
	SAKARYA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ <i>SAKARYA UNIVERSITY JOURNAL OF SCIENCE</i>		 SAKARYA UNIVERSITY
	e-ISSN: 2147-835X		
	Dergi sayfası: http://dergipark.gov.tr/saufenbilder		
	<u>Geliş/Received</u> 07-07-2017		
	<u>Kabul/Accepted</u> 10-10-2017	<u>Doi</u> 10.16984/saufenbilder.327245	

Atık sulardan metallerin gideriminde fındık kabuğunun adsorbent olarak kullanılması: Adsorpsiyon mekanizması ve kinetik modelleme

Özlem Tunç Dede*¹

ÖZ

Bu çalışmada, atık sulardan Al, Fe, Pb, Cr, Cu, As ve Cd metallerinin aynı anda gideriminde tarımsal bir atık olan fındık kabuğu adsorbent olarak kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar adsorpsiyonun ortam pH'ı ve sıcaklığından önemli ölçüde etkilendiğini göstermiştir. Optimum pH 5.0 ve optimum sıcaklık 22°C olarak bulunmuştur. Başlangıç metal derişiminin etkisi 0.5-20 mg L⁻¹ aralığında değişen derişimlerde, adsorbent miktarının etkisi ise 1-20 g L⁻¹ aralığında incelenmiştir. Başlangıç metal derişimi 10 mg L⁻¹'e kadar arttıkça giderim değerleri kadmiyum genel olarak artış eğilimi göstermiştir. Adsorbent miktarının ise 10 g L⁻¹'e kadar artması ile giderimin arttığı, daha ileri bir artışın sonuçları önemli ölçüde etkilemediği görülmüştür. Adsorpsiyon mekanizmasının incelenmesi ve hız kısıtlayıcı basamağın belirlenmesi amacıyla, deneysel verilere basit kütle aktarımı ve kinetik modeller uygulanmıştır. Her bir kirletici metalin adsorpsiyonunda hem dış kütle aktarımının hem de iç difüzyonun önemli bir rol oynadığı bulunmuştur. Adsorpsiyon kinetiğinin ise ikinci derece kinetik modele uyum sağladığı gözlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Su kirliliği, metal, tarımsal atık, adsorbent, giderim.

The use of hazelnut shell as an adsorbent for the removal of metals from waste waters: Adsorption mechanism and kinetic modelling

ABSTRACT

In this study, an agricultural waste - hazel nut shell – were used as a sorbent for the simultaneous removal of Al, Fe, Pb, Cr, Cu, As ve Cd pollutants from waste waters. The obtained results indicated that adsorption significantly depends on medium pH and temperature. The optimum pH and optimum temperature were found as 5.0 and 22°C, respectively. The effect of initial metal concentration was investigated between 0.5-20 mg L⁻¹ and adsorbent amount is between 1-20 g L⁻¹. The removal amounts were increased by increasing initial metal concentration upto 10 mg L⁻¹ except cadmium. The increasing of adsorbent amounts up to 10 g L⁻¹'e increased the removal, but further increasing did not effect the results significantly. Simple mass transfer and kinetic models were applied to the data obtained during adsorption experiment in order to examine the adsorption mechanism and determine the rate controlling step. It was found that both external mass transfer and intraparticle diffusion played an important role in the adsorption mechanism of each metal pollutant and adsorption kinetics followed the pseudo second order type kinetic model.

Keywords: Water pollution, metal, agricultural waste, adsorbent, removal.

¹ Environmental Engineering Department, Giresun University, 28200, Giresun /Turkey, ozlem@tuncdede.com

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Su, dünyada tüm canlıların yaşamını sürdürebilmesi için gerekli olan ve korunması gereken en önemli doğal kaynaklardan biridir. Günümüzde, nüfusun artması ve teknolojinin gelişmesiyle birlikte evsel atıklar, sanayi atıkları, tarımda kullanılan kimyasal gübreler, zirai mücadele ilaçları vb. gibi birçok etmen su kirliliğini de beraberinde getirmektedir. Maden, metalürji, tekstil ve kimya gibi endüstrilerin hızla gelişmesi sonucu ise özellikle ağır metal içeren atık sular en önemli çevre sorunlarından biri haline gelmiştir. Ağır metaller, doğada uzun süre kalabilmekte ve insan ve sucul ortamlardaki canlılar üzerinde toksik etkilere ve ölümlere neden olabilmektedirler. Bu nedenle sulardan ağır metallerin giderilmesi son derece önemlidir [1]-[12].

Literatürde yapılan çalışmalar, demir (Fe), bakır (Cu), krom (Cr), kadmiyum (Cd), kurşun (Pb), çinko (Zn), civa (Hg), kobalt (Co), mangan (Mn), nikel (Ni), berilyum (Be), arsenik (As) ve selenyum (Se) elementlerinin sularda en yaygın bulunan metal elementler olduğunu göstermektedir [4], [7], [13], [14]. Belirtilen elementler arasında arsenik metalloid, selenyum ise metal olmayan element sınıfına girmektedir. Ancak, bu makale kapsamında genel olarak elementlerin ifade edilmesinde metal terimi kullanılmıştır. Bu elementlerden bazıları (Fe, Cu, Cr, Zn, Se, Mn, Ni), küçük derişimlerde, biyolojik süreçlerin ve fizyolojik fonksiyonların devamlılığı için gerekli elementlerdir. Ancak, bu elementler doğada birikebilir ve çok küçük derişimlerde bile sağlık problemlerine neden olabilir [2], [4], [7], [9], [14]-[19]. Metallerin atık sulardan giderilmesi için adsorpsiyon/biyosorpsiyon, biyoremediasyon kolagülasyon/flokülasyon, oksidasyon/çöktürme, membrane teknolojisi, elektrokimyasal işlemler, iyon değiştirme, fotokatalizleme vb. gibi farklı bir çok yöntem kullanılmaktadır [20]-[24]. Bu yöntemlerden adsorpsiyon, hem ucuz olması hem de uygulaması kolay ve yüksek verimli olmasından dolayı en çok tercih edilen yöntemler arasındadır [4], [6]-[7], [12], [16]-[18], [25]. Aktif karbon oldukça gözenekli bir yapıya sahiptir ve adsorpsiyon yönteminde sık kullanılan bir adsorbenttir. Ancak pahalı olması, araştırmacıları alternatif, ucuz ve doğal sorbent bulmaya yönlendirmiştir. Lignin-selüloz yapı içeren fıstık kabuğu, fındık kabuğu, ceviz kabuğu, pirinç kabuğu, pamuk sapı, mısır sapı vb. gibi bir çok

tarımsal atık, sulardan kirletici gideriminde kullanılabilecek doğal biyosorbentlerdir [11], [14]-[15], [18].

Bu makale kapsamında; Al, Fe, Pb, Cr, Cu, As ve Cd elementlerini içeren sulu ortamdaki metallerin tarımsal bir atık olan fındık kabuğu (FK) kullanılarak gideriminde adsorpsiyon mekanizması incelenmiş ve adsorpsiyonun kinetik ve termodinamik açıdan modellenmesi yapılmıştır.

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR (EXPERIMENTAL STUDIES)

2.1. Deney Sisteminin Matematiksel Tanımlanması (Mathematical Description of Experimental System)

Fındık kabuğunun birim kütlesi başına herhangi bir anda adsorplanan metal derişimi Eş. 1 kullanılarak hesaplanabilir:

$$q = \frac{C_0 - C_{kalan}}{X_0} = \frac{C_{ad}}{X_0} \quad (1)$$

C_{kalan} : Herhangi bir anda, adsorplanmadan kalan metal derişimi (mg/L)

C_0 : Başlangıç metal derişimi (mg L⁻¹)

X_0 : Fındık kabuğunun çözültideki derişimi (g/L)

C_{ad} : Herhangi bir anda, adsorplanan metal derişimi (mg/L)'dir.

Denge durumunda, C_{kalan} C_{den} 'e, q ise q_{den} 'e eşittir ve Eş. 2 ile gösterilebilir.

$$q_{den} = \frac{C_0 - C_{den}}{X_0} \quad (2)$$

Giderilen metal miktarının yüzde olarak değeri ise, Eş. 3 kullanılarak hesaplanabilir:

$$\%R = \frac{C_0 - C_{kalan}}{C_0} * 100 \quad (3)$$

$\%R$: yüzde olarak metal giderim verimidir.

Adsorpsiyon hızı, birim adsorbent kütlesi tarafından adsorplanan metal miktarına (q) karşı zaman grafiğinden, $t=0$ anında çizilen teğetin eğimi olarak tanımlanmıştır (Eş. 4).

$$r_{ad} = \frac{\Delta q}{\Delta t} \quad (4)$$

Burada,

r_{ad} : Adsorpsiyon hızı (mg/g.dk)

t : Zaman (dk)'dır.

2.2. Adsorpsiyon Kinetiğinin Modellenmesi (Modelling of Adsorption Kinetics)

Adsorpsiyon zamana bağlı bir süreçtir. Atık suların metallerin gideriminde, adsorpsiyon hızının bilinmesi hem tasarım ve hem de adsorbentin kullanılabilirliğinin araştırılması açısından önemlidir. Yığın sıvı ortamından sıvı filme ya da adsorbenti çevreleyen sınır tabakaya doğru metal iyonu hareketi ihmal edildiğinde, adsorpsiyon işleminde yer alacak basamaklar şunlardır:

- İyonların film tabakasından adsorbentin dış yüzeyine taşınımı (dış difüzyon)
- İyonların adsorbent yüzeyinden iç kısımdaki aktif merkezlere taşınımı (iç difüzyon)
- Adsorbent yüzeyindeki aktif merkezler tarafından iyonların tutulması. Bu son basamak denge reaksiyonu olarak düşünülür, hızlı olduğu kabul edilir ve ihmal edilir.

Toplam adsorpsiyon hızı en yavaş basamak tarafından kontrol edilir. Bunun yanı sıra, iki basamağın da adsorpsiyon hızını kontrol ettiği zamanlar olabilir.

Fındık kabuğu adsorbentinin adsorpsiyon kinetiğini incelemek için basitleştirilmiş üç farklı kinetik model uygulanmıştır.

- Pseudo-birinci derece kinetik
- Pseudo-ikinci derece kinetik
- Doygunluk tipi kinetik

Bu üç model de temel olarak tüm adsorpsiyon basamaklarını (dış difüzyon, iç difüzyon) içerdiğinden pseudo-modeller olarak ifade edilir.

2.2.1. Dış Difüzyon (External Diffusion)

Birinci durumda film difüzyon önemli bir hız kısıtlayıcı basamaktır. Adsorplanacak metal derişiminin zamanla değişimi ile dış kütle aktarım katsayısı, k_L , arasındaki ilişki Eş. 5.'te gösterilmiştir:

$$\frac{dC_{kalan}}{dt} = -k_L A (C_{kalan} - C_S) \quad (5)$$

Burada,

k_L : Dış kütle aktarım katsayısı (cm/dak)

C_S : Fındık kabuğu yüzeyinde adsorplanan metal derişimi (mg/L),

A : Kütle aktarımı için özgül yüzey alanı (cm^2/cm^3)'dır.

Adsorpsiyon işleminin başlangıç aşamasında genellikle iç direncin ihmal edildiği ve taşınımın daha çok film difüzyon mekanizmasıyla olduğu kabul edilir. Partikül içi difüzyonun ihmal edildiği $t = 0$ anında C_S ihmal edilebilir ve $C_{kalan} = C_0$ alınabilir. Bu durumda dış taraf kütle aktarımı adsorplanan bileşenin başlangıç adsorpsiyon hızı ile karakterize edilir. Yukarıda yapılan varsayımlardan sonra Eş. 5, Eş. 6'ya dönüşür.

$$\left[\frac{d(C_{kalan}/C_0)}{dt} \right]_{t \rightarrow 0} = -k_L A \quad (6)$$

k_L genel olarak partikül boyutu, hidrodinamik koşullar ve sistem fiziksel özelliklerinin bir fonksiyonudur.

Özgül yüzey alanını belirlemek pek mümkün olmadığından, partikül dış yüzey alanı, düşük poroziteden dolayı yaklaşık özgül yüzey alanı olarak alınabilir. Partiküllerin küresel olduğu kabulüyle, özgül yüzey alanı Eş. 7'den bulunabilir.

$$A = \frac{6X_0}{d_p \rho} \quad (7)$$

Burada,

d_p : Partikül çapı (cm),

ρ : Partikül yoğunluğu (g/L) olarak tanımlanır.

C_{kalan}/C_0 'a karşı t grafiğine $t=0$ anında çizilen teğetlerin eğiminden başlangıç adsorpsiyon hızları ve bu değerlerden yararlanarak da kütle aktarım katsayıları bulunur. C_0 ile kütle aktarım katsayıları arasındaki ilişki doğrusal ise adsorpsiyonun tamamını dış taraf kütle aktarımı kontrol eder [26]-[27].

2.2.2. İç Difüzyon (Intraparticle Diffusion)

Weber-Morris [31] tarafından geliştirilen modele göre iç difüzyon hızı $t^{0.5}$ 'in bir fonksiyonudur ve Eş. 8 ile tanımlanır:

$$q = f \left(\frac{D_t}{r_p} \right)^{0.5} = K t^{0.5} \quad (8)$$

Burada,

D : Partikül içi etkin difüzyon katsayısı (cm^2/dak)

r_p : Partikül yarıçapı (cm)

K : İç difüzyon sabiti ($mg/g.dak^{0.5}$) olarak tanımlanır.

Bu modele göre, q 'nın $t^{0.5}$ ile değişimi doğrusal ise adsorpsiyon sürecinde iç difüzyon söz konusudur. Aksi durumda, iç difüzyon ile birlikte diğer mekanizmalar da kontrol basamağında yer alır. Eğer birden fazla lineer bölge mevcutsa; birinci bölge dış taraf kütle aktarım direncine işaret eder. İkinci bölge partikül içi difüzyonun hız kısıtlayan basamak olduğunu gösterir ve bu doğrunun eğimi iç difüzyon hız sabitinin hesaplanmasında kullanılabilir (Eş. 8). III. bölge ise adsorpsiyonun tamamının partikül içi difüzyon tarafından kontrol edilmediğini, başka mekanizmaların da adsorpsiyon hızının kontrolünde etkin olduğunu göstermektedir.

2.2.3. Pseudo-birinci-derece Kinetik Modeli (Pseudo-first-order Kinetic Model)

Adsorbent kapasitesini temel alan bu model Eş. 9'da verilmiştir:

$$\frac{dq}{dt} = k_{1,ad} (q_{den} - q) \quad (9)$$

Burada, $k_{1,ad}$ birinci derece adsorpsiyon hız sabiti (1/dak)dir. $t=0$ 'da $q=0$ ve $t=t$ 'de $q=q$ sınır koşulları uygulanarak Eş. 9.'un integrali alındığında Eş. 10. elde edilir.

$$\log(q_{den} - q) = \log q_{den} - \frac{k_{1,ad}}{2.303} t \quad (10)$$

Bu kinetik modelin uygulanabilirliği; $\log(q_{den} - q)$ 'ya karşı t grafiğinin bir doğru vermesiyle mümkündür. q_{den} ve $k_{1,ad}$ değerleri doğrunun eğimi ve y eksenini kesim noktasından hesaplanabilir. Ancak bu model, pek çok durumda toplam adsorpsiyon süresi için geçerli değildir, genellikle adsorpsiyon prosesinin ilk 20-30 dakikası için uygulanabilir. Ayrıca, doğru deneysel q_{den} değerlerinin tayini $t=\infty$ 'da mümkün olacağından birinci derece kinetik model birçok durumda iyi bir uyum göstermez [28].

2.2.4. Pseudo-ikinci-derece Kinetik Modeli (Pseudo-second-order Kinetic Model)

İkinci derece kinetik model de, adsorbent kapasitesini temel alan bir modeldir ve adsorpsiyon işleminin kimyasal adsorpsiyon mekanizmasını içerdiği kabul edilir. Diğer modelin aksine bu model, tüm adsorpsiyon süresince olan davranışı tahmin eder. İkinci derece model Eş. 11 ile gösterilir:

$$\frac{dq}{dt} = k_{2,ad} (q_{den} - q)^2 \quad (11)$$

Burada $k_{2,ad}$ ikinci derece adsorpsiyon sabitidir (g/mg.dak). $t=0$ 'da $q=0$ ve $t=t$ 'de $q=q$ sınır koşulları uygulanarak Eş. 11. integre edildiğinde Eş. 12. bulunur:

$$\frac{1}{q_{den} - q} = \frac{1}{q_{den}} + k_{2,ad} t \quad (12)$$

Eş. 12 yeniden düzenlenirse Eş. 13'te verilen doğrusallaştırılmış şekil elde edilir.

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_{2,ad} q_{den}^2} + \frac{1}{q_{den}} t \quad (13)$$

t/q 'ya karşı t doğrusunun eğiminden ve y eksenini kesim noktasından q_{den} ve $k_{2,ad}$ değerleri hesaplanabilir [28].

2.2.5. Doygunluk Tipi Kinetik Model (Saturation Type Kinetic Model)

Başlangıç adsorpsiyon hızı ve adsorplanan bileşenin başlangıç derişimi arasındaki bağlantıdan türetilmiş doyumluk tipi kinetik model de adsorpsiyonu tanımlamak için kullanılabilir. Başlangıç adsorpsiyon hızı Eş. 4 kullanılarak hesaplanabilir. Deneysel verilere göre, düşük derişimlerde başlangıç adsorpsiyon hızı başlangıç metal derişiminin birinci derece fonksiyonudur. Yüksek derişimlerde ise, hız başlangıç metal derişiminden bağımsız olmaktadır. Eş. 14 her iki durum için de adsorpsiyon hızının tanımlanmasında kullanılabilir:

$$r_{ad} = \frac{kC_0}{1 + k_0 C_0} \quad (14)$$

Bu tür hız eşitliği "doygunluk tipi kinetik" olarak da tanımlanmaktadır. Burada, k (L/g.dak) ve k_0 (L/mg) doyumluk tipi hız sabitlerini tanımlar. Bu hız eşitliğinin doğrusallaştırılmış şekli Eş. 15 ile verilir.

$$\frac{1}{r_{ad}} = \frac{1}{k} \frac{1}{C_0} + \frac{k_0}{k} \quad (15)$$

$1/r_{ad}$ 'a karşı $1/C_0$ grafiğinin y eksenini kesim noktası k_0/k 'yı, eğimi ise $1/k$ 'yı verir. Bu model sabit sıcaklıkta çalışılan tüm derişim aralığında adsorpsiyon davranışını tahmin etmek için kullanılır [29].

2.3. Adsorpsiyon Aktivasyon Enerjisinin Bulunması (Determination of Adsorption Activation Energy)

Adsorpsiyonun sıcaklığa bağlı olduğu durumda, her sıcaklık için farklı hız sabitleri elde edilir. Bu hız sabitlerine bağlı olarak adsorpsiyon aktivasyon enerjisi ile ilgili bilgi elde etmek mümkündür. Adsorpsiyon temel olarak fiziksel ve kimsiyal olarak iki sınıfa ayrılabilir. Fiziksel adsorpsiyon hızlı bir şekilde oluşur ve enerji gereksinimi küçük ($<4.2 \text{ kJ mol}^{-1}$) olduğu için tersinirdir. Kimyasal adsorpsiyon ise fiziksel adsorpsiyona göre daha güçlü bağlar içerir ve enerji gereksinimini daha yüksektir ($8.4 - 83.7 \text{ kJ mol}^{-1}$). Eş. 16'da verilen doğrusallaştırılmış Arrhenius eşitliğinden yararlanarak $\ln k$ 'ya karşı $1/T$ grafiğinin eğiminden aktivasyon enerjisi, y ekseninin kesim noktasından Arrhenius sabiti bulunabilir [30].

$$\ln k = -\frac{E_A}{R} \frac{1}{T} + \ln A_0 \quad (16)$$

Burada,

E_A : Aktivasyon enerjisi(J/mol)

A_0 : Arrhenius sabiti (L/g.dak)

R : İdeal gaz sabiti (J/mol.K)

T : Mutlak sıcaklık (K)'dir.

2.4. Fındık Kabuğunun Adsorbent Olarak Hazırlanması (Preparation of Hazelnut Shell as Adsorbent)

Çalışmada adsorbent olarak entegre fındık işleme tesisi atıklarından fındık kabuğu kullanılmıştır. Muhtemel toz ve kiri uzaklaştırmak için fındık kabuğu (FK), adsorpsiyon deneylerinde kullanılmadan önce çeşme suyu ile yıkanmış, daha sonra saf su ile yıkanarak 60°C fırında sabit tartıma gelene kadar kurutulmuştur. Fındık kabukları daha sonra laboratuvar tipi bir öğütücüde küçük parçalara ayrılmış ve $0.125 \text{ mm} < d \leq 1 \text{ mm}$ boyutuna sahip partiküller kapaklı cam bir kaptaki adsorpsiyon deneylerinde kullanılmak üzere muhafaza edilmiştir.

2.5. Adsorpsiyon Deneyleri (Adsorption Studies)

Bu çalışmada; Al, Fe, Pb, Cr, Cu, As ve Cd içeren sulu ortamdan metal elementlerin fındık kabuğu kullanılarak gideriminde ortam pH'ı, sıcaklık, başlangıç ağır metal derişimi ve biyosorbent miktarının etkileri kesikli karıştırma kaptaki

incelenmiştir. Adsorpsiyon deneyleri kesikli düzende çalışan tepkime kaplarında gerçekleştirilmiştir. Tepkime kabı olarak kullanılan 100 mL hacmine sahip, 250 mL'lik erlenlerin ağızları, çözeltilerin buharlaşmasını önlemek amacıyla alüminyum folyo ile sıkı bir şekilde kapatılmış ve deneyler sabit karıştırma hızı ve sıcaklığın sağlandığı çalkalayıcıda yürütülmüştür. Uzaklaştırılmak istenen elementleri içeren çözeltilerin istenen derişimdeki çözeltileri 1000 mg L^{-1} 'lik stok çözeltiden (SCP Science, Canada) seyreltilerek hazırlanmıştır.

Adsorpsiyon deneylerinde, belli derişimlerde metal içeren, pH'ı ayarlanmış 100 mL'lik çözeltilere, biyosorbent derişimi 1.0 g L^{-1} olacak şekilde biyosorbent eklenmiştir. Metal derişimleri adsorpsiyon deneylerine başlamadan önce tayin edilmiştir. Biyosorbentlerin çözeltiye eklendiği an, $t=0$ anı olarak alınmıştır. 24 saat süren adsorpsiyon çalışmalarında karıştırma anından itibaren, belirli zaman aralıklarında örnekler alınarak, çözeltide adsorplanmadan kalan metal derişimlerinin analizi induktif eşleşmiş plazma-kütle spektrofotometresi (Bruker 820-MS ICP-MS) (CA, USA)) kullanılarak yapılmıştır. ICP-MS analizleri, Giresun Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında hizmet alımı ile gerçekleştirilmiştir.

Adsorpsiyon deneylerinde kullanılan biyosorbent yapı analizi elemental analiz cihazı (Costech ECS 4010 Elemental Analizleyici, USA) kullanılarak yapılmıştır. Ayrıca, biyosorbent yüzey alanı çok noktalı-N₂-BET yöntemi ile (cihaz: Autosorb iQ, Quantachrome, USA) ve pH ayarları ise seyreltik/derişik HNO₃ ve NaOH (Merck, Almanya) kullanılarak Hanna HI 9812-5 (Hanna, USA) pH-metre ile yapılmıştır.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA (RESULTS AND DISCUSSIONS)

3.1. Fındık Kabuğunun Karakterizasyonu (Characterization of Hazelnut Shell)

Adsorpsiyon deneylerinde kullanılan fındık kabuğunun (FK) elemental analizi yapılmış ve elde edilen sonuçlar Tablo 1'de sunulmuştur.

Tablo 1. Fındık kabuğunun elementel özellikleri (The elementel properties of hazelnut shell)

Özgül yüzey alanı, BET (m ² /g)	0.676
Elementel analiz	
C (w%)	46.82
H (w%)	5.26
N (w%)	1.06
S (w%)	n.d.
*O (w%)	46.86
Kül içeriği (w%)	2.86

*Oksijen miktarı elemental analiz cihazı ile hesaplanamadığından değeri matematiksel hesaplama ile bulunmuştur. n.d. tayin edilememiştir.

3.2. Başlangıç pH'nın Etkisi (The Effect of Initial pH)

Fındık kabuğunun adsorbent olarak kullanıldığı kesikli karıştırmalı kap çalışmalarında, başlangıç pH'nın metal giderimine etkisi, 10 mg L⁻¹ başlangıç metal derişiminde, pH'nın 1.5-8 aralığında değiştirildiği ortamlarda 24 saat süre boyunca incelenmiş ve elde edilen %giderim değerleri (%R) Tablo 2'de gösterilmiştir.

Tablo 2. pH'nın metal giderimi üzerine etkisi (C₀: 10 mg L⁻¹, T: 22°C, X: 1.0 g L⁻¹, karıştırma hızı: 200 rpm) [The effect of pH on the removal of metal (C₀: 10 mg L⁻¹, T: 22°C, X: 1.0 g L⁻¹, agitation rate: 200 rpm)]

Element	%giderim (%R)					
	pH: 1.5	pH: 3	pH: 4	pH: 5	pH: 6	pH: 8
Al	13.31	15.68	56.55	90.74	88.52	89.38
Cr	3.45	16.86	52.49	94.71	93.73	94.76
Fe	28.42	43.05	70.63	89.31	70.93	64.80
Cu	23.18	37.04	68.72	95.66	65.21	71.61
As	3.92	53.19	81.56	96.42	87.33	86.95
Cd	12.18	10.05	20.65	55.38	76.39	94.61
Pb	9.78	56.85	89.86	88.66	96.48	95.74

Düşük pH değerlerinde sıvı ortamda yoğun olarak bulunan hidrojen iyonları adsorbent yüzeyine bağlanmak için pozitif yüklü metal iyonları ile bir yarış içerisinde. Ortamdaki hidrojen iyonları adsorbent yüzeyini protonlayarak adsorbent yüzeyinin pozitif yüklü olmasına ve düşük adsorpsiyona neden olur. Yüksek pH değerlerinde, hem ortamdaki hidrojen iyonları hidroksil iyonları ile nötralize edilecek hem de adsorbent yüzeyindeki fonksiyonel gruplar iyonlaşacaktır. Fındık kabuğundaki karboksil gruplar iyonlaşarak yüzeyde negative yük oluşturacak ve pozitif metal

iyonların aktif gruplara bağlanmasını sağlayacaktır [9]. Adsorpsiyon ortamında yer alan çoğu element için en yüksek giderim verimi pH 5.0 civarında gözlenmiştir. pH 6.0'dan daha yukarıdaki pH değerlerindeki çözeltilerde çökme gözlenmiştir. Bu nedenle optimum pH değeri 5.0 olarak seçilmiş ve diğer tüm deneyler bu pH değerinde gerçekleştirilmiştir.

3.3. Sıcaklığın Etkisi (The Effect of Temperature)

Sıcaklığın dengede birim adsorbent ağırlığı başına adsorplanan metal miktarına etkisi, pH 5.0'da, 10 mg L⁻¹ başlangıç metal derişimlerinde, sıcaklığın 15-35°C aralığında değiştirildiği ortamlarda 24 saat süre boyunca incelenmiş ve elde edilen % giderim değerleri Tablo 3'te verilmiştir. %giderim değerleri sıcaklık ile değişim göstermekle birlikte genel olarak en yüksek giderim değerleri 22°C sıcaklık değerinde elde edilmiştir. Bu nedenle, diğer çalışmalar bu sıcaklık değerinde yürütülmüştür.

Tablo 3. Farklı sıcaklıklar için elde edilen %giderim değerleri (pH:5.0, C₀: 10 mg L⁻¹, X: 1.0 g L⁻¹, karıştırma hızı: 200 rpm) [%removal values obtained at different temperatures (pH:5.0, C₀: 10 mg L⁻¹, X: 1.0 g L⁻¹, agitation rate: 200 rpm)]

Element	%giderim (%R)		
	15°C	22°C	35°C
Al	47.22	90.74	89.53
Cr	42.78	94.71	85.52
Fe	37.60	89.31	81.74
Cu	57.33	95.66	83.07
As	31.75	96.42	82.70
Cd	15.15	55.38	31.00
Pb	68.28	88.66	91.69

3.4. Başlangıç Metal Derişiminin Etkisi (The Effect of Initial Concentration of Metal)

Yüksek başlangıç metal derişimi, sıvı ile katı faz arasında oluşabilecek kütle aktarım direncinin aşılmasında önemli bir itici güç görev görür. Başlangıç metal derişiminin etkisi 0.5-20 mg L⁻¹ aralığında değişen derişimlerde, 22°C sıcaklıkta, 5.0 başlangıç pH'ında 24 saat süre boyunca incelenmiş ve elde edilen sonuçlar Tablo 4'de verilmiştir. Özellikle kadmiyum hariç başlangıç derişimi 10 mg L⁻¹'e kadar arttıkça giderim değeri genel olarak artış eğilimi göstermiştir. Derişim arttıkça sulu çözeltilerdeki metal iyon sayısı artacak

ve adsorbent yüzeyindeki mevcut aktif merkezlere bağlanmak isteyen iyonlar arasında bir yarış olacaktır. Bu durum, bazı iyonların (Cd gibi) adsorpsiyonun azalmasını bir nedeni olarak açıklanabilir.

Tablo 4. Başlangıç metal derişiminin giderim üzerine etkisi (pH:5.0, T: 22°C, X: 1.0 g L⁻¹, karıştırma hızı: 200 rpm) [The effect of initial metal concentration on the removal (pH:5.0, T: 22 °C, X: 1.0 g L⁻¹, agitation rate: 200 rpm)]

Element	%giderim (%R)			
	0.5 mg L ⁻¹	5 mg L ⁻¹	10 mg L ⁻¹	20 mg L ⁻¹
Al	84.54	92.86	90.74	46.10
Cr	90.04	93.19	94.71	42.65
Fe	84.00	86.29	89.31	39.50
Cu	89.26	96.80	95.66	69.32
As	73.26	87.86	96.42	41.92
Cd	78.65	79.74	55.29	22.21
Pb	94.47	90.57	88.66	66.17

3.5. Adsorbent Miktarının Etkisi (The Effect of Adsorbent Amount)

Adsorbent miktarının etkisi pH 5.0 değeri ve 22°C sıcaklıkta, adsorbent miktarının 1 g L⁻¹ ila 20 g L⁻¹ aralığında değiştiği ortamlarda 10 mg L⁻¹ başlangıç metal derişimi için incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 5'te verilmiştir. Adsorbent miktarının 10 g L⁻¹'e kadar artması ile giderimin arttığı, daha ileri bir artışın giderimi önemli ölçüde etkilemediği görülmüştür.

Tablo 5. Adsorbent miktarının metal giderim üzerine etkisi (pH:5.0, T: 22°C, C₀: 10 mg L⁻¹, karıştırma hızı: 200 rpm) [The effect of adsorbent amount on the removal of metal (pH:5.0, T: 22°C, C₀: 10 mg L⁻¹, agitation rate: 200 rpm)]

Element	%giderim (%R)		
	1 g L ⁻¹	10 g L ⁻¹	20 g L ⁻¹
Al	70.38	91.12	79.33
Cr	68.96	93.04	85.10
Fe	52.36	89.94	89.79
Cu	87.04	90.71	88.96
As	70.55	89.33	88.15
Cd	39.64	85.26	90.21
Pb	87.74	97.26	98.12

3.6. Adsorpsiyon Kinetiğinin Modellenmesi ve Kinetik Sabitlerin Bulunması (Modelling of Adsorption Kinetics and Determination of Kinetic Constants)

Dış taraf kütle aktarım katsayısının (k_L) ve iç difüzyon hız sabitinin (K) değişimi başlangıç metal derişiminin bir fonksiyonu olarak pH 5.0'de, 22°C sıcaklıkta incelenmiştir. k_L değerleri C_{kalan}/C₀ değerlerine karşı çizilen t grafiklerinin t=0 anındaki eğim değerlerinden hesaplanmıştır. K değerleri ise q değerlerine karşı çizilen t^{0.5} grafiklerinden, q'nun t^{0.5} ile değişiminin doğrusal olduğu bölgedeki eğimlerden bulunmuştur. Elde edilen k_L ve K değerleri Tablo 6'da sunulmuştur.

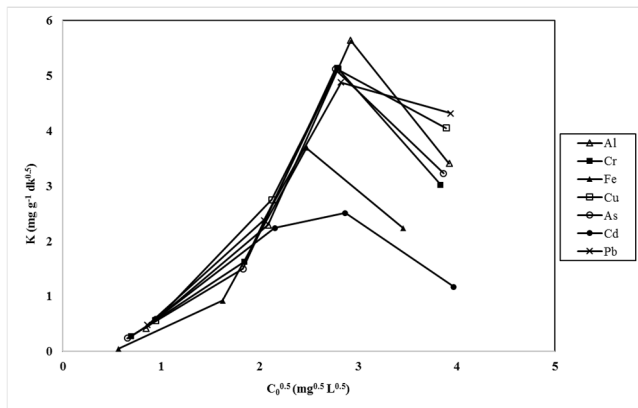
Tablo 6. Dış taraf kütle aktarım katsayıları (k_L) ve iç difüzyon hız sabitleri (K) [External mass transfer coefficients (k_L) and intraparticle diffusion rate constants (K)]

Element	C ₀ (mg/L)	k _L (cm/dak)	K (mg/g.dak ^{0.5})
Al	0.71	2.57	0.42
	4.35	2.28	2.29
	8.54	2.86	5.64
	15.4	0.96	3.41
Cr	0.48	2.50	0.27
	3.41	2.07	1.63
	7.77	2.87	5.14
	14.72	0.89	3.02
Fe	0.32	0.72	0.05
	2.63	1.52	0.92
	6.13	2.61	3.69
	11.94	0.81	2.24
Cu	0.89	2.72	0.56
	4.51	2.64	2.75
	7.80	2.85	5.12
	15.16	1.16	4.05
As	0.43	2.42	0.24
	3.35	1.94	1.50
	7.66	2.90	5.12
	14.95	0.94	3.23
Cd	0.89	2.87	0.59
	4.64	2.09	2.24
	8.23	1.32	2.51
	15.76	0.32	1.17
Pb	0.74	2.84	0.48
	4.17	2.48	2.38
	7.99	2.65	4.88
	15.51	1.21	4.32

Weber and Morris [31] dış difüzyon ile kontrol edilen bir adsorpsiyon sisteminde başlangıç hızlarının çözelti derişimi ile doğrudan orantılı olduğunu belirtmiştir. Tablo 6'da dış difüzyon için elde edilen verilere bakıldığında başlangıç derişimi ile hız değerleri arasında düzgün bir

orantıdan bahsetmek pek mümkün görünmemektedir. Bu nedenle, dış difüzyon, en azından tek başına, hız kısıtlayıcı basamak olarak nitelendirilemez.

İç difüzyon hız sabitleri başlangıç metal derişiminin 10 mg L^{-1} 'e artması ile artmıştır. Bu durum, başlangıç metal derişiminin artması ile oluşan yüksek sürücü gücün etkisi olarak açıklanabilir. İç difüzyon hız sabiti ile başlangıç metal derişiminin karekök değerlerinin doğrusal değişimi iç difüzyonun tek başına hız kısıtlayıcı basamak olduğunu gösterir (Şekil 1). Şekil 1'e göre, iç difüzyon tek başına hız kısıtlayıcı basamak değildir. Metallerin fındık kabuğuna adsorpsiyonu sürecinde hem dış hem de iç difüzyon, kontrol basamağı olarak yer almaktadır.



Şekil 1. İç difüzyon hız sabitinin (K) başlangıç metal derişiminin karekökü ($C_0^{0.5}$) ile değişimi [The change of intraparticle diffusion rate constants (K) with the square root of initial metal concentration ($C_0^{0.5}$)]

Adsorpsiyonun birinci derece kinetik modele uygunluğunu araştırmak üzere farklı başlangıç metal derişimlerinde $\log(q_{den}-q)$ 'ya karşı çizilen t grafiklerinden birinci derece hız sabitleri ($k_{1,ad}$) ve q_{den} değerleri bulunmuştur. İkinci derece kinetik modele uygunluğunun araştırılması için t/q 'ya karşı çizilen t grafiklerinden ikinci derece hız sabitleri ($k_{2,ad}$) ve q_{den} değerleri belirlenmiştir. Elde edilen birinci ve ikinci derece hız sabitleri Tablo 7'de verilmiştir. Her iki kinetik model için de elde edilen hız sabitlerinin artan başlangıç metal derişimi ile azaldığı görülmüştür. Ayrıca, her iki model için elde edilen korelasyon katsayılarına bakıldığında, pseudo-ikinci-derece kinetik modelin daha iyi uyum sağladığı görülmektedir.

Son olarak adsorpsiyonun doymuluk tipi kinetik modele uygunluğunu araştırmak üzere $1/r_{ad}$ 'a karşı çizilen $1/C_0$ grafiklerinden k ve k_0 hız sabitleri

bulunmuştur. Elde edilen tüm veriler Tablo 8'de sunulmuştur. Elde edilen korelasyon katsayıları yüksek olmasına rağmen pseudo-ikinci-derece kinetik model ile kıyaslandığında daha düşük değere sahiptir.

3.7. Adsorpsiyon Aktivasyon Enerjisinin Hesaplanması (Calculation of Adsorption Activation Energy)

Doymuluk tipi adsorpsiyon kinetik modelinden farklı sıcaklıklarda elde edilen $\ln k$ değerleri $1/T$ 'ye karşı grafiğe alınarak grafiğin eğiminden adsorpsiyon aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır. Elde edilen değerler Tablo 8'de doymuluk tipi kinetik hız sabitleri ile birlikte verilmiştir. Elde edilen veriler incelendiğinde, metallerin fındık yüzeyine bağlanmasında fiziksel ($\text{Cr, Cu, Pb} < 4 \text{ kJ mol}^{-1}$) ve kimyasal adsorpsiyon ($\text{Al, Fe, As, Cd} > 8 \text{ kJ mol}^{-1}$) etkindir.

Tablo 7. Birinci (k_1) ve ikinci (k_2) derece kinetik model hız sabitleri [First (k_1) and second (k_2) order kinetic model rate constants]

Element	C_0 (mg L^{-1})	k_1 (1 dak^{-1})	R^2	k_2 (1 dak^{-1})	R^2
Al	0.71	0.144	0.781	4.329	1.000
	4.35	0.049	0.987	0.283	1.000
	8.54	0.048	0.486	0.223	1.000
	15.4	0.045	0.838	0.055	1.000
Cr	0.48	0.077	0.601	1.398	1.000
	3.41	0.049	0.841	0.301	1.000
	7.77	0.046	0.494	0.289	1.000
	14.72	0.044	0.995	0.025	0.999
Fe	0.32	0.022	0.997	1.059	0.999
	2.63	0.061	0.899	0.228	0.999
	6.13	0.057	0.185	0.209	1.000
Cu	11.94	0.055	0.977	0.147	1.000
	0.89	0.223	0.860	3.024	1.000
	4.51	0.098	0.707	0.179	1.000
As	7.80	0.066	0.190	0.177	0.998
	15.16	0.048	0.826	0.046	0.999
	0.43	0.005	0.890	3.478	0.996
Cd	3.35	0.100	0.932	0.185	1.000
	7.66	0.164	0.449	0.129	1.000
	14.95	0.094	0.716	0.096	1.000
Pb	0.89	0.012	0.632	1.813	1.000
	4.64	0.156	0.708	0.326	1.000
	8.23	0.066	0.386	0.264	1.000
	15.76	0.016	0.892	0.062	0.999
Pb	0.74	0.017	0.124	3.053	0.999
	4.17	0.093	0.686	0.358	1.000
	7.99	0.070	0.183	0.214	0.999
	15.51	0.055	0.827	0.082	1.000

Tablo 8. Doymunluk tipi kinetik model hız sabitleri ve aktivasyon enerjisi değerleri (Saturation type kinetic model rate constants and the values of activation energy)

Element	k (L/g.dak)	k ₀ (L/mg)	R ²	E _A (kJ mol ⁻¹)
Al	0.0285	0.0116	0.997	8.06
Cr	0.0304	0.0230	0.998	1.76
Fe	0.0283	0.0288	0.999	12.4
Cu	0.0382	0.0365	0.985	1.68
As	0.0384	0.0786	0.864	11.34
Cd	0.0287	0.0931	0.981	42.99
Pb	0.0319	0.0179	1.000	3.68

4. SONUÇ (CONCLUSION)

Bu çalışmanın amacı; Al, Fe, Pb, Cr, Cu, As ve Cd içeren sulu ortamdan metallerin entegre fındık işleme tesisi atığı olan fındık kabuğu kullanılarak gideriminde ortam pH'ı, sıcaklık, başlangıç metal derişimi ve adsorbent miktarının etkilerinin kesikli karıştırmalı kaptan incelenmesi ve elde edilen sonuçlar karşılaştırılarak adsorpsiyon mekanizmasının incelenmesi ve adsorpsiyon sistemin kinetik modellenmesinin yapılmasıdır.

Adsorpsiyon çalışmasında optimum çalışma pH değeri 5.0 olarak bulunmuştur. Sıcaklığın metal giderimi üzerine etkisi incelendiğinde ise, optimum çalışma sıcaklığı 22°C olarak bulunmuştur. pH 5.0 değerinde ve 22°C sıcaklık değerinde, başlangıç metal derişiminin genel olarak 10 mg L⁻¹'e kadar arttıkça giderimin arttığı, başlangıç adsorbent derişiminin ise 10 g L⁻¹'e kadar arttıkça giderimin arttığı görülmüştür.

Adsorpsiyon mekanizmasının incelenmesi amacıyla Weber ve Morris [19] tarafından geliştirilen dış ve iç difüzyon modelleri kullanılarak dış taraf kütle aktarım katsayıları ve iç difüzyon hız sabitleri bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar, adsorpsiyon sürecinde dış taraf kütle aktarımı ve iç difüzyonun birlikte kontrol mekanizmasında yer aldığını göstermiştir. Pseudo-birinci-derece pseudo-ikinci-derece ve doymunluk tipi kinetik modeller fındık kabuğuna metal adsorpsiyon kinetiğinin incelenmesi için uygulanmış ve elde edilen veriler en iyi pseudo-ikinci-derece kinetik modele uyum sağlamıştır. Ayrıca elde edilen aktivasyon enerjisi değerlerine göre, metallerin fındık kabuğuna adsorpsiyonunun fiziksel+kimyasal karakterli olduğu söylenebilir.

Adsorpsiyon yönteminin atıksulardan metal giderimine uygulanabilirliği diğer yöntemlerle kıyaslandığında biyolojik çevreye uygun, yeni kirlilikler üretmeyen, etkin, ekonomik ve uygulaması kolay bir yöntem olarak önerilebilir. Fındık işleme tesisi atıklarından fındık kabuğunun adsorbent olarak atıksularda bulunan birden fazla metalin aynı anda gideriminde kullanılabileceğini gösteren bu çalışma, ayrıca bu tür biyokütle atıkların değerlendirilmesi açısından önemlidir.

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGMENTS)

Bu çalışma Giresun University Bilimsel Araştırmalar Birimi tarafından [proje no:394 FEN-BAP-A-200515-89, 2015] desteklenmiştir. Bu çalışma, International Symposium "The Environment and the Industry" 2017 sempozyumunda (28-29 Eylül 2017) Bükreş, Romanya'da sözlü bildiri olarak sunulmuştur.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- [1] M. Ahmedna et al., "The use of nutshell carbons in drinking water filters for removal of trace metals," *Water Res.*, vol. 38, pp. 1062-1068, Feb. 2004.
- [2] S. Chowdhury et al., "Heavy metals in drinking water: Occurrences, implications, and future needs in developing countries," *Sci. Total Environ.*, vol. 569-570, pp. 476-488, Nov. 2016.
- [3] M. Dünder et al., "Çeşitli endüstriyel atık sularda ağır metal düzeylerinin belirlenmesi," *SAÜ Fen Bilimleri Dergisi*, vol. 16, pp. 6-12, Nisan, 2012.
- [4] R. K. Gautam et al., "Biomass-derived biosorbents for metal ions sequestration: Adsorbent modification and activation methods and adsorbent regeneration," *J. of Environmental Chemical Eng.*, vol. 2, pp. 239-259, Mar. 2014.
- [5] O. Gok and O. Ç. Mesuyoğlu, "Olive pomace as a low-cost adsorbent for the removal heavy metals," *J. of the Faculty of Eng. and Architecture of Gazi University*, vol. 32, pp. 507-516, Haziran, 2017.
- [6] K. Kadirvelu et al., "Removal of heavy metals from industrial wastewaters by adsorption onto activated carbon prepared from an agricultural solid waste," *Bioresour Technol.*, vol. 76, pp. 63-65, Jan. 2001.

- [7] A. Karadag, "The removal of some metal ions from industrial wastewaters by biosorbent," Master dissertation, Chemistry Department, Balikesir University, Balikesir, 2008.
- [8] C. Özer et al. "Zn(II) iyonlarının piromellitik dianhidrit ile modifiye edilmiş poliamin poliüre polimeri ile adsorpsiyonu," *SAÜ Fen Bilimleri Dergisi*, vol. 20, pp. 635-644, Ekim, 2016.
- [9] A. Sencan et al., "Determination of lead(II) sorption capacity of hazelnut shell and activated carbon obtained from hazelnut shell activated with ZnCl₂", *Environ Sci. Pollut Res Int*, vol. 22, pp. 3238-3248, Mar. 2015.
- [10] P. B. Tchounwou et al., "Heavy metal toxicity and the environment," *EXS*, vol. 101, pp. 133-164, April, 2012.
- [11] R. Wolfová et al., "Removal of lead from aqueous solution by walnut shell," *J. of Environmental Chemistry and Ecotoxicology*, vol. 5, pp. 159-167, June, 2013.
- [12] L. Zhang, Y. Zeng and Z. Cheng, "Removal of heavy metal ions using chitosan and modified chitosan: A review," *J. of Molecular Liquids*, vol. 214, pp. 175-191, Feb. 2016.
- [13] D. Bingöl et al., "Artificial neural network (ANN) approach to copper biosorption process," *SAÜ Fen Bilimleri Dergisi*, vol. 20, pp. 433-440, Dec. 2016.
- [14] W. S. Wan Ngah and M. A. Hanafiah, "Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: a review", *Bioresour Technol*, vol. 99, pp. 3935-3948, August, 2008.
- [15] R. M. Ali et al., "Potential of using green adsorbent of heavy metal removal from aqueous solutions: Adsorption kinetics, isotherm, thermodynamic, mechanism and economic analysis," *Ecological Eng.*, vol. 91, pp. 317-332, June, 2016.
- [16] O. S. Amuda et al., "Removal of heavy metal from industrial wastewater using modified activated coconut shell carbon," *Biochemical Eng. J.*, vol. 36, pp. 174-181, Sep. 2007.
- [17] D. A. Aremu et al., "Heavy metal analysis of groundwater from Warri, Nigeria", *Int. J. of Environmental Health Research*, vol. 12, pp. 261-267, 2002.
- [18] B. Koubaissy et al., "Valorization of agricultural waste into activated carbons and its adsorption characteristics for heavy metals," *Open Eng.*, vol. 4, no. 1. pp. 90-99, Mar. 2014.
- [19] J. Wang and C. Chen, "Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*: a review," *Biotechnol Adv*, vol. 24, pp. 427-451, Sep. 2006.
- [20] M. A. Barakat, "New trends in removing heavy metals from industrial wastewater," *Arabian J. of Chemistry*, vol. 4, pp. 361-377, Oct. 2011.
- [21] E.E. Bestawy et al., "Bioremediation of heavy metal-contaminated effluent using optimized activated sludge bacteria," *Applied Water Sci.*, vol. 3, pp. 181-192, Mar. 2013.
- [22] C. Blöcher et al., "Hybrid flotation - membrane filtration process for the removal of heavy metal ions from wastewater," *Water Res.*, vol. 37, pp. 4018-4026, Sep. 2003.
- [23] S.K. Gunatilake, "Methods of removing heavy metals from industrial wastewater," *J. of Multidisciplinary Eng. Sci. Stud. (JMESS)*, vol. 1, pp. 12-18, Nov. 2015.
- [24] E. Wahyuni et al., "Removal of toxic metal ions in water by photocatalytic method", *American Chemical Sci. J.*, vol. 5, pp. 194-201, Jan. 2015.
- [25] J. C. P. Vagheti et al., "Pecan nutshell as biosorbent to remove toxic metals from aqueous solution," *Separation Sci. and Technology*, vol. 44, pp. 615-644, Feb. 2009.
- [26] E. Kabasakal, "Herbisitlerden 2,4-diklorofenoksiasetik asit (2,4-D)'nin adsorpsiyonunun incelenmesi," Yüksek Lisans tezi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Hacettepe Üniv., Ankara, 2001.
- [27] N. Mameri et al., "Batch Zinc Biosorption by a Bacterial Non-living *Streptomyces rimosus* Biomass," *Water Res.*, vol. 33, pp. 1347-1354, Apr. 1999.
- [28] Z. Aksu and S. Tezer, "Equilibrium and kinetic modelling of biosorption of remazol black B by *Rhizopus arrhizus* in a batch system: Effect of temperature," *Process Biochemistry*, vol. 36, pp. 431-439, Dec. 2000.
- [29] Z. Aksu, "Atıksulardaki ağır metal iyonlarının yeşil alglerden *Chlorella vulgaris*'e adsorpsiyonunun kesikli düzende karıştırılmalı ve akışkan yatak tepkime

- kaplarında incelenmesi," Ph.D. Tezi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Hacettepe Üniv., Ankara, 1988.
- [30] Z. Aksu, "Equilibrium and kinetic modeling of cadmium (II) biosorption by *C. vulgaris* in a batch system: Effect of temperature," *Separation and Purification Biotechnology*, vol. 21, pp. 285-294, Jan. 2001.
- [31] W.J. Weber and J. C. Morris, "Kinetics of adsorption on carbon from solution," *J. Sanit. Eng. Div. ASCE*, vol. 89, pp. 31-60, 1963.