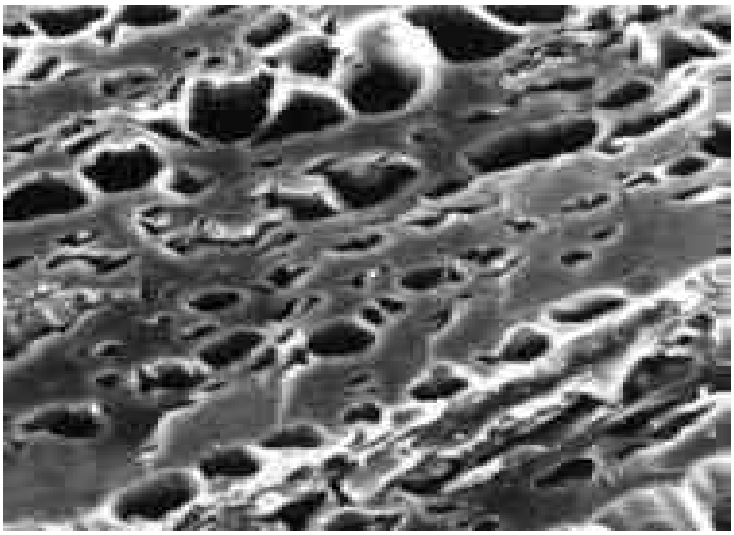
4.2 Aktif Karbonun Özellikleri

Aktif karbon terimi karbonlu adsorbanlar ailesini tanımlamak için kullanılmaktadır. Aktif karbonlar büyük kristal forma ve geniş iç gözenek yapısına sahiptir. Büyük gözenekleri oldukça fazla miktarda molekül veya adsorbent alabildiği için önemli bir adsorbandırlar.

Aktif karboların aktifleşmiş yüzeyi (iç yüzeyi) Brunauer-Emmett-Teller (BET) yüzeyi olarak (m^2/g) ifade edilir. Yüzey alanı Azot gazı kullanılarak ölçülür.
Aktif karbonların adsorban olarak kullanılmasının başlıca iki önemli nedeni vardır :

- Çekici yüzeyinin olması
- Fazla miktarda maddeyi tutabilme kapasitesinin olması

Aktif karbon kullanımını avantajlı hale getiren diğer bir parametre ise gözeneklerinin büyük olmasıdır. Gözenek büyüklüğünün belirlenmesi karbonun özelliklerinin anlaşılmasında oldukça kullanışlı bir yöntemdir. Gözenekler silindirik veya konik şeklinde olabilir. Aktif karbonun gözenek yapısını gösteren ve Taramalı Elektron Mikroskobu ile çekilen fotoğraf şekil 4.1 deki gibidir.

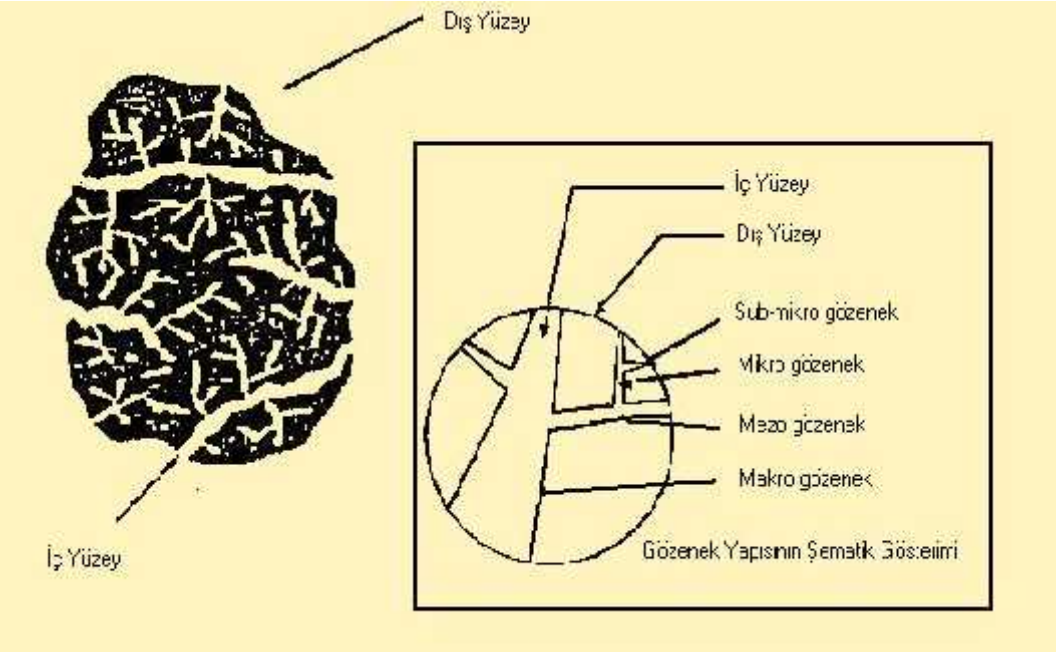


Şekil 4.1: Aktif karbonun TEM ile çekilen gözenek yapısı.

Adsorpsiyonun gerçekleşmesi için gözenek yapısı toplam iç yüzeyden daha önemli parametredir. Gözeneklerin büyüklüğü uzaklaştırılacak olan maddenin tanecik çaplarına uygun olmalıdır. Karbon ve adsorplanan madde arasındaki çekim kuvveti, maddenin büyüklüğü gözeneklere yakın olan maddeler arasında daha büyüktür [12].

The International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) adsorbanlar için gözenek büyüklüğünü yarıçaplarına göre dörde ayırmıştır:

1. Makro gözenekler (r>25nm)
2. Mezo gözenekler (1<r<25nm)
3. Mikro gözenekler (0,4<r<1 nm)
4. Submikro gözenekler (r<0,4 nm)



Şekil 4.2: Aktif Karbon Modeli.

Mikro gözenekler iç yüzeyin önemli bir kısmını teşkil eder (yaklaşık %95). Makro gözenekler adsorpsiyon için nispeten önemli olmamakla beraber mikro gözeneklere doğru difüzyonun hızlı olmasında önem kazanmaktadır. Makro gözenekler parçacıkların aktif karbon içerisine girmesini, mezo gözenekler parçacıkların daha iç bölgelere hareketini sağlarken, mikro gözenekler ise adsorpsiyon olayının gerçekleştiği yerdir [12].

4.3 Pirinç Kabuğu Özellikleri

Pirinç kabuğu pirincin büyümesi sırasında pirinç taneleri üzerinde oluşan doğal kılıflardır [13]. Pirinç kabuğunun en önemli bileşeni selüloz, hemiselüloz, lignin ve küldür [14]. Pirinç kabuğu külünün yapısı yaklaşık olarak % 20 kül, %22 lignin, %38 selüloz, %18 pentosans ve %2 diğer organiklerden oluşmaktadır [15].

Pirinç kabuğundaki silika enerji üretiminde, aktif karbon, silikon karbid, silikon nirlit, zeolit ve tetrametoksilin gibi pek çok silikon bileşiğinin hazırlanmasında kullanılan bir kaynak haline gelmiştir.Ayrıca seramik ve çimento endüstrisinde önemli hammaddelerin başında gelmektedir [13].

4.4 Adsorpsiyonla İlgili Literatür Çalışmaları

Ağır metallerin, yağ, protein, boyar madde, yüzey aktif madde gibi kirleticilerin çeşitli ortamlardan uzaklaştırılması için farklı yöntemler geliştirilmiş ve bu yötemlerin etkinliğinin araştırılması amacıyla birçok çalışma yapılmıştır.Ayırma metotları olarak fiziksel ,kimyasal ve biyokimyasal yöntemler uygulanmıştır [7,8]. Enerji kaynağı, ayırma ve saflaştırma teknolojilerinde, kataliz olaylarında, biyomedikal gelişimde ve çevre kirliliğini azaltmak gibi amaçlar için aktif karbon kullanılmıştır. Özellikle çevrenin korunması için atık sularda bulunan ağır metallerin uzaklaştırılmasında etkin saflaştırma yöntemlerinde aktif karbon kullanımı oldukça yaygındır. Düşük maliyetli olması,kolay temin edilmesi, adsorpsiyon yöntemleri için geniş yüzey alanı ve yüksek performansa sahip olması bakımından diğer adsorbanlara göre avantajlıdır. Fiziksel ve kimyasal özellikleri kolay ve esnek bir şekilde değiştirilebildiğinden, bu özellik istenen nitelikte başka bir kompozit malzeme hazırlanmasına olanak sağlar [16].

Cordero ve diğ. yaptıkları çalışmada aktif karbonu doğal yollardan *Prunus domestica* (mürdüm eriği) ve *Jacaranda mimosifolia* (mor renkli tropikal çiçek türü) 'ne ait tohum ve meyve çekirdeğini kullanarak sentezlemiştir.Yumurta kabuklarından ekstrat edilen kalsiyum çözeltisi içinde *Prunus domestica* (mürdüm eriği) çekirdeği bekletilmiştir. 800 °C de direk karbonizasyonla aktif karbon elde dilmiştir.

Aktif karbon biyokütle sayesinde sudaki metilen mavisi ve kurşun işlenmemiş ham maddelere oranla 10 kat daha fazla adsorplanmıştır.Mürdüm eriğine ait çekirdekten elde edilen aktif karbonun jakaranda çiçeğinden elde edilen aktif karbon adsorbanına göre daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine (yaklaşık %100) sahip olduğunu ortaya koymuşlardır [16].

Pamukoğlu ve diğ., bir boya fabrikasının arıtma sisteminden aldıkları çamuru çeşitli ön işlemle toz haline getirmişler ve bunu sulu ortamlardan bakır(II) nin uzaklaştırılması amacıyla kullanmışlardır. Çalkalama yöntemi ve Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (AAS) kullanılarak yapılan deneyler sonunda, Cu(II) için bu sorbentin maksimum adsorpsiyon kapasitesi 156mg/g olarak bulunmuştur [17].

Lago ve diğ. , sudaki Cd^{+2} , Cu^{+2} , Ni^{+2} iyonlarının adsorpsiyonu için kil ve demiroksitten oluşan manyetik kompozit malzeme hazırlamış ve etkinliğini

araştırmışlardır.Ayrıca kil yerine aktif karbon kullanarak yeni bir manyetik kompozit hazırlamış ve drimaren red boyar maddesi organik kirliliğinin adsorpsiyonunda kullanılmışlardır. Çalışmalar oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Metal iyonlarının adsorpiyonu için optimum pH 5, boyar madde adsorsiyonu için pH 7 dir. Oda sıcaklığında, adsorpsiyon dengesine ulaşmak için 24 saat bekletildikten sonra kompozit malzeme manyetik özelliği sayesinde mıknatıs yardımıyla ortamdan uzaklaştırılmıştır.Çözeltideki metal konsantrasyonları atomik absorpsiyon spektrometrisi ile tayin edilmiştir.Metallere ait adsorpsiyon kapasiteleri büyükten küçüğe $Cd^{+2} > Cu^{+2} > Ni^{+2}$ şeklinde sıralanmıştır [18].

Tian ve diğ. yaptıkları çalışmada glutaraldehiti çapraz bağlayıcı olarak kullanıp ekmek mayası ve nano-Fe_3O_4 parçacıklarından manyetik ekmek mayası biyokütlesini hazırlamıştır.Hazırlanan manyetik ekmek mayası metilen morunun (MV) sudan uzaklaştırılmasında kullanılmıştır.Manyetik alan kullanılarak manyetik maya biyokütlesi kolayca geri kazanılmıştır. SEM, XRD, FTIR ile MV nin manyetik maya biyokütlesi üzerinde biyosorpsiyon mekanizması araştırılmıştır. Optimum biyosorpsiyon koşulları pH 6 ,MV konsantrasyonu 300 mg/L ve temas süresi 30 dakika olarak belirlenmiştir.Optimum koşullarda biyosorpsiyon kapasitesi 60,84 mg/g olarak bulunmuştur [19].

Han ve diğ. mangan oksit kaplı kumun (MOCS) sudaki Cu (II), Pb (II) metalleri üzerindeki sorpsiyon özellikleri ve karakterizasyonu üzerinde çalışma yapmıştır.Oksit kaplı yüzeyin özelliklerini incelemek için taramalı elektron mikroskobu (SEM), X-ray ışını kırınımı (XRD) ve BET analizleri yapılmıştır. Yüzeyi kaplanmamış kumun yüzey alanı 0,674 m^2/ g, MOCS'a ait yüzey alanı 0,712 m^2/ g olarak bulunmuştur.Gözenek çapının ise 51,42 Å dan 42,77 Å 'a düştüğü görülmüştür.MOCS'in Cu (II) adsorplama kapasitesinin sıcaklıkla doğru orantılı, başlangıç metal konsantrasyonu ile ters orantılı olduğu tespit edilmiştir [20].

Lai ve diğ. demir oksit kaplı kum yüzeyinin Cu (II) metalinin adsorpsiyonu üzerinde çalışma yapmışlardır.Demir oksit kaplanması adsorbana daha geniş yüzey alanı ve daha fazla mikro gözenek sağladığı X ışınlarıyla tespit edilmiştir. Cu iyonlarının kum yüzeyindeki demiroksitin mikro ve mezo gözeneklerine nüfuz ettiği gözlemlenmiştir. Demir oksit kaplı kum, pH 'ı 3 olan asit çözeltisi içine daldırılarak tekrar geri kazanılmıştır. BET analizi yardımıyla kaplanmamış kumun yüzey alanı 0,85 m^2/ g ,adsorplamamış demiroksitle kaplanan kumun yüzey alanı 2,76 m^2/ g , bakır

iyonlarını adsorplamış demiroksitle kaplanan kumun yüzey alanı 1,67 m²/ g adsorpsiyon işleminden sonra asitle muamele edilen demiroksit kaplı kumun yüzey alanı 2,82 m²/ g olarak bulunmuştur [21].

Moller ve diğ. demiroksit kaplı kum içeren kolonla yağmur suyundan Cu metalinin adsorpsiyonu üzerinde çalışmışlar ve elde edilen sonuçları kaplanmamış kum içeren kolonla yapılan çalışmalar ile kıyaslamışlardır. Optimum koşullarda pH 7,7 de Cu metalinin %90'nın demiroksit kaplı kum yüzeyinde adsorplandığı belirlenmiştir.Aynı optimum koşullarda aynı çalışma , yüzeyi kaplı olmayan kum ile tekrar edildiğinde Cu metalinin yalnızca %35 lik kısmının adsorplandığı tespit edilmiştir. Yüzeyi kaplı kum pH 'ı 2,25 olan zayıf asitle muamele edildiğinde metal iyonlarının ancak %58'i geri kazanılmıştır [22].

Lai ve diğ. araştırmalarında demiroksit kaplı kumun çalkalama ve kolon yöntemlerinde kullanımıyla Cu metalinin içme suyundan ayrılması üzerinde çalışmıştır.Kum yüzeyindeki demir miktarını 5,8 ± 0,2 mg-Fe/g-kum olarak tespit etmiştir.Cu iyonlarını adsorplayan yüzeyi kaplı kum HNO_3 çözeltisi ile muamele edilerek tekrar geri kazanılmıştır [23].

Beneïssa ve diğ. başka bir çalışmada tarımsal bir atık olan kurutulmuş ayçiçeği yapraklarının sulu çözeltilerden bakır(II) nin uzaklaştırılmasındaki kapasitesini incelemişlerdir.Çalkalama (batch) yöntemi ve Cu^{2+} iyon seçici elektrot tekniği kullanarak, bakır iyonları için bu sorbentin maksimum adsorpsiyon kapasitesini 89,37 mg/g (1,41 mmol/g) olarak bulmuşlardır [24].

Kumar ve diğ. çalışmalarında metilen mavisinin çalkalama yöntemiyle pirinç kabuğu üzerinde adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Langmiur ve Freundlich izoterm denklemleri uygulandığında, dengeye ait verilerin Langmiur izoterm denklemine uyduğu görülmüştür.Optimum koşullarda, 32 °C oda sıcaklığında ,yıkanmış 60-80 mesh arası büyüklüğündeki pirinç kabuklarının metilen mavisini tutma kapasitesi 40,58 mg/g olarak bulunmuştur. 1 L'lik 100 mg/L konsantrasyona sahip metilen mavisi çözeltisinden %90 lık boyar madde adsorpsiyonu için 3,827393 g pirinç kabuğu kullanılması gerektiği hesaplanmıştır [25].

Sharma ve diğ. sudaki metilen mavisinin adsorplanmasında pirinç kabuğu ve pirinç kabuğu külünü kullanmıştır.Batch yöntemiyle, optimum pH 7 ve optimum sıcaklık 323 K olarak tespit edilmiştir.Maksimum adsorpsiyon kapasiteleri pirinç kabuğu ve

pirinç kabuğu külü için sırasıyla 1347.7 mg /g, 1455.6 mg/g olarak bulunmuştur [26].

Wong ve diğ., sudaki Cu iyonlarının adsorplanmasında tartarik asitle modifiye edilmiş pirinç kabuğunu kullanmıştır. Cu için maksimum adsorpsiyon kapasitesini 27 °C 'de 29 mg/g olarak bulmuşlardır [27].

Kumar ve diğ., sulu ortamdaki Cd iyonlarının adsorplanması çalışmalarında pirinç kabuğunu NaOH ve sodyumbikarbonat ile modifiye ederek ,bu adsorbentlere ait adsorpsiyon kapasitelerini tayin etmişlerdir. Saf haldeki pirinç kabuğu, sodyum bikarbonatla modifiye edilmiş pirinç kabuğu ve NaOH ile modifiye edilmiş pirinç kabuğuna ait maksimum adsorpsiyon kapasitelerini sırasıyla 8,58 mg/g, 16,18 mg/g, 20,24 mg/g olarak bulmuşlardır [28].

Krishnani ve diğ., çalışmalarında sulu ortamdaki Ni, Cu ve Cd iyonlarının pirinç kabuğundan oluşturulan biyomatris üzerine adsorplanmasını incelemişlerdir. Biyomatris karakterizasyonu FTIR ve SEM yardımıyla tespit edilmiştir. Langmuir izoterm modeliyle pirinç kabuğuyla oluşturulan biyomatrisin maksimum adsorpsiyon kapasitesi Ni, Cu ve Cd iyonları için sırasıyla 0,094 mmol/g, 0,172 mmol/g ve 0,149 mmol/g olarak bulunmuştur [29].

Amarasinghe ve diğ., Cu metalinin sudan uzaklaştırılmasında çay atığını adsorbent olarak kullanmışlardır. pH 5-6 aralığında, maksimum adsorpsiyon kapasitesi 48 mg/g olarak tespit edilmiştir. Kinetik çalışmalar sonucunda, adsorplanmanın büyük bir kısmının (% 90) , 15- 20 dakikalık temas süresinde gerçekleştiği gözlenmiştir [30].

İmamoğlu ve diğ., fındık kabuğundan elde edilen aktif karbon üzerinde Cu metalinin adsorplanmasını çalkalama yöntemiyle incelemişlerdir. BET analiziyle aktif karbonun yüzeyi 1092 m^2/g olarak bulunmuştur. Langmuir izoterm modeliyle maksimum adsorpsiyon kapasitesi 6.645 mg/g olarak hesaplanmıştır [31].

Aydın ve diğ., Cu adsorplanmasıyla ilgili çalışmalarında, herbiri tarımsal atık olan mercimek, buğday ve pirinç kabuklarını kullanmıştır. 20 °C'de mercimek, buğday ve pirinç kabuklarına ait maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 8,977 mg/g, 7,391 mg/g, 1,854 mg/g olarak hesaplanmıştır [32].

Singh ve diğ., atık sudaki Cd adsorplanmasında buğday kepeğini kullanmışlardır. Maksimum adsorplanma 20 °C'de ve pH 8,6' da , %87,15 olarak bulunmuştur [33].

Kula ve diğ., çalışmalarında zeytin çekirdeğini $ZnCl_2$ ile aktive ederek elde ettikleri aktif karbonu Cd iyonlarının adsorplanmasında kullanmışlardır. BET analizi yardımıyla adsorbentin yüzey alanı 790,25 m^2/g olarak bulunmuştur [34].

Ye ve diğ., Cd iyonlarının sulu ortamdan uzaklaştırılmasında saf haldeki pirinç kabuğu ve NaOH ile muamele edilmiş pirinç kabuğunu adsorbent olarak kullanmışlardır. Saf halde kullanılan pirinç kabuğuna ait maksimum adsorpsiyon kapasitesi 73,96 mg/g, alkali ile muamele edilen pirinç kabuğunun maksimum adsorpsiyon kapasitesi 125,94 mg/g olarak bulunmuştur. Modifiye edilen pirinç kabuğunun ,doğal pirinç kabuğuna göre daha hızlı kinetiğe ve daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu belirlenmiştir [35].

Mohanty ve diğ., atık sudaki kristal morunun adsorplanmasında pirinç kabuğundan elde edilen aktif karbonu adsorbent olarak kullanmışlardır. Çalışmalarında, çinko klorür ve sülfürik asit yardımıyla pirinç kabuğu aktif hale getirilmiştir. Çinko klorür ve sülfürik asitle aktifleşen pirinç kabuklarının boyar maddeyi tutma kapasiteleri sırasıyla 61,575 mg/g, 64,875 mg/g olarak tayin edilmiştir [36].

5. DENEYSEL KISIM

5.1 Kullanılan Kimyasallar

Deneysel çalışmalarda Cu (II), Cd (II), Ni (II) 1000 ppm lik stok çözeltileri, $Cd(NO_3)_2.4H_2O$ (Alfa Aesar) , $NiCI_2.6H_2O$ (Merck) , $Cu(NO_3)_2.3H_2O$ (Merck) bileşiklerinin saf suda çözünmesiyle hazırlandı. Kullanılacak başlangıç metal konsantrasyonları stok çözeltinin seyreltilmesi ile günlük hazırlandı.

Örnek çözeltilerin pH ayarı işlemlerinde kullanılan NaOH çözeltisi, analitik saflıktaki (Merck) katısı kullanılarak hazırlandı.Ayrıca deneylerdeki çözeltilerin pH ayarı için kullanılan HCI çözeltisinin hazırlanmasında marka %37 lik HCl (Merck) kullanıldı.Tüm çözeltilerin hazırlanmasında destile-deiyonize su kullanıldı.Toz haldeki aktif karbon (particle size <100 µm, Merck) kullanıldı. Adsorbana manyetik özellik kazandırmak için $FeSO_4.7H_2O$ (Merck) ve $FeCl_3$ çözeltileri kullanıldı.Kompozit malzemeleri süzmek için mavi bantlı (Sartorius stedim grade 391) kullanıldı.

5.2 Kullanılan Cihazlar

Deneylerde manyetik kompozit malzemelerin ve çözeltilerin hazırlanmasında kullanılan katı maddelerin tartılması için GEC AVERY marka hassas terazi kullanıldı. pH ölçümleri WTW pH 720 I pH-metresi ile gerçekleştirildi. Çalkalama işlemlerinde, 200 rpm'de Julabo SW-22 su banyolu çalkalayıcı kullanıldı. Kompozit malzemenin kurutulması amacıyla Termal marka etüv kullanıldı.Pirinç kabuğunun yakılması için Magma Therm MT1105 kül fırını kullnıldı.Termal marka ısıtıcı çözeltileri ısıtmak için kullanıldı. Bakır, kadmiyum, nikel tayini için Perkin Elmer ICP-OES 3300 DV kullanıldı.Manyetik kompozitlerin karakterizasyonunda Quantachrome- Nova 2200e, US kullanıldı.

5.3 Aktif Karbon ile Manyetik Kompozit Malzeme Hazırlanması

400 mL lik bir behere 10 mL 2M $FeSO_4.7H_2O$ çözeltisi ve 40 mL 1 M $FeCl_3$ çözeltisi eklendi.70 °C ye kadar ısıtıcıda ısıtıldı. 3,3 gram aktif karbon tartılıp karışıma eklendi.Bu karışıma 5M NaOH çözeltisinden 100 mL damlalıkla damla damla ilave edilerek demir oksitin çökmesi sağlandı. Ağzı kapalı olarak 24 saat bekletildi. Hazırlanan kompozitin manyetik özellik gösterdiği çözeltinin bulunduğu behere bir mıknatıs yaklaştırıldığında tüm çökeltinin mıknatısa doğru yönlenmesiyle tespit edildi. Kompozit malzeme destile deiyonize su ile yıkanıp mavi bantlı süzgeç kağıdı (Sartorius stedim) yardımıyla süzüldü.Elde edilen siyah renkli manyetik kompozit 80 °C etüvde 2 saat boyunca kurutuldu.Kurutulan manyetik kompozit ezilerek toz haline getirildi [18].



Şekil 5.1: Aktif karbonlu ve pirinç kabuğu küllü manyetik kompozitler.



Şekil 5.2 ve Şekil 5.3: Manyetik kompozit malzeme ile mıknatıs etkileşimi.



Şekil 5.4 ve Şekil 5.5: Manyetik kompozit malzeme ile mıknatıs etkileşimi.

5.4 Pirinç Kabuğuna Uygulanan İşlemler

5.4.1 Pirinç kabuklarının HCl ile muamele edilmesi

Safsızlıkları gidermek amacıyla pirinç kabukları destile su ile yıkandıktan sonra 200 mL 0,1 M HCl çözeltisi içinde 76 saat boyunca bekletildi ve klorür iyonlarından uzaklaştırmak için deiyonize su ile yıkandı. Oda sıcaklığında kurumaya bırakıldı.



Şekil 5.6: Pirinç kabuğuna ait resim.

5.4.2 Pirinç kabuklarının yakılması

Kurutulan pirinç kabukları porselen krozede 800 °C 5 saat fırında yakıldı. Beyaz renkte kül elde edildi.



Şekil 5.7 : Pirinç kabuğu külüne ait resim.

5.4.3 Pirinç kabuğu külü ile manyetik kompozit malzeme hazırlanması

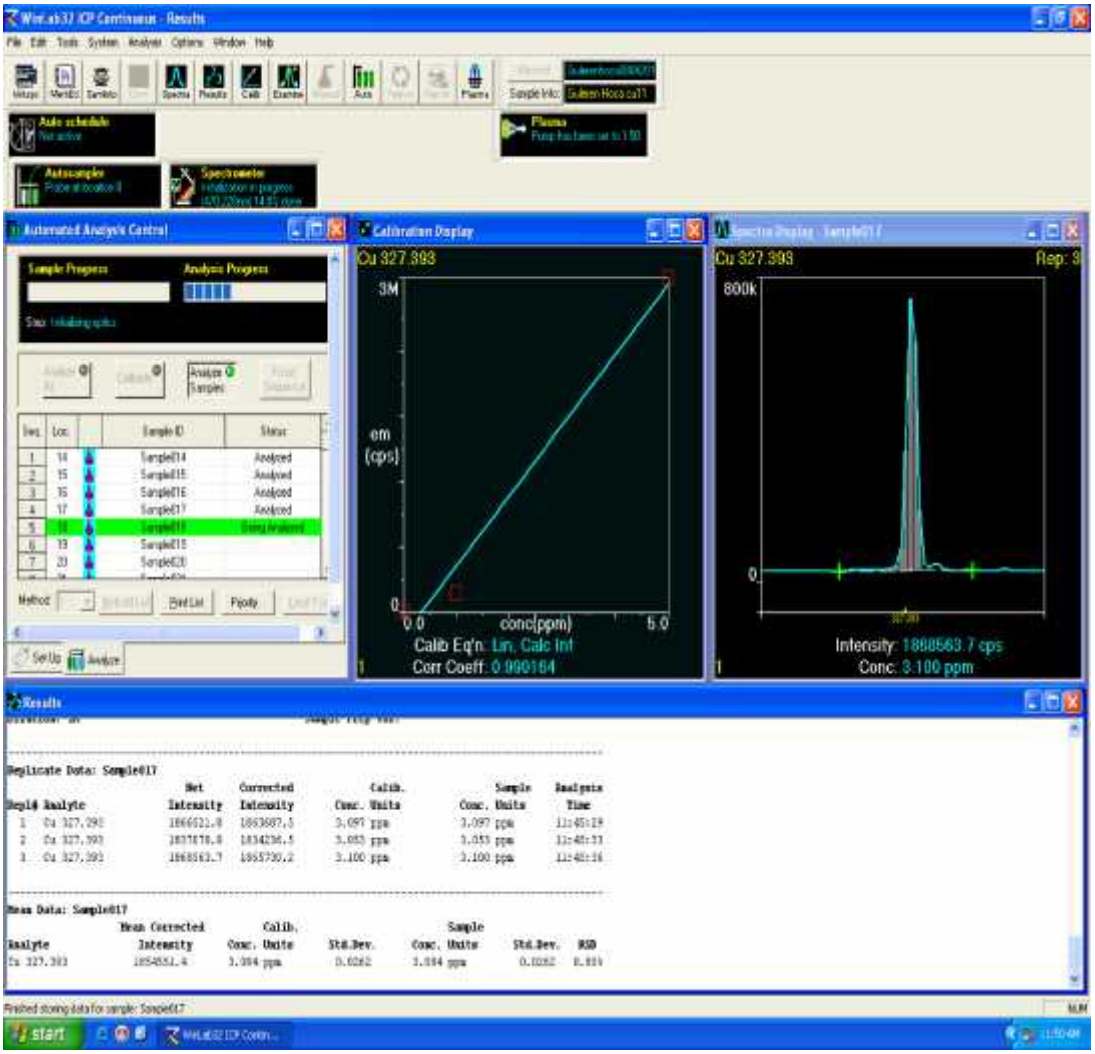
400 mL lik bir behere 10 mL 2M $FeSO_4.7H_2O$ çözeltisi ve 40 mL 1 M $FeCl_3$ çözeltisi eklendi. 70 °C ye kadar ısıtıcıda ısıtıldı. 3,3 gram pirinç kabuğu külü tartılıp karışıma eklendi.Bu karışıma 5M NaOH çözeltisinden 100 mL damlalıkla damla damla ilave edilerek demir oksitin çökmesi sağlandı. Ağzı kapalı olarak 24 saat bekletildi. Hazırlanan kompozitin manyetik özellik gösterdiği çözeltinin bulunduğu behere bir mıknatıs yaklaştırıldığında tüm çökeltinin mıknatısa doğru yönlenmesiyle tespit edildi. Kompozit malzeme destile deiyonize su ile yıkanıp mavi bantlı süzgeç kağıdı (Sartorius stedim) yardımıyla süzüldü. Elde edilen siyah renklimanyetik kompozit 80 °C etüvde 2 saat boyunca kurutuldu.Kurutulan manyetikkompozit ezilerek toz haline getirildi [23].

5.5 Optimum Parametrelerin Belirlenmesi Çalışmalarında Uygulanan Deneysel Prosedür

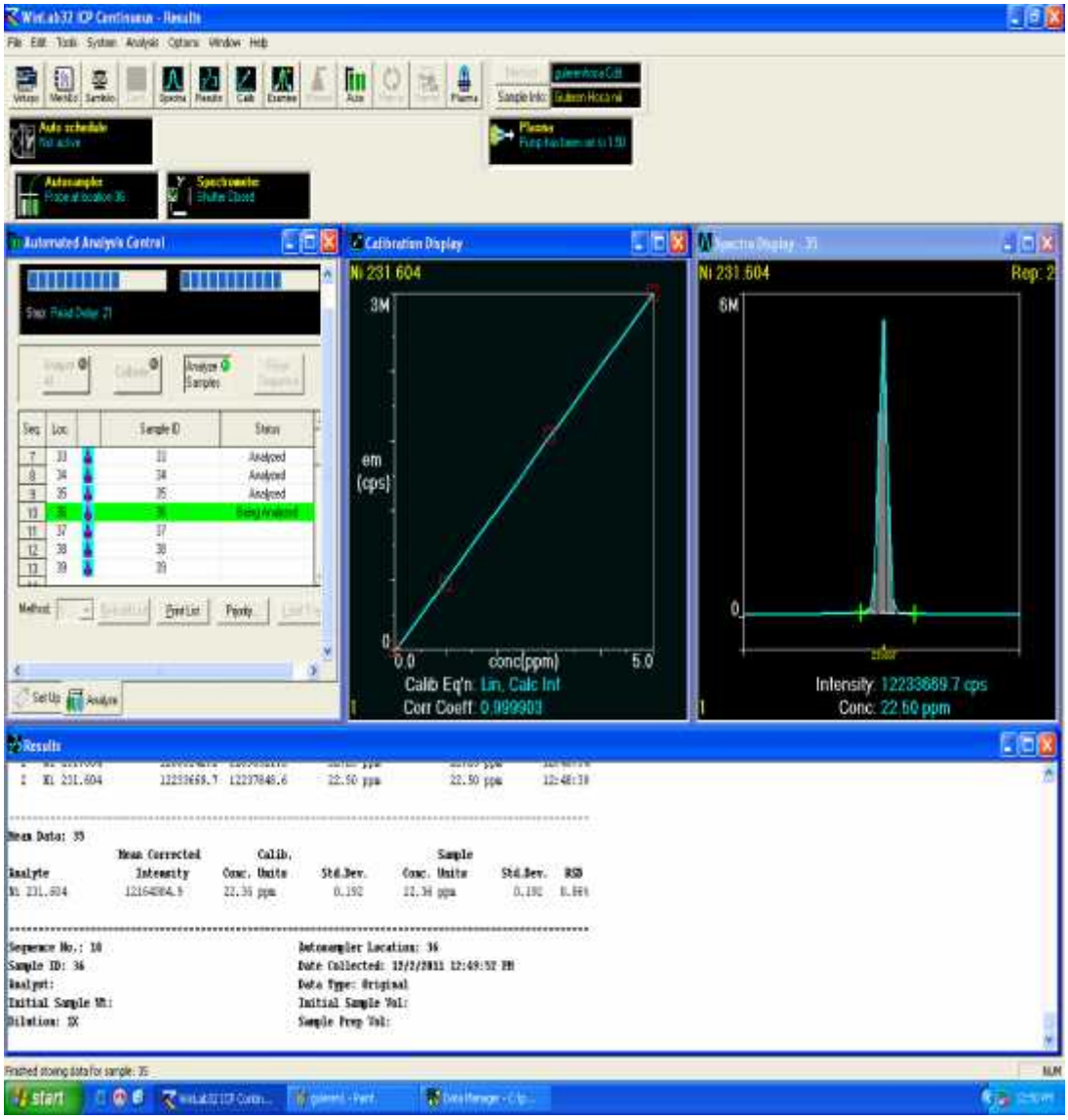
Adsorban miktarının etkisini belirlemek için 0,1 g ,0,2 g ,0,5 g adsorban , diğer deneysel çalışmalarda ise 0,1 g adsorban günlük hazırlanmış Cu^{2+}, Cd^{2+} ve Ni^{2+}

standart çözeltilerine eklendi.Metal iyonlarının % adsorplanma miktarını belirlemek için pH, adsorban miktarı, temas süresi ve başlangıç metal iyon konsantrasyonu gibi parametrelerin adsorpsiyona etkisi incelendi. pH ayarları 0,1 M NaOH ve 0,1 M HCl asit yardımıyla yapıldı ve son çözelti hacmi 25mL ye tamamlandı. Çözeltiler farklı sürelerde 200 rpm su banyolu çalkalayıcıda oda sıcaklığında çalkalandı. Çalkalama işlemi tamamlandıktan sonra çözeltiler membrandan (0,45 µm) süzüldü. Süzüntüde kalan metal iyon konsantrasyonları ICP-OES ile tayin edildi.

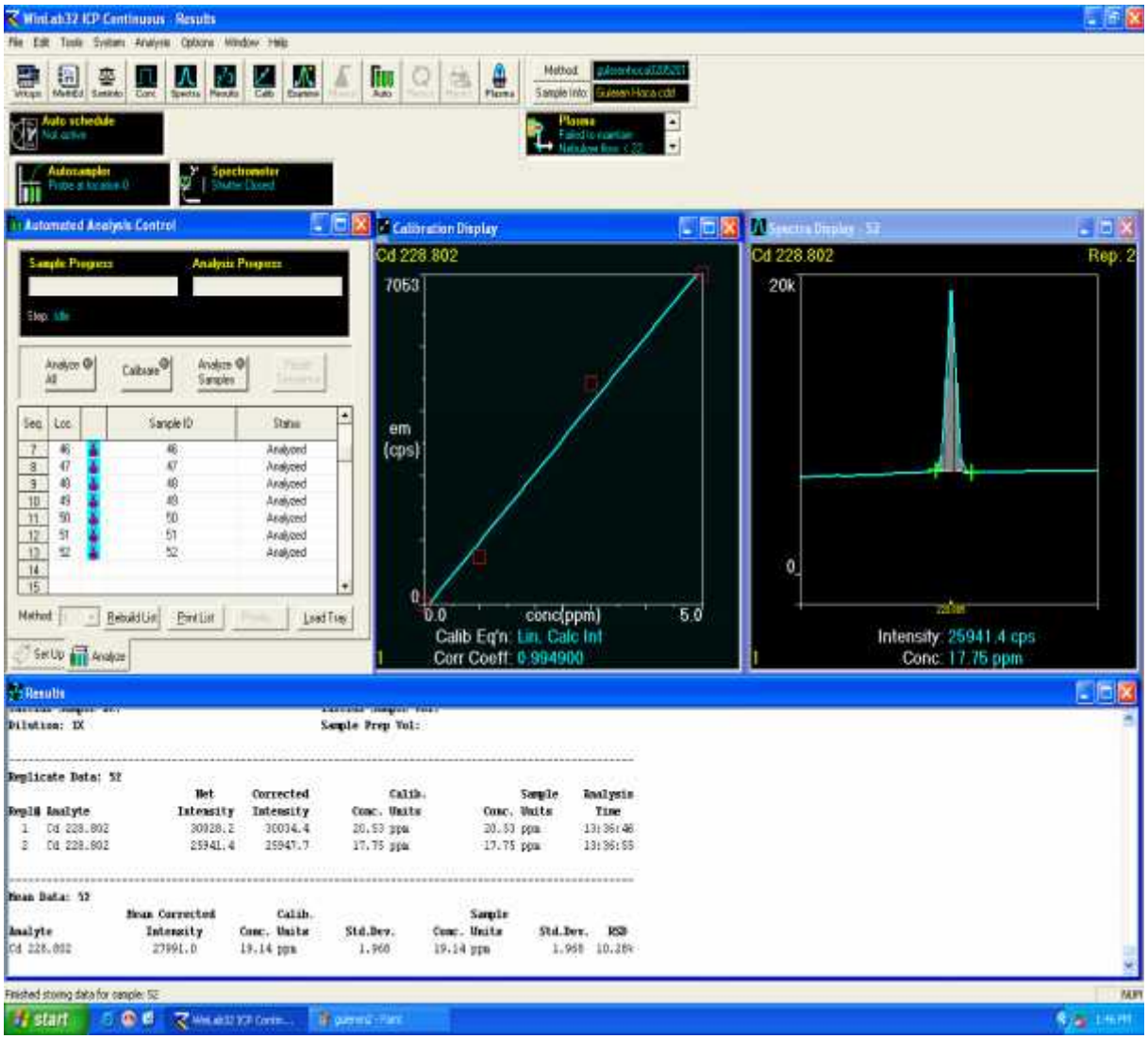
5.6 Cu(II), Cd(II) ve Ni(II) ‘e ait Kalibrasyon Grafikleri



Şekil 5.8: Bakır ölçümlerinin kalibrasyon grafiği.



Şekil 5.9: Nikel ölçümlerinin kalibrasyon grafiği.



Şekil 5.10: Kadmiyum ölçümlerinin kalibrasyon grafiği.

6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

6.1 Manyetik Kompozit Malzemenin Karakterizasyonu

Hazırlanan manyetik kompozitlerin yüzey alanı 77 K' de N_2 adsorpsiyonuna bağlı olarak Brunauer-Emmett-Teller (BET) (Quantachrome- Nova 2200e ,US) yüzey alanı hesaplama yöntemi kullanılarak bulunmuştur.Manyetik kompozitlerin yüzey alanları ham maddelere oranla %110 artmıştır.

Çizelge 6.1: BET Yüzey Analiz Sonuçları.

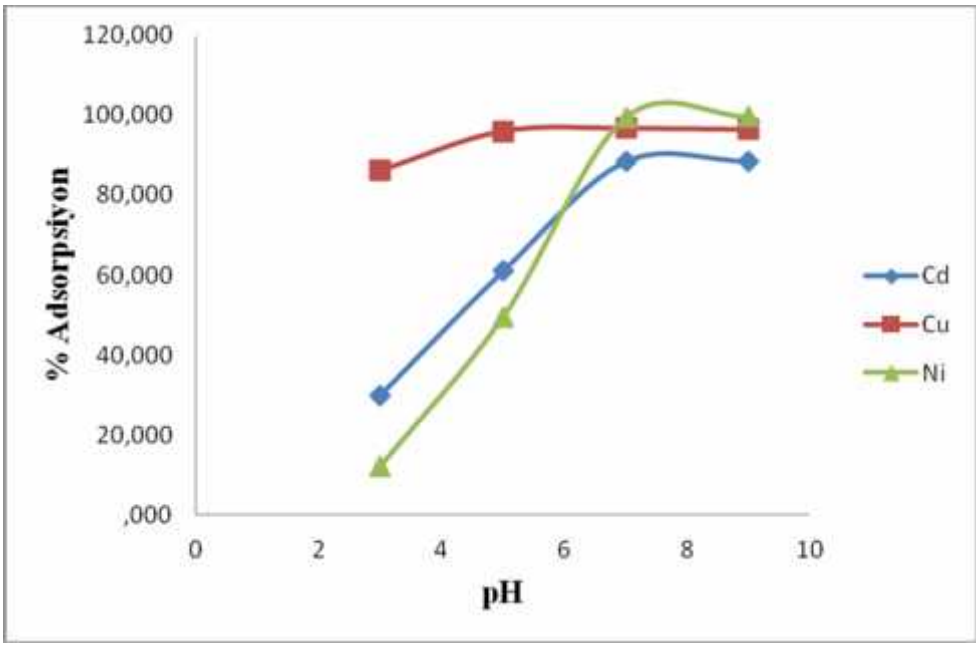
Malzeme	Yüzey Alanı (m^2/g)
Aktif Karbon	301,75
Aktif Karbon+Fe_2O_3	670,29
Pirinç Kabuğu Külü	69,58
Pirinç K.Külü+Fe_2O_3	156,34

6.2 Eser Elementlerin Manyetik Kompozitlere Adsorpsiyonunda pH Etkisi

6.2.1 Bakır,kadmiyum ve nikelin aktif karbonlu manyetik kompozite adsorpsiyonunda pH etkisi

0,1 g aktif karbonlu manyetik kompozit 25 mL lik balon jojede tartıldı. Her bir iyon yönünden 10 ppm Cu^{2+}, Cd^{2+} ve Ni^{2+} olacak şekilde metal çözeltileri kompozite ilave edildi. Hazırlanan örneklerin pH'ı 3 ila 9 arasında ayarlandıktan sonra 200 rpm

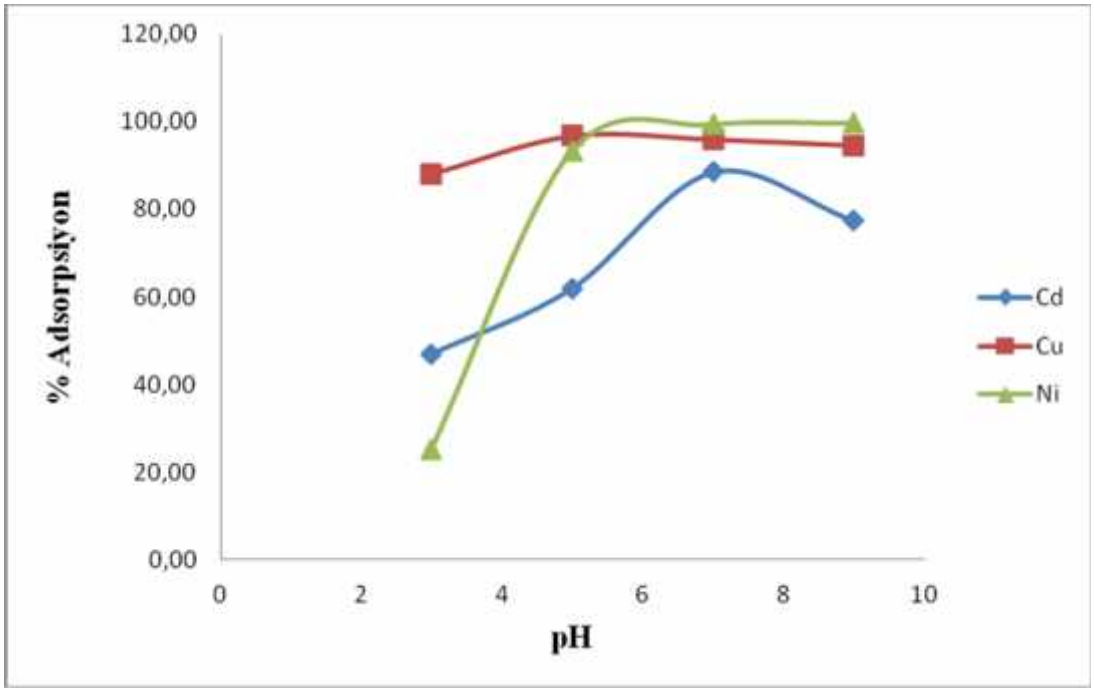
hızla 30 dakika boyunca çalkalandı.Bu deneysel çalışmalara ait sonuçlar Şekil 6.1 te gösterilmiştir.Tüm metal örnekleri için optimum pH'ın 7 olduğu gözlemlendi.



Şekil 6.1: Cu(II), Cd(II) ve Ni(II)' nin(C_0=10 ppm) aktif karbonlu manyetik kompozite adsorpsiyonunda pH'ın etkisi Oda sıcaklığında, 200 rpm'de, 30 dak. çalkalama, n=3.

6.2.2 Bakır,kadmiyum ve nikelin pirinç kabuğu küllü manyetik kompozite adsorpsiyonunda pH etkisi

0,1 g pirinç kabuğu küllü manyetik kompozit 25 mL lik balon jojede tartıldı. Her bir iyon yönünden 10 ppm Cu^{2+}, Cd^{2+} ve Ni^{2+} olacak şekilde metal çözeltileri kompozite ilave edildi. Hazırlanan örneklerin pH'ı 3 ila 9 arasında ayarlandıktan sonra 200 rpm hızla 30 dakika boyunca çalkalandı.Bu deneysel çalışmalara ait sonuçlar Şekil 6.2 de gösterilmiştir.Tüm metal örnekleri için optimum pH'ın 7 olduğu gözlemlendi.Bundan sonraki tüm çalışmalar pH 7 de gerçekleştirildi.

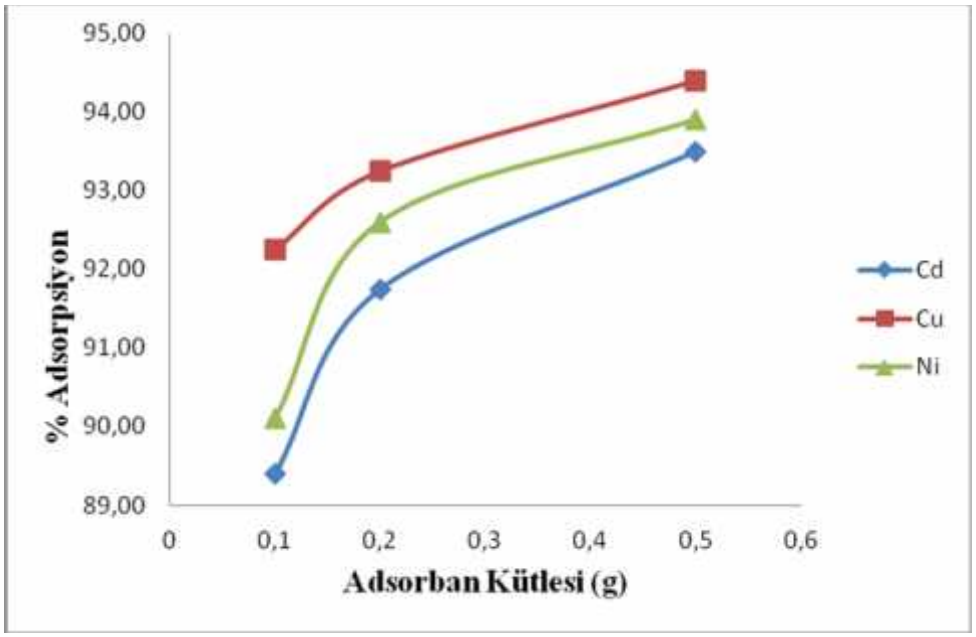


Şekil 6.2: Cu(II), Cd(II) ve Ni(II)'nin pirinç kabuğu küllü manyetik kompozit adsorpsiyonunda pH'nın etkisi.Oda sıcaklığında, 200 rpm'de, 30 dak.çalkalama,C_o=10 ppm ,n=3

6.3 Eser Elementlerin Manyetik Kompozitlere Adsorpsiyonunda Adsorban Kütlesinin Etkisi

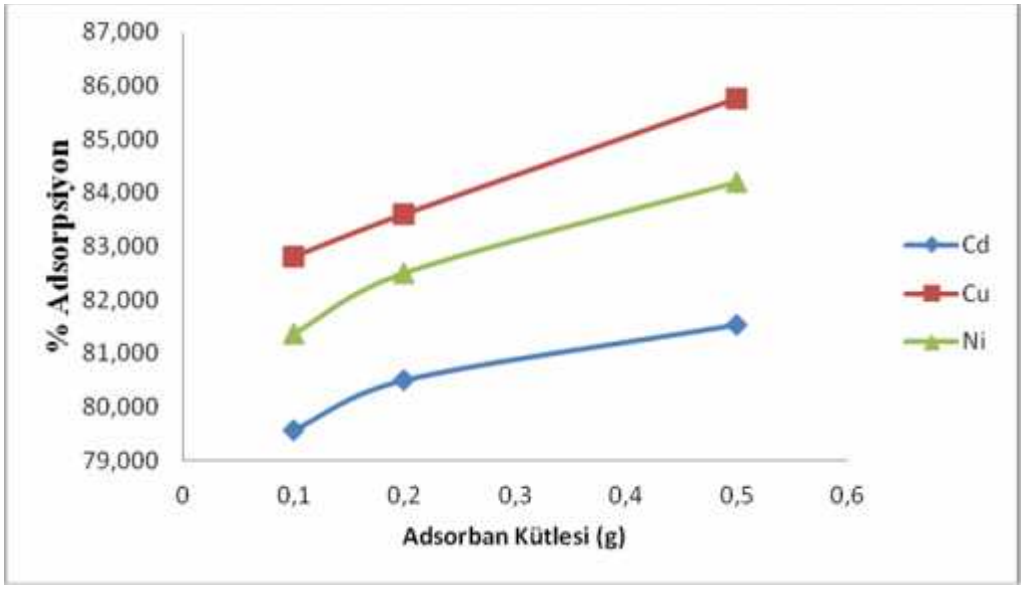
6.3.1 Bakır,kadmiyum ve nikelin aktif karbonlu manyetik kompozite adsorpsiyonunda adsorban kütlesinin etkisi

0,1 g aktif karbonlu manyetik kompozit 25 mL lik balon jojede tartıldı.Her bir iyon yönünden 20 ppm Cu^{2+}, Cd^{2+} ve Ni^{2+} olacak şekilde çözeltiler balon jojeye ilave edildi. Çözeltinin pH'ı 7 ye ayarlandı. Oda sıcaklığında 30 dakika süreyle 200 rpm'de çalkalandı. Aynı deney adsorban miktarı iki katı (0,2 g) ve beş katına (0,5 g) çıkarılarak tekrarlandı. Deney sonuçları aşağıdaki Şekil 6.3 de verilmiştir. Artan adsorban kütlesi metal adsorpsiyon yüzdesini belirgin bir şekilde değiştirmediği gözlendi bu nedenle de optimum adsorban kütlesi her üç element için 0,1 g olarak alındı.



Şekil 6.3: Cu(II), Cd(II) ve Ni(II)'nin aktif karbonlu manyetik kompozite adsorpsiyonunda adsorban kütlesinin etkisi.Oda sıcaklığında, 200 rpm'de, 30 dak. çalkalama,C_0=20 ppm , n=3

0,1 g aktif karbonlu manyetik kompozit 25 mL lik balon jojede tartıldı.Her bir iyon yönünden 50 ppm Cu^{2+}, Cd^{2+} ve Ni^{2+} olacak şekilde çözeltiler balon jojeye ilave edildi. Çözeltinin pH'ı 7 ye ayarlandı. Oda sıcaklığında 30 dakika süreyle 200 rpm'de çalkalandı. Aynı deney adsorban miktarı iki katı (0,2 g) ve beş katına (0,5 g) çıkarılarak tekrarlandı. Deney sonuçları aşağıdaki Şekil 6.4 de verilmiştir. Artan adsorban kütlesi metal adsorpsiyon yüzdesini belirgin bir şekilde değiştirmediği gözlendi bu nedenle de optimum adsorban kütlesi her üç element için 0,1 g olarak alındı.



Şekil 6.4: Cu(II), Cd(II) ve Ni(II)'nin aktif karbonlu manyetik kompozite adsorpsiyonunda adsorban kütlesinin etkisi.Oda sıcaklığında, 200 rpm'de, 30 dak. çalkalama,C_0=50 ppm , n=3

Çizelge 6.2 : 20 ppm 25 mL Cu(II), Cd(II) ve Ni(II)'nin adsorpsiyonunda Fe_2O_3 +aktif karbon adsorban kütlesinin etkisi.

Adsorbent Kütlesi, g	**% Adsorpsiyon**		
	Cu(II)	**Cd(II)**	**Ni(II)**
0,1	92,25	89,40	90,10
0,2	93,25	91,75	92,60
0,5	94,40	93,50	93,90

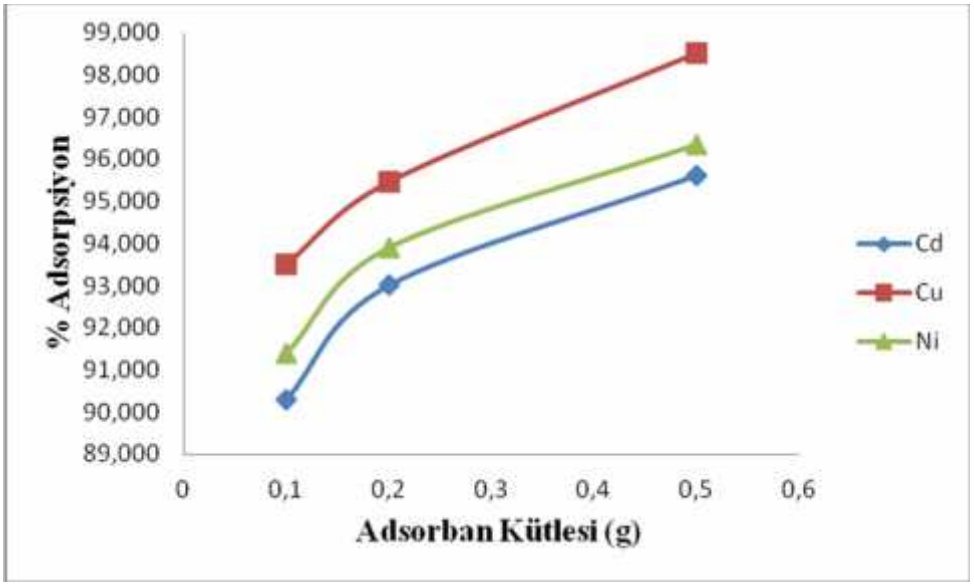
Çizelge 6.3 : 50 ppm 25 mL Cu(II), Cd(II) ve Ni(II)'nin adsorpsiyonunda Fe_2O_3 +aktif karbon adsorban kütlesinin etkisi.

Adsorban Kütlesi, g	% Adsorpsiyon		
	Cu(II)	Cd(II)	Ni(II)
0,1	82,80	79,56	81,36
0,2	83,60	80,50	82,50
0,5	85,76	81,54	84,20

6.3.2 Bakır,kadmiyum ve nikelin pirinç kabuğu küllü manyetik kompozite adsorpsiyonunda adsorban kütlesinin etkisi

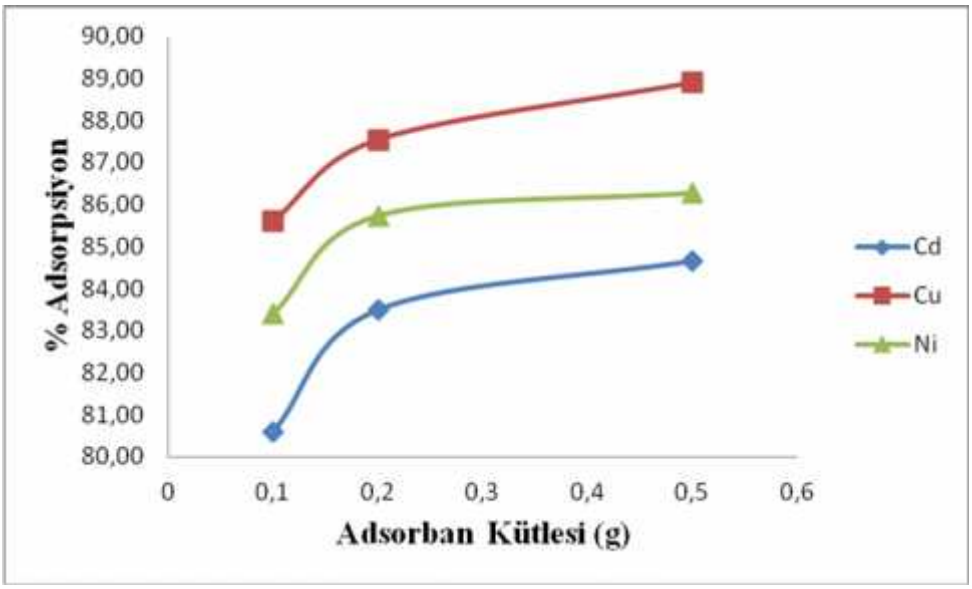
0,1 g pirinç kabuğu küllü manyetik kompozit 25 mL lik balon jojede tartıldı.Her bir iyon yönünden 20 ppm Cu^{2+}, Cd^{2+} ve Ni^{2+} olacak şekilde çözeltiler balon jojeye ilave edildi. Çözeltinin pH'ı 7 ye ayarlandı.

Oda sıcaklığında 30 dakika süreyle 200 rpm'de çalkalandı. Aynı deney adsorban miktarı iki katı (0,2 g) ve beş katına (0,5 g) çıkarılarak tekrarlandı. Deney sonuçları aşağıdaki Şekil 6.5 te verilmiştir. Artan adsorban kütlesi metal adsorpsiyon yüzdesini belirgin bir şekilde değiştirmediği gözlendi. Bu nedenle de optimum adsorban kütlesi her üç element için 0,1 g olarak alındı.



Şekil 6.5: Cu(II), Cd(II) ve Ni(II)'nin pirinç kabuğu küllü manyetik kompozite adsorpsiyonunda adsorban kütlesinin etkisi.Oda sıcaklığında, 200 rpm'de,30 dak. çalkalama, C_0=20 ppm , n=3.

0,1 g pirinç kabuğu küllü manyetik kompozit 25 mL lik balon jojede tartıldı.Her bir iyon yönünden 50 ppm Cu^{2+}, Cd^{2+} ve Ni^{2+} olacak şekilde çözeltiler balon jojeye ilave edildi. Çözeltinin pH'ı 7 ye ayarlandı. Oda sıcaklığında 30 dakika süreyle 200 rpm'de çalkalandı. Aynı deney adsorban miktarı iki katı (0,2 g) ve beş katına (0,5 g) çıkarılarak tekrarlandı. Deney sonuçları aşağıdaki Şekil 6.6 da verilmiştir. Artan adsorban kütlesi metal adsorpsiyon yüzdesini belirgin bir şekilde değiştirmediği gözlendi bu nedenle de optimum adsorbent kütlesi her üç element için 0,1 gr olarak alındı.



Şekil 6.6: Cu(II), Cd(II) ve Ni(II)'nin pirinç kabuğu küllü manyetik kompozite adsorpsiyonunda adsorban kütlesinin etkisi.Oda sıcaklığında, 200 rpm'de 30 dak. çalkalama, C_0=50 ppm , n=3.

Çizelge 6.4 : 20 ppm 25 mL Cu(II), Cd(II) ve Ni(II)'nin adsorpsiyonunda Fe_2O_3 +pirinç kabuğu külü adsorban kütlesinin etkisi.

Adsorban Kütlesi, g	**% Adsorpsiyon**		
	Cu(II)	**Cd(II)**	**Ni(II)**
0,1	93,50	90,30	91,40
0,2	95,45	92,75	93,90
0,5	98,50	95,60	96,35

Çizelge 6.5 :50 ppm 25 mL Cu(II), Cd(II) ve Ni(II)'nin adsorpsiyonunda Fe_2O_3 +pirinç kabuğu külü adsorban kütlesinin etkisi.

Adsorban Kütlesi, g	% Adsorpsiyon		
	Cu(II)	Cd(II)	Ni(II)
0,1	85,60	80,60	83,40
0,2	87,54	83,50	85,72
0,5	88,90	84,66	86,26

6.4 Eser Elementlerin Manyetik Kompozitlere Adsorpsiyonunda Başlangıç Metal İyonu Konsantrasyonunun Etkisi

6.4.1 Bakır,kadmiyum ve nikelin aktif karbon manyetik kompozite adsorpsiyonunda başlangıç metal iyonu konsantrasyonunun etkisi

Başlangıç metal iyonu konsantrasyonu olarak 10, 20, 50 ppm 25mL Cu^{2+}, Cd^{2+} ve Ni^{2+} karışımına, 0,1 g adsorban eklenerek, optimum pH larda ,30 dakika çalkalama süresi ve 200 rpm çalkalama hızı ile gerçekleştirilen deneysel çalışmaların sonuçları incelendiğinde başlangıç metal iyonu konsantrasyonu artıkça adsorpsiyon yüzdelerinde bakır için %5-14 , kadmiyum için % 7-10 , nikel için % 3-11 azalma gözlenmiştir.

Çizelge 6.6 : Cu(II), Cd(II), Ni(II) Aktif Karbon +Fe_2O_3 kompozitine adsorplanmasında, karışımdaki başlangıç metal iyonu konsantrasyonunun etkisi.

Başlangıç Metal İyonu Konsantrasyonu, ppm/25 mL	**% Adsorpsiyon**		
	Cu^{2+}	**Ni^{2+}**	**Cd^{2+}**
10	90,22	82,20	79,28
20	84,95	79,00	72,30
50	76,66	71,58	69,25

6.4.2 Bakır,kadmiyum ve nikelin pirinç kabuğu külü manyetik kompozite adsorpsiyonunda başlangıç metal iyonu konsantrasyonunun etkisi

Başlangıç metal iyonu konsantrasyonu olarak 10, 20, 50 ppm 25mL Cu^{2+}, Cd^{2+} ve Ni^{2+} karışımına, 0,1 g adsorban eklenerek, optimum pH 7 de, 30 dakika çalkalama süresi ve 200 rpm çalkalama hızı ile gerçekleştirilen deneysel çalışmaların sonuçları incelendiğinde başlangıç metal iyonu konsantrasyonu artıkça adsorpsiyon yüzdelerinde bakır için % 7-18 ,kadmiyum için % 3-10 ,nikel için % 9-22 arasında azalma gözlenmiştir.

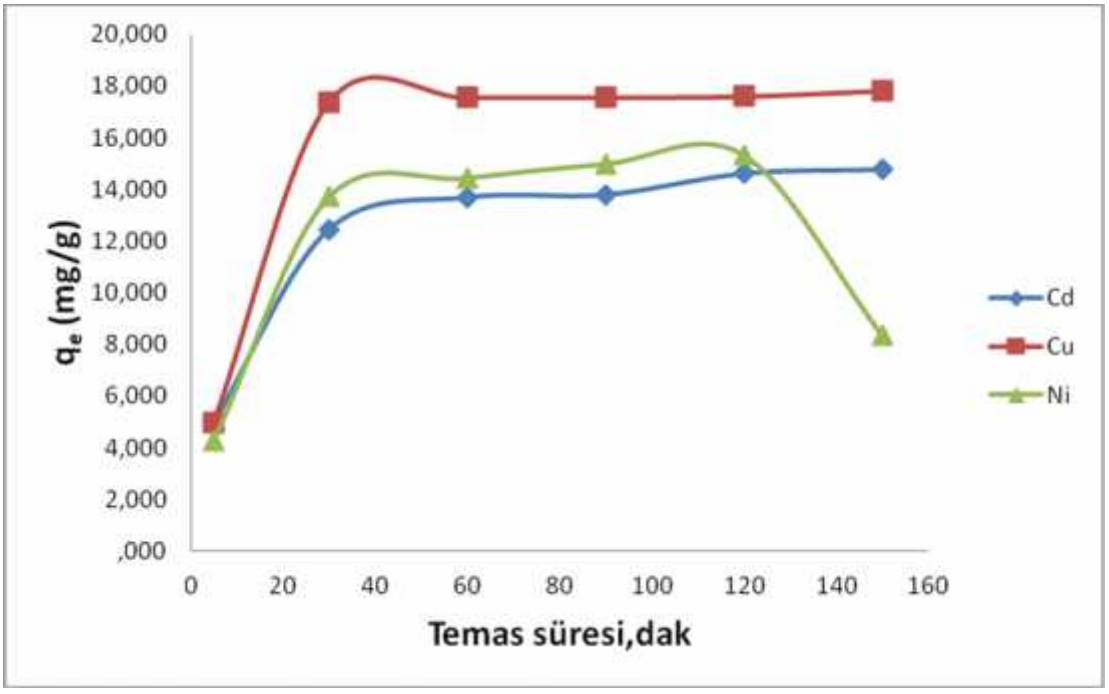
Çizelge 6.7 : Cu(II), Cd(II), Ni(II) pirinç kabuğu külü +Fe_2O_3 kompozitine adsorplanmasında, karışımdaki başlangıç metal iyonu konsantrasyonunun etkisi.

Başlangıç Metal İyonu Konsantrasyonu, ppm/25 mL	**% Adsorpsiyon**		
	Cu^{2+}	**Ni^{2+}**	**Cd^{2+}**
10	96,60	97,70	91,83
20	89,10	87,85	83,95
50	78,48	75,44	77,58

6.5 Eser Elementlerin Manyetik Kompozitlere Adsorpsiyonunda Çalkalama Süresinin Etkisi

6.5.1 Bakır, kadmiyum ve nikelin aktif karbonlu manyetik kompozite adsorpsiyonunda çalkalama süresinin etkisi

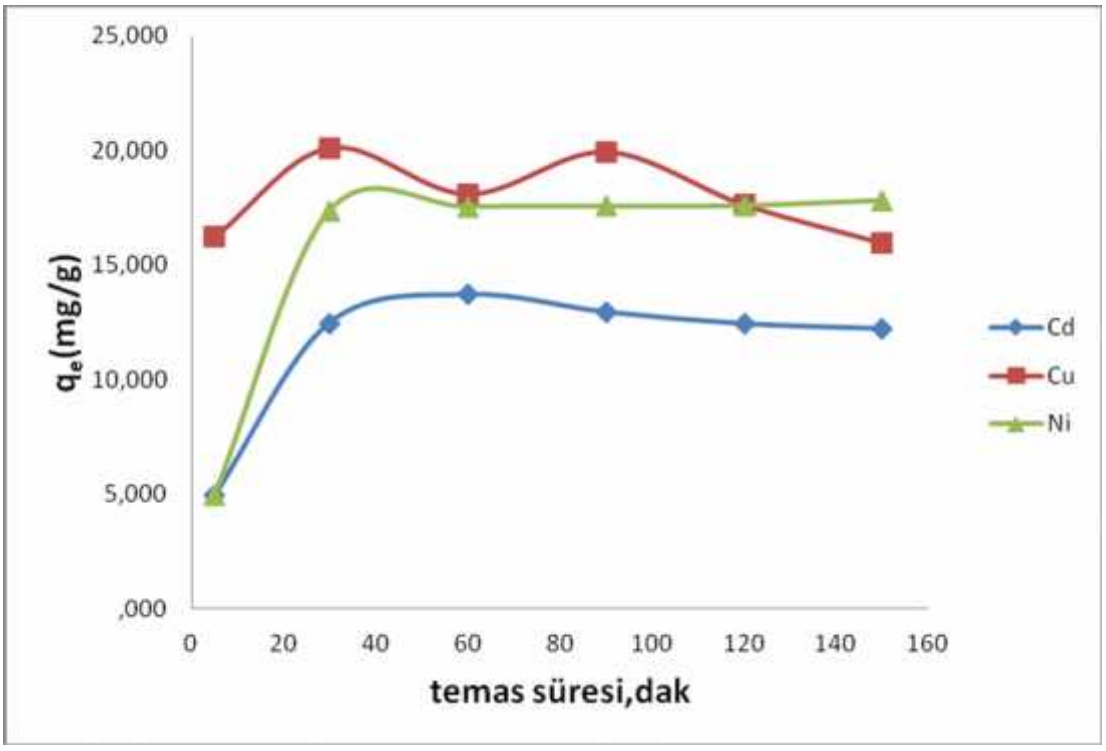
25 mL'de başlangıç metal iyonu konsantrasyonu olarak 20 ppm Cu^{2+}, Cd^{2+} ve Ni^{2+} 'in ve adsorban kütlesi olarak 0,1 gram alınıp, oda sıcaklığında, optimum pH 7 de, 200 rpm hızla 5, 30, 60, 90, 120 ve 150 dakika gibi farklı sürelerde çalkalandı. Çözeltilerdeki metal konsantrasyonları ICP-OES ile tayin edildi.Bu deneysel çalışmalara ait sonuçlar Şekil.. da verilmiştir.Şekiller incelendiğinde, tüm adsorban türlerinin Cu (II), Cd (II) ve Ni(II) adsorpsiyonunda sistemin dengeye 30 dakikada ulaştığı gözlenmektedir.



Şekil 6.7: Cu(II), Cd(II) ve Ni(II)'nin aktif karbonlu manyetik kompozite adsorpsiyonunda çalkalama süresinin etkisi.Oda sıcaklığında, 200 rpm'de, çalkalama, C_0=100 ppm , n=3.

6.5.2 Bakır, kadmiyum ve nikelin pirinç kabuğu külü manyetik kompozite adsorpsiyonunda çalkalama süresinin etkisi

25 mL'de başlangıç metal iyonu konsantrasyonu olarak 20 ppm Cu^{2+}, Cd^{2+} ve Ni^{2+} 'in ve adsorban kütlesi olarak 0,1 gram alınıp, oda sıcaklığında, optimum pH 7 de 200 rpm hızla 5, 30, 60, 90, 120 ve 150 dakika gibi farklı sürelerde çalkalandı. Çözeltilerdeki metal konsantrasyonları ICP-OES ile tayin edildi.Bu deneysel çalışmalara ait sonuçlar Şekil.6.8 de verilmiştir.Şekiller incelendiğinde, tüm adsorban türlerinin Cu (II), Cd (II) ve Ni(II) adsorpsiyonunda sistemin dengeye 30 dakikada ulaştığı gözlenmektedir.



Şekil 6.8: Cu(II), Cd(II) ve Ni(II)'nin pirinç kabuğu küllü manyetik kompozite adsorpsiyonunda çalkalama süresinin etkisi.Oda sıcaklığında, 200 rpm'de, çalkalama, C_0=100 ppm , n=3.

6.6 Adsorbanların Maksimum Metal İyonu Adsorpsiyon Kapasitelerinin Belirlenmesi

0,1 gram adsorban kütlesine 15 mL'lik metal iyonları (her bir iyon yönünden 100 ppm Cu^{2+}, Cd^{2+} ve Ni^{2+} olacak şekilde) 25 mL'lik balon jojeye ilave edildi. pH 7' ye ayarlandı. 200 rpm hızla 30 dakika süreyle çalkalandı. Süzüntüdeki metal konsantrasyonları ICP-OES ile tayin edildi.Bu deneysel çalışmalara ait sonuçlar Çizelge 6.8 de verilmiştir. Çizelgede pirinç kabuğu külü ile elde edilen kompozit malzemenin daha yüksek adsropsiyon kapasitesine sahip olduğu görülmektedir. Ayrıca kompozit malzeme oluşturulmaksızın aktif karbon veya pirinç kabuğu külü kullanıldığında metal adsorpsiyon kapasitelerinin düşük olmasına sebep yüzey alanlarının düşük olmasından kaynaklandığı kanısındayım. BET yüzey alanı ölçümleriyle sonuçlar uyumludur.

Çizelge 6.8: Adsorbanların maksimum adsorpsiyon kapasiteleri, mg Metal iyonu/g Adsorban.

Metaller İyonları	Aktif Karbon	Aktif Karbon+Fe_2O_3	Pirinç Kabuğu Külü	Pirinç Kabuğu Külü+ Fe_2O_3
Cu(II)	17,4	21,2	18,3	25,4
Ni(II)	14,8	18,1	15,2	20,3
Cd(II)	12,4	15,8	13,6	19,5

KAYNAKLAR

[1] Ahmed R., Yamin T., Ansari M.S., Hasany S.M., (2006). Sorption behaviour of lead (II) ions from aqueous solution onto Haro river sand, *Adsorpt. Sci. Technol., **24**,* 475-486.

[2] Hajialigol S., Taher M.A., Malekpour A. (2006). A new method for the selective removal of cadmium and zinc ions from aqueous solution by modified clinoptilolite, *Adsorpt. Sci. Technol., **24,*** 487-496.

[3] Lazaridlis N.K., Karapantsios T.D., Georgantas D. (2003). Kinetic analysis for the removal of a reactive dye from aqueous solution onto hydrotalcite by adsorption, *Water Res. **37,*** 3023-3033.

[4] Al-Qodah. (2000). Adsorption of dyes using shale oil ash, *Water Res., **34,*** 4295-4303.

[5] Lo S.L., Jeng H.T., Lai C.H. (1997). Characteristics and adsorption properties of iron-coated sand. *Water Sci. Technol.* **35,** 63-70

[6] Al-Sewailem M.S., Khaled E.M., Mashhady A.S. (1999)**.** Retention of copper by desert sands coated with ferric hydroxides, *Geoderma **89,*** 249-258

[7] Liang Y., Wang H., Casalongue S., Chen Z., Dai H., (2010). TiO_2 nanocrystals grown on graphene as advanced photocatalytic hybrid materials. *Springer **10**, 701-705*

[8] Jia S., Pelyao X., Ya Z., Yana F. (2009). Research on threating tannery wastewater by using nanometer-sized TiO_2/glass thin fim. *International Conf. on Energy and Environment Technol., **411,*** 717-720

[9] Mudhoo A., Garg V.K. , Wang S. (2012). Removal of heavy metal by biosorption (review), *Environ. Chem. Lett., **10,*** 109-117.

[10] Romera E., Gonza´lez F., Ballester A., Bla´zquez M.L., Mun˜oz J.A. (2007). Comparative study of biosorption of heavy metals using different types of algae, *Bioresource Technology, **98,*** 3344-3353.

[11] Matheickal J.T., Yu Q., (1999). Biosorption of lead(II) and copper(II) from aqueous solutions by pre-treated biomass of Australian marine algae, *Bioresource Technology, **69,*** 223-229.

[12] Aktif Karbon. *Kimyaevi.* Alındığı tarih : 16.02.2012 adres : http://www.kimyaevi.org/TR/Genel/BelgeGoster.aspx?F6E10F8892433CFF8007620E7D5602E8572D351204A6037B

[13] Kurama H., Kurama S.K. (2003). Kimyasal işlemin pirinç kabuğundan aktif silika elde edilmesi üzerine etkisi, *Türkiye 18. Uluslarası Madencilik Kongresi ve Sergisi IMCET, **ISBN 975-395-606-1,** 167.*

[14] Rahman I. A., Ismail J. (1993). Preconcentration and characterization of spherical gel from a low cost material rice husk. *Journal of Materials Chemistry, **3 (9),** 931-934.*

[15] James J., Rao M.S. (1986). Reaction product of lime and silica from rice husk ash.*Cement and Concrete Research, **16,** 67-73.*

[16] Cordero H.T., Aguilar J.L.G., Castillo D.I.M., Montoya V.H., Petriciolet A.B., Moran M.A.M., (2013). Synthesis and adsorption properties of activated carbons from biomass of prunus domestica and Jacaranda mimosifolia for the removal of heavy metals and dyes, *Industrial Crops and Products, **42,*** 315-323.

[17] Pamukoğlu M.Y. ve Kargı F. (2006). Removal of copper(II) ions from aqueous medium by biosorption onto powdered waste sludge, *Process Biochemistry, **41,*** 1047-1054.

[18] Lago R. (2004). Removal of copper ions from aqueous solutions by dried sunflower leaves, *Chemical Engineering and Processing, **46,*** 614-622.

[19] Tian Y., Ji C., Zhao M., Xu M., Zhang Y., Wang R., (2010). Preparation and chracterization of baker's yeast modified by nano-Fe_3O_4 application of biosorption of methyl violet in aqueous solution, *Chemical Engineering Journel, **165,*** 474-481

[20] Han R., Zou W., Zhang Z., Shi J., Yang J. (2006). Removal of copper (II) and lead (II) from aqueous solution by manganese oxidecoated sand characterization and kinetic study, *Journal of Hazardous Materials,**137,*** 384-395.

[21] Lai C.H., Lo S.L., Chiang H.L., (2000). Adsorption/desorption properties of copper ions on the surface of iron-coated sand using BET and EDAX anaylses, *Chemosphere, **41,*** 1249-1255.

[22] Moller J., Ledin A., Mikkelsen P.S., (2002). Removal dissolved heavy metals from pre-settled stormwater runoff by iron-oxide coated sand (IOCS), *Moeller Paper, 05.02.2002.doc*

[23] Lai C.H., Lo S.L., Lin C.F. (1994). Evaluating an iron-coated sand for removing copper from water, *Wat. Sci. Tech., **30,*** 175-182.

[24] Benaissa H. ve Elouchdi M.A. (2007). Removal of copper ions from aqueous solutions by dried sunflower leaves, *Chemical Engineering and Processing, **46,*** 614-622.

[25] Kumar K.V., Vadivelan V., (2005). Equilibrium, kinetics, mechanism and process design for the adsorption of methylene blue onto rice husk, *Journel of Colloid and Interface Sci., **286,*** 90-100.

[26] Sharma P., Kaur R., Baskar C., Chung W., (2010). Removal of methylene blue from aqueous waste using rice husk and rice husk ash, *Desalination, **259,*** 249-257.

[27] Wong K.K., Lee C.K., Low K.S., Haron M.J., (2003). Removal of Cu and Pb by tartaric acid modified rice husk from aqueous solutions, *Chemosphere, **50,*** 23-28.

[28] Kumar U., Bandyopadhyay M., (2006). Sorption of cadmium from aqueous solution using pretreated rice husk, *Bioresource Technology,*

97, 104-109.

[29] Krishnani K.K., Meng X., Christodoulatos C., Boddu V.M., (2008). Biosorption mechanism of nine different heavy metals onto biomatrix from rice husk, *Journal of Hazardous Materials, **153,*** 1222-1234.

[30] Amarasinghe B.M.W.P.K., Williams R.A., (2007). Tea waste as low cost adsorbent for the removal of Cu and Pb from wastewater, *Chemical Engineering Journal, **132,*** 299-309.

[31] İmamoğlu M., 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,*** 108-113.

[32] Aydın H., Bulut Y., Yerlikaya Ç., (2008). Removal of copper (II) from aqueous solution by adsorption onto low-cost adsorbents, *Journal of Environmental Management, **87,*** 37-45.

[33] Singh K.K., Singh A.K., Hasan S.H., (2006). Low cost bio-sorbent wheat bran for the removal of cadmium from wastewater: Kinetic and equilibrium studies, *Bioresource Technology, **97,*** 994-1001.

[34] Kula İ., Uğurlu M., Karaoğlu H., Çelik A., (2008). Adsorption of Cd(II) ions from aqueous solutions using activated carbon prepared from olive stone by $ZnCl_2$ activation, *Bioresource Technology, **99,*** 492-501.

[35] Ye H., Zhu Q., Du D., (2010). Adsorptive removal of Cd (II) from aqueous solution using natural and modified rice husk, *Bioresource Technology, **101,*** 5175-5179.

[36] Mohanty K., Naidu J.T., Meikap B.C., Biswas M.N., (2006). Removal of crystal violet from wastewater by activated carbons prepared from rice husk, *Ind. Eng. Chem. Res., **45,*** 5165-5171.

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Ruveyda DEMİRCİ

Doğum Yeri ve Tarihi: 01/01/1985

E-Posta: demirci@itu.edu.tr

Lisans: Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Kimya Bölümü (2004-2009)