KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SULU ÇÖZELTİLERDEN AĞIR METALLERİN UZAKLAŞTIRILMASINDA *Anadara inaequivalvis* TÜRÜ DENİZ KABUKLARININ KULLANILMASININ İNCELENMESİ

YASEMİN BOZ

KOCAELİ 2015

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SULU ÇÖZELTİLERDEN AĞIR METALLERİN UZAKLAŞTIRILMASINDA *Anadara inaequivalvis* TÜRÜ DENİZ KABUKLARININ KULLANILMASININ İNCELENMESİ

YASEMİN BOZ

Yrd.Doç.Dr. Seda KARAYÜNLÜ BOZBAŞ
Danışman, Kocaeli Üniv. .....

Yrd.Doç.Dr. Ümit AY
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniv. .....

Doç.Dr. Mehmet AKYÜZ
Jüri Üyesi, Bülent Ecevit Üniv. .....

Tezin Savunulduğu Tarih: 18.02.2015

ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR

Sulu çözeltilerden ağır metallerin uzaklaştırılmasında *Anadara inaequivalvis* türü deniz kabuklarının kullanılmasının incelenmesi isimli bu çalışma; Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı'nda yüksek lisans tezi olarak hazırlanmıştır.

Çalışmamın her aşamasında yakın ilgi ve desteğini gördüğüm, çalışmam boyunca araştırma zevki ve bilimsel düşünce disiplini aşılayıp ufkumu açan, engin bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım danışman hocam Sayın Yard.Doç.Dr. Seda KARAYÜNLÜ BOZBAŞ'a minnet ve şükranlarımı sunmayı her zaman için bir borç bilirim.

Laboratuvar çalışmalarım ve tezimin yazımı esnasında her türlü yardım ve desteklerini benden esirgemeyen değerli çalışma arkadaşlarım Seda ÇETİNTAŞ ve Mehmet Onur ARICAN'a sonsuz teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında her zaman yanımda olduğunu hissettiren arkadaşlarım Yeliz BEYTAŞ' a, Mehmet SAĞIR'a ve ERDAĞI ailesine teşekkür ederim.

Bu uzun süreç içerisinde bana her türlü maddi manevi destegini, sevgisini ve ilgisini eksik etmeyen çok degerli biricik sevgili aileme sonsuz teşekkürler ederim.

Şubat - 2015 Yasemin BOZ

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR i
İÇİNDEKİLER ii
ŞEKİLLER DİZİNİ iv
TABLOLAR DİZİNİ v
SİMGELER DİZİNİ VE KISALTMALAR vi
ÖZET vii
ABSTRACT viii
GİRİŞ 1
1. GENEL BİLGİLER 3
1.1. Su Kirliliği ve Önemi 3
1.2. Ağır Metal Kirliliği 4
1.3. Ağır Metaller 5
1.3.1. Kurşun 5
1.3.2. Bakır 7
1.3.3. Ağır metal uzaklaştırılmasında sıklıkla kullanılan yöntemler 9
1.4. Biyosorpsiyon 10
1.4.1. Biyosorpsiyonu etkileyen faktörler 11
1.4.2. Biyosorpsiyonda kullanılan biyosorbentler 13
1.5. Kurşun ve Bakır ile Yapılan Önceki Çalışmalar 15
1.6. Adsorpsiyon İzotermi 18
1.6.1. Langmuir İzotermi 19
1.6.2. Freundlich İzotermi 21
1.6.3. Temkin İzotermi 22
1.7. Adsorplama Kinetiği 23
1.7.1. Sözde I. mertebeden kinetik model (Lagergren eşitliği) 24
1.7.2. Sözde II. mertebeden kinetik model 25
1.8. Adsorpsiyon Termodinamiği 25
2. MALZEME VE YÖNTEM 28
2.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler 28
2.2. Kullanılan Cihazlar 28
2.2.1. Elek analizi 28
2.2.2. XRD ve BET analizi 29
2.2.3. FT-IR analizi 29
2.2.4. SEM analizi 29
2.2.5. FAAS analizi 29
2.3. Biyosorbentin Hazırlanması 29
2.4. Biyosorbentin Karakterizasyonu 30
2.5. Deniz Kabukları ile Sulu Çözeltilerden Pb(II) ve Cu(II) Biyosorpsiyon Çalışmaları 30
2.5.1. Pb(II) ve Cu(II) biyosorpsiyonuna karıştırma hızının etkisi 32
2.5.2. Pb(II) ve Cu(II) biyosorpsiyonuna biyosorbent boyutunun etkisi 32

2.5.3. Pb(II) ve Cu(II) biyosorpsiyonuna çözeltinin başlangıç pH değişiminin etkisi 32
2.5.4. Pb(II) ve Cu(II) biyosorpsiyonuna etkileşim zamanının etkisi 33
2.5.5. Pb(II) ve Cu(II) biyosorpsiyonuna biyosorbent miktarının etkisi 33
2.5.6. Pb(II) ve Cu(II) biyosorpsiyonuna başlangıç metal derişimlerinin etkisi 33
2.5.7. Pb(II) ve Cu(II) biyosorpsiyonuna sıcaklığın etkisi 33
2.5.8. Pb(II) ve Cu(II) biyosorpsiyonunda izoterm çalışmaları 34
2.5.9. Pb(II) ve Cu(II) biyosorpsiyonunda kinetik çalışmalar 34
2.5.10. Pb(II) ve Cu(II) biyosorpsiyonunda termodinamik çalışmalar 34
2.5.11. *Anadara inaequivalvis* ile çeşme suyunda Pb(II) ve Cu(II) biyosorpsiyonu 34
3. BULGULAR VE TARTIŞMA 35
3.1. *Anadara inaequivalvis* Deniz Kabuklarının Karakterizasyonu 35
3.1.1. *Anadara inaequivalvis* kabuklarının XRD ve BET analizi 35
3.1.2. *Anadara inaequivalvis* kabuklarının FT-IR spektrumları 36
3.1.3. *Anadara inaequivalvis* kabuklarının SEM görüntüleri 37
3.2. Deneysel Çalışmaların Metal Biyosorpsiyonuna Etkileri 39
3.2.1. Pb(II) ve Cu(II) biyosorpsiyonuna karıştırma hızının etkisi 39
3.2.2. Pb(II) ve Cu(II) biyosorpsiyonuna biyosorbent boyutunun etkisi 40
3.2.3. Pb(II) ve Cu(II) biyosorpsiyonuna pH etkisi 41
3.2.4. Pb(II) ve Cu(II) biyosorpsiyonuna etkileşim zamanının etkisi 42
3.2.5. Pb(II) ve Cu(II) biyosorpsiyonuna biyosorbent miktarının etkisi 44
3.2.6. Pb(II) ve Cu(II) biyosorpsiyonuna başlangıç metal derişiminin etkisi 46
3.2.7. Pb(II) ve Cu(II) biyosorpsiyonuna sıcaklığın etkisi 47
3.3. Biyosorpsiyon İzotermleri 48
3.4. Biyosorpsiyon Kinetiği 51
3.5. Biyosorpsiyon Termodinamiği 52
3.6. *Anadara inaequivalvis* ile Çeşme Suyunda Pb(II) ve Cu(II) Biyosorpsiyonu 53
4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 54
KAYNAKLAR 56
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER 63
ÖZGEÇMİŞ 64

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Langmuir İzotermi 20
Şekil 1.2. Freundlich izoterm grafiği..... 22
Şekil 2.1. (a) *Anadara inaequivalvis* türü deniz kabukları (b) kırılmış (c) öğütme sonrası deniz kabuğu örneği..... 30
Şekil 3.1. *Anadara inaequivalvis*'e ait XRD diyagramı..... 35
Şekil 3.2. FT-IR spektrum a) Ham b) Cu(II) yüklenmiş c) Pb(II) yüklenmiş *Anadara inaequivalvis* 36
Şekil 3.3. Genişletilmiş FT-IR spektrumu a) Ham b) Cu(II) yüklenmiş c) Pb(II) yüklenmiş *Anadara inaequivalvis* 37
Şekil 3.4. Ham *Anadara inaequivalvis*'in SEM görüntüsü..... 38
Şekil 3.5. Cu(II) yüklenmiş *Anadara inaequivalvis*'in SEM görüntüsü 38
Şekil 3.6. Pb(II) yüklenmiş *Anadara inaequivalvis*'in SEM görüntüsü..... 39
Şekil 3.7. Pb(II) ve Cu(II) biyosorpsiyonunda karıştırma hızının biyosorpsiyon kapasitesine etkisi..... 39
Şekil 3.8. Pb(II) ve Cu(II) biyosorpsiyonunda karıştırma hızının metal uzaklaştırma yüzdesine etkisi..... 40
Şekil 3.9. Pb(II) ve Cu(II) biyosorpsiyonunda biyosorbent boyutunun biyosorpsiyon kapasitesine ve metal uzaklaştırma yüzdesine etkisi..... 41
Şekil 3.10. Pb(II) ve Cu(II) biyosorpsiyonunda başlangıç pH değişiminin biyosorpsiyon kapasitesine etkisi..... 41
Şekil 3.11. Pb(II) ve Cu(II) biyosorpsiyonunda başlangıç pH değişiminin metal uzaklaştırma yüzdesine etkisi..... 42
Şekil 3.12. Pb(II) ve Cu(II) biyosorpsiyonunda etkileşim zamanının biyosorpsiyon kapasitesine etkisi..... 43
Şekil 3.13. Pb(II) ve Cu(II) biyosorpsiyonunda etkileşim zamanının metal uzaklaştırma yüzdesine etkisi..... 44
Şekil 3.14. Pb(II) ve Cu(II) biyosorpsiyonunda biyosorbent miktarının biyosorpsiyon kapasitesine etkisi..... 45
Şekil 3.15. Pb(II) ve Cu(II) biyosorpsiyonunda biyosorbent miktarının metal uzaklaştırma yüzdesine etkisi..... 45
Şekil 3.16. Pb(II) ve Cu(II) biyosorpsiyonunda başlangıç metal derişiminin biyosorpsiyon kapasitesine etkisi..... 46
Şekil 3.17. Pb(II) ve Cu(II) biyosorpsiyonunda başlangıç metal derişiminin metal uzaklaştırma yüzdesine etkisi..... 47
Şekil 3.18. Pb(II) ve Cu(II) biyosorpsiyonunda sıcaklığın biyosorpsiyon kapasitesine etkisi..... 48
Şekil 3.19. Pb(II) ve Cu(II) biyosorpsiyonunda sıcaklığın metal uzaklaştırma yüzdesine etkisi 48
Şekil 3.20. Pb(II) ve Cu(II) biyosorpsiyonu için Langmuir izotermi..... 49
Şekil 3.21. Pb(II) ve Cu(II) biyosorpsiyonu için Freundlich izotermi 49
Şekil 3.22. Pb(II) ve Cu(II) biyosorpsiyonu için Temkin izotermi 50

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 1.1. Geleneksel metal uzaklaştırma yöntemleri ile bu yöntemlerin avantaj ve dezavantajları. 9
Tablo 1.2. Biyosorpsiyon proseslerinde kullanılan biyosorbentler 14
Tablo 1.3. İzoterm hesaplamalarında kullanılan denklemler 19
Tablo 3.1. Pb(II) ve Cu(II) metal iyonlarının biyosorpsiyonu için Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm sabitleri 50
Tablo 3.2. Diğer çalışmalarda kullanılan biyosorbentler ile *Anadara inaequivalvis*'in biyosorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması 51
Tablo 3.3. Pb(II) ve Cu(II) biyosorpsiyonuna ait kinetik model sabitleri 52
Tablo 3.4. *Anadara inaequivalvis* türü deniz kabukları ile biyosorpsiyon için hesaplanan termodinamik parametreler 52

SİMGELER DİZİNİ VE KISALTMALAR

a_L : Langmuir izoterminin enerji ile ilgili bir sabiti veya net entalpi,
a_T : Toth sabiti,(L/g)
C_0 : Maddenin çözeltideki başlangıç derişimi, (mg/L)
C_e : Çözeltideki denge derişimi, (mg/L)
q_e : Adsorbentin birim ağırlığı başına adsorplanan metalin miktarı,
q_m : Adsorbentin maksimum adsorpsiyon kapasitesi, (mg/g)
K_F : Freundlich sabiti,
n : Freundlich izotermi için adsorpsiyon şiddeti,
R : Gerçek gaz sabiti, (J/molK)
R^2 : Korelasyon katsayısı,
$\Delta G°$: Standart serbest enerji, (kJ/mol)
$\Delta H°$: Entalpi değişimi, (kJ/mol)
$\Delta S°$: Entropi değişimi, (kJ/mol)

Kısaltmalar

BET : Brunauer, Emmett and Teller Theory (Brunauer, Emmett ve Teller Teorisi)
EPA : US Environmental Protection Agency (Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı)
FAAS : Flame Atomic Absorption Spectrometry (Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi)
FTIR : Fourier Transform Infrared Spectrometry (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi)
SEM : Scanning Electron Microscopy (Taramalı Elektron Mikroskobu)
SKKY : Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği
WHO : World Health Organization (Dünya Sağlık Örgütü)
XRD : X-Ray Diffraction (X-ışınımlı Difraktometre)

SULU ÇÖZELTİLERDEN AĞIR METALLERİN UZAKLAŞTIRILMASINDA *Anadara inaequivalvis* TÜRÜ DENİZ KABUKLARININ KULLANILMASININ İNCELENMESİ

ÖZET

Sanayide ve günlük hayatta geniş kullanım alanına sahip kurşun ve bakır metallerinin çevrede birikimi canlı yaşamı için tehlikelidir. Bu metallerin su ve atıksulardan uzaklaştırılmasında adsorpsiyon yöntemi yaygın olarak kullanılmaktadır. Son yıllarda doğayı koruyan, ucuz ve doğada bol miktarda bulunan biyosorbentlerin kullanımı araştırmacıların dikkatini çekmektedir. Bu çalışmada *Anadara inaequivalvis* türü deniz kabukları biyosorbent olarak ilk defa kullanıldı. Karadeniz sahilinden toplanan bu deniz kabuklarına hiçbir ön kimyasal işlem uygulanmadan sulu çözeltilerden Pb(II) ve Cu(II) metallerinin biyosorpsiyonu araştırıldı. Çalışmanın ilk aşamasında, temizlenmiş deniz kabukları mekanik değirmen ile öğütülerek toz haline getirildi. Kullanılan biyosorbentin yapısal özellikleri FT-IR, SEM, XRD ve BET analizleri ile belirlendi. Sulu çözeltilerden Pb(II) ve Cu(II) biyosorpsiyonunda en uygun deneysel koşulların belirlenmesi için biyosorbent boyutu, karıştırma hızı, pH, karıştırma süresi, biyosorbent miktarı, sıcaklık, başlangıç metal derişimi faktörlerinin etkisi incelendi. Biyosorpsiyon dengesi Langmuir izotermine uygun bulundu. Biyosorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiği, ekzotermik olduğu ve sözde II. mertebe kinetik modeline uygun olduğu belirlendi. Biyosorbent ile maksimum biyosorpsiyon kapasiteleri Pb(II) için 621,1 mg/g ve Cu(II) için 330,2 mg/g olarak bulundu. Sonuç olarak *Anadara inaequivalvis* türü deniz kabuklarının küçük miktarlarının bile kısa zamanda ağır metal gideriminde kullanılabileceği umut vermektedir. Özellikle hiçbir ön kimyasal işleme gerek duymadan biyosorpsiyonun kendiliğinden gerçekleşmesi ve yüksek biyosorplama kapasitesine sahip olması çalışmanın en büyük avantajları olarak kabul edilebilir.

Anahtar Kelimeler: *Anadara inaequivalvis*, Bakır, Biyosorpsiyon, Deniz Kabuğu, Kurşun.

INVESTIGATION HEAVY METALS REMOVAL FROM AQUEOUS SOLUTION USING *Anadara inaequivalvis* SHELLS

ABSTRACT

Accumulation of lead and copper metals in environment have a wide range of applications are dangerous for life in industry and daily life. Adsorption method is widely used to remove these metals from water and wastewater. In recent years, the use of environmental, cheap and abundant natural sorbents has attracted the attention of researchers. In this study, untreated *Anadara inaequivalvis* shells as an biosorbent for Pb(II) and Cu(II) ion removal from aqueous solutions was used. The shells were collected from the shores of the Black Sea, Turkey. In the first step of study, cleaned seashells was powered up with a mechanical mill. Structural characteristics of biosorbents were determined by FT-IR, SEM, XRD and BET analysis. The effect of factors such as biosorbents size, stirring speed, pH, contact time, biosorbent amount, temparature and intial metal concentration on removal of Pb(II) and Cu(II) from aqueous solutions were performed. The biosorption equilibrium data fitted well with Langmuir isotherm. The biosorption was spontaneous, exothermic, and followed a pseudo-second order kinetic model. The maximum biosorption capacities of metal ions were found 621,1 and 330,1 mg/g for Pb(II), Cu(II), respectively. As a result, it gives hope the small amount of kind of *Anadara inaequivalvis* seashells can be used in heavy metal removal in a short time. It can be considered as the biggest advantages of working especially, no chemical pre-treatment of the biosorbents with high biosorption capacity and spontaneous.

Keywords: *Anadara inaequivalvis*, Copper, Biosorption, Seashells, Lead.

GİRİŞ

Hızlı teknoloji ve sanayi gelişimi dünya üzerinde birçok çevresel sorunu beraberinde getirmektedir. Artan dünya nüfusu, yetersiz beslenme, plansız şehirleşme, yanlış arazi kullanımı, tehlikeli atıklar, hızla azalan yeşil alanlar ve ormanlar, bilinçsiz enerji tüketimi, endüstrileşme gibi daha birçok insan etkinliğinin yarattığı olumsuzluklar su, toprak ve hava kirliliklerine neden olmaktadır (Yıldız ve diğ., 2008).

Bu çevre sorunları arasında ise tüm canlılar için hayati önem taşıyan su kirliliği önlenmesi gereken temel problemdir. Su kirliliğinde en önemli payı taşıyan ve çevreyi ciddi şekilde tehdit eden etken ağır metal kirliliğidir ve ağır metallerin çoğunun çok küçük miktarları bile toksiktir.

Kimya, besin, tekstil, deri, kağıt gibi çeşitli endüstrileri içeren fabrikaların atık suları, deniz, göl ve akarsu gibi yüzey sularını kirleten en önemli problem haline gelmiştir ve yeterli atık arıtım tesislerinin bulunmayışı hızla artan su kirliliğini tehlikeli boyutlara taşımaktadır (Özmetin, 2007).

Ağır metal kirliliğine neden olan faktörler arsenik, civa, kurşun, krom, kadmiyum, nikel, demir, bakır ve çinko gibi ağır metal iyonları ile radyoaktif elementlerdir (Özer ve diğ., 1996). Özellikle ağır metallerin canlı hayatında birikimi ile sağlık problemleri ortaya çıkmakta ve birikimin yüksek derişime ulaşmasıyla ölümlere neden olabilmektedir. Canlı yaşamını bu şekilde tehdit eden ağır metallerin sulardan uzaklaştırılması mecburidir.

Sulardan metallerin uzaklaştırılmasında birçok yöntem mevcuttur; bunlardan en yaygın olarak kullanılanı adsorpsiyondur. Adsorpsiyon yönteminde doğada bol olarak bulunan atık maddelerin kullanımı yeni, alternatif ve oldukça etkili bir yöntemdir. Adsorpsiyonun yanında aynı temele dayanan biyosorpsiyon yöntemi ise biyolojik materyallerin kullanılmasına olanak sağlar.

Maliyetinin daha düşük olması veya zararlı yan ürünlerinin oluşmaması gibi avantajları ile biyosorpsiyon umut vaat eden yöntemdir (Özkan, 2011).

Bu çalışmada *Anadara inaequivalvis* türü deniz kabukları ile çevreye zarar veren ve toksik olarak biriken ağır metallerden kurşun ve bakırın sulu çözeltilerden uzaklaştırılması amaçlandı. Karadeniz sahil kıyılarında bol olarak bulunan *Anadara inaequivalvis* türü deniz canlısının kabuklarının toz haline getirilmiş şekli ilk defa biyosorbent olarak sulu çözeltilerden ağır metal uzaklaştırılmasında kullanıldı. Biyosorbentin biyosorpsiyon etkinliği biyosorpsiyon kapasitesi ve metal uzaklaştırma yüzdeleri ile anlaşılmaya çalışıldı.

Çalışma kapsamında doğal ortamdan alınmış deniz kabuklarının yüzeyindeki kalıntı ve kirliliği temizlenip, kabuklar uygun çalışma boyutları için öğütüldü. Toz haline getirilmiş olan kabukların metal uzaklaştırmasındaki etkisini anlamak için BET yüzey alanı, ortalama gözenek yapısı ve gözenek boyut dağılımı gibi yapısal özellikleri incelendi. Karakterizasyon çalışmaları ile deniz kabuklarının içeriği, yapısal formu incelendi ve metal uzaklaştırmasında etkin rol oynayan $CaCO_3$'ın faz tipi tespit edildi. *Anadara inaequivalvis* türü deniz kabukları sulu çözeltilerden Pb(II) ve Cu(II) metallerinin uzaklaştırılmasında kullanıldı. Biyosorpsiyon yönteminin çalışma koşulları için metal çözeltilerinin başlangıç pH'ı, başlangıç derişimi, kullanılan biyosorbentin miktarı, etkileşim süresi ve sıcaklık parametrelerinin biyosorpsiyona etkisi çalışıldı. Biyosorbentin uygunluğu, kısa zamanda az miktarlardaki biyosorbent kullanımı ile maksimum kapasite ve metal uzaklaştırmasıyla tespit edildi. Biyosorpsiyonun izoterm, kinetik ve termodinamik çalışmaları ile deneysel verilerin uygunluğu ve biyosorpsiyon mekanizmasını anlamak amaçlandı. Çeşme suyu ile yapılan biyosorpsiyon çalışmasında metal uzaklaştırılmasının uygulanabilirliği incelendi.

1. GENEL BİLGİLER

Ülkemizde her geçen gün artan nüfus sayısı, endüstriyel faaliyetler ile çarpık kentleşme ve bilinçsiz, duyarsız endüstrileşme çevre kirliliğini etkileyen en önemli faktörlerdendir. Çevre kirliği içinde ise su kirliliği ekosistemi en çok tehdit eden faktördür. Bu nedenle suların arıtılması, yeniden karakteristik özelliklerinin kazandırılması mecburidir.

1.1. Su Kirliliği ve Önemi

İnsanlar, yaşamsal ve ekonomik gereksinimleri için, döngü halinde olan suyu kullanıp tekrar bu döngüye gönderirler. Bu döngü sırasında suya karışan maddeler suların fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklerini değiştirerek su kirliliğini ortaya çıkarırlar (Yalçın ve Gürü, 2010).

Su kirliliği S.K.K.Y'de ise; "Su kaynağının kimyasal, fiziksel, bakteriyolojik, radyoaktif ve ekolojik yönlerinin olumsuz yönde değişmesi şeklinde gözlenen ve doğrudan veya dolaylı yoldan biyolojik kaynaklarda, insan sağlığında, su kalitesinde ve suyun diğer amaçlarla kullanılmasında engelleyici bozulmalar yaratacak madde veya enerji atıklarının suya boşaltılması" şeklinde tanımlanmıştır (Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, 2004).

Su kirliliğini meydana getiren başlıca kaynaklar, konutlar, endüstri kuruluşları, termik santraller, gübreler, kimyasal mücadele ilaçları, tarımsal sanayi atık suları, nükleer santrallerden çıkan sıcak sular ve toprak erozyonu gibi süreçler ve maddelerdir. İçme ve sulama amacıyla kullanılan göl, dere, nehir gibi doğal sularda bulunan birçok kimyasal madde zararlıdır. Sudaki ağır metallerin mikro derişimlerinin çevre üzerine de zararlı etkileri vardır. Ağır metaller ise sudaki en zehirli maddelerdendir.

Bunların hepsi doğrudan doğruya veya dolaylı olarak canlı ve cansız varlıklara zarar vermektedir. Suların kirlenmesine karşı alınabilecek önlemler iki ana grupta toplanabilir:

a) Su kullanımında tasarruf sağlayacak önlemler (ev idaresi, tarımsal sulama, sanayide su kullanımı vb.).

b) Suları temizleyen teknik önlemler.

Birinci gruba giren önlemler, atık kirli su miktarını azaltmayı öngörmektedir. Teknik önlemler ise, suyun kirlenmesini ve kirlenmiş suların arıtılmasını sağlarlar (URL-1).

1.2. Ağır Metal Kirliliği

Sanayinin gelişimi ile birlikte her gün yüzlerce kirletici doğaya boşaltılmaktadır. Bu kirleticilerin içinde yer alan ağır metaller ise sulu ortamlarda ve canlılarda birikim gösteren en ciddi kirleticilerdendir (Egemen ve diğ., 1998). Ağır metallerin yayılmasına neden olan sanayi alanları; çimento üretimi, demir çelik sanayi, termik santraller, cam üretimi, madencilik, çöp ve atık çamur yakma tesisleridir (Kahvecioğlu ve diğ., 2003).

Yeryüzü üzerindeki sularda toksik olarak biriken ağır metallerin varlığı canlı türleri için tehlike arz etmektedir. Bu ağır metaller biyolojik olarak bozunamadıkları için insan ve çevre sağlığı açısından suların arıtılması ve tehlikeli olan metallerden uzaklaştırılması gerekmektedir.

Ağır metal iyonlarının hayvanlarda ve insanlarda çok farklı zararlara neden oldukları, bitkilerin ve tarımsal ürünlerin gelişimlerini geciktirdikleri, hatta gen mutasyonlarına neden oldukları bilinmektedir.

Ağır metallerin canlı bünyesinden atılamaması ve kemik, yağ dokularında birikmesi en önemli özellikleridir. Ayrıca derişimleri dışında canlı türü, metal iyonunun yapısı, çözünürlüğü, reaksiyonları, pH değeri, vücuda alınma biçimi de toksik özellik göstermelerinde etkilidir. Bu metallerin toksik özellikleri ise canlı yaşamı için gerekli olan bir veya birden fazla reaktif gruplarla etkileşmesi sonucu ortaya çıkar.

1.3. Ağır Metaller

Yoğunlukları 5 g/cm^3'den ve proton sayıları demir elementinden büyük olan elementler ağır metal grubundadırlar. Bu metaller periyodik tabloda IIA, IIIB, IVB, VB, VIB gruplarında bulunurlar (Akınbiyi, 2000). Bu grup içerisinde yaygın olarak karşılaşılan ağır metaller arsenik, civa, kurşun, krom, kadmiyum, nikel, demir, bakır ve çinkodur. Ağır metaller doğada az miktarda bulunmaları ve zehirleyici özellikleri nedeniyle eser elementler olarak da adlandırılmaktadırlar (Okumuş, 2007).

Ağır metaller sularda metal, katyon, tuz ve kısmen anyon şeklinde bulunurlar. Ağır metallerin su kaynaklarına ulaşması sanayi atık sularının, asit yağmurlarının, kanalizasyon ve çöp atıklarının, tarım arazilerinden yağışlarla gelen suların deniz, ırmak, göl ve yeraltı sularına birleşmesiyle gerçekleşir. Sulara ulaşan ağır metaller seyrelir; karbonat, sülfat, sülfürlü bileşikleri oluşarak tabana çökerler.

Sulardan ağır metallerin uzaklaştırılması kimyasal çökeltme, iyon değişimi ve elektrokimyasal yöntemler gibi geleneksel metodlarla gerçekleştirilmektedir. Bu yöntemler metalin tamamının giderilememesi, yüksek enerji ve maliyet, atık çamur oluşumu gibi önemli dezavantajlara sahiptir (Barakat, 2010).

1.3.1. Kurşun

Kurşun kullanılmakta olan en eski metallerden biridir. Günümüzden 4000-5000 yıl öncesinde, antik uygarlıklar tarafından gümüş üretimi esnasında yan ürün olarak keşfedilmiş ve tarih boyunca kurşun üretimi ve kullanımı giderek artış göstermiştir. Kurşun yer kabuğunda en yoğun bulunan metallerden birisidir ve tüm dünyaya değişken derişimlerde yayılmıştır. Ayrıca insan faaliyetleri ile ekolojik sisteme en önemli zararı veren ilk metal olma özelliğine sahiptir. Kurşun atmosfere metal veya bileşik olarak yayıldığından ve her durumda toksik özellik taşıdığından çevre kirliliğindeki en önemli ağır metallerden biridir.

Kurşun mavimsi gri renkte bir ağır metaldir. Atom ağırlığı 207,19 g/mol, atom numarası 82, kaynama noktası 1750 °C, erime noktası 327,5 °C ve yoğunluğu 11,4 g/ml' dir (Skoog ve diğ., 2004). Anorganik kurşun tuzlarının bir kısmı (asetat, nitrat tuzları gibi) suda çözündüğü halde, bir kısmı (kurşun sülfat) suda çözünmez.

Kurşunun son katmanında 4 açık elektron olmasına rağmen, genellikle bileşiklerinde +4 yerine +2 değerlik alır. Çünkü kalan son 2 elektron kolayca iyonize olabilir. Korozyana karşı dayanıklı ve kolayca şekillendirilebilen bir metaldir (URL-2).

Yer kabuğunda bulunma sıklığı 12,5 g/t dir. Kurşun, yaklaşık 16 mg/kg derişimle yer kabuğunun doğal bir bileşenidir. Kurşun, doğada serbest olarak bulunmaz. Sülfat, kromat, karbonat ve molibdat biçiminde bulunur. En önemli kaynağı, kurşun sülfürdür (galen; PbS).

Kurşun kaynakları; benzin dumanındaki kurşun, seramik, porselen, kauçuk endüstrileri kurşunlu boyalar, içme suları, kalıcı rujlar, vinil okul çantaları, oyuncaklar, kurşun-kalay alaşımlı kaplar, seramik sırları, böcek ilaçları, aküler vb. alanlardır (WHO, 2011).

Yüzbinlerce ton kurşun, en çok kurşunlu petrolden elde edilen ve kurşun tetra-etil ($Pb(C_2H_5)_4$) kullanılan motorlardan çıkan gazlarla dünya atmosferine yayılmaktadır. Atmosferden ise kurşun yağmurla tekrar yeryüzüne inerek çevremizde her geçen gün daha fazla artmaktadır Kurşun toprağın en üst tabakalarında birikir. Bu birikim toprakta yetişen bitkilere, suya ve diğer canlılara buradan da kolaylıkla besin zincirine girebilmektedir. Biriken kurşun bileşikleri karbonat, fosfat ve sülfat gibi çok zor çözünen bileşiklere dönüşmektedir.

Dünya sağlık örgütü sınıflandırmasına göre kurşun 2. sınıf kansorejen grubuna dahildir. EPA ve WHO kurşun için içme sularındaki düzeyleri sırasıyla 50 ve 10 µg/L olarak belirlemiştir. Atık sulardaki kurşun için EPA standardı ise 500 µg/L' dir (Gupta ve Rastogi, 2008).

Kemiklerde biriken kurşun zamana bağlı olarak çözünerek böbreklerde tahribata neden olur. Kurşun bir nevi nörotoksindir ve anormal beyin ve sinir sistemi fonksiyonlarında bozulmalara sebep olmaktadır. Çocuklar üzerinde yapılan araştırmalarda kanda kurşun miktarı arttıkça, IQ seviyesinin düştüğü tespit edilmiştir. Kurşun, fetusa annenin plasentası yoluyla girebilir. Bundan dolayı doğmamış çocuklarda sinir sistemi ve beyinlerinde ciddi hasarlara neden olabilir.

Özellikle endüstriyel ve şehir merkezlerine yakın yerlerde yetişen yiyecekler; tahıllar, baklagiller, bahçe meyveleri ve birçok et ürünü bünyesinde normal seviyelerin üzerinde kurşun bulundurur. Kurşunun vücutta absorbsiyonu çocuklarda daha yüksek olmakla beraber normalde % 5 gibi düşük bir oranda gerçekleşmektedir. Bu oran bile kalsiyum ve demir gibi birçok mineralin vücut tarafından emilimini azaltmaktadır. Gıda, hava veya sudan yüksek alımından sonra yalnızca hasara neden olur.

1.3.2. Bakır

Atmosfer koşullarında metalik gri tonunda bulunmayan 2 metalden biri olan bakır, M.Ö. 5000 yılından beri tanınmaktadır ve adını ilk bulunduğu yer olan Kıbrıs'ın latincesinden almıştır (Kartal, 2004).

Bakır kimyasal simgesi Cu olup, oda sıcaklığında turuncu renkli, yumuşak bir metaldir. Atom numarası 29, kütle numarası 63,55, özgül ağırlığı 8,920 g/cm^3 dür. 1084 °C'ye doğru eriyen, doğada serbest veya bileşik olarak bulunan, ısı ve elektriği iyi ileten, kolay dövülür ve işlenir olduğundan eski çağlardan beri türlü işlerde kullanılan bir metaldir (Skoog ve diğ., 2004).

Bakır, periyodik çizelgenin IB grubunda, gümüş ve altınla birlikte bulunan bir geçiş elementidir. Yalnızca sıcak derişik sülfrik asit ve nitrik asit gibi kuvvetli yükseltgen asitlerde çözünür.

Bakır mineralizasyonu doğada sülfitli, karbonatlı, silikatlı ve doğal formunda dört ayrı şekilde gözlenir. Bakır bileşiklerinin çoğu, katı halde çok kararlı olan kupro "Cu (I)" ve kupri "Cu(II)" olarak ikiye ayrılırlar. Çözelti durumunda yalnız Cu(II) iyonları kararlıdır. Boyama işlemlerinde sabitleştirici olarak kullanılan mavi billursu bileşik ($CuSO_4.5H_2O$) bakır sülfat içerir. Bakır(I) oksit (Cu_2O) cama yeşil rengi vermek için kullanılan siyah bir toz, bakır(II) oksit (CuO) ise, cama kırmızı renk vermek için kullanılan, çözünürlüğü çok düşük, kırmızı bir tozdur. Bakır yer kabuğunun yapısında kovallin (CuS), kalkosin (Cu_2S), bornit (Cu_5FeS_4), kalkopirit ($CuFeS_2$) mineralleri şeklinde bulunur (URL-3). Atmosfere yayılan bakırın ancak % 1'i biyolojik kullanılabilir iyon halinde kalırken diğer kısım sedimente olarak çökelir.

Bakır, kirli suda Cu(II) iyonları, hidroliz ürünleri $CuCO_3$ veya organik kompleksleri şeklinde bulunur.

Bakır, yüksek elektrik iletkenliği ile elektrik ve elektronik sektöründe, ısı iletkenliği ile soğutma sistemlerinde, paslanmaz özelliğinden dolayı kaplama malzemesi olarak kullanılan bir maddedir. Bakırın kaynak işlerinde, metalürjide ve bronz üretiminde de önemli yeri vardır.

Bakır, kanalizasyonda kullanılan bakır boruların korozyonu sonucunda doğal sulara karışabilir. Bunun nedeni ise bakırın asidik ortamda korozyona uğramasıdır. Bu durum sular kalsit yataklarına verilerek nötralize edilir. Böylece hem korozif şartlar ortadan kalkar, hem de bakır iyonları elimine edilmiş olur.

Kirletilmemiş toprakta bakır derişimi ortalama 30 mg/kg (sınır değeri 2-250 mg/kg) seviyelerindedir.

Bakırın bitkiler ve canlılar üzerindeki etkisi, kimyasal formuna ve canlının büyüklüğüne göre değişir. Küçük ve basit yapılı canlılar için zehir özelliği gösterirken büyük canlılar için temel yapı bileşenidir. Bakır vücut fonksiyonları açısından önemli olmakla beraber özellikle saç, deri esnek kısımları, kemik ve bazı iç organların temel bileşenidir.

İçme sularında WHO tarafından açıklanan sınır değeri 2 mg/L'dir. Gün içinde alınabilen maksimum bakır değeri kadınlarda 12 mg/gün, erkeklerde 10 mg/gün, 6-10 yaş grubu çocuklarda ise 3 mg/gündür. Yüzeysel sularda bakır 1,0 mg/L"nin altında bile su bitkilerine zehirli etki yapabilir. Hayvanlarda ve insanlarda kırmızı kan hücrelerinin ve birçok oksidasyon ve redüksiyon prosesinin vazgeçilmez parçasıdır (Kahvecioğlu ve diğ., 2003).

Vücutta biriken fazla bakır, karaciğer tahribatına, gözlerde ise görüş bozukluklarına neden olmaktadır. Karaciğer sirozu ile kan hastalıkları da kronik bakır zehirlenmelerinin bir sonucudur. Bakırın atık suda fazla bulunması, özellikle bakteri, deniz yosunları, balıklar ve mantarlar için de zehirlenme anlamına gelir.

1.3.3. Ağır metal uzaklaştırılmasında sıklıkla kullanılan yöntemler

Ağır metal giderimi için birçok ekonomik ve etkili metot kullanılmış ve yeni ayırma teknikleri geliştirilmiştir. Sularda; iyon değiş tokuşu, kimyasal çökelme, ters osmoz, buharlaşma, membran filtrasyonu, biyolojik adsorbsiyon muamelesi gibi uygulanması kolay ve ekonomik yöntemler ağır metal giderimi için kullanılan geniş çaplı metotlardır. Tablo 1.1'de ağır metal gideriminde kullanılan bu yöntemlerin avantaj ve dezavantajları detaylı olarak açıklanmaya çalışılmıştır.

Son yıllarda daha ucuz ve etkili yöntemlerin geliştirilmesi üzerine çalışmalar yapılmaktadır. Ayrıca bu çalışmalarda, proses maliyetini azaltmak ve arıtılmış suyun kalitesini arttırmak da amaçlanmıştır (Liang ve diğ., 2007).

Tablo 1.1. Geleneksel metal uzaklaştırma yöntemleri ile bu yöntemlerin avantaj ve dezavantajları (Hamutoğlu ve diğ., 2012).

Arıtma Yöntemleri	Avantajlar	Dezavantajlar
Kimyasal Çöktürme ve Filtrasyon	Basit Ucuz	Yüksek derişimlerde zor ayrılma Etkin değil Atık çamur oluşumu
Elektrokimyasal Yöntemler	Metali geri elde etme	Sadece yüksek konsantrasyonlarda etkin olması Pahalı olması
İyon Değişimi	Etkin arıtım ve saf atık metalin geri kazanımı	Partiküllere karşı hassas ve reçinelerin pahalı olması
Buharlaştırma	Saf atık elde etme	Fazla enerji gereksinimi Pahalı olması Atık çamur oluşumu
Ters Osmos	Geri dönüşüm için saf atık eldesi	Yüksek basınç Membran boyutu Pahalı olması
Adsorpsiyon	Sorbentlerin atık maddelerden oluşması Aktif karbon kullanımı	Tüm metaller için uygulanamaması

Adsorpsiyon yöntemi yüksek metal bağlama kapasitesi ve ekonomik adsorbanları ile metal giderim çalışmalarında önem kazanmıştır. Bunun yanında solvent ekstraksiyon, ultrafiltrasyon gibi gelişmiş yöntemler daha pahalı oldukları için henüz yeterli kullanıma erişememişlerdir (Mesci ve Turan, 2014).

Adsorpsiyon yönteminde kullanılan adsorbanlar mineral, organik ya da biyolojik yapıya sahip zeolitler, endüstriyel ürünler, tarımsal atıklar, biyokütleler veya polimerik malzemeler olabilirler (Kurniawan ve diğ., 2005).

1.4. Biyosorpsiyon

Biyosorpsiyon, biyolojik materyaller kullanılarak adsorpsiyon yoluyla çözeltilerden metallerin uzaklaştırılmasını sağlayan bir teknolojidir. Endüstriyel atıklardan metallerin uzaklaştırılması için fiziksel ve kimyasal yöntemlerin yerine biyolojik moleküllerin kullanımı, alternatif ve oldukça etkili bir yöntemdir. Biyosorpsiyon yöntemi olarak günümüzde hala gelişmekte olan bu yöntem atık olarak çıkan veya doğada bol olarak bulunan materyallerin kullanımını da sağlamaktadır.

Biyosorpsiyon, sulu ortamlardan metal iyonlarının biyosorbent tarafından alınmasıdır. Ayrıca biyosorpsiyon; bakteri, yengeç kabukları, fungus ve alg gibi biyomateryaller kullanılarak metal içeren düşük derişimli ve yüksek hacimli atık suların iyileştirilmesi için uygun maliyetli biyoteknolojik bir yöntem olarak da bilinmektedir. Biyosorpsiyon, şu anda zehirli veya toksik metallerin bertaraf edilmesi ve değerli metallerin kazanılması için kullanılabilecek en umut verici teknoloji olarak kabul edilmektedir (Volesky, 2001).

Biyosorpsiyon biyolojik materyallerin sulu çözeltilerdeki atık maddeleri hücre yüzeyi veya içinde biriktirmesidir. Bu biyolojik materyaller; bakteriler, algler, mantarlar, küfler vb. canlılar (Sternberg ve Dorn, 2002) olduğu gibi, yengeç kabuğu, yemiş kabukları, çay yaprağı atıkları, yumuşakça kabukları vb. gibi ölü ve cansız atıklar da olabilir (Chubar ve diğ., 2004). Biyosorpsiyon yönteminin avantajları yanında dezavantajları da bulunmaktadır ancak diğer ayırım yöntemlerinin yanında bu paramatreler kolay müdahale edilebilir ve pahalı olmayan problemlerdir.

Biyosorpsiyon yönteminin avantajları;

- Ölü biyokütle genellikle atık doğal bir kaynaktan kolay ve ucuza elde edilebilir.
- Biyokütle cansız olduğundan üreme sorunu yoktur.
- Metal giderimi çok hızlı ve verimlidir, biyosorbent materyal genellikle bir iyon değiştirici gibi davranmaktadır.
- Canlı hücreler gibi metal toksisitesinden etkilenmezler.
- Metal desorbe edilebilir veya geri kazanılabilir.

Biyosorpsiyonun dezavantajları;

- Hücre yüzeyi çok hızlı bir şekilde metale doygun hale gelmektedir. Yüzeyde metali tutan yerler dolduğunda daha ileri arıtım için metali desorbe etmek gerekmektedir.
- Ölü hücreler çökmeyi kolaylaştıran metalin değerliğini biyolojik olarak değiştirme potansiyeline sahip değildir.
- pH, sıcaklık gibi etkilere duyarlıdır.
- Organik türleri, metabolik olarak parçalama potansiyeline sahip değildir (Hamutoğlu ve diğ., 2012).

1.4.1. Biyosorpsiyonu etkileyen faktörler

Biyosorpsiyonun tamamlanabilmesi için bazı optimum koşullar sağlanmalıdır. Biyosorbent yüzeyinde tutulacak olan çözünmüş maddelerin öncelikle biyosorbent etrafını saran çözücü sıvı film içerisinden geçmesi gerekmektedir. Bu geçişe film difüzyonu denir.

Biyosorbent yüzeyine gelen maddeler, gözeneklerin iç kısımlarına girebilmeleri için por difüzyonu adı verilen bir geçişi daha tamamlamaları gerekir. Bu iki aşamayı geçen çözünmüş maddenin biyosorbent madde üzerine bağlanması ise son aşamadır.

Biyosorpsiyon yöntemlerinde biyosorbente bağlanan metal iyonu miktarının sorbent türü, metal iyonu türü, derişimi, sıcaklık, biyokütle miktarı ve çözelti pH'sı gibi fizikokimyasal faktörlere bağlı olduğu belirtilmiştir (Volesky, 2003).

a. Sıcaklık etkisi: Biyosorplama sıcaklığı; sıcaklıktan bağımsız veya ekzotermik reaksiyonlarda nadiren önem taşımaktadır. 20-35°C deki sıcaklıklar biyosorpsiyonu önemli derecede etkilemezler. Yüksek sıcaklıklar ise biyosorbanın biyosorplama kapasitesini arttırır ancak biyosorbanların yapısı ısınma esnasında bozulabilirler (Swiatek ve Krzywonos, 2014). Bu nedenle sıcaklık parametresinin biyosorpsiyon üzerine etkisi iyi araştırılmalıdır. Ancak biyosorpsiyonu açıklamada sıcaklığın etkisi tek başına yeterli değildir.

b. pH etkisi: Biyosorpsiyonu etkileyen en önemli çevresel faktörlerden diğeri pH'dır. Biyosorplama işleminin gerçekleşeceği ortamın asidik ya da bazik olması yani, hidrojen (H^+) ve hidroksil (OH^-) iyonlarının kuvvetli bir şekilde yüzeye tutunmalarından dolayı, diğer iyonların adsorplanması, çözeltinin pH değerinden etkilenmektedir. Biyosorplama işleminde farklı iyonlar farklı pH değerlerinde biyosorplanabilirler. Örneğin katyonik iyonların yüksek pH değerlerinde biyosorbe olmaları beklenirken, anyonik iyonların düşük pH değerlerinde biyosorbe olmaları beklenir. Bunun sebebi biyosorbent yüzeyinin negatif veya pozitif yüklenmesi ile ilgilidir. pH parametresinin etkisi, biyosorbentin türüne, çözeltideki davranışına ve biyosorplanan iyonların cinsine göre de değişmektedir (Tchobanoglous ve Burton, 1991).

c. Biyosorbent miktarı ve metal derişimi: Genel bir kural olarak sabit bir başlangıç metal derişiminde ortamdaki biyosorbent miktarının artması ile biyosorpsiyon verimi artmaktadır. Başlangıç derişimi sabit iken çözeltide kalan iyon derişiminin azalması ve biyosorbent miktarının artması ile biyosorpsiyon kapasitesi azalmaktadır. Yu ve ark. Akçaağaç talaşı ile gerçekleştirdikleri krom (Cr^{+6}) giderimi çalışmasında biyosorbent miktarı artışı ile biyosorpsiyon veriminin artmasının sebebini daha yüksek biyosorbent miktarlarında iyonlar açısından daha büyük bağlanma bölgeleri veya yüzey alanı oluşması şeklinde ifade etmişlerdir (Yu ve diğ., 2003).

d. Biyosorbent türü: Biyolojik materyaller, özellikle bakteriler, algler, mantarlar, mayalar ve kabuklu deniz canlıları metal giderimi ve geri kazanımında düşük maliyeti, yüksek performansı ile ilgi görmektedir. Biyosorbentler tek fonsiyonlu iyon değiştirme reçinelerinin aksine karboksil, imidazol, sülfidril, amino, fosfat, sülfat, tiyoeter, fenol, karbonil, amid ve hidroksil grupları içerir (Wang ve Chen, 2009).

Biyosorbent seçiminde baskın bilimsel temel, denge izotermidir. Difüzyon hızı ise genellikle ikinci önem düzeyindedir (Vieira ve Volesky, 2000).

e. Metal iyonu türü: Biyosorpsiyon prosesleri ile sulu çözeltilerden ağır metallerin gideriminde giderilecek ağır metalin türüne göre optimizasyon basamakları değişim gösterir. Özellikle her metal için uygun pH ayarlaması yapmak gerekir. Yine biyosorbentlerin yüzey yüküne göre uygun metal türünde uzaklaştırma gerçekleşecektir.

f. Karıştırma hızı: Biyosorpsiyon hızı, sistemin karıştırma hızına bağlı olarak ya film difüzyonu ya da por difüzyonu ile kontrol edilir. Eğer karıştırma işlemi yapılırsa tanecik etrafındaki sıvı film kalınlığı fazla olacak ve film difüzyonu, hızı sınırlandıran etmen olacaktır. Yeterli bir karışım sağlanırsa film difüzyon hızı, hızı sınırlandıran etmen olan gözenek difüzyon noktasına doğru artar. Genelde por difüzyonu, yüksek derecede karıştırılan kesikli sistemlerde hızı sınırlandıran faktördür.

1.4.2. Biyosorpsiyonda kullanılan biyosorbentler

Kendi doğal formunda bulunan ya da basit proseslerden sonra kolayca kullanılabilir olan biyosorbentler; kabuklu ve tanen bakımından zengin maddeler, lignin, kitin, su ürünleri işleme atıkları gibi doğada bol olarak bulunan biyomateryaller olabilir.

Biyosorpsiyon süreçlerinde $CaCO_3$ içeren biyosorbent kullanımlarında son yıllarda artış gözlenmektedir. Jeolojik $CaCO_3$ kullanmak yerine doğada kendi formunda yüksek yoğunluklu kalsit içeren biyomateryalleri kullanmak daha avantajlıdır.

Tablo 1.2. Biyosorpsiyon proseslerinde kullanılan biyosorbentler

Biyosorbentler	Kaynaklar
Deniz algleri	Jalali ve diğ., 2002
Kemik tozu	Ucun ve diğ., 2003
Doğal kalsit	Abdel-Halim ve diğ., 2003
Yumurta kabuğu	Yavuz ve diğ., 2007
Çift kabuklu yumuşakça kabuğu	Tsai ve diğ., 2006
Yengeç kabuğu, *Protunus trituberculatus*	Liua ve diğ., 2009
Deniz kabukları	Kim ve Park, 2001

Jeolojik kalsiyum karbonat yeryüzünde en bol bulunan mineraller arasındadır ve genellikle iki polimorfolojik yapıda bulunur: kalsit (trigonal yapı) ve aragonit (ortorombik). Jeolojik $CaCO_3$' ın sulu çözeltilerden ağır metallerin giderilmesinde etkili olduğu yapılan çalışmalar ile anlaşılmıştır (Garcia ve Alvarez-Ayuso, 2002). Ancak jeolojik $CaCO_3$ madenciliği, çevre ve halk sağlığı için büyük tehdit oluşturmaktadır. Son zamanlarda ise biyojenik kalsiyum karbonatın doğal ortamda bolca bulunması ve metal iyonlarının gideriminde yüksek biyosorpsiyon kapasitesi göstermesi ilgiyi üzerine çekmiştir (Köhler ve diğ., 2007).

Çevre sorunlarını en aza indirmek ve atık deniz kabuklarını en uygun maliyet ile imha etmek için araştırmacılar deniz kabuklarının bileşimine göre geri dönüşümünü sağlamak için yeni metotlar bulmalıdır. Atık kabukların çok az miktarları dekoratif eşya yapımında kullanılırken çoğu kısmı havadan ve atıksulardan kirlilikleri uzaklaştırmayı sağlayan biyosorpsiyon özellikleri ile yeni biyosorbentlerin hazırlanmasında kullanılmaktadır (Tudor ve diğ., 2006).

Biyojenik $CaCO_3$'ün ana kaynağı olarak yumuşakça kabukları bilinmektedir. Bu kabukların >% 95'i $CaCO_3$ az miktarı ise SiO_2, protein ve polisakaritten oluşur. Sulu çözeltilerden ağır metallerin giderilmesinde diğer malzemeler ve jeolojik $CaCO_3$ yerine düşük maliyetli ve doğada bol bulunan yumuşakça kabukları kullanılabilmektedir (Du ve diğ., 2011).

1.5. Kurşun ve Bakır ile Yapılan Önceki Çalışmalar

Arslan ve ark. Cu, Zn ve Pb gibi ağır metallerin, pirinç kabuklarıyla endüstriyel atık sudan adsorpsiyonunu araştırmışlardır. Sonuçlar metal iyon adsorpsiyonun etkin olduğunu göstermiştir. Adsorplanan metaller pirinç kabuğundan seyreltik asit kullanılarak yeniden kullanım için önemli kayıplar olmadan geri kazanım sağlanmıştır (Arslan ve diğ., 2007).

Oymak ve ark. yaptıkları çalışmada, doğal ekonomik bir materyal olan zeolitin, sulu çözeltilerden Pb(II) gideriminde adsorbent olarak kullanımını araştırmışlardır. Çalışmalarda, temas süresi, başlangıç kurşun derişimi, sıcaklık ve adsorbant miktarının adsorpsiyon üzerine etkisi incelenmiştir. Pb(II) adsorpsiyonu deneysel sonuçlara Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson ve Toth izotermleri uygulanarak değerlendirilmiştir. Kurşun adsorpsiyon sonuçları en iyi Freundlich izotermine uygunluk göstermiştir. Çalışma kapsamında kurşunun zeolitle adsorpsiyonu için kinetik çalışmalar da yapılmış ve kurşun adsorpsiyonunun ikinci derece reaksiyon kinetiğine daha uygun olduğu tespit edilmiştir (URL- 4).

Kamari ve arkadaşları Kitosan-H_2SO_4 üzerine Pb(II) ve Cu(II) adsorpsiyonunu kesikli yöntem ile pH, etkileşim zamanı, sıcaklık ve başlangıç derişimlerinin etkilerini inceleyerek araştırmışlardır. Pb(II) ve Cu(II) metallerinin uzaklaştırma kapasitesi çözelti pH'ı arttıkça artış göstermiştir. Optimum pH değerleri Pb(II) ve Cu(II) için sırasıyla pH 6,0 ve pH 5,0 olarak seçilmiştir. Langmuir denklemine göre kitin ve modifiye kitin ile Pb(II)'nin maksimum uzaklaştırma kapasitesi 87,39 ve 346,18 mg/g iken bu değer 61,41 ve 225,73 mg/g Cu(II) olarak elde edilmiştir (Kamari ve Wangah, 2009).

Bulut 2003, sulu çözeltiden Pb, Ni ve Cd iyonlarını uzaklaştırmak için fındık ve badem kabukları, ceviz ve kavak ağacı talaşları ile bunların formaldehit ile modifiye edilmiş hallerini kullanmıştır. Bütün saf adsorplayıcılar için en iyi adsorplanan metal sırası Pb(II)>Cd(II)>Ni(II) iken modifiye olanlarda durum Pb(II)>Ni(II)>Cd(II) olarak belirlenmiştir. Üç metal iyonunu da en fazla adsorplayan fındık kabukları ve ceviz talaşları iken en az adsorplayan badem kabukları olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon kinetiğinin sözde II. mertebe kinetik modeline uyduğu belirlenmiştir.

Pb(II) için maksimum uzaklaştırma yüzdesi fındık kabuğu için % 60,63 iken ceviz ağacı talaşında bu değerin % 42,26 ya düştüğü gözlenmiştir (Bulut, 2003).

Li ve arkadaşları tarafından pamuk sapından H_3PO_4 kullanarak üretilen aktif karbonların Pb(II) adsorpsiyonuna uygunluğu araştırılmıştır. pH'ın 4,4'e kadar artmasıyla adsorpsiyon kapasitesinin arttığı, pH artışının adsorpsiyon miktarını düşürdüğü belirlenmiştir (Li ve diğ., 2010).

Bilgin çalışmasında, atıksudan kurşun adsorpsiyonunda koyun yününün kullanılabilirliğini araştırmıştır. Denemelerde, adsorban miktarının ve temas süresinin kurşun adsorpsiyonu üzerindeki etkisi incelenmiştir. Yün kullanılarak atıksudan kurşun gideriminin amaçlandığı deneysel çalışmalar, 10 g yün (1 litre atıksu için) kullanılması durumunda 200 mg/L kurşun içeren sentetik atıksudan ilk yarım saatlik temas süresi sonunda % 48 oranında kurşun adsorpsiyonunun gerçekleştiğini göstermiştir. Kurşun adsorpsiyonunun Freundlich izotermine uyduğu belirlenmiştir (Bilgin ve Balkaya, 2003).

Yapılan diğer bir çalışmada *Cladonia rangiformis hoffm.* liken biyosorbentinin Pb(II) biyosorpsiyonu incelenmiştir. Toplu deneylerde Pb(II) için liken biyosorbenti ile başlangıç metal iyon derişimleri, başlangıç pH'ı, biyosorbent derişimi, karıştırma hızı ve temas süresinin biyosorpsiyona etkileri çalışılmıştır (Ekmekyapar ve diğ., 2010).

Martín-Lara ve grubu tarafından yapılan bir başka çalışmada da, sulu çözeltiden kurşun iyonlarının giderilmesinde bir zeytinyağı üretim tesisinden elde edilen atıklar kullanılmıştır. Bu çalışmada toplam deney sayısını azaltmak için faktöriyel deney tasarımı uygulanmış, biyosorbent miktarı, pH, başlangıç kurşun derişimi ve sıcaklığın kurşun giderimine etkisi incelenmiştir. Adsorpsiyon dengesine ulaşma süresi 120 dk. olarak bulunmuştur. Ayrıca optimum koşullar için biyosorpsiyon ikinci mertebe kinetik modele uygun bulunmuştur (Martin-Lara ve diğ., 2011).

Cephalosporium aphidicola ile Pb(II) biyosorpsiyonunda pH etkisi, etkileşim zamanı, biyosorbent miktarı ile metal derişimi ve sıcaklığın etkileri araştırılmıştır. Mantar biyosorpsiyon hız oranının yanı sıra yüksek biyosopsiyon kapasitesine de sahiptir. Pb(II) metal biyosorpsiyonu hızlı ve dengeye ulaşma süresi 30 dakikadır.

Genel biyosorpsiyon süreci en iyi sözde-ikinci mertebeden kinetik modele göre tespit edilmiştir. *C. aphidicola* üzerine maksimum kurşun adsorpsiyon kapasitesi $4{,}6\times10^{-4}$ mol/g olarak elde edilmiştir (Tunalı, 2006).

Kurşun iyonlarının sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında yeni bir adsorbent olan Çin'in orta batı bölgesindeki tarım ürünü saman kullanılmıştır. Çalışmalarda denge zamanı, saman miktarı, çözelti sıcaklığı çalışılmıştır. Deneysel sonuçlar Langmuir, Freundlich, Koble-Corrigan ve Temkin izoterm eğrileriyle belirlenmiş, Langmuir ve Koble-Corrigan izotermleri ile en iyi biyosorpsiyon verileri ölçülmüştür. Saman ile maksimum kurşun biyosorpsiyon kapasitesi 293 K'de 12,5 mg/g olarak belirlenmiştir. Termodinamik veriler sistemin spontan ve ekzotermik olduğunu, sıcaklıktaki artışın birim saman ağırlığı başına daha düşük metal bağladığını göstermiştir (Han, 2005).

Krowiak ve arkadaşları yaptıkları çalışmada fıstık kabuğu biyokütlesi ile sulu ortamlardan Cu(II) ve Cr(III) iyonlarının biyosorpsiyonunu araştırmışlardır. Deneysel veriler, Langmuir-Freundlich ikili parametre modeli ve Redlich-Peterson-Simps üçlü parametre modelleri kullanılarak analiz edilmiştir. Denge biyosorpsiyon izotermleri, fıstık kabuklarının yüksek bağlama kapasitesine sahip olduğunu göstermiştir (Krowiak ve diğ., 2011).

Du ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada atıksulardan Pb(II), Cd(II) ve Zn(II) giderimi için aragonit (jilet istiridye kabukları, RCS) ve kalsit faz (istiridye kabukları, OS) içeren yumuşakça kabukları kullanılmıştır. Çalışma sonuçlarına göre ağır metallerin giderim verimliliğinde yumuşakça kabuklarının organik madde içeriğinin bir dereceya kadar etkili olduğu, çözeltinin başlangıç pH'ı, biyosorbent miktarı ve tanecik boyutundaki değişikliklerin ise önemli ölçüde etkili olduğunu rapor etmişlerdir. Biyojenik aragonit ve kalsit deniz kabukları sulu çözeltilerden Pb(II), Cd(II), Zn(II) giderimi için etkilidir. Kalsit faz içerisindeki $CaCO_3$ sulu çözeltilerden Cd(II) giderimi için etkili değilken, aragonit içindeki biyojenik kabuklar atıksulardan Cd(II) giderimini sağlayan bir yol olabilir. Bu çalışma ile yumuşakça kabuklarının ucuzluğu ve kolay hazırlanmaları ile atıksulardan ağır metal gideriminde diğer materyaller ve jeolojik $CaCO_3$ yerine kullanılabileceği belirlenmiştir. (Du ve diğ., 2011).

Dahiya ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada önceden muamele edilmiş deniz kabuklarının kurşun, bakır, nikel, kobalt ve sezyum metallerinin potansiyel biyosorpsiyon kapasitesi araştırılmıştır. pH, başlangıç metal derişimi, biyosorbent miktarı ve etkileşim süresi gibi faktörlerin etkisi kesikli deneylerle incelenmiştir. Ön-muamele edilmiş deniz kabuklarının biyosorpsiyon kapasitesi üzerine sodyum, potasyum, kalsiyum ve magnezyum gibi ortak iyonların etkisi incelenmiştir. Biyosorbentin homojenliğini analiz etmek için, çalışılan tüm metaller için deneyler sekiz deniz kabuğu ile yapılmıştır ve buna bağlı olarak tüm biyosorbentler için alım kapasitesinin %10 bağıl standart sapma içinde olduğu gözlenmiştir. Faktörlerin optimizasyon koşullarında kurşun, bakır, nikel, sezyum ve kobalt için sırasıyla 18,33±0,44, 17,64±0,31, 9,86±0,17, 3,93±0,11 ve 7,82±0,36 mg/g biyosorbent kapasitelerine sahip olduğu tespit edilmiştir (Dahiya ve diğ., 2008)

Yapılan başka bir çalışmada ise sulu çözeltilerden Pb(II) giderimi için biyosorbent olarak yengeç kabuğu kullanılmıştır. *Chionoecetes opilio*'nun kurşun gideriminde etkisi kitin ve kitosan, pH ve sıcaklık parametreleri ile incelenmiştir. Kurşun gideriminin pH ve sıcaklık artışıyla arttığı gözlenmiştir. Sonuç olarak kurşun gideriminin iyon değişimi ve mikro-çökelmeyi içeren endotermik bir reaksiyon ile gerçekleştiği rapor edilmiştir (Kim ve Park, 2001).

1.6. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon, adsorbent yüzeyinde biriken madde derişimi ile çözeltide kalan madde derişimi arasındaki denge kuruluncaya kadar devam eder (Filiz, 2007). Adsorbent ile adsorban arasındaki denge ilişkisi adsorpsiyon izotermleri ile açıklanır. Bu izotermler adsorbentin adsorpsiyon kapasitesini açıklamak için kullanılır. İzotermler ile adsorpsiyon sabit sıcaklıkta kesikli sistemlerde denge derişimine ulaşıldığında belirlenir (Ho, 2006).

Sabit sıcaklıkta, denge durumunda çözeltide kalan adsorban derişimine karşı, adsorbe edilen madde miktarı grafiğe çizilerek adsorplama izotermi elde edilir. Adsorplama izotermlerini matematiksel olarak ifade eden birçok model ortaya konulmuştur. Adsorplanan ve adsorplayıcı maddelerin özelliklerine göre bu eşitliklerden biri veya birkaçı uygun olmaktadır.

Langmuir, Freundlich denklemlerinin yanı sıra Polonyi denklemi, Dubinin-Radushkevich-Kagener (DRK) denklemi, Temkin denklemi gibi birçok denklem ile adsorpsiyon prosesi ifade edilir (Kılıç, 2004).

Tablo 1.3. İzoterm hesaplamalarında kullanılan denklemler

İzotermler ve Denklemleri		**Doğrusal Şekli**	**Eğri**
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{1/n}$	$\log(q_e) = \log(K_F) + 1/n \log(Ce)$	$\log(q_e)$ vs. $\log(C_e)$
Langmuir-1	$q_e = \frac{q_m K_a C_e}{1+K_a C_e}$	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{K_a q_m}$	$\frac{C_e}{q_e}$ vs. Ce
Langmuir-2		$\frac{1}{q_e} = \left(\frac{1}{K_a q_m}\right)\frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m}$	$\frac{1}{q_e}$ vs. $\frac{1}{C_e}$
Langmuir-3		$q_e = qm - \left(\frac{1}{K_a}\right)\frac{q_e}{C_e}$	q_e vs. $\frac{q_e}{C_e}$
Langmuir-4		$\frac{q_e}{C_e} = K_a q_m - K_a q_e$	$\frac{q_e}{C_e}$ vs. qe
Temkin	$q_e = \frac{RT}{b} \ln(a_T C_e)$	$q_e = \frac{RT}{b} \ln a_T + \frac{RT}{b} \ln C_e$	q_e vs $\ln C_e$
Redlich-Peterson	$q_e = \frac{AC_e}{1+BCe^g}$	$\ln\left(A\frac{C_e}{q_e} - 1\right) = g \ln(C_e) + \ln(B)$	$\ln\left(A\frac{C_e}{q_e} - 1\right)$ vs. $\ln(C_e)$

1.6.1. Langmuir İzotermi

Langmuir modeline göre, adsorplanan moleküller adsorbentin yüzeyinde doygun tek bir tabaka oluşturur ve maksimum adsorplama, adsorbent yüzeyine bağlanan moleküllerin hiçbirinin hareket etmediği andaki adsorplamadır. Ayrıca adsorplama hızı, adsorplanan maddenin derişimi ile doğru orantılıdır.

Langmuir izotermi belli varsayımlar üzerine kurulmuştur;

- Adsorplananın bütün yüzeyi, adsorpsiyon için eşit aktiviteye sahiptir.
- Adsorplanmış moleküller arasında etkileşme yoktur.
- Bütün adsorpsiyon aynı mekanizma ile gerçekleşir.
- Yüzeyin her noktası aynı özelliktedir.
- Adsorpsiyon ilk başladığında yüzeye çarpan her molekül yüzeyde tutunabilir. Fakat adsorpsiyon ilerledikçe ancak yüzeyin örtülmemiş kısmına çarpan moleküller adsorbe edilebilir.

- Desorpsiyon hızı yalnızca adsorplanmış madde miktarına bağlıdır.

Langmuir izoterm denklemi Denklem (1.1) deki gibidir (Wua, 2014).

$$q_e = \frac{q_m K_a C_e}{1+K_a C_e} \qquad \text{yada} \qquad \frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{K_a q_m} \qquad (1.1)$$

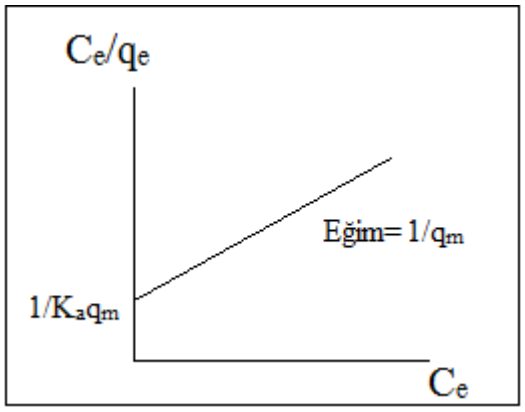
Bu denklemde,

q_e = Birim adsorbent üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g),

q_m = Tek tabakalı adsorbentin kapasitesi (mg/L),

K_a = Adsorbente bağlı sabit (L/g),

C_e = Adsorplama sonrası çözeltide kalan maddenin derişimini (mg/L) ifade etmektedir.



Şekil 1.1. Langmuir İzotermi

C_e/q_e değerinin, C_e değerine göre değişiminin grafiğe geçirilmesiyle ortaya çıkan doğrunun eğimi ve kesim noktası sırasıyla $1/q_m$ ve $1/K_a q_m$ sabitlerinin değerini verir. Burada q_m değeri adsorbentin maksimum adsorplama kapasitesini verecektir. Özellikle tek tabakalı adsorplamanın meydana geldiği heterojen adsorplama sistemlerinde bu izoterm denge durumunu net olarak açıklayamaz.

Adsorplamanın elverişliliğini bulmak için boyutsuz R_L (dağılma) sabiti hesaplanır ve bu sabitin 0 ile 1 arasında değerler alması elverişlilik durumunun sağlandığını gösterir.

$$R_L = \frac{1}{1+ a_L C_0} \quad (1.2)$$

Burada, C_0 maddenin çözeltideki başlangıç derişimidir.

R_L değerleri ile ilgili dört olasılık vardır;

a. $0 < R_L < 1$ arası, adsorpsiyona elverişliliği;

b. $R_L > 1$, adsorpsiyona uygunsuzluğu;

c. $RL = 1$, doğrusal adsorpsiyonu;

d. $R_L = 0$, tersinmez adsorpsiyonu göstermektedir (Cheng, 2010).

1.6.2. Freundlich İzotermi

Adsorpsiyon süreçlerinin açıklanmasında en çok kullanılan izoterm Freundlich izotermidir. Bu izoterme göre adsorbentin yüzeyindeki adsorplama alanları heterojendir yani farklı türdeki adsorplama alanlarından teşkil edilmiştir. Freundlich, çözeltilerin adsorplanmasını açıklamak için aşağıdaki eşitliği türetmiştir (Du ve diğ., 2011).

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (1.3)$$

Bu denklemde,

C_e = Adsorplama sonrası çözeltide kalan maddenin derişimi (mg/L)

q_e = Birim adsorbent üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)

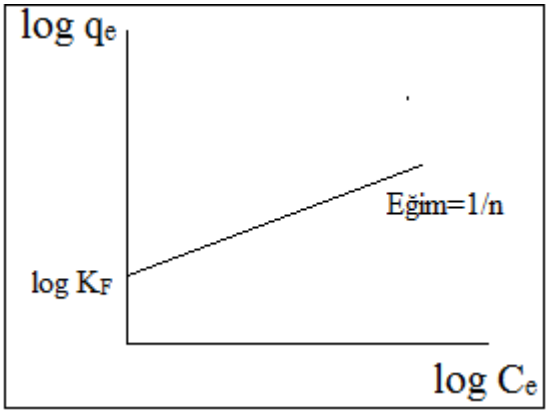
K_F = Adsorplama kapasitesi (deneysel olarak hesaplanır)

n = Adsorplama yoğunluğunu veya şiddetini ifade etmektedir.

Denklemin doğrusal biçimi ise her iki tarafın logaritması alınarak elde edilir.

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (1.4)$$

Log q_e'nin log C_e'ye karşı değişimi grafiğe çizilirse K_F ve n sabitleri bulunur. Genel olarak Freundlich modeli derişim arttıkça, dengede adsorplanan miktarların arttığı, heterojen yüzeylerdeki adsorplamayı ifade eden daha gerçekçi bir modeldir.



Şekil 1.2. Freundlich izoterm grafiği

Log K_F ve n değerlerinin büyük olması; adsorbentin, adsorpsiyona eğiliminin ve adsorplama kapasitesinin yüksek olduğunu göstermektedir. Bu model adsorbentin yüzeyinin eşit olmadığını ve adsorplanacak iyonlar/moleküller arttıkça sürecin daha da kompleksleştiğini savunur (Şamdan, 2013).

1.6.3. Temkin İzotermi

Temkin adsorplama izotermi adsorbe olan maddeler arasındaki etkileşimleri incelemektedir. Çözelti içerisindeki tüm moleküllerin adsorplama ısısı dikkate alınarak geliştirilmiştir. Temkin izotermini ifade eden eşitlik;

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln (a_T C_e) \quad (1.5)$$

Denklemin doğrusal şekli ise;

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln a_T + \frac{RT}{b} C_e \quad (1.6)$$

Denklemde kolay işlem yapılabilmesi için ise RT/b yerine K_T yazılırsa denklem şu şekilde kullanılabilir;

$$q_e = K_T \, Ina_T + K_T \, C_e \quad (1.7)$$

R = Gaz sabiti (J/mol K)

T = Sıcaklık (K)

a_T = Toth sabiti (L/g) ifade etmektedir.

q_e değerleri, ln C_e'ye göre grafiğe geçirilirse elde edilen doğrudan a_T ve K_T sabitleri bulunur.

Temkin ve Pyzhev adsorplanan maddeler arasındaki etkileşimlerin, adsorpsiyon izotermlerine etkilerini gözönünde bulundurmuşlar ve bu etkileşimlerden dolayı tabakadaki tüm moleküllerin adsorpsiyon ısısının, yüzeyin kaplanmasıyla doğrusal olarak azalacağını öne sürmüşlerdir (Temkin ve Pyzhev, 1940).

1.7. Adsorplama Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiği özel başlangıç derişimlerinde adsorbent üzerine adsorbanın adsorplanma hızı olarak tanımlanabilir. Adsorpsiyonun başlangıcından dengeye ulaşana dek geçen süre kinetik olarak bilinir (Chen ve Zhang, 2014).

Adsorplama kinetiğinin anlaşılması ile etkin adsorban-adsorbent temas süresi yani alıkoyma süresi bulunur. Bir çözeltide bulunan adsorplanan maddenin adsorbent tarafından adsorplanması işleminde 4 ana basamak vardır.

1. Gaz ya da sıvı fazda bulunan adsorplanan, adsorbenti kapsayan bir film tabakası sınırına doğru difüze olur. Bu basamak, adsorpsiyon düzeneğinde belirli bir hareketlilik (karıştırma) oluşturduğu için çoğunlukla ihmal edilir.

2. Kütle transferi: Film tabakasına gelen adsorban buradaki hareketsiz fazdan geçerek adsorbentin gözeneklerine doğru ilerler.

3. Moleküller arası difüzyon: Sonra adsorbentin gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerler.

4. Adsorpsiyon: En son olarak da adsorplanan maddenin gözenek yüzeyine tutunması gerçekleşir.

Eğer adsorbanın bulunduğu faz hareketsiz ise, 1. basamak en yavaş ve adsorpsiyon hızını belirleyen basamak olabilmektedir. Bu nedenle, eğer akışkan hareket ettirilse, yüzey tabakasının kalınlığı azalacağı için adsorpsiyon hızı artacaktır. Son basamak ölçülemeyecek kadar hızlı olduğundan ve ilk basamak da iyi bir karıştırma olduğu düşünülerek adsorpsiyon hızına aksi bir etki yapmayacakları için 2. ve 3. basamaklar hız belirleyicidir. 2. basamak adsorpsiyon işleminin ilk birkaç dakikasında, 3. basamak ise adsorpsiyon işleminin geri kalan daha uzun bir süresinde meydana geldiği için, adsorpsiyon hızını tam olarak etkileyen basamağın 3. basamak olduğunu söylenebilir (Seydioğlu, 2009), (Başıbüyük, 2003).

1.7.1. Sözde I. mertebeden kinetik model (Lagergren eşitliği)

Birinci dereceden bir denklem olan sözde birinci derece kinetik model denklemi kullanılarak adsorpsiyonun hız sabitlerini bulmak mümkündür. Birinci derece Lagergren eşitliği;

$$\frac{dq}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \tag{1.8}$$

$$\log q_e - q_t = \log q_e - \frac{k_1 t}{2{,}303} \tag{1.9}$$

q_e: Dengede birim adsorbent başına adsorplanan miktar, (mg/g)

q_t: Herhangi bir t anında birim adsorbent başına adsorplanan miktar, (mg/g)

k_1: Yalancı birinci mertebeden adsorpsiyon hız sabiti, (dk^{-1})

Bu kinetik modelin uygulanabilirliği, log (qe-qt)'ya karşı t grafiğinin bir doğru vermesi ile mümkündür. Bu doğrunun eğiminden qe, kesim noktasından k_1 sabitleri hesaplanabilir. Ancak bu model, pek çok durumda, toplam adsorplama süresi için geçerli değildir. Genellikle adsorplama çalışmalarının ilk 20-30 dakikası için uygunluk gösterir.

1.7.2. Sözde II. mertebeden kinetik model

İkinci dereceden kinetik denklemi (Aksu,2002)

$$\frac{d_q}{d_t} = k_2\left(q_e - q\right)^2 \qquad (1.10)$$

Bu eşitliğin integralinin alınması ile de doğrusal şekli elde edilir;

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e}\, t \qquad (1.11)$$

q_t: Herhangi bir t anındaki birim adsorbent başına adsorplanan madde miktarı, (mg/g)

q_e: Denge meydana geldiği zaman birim adsorbent üzerine adsorplanan madde miktarı, (mg/g)

k_2: Yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti, (g/mg.dk)

Buradan, t/q_t 'ya karşı t doğrusunun eğiminden qe ve kesim noktasından k_2 sabitlerini bulabiliriz. İkinci derece kinetik modeli, katı adsorbentin adsorplama kapasitesine dayanır. Birinci kinetik modelin aksine, tüm adsorplama süresince uygunluk gösterir.

1.8. Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyon sırasındaki entalpi değişimi, entropi değişimi, serbest entalpi değişimi ve denge sabiti belirlenerek adsorpsiyon olayı termodinamik olarak incelenir. Adsorpsiyon olayının kendiliğinden gerçekleşip gerçekleşmediğinin anlaşılması için termodinamik verilerin incelenmesi gerekmektedir.

Adsorpsiyonda, gaz ya da sıvı ortamında daha düzensiz olan tanecikler birikim ile daha düzenli hale geçtiği için adsorpsiyon sırasındaki entropi değişimi yani adsorpsiyon entropisi ΔS^0 daima eksi işaretlidir. Adsorpsiyonun sabit sıcaklık ve basınçta kendiliğinden olabilmesi için adsorpsiyon sırasındaki serbest entalpi değişimi ΔH^0 ve serbest enerji değişimi ΔG^0 değerlerinin negatif (ekzotermik) olması gerekir.

Termodinamik parametreler arasındaki ilişki;

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (1.12)$$

Bu eşitlikte;

ΔG^0: Gibbs serbest enerji değişimi (kJ mol^{-1}),

ΔH^0: Entalpi değişimi (kJ mol^{-1}),

ΔS^0: Entropi değişimi (kJ mol^{-1} K),

T: Mutlak sıcaklık (Kelvin), göstermektedir.

Belli bir sıcaklıkta gerçekleşen adsorpsiyon işleminin Gibbs serbest enerjisini bulmak için;

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_C \quad (1.13)$$

Bu eşitlikte K_C denge sabitini ve R gaz sabitini (8,314 J mol^{-1} K) göstermektedir. Denge sabitini bulmak için de;

$$K_C = q_e / C_e \quad (1.14)$$

Bu eşitlikte ise;

q_e: Adsorbentin birim hacimde adsorpladığı madde derişimi(mg L^{-1})

C_e: Çözeltide kalan madde derişimi (mg L^{-1}) olarak gösterilmiştir.

K_C sabiti sıcaklığa bağlı olarak değişkenlik gösterir. Belirli sıcaklık değerlerinde Denklem (1.15) kullanılarak veriler elde edilir.

$$\ln K_C = -\frac{\Delta G^0}{RT} = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (1.15)$$

InK_C değerinin 1/T değerine karşı çizilen doğrusal grafiğin eğiminden ΔH^0 değeri, kesim noktasından ise ΔS^0 değeri hesaplanır.

Kendiliğinden meydana gelen kimyasal tepkimelerde ve diğer fizikokimyasal dönüşümlerde serbest enerji azalır, yani standart serbest enerji ΔG^0 negatif olur. Tersinir işlemlerde veya denge halinde serbest enerjide bir değişiklik olmaz, yani ΔG^0 sıfırdır. ΔG^0'nin pozitif olması serbest enerjinin artacağı anlamına geldiği için bu tepkimenin zıt yönde yani istemsiz yönde ilerlediğini gösterir. Sonuç olarak adsorpsiyon işleminin uygulanabilirliği entalpi ve Gibbs serbest enerjisinin negatif olması ile anlaşılabilir (Dakiky ve diğ., 2002).

2. MALZEME VE YÖNTEM

Bu çalışmada sulu çözeltilerden Pb(II) ve Cu(II) metallerinin biyosorpsiyonunda hiçbir ön kimyasal işlem uygulanmayan *Anadara inaequivalvis* türü deniz kabukları ilk defa biyosorbent olarak kullanıldı. Biyosorbentin karakterizasyonu çeşitli yöntemler ile yapıldı. Biyosorpsiyon çalışmalarında karıştırma hızı, biyosorbent boyutu, pH, zaman, biyosorbent miktarı, başlangıç metal derişimleri, sıcaklık, Ca(II) iyon miktarı gibi biyosorpsiyon sürecini etkileyen faktörler incelendi. Biyosorbentin biyosorpsiyon izotermleri, kinetiği, termodinamik verileri hesaplandı. Optimum koşullar altında biyosorpsiyon işleminin en yüksek biyosorpsiyon kapasitesi ve metal yüzde giderimi hesaplandı. Ayrıca çeşme sularındaki metal uzaklaştırma verimliliği incelendi.

2.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Stok metal çözeltileri (1000 mg/L) deiyonize su ile Merck marka $Pb(NO_3)_2$ ve $Cu(NO_3)_2$ tuzlarından hazırlandı. 1,60 g $Pb(NO_3)_2$ ve 0,9 g $Cu(NO_3)_2.2.5H_2O$ tuzları stok çözelti hazırlamak için deiyonize suda çözüldü ve denemelerde kullanılacak diğer derişimlerdeki çözeltiler için deiyonize su ile seyreltildi. pH ayarlamalarında asit ve baz çözeltileri olarak 0,1 M HCl ve 0,1 M NaOH kullanıldı. pH ölçümleri Hanna pH 211 model pH metre ile yapıldı. Birçok model manyetik karıştırıcı biyosorpsiyon denemeleri sürecinde kullanıldı. Çalışmalar kapsamında bütün kimyasallar analitik saflıkta kullanıldı.

2.2. Kullanılan Cihazlar

2.2.1. Elek analizi

Deniz kabuklarının öğütülmesinde IKA A10 model değirmen kullanıldı. Boyut farkı için Retsch AS200 marka elek cihazı (45-125-250 μm) kullanıldı.

2.2.2. XRD ve BET analizi

ASAP 2020 cihazı ile Brunauer-Emmett-Teller (BET) eşitliği kullanılarak yüzey alanı ölçüldü. Rigaku, Miniflex II X ışınımlı difraktometre (XRD) kullanılarak toz haline gelmiş kabukların kristal yapısı araştırıldı.

2.2.3. FT-IR analizi

Ham ve metal yüklenmiş deniz kabuklarının FT-IR spektrumları Bruker-Tensor 27 model spektrofotometre ile alındı.

2.2.4. SEM analizi

Biyosorpsiyon öncesi ve sonrası için deniz kabuklarının morfoloji ve yüzey yapısı JEOL JSM 6060 taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelendi.

2.2.5. FAAS analizi

Pb(II) ve Cu(II) iyonlarının miktar analizinde Perkin Elmer model Flame AAnalyst 800 atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS) kullanıldı.

2.3. Biyosorbentin Hazırlanması

Biyosorpsiyon çalışmalarında Karadeniz kıyılarında bol miktarda bulunan yumuşakçalar kolundan, çift kabuklular sınıfından *Anadara inaequivalvis* türü deniz kabukları Beşikdüzü/Trabzon sahilinden toplandı. Biyosorbentin öncelikle musluk suyu ve fırça ile üzerindeki yosun kalıntıları temizlenip deiyonize su ile yıkandı. Temizlenen deniz kabukları etüvde 100°C'de 24 saat kurutuldu. Küçük parçalara kırıldıktan sonra kabuklar değirmen kullanılarak öğütüldü. Farklı boyutlardaki eleklerden elenen biyosorbent ağzı kapaklı temizlenmiş polietilen kaplarda saklanarak biyosorpsiyon çalışmalarında kullanıma hazır hale getirildi.



Şekil 2.1. (a) *Anadara inaequivalvis* türü deniz kabukları (b) kırılmış (c) öğütme sonrası deniz kabuğu örneği

2.4. Biyosorbentin Karakterizasyonu

Anadara inaequivalvis türü deniz kabuklarının karakterizasyon aşamasında FT-IR, SEM, XRD ve BET analizleri ile yapı anlaşılmaya çalışıldı. XRD ve BET analizi ile yüksek yoğunlukta $CaCO_3$ içeren deniz kabuklarının hangi kristal yapıya sahip olduğu ve yüzey alanı belirlendi. FT-IR analizinde saf deniz kabukları ile metal yüklenmiş deniz kabuklarının FT-IR spektrumları ayrı ayrı ölçülerek aradaki pik kaymaları incelendi. SEM analizinde deniz kabuklarının kristal yapılarının görüntüleri çekildi. SEM görüntüleri, saf deniz kabukları ve metal yüklü deniz kabuklar için alındı.

2.5. Deniz Kabukları ile Sulu Çözeltilerden Pb(II) ve Cu(II) Biyosorpsiyon Çalışmaları

Sulu çözeltilerden Pb(II) ve Cu(II) metallerinin biyosorpsiyon çalışmaları basit ve kolay olan kesikli biyosorpsiyon yöntemi ile gerçekleştirildi. Minimum biyosorbent miktarı ile maksimum kapasite için optimizasyon çalışmaları yapıldı.

Biyosorpsiyonun ilk aşamasında karıştırma hızı 150-250-350-400 rpm aralığında çalışıldı. Biyosorpsiyona etkileşim zamanının etkisi ise 2,5-5-7,5-10-15-30-45-60 dakika aralığında çalışıldı.

Pb(II) ve Cu(II) metalleri için başlangıç pH'ları 2-3-4-5-6 arasında denendi. Başlangıç metal derişiminin etkisi 10-20-30-40-60-80-100 mg/L aralığında her iki metal için de çalışıldı. Biyosorbent miktarının etkisi 1,5-2,5-3,5-5-7,5-10 mg aralığında incelendi. Sıcaklık etkisi maksimum biyosorpsiyon kapasitesi için 25-30-40-50°C arasındaki değerlerde incelendi. Biyosorpsiyon sürecinde biyosorbentten ve deiyonize sudan gelen Ca(II) iyon miktarı EDTA titrasyon yöntemi ile belirlendi. Her biyosorpsiyon denemesinden sonra biyosorbent-metal çözeltisi Whatman (110 mm Φ, 6 μm gözenek boyutlu) süzgeç kağıdı ile süzüldü. Biyosorpsiyon sonrası süzüntüde kalan metal derişimi FAAS ile belirlendi. Kontrol denemeleri biyosorbent eklenmeden yapıldı ve cam eşyalar ile süzgeç kağıdı üzerinde biyosorpsiyonun gerçekleşmediği anlaşıldı. Gerçek örnek denemesinde ise çeşme suyunda deniz kabukları ile metal biyosorpsiyonu incelendi.

Biyosorpsiyon denemelerinin ardından sulu çözeltide biyosorplanmadan kalan Pb(II) ve Cu(II) derişimi yardımı ile 1 g biyosorbentin biyosorpladığı biyosorban miktarı mg/g cinsinden aşağıdaki Denklem (2.1) ile hesaplandı;

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} \times V \qquad (2.1)$$

Deniz kabukları ile biyosorpsiyonda metal uzaklaştırma yüzdesi ise Denklem (2.2) kullanılarak hesaplandı;

$$\% R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \qquad (2.2)$$

q_e = 1 g biyosorbentin biyosorpladığı biyosorban miktarı (mg/g)

C_0 = Başlangıç biyosorban derişimi (mg/L)

C_e = Dengedeki çözeltide biyosorplanmadan kalan biyosorban miktarı (mg/L)

V = Çözelti hacmi (L)

m = Biyosorbent miktarı (g)

% R = Metal uzaklaştırma yüzdesi

2.5.1. Pb(II) ve Cu(II) biyosorpsiyonuna karıştırma hızının etkisi

Biyosorpsiyon denemelerinde 50 mL beherde 25 mL 20 mg/L metal çözeltileri 2,5 mg miktarlardaki biyosorbent ile 150-400 rpm'de karıştırıldı. Karıştırma hızının biyosorpsiyona etkisi çalışıldı ve en yüksek biyosorpsiyon kapasitesi 350 rpm'de elde edildi. Bundan sonraki bütün biyosorpsiyon çalışmalarında bu hızda karışım gerçekleştirildi.

2.5.2. Pb(II) ve Cu(II) biyosorpsiyonuna biyosorbent boyutunun etkisi

Mekanik değirmen ile toz haline getirilip değişik elek boyutlarında elenen biyosorbent için öncelikle en iyi biyosorpsiyon kapasitesine sahip olan parçacık boyutu incelendi. Denemede 40-125-250 μm boyutundaki biyosorbent kullanıldı. 100 mg/L başlangıç metal çözeltisinden 25 mL çözelti 50 mL'lik behere alındı. Farklı boyutlardaki 2,5 mg hassas terazide tartılmış biyosorbent metal çözeltileri üzerine eklenerek 350 rpm'de karıştırıldı. 10 dakika karışan metal çözeltileri süzgeç kağıdı ile süzüldü. Süzüntüde kalan Pb(II) ve Cu(II) metal derişimleri FAAS ile belirlendi.

2.5.3. Pb(II) ve Cu(II) biyosorpsiyonuna çözeltinin başlangıç pH değişiminin etkisi

Ağır metal iyonlarının biyosorpsiyonunda en önemli parametre pH'dır. pH değişimi biyosorpsiyon mekanizmasını etkileyebilir (Uzunoğlu ve diğ., 2014).

50 mL'lik beherlere 2,5 mg *Anadara inaequivalvis* hassas terazide tartılarak koyuldu. Her bir behere 100 mg/L'lik stok çözeltiden hazırlanan, başlangıç derişimi 20 mg/L olan metal çözeltilerinden 25'er mL Pb(II) ve Cu(II) çözeltisi eklendi. Metal çözeltilerinin pH ayarlamaları biyosorbent ilave edilmeden önce 0,1 mol/L NaOH ve 0,1 mol/L HCl çözeltileri kullanılarak yapıldı. Biyosorbent ilave edildikten sonra karışan metal çözeltilerinin pH değişimleri biyosorpsiyon süresince ve biyosorpsiyon sonunda kontrol edildi. pH kontrolleri boyunca pH değerlerinde çok büyük değişimlerin olmadığı kaydedildi.

2.5.4. Pb(II) ve Cu(II) biyosorpsiyonuna etkileşim zamanının etkisi

250 mL'lik beherlerin her birine oda sıcaklığında başlangıç Pb(II) ve Cu(II) derişimi 20 mg/L olan metal çözeltilerinden konuldu. pH ayarlamaları Pb(II) ve Cu(II) için ayrı ayrı yapıldıktan sonra hassas terazide tartılmış 2,5 mg toz deniz kabukları eklendi.

Toz deniz kabukları ile maksimum biyosorpsiyon kapasitesini belirlemek için 2,5-5-7,5-10-15-30-45-60 dk'larda örnekler alınarak süzüldü. Çözeltide kalan Pb(II) ve Cu(II) derişimleri FAAS ile tayin edildi.

Elde edilen sonuçlar çeşitli modellere uygun şekilde grafiğe geçirilerek toz deniz kabukları için en uygun temas süresi ve biyosorpsiyonun kinetik modelleri belirlenmeye çalışıldı.

2.5.5. Pb(II) ve Cu(II) biyosorpsiyonuna biyosorbent miktarının etkisi

Sulu çözeltilerden Pb(II) ve Cu(II) gideriminde biyosorbent miktarının etkisini incelemek için başlangıç derişimi 20 mg/L olan metal çözeltileri kullanıldı. 1,5-2,5-3,5-5-7,5-10 mg arasında değişen miktarlarda biyosorbent oda sıcaklığında pH ayarlamaları yapıldıktan sonra metal çözeltileri üzerine ilave edildi. Karışım sonunda süzülen çözeltilerde kalan metal derişimleri FAAS ile belirlendi.

2.5.6. Pb(II) ve Cu(II) biyosorpsiyonuna başlangıç metal derişimlerinin etkisi

Başlangıç metal derişimlerinin biyosorpsiyon üzerine etkisi farklı metal derişimlerinde belirlendi. 10-100 mg/L arasında Pb(II) ve Cu(II) başlangıç derişimlerinde metal çözeltileri hazırlandı. Pb(II) için pH 5,00 ve Cu(II) için pH 5,50'a ayarlanan çözeltilere 2,5 mg toz deniz kabukları ilave edildi. Çözeltiler 5-60 dakika arasındaki değerlerde karıştırılıp süzüldü. Süzüntüde kalan metal derişimleri ölçüldü ve biyosorpsiyon için optimum başlangıç metal derişimi belirlendi.

2.5.7. Pb(II) ve Cu(II) biyosorpsiyonuna sıcaklığın etkisi

Biyosorpsiyon prosesine sıcaklığın etkisini gözlemlemek için 2,5 mg toz deniz kabukları 20 mg/L başlangıç derişimindeki metal çözeltilerine pH ayarlamaları yapıldıktan sonra eklendi.

Değişik sıcaklık değerlerinde karışımlar denge süresince karışıldıktan sonra süzülüp süzüntüde kalan metal derişimleri belirlendi. Sıcaklık aralığı olarak 25-50°C seçildi.

2.5.8. Pb(II) ve Cu(II) biyosorpsiyonunda izoterm çalışmaları

Pb(II) ve Cu(II)'nin izoterm çalışmaları 25-50^{o}C aralığında 20-100 mg/L başlangıç metal derişimlerinde gerçekleştirildi. 2,5 mg biyosorbent miktarı, Pb(II) ve Cu(II) için pH değerleri ve karıştırma süreleri sabit tutularak biyosorpsiyon işlemi gerçekleştirildi. Çözeltide kalan metal derişimleri FAAS ile belirlendi. İzoterm denklemleri ve grafikleriyle hesaplanan değerlerden biyosorpsiyonun hangi izoterme uygun olduğu tespit edildi.

2.5.9. Pb(II) ve Cu(II) biyosorpsiyonunda kinetik çalışmalar

Pb(II) ve Cu(II)' nin kinetik çalışmalarında zaman etkisi 2,5-60 dakika aralığında çalışıldı. Diğer parametreler sabit tutularak biyosorpsiyon sonrası metal çözelti derişimleri FAAS ile belirlendi. Elde edilen sonuçların kinetik denklemlere uygulanması ile biyosorpsiyonun hangi kinetiğe uygun olduğu belirlendi.

2.5.10. Pb(II) ve Cu(II) biyosorpsiyonunda termodinamik çalışmalar

Termodinamik çalışmalarda en iyi biyosorplamanın gerçekleştiği 25^{o}C'de Pb(II) ve Cu(II) biyosorpsiyonu gerçekleştirildi. Biyosorbent miktarı, Pb(II) ve Cu(II) için pH ve karıştırma süresi değerleri sabit tutularak biyosorpsiyon gerçekleştirildi. FAAS'den elde edilen sonuçların Denklem(1.15)'e göre grafiğe geçirilmesi ile termodinamik değerler hesaplandı.

2.5.11. *Anadara inaequivalvis* ile çeşme suyunda Pb(II) ve Cu(II) biyosorpsiyonu

Çeşme suyu denemelerinde laboratuardan alınan çeşme suları 24 saat boyunca dinlendirildi. 25 mL çeşme suyu örneklerine başalangıç derişimi 20 mg/L olacak şekilde metal iyonları eklendi. Gerçek örneklere 2,5 mg biyosorbent ilave edilmeden önce Pb(II) için pH 5,5 Cu(II) için pH 5 ayarlamaları yapıldı. Pb(II) için 10 dakika Cu(II) için 7,5 dakika etkileşim zamanından sonra örneklerde kalan metal derişimleri FAAS ile belirlendi.

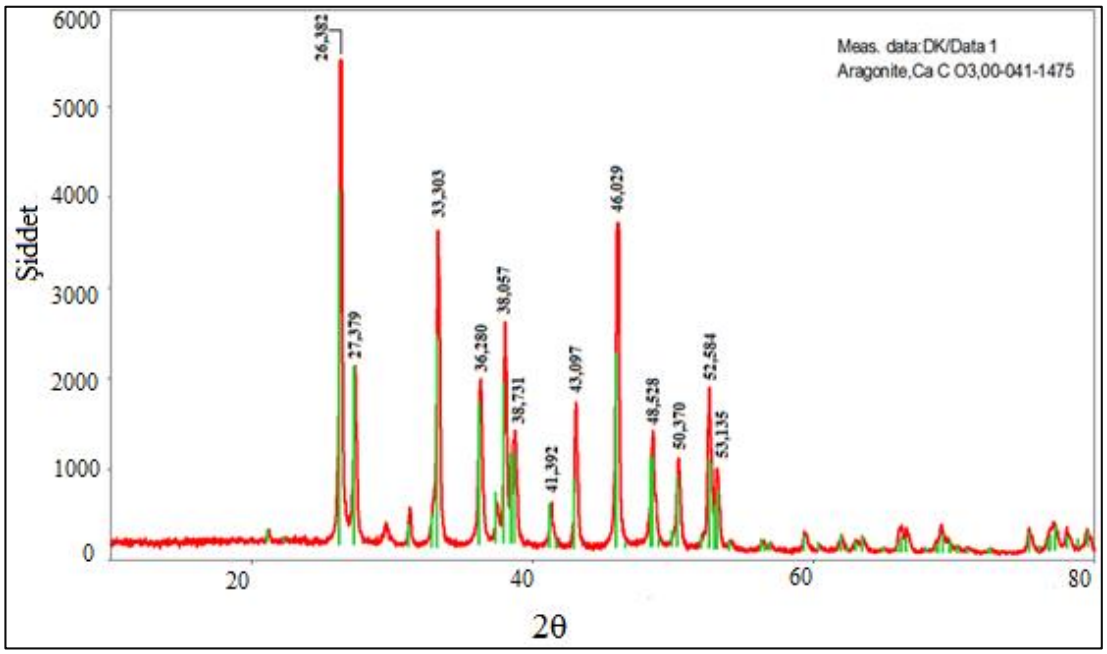
3. BULGULAR VE TARTIŞMA

Anadara inaequivalvis'in yapısal analizi ve sulu çözeltilerden Pb(II) ve Cu(II) ağır metallerinin biyosorpsiyon çalışmalarından elde edilen veriler bu bölümde verilmiştir.

3.1. *Anadara inaequivalvis* Deniz Kabuklarının Karakterizasyonu

3.1.1. *Anadara inaequivalvis* kabuklarının XRD ve BET analizi

Deniz kabuklarının XRD analizi 2θ'da 10-80 aralığında toplanma hızı 0,02 dk.$^{-1}$ olacak şekilde Rigaku difraktometre ile yapıldı. Şekil 3.6 *Anadara inaequivalvis*'in XRD ile analizinde esas bileşiminin aragonit fazındaki kalsiyum karbonat olduğunu göstermektedir. Deniz kabuklarının XRD pikleri aragonit yapının literatürdeki 26,71°, 26,87°, 27,02°, 27,38°, 27,57°, 27,72°, 41,28°, 45,62°, 46,54°, 48,84° ve 52,53° piklerine çok yakın değerlerdedir (Kamba ve diğ., 2013),(Fainstein, 2006).

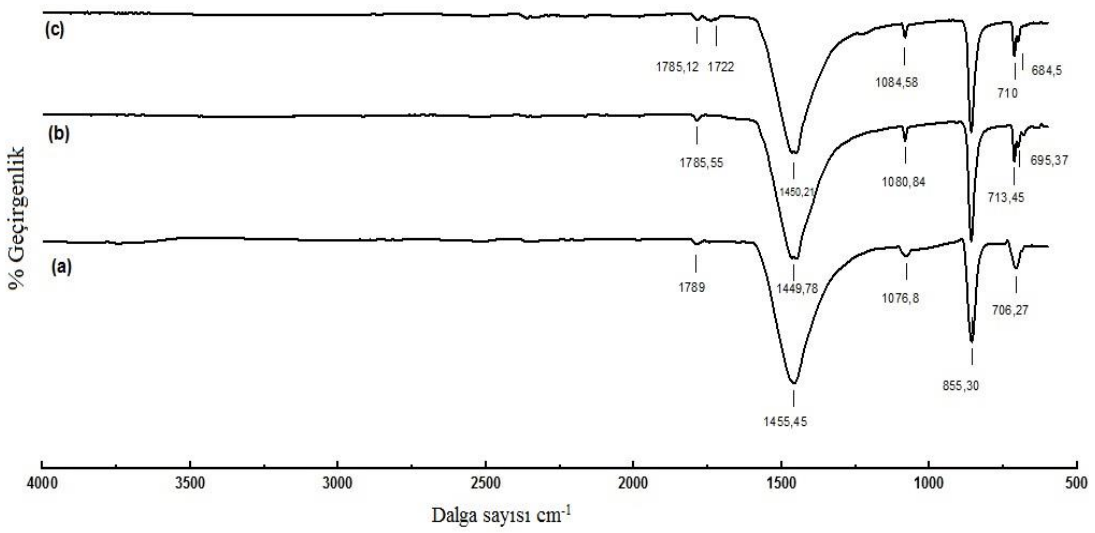


Şekil 3.1. *Anadara inaequivalvis*'e ait XRD diyagramı

Anadara inaequivalvis deniz kabuklarının 250 µm boyutundaki toz formunun BET yüzey alanı 1,821 m^2/g'dır. Toz deniz kabukları heterojen yüzeye sahiptir ve medyan gözenek genişliği 120,7 nm'dir ancak çoğu gözenek boyutu mikro boyutundadır. 125-250 µm aralığında yapılan bir çalışmada istiridye kabuklarının 2,575 m^2/g BET yüzey alanına sahip olduğu görülmüştür (Tudor ve diğ., 2005).

3.1.2. *Anadara inaequivalvis* kabuklarının FT-IR spektrumları

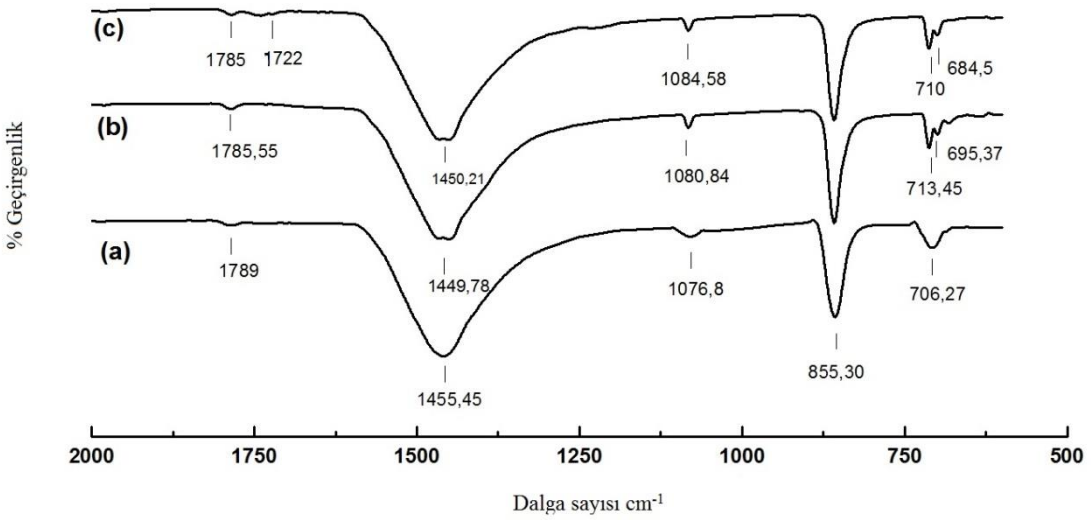
Toz haline getirilmiş *Anadara inaequivalvis* deniz kabuklarının FT-IR spektrumları metal biyosorpsiyonundan önce ve sonra alınarak karşılaştırma yapıldı. Bu amaçla 2,5 mg biyosorbent 100 mg/L 25 mL metal çözeltilerinde oda sıcaklığında denge anına dek karıştırıldı. Süzüntü sonunda elde edilen metal yüklenmiş deniz kabukları ile boş deniz kabuğunun FT-IR spektrumu Şekil 3.2'de verilmiştir. Toz deniz kabuklarının yapısal analizi sonucunda $CaCO_3$'ın aragonit fazında olduğu anlaşılmıştır.



Şekil 3.2. FT-IR spektrum a) Ham b) Cu(II) yüklenmiş c) Pb(II) yüklenmiş *Anadara inaequivalvis*

Numuneler için elde edilen spektral verilerde, geniş bir absorpsiyon piki ~1786 cm^{-1}, ~1455 cm^{-1}, ~1082 cm^{-1}, ~855 cm^{-1} ve ~709 cm^{-1}, göstermiştir. Bu pikler kalsiyum karbonattaki karbonat iyonlarının ortak karakteristik özellikleri ve bu molekül için temel titreşim pikleridir. ~1077 cm^{-1} deki pik yalnızca kalsiyum karbonatın aragonit formu için görülür (Kamba ve diğ., 2013).

Şekil 3.2'de görüldüğü gibi Pb(II) ve Cu(II) yüklenmiş deniz kabukları ile ham deniz kabukları arasında pik şiddetlerinde belirgin farklılıklar vardır. Pik şiddeti deniz kabukları üzerine ağır metal biyosorpsiyonu arttıkça artmıştır. Ayrıca Şekil 3.3'de Pb(II) için 684,5 cm^{-1}, Cu(II) için ise 695,37 cm^{-1} yakınlarında metal-CO_3 bant aralığını gösteren pikler ortaya çıkmıştır (Miller ve Wilkins, 1952).

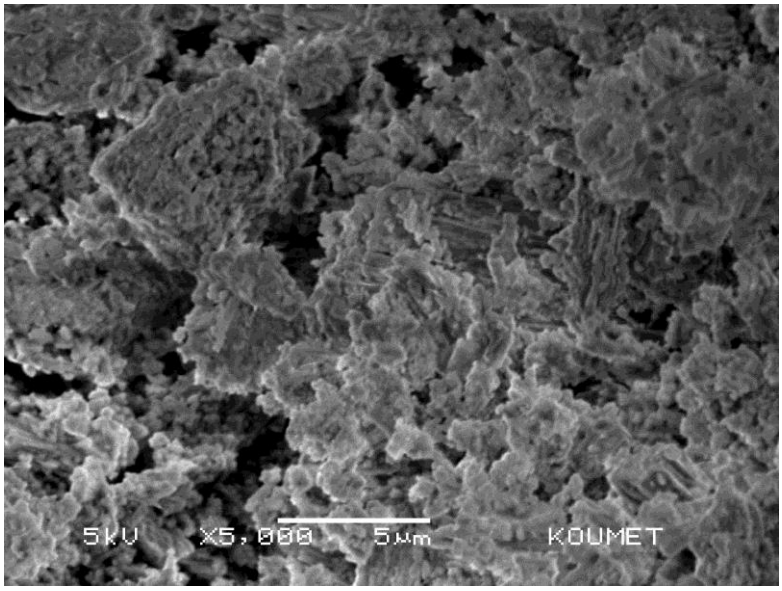


Şekil 3.3. Genişletilmiş FT-IR spektrumu a) Ham b) Cu(II) yüklenmiş c) Pb(II) yüklenmiş *Anadara inaequivalvis*

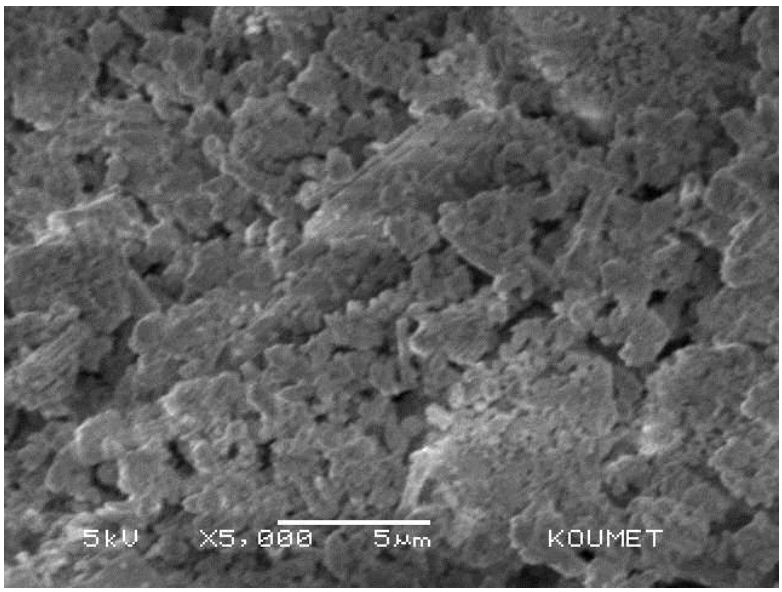
3.1.3. *Anadara inaequivalvis* kabuklarının SEM görüntüleri

SEM görüntüleriyle ham biyosorbent ve metal iyonları ile yüklenen biyosorbentin yüzey morfolojisinde farklılıklar gözlenmektedir. Deniz kabuğu küçük granüllü ve birçok boşluğu olan heterojen yüzey yapısına sahiptir (Gergely ve diğ., 2010). Deniz kabuklarının Şekil 3.4'teki SEM görüntüsü literatür ile benzer yapı göstermektedir (Kamba ve diğ., 2013).

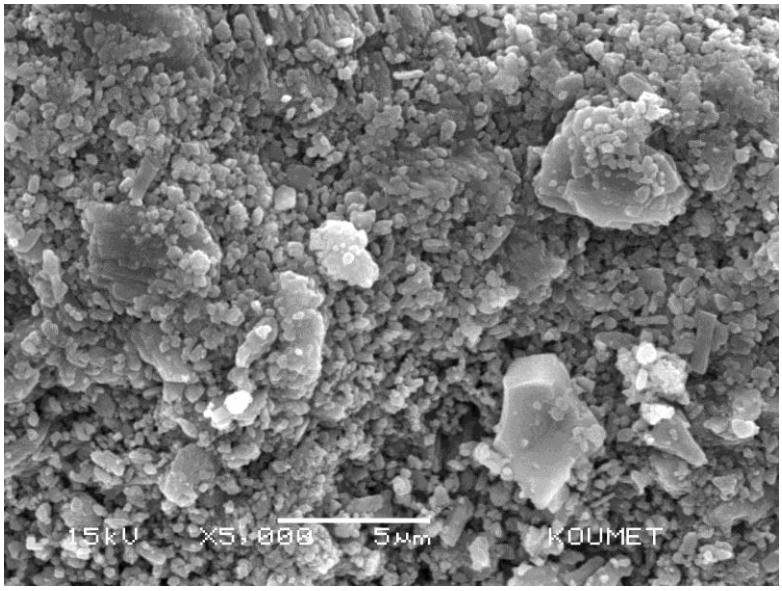
Metal iyonları ile yüklenmiş Şekil 3.5 ve Şekil 3.6'da biyosorpsiyonun yüzeyde dağılma sırasında gerçekleştiğini gösteren farklı ikinci bir katı yüzey görülmüştür. Pb(II) ile yüklenmiş deniz kabuğu artık farklı parçaçık boyutuna sahiptir ve bu görüntüde yüzey yapısındaki boşlukları görülmemektedir. Ayrıca küçük miktarlarda seruzit yapısındaki $PbCO_3$ kristalleri görülmüştür. Cu(II) yüklenmiş deniz kabuğu yüzeyi de diğer iki görüntüden farklılık göstermiştir. Görüntüde hiçbir yüzey boşluğu görülmemiş, aksine sıkı yığın parçacıklarının varlığı anlaşılmıştır. Bu sonuçlar FT-IR ile de uygunluk göstermektedir.



Şekil 3.4. Ham *Anadara inaequivalvis*'in SEM görüntüsü



Şekil 3.5. Cu(II) yüklenmiş *Anadara inaequivalvis*'in SEM görüntüsü

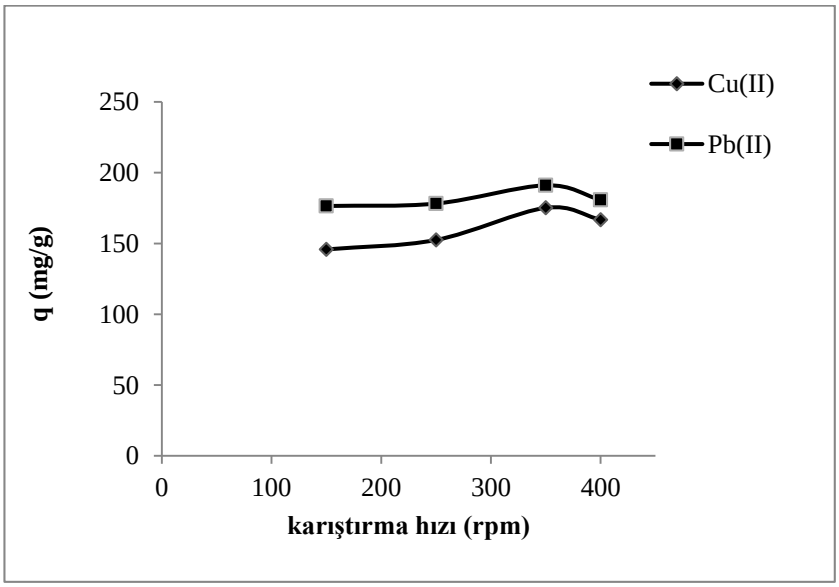


Şekil 3.6. Pb(II) yüklenmiş *Anadara inaequivalvis*'in SEM görüntüsü

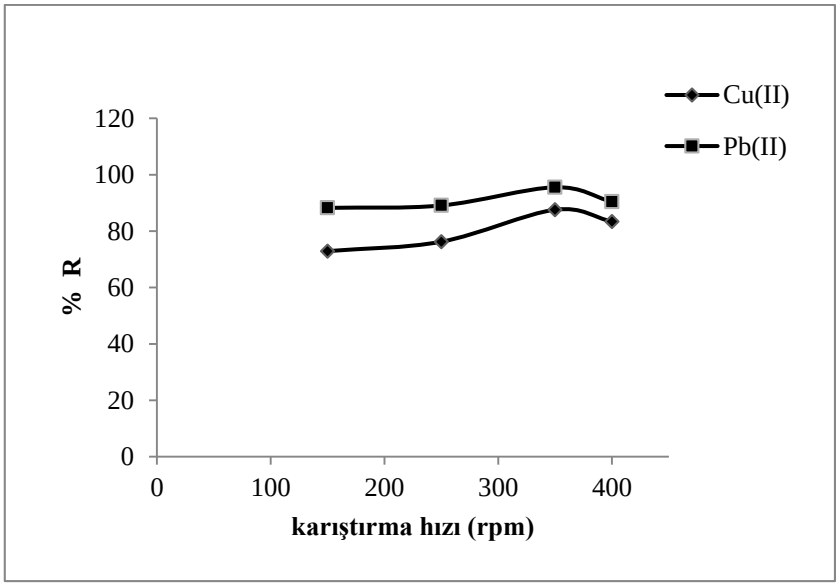
3.2. Deneysel Çalışmaların Metal Biyosorpsiyonuna Etkileri

3.2.1. Pb(II) ve Cu(II) biyosorpsiyonuna karıştırma hızının etkisi

Uygun biyosorpsiyon koşullarında gerçekleştirilen karıştırma hızlarından Pb(II) ve Cu(II) için maksimum biyosorpsiyon kapasiteleri ve metal uzaklaştırma yüzdeleri hesaplanmıştır. En yüksek biyosorplama kapasitesine ve metal uzaklaştırma yüzdesine her iki metal için de 350 rpm'de ulaşılmıştır.



Şekil 3.7. Pb(II) ve Cu(II) biyosorpsiyonunda karıştırma hızının biyosorpsiyon kapasitesine etkisi

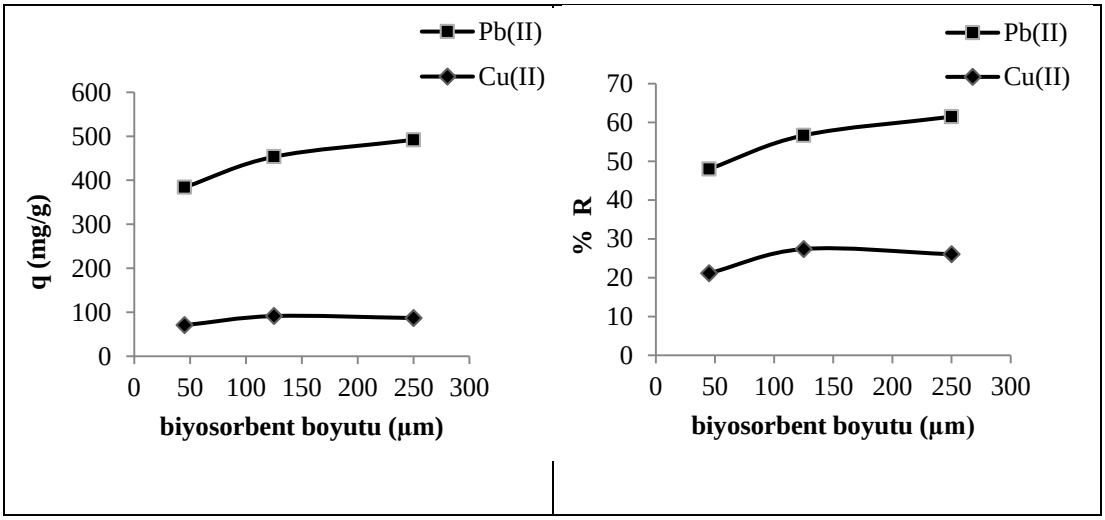


Şekil 3.8. Pb(II) ve Cu(II) biyosorpsiyonunda karıştırma hızının metal uzaklaştırma yüzdesine etkisi

Şekil 3.7 ve Şekil 3.8'den görüldüğü üzere karıştırma hızı arttıkça metallerin biyosorplanması artmıştır. Karıştırma hızının artması metal iyonlarının adsorbent yüzeyine difüzlenmesini arttırır ve ayrıca adsorbent etrafında sınır film tabakasının yüzeyinde azalmaya neden olur (Bernard ve diğ., 2013).

3.2.2. Pb(II) ve Cu(II) biyosorpsiyonuna biyosorbent boyutunun etkisi

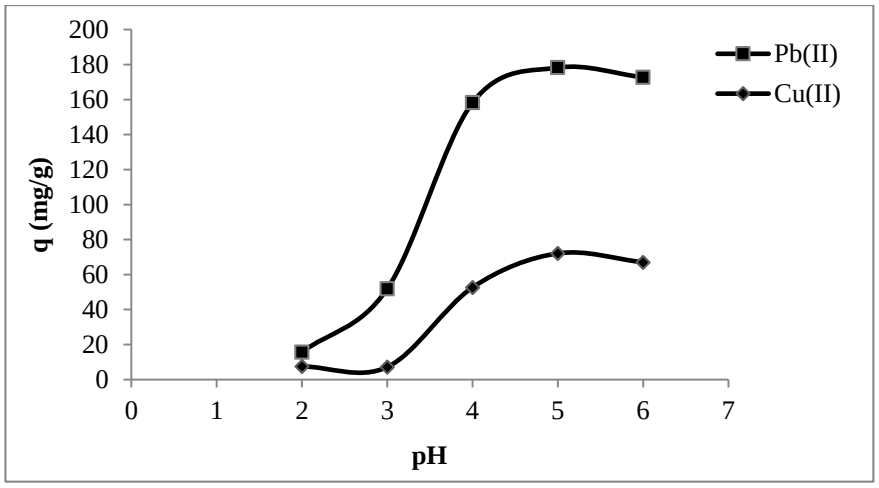
Biyosorpsiyon çalışmalarında optimum değerleri belirlemek için ilk parametre olarak biyosorbentin parçacık boyutu seçilmiştir. Mekanik değirmende öğütülen deniz kabuklarından 45-125-250 µm boyutları ile deneme yapılmıştır. Şekil 3.9'da görüldüğü üzere en iyi biyosorpsiyon kapasitesi ve metal uzaklaştırma yüzdesi 250 µm'de elde edilmiştir. Deniz kabukları ile yapılan önceki çalışmalarda da bu boyut ile en yüksek biyosorplama kapasitesine ulaşıldığı görülmüştür (Du ve diğ., 2011).



Şekil 3.9. Pb(II) ve Cu(II) biyosorpsiyonunda biyosorbent boyutunun biyosorpsiyon kapasitesine ve metal uzaklaştırma yüzdesine etkisi

3.2.3. Pb(II) ve Cu(II) biyosorpsiyonuna pH etkisi

Toz deniz kabukları biyosorpsiyon çalışmalarında çeşitli pH değerlerinde çalışılarak çözeltinin başlangıç pH'ının Pb(II) ve Cu(II) biyosorpsiyonu üzerine etkisi incelendi. Her iki metal için de aynı pH aralıklarında çalışıldı. Pb(II) ve Cu(II) metal iyonlarının maksimum biyosorpsiyon kapasitesi için uygun pH değerleri Şekil 3.10'da verilmiştir.

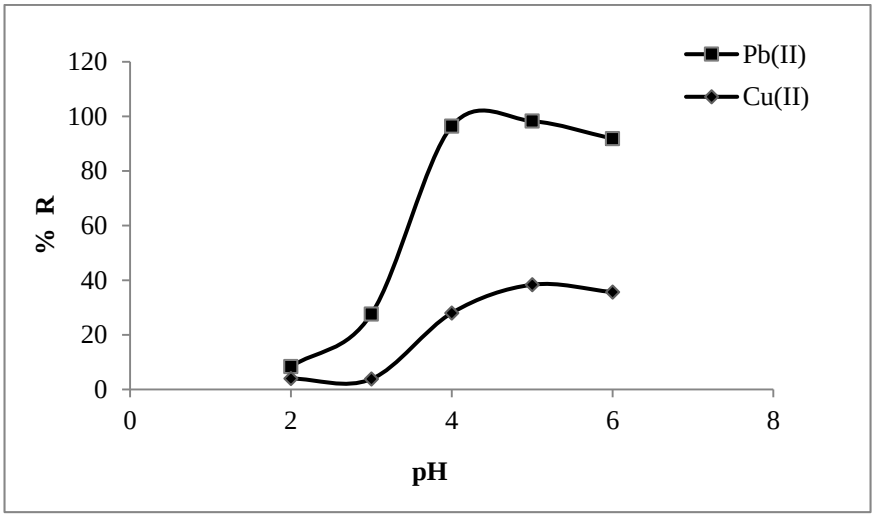


Şekil 3.10. Pb(II) ve Cu(II) biyosorpsiyonunda başlangıç pH değişiminin biyosorpsiyon kapasitesine etkisi

Metal iyonları düşük pH aralığında düşük biyosorpsiyon kapasitesine sahiptir. Asidik ortamda biyosorbentin aktif bölgeleri protonlanır ve metal iyonlarının biyosorpsiyonu azalır (Sari ve diğ., 2008),(Dursun, 2006).

pH değerlerinin artmasıyla her iki metal için de biyosorpsiyon kapasitesinde artış gözlenmiştir. Pb(II) için pH 5,0, Cu(II) için ise pH 5,5 değerleri optimum değerler olarak seçilmiştir.

Çözeltiden metal iyonlarının yüzde gideriminin pH arttıkça her iki metal için de arttığı Şekil 3.11'da gözlenmiştir. Ancak Pb(II) için çözeltide pH 6'ya kadar baskın olan türün suda çözünebilir Pb(II) olduğu, 6 civarında $Pb(OH)_2$ ve $Pb(OH)^+$'in suda çözünebilir formunun bulunduğu gözlenmiştir. pH 7'den sonra ise $Pb(OH)_2$'nin çökelmeye başladığı ve suda çözünür $Pb(OH)^{-3}$, $Pb(OH)_4^{-2}$ türlerinin varlığı gözlenmiştir (Graldo ve Pirajan, 2008).



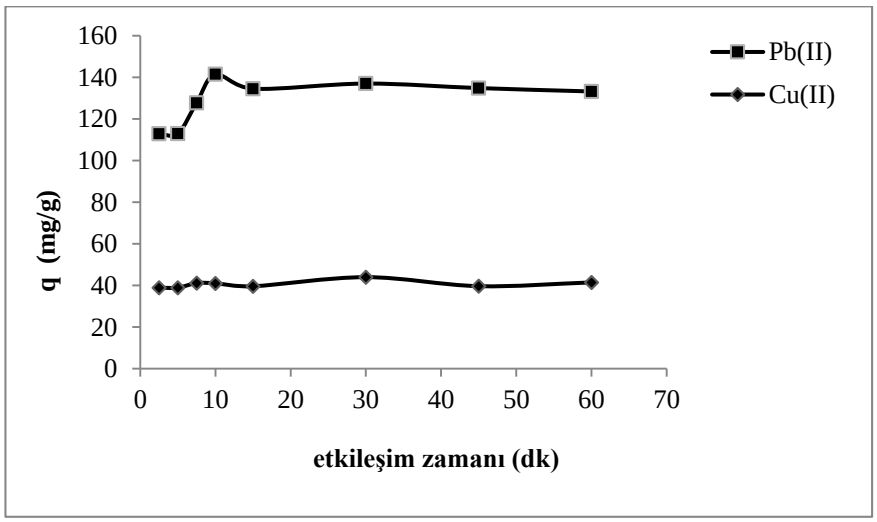
Şekil 3.11. Pb(II) ve Cu(II) biyosorpsiyonunda başlangıç pH değişiminin metal uzaklaştırma yüzdesine etkisi

Aspergillus niger 405 ile yapılan bir çalışmada maksimum Cu(II) giderimi pH 4-6 arasında gerçekleşmiştir. pH 3'ün altında hidronyum iyonlarıyla katyon etkileşimleri sonucunda Cu(II) alımı çok az olmaktadır. Bununla birlikte pH 6'dan daha yüksek pH'larda kimyasal çökelmeden dolayı biyosorpsiyon oranı azalır (Kovacevic ve diğ., 2000). pH 6'da adsorpsiyon sürecinde bakırın baskın türü serbest haldeki Cu(II) iyonlarıdır. Bu değerin üstündeki değerlerde Cu(II) iyonlarının $Cu(OH)_2$ olarak çökmesi adsorpsiyon prosesini engellemektedir (Hossain ve diğ., 2012).

3.2.4. Pb(II) ve Cu(II) biyosorpsiyonuna etkileşim zamanının etkisi

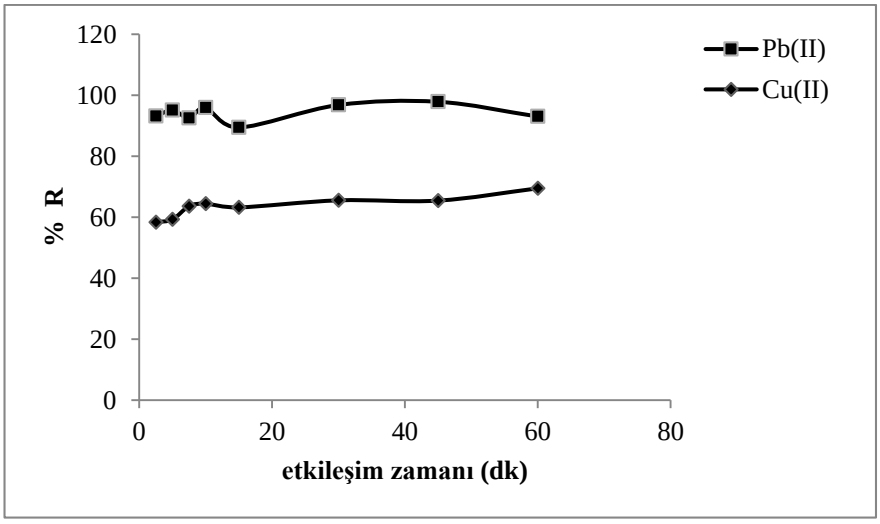
Biyosorpsiyon sürecinde metal çözeltisi ile biyosorbent etkileşimleri biyosorpsiyon dengeye ulaşıncaya kadar devam eder.

Bu çalışma kapsamında seçilen değerlerde Pb(II) ve Cu(II) metalleri için çok kısa sürelerde biyosorpsiyonun tamamlandığı Şekil 3.12'de görülmektedir.



Şekil 3.12. Pb(II) ve Cu(II) biyosorpsiyonunda etkileşim zamanının biyosorpsiyon kapasitesine etkisi

Şekil 3.13'de biyosorbent ile metal uzaklaştırılmasının yüksek verimle gerçekleştiği görülmektedir. Biyosorpsiyon kapasitesi Pb(II) için ilk 2,5-10 dakika arasında, Cu(II) için 2,5-7,5 arasında hızlıca artmıştır. Pb(II) için 10 dakikalık karıştırma süresinden sonraki değerlerde çok büyük değişikler gözlenmemiştir. Cu(II) için ise 7,5 dakikadan sonra biyosorpsiyon kapasitesi neredeyse sabit kalmıştır. Bu durum biyosorpsiyonun başlangıç basamağının her iki metal için de hızlı olduğunu ve metal iyonlarının biyosorpsiyonunun biyosorbent yüzeyinde gerçekleştiğini göstermektedir. Biyosorpsiyonun sonraki basamaklarının yavaş olması ise ilk aşamada uygun dış yüzeyin dolması ile açıklanabilir (Li ve diğ., 2013). Bu nedenle Pb(II) için optimum etkileşim zamanı 10 dakika, Cu(II) için ise 7,5 dakika olarak seçilmiştir.

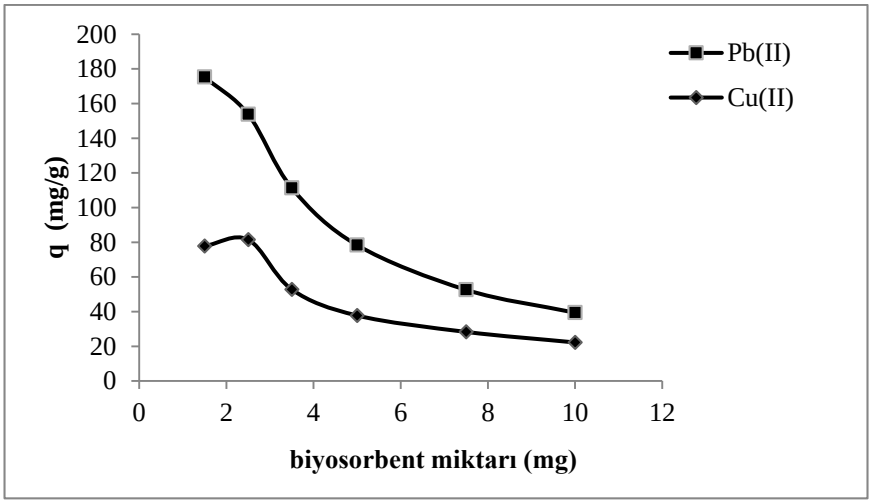


Şekil 3.13.Pb(II) ve Cu(II) biyosorpsiyonunda etkileşim zamanının metal uzaklaştırma yüzdesine etkisi

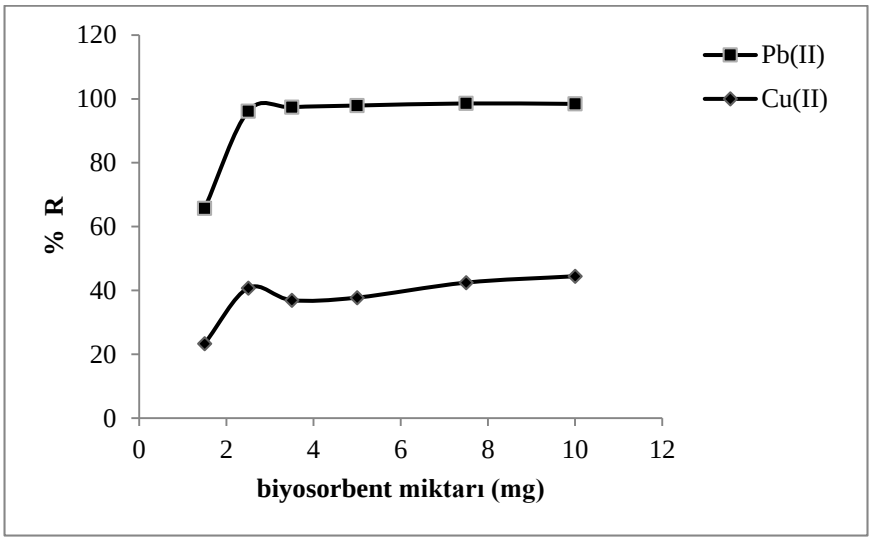
3.2.5. Pb(II) ve Cu(II) biyosorpsiyonuna biyosorbent miktarının etkisi

Metal iyonlarının biyosorpsiyonunda biyosorbent miktarının etkisi Şekil 3.14'te verilmiştir. pH ve karıştırma süresi değerleri sabit tutulurken oda sıcaklığında gerçekleştirilen denemelerde her iki metal iyonu için biyosorbent miktarı 1,5 ile 10 mg arasında değiştirilmiştir.

Biyosorbent miktarının 1,0'den 2,5 miligrama kadar artışı Pb(II) ve Cu(II) için bağlanma bölgelerini arttırmış böylece biyosorpsiyon kapasitesinde artış gözlenmiştir. 2,5 mg biyosorbent miktarından sonraki 10 miligrama kadar olan artış biyosorpsiyon kapasitesinde azalmaya sebep olmuştur. Biyosorpsiyon kapasitesindeki azalma biyosorpsiyon bölgelerinin doymamışlığı, daha az aktif bölge ve bir araya toplanma gibi parçacık etkileşimleriyle açıklanabilir (Raji ve Anirudhan 1997).



Şekil 3.14. Pb(II) ve Cu(II) biyosorpsiyonunda biyosorbent miktarının biyosorpsiyon kapasitesine etkisi

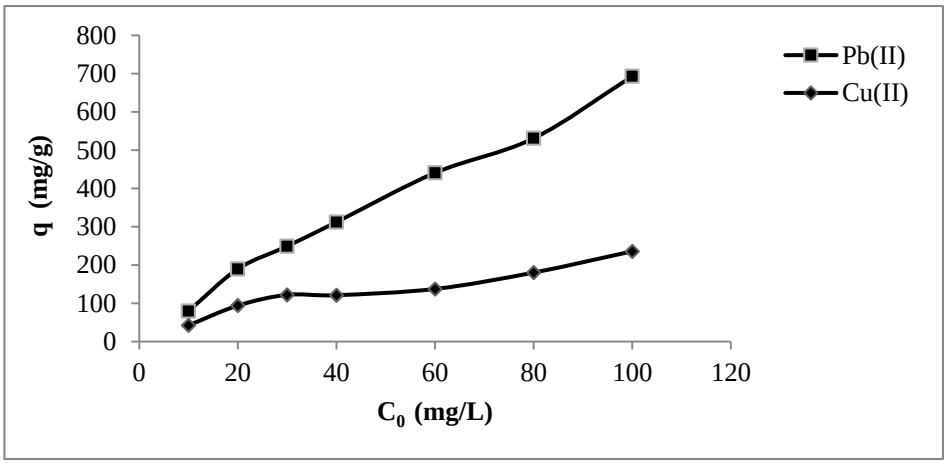


Şekil 3.15. Pb(II) ve Cu(II) biyosorpsiyonunda biyosorbent miktarının metal uzaklaştırma yüzdesine etkisi

Sulu çözeltilerden metal uzaklaştırma yüzdesinde ve biyosorpsiyon kapasitesindeki maksimum değerler her iki metal iyonu için 2,5 mg biyosorbent miktarı ile elde edilmiştir. Artan biyosorbent dozu ile biyosorpsiyon için yüzey alanı buna bağlı olarak da aktif biyosorbent bölgeleri artar. Dengeye ulaşıldıktan sonra, metalin daha kolay biyosorplanmasını sağlayan biyosorpsiyon bölgelerinin sayısını yani biyosorbent miktarını artırmanın biyosorpsiyona hiçbir etkisi olmamıştır (Gou ve diğ., 2009).

3.2.6. Pb(II) ve Cu(II) biyosorpsiyonuna başlangıç metal derişiminin etkisi

Pb(II) ve Cu(II) metal iyonlarını içeren sulu çözeltilerin toz deniz kabukları ile biyosorpsiyonunda metal derişimlerinin etkisi 2,5 mg biyosorbent varlığında uygun pH'larda oda sıcaklığında incelenmiştir. 10-100 mg/L arasında değişen derişimlerde hazırlanan metal çözeltilerinin biyosorpsiyonu Şekil 3.16'da gösterilmiştir.

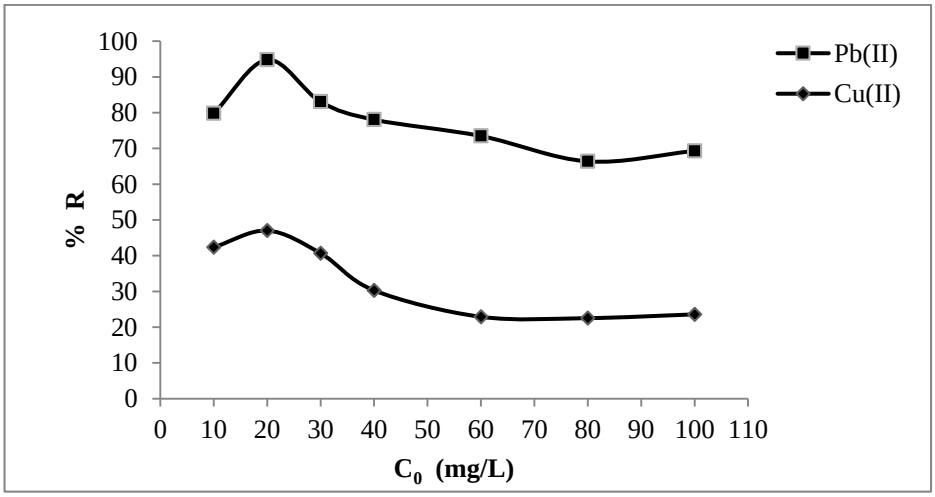


Şekil 3.16. Pb(II) ve Cu(II) biyosorpsiyonunda başlangıç metal derişiminin biyosorpsiyon kapasitesine etkisi

Metal derişimlerindeki artış biyosorpsiyon kapasitesinde sürekli artışa neden olurken, metal uzaklaştırma yüzdesinde 20 mg/L den sonraki derişim artışlarında azalma Şekil 3.16'da gösterilmiştir. 20-40 mg/L arasındaki azalma 40 mg/L'den sonra metal uzaklaştırma yüzdesi değerlerinde çok az değişiklik göstermiştir. Başlangıç metal derişimi verileri izoterm değerlerinin elde edilmesinde kullanılmıştır ve biyosorpsiyon dengesi anlaşılmaya çalışılmıştır.

Şekil 3.17' den elde edilen sonuçlara göre en yüksek metal uzaklaştırılması her iki metal biyosorpsiyonu için başlangıç derişimi olarak 20 mg/L değerinde elde edilmiştir.

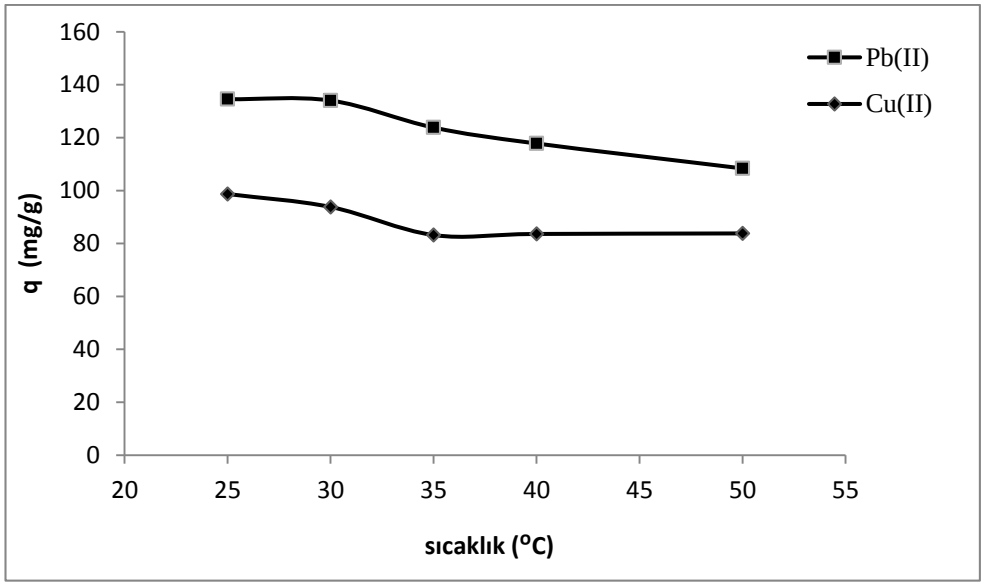
Biyosorpsiyon sürecinde ortamdaki Ca(II) iyonlarının miktarı EDTA yöntemi ile belirlendi. Çözeltide Pb(II) ve Cu(II) iyonlarının miktarı arttıkça Ca(II) iyon miktarı da artmıştır. Bu durum biyosorpsiyonda metal iyonlarının biyosorplanmasından kaynaklanmaktadır (Tudor ve diğ., 2006). 25 mL deiyonize su içindeki biyosorbentte Ca(II) miktarı 10 mg/L civarında iken bu durum 25 mL 20 mg/L ve 100 mg/L Pb(II) çözeltisinde sırasıyla 20 mg/L ve 30 mg/L civarındadır.



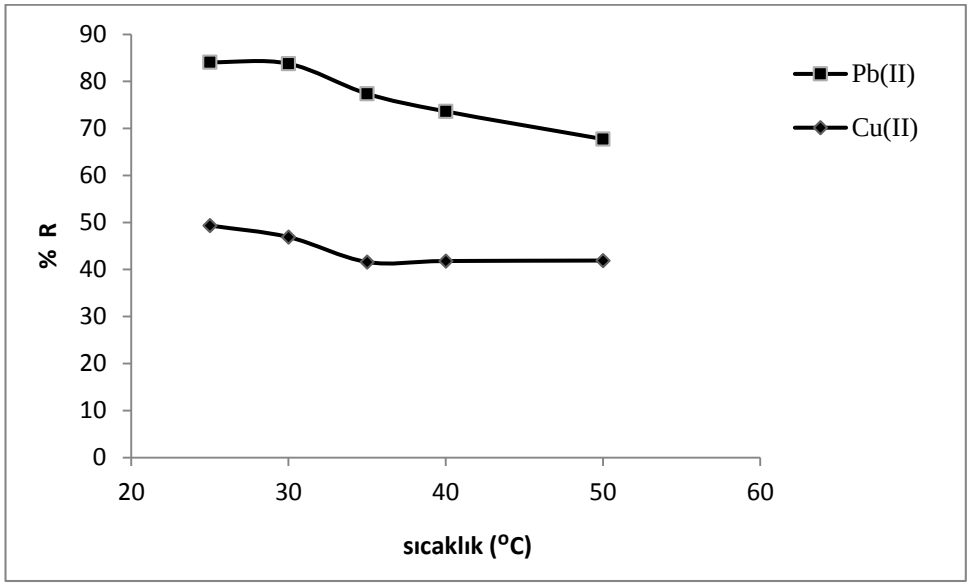
Şekil 3.17. Pb(II) ve Cu(II) biyosorpsiyonunda başlangıç metal derişiminin metal uzaklaştırma yüzdesine etkisi

3.2.7. Pb(II) ve Cu(II) biyosorpsiyonuna sıcaklığın etkisi

Biyosorpsiyon prosesini etkileyen en önemli faktörlerden biri sıcaklıktır. Ortam sıcaklığının biyosorpsiyona etkisi 2,5 mg biyosorbentin 20 mg/L metal çözeltisinde Pb(II) için 10 dakika ve Cu(II) için 7,5 dakika karıştırılmasıyla incelenmiştir. Sıcaklık parametreleri kullanılarak biyosorpsiyonun kinetiği ve termodinamik verileri elde edilmiştir. Şekil 3.18 ve Şekil 3.19'da görüldüğü üzere toz deniz kabukları ile metal biyosorpsiyonunda en iyi biyosorpsiyon kapasitesine ve metal uzaklaştırma yüzdesine oda sıcaklığı olarak kabul edilen 25°C'de ulaşılmıştır. Böylece toz deniz kabukları biyosorpsiyon prosesinin uygulanabilirliği ve ucuz maliyeti ile metal uzaklaştırma sistemlerinde rahatlıkla kullanılabilir.



Şekil 3.18. Pb(II) ve Cu(II) biyosorpsiyonunda sıcaklığın biyosorpsiyon kapasitesine etkisi

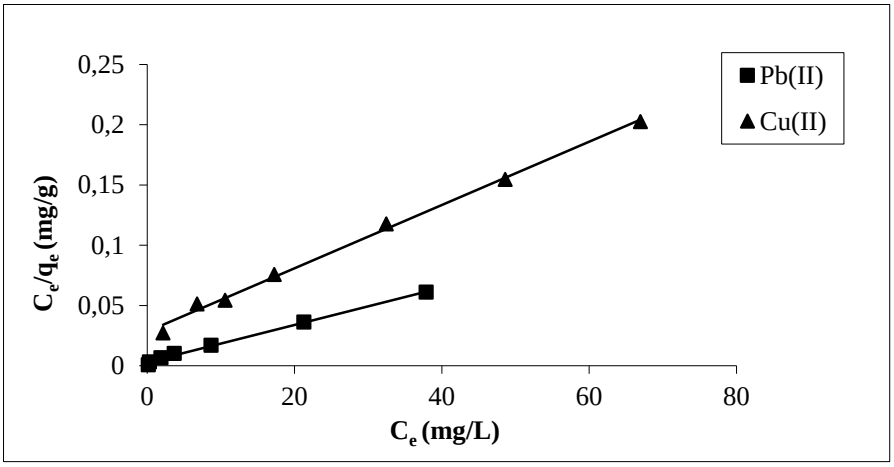


Şekil 3.19. Pb(II) ve Cu(II) biyosorpsiyonunda sıcaklığın metal uzaklaştırma yüzdesine etkisi

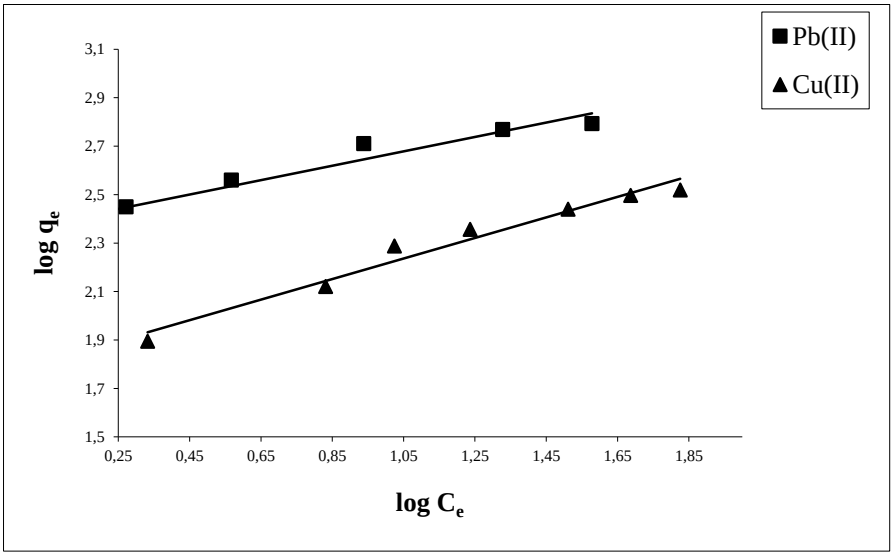
3.3. Biyosorpsiyon İzotermleri

Her metal için maksimum biyosorpsiyon kapasitesi denge sorpsiyon izotermleri ile elde edilmiştir. İzotermler çözeltideki metal iyonlarının derişimi ile katı faz üzerine biyosorplanan metal iyonları miktarı arasındaki ilişkiyi göstermektedir. Bu çalışmada literatürde sıklıkla kullanılan Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modelleri kullanılmıştır. Böylece biyosorbentin biyosorpsiyon yeteneği anlaşılacaktır.

Deneysel veriler 10-100 mg/L aralığındaki metal iyon çözeltilerinin 2,5 mg biyosorbent ile oda sıcaklığında Pb(II) için pH 5,5'de 10 dakika, Cu(II) için pH 5'de 7,5 dakika karıştırılmasından elde edilmiştir.

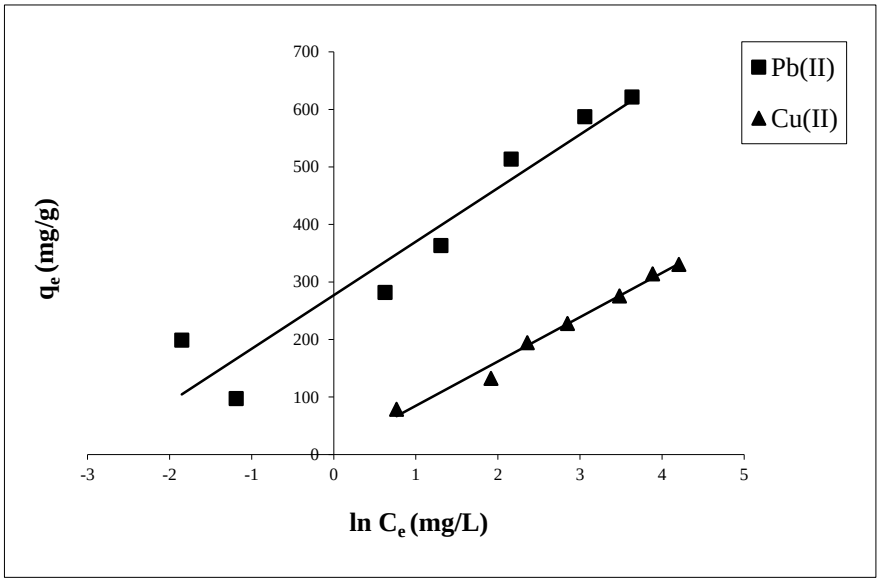


Şekil 3.20. Pb(II) ve Cu(II) biyosorpsiyonu için Langmuir izotermi



Şekil 3.21. Pb(II) ve Cu(II) biyosorpsiyonu için Freundlich izotermi

İzoterm denklemleri kullanılarak elde edilen sonuçlara göre biyosorpsiyon dengesinin Langmuir izotermine, Freundlich ve Temkin'den daha uygun olduğu anlaşılmıştır. Langmuir izoterminin Denklem (1.1) kullanılarak çizilen izoterm eğrisinin korelasyon katsayısı diğer izotermlerinkinden daha büyük ve 1'e daha yakındır. Ayrıca izotermin Langmuir'e uygunluğu toz deniz kabuklarıyla metal iyonları biyosorpsiyonunun tek tabakada yani homojen ve kemisorpsiyon şeklinde olduğunu göstermektedir.



Şekil 3.22. Pb(II) ve Cu(II) biyosorpsiyonu için Temkin izotermi

Metal iyon çözeltilerinin R_L değerleri Denklem (1.2) ile hesaplanmıştır. R_L sonuçları 0 ile 1 arasında, Pb(II) için 0,10 ve Cu(II) için 0,40 olarak bulunmuştur. Buna göre biyosorbent metal iyonlarının biyosorpsiyonu için uygun ve Langmuir biyosorpsiyon izotermi biyosorpsiyon süreci için uygulanabilirdir.

Freundlich izotermi adsorbant yüzeyinin heterojen yüzey enerjisine sahip olduğunun göstergesidir. Freundlich modelinin sonuçları biyosorplanan metal iyonları miktarı ile çözeltideki denge derişimi arasındaki ilişkiyi açıklayamaz (Sari ve diğ., 2008).Temkin sabiti *B* sorpsiyon sıcaklığını gösterir ve *B* değeri fiziksel sorpsiyonu açıklar Temkin modeli, tabakadaki tüm moleküllerin konsantrasyonlarının son derece düşük ve geniş değerleri göz ardı edilerek, adsorpsiyon ısılarının (sıcaklık fonksiyonu) logaritmik yerine doğrusal olarak azaldığını varsayar (Dada ve diğ., 2012).

Tablo 3.1. Pb(II) ve Cu(II) metal iyonlarının biyosorpsiyonu için Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm sabitleri

Metal	Langmuir Sabiti			Freundlich Sabiti			Temkin Sabiti		
	R^2	q_{max} (mg/g)	b_L (L/mg)	R^2	K_F (mg/g)	n_F	R^2	A_T (L/g)	B
Pb(II)	0,997	666,7	333,3	0,830	232,6	3,37	0,918	19,56	26,59
Cu(II)	0,996	384,6	35,2	0,967	61,8	2,36	0,986	1,11	32,16

Tablo 3.1'deki Freundlich sabiti 1/n heterojenite faktörüdür. Yüzey ne kadar heterojense 1/n değeri o kadar sıfıra yakın olur. Ayrıca 1/n değeri biyosorbent/biyosorban sisteminin uygunluğu ve kapasitesi hakkında bilgi verir. Pek çok durumda 1<n<10 arasındaki değerler adsorpsiyonun verimli olduğunu ifade etmektedir (Cebeci ve Güler, 2012). Tablo 3.1'deki verilerden biyosorpsiyonun her iki metal için de korelasyon katsayılarının 0,997 ve 0,996 değerleri Langmuir izotermine uygun olduğunu göstermektedir. Pb(II) için hesaplanan en yüksek biyosorpsiyon kapasitesi 666,7 mg/g iken Cu(II) için bu değer 384,6 mg/g'dır. Bu sonuçlara göre *Anadara inaequivalvis* türü deniz kabuklarının literatürdeki birçok deniz kabuğu ve diğer biyosorbentlere göre yüksek biyosorpsiyon kapasitesine sahip olduğu söylenebilir.

Tablo 3.2. Diğer çalışmalarda kullanılan biyosorbentler ile *Anadara inaequivalvis*'in biyosorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması

Biyosorbentler	Pb(II) (mg/g)	Cu(II) (mg/g)	Kaynaklar
Mercenaria clam (istiridye kabuğu)	500,4	-	Tudor ve diğ., 2006
Portunus songuinnolentus (yengeç kabuğu)	-	243,9	Vijayaraghavan ve diğ., 2006
Chinonecetes opilio (yengeç kabuğu)	198,7	55,9	An ve diğ., 2001
Razor clam shell (istiridye kabuğu)	162	-	Du ve diğ., 2011
Arca shell (deniz kabuğu)	18,33	17,64	Dahiya ve diğ., 2008
Crab shell (yengeç kabuğu)	101,528	-	Kim and Park, 2001
Anadara inaequivalvis	621,1	330,2	Bu çalışma

3.4. Biyosorpsiyon Kinetiği

Biyosorpsiyon reaksiyonunun mekanizmasını anlamak için biyosorpsiyon hızını hesaplamak çok önemlidir. Deniz kabukları ile Pb(II) ve Cu(II) iyonlarının biyosorpsiyon kinetiğini açıklamak için Denklem (1.9) ve Denklem (1.11) kullanılarak iki modelin deneysel verilere uygunluğu kontrol edilmiştir.

Tablo 3.3'deki değerlere göre Pb(II) ve Cu(II) biyosorpsiyonu sözde II. mertebeden kinetik modeli ile açıklanır. Adsorpsiyonun sözde II. mertebeden kinetiğe

uygunluğu, adsorbent ve adsorban konsantrasyonlarının kimyasal adsorpsiyon veya kemisorpsiyon olarak hız belirleyici basamağa dahil olabileceğini gösterir(Guo ve diğ., 2009). Yüksek korelasyon katsayısı ile deneysel olarak hesaplanan dengedeki biyosorpsiyon kapasitelerine yakın değerler elde edilmiştir.

Tablo 3.3. Pb(II) ve Cu(II) biyosorpsiyonuna ait kinetik model sabitleri

Metal iyon derişimleri (mgl^{-1})	Sözde I. mertebe kinetiği			Sözde II. Mertebe kinetiği		
	R^2	k_1 (dk^{-1})	q_e ($mg.g^{-1}$)	R^2	k_2 ($g.mg^{-1}dk^{-1}$)	q_e ($mg.g^{-1}$)
Pb(II) (20,0)	0,211	0,002	16,56	0,999	0,004	588,2
Cu(II)(20,0)	0,087	0,001	109,82	0,999	0,009	312,5

3.5. Biyosorpsiyon Termodinamiği

Biyosorpsiyonun doğasını tanımlamak için termodinamik analiz gereklidir. Metal biyosorpsiyonunda sıcaklığın etkisi denklem Van't Hoff'ın eşitliği kullanılarak çalışılmıştır. Farklı sıcaklıklar elde edilen değerler ile entalpi değişimi ΔH^o, entropi değişimi ΔS^o ve Denklem (1.13) kullanılarak Gibbs serbest enerji değişimi hesaplanmıştır.

Denklem (1.13)'e göre çizilen grafikten elde edilen termodinamik parametreler ile biyosorpsiyon mekanizması anlaşılmıştır. ΔG^o'nin negatif olması biyosorpsiyon sürecinin kendiliğinden gerçekleştiğini ve uygulanabilirliğini göstermektedir (Dursun 2006). ΔH^o değerinin negatif olması biyosorpsiyonun ekzotermik olduğunu ve sıcaklık artışıyla biyosorpsiyonun azalacağını göstermektedir.

Tablo 3.4. *Anadara inaequivalvis* türü deniz kabukları ile biyosorpsiyon için hesaplanan termodinamik parametreler

Sıcaklık (°C)	Pb(II)				Cu(II)			
	ln K_c	$\Delta G°$ kJ/mol	$\Delta S°$ kJ/molK	$\Delta H°$ kJ/mol	ln K_c	$\Delta G°$ kJ/mol	$\Delta S°$ kJ/molK	$\Delta H°$ kJ/mol
25	0,73	-1,82	-0,0129	-5,582	0,10	-0,26	-0,0361	-10,91
30	0,63	-1,60			0,07	-0,18		
40	0,58	-1,50			-0,11	0,30		
50	0,55	-1,47			-0,22	0,56		

Tablo 3.4'te 25°C'de her iki metal için de yüksek Kc değerlerine sahip olduğu görülmektedir. K_c değerleri metal iyonlarının biyosorbente bağlanma afinitesi ile ilgilidir.

Negatif ΔG° değerleri sıcaklık arttıkça artmıştır, bu durum düşük sıcaklıklarda biyosorpsiyonun hızlı ve kendiliğinden gerçekleştiğini açıklamaktadır (Sari ve diğ., 2008). Ayrıca biyosorpsiyonun termodinamik olarak uygunluğunu göstermektedir. Daha negatif ΔG° değerleri adsorpsiyon reaksiyonunun kendiliğinden gerçekleşme eğiliminin daha güçlü olduğunu göstermektedir (Guo ve diğ., 2009). ΔH^o değeri Pb(II) için -5,582 kJ/mol ve Cu(II) için -10,91 kJ/mol'dür, 25-50°C' de ΔH°, ΔS° değerlerininin negatifliği biyosorpsiyonun ekzotermik olduğunu ve sistemin düzensizliğinin azaldığını göstermiştir (Tang ve diğ., 2009). Negatif entropi değerleri biyosorpsiyon süresince çözelti-biyosorbent arayüzeyinde düzensizliğin azaldığını, pozitif entropi değerleri ise katı/çözelti ara yüzeyindeki rastlantısallığın artışını göstermektedir (Cengiz ve diğ., 2012).

3.6. *Anadara inaequivalvis* ile Çeşme Suyunda Pb(II) ve Cu(II) Biyosorpsiyonu

Pb(II) ve Cu(II) metalleri eklenmiş çeşme suyu ile *Anadara inaequivalvis* ile biyosorpsiyon denemeleri yapıldı. Öncelikle dinlenmiş çeşme suyunun Pb(II) ve Cu(II) metal analizi yapıldı ve bu metallere rastlanılmadı. Bu amaçla belirli derişime ulaşabilmek için çeşme suyuna metal iyonları ilave edildi.

Biyosorpsiyon işlemi sonunda Pb(II) için metal uzaklaştırma yüzdesi Denklem (2.2) ile % 96 olarak hesaplandı. Bu değer Cu(II) metali için ise % 60,33 olarak belirlendi.

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Anadara inaequivalvis Karadeniz kıyılarında bol olarak bulunan deniz kabukları türünden biridir ve sulu çözeltilerden Pb(II) ve Cu(II) uzaklaştırılmasında biyosorbent olarak kullanılmıştır. Literatürde deniz kabukları atıkları ile birçok çalışma yapılmıştır ancak *Anadara inaequivalvis* türünün ilk kez bu tez çalışmasında biyosorpsiyon yeteneği denenmiştir.

Türkiye'de Beşikdüzü/Trabzon sahilinde bulunan bu tür deniz kabukları toplanıp temizlendikten sonra toz haline getirilip hiçbir kimyasal işem uygulanmadan biyosorpsiyon prosesinde kullanılmıştır. Bununla birlikte biyosorbentin biyosorpsiyon mekanizmasının tespiti için izoterm, kinetik ve termodinamik veriler çalışılmıştır.

Anadara inaequivalvis ile yapılan biyosorpsiyon çalışmasında;

- Biyosorbentin karakterizasyon aşamasında FT-IR, SEM, XRD, BET analiz sonuçlarıyla yapı açıklanmıştır. Deniz kabuklarının ana yapısının biyojenik kalsiyum karbonattan oluştuğu ve kalsiyum karbonatın aragonit fazında olduğu anlaşılmıştır.

- Biyosorpsiyon çalışmalarında yüzey alanınından daha fazla yararlanmak için kabuklar öğütülmüş, 250 μm boyutu ile en yüksek biyosorpsiyon kapasitesine ulaşılmıştır.

- Pb(II) ve Cu(II) metallerinin biyosorpsiyonunda pH değişiminin etkisi çalışılmış, neticede Pb(II) için pH 5, Cu(II) için pH 5,5'ta en iyi metal giderimi sağlanmıştır.

- Biyosorbent ile metalin etkileşim süresi biyosorpsiyon dengeye varıncaya kadar devam eder. Çok kısa sürede biyosorpsiyonun tamamlandığı ve yüzeyinin doygun hale geldiği anlaşılmıştır.

- Başlangıç metal derişimlerinde de çok küçük derişimlerde bile metal uzaklaştırma yüzdeleri Pb(II) için % 99,27; Cu(II) için ise % 62,3 elde edilmiştir.

- Biyosorbent miktarı olarak mg cinsinden çalışılmış, her iki metal için de 2,5 mg biyosorbent ile maksimum değerler elde edilmiştir.

- Biyosorpsiyonun izoterm çalışmalarında en çok kullanılan Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermlerine uygunluğu araştırılmıştır. Biyosorpsiyon Langmuir izotermi ile açıklanmıştır. Maksimum biyosorpsiyon kapasitesi Pb(II) için 621,1 mg/g iken Cu (II) için 330,1 olarak hesaplanmıştır. Literatürde yapılan diğer biyosorbentler ile *Anadara inaequivalvis* türü deniz kabukları karşılaştırıldığında yüksek biyosorpsiyon kapasitesine sahip olduğu görülmektedir.

- Kinetik çalışmalar ile biyosorpsiyonun sözde II. mertebeden kinetiğe uygun olduğu, termodinamik çalışmalar ile de biyosorpsiyonun ekzotermik ve kendiğilinden gerçekleştiği anlaşılmıştır.

Anadara inaequivalvis'in sahip olduğu biyosorpsiyon kapasitesi ile çok kısa sürede yüksek verimle sulu çözeltilerden ağır metal giderimi için kullanılabilir olduğu sonucuna varılmıştır. Özellikle biyosorpsiyonla ilgili yapılan önceki çalışmalarda biyosorbentlerin biyosorpsiyon kapasitelerini arttırmak için kimyasal olarak modifiye edilmesi hem fazladan maliyete hem de ikinci bir kirliliğin ortaya çıkmasına neden olmaktadır. Doğada bol olarak bulunan *Anadara inaequivalvis* deniz kabukları hiçbir kimyasal işleme gerek duyulmadan, basit bir prosesle. ucuz ve çevreye duyarlı bir biyosorbent olarak kullanılabilirliği görülmüştür.

Bu çalışma ile *Anadara inaequivalvis* türü deniz kabuklarının diğer ağır metallerin sulu çözeltilerden ya da doğal örneklerden giderimi için kullanılabileceği öngörülmüştür.

KAYNAKLAR

Abdel-Halim S. H., Shehata A. M. A., EI-Shahat M. F., Removal of lead ions from industrial waste water by different types of natural materials, *Water Research*, 2003, **37**, 1678–1683.

Ahmad A., Rafatullah M., Sulaiman O., Ibrahim M. H., Chii Y. Y., Siddique B. M., Removal of Cu(II) and Pb(II) ions from aqueous solutions by adsorption on sawdust of meranti wood, *Desalination*, 2009, **247**, 636–646.

Akinbiyi A., Removal of lead from aqueous solutions by adsorption using peat moss, Master's Thesis, Regina University, Saskatchewan- Canada, 2000.

Aksu Z., Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic of the batch biosorption of nickel(II) ions onto Chlorella vulgaris, *Process Biochemistry*, 2002, **38**, 1437-1444.

Arslan A., Taylan S., Yüksel O., Endüstriyel atıksulardan ağır metallerin zirai atıklarla adsorpsiyonu, *7. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi: Yaşam Çevre Teknolojisi*, İzmir, Türkiye, 24-27 Ekim 2007.

Barakat M. A., New trends in removing heavy metals from industrial wastewater, *Arabian Journal of Chemistry*, DOI: 10.1016/j.arabjc.2010.07.019.

Başıbüyük M., Forster C. F., An examination of adsorption characteristics of a basic dye (maxilon red bl-n) and live activated sludge system, *Process Biochemistry*, 2003, **38**, 1311-1316.

Bernard E., Jimoh A. and Odigure J. O., Heavy metals removal from industrial wastewater by activated carbon prepared from coconut shell, *Research Journal of Chemical Sciences*, 2013, **3**, 3-9.

Bilgin A., Balkaya N., Atıksudan kurşun adsorpsiyonunda koyun yünü kullanımı, *Ekoloji Çevre Dergisi*, 2003, **47**, 1-4.

Bulut Y., Çeşitli bitkisel atıklar üzerinde ağır metal adsorpsiyon kinetiği ve dengesinin incelenmesi, Doktora Tezi, Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır, 2003, 139029.

Cengiz S., Tanrikulu F., Aksu S., An alternative source of adsorbent for the removal of dyes from textile waters: Posidonia oceanica, *Chemical Engineering Journal*, 2012, **32-40**, 189-190.

Chen Y., Zhang D., Adsorption kinetics, isotherm and thermodynamics studies of flavones from Vaccinium Bracteatum Thunb leaves on NKA-2 resin, *Chemical Engineering Journal*, 2014, **254**, 579–585.

Cheng Z., Liu X., Han M., Ma W., Adsorption kinetic character of copper ions onto a modified chitosan transparent thin membrane from aqueous solution, *J. Hazard. Materials*, 2010, **182**, 408–415.

Chubar N., Carvalho J. R., Correia M. J. N., Heavy metals biosorption on cork biomass: effect of the pre-treatment, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, DOI: 10.1016/j.colsurfa.2004.01.039.

Dada A. O., Olalekan A. P., Olatunya A. M., Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of Zn(II) unto phosphoric acid modified rice husk, *J. Appl. Chem*, 2012, **3**, 38-45.

Dakiky M., Khamis M., Manassra A., Merleb M., Selective adsorption of chromium (VI) in industrial wastewater using low-cost abundantly available adsorbents, *Advances in Environmental Res*., 2002, **6**, 533-540.

Du Y., Lian F., Zhu L., Biosorption of divalent Pb, Cd and Zn on aragonite and calcite mollusk shells, *Environmental Pollution*, 2011, **159**, 1763-1768.

Dursun A. Y., A comparative study on determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of biosorption of copper(II) and lead(II) ions onto pretreated Aspergillus niger, *Biochem. Eng. Journal*, 2006, **28**, 187-195.

Egemen Ö., Sunlu U., Kaymakçi A., Heavy metal concentrations in some molluscs and in surficial sediments from İzmir bay, *XXXV. Congress CIESM*, Dubrovnik, Croatia, 1-5 June, 1998.

Ekmekyapar F., Aslan A., Bayhan YK., Çakıcı A., Biosorption of Pb(II) by non living lichen biomass of Cladonia rangiformis Hoffm, *Int J Environ Res*, 2010, **6**, 417-24.

Fainstein C., Glycymeris longior shells, an alternative g radiation reference detector, *Brazilian Journal of Physics*, 2006, **36**, 90-92.

Filiz E., Doğal kaynaklardan elde edilen adsorbanlarla sulardan ağır metal giderimi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2007, 223357.

Garcia-Sanchez A., Alvarez-Ayuso E., Sorption of Zn, Cd and Cr on calcite, Application to purification of industrial wastewaters, *Minerals Engineering*, 2002, **15**, 539-547.

Gergely G., Weber F., Lukacs I., Illes L., Attila L., Zsolt E. Horvath., Mihaly J., Balazsi C., Nano-hydroxyapatite preparation from biogenic raw materials, *Central European Journal of Chemistry*, 2010, **8**, 375-381.

Guo S., Li W., Zhang L., Peng J., Xia H., Zhang S., Kinetics and equilibrium adsorption study of lead(II) onto the low cost adsorbent- Eupatorium adenophorum spreng, *Process Safety and Environmental Protection*, 2009, **87**, 343-351.

Gupta V. K., Rastogi A., Biosorption of lead from aqueous solutions by green algae Spirogyra species: kinetics and equilibrium studies. *J. Hazard. Mater*, 2008, **152**, 407–414.

Hamutoğlu R., Dinçsoy A. B., Cansaran-Duman D., Aras S., Biyosorpsiyon, adsorpsiyon ve fitoremediasyon yöntemleri ve uygulamaları, *Türk Hijyen ve Deneysel Biyoloji Dergisi*, 2012, **69**, 235-253.

Han R., Equilibrium biosorption isotherm for lead ion on chaff, *Journal of Hazardous Materials*, 2005, **125**, 266–271.

Hossain M. A., Ngo H. H., Guo W. S., Setiadi T., Adsorption and desorption of copper (II) ions onto garden grass, *Bioresource Technology*, 2012, **121**, 386-395.

Kahvecioglu Ö., Kartal G., Güven A., Timur S., Metallerin çevresel etkileri-I, *TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası Metalurji Dergisi*, 2003, **136**, 47-53.

Kamari A., Wangah W. S., Isotherm, kinetic and thermodynamic studies of lead and copper uptake by H_2SO_4 modified chitosan, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, DOI: 10.1016/j.colsurfb.2009.05.024.

Kamba A. S., Ismail M., Ibrahim T. A. T., Zakaria Z. A. B., Synthesis and characterisation of calcium carbonate aragonite nanocrystals from cockle shell powder (Anadara granosa), *Journal of Nanomaterials*, DOI: 10.1155/2013/398357.

Kartal G., Kahvecioğlu Ö., Güven A., Timur S., Metallerin Çevresel Etkileri-II, *TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası Metalurji Dergisi*, 2004, **137**, 46-51.

Kılıç M., Kurşun(II) ve Cıva(II) iyonlarının biyokütle üzerine adsorpsiyonunun incelenmesi, Doktora Tezi, Süleymen Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta, 2004, 184378.

Kim D. S., Park B. Y., Effects on the removal of Pb(II) from aqueous solution by crab shell, *Journal Of Chemical Technology And Biotechnology*, 2001, **76**, 1179-1184.

Kovacevic Z. F., Sipos L., Briski F., Biosorption of chromium, copper, nickel and zinc ions onto fungal pellets of Aspergillus niger 405 from aqueous solutions, *Foodtech. Biotech*., 2000, **38**, 211–216.

Köhler S. J., Cubillas P., Rodriguez-Blanco J. D., Bauer C., Prieto M., Removal of cadmium from wastewaters by aragonite shells and the influence of other divalent cations, *Environmental Science & Technology*, 2007, **41**, 112-118.

Krowiak A. W., Szafran R. G., Modelski S., Biosorption of heavy metals from aqueous solutions onto peanut shells as a low-cost biosorbent, *Desalination*, 2011, **265**, 126-134.

Kurnıawan T. A., Chan G. Y. S., Lo W-H., Babel S., Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals, *Chemical Engineering Journal*, DOI: 10.1016/j.cej.2006.01.015.

Li K., Zheng Z., Li Y., Characterization and lead adsorption properties of activated carbons prepared from cotton stalk by one-step H_3PO_4 activation, *Journal of Hazardous Materials*, 2010, **181**, 440–447.

Li Q., Diao M., Xiao H., Gao K.,. Synthesis of superabsorbent and sea shell powder composite and its adsorption kinetics and isotherms to Pb(II) in water. *Journal of Materials and Applications*, 2013, **2**, 45-56.

Liang Y., Zhao Z. H., Li Q. M., Cui F. L., Liu G. G., Study on proconcentration of trace copper using microcrystalline triphenyl-methane loaded with Malachite Gren, *Chinese Journal Of Chemistry*, DOI: 10.1002/cjoc.200790097.

Liua Y., Suna C., Xua J., Li Y., The use of raw and acid-pretreated bivalve mollusk shells to remove metals from aqueous solutions, *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **168**, 156–162.

Martín-Lara M. A., Rodríguez I. L., Blázquez G., Calero M., Factorial experimental design for optimizating the removal conditions of lead ions from aqueous solutions by three wastes of the olive-oil production, *Desalination*, 2011, **278**, 132-140.

Mesci B., Turan N. G., Ağır metal gideriminde kullanılan doğal maddelerin incelenmesi, *11. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi*, Eskişehir, Türkiye, 2-5 Eylül 2014.

Miller F. A., Wilkins C. H., Infrared spectra and characteristic frequencies of inorganic ions their use in qualitative analysis, *Anal. Chem*, 1952, **24**, 1253-1294.

Okumuş E., Küçük Çekmece gölü ağır metal sedimentinde ağır metal adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2007, 201313

Özer A., Ekiz İ., Özer D., Kutsal T., Çağlar A., The adsorbtion of lead(II) ions to R. Arrhizus in a batch reactor, *Ekoloji ve Çevre Dergisi*, 1996, **21**, 27-31.

Özkan E., Çeşitli biyosorbentlerle sulu çözeltilerinden ağır metal (Cr^{+6}) ve boyar madde (metilen mavisi) gideriminin incelenmesi, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum, 2011, 284308.

Özmetin E., İllitin elektro kinetik özellikleri ve sulu çözeltilerinden metilen mavisi giderimi, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum, 2007, 199525.

Pehlivan E., Arslan G., Removal of metal ions using lignite in aqueous solution-Low cost biosorbents, *Fuel Processing Technology*, 2007, **88**, 99-106.

Jalali R., Ghafourian H., Asef Y., Davarpanah S. J., Sepehr S., Removal and recovery of lead using nonliving biomass of marine algae, *Journal Of. Hazardous Material*, 2002, **92**, 253–262.

Raji C., Anirudhan T. S., Kinetics of Pb(II) adsorption by polyacrylamide grafted sawdust, *Indian J.Chem.Technol*, 1997, **4**, 157-162.

Ronda A., Effect of lead in biosorption of copper by almond shell, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2013, **44**, 466–473.

Sari A., Mendil D., Tüzen M., Soylak M., Biosorption of Cd(II) and Cr(III) from aqueous solution by moss (Hylocomium splendens) biomass: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, *Chemical Engineering Journal*, 2008, **144**, 1–9.

Seydioğlu G., Bitkisel atıkların granül aktif karbon üretiminde değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2009, 256352.

Skoog D. A., West D. M., Holler F. J., Couch S. R., *Analitik Kimya Temel İlkeler*, 8. Baskı, Özkan Matbaacılık, Ankara, 2004.

Sternberg S. P. K., Dorn R. W., Cadmium removal using Cladophora in batch, semi-batch and flow reactors, *Bioresource Technology*, DOI: 200210.1016/S0960-8524(01)00131-6

Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, Resmi Gazete Sayısı: 25687, Resmi Gazete Tarihi: 31.12.2004.

Swiatek M. Z., Krzywonos M., Potentials of biosorption and bioaccumulation processes of for heavy metal removal, *Polish Journal of Environmental Studies*, 2014, **23**, 551-561.

Şamdan C. A., Kabak çekirdeği kabuğundan kimyasal aktivasyonla aktif karbon üretimi, boya ve ağır metal gideriminde değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2013, 348594.

Tang X., Li Z., Chen Y., Adsorption behavior of Zn(II) on calcinated Chinese loess, *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **161**, 824-834.

Tchobanoglous G., Burton F., *Wastewater Engineering Treatment-Disposal* - Reuse, 3rd ed., McGraw-Hill Inc, New York, USA, 1991.

Temkin M., Pyzhev V., Kinetics of ammonia synthesison promoted iron catalysts, *Acta Physiochim*, 1940, **12**, 327-356.

Tsai W. T., Yang J. M., Lai C. W., Cheng Y. H., Lin C. C., Yeh C. W., Characterization and adsorption properties of eggshells and eggshell membrane, *Bioresource Technology*, 2006, **97**, 488-493.

Tudor H. A. E., Gryte C. C., Haris C. C., Seashells: Detoxifying agents for metal-contominated waters, *Water Air Soil Pollut*., 2006, **173**, 209-242.

Tunalı S., Equilibrium and kinetics of biosorption of lead(II) from aqueous solutions by Cephalosporium aphidicola, *Separation and Purification Technology*, 2006, **47**, 105-112.

Ucun H., Bayhana Y. K., Kaya Y., Cakici A., Algur O. F., Biosorption of lead (II) from aqueous solution by cone biomass of Pinus sylvestris, *Desalination*, 2003, **154**, 233-238.

URL-1: http://www.kimyamuhendisi.com/index.php/dokumanlar/cevre-ve-at-k-sistemleri/60-hava-kirliligi, (Ziyaret tarihi: 23 Aralık 2014).

URL-2: http://tr.wikipedia.org/wiki/Kur%C5%9Fun, (Ziyaret tarihi: 3 Ekim 2014).

URL-3: https://tr.wikipedia.org/wiki/Bak%C4%B1r, (Ziyaret tarihi: 4 Ekim 2014).

URL-4:http://cevre.club.fatih.edu.tr/webyeni/konfreweb/2008_pdf/sayfa328.pdf, (Ziyaret tarihi: 5 Kasım 2014).

Uzunoğlu D., Gürel N., Özkaya N., Özer A., The single batch biosorption of copper(II) ions on Sargassum acinarum, *Desalin. Water Treat*, 2014, **52**, 1514–1523.

Vieira R. H. S. F., Volesky B., Biosorption: a solution to pollution, *International Microbiology*, 2000, **3**, 17–24.

Vijayaraghavan K., Palanivelu K., Velan M., Biosorption of Cu(II) and Co(II) from aqueous solutions by crab shell particles, *Bioresource Technology*, 2006, **97**, 1411-1419.

Volesky B., *Sorption and Biosorption*, BV Sorbex, Montreal, Kanada, 2003.

Volesky B., Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century, *Hydrometallurgy*, DOI: 10.1016/S0304-386X(00)00160-2.

Wang J., Chen C., Biosorbents for heavy metals removal and their future, *Biotechnology Advances*, 2009, **27**, 195–226.

World Health Organization, Lead in Drinking-water background document for development of WHO guidelines for drinking-water quality, 2011.

Wua Q., Chen J., Clark M., Yua Y., Adsorption of copper to different biogenic oyster shell structures, *Applied Surface Science*, 2014, **311**, 264–272.

Yalçın H., Gürü M., *Su Teknolojileri*, 1. Baskı, Palme Yayıncılık, Ankara, 2010.

Yavuz O., Guzel R., Aydin F., Tegin I., Ziyadanogullari R., Removal of cadmium and lead from aqueous solution by calcite, *Polish J. Environ. Stud.*, 2007, **16**, 467-471.

Yıldız K., Sipahioğlu Ş., Yılmaz M., *Çevre Bilimi ve Eğitimi*, 2.nci baskı Gündüz Eğitim ve Yayıncılık, Ankara, 2008.

Yu L. J., Shukla S. S., Dorris K. L., Shukla A., Margrave J. L., Adsorption of chromium from aqueous solutions by maple sawdust, *Journal Of Hazardous Materials*, 2003, **100**, 53-63.

KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

Boz Y., Bozbaş Karayünlü S., Dye Removal Studies on *Anadara inaequivalvis* Type Shells with Full Factorial Design, *International Environmental Science Symposium of Van 2014*, Van, Turkey, 4-7 June 2014.

Boz Y., Bozbaş Karayünlü S., *Anadara inaequivalvis* Türü Deniz Kabuklarının Sulu Çözeltilerden Pb (II) Giderimi için Biyosorpsiyon Kapasitesinin Ve Kinetik Verilerinin Hesaplanması, *7 .Ulusal Analitik Kimya Kongresi*, Kahramanmaraş, Türkiye, 1-5 Eylül 2014.

Bozbaş Karayünlü S., **Boz Y**., Sulu Çözeltilerden *Anadara inaequivalvis* Türü Deniz Kabukları ile Kurşun Metalinin Uzaklaştırılması, *7 .Ulusal Analitik Kimya Kongresi*, Kahramanmaraş, Türkiye, 1-5 Eylül 2014.

ÖZGEÇMİŞ

1990 yılında Zonguldak'ta doğdu. İlk ve ortaöğrenimini Zonguldak'ta tamamladı. 2008 yılında Kocaeli Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde lisans öğrenimine basladı. 2012 yılında mezun oldu ve Analitik Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans eğitimine başladı.