



Ağır metallerin giderimi için düşük maliyetli adsorban olarak pirina kullanımı

Oğuzhan Gök*, Özgül Çimen Mesutoğlu

Aksaray Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 68100, Aksaray, Türkiye

Ö N E Ç İ K A N L A R

- Düşük maliyetli doğal malzeme ile atıksulardan ağır metal giderimi
- Giderim verimine pH, ağır metal giriş konsantrasyonu ve temas süresinin etkisi
- Akü sanayi atıksuyu arıtımı

Makale Bilgileri

Geliş: 04.04.2016

Kabul: 12.01.2017

DOI:

10.17341/gazimmfd.322176

Anahtar Kelimeler:

Adsorpsiyon,
ağır metal,
izoterm,
kinetik,
pirina

ÖZET

Son yıllarda düşük maliyetli tarımsal atıklar kullanılarak ağır metallerin sulardan uzaklaştırılması çalışmaları hız kazanmıştır. Zeytinyağı endüstrisi atığı olan pirinanın (zeytin posası) adsorban olarak kullanılmasıyla sularda çözünmüş Cr(VI) ve Cu(II) ağır metallerinin giderimi araştırılmıştır. Deneysel adsorpsiyon prosesinde, sıcaklık (20°C), adsorban dozu (0,5 g) ve partikül boyutu (0,5-2,0 mm) sabit tutularak; giderim verimine pH (2-6), temas süresi (2-120 dk) ve başlangıç ağır metal konsantrasyonlarının (5-100 mg/L) etkileri incelenmiştir. pH 4, temas süresi 15 dk ve başlangıç ağır metal konsantrasyonu 5 mg/L'de aktifleştirilmiş pirina (AP) kullanılarak Cr(VI) ve Cu(II) maksimum giderimleri %98,8 ve %93,2 olarak elde edilmiştir. Bu sonuçlar doğrultusunda Cr(VI) ve Cu(II) için adsorplanma kapasiteleri 0,988 mg/g ve 0,932 mg/g olarak tespit edilmiştir. Bu ön çalışmanın ardından aynı optimum şartlar akü sanayi atıksuyuna da uygulanmış olup, yüksek giderim verimleri elde edilmiştir. Ayrıca, optimum koşullarda kinetik ve izoterm modelleri uygulanmış olup; deneysel sonuçlar ile yalancı ikinci derece kinetik ve Langmuir izoterm modellerindeki teorik sonuçlar arasında iyi bir uyum gözlenmiştir. FTIR analizi ile çeşitli fonksiyonel gruplar tanımlanmış ve SEM görüntüleri AP'nin gözenekli yapıya sahip olduğunu göstermiştir. Çalışma sonuçları, adsorpsiyon uygulamalarında AP'nin düşük maliyetli adsorban olarak çeşitli alanlarda kullanıma uygunluğunu ispatlamıştır.

Olive pomace as a low-cost adsorbent for the removal heavy metals

H I G H L I G H T S

- Removal of heavy metals from wastewater with low-cost natural material
- Effect of pH, initial heavy metal concentration and contact time on removal efficiency
- The battery industry wastewater treatment

Article Info

Received: 04.04.2016

Accepted: 12.01.2017

DOI:

10.17341/gazimmfd.322176

Keywords:

Adsorption,
heavy metal,
isotherm,
kinetic,
olive pomace

ABSTRACT

In recent years, the removal of heavy metals from water by using low-cost agricultural waste activities were accelerated. Removal of dissolved Cr(VI) and Cu(II) heavy metals in water by olive pomace which olive oil industry waste was investigated. The parameters that affect the heavy metal adsorption such as pH (2-6), contact time (2-120 min.), and initial heavy metal concentrations (5-100 mg/L) were studied in batch experiments at a temperature of 20°C, 0.5 g adsorbent dose and, particle size of between 0.5 and 2.0 mm. The maximum removal efficiencies were obtained 98.8% and 93.2% for Cr(VI) and Cu(II), respectively by using activated olive pomace (AP), at a pH 4, contact time of 15 min. and initial heavy metal concentration of 5 mg/L. The maximum adsorption capacity was determined 0.988 and 0.932 mg/g onto AP for Cr(VI) and Cu(II), respectively. Following this preliminary study, the same optimum conditions were applied to the battery industry wastewater and high removal efficiency was obtained. Moreover, kinetic and isotherm studies were carried out by applying pseudo second order kinetic and Langmuir isotherm model, observing good agreement between theoretical and experimental results at the optimum operation conditions. Various active functional groups were identified by FTIR analysis and SEM images showed that the AP has a porous structure. The study results show that AP has proven its suitability for use in various fields as a low-cost adsorbent in adsorption.

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: oguzgok@gmail.com / Tel: +90 382 288 3592

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Ağır metaller, birçok kaynak vasıtası ile insan ve sucul ortamlardaki canlılara toksik ve kanserojen etkilerinden dolayı giderilmesi gereken kirleticiler arasında yer almaktadır. Bu tehlikeli kirleticiler endüstriyel, tarımsal, atıkların yok edilmesi ve askeri faaliyetler sonucunda oluşmaktadır. Endüstriyel atıksular ağır metal kirliliğinin en başta gelen kaynağıdır [1]. Ağır metal gideriminde pek çok metod kullanılmaktadır. Ağır metal gideriminde kullanılan en yaygın yöntemler arasında koagülasyon, filtrasyon, ters ozmos, iyon değişimi ve adsorpsiyon prosesleri yer almaktadır [2]. Son yıllarda düşük maliyetli ve doğal adsorbanların kullanımı yaygınlaşmıştır. Yapılan çalışmalarda kullanılan doğal adsorbanların adsorpsiyon kapasitelerini artırmak için modifikasyon işlemleri uygulanmaktadır. Fiziksel ve kimyasal modifikasyonlar tek tek yapılabildiği gibi beraber de kullanılabilir [3]. De Hoces ve arkadaşlarının (2010) zeytin çekirdeği ile Pb(II) çalışmasında maksimum adsorpsiyon kapasitesi 1.31 mg/g olarak bulunmuştur [4]. Doğal adsorban olarak fındık ve badem kabuklarını kullanan Bulut ve Tez (2007) Ni(II), Cd(II) ve Pb(II) giderimini araştırmışlardır. Çalışma sonucunda fındık ve badem kabuklarıyla elde edilen adsorplama kapasiteleri bu üç ağır metal için 3-5 mg/g arasındadır [5]. Azouaou ve diğerleri (2010) Cd(II) giderimi için adsorpsiyon prosesinde kahve telvesini kullanmışlardır. Adsorpsiyon yalancı ikinci derece kinetik ve Langmuir izoterm modeline uyum sağlamıştır ($q_e=15,56$ mg/g) [6]. Atıksulardan Cu(II), Cd(II) ve Pb(II) adsorpsiyonunda Odeomelam ve arkadaşları (2011) kakao kabuğunu kullanmışlardır. 100 mg/L giriş konsantrasyonunda Cu(II), Cd(II) ve Pb(II) için giderim verimlerini sırasıyla; %97,6, %98,8 ve %99,9 olarak bulmuşlardır [7]. Tarımsal atıkları ile sulu ortamlardan ağır metal çalışmaları bulunmaktadır. Literatür araştırmasında, pirinanın adsorban olarak kullanılarak ağır metal giderim çalışmaları sınırlı sayıda bulunmaktadır. Doyurum (2005), yaptığı çalışmada Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının sucul ortamdan gideriminde adsorban olarak pirina kullanmıştır. Pb(II) ve Cd(II) için; pH 4,5-6,0'ta sırasıyla; %80,62 ve %45,25'lik giderim verimleri elde etmiştir [8]. Aziz ve arkadaşları (2009) ise pirina üzerine Cd(II) ve safraninin adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Adsorpsiyon, maksimum giderim verimine ilk 15 dk'da ulaşmış ve 49,9 mg/g adsorpsiyon kapasitesi elde etmişlerdir [9]. Bu çalışmanın amacı, doğal malzeme olan pirina kullanılarak sulu çözeltilerden Cr(VI) ve Cu(II)'nin giderilmesidir. Optimum pH değeri, temas süresi ve başlangıç ağır metal konsantrasyonuna bakılarak HP ve AP'nin adsorpsiyon verimleri araştırılmıştır. Ayrıca, izoterm ve kinetik incelemeler ile yapılan adsorpsiyon çalışmasının tanımlanmıştır. FTIR spektrumları ve SEM görüntüleri ile de adsorpsiyon çalışması desteklenmiştir.

1.1. Adsorpsiyon İzotermi (Adsorption Isoterms)

Adsorpsiyon izotermi adsorplayıcı katı ile adsorplanan kirletici arasında etkileşimi tanımlama açısından sistem

tasarımında önemli bir yere sahiptir. Zeytin posası olarak tanımlanan pirinanın ağır metallerin adsorpsiyon izotermi Langmuir, Freundlich, Tempkin ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modellerine göre incelenmiştir.

Langmuir ve lineerize Langmuir eşitlikleri, sırasıyla Eş. 1 ve Eş. 2'de verilmiştir [10].

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

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

q_e : Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g), C_e : Çıkış ağır metal derişimi (mg/L), q_{max} : En yüksek adsorpsiyon kapasitesi (mg/g), K_L : Adsorpsiyon sabiti (L/mg) olarak tanımlanmaktadır.

Freundlich adsorpsiyon izotermi [10] Eş. 3 ve Eş. 4'teki şekilde tanımlanmaktadır:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (3)$$

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

q_e : Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g), C_e : Çıkış ağır metal derişimi (mg/L), K_F : Freundlich adsorpsiyon sabiti (L/mg), n : Freundlich adsorpsiyon şiddetini ifade etmektedir.

Tempkin izoterm denklemleri Eş. 5'te gösterilmektedir [10]:

$$q_e = q_T \ln(1 + K_T C_e) \quad (5)$$

C_e : Çıkış ağır metal derişimi (mg/L), q_e : Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g), q_T : Birim bağlanma enerjisi başına ağır metal adsorpsiyonu için diferansiyel yüzey kapasitesi (mg/g), K_T : Tempkin izotermi bağlanma sabitini (L/mg) ifade etmektedir.

D-R izoterm eşitliği Eş. 6, Eş. 7 ve Eş. 8'de verilmiştir [3]:

$$q_e = X_m \exp(-K' \varepsilon^2) \quad (6)$$

$$\ln q_e = \ln X_m - K' \varepsilon^2 \quad (7)$$

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (8)$$

q_e : Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g), K' : Adsorpsiyon enerjisi ile ilgili sabit (mol^2/kJ^2), R : İdeal gaz sabiti (kJ/K mol), T : Sıcaklık (K), ε : Polanyi potansiyeli, X_m : Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g), C_e : Çıkış ağır metal derişimini (mg/L) ifade etmektedir.

1.2. Adsorpsiyon Kinetikleri (Adsorption Kinetics)

Adsorpsiyon mekanizmasının belirlenmesi için veriler, yalancı birinci dereceden kinetik model Eş. 9'da ve yalancı

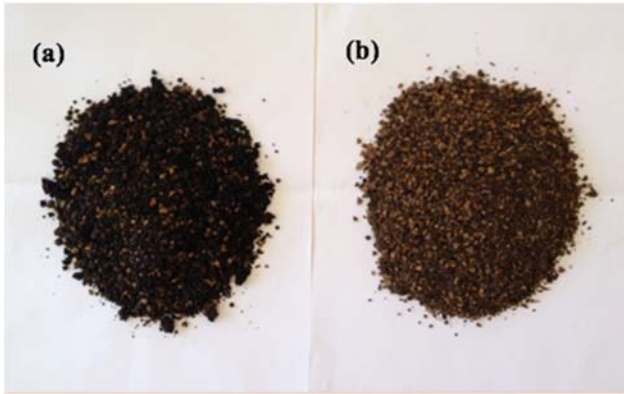
ikinci dereceden kinetik model Eş. 10'daki gibi değerlendirilmiştir [2].

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (9)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (10)$$

2. MATERYAL VE METOT (MATERIAL AND METHOD)

Deneysel çalışmada adsorban olarak kullanılan pirina (zeytin posası), Marmara Bölgesi'nde zeytinyağı üretimi yapan bir fabrikadan temin edilmiştir. Saf pirina, birkaç kez deiyonize su ile yıkandıktan sonra etüvde 24 saat 105°C'de kurutulmuştur. Daha sonra ham pirina (HP), eleklerden geçirilerek 0,5-2,0 mm çaplardaki malzeme elde edilmiştir. HP'nin aktif yüzeylerinin artırılması için aktifleştirme işlemine tabii tutulmuştur. Bu işlem oksijensiz ortamda 300 °C'deki etüvde 1,5 saat azot gazı verilerek yapılmıştır [11]. Pirina, zeytinyağı üretiminde zeytinden yağ çıkartılması sırasında elde edilen çekirdek ve etli-kabuklu kısımdan oluşan; %10-35 nem, % 6-15 yağ, %7-13 protein, %32-42 karbonhidrat, %27-42 selüloz ve %3-8 kül içeren katı atıktır [12]. Ham ve aktifleştirilmiş pirinanın görüntüsü Şekil 1'de verilmiştir.



Şekil 1. Çalışmada kullanılan a) AP b) HP
(Used in this study a) AP b) HP)

Ağır metal çözeltileri için CuCl_2 ve CrO_3 kimyasalları kullanılmıştır. Adsorpsiyon çalışmalarında ısıtmalı çalkalayıcıda (ZHICHENG ZHWY 200 B Incubator Shaker) karıştırma hızı, süresi ve sıcaklığı kontrol edilebilmiştir. Ağır metal analizleri, ICP-OES (Perkin Elmer Optical Emission Spectrometer Optima 2100 DV) cihazı ile SM 3120B'ye göre gerçekleştirilmiştir. pH ayarlamaları HCl ve NaOH çözeltileri ile yapılmıştır. Yapılan ön çalışmalarda çalkalama hızı, adsorban partikül boyutu ve miktarı ile sıcaklık çeşitli aralıklarda çalışılmış ve optimum değerler 250 rpm, 0,5-2,0 mm, 0,5 g ve sıcaklık 20°C olarak bulunmuştur. Çalışmada bu parametreler sabit tutularak, ağır metal giderim verimine pH'nın, temas süresinin ve başlangıç metal konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir. Adsorplama kapasitesi Eş. 11'de, yüzde (%) giderim verimi de Eş. 12'de verilmiştir.

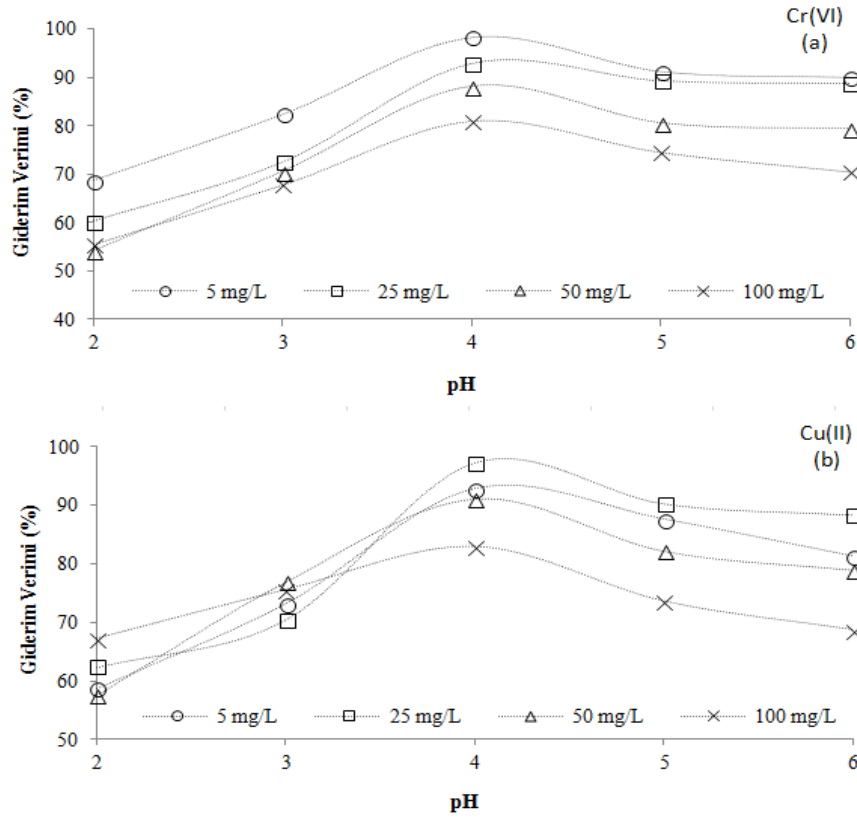
$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} * V \quad (11)$$

$$\% \text{Giderim verimi} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} * 100 \quad (12)$$

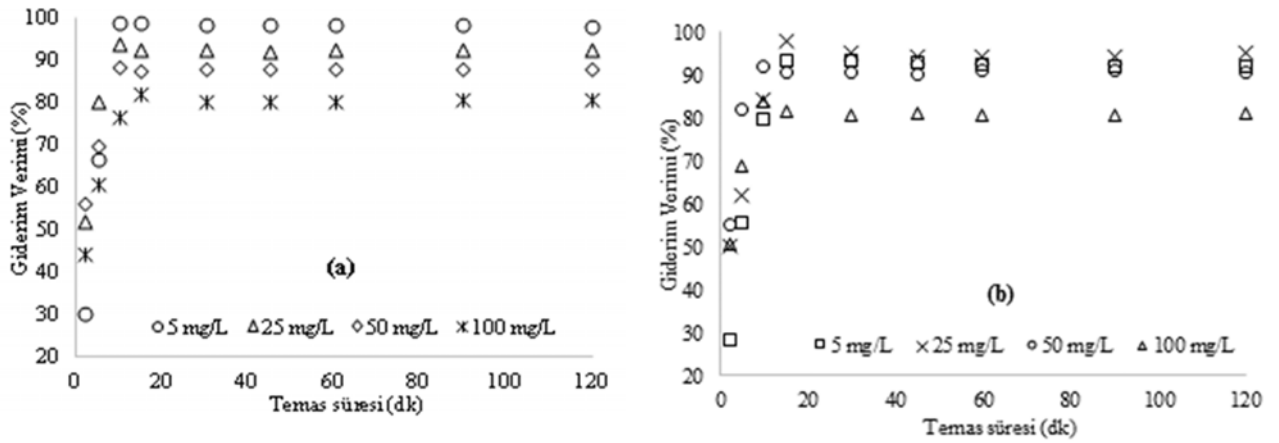
C_0 : Başlangıç ağır metal konsantrasyonu (mg/L), C_e : Çıkış ağır metal konsantrasyonu (mg/L), q_e : Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g), V : Çözelti hacmi (L) ve m : Adsorban miktarı (g) dir.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA (RESULTS AND DISCUSSION)

HP ve AP ile Cr(VI) ve Cu(II) adsorpsiyonlarının en iyi giderim verimini sağlaması için gerekli ortam şartlarını belirlemek için pH (2,0-6,0), temas süresi (2-120 dk) ve başlangıç ağır metal konsantrasyonları (5-100 mg/L) farklı kombinasyonlarda incelenmiştir. HP ile yapılan çalışma sonucunda Cr(VI) ve Cu(II)'nin her ikisi için de sıcaklık 20°C, çalkalama hızı 250 rpm, adsorban miktarı 0,5 g, çözelti pH'ı 4,0, başlangıç konsantrasyonu 5 mg/L ve temas süresi 15 dk olarak belirlenmiştir. HP ile Cr(VI) ve Cu(II) giderim verimleri sırasıyla %54,3 ve %54,1 olarak tespit edilmiştir. Bu değerler oldukça düşük verimi göstermesinden dolayı, AP ile adsorpsiyon çalışmasına devam edilmiştir. Ağır metallerin adsorpsiyon prosesi ile gideriminde ortam pH'nın etkisi incelenmiş olup, Cr(VI) ve Cu(II) için elde edilen veriler Şekil 2a-b'de verilmiştir. Daha sonra optimum temas süresi ve konsantrasyonu belirleyebilmek için 2-120 dk temas süresinde, 5-100 mg/L konsantrasyon aralığında ağır metal giderim verimleri incelenmiş olup Şekil 3a-b'de görülmektedir. Metal alınımının pH'a bağlı olması sorpsiyon ortamının yüzeyindeki protonlar ve metal katyonları arasındaki rekabetle ilgilidir. Bu nedenle farklı ortam pH'larında farklı tutma kapasiteleri gerçekleşmektedir. Adsorbanın izoelektrik noktasının üzerindeki pH değerlerinde, adsorban yüzeyi net negatif yüke sahiptir ve adsorplanmayı hızlandırmaktadır [13]. Şekil 2a-b'de görülmektedir ki, tüm giriş konsantrasyonlarındaki Cr(VI) ve Cu(II) için artan pH ile giderim verimi artmaktadır. Ancak ortam pH'ı 4,0'ü geçtiğinde giderim verimlerinde bir azalma ve sabitleme görülmektedir. Bu nedenle çalışmada optimum pH değeri 4,0 olarak alınmıştır. Şekil 3a-b'de ise temas süresine bağlı olarak başlangıç Cr(VI) ve Cu(II) konsantrasyonlarındaki giderim verimlerine ait sonuçlar görülmektedir. Her iki ağır metal için de adsorpsiyon ilk 10-15 dk içerisinde maksimum seviyeye ulaşmış olup, daha sonra sabit verimle devam etmektedir. Cr(VI) ve Cu(II) için başlangıç konsantrasyonu 5 mg/L'den 100 mg/L'ye arttıkça verimin düşmesi nedeniyle de optimum giriş konsantrasyonları 5 mg/L olarak seçilmiştir. Tüm çalışma verilerinin sonuçlarına bağlı olarak AP ile bulunan optimum şartlar her iki metal için de; sıcaklık 20°C, çalkalama hızı 250 rpm, adsorban miktarı 0,5 g, çözelti pH'ı 4,0, başlangıç konsantrasyonu 5 mg/L ve temas süresi 15 dk'dır. AP ile Cr(VI) ve Cu(II) giderim verimleri sırasıyla %98,8 (0,988 mg/g) ve %93,2 (0,932 mg/g) olarak hesaplanmıştır. Köysüren ve Dursun (2013), kimyasal olarak modifiye



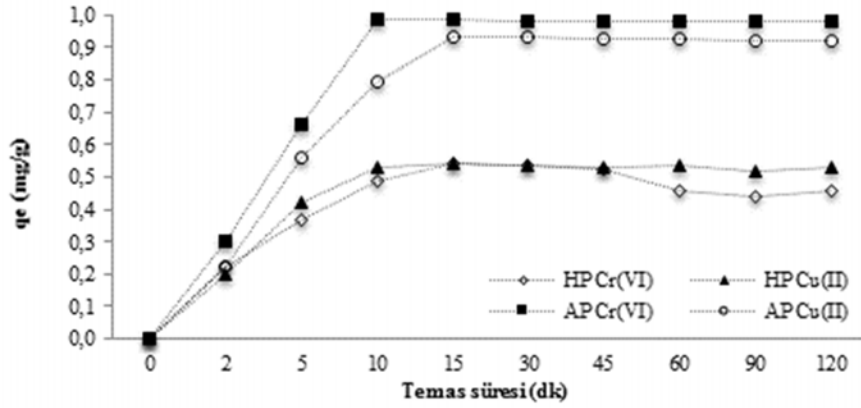
Şekil 2. AP ile a) Cr(VI) b) Cu(II) adsorpsiyonuna pH etkisi (Effect of pH to a) Cr(VI) b) Cu(II) adsorption with AP)



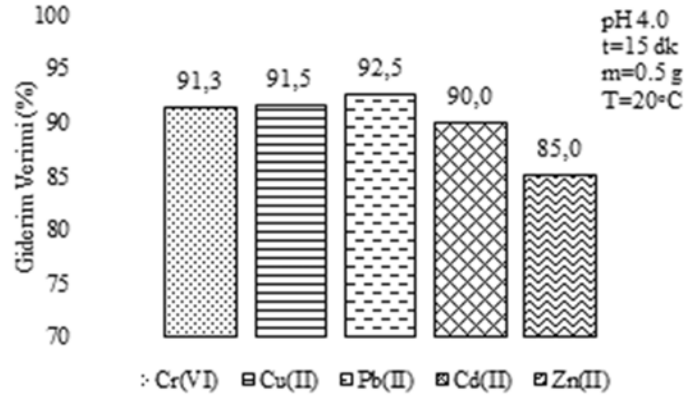
Şekil 3. Temas süresine bağlı konsantrasyonun etkisi: a) Cr(VI) b) Cu(II)
(The effect of concentration depends on the contact time: a) Cr(VI) b) Cu(II))

edilmiş kayısı çekirdeği kabuğu ile Ni(II) ve Cr(VI) iyonlarının atıksulardan giderimini araştırmışlardır. Modifikasyonun çeşidine göre Ni(II) ve Cr(VI) gideriminin değişmesine rağmen en yüksek giderim verimi %92 olarak belirlemişlerdir. Ayrıca adsorpsiyon kapasitesi için, adsorban ve modifikasyon çeşidine göre 1-90 mg/g arasında değişmekte olduğunu belirtmişlerdir [14]. Dang ve arkadaşları (2009), düşük maliyetli doğal adsorban olarak buğday samanı kullanarak, Cu(II)'nin giderimi üzerine çalışmışlardır. Cu(II) için en yüksek adsorpsiyon

kapasitesini pH 6,0'da 11,43 mg/g olarak bulmuşlardır [15]. Deneysel sonuçlara göre belirlenen optimum şartlara bağlı olarak HP ve AP ile elde edilen maksimum adsorplama kapasiteleri ise Şekil 4'te verilmektedir. Akü sanayi atıksuyu ağır metal içeriğine bağlı olarak laboratuvar ortamında hazırlanan sentetik atıksu ile yapılan adsorpsiyon çalışmasının optimum şartları gerçek atıksuya da uygulanmıştır. Optimum şartlar altında yapılan adsorpsiyon çalışmasından elde edilen giderim verimleri ise Şekil 5'te verilmiştir. Literatürde bulunan diğer düşük maliyetli doğal



Şekil 4. HP ve AP'nin adsorplama kapasiteleri (HP and AP adsorption capacities)

Şekil 5. Akü sanayi atıksuyu giderim verimleri (Removal efficiency of battery industry wastewater)
(C_0 Cr(VI)= 15 mg/L, C_0 Cu(II)= 12 mg/L, C_0 Pb(II)= 4 mg/L, C_0 Cd(II)= 5 mg/L, C_0 Zn(II)= 8 mg/L)Tablo 2. Çeşitli düşük maliyetli doğal adsorbanlar kullanılarak ağır metal giderimi
(Heavy metal removal using a variety of low-cost natural adsorbents)

Adsorban	q_e (mg/g)		Kaynak
	Cr(VI)	Cu(II)	
Fıstık kabuğu	-	14,13	[1]
Badem kabuğu	10,62	-	[16]
Kaktüs bitkisi	7,080	-	[16]
HCl ile modifiye edilmiş kayısı çekirdeği kabuğu	1,839	-	[14]
Nar kabuğu	-	1.318	[17]
Pirinç kabuğu	-	0,28-3,60	[18]
Aktifleştirilmiş Pirina (AP)	16,86	16,19	Bu çalışma*

* 100 mg/L başlangıç Cr(VI) ve Cu(II) adsorplanma kapasiteleri verilmiştir.

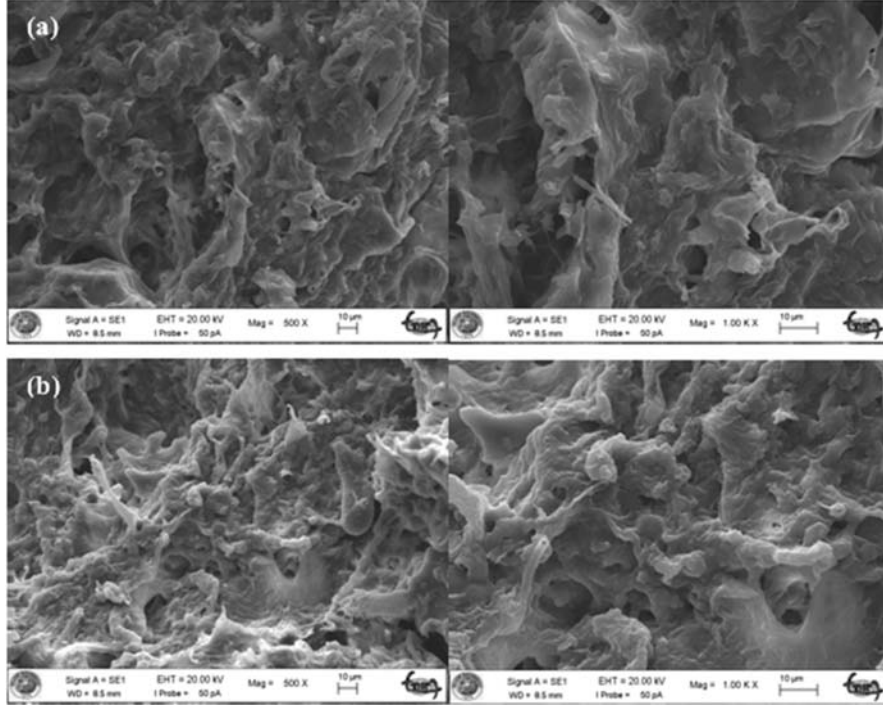
adsorbanlarla yapılan çalışmalardan elde edilen adsorplanma kapasiteleri ise Tablo 2'de görülmektedir. Şekil 5'te görüldüğü gibi, akü sanayi atıksuyu ile yapılan çalışmada Cr(VI), Cu(II), Pb(II), Cd(II) ve Zn(II) giderimi için arttırma verimleri sırasıyla; %91,3, %91,5, %92,5, %90,0 ve %85,0

olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar doğrultusunda Cr(VI) ve Cu(II) iyonlarının gideriminde azalma olması beklenen bir sonuçtur. Akü sanayi atıksuyunda mevcut olan diğer ağır metallerin varlığı giderim verimindeki azalmanın sebebi olarak düşünülmektedir.

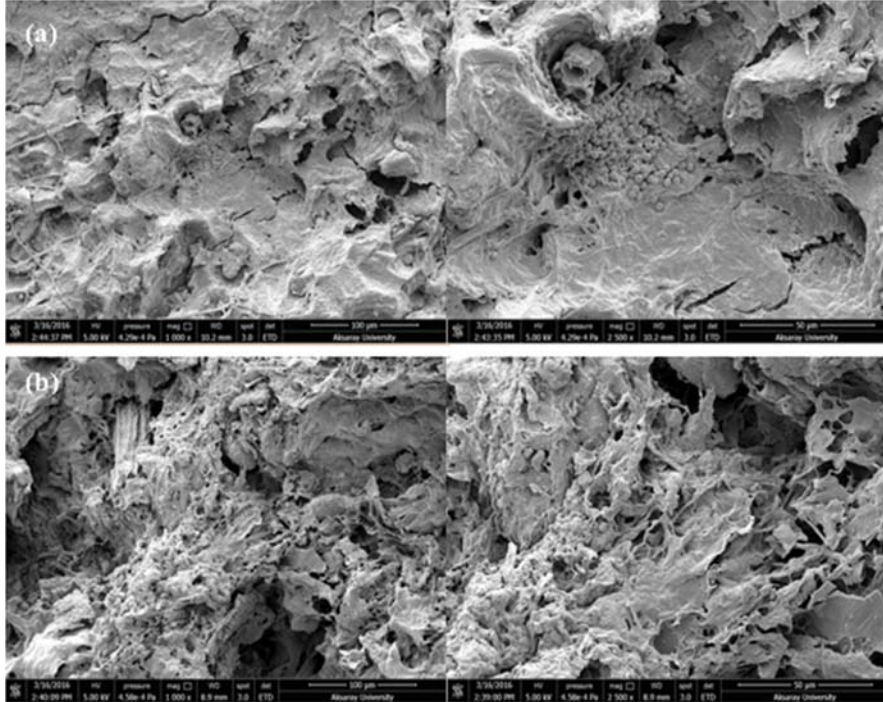
3.1. SEM ve FTIR Analizi (Analysis of SEM and FTIR)

HP, AP ve AP'nin adsorpsiyon işlemi öncesi ve sonrasındaki SEM görüntüleri Şekil 6a-b ve 7a-b'de verilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde, HP'nin gözenek yapısına sahip olduğu ancak, aktifleştirme işlemi sonucunda AP'nin

gözenekliliğinin daha fazla olduğu anlaşılmaktadır. HP ve AP'nin FTIR spektrumları Şekil 8a-b'de verilmiştir. Bu FTIR spektrumlarına bakıldığında aktifleştirme işlemi sonucunda HP'nin farklı bir yapıya dönüşmediği, bunun yerine aktif yüzeylerinin ve gözenekliliğinin değiştiği görülmektedir.



Şekil 6. Adsorpsiyon öncesi a) HP ve b) AP'nin SEM görüntüleri (SEM images for before adsorption of a) HP and b) AP)



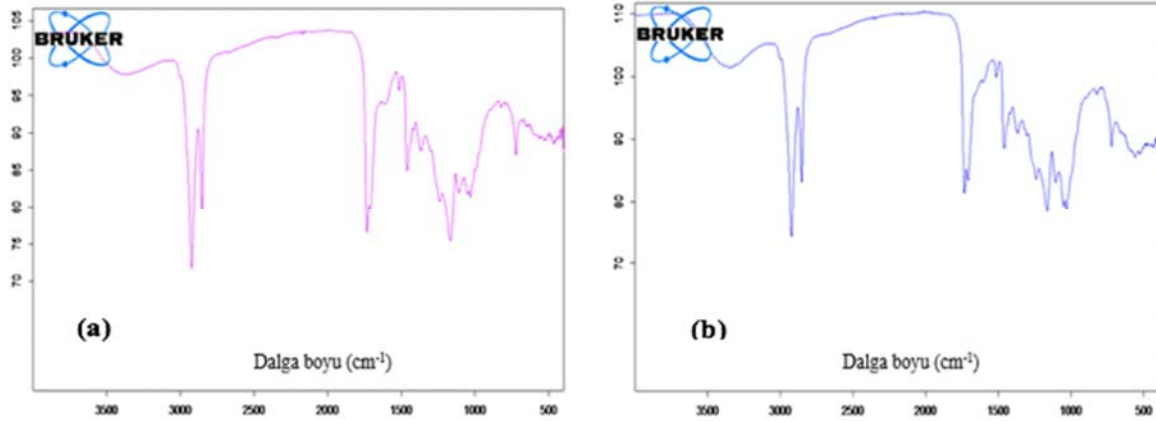
Şekil 7. Adsorpsiyon sonrası AP'nin SEM görüntüleri; a) Cu(II) AP b) Cr(VI) AP (SEM images to different enlargements for after adsorption of AP)

Cr(VI) ve Cu(II) adsorpsiyonundan sonra AP'nin FTIR spektrumları ise Şekil 9a-b'de görülmektedir. HP ve AP için; 3356 cm^{-1} dalga boyundaki spektrumlar hidrojen bağlı alkolik, fenolik ve asidik OH varlığını, 2923 cm^{-1} ve 2853 cm^{-1} dalga boyundaki pikler işse alifatik yapının var olduğunu göstermektedir. 1709 cm^{-1} dalga boyundaki bağ başlangıç katranda var olan lineer alifatik aldehitler, ketonlar ve karboksillerdeki C-O'nun uzatılmasıyla ilişkilidir. 1460 cm^{-1} dalga boyunda aromatik hidrokarbon pikleri oluşurken, 1100 cm^{-1} ve 1300 cm^{-1} arasındaki dalga boylarında C-O bağları oluşurken, 1032 cm^{-1} dalga boyundaki pikler C-C ve C-O'nun genişletilmiş şekilleriyle açıklanmaktadır. Ayrıca AP'nin adsorpsiyon öncesi ve sonrası FTIR spektrumlarına göre belirlenen adsorpsiyon bantları detaylı olarak Tablo 3'te verilmiştir.

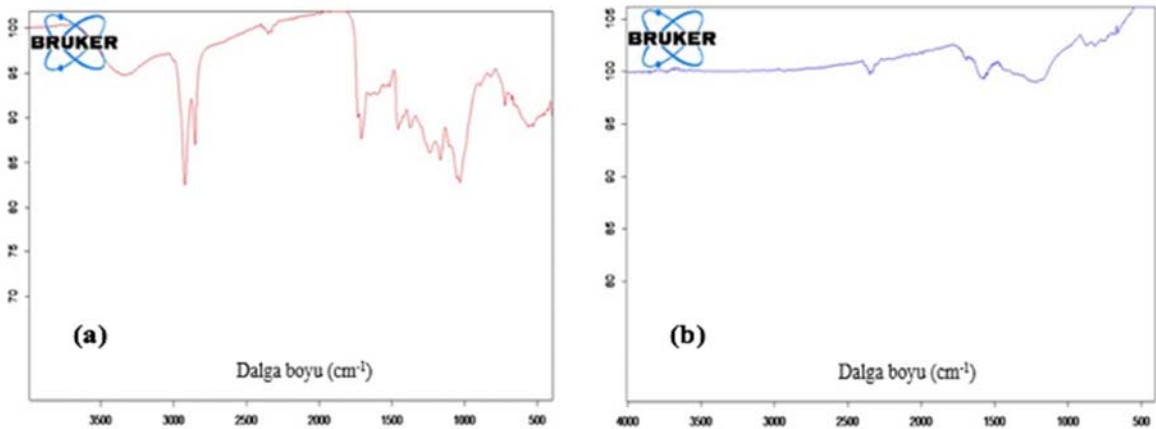
3.2. İzoterm ve Kinetik Çalışması (Isotherm and Kinetic Study)

İzoterm uygulamasında Cr(VI) ve Cu(II) için hesaplanan korelasyon katsayıları (R^2) (Tablo 4) adsorpsiyonun en iyi Langmuir izotermine uygunluğu tespit edilmiştir [19]. Langmuir adsorpsiyon izotermine kirlenme, adsorban yüzeyinde tek tabaka halinde sıralanır ve tabakanın hareket etmediği varsayılır. Bu tabaka üzerindeki tüm bağlayıcı

sitelerin aynı adsorpsiyon enerjisine sahip olduğunu ve adsorban yüzeyine homojen olarak dağıldığını işaret etmektedir. Adsorpsiyonun karakteristiği hakkında bilgi veren D-R izotermine hesaplanan E (adsorpsiyon enerjisi: kJ/mol) $< 8 \text{ kJ/mol}$ ise fiziksel adsorpsiyon, $E = 8-16 \text{ kJ/mol}$ arasında ise iyon değişimi ya da kimyasal adsorpsiyon ve $E > 16 \text{ kJ/mol}$ için ise partikül difüzyonu baskındır [20]. AP ile Cr(VI) ve Cu(II) adsorpsiyonu için E değerleri 223 kJ/mol ve 70,7 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Bu değerler, adsorpsiyonda partikül difüzyonunun baskın olduğunu göstermektedir. Cr(VI) ve Cu(II) ağır metallerinin AP ile adsorpsiyonunda hız sabitlerini ve adsorpsiyon hızını tespit edebilmek için deneysel sonuçlara yalancı birinci derece kinetik ve yalancı ikinci derece kinetik modelleri uygulanmıştır. Model sabitleri ve korelasyon değerleri Tablo 5'te verilmiştir. Yalancı birinci derece kinetik modelde elde edilen korelasyon değerlerinin oldukça düşük çıkması ve modelden hesaplanan adsorpsiyon kapasiteleri (q_{model}) ile deneysel q_e değerlerinin birbirinden farklı olması nedeniyle veriler bu kinetik modele uymamaktadır. Yalancı ikinci derece kinetik hesaplamalarda ise Cr(VI) ve Cu(II)'nin AP ile adsorpsiyonunda elde edilen q_{model} değerleri deneysel q_e değerleri ile yüksek uyum içerisindedir. Bu model ile elde edilen korelasyon değerleri (R^2) 0,99 olup, AP ile Cr(VI) ve



Şekil 8. a) HP b) AP'nin FTIR spektrumu (FTIR spectrum of a) HP b) AP)



Şekil 9. a) Cr(VI) b) Cu(II) adsorpsiyonu sonrası FTIR spektrumları (FTIR spectrums of a) Cr(VI) b) Cu(II) after adsorption)

Tablo 3. Adsorpsiyon öncesi ve sonrası AP'nin FTIR analiz sonuçları
(FTIR analysis results for before and after adsorption of HP and AP)

Adsorpsiyon spektrumları (cm ⁻¹)					
Ads. öncesi	Cr(VI) Ads. sonrası	Fark	Cu(II) Ads. sonrası	Fark	Tanım
3356,65	3348,15	8,5	3351,74	4,91	O-H grup gerilmesi(Asit)
2923,62	2923,13	0,49	2922,87	0,75	-CH _{alifatik} grup
2853,45	2852,58	0,87	-	-	C-H simetrik gerilme (Aldehit)
1709,70	1708,34	1,36	1708,14	1,56	O-H grup eğilmesi
1515,07	1515,15	-0,08	-	-	NO ₂ gerilmesi
1461,95	1454,91	-10,5	1458,74	3,21	Karboksil grup
1240,81	1240,86	-0,05	1238,23	2,58	C-O-C asimetrik gerilmesi
1165,15	1164,45	0,7	1163,34	1,81	İkincil ve Tersiyer alkoller
1051,38	1050,58	0,8	1050,27	1,11	C-O-C simetrik gerilmesi
1032,25	1032,12	0,13	1031,83	0,42	C=O eğilmesi
822,89	821,08	1,81	815,99	6,9	=C-H eğilmesi ve N-O gerilmesi
722,34	721,50	0,84	721,13	1,21	=C-H eğilmesi
578,25	541,07	37,18	564,39	13,86	C-Cl bağı

Tablo 4. AP için Langmuir, Freundlich, Tempkin ve D-R izoterm sabitleri
(Constants for Langmuir, Freundlich, Tempkin ve D-R isotherms for AP)

		Cr(VI)	Cu(II)
Langmuir	q _{max} (mg/g)	1,00	1,00
	K _L (L/mg)	0,20	0,20
	R ²	1,00	1,00
Freundlich	k (mg/g)	1,85	3,22
	n (g/L)	4,12	2,13
	R ²	0,85	0,83
Tempkin	B (J/mol)	3,95	6,64
	A _T (L/g)	5,52	4,39
	R ²	0,92	0,93
D-R	X'm (mg/g)	0,61	0,94
	K' (mol ² /J ²)	5E-06	0,0001
	E (kJ/mol)	223	70,7
	R ²	0,51	0,55

Cu(II) adsorpsiyonu yalnızca ikinci derece kinetik ile oldukça iyi tanımlanmaktadır [21]. Yalnızca ikinci derece kinetik modele göre hız kontrol basamağı, boşluk kuvvetleri boyunca adsorbat-adsorbent arasındaki elektronların paylaşımını ya da yer değişimini içeren kimyasal adsorpsiyondur. FTIR analizinde görülmekte olan adsorban

yüzeyindeki polar gruplar ve konjuge karbonilin karboksil grupları (çoğunlukla keton ve esterler) gibi fonksiyonel grupların varlığı kimyasal adsorpsiyon ile ilişkilidir. Literatür araştırmasında bulunan düşük maliyetli adsorbanlar ile yapılan çalışmalarındaki yalnızca ikinci derece kinetik model sonuçları Tablo 6'da verilmiştir.

Tablo 5. AP adsorpsiyonu için kinetik model sabitleri (Constants for kinetic models for AP adsorption)

	Cr(VI)	Cu(II)
DeneySEL q_e (mg/g)	0,99	0,93
Yalancı birinci derece kinetic		
q_{emodel} (mg/g)	9,39	2,35
k_1 (1/dk)	0,03	0,04
R^2	0,34	0,50
Yalancı ikinci derece kinetic		
q_{emodel} (mg/g)	1,00	0,95
k_2 (g/mg/dk)	0,64	0,44
R^2	0,99	0,99

Tablo 6. Cr(VI) ve Cu(II) adsorpsiyonu için literatürde yer alan yalancı ikinci derece kinetik sabitleri (Constants for Pseudo second order kinetic for Cr(VI) and Cu(II) adsorption in literature)

Adsorban	Ağır Metal	R^2	k_2 (g/mg.dk)	Kaynak
Pirinç sapı	Cr(VI)	-	-	[19]
Gazete atığı	Cr(VI)	0,97	0,0019	[22]
Pirinç kabuğu külü	Cr(VI)	0,99	0,0504	[23]
Maun kabuğu	Cu(II)	0,99	0,0700	[24]
Talaş	Cr(VI)	0,99	0,0877	[23]
Hindistan cevizi kabuğu	Cu(II)	0,99	104,43	[24]

4. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

HP kullanılarak Cr(VI)(%54.3) ve Cu(II)(%54.1)'nin en yüksek giderim verimi; pH 4, temas süresi 15 dk ve 5 mg/L başlangıç ağır metal konsantrasyonu optimum koşullarında gerçekleşmiştir. Elde edilen giderim verimi düşük olduğundan AP ile çalışmalar sürdürülmüştür. AP ile yapılan çalışmada optimum şartlarda (pH 4, temas süresi 15 dk ve 5 mg/L giriş ağır metal konsantrasyonu) Cr(VI) giderim verimi %54,3'ten %98,8'e, Cu(II) giderim verimi ise %54,1'den %93,2'ye çıkarılmıştır. Bu giderim verimleri ilk 15 dk gibi çok kısa bir sürede gerçekleşmiştir. AP'nin adsorplama kapasitesi Cr(VI) için 0,988 mg/g ve Cu(II) için 0,932 mg/g olarak hesaplanmıştır. Kullanılan adsorban malzemesinin SEM görüntüleri gözenekli bir yapıda olduğunu göstermektedir. Ayrıca gözenekli yapının aktifleştirme işlemiyle arttığı görülmüştür. Adsorpsiyon izoterm çalışmalarında sistemin Langmuir izotermine uygun olduğu görülmüştür. Bununla birlikte Freundlich ve Tempkin izotermelerinde de yüksek korelasyon değerleri elde edilmiştir. D-R izotermine elde edilen E (adsorpsiyon enerjisi) değerlerine bakıldığında sistemde partikül difüzyonunun gerçekleştiği söylenebilmektedir. Cr(VI) ve Cu(II) için yalancı ikinci derece kinetik, 0,99 korelasyon katsayıları ile AP adsorpsiyonunun uyum sağladığı

görülmüştür. Laboratuvar ortamında hazırlanan simultane atıksu ile elde edilen optimum şartlar akü sanayi atıksuyunun AP ile gideriminde kullanılması sonucunda da Cr(VI) ve Cu(II) için giderim verimleri sırasıyla, %91,3 ve %91,5 olarak hesaplanmıştır. Ayrıca akü sanayi atıksuyunda bulunan Cd(II), Pb(II) ve Zn(II) için ise giderim verimleri; %90, %92,5 ve %85 olarak elde edilmiştir. Cr(VI) ve Cu(II) giderim verimlerindeki bu azalmanın sebebinin, atıksuda mevcut olan diğer ağır metallere kaynaklandığı düşünülmektedir. Çalışma sonucunda düşük maliyetli, kolay temin edilebilen pirinç kabuğunun aktifleştirme işlemi sonucunda atıksulardan ağır metal gideriminde adsorban olarak proste kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

1. Ali R.M., Hamada H.A., Hussein M.M., Malash G.F., Potential of using green adsorbent of heavy metal removal from aqueous solutions: Adsorption kinetics, isotherm, thermodynamic, mechanism and economic analysis, *Ecol. Eng.*, 91, 317–332, 2016.
2. Dissanayake D.M.R.E.A., Wijesinghe W.M.K.E.H., Iqbal S.S., Priyantha N., Iqbal M.C.M., Isotherm and kinetic study on Ni(II) and Pb(II) biosorption by the fern *Asplenium nidus L.*, *Ecol. Eng.*, 88, 237–241, 2016.

3. Dursun Ş., Köysüren H.N., The removal of lead and nickel ions from water with *Verbascum cheiranthifolium* L. material, Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University, 29 (3), 569-577, 2014.
4. De Hoces M.C., Blazquez Garcia G., Galvez A.R., Martín-Lara M.A., Effect of the acid treatment of olive stone on the biosorption of lead in a packed-bed column, Ind. Eng. Chem. Res., 49 (24), 12587-12595, 2010.
5. Bulut Y., Tez Z., Adsorption studies on ground shells of hazelnut and almond, J. Hazard. Mater., 149, 35-41, 2007.
6. Azouaou N., Sadaoui Z., Djaafri A., Mokaddema H., Adsorption of cadmium from aqueous solution onto untreated coffee grounds: Equilibrium, kinetics and thermodynamics, J. Hazard. Mater., 184, 126-134, 2010.
7. Odoemelam S.A., Iroh C.U., Igwe J.C., Copper (II), Cadmium (II) and Lead (II) adsorption kinetics from aqueous metal solution using chemically modified and unmodified cocoa pod husk (*Theobroma cacao*) waste biomass, Res. J. Appl. Sci., 6 (1), 44-52, 2011.
8. Doyurum S., Pirinanın Pb (II) ve Cd (II) iyonlarını adsorpsiyon performansının incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Celal Bayar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Manisa, 2005.
9. Aziz A., Oualia M.S., Elandaloussia E.H., Chemically modified olive stone: A low-cost sorbent for heavy metals and basic dyes removal from aqueous solutions, J. Hazard. Mater., 163, 441-447, 2009.
10. Okur M., Removal of metal-complex dye from textile wastewaters using eggshell, Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University, 28 (4), 777-785, 2013.
11. Çimen Ö., Pirina kullanılarak sulu çözeltilerden adsorpsiyon yöntemiyle ağır metallerin giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Aksaray Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Aksaray, 2014.
12. Doymaz I., Gorel O., Akgün N.A., Drying characteristics of the solid by product of olive oil extraction, Biosyst. Eng., 88, 213-219, 2004.
13. Aslan S., Bozkurt Z., Tekeli A.N., Removal of Cu (II), Ni (II), Cd (II) and Cr (VI) ions from aqueous solutions by biosorption processes, J. Eng. Nat. Sci., 25 (2), 209-222, 2009.
14. Köysüren H.N., Dursun Ş., The removal of heavy metal ions from the aquatic environment by modified apricot kernel shells, Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University, 28 (2), 427-436, 2013.
15. Dang V.B.H., Doan H.D., Dang-Vu T., Lohi A., Equilibrium and kinetics of biosorption of cadmium(II) and copper(II) ions by wheat straw, Bioresour. Technol., 100, 211-219, 2009.
16. Dakiky M., Khamis M., Manassra M., Merèb M., Selective adsorption of Chromium(VI) in industrial waste water using low cost abundantly available adsorbents, Adv. Environ. Res., 6, 533-540, 2002.
17. Arslanoglu H., Altundogan H.S., Tumen F., Heavy metals binding properties of esterified lemoñ, J. Hazard. Mater., 164, 1406-1413, 2009.
18. Qian Q., Mochidzuki K., Fujii T., Sakoda A., Removal of copper from aqueous solution using iron- containing adsorbents derived from methane fermentation sludge, J. Hazard. Mater., 172, 1137-1144, 2009.
19. Wu Y., Fan Y., Zhangb M., Mingb Z., Yangb S., Arkinb A., Fang P., Functionalized agricultural biomass as a low-cost adsorbent: Utilization of rice straw incorporated with amine groups for the adsorption of Cr (VI) and Ni (II) from single and binary systems, Biochem. Eng. J., 105, 27-35, 2016.
20. Kalavathy H.M., Miranda L.R., Moringa oleifera-A solid phase extractant for the removal of copper, nickel and zinc from aqueous solutions, Chem. Eng. J., 158, 188-199, 2010.
21. Okur M., Aktı F., The removal of C.I. acid violet 90 metal-complex dye using synthetic and natural zeolite from aqueous solutions, Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University 31 (3), 677-686, 2016.
22. Dehghani M.H., Sanaei D., Ali I., Bhatnagar, A., Removal of chromium (VI) from aqueous solution using treated waste newspaper as a low-cost adsorbent: Kinetic modeling and isotherm studies, J. Mol. Liq., 215, 671-679, 2016.
23. Bhattacharya A.K., Naiya T.K., Mandal S.N., Das S.K., Adsorption, kinetics and equilibrium studies on removal of Cr (VI) from aqueous solutions using different low-cost adsorbents, Chem. Eng. J., 137, 529-541, 2008.
24. Maheshwari U., Mathesan B., Gupta S., Efficient adsorbent for simultaneous removal of Cu (II), Zn (II) and Cr (VI): Kinetic, thermodynamics and mass transfer mechanism, Process Saf. Environ. Prot., 98, 198-210, 2015.