

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ★ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**TOREFİYE EDİLMİŞ ORMAN, DENİZ VE TARIMSAL BİYOKÜTLE
NUMUNELERİ KULLANILARAK ATIK SUDAN KURŞUN, KROM VE
KADMIYUM GİDERİMİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Buğra BİRGİLİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

ŞUBAT 2022

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**TOREFİYE EDİLMİŞ ORMAN, DENİZ VE TARIMSAL BİYOKÜTLE
NUMUNELERİ KULLANILARAK ATIK SUDAN KURŞUN, KROM VE
KADMIYUM GİDERİMİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Buğra BİRGİLİ
(506201007)**

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Hanzade AÇMA

ŞUBAT 2022

İTÜ, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'nün 506201007 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Buğra BİRGİLİ, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “TOREFİYE EDİLMİŞ ORMAN, DENİZ VE TARIMSAL BİYOKÜTLE NUMUNELERİ KULLANILARAK ATIK SUDAN KURŞUN, KROM VE KADMİYUM GİDERİMİ” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Hanzade AÇMA**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Serdar YAMAN**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Aysel KANTÜRK FİGEN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : 28 Ocak 2022
Savunma Tarihi : 4 Şubat 2022





Aileme,



ÖNSÖZ

Yüksek lisans tez çalışmam süresince, bilgilerini, desteklerini ve yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Hanzade AÇMA'ya saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarımda yardımlarından dolayı Doç.Dr. Nil ÖZBEK'e, Metalurji ve Malzeme Yük. Mühendisi Sıdıka MERTDİNÇ'e, ve Kim. Yük. Müh. Esra ENGİN'e teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında destek olan Dr. Ayşen AKTÜRK'e, Kim. Yük. Müh. Muhammet SÖZEN'e, yardımlarından dolayı Prof. Dr. Ercan AÇMA'ya ve Araş.Gör. Kaan BÜYÜKKANBER'e teşekkürlerimi sunarım.

Eğitim hayatımda tüm başarılarımın kaynağı olan, her zaman bana güç ve ilham veren sevgili ablama, anneme ve babama sonsuz teşekkür ederim.

Şubat 2022

Buğra BİRGİLİ
(Kimya Mühendisi)



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
SEMBOLLER	xiii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xv
ŞEKİL LİSTESİ.....	xvii
ÖZET	xix
SUMMARY	xxi
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. ATIK SU	3
2.1 Atık Nedir?	3
2.2 Kirlilik Yaratan Ağır Metaller.....	3
2.3 Kurşun	6
2.4 Kadmiyum	8
2.5 Krom.....	11
2.6 Atık Su Arıtma Yöntemleri	12
2.7 Atık Suların Çevre ve İnsanlar Üzerindeki Etkileri	12
3. TORİFİYE İŞLEMİ	17
3.1 Numunelerin Öğütülmesi	17
3.2 Torefiye İşlemi	17
4. DENEYSEL ÇALIŞMA	19
4.1 Çay Üretim Atığı Numunesi	19
4.2 Mısır Sapı Numunesi.....	20
4.3 Çam Kozalağı Numunesi	21
4.4 Deniz Yosunu Numunesi	21
4.5 Orman Gülü Numunesi	22
4.6 Üzüm Çekirdekleri Numunesi.....	22
4.7 Deneylerin Yürütülmesi	22
4.7.1 Numunelerin kurutulması	22
4.7.2 Numunelerin öğütülmesi.....	23
4.7.3 Standart çözeltilerin hazırlanması	23
5. AĞIR METAL TUTMA VERİMLERİNİN HESAPLANMASI.....	25
5.1 Adsorbsion Deneyleri.....	25
5.2 ICP Deneylerinin Yürütülmesi	26
5.3 XRD Deneyleri.....	26
5.4 FTIR Deneyleri	26
5.5 SEM Deneyleri.....	26
5.6 Zeta Potansiyeli Ölçüm Deneyleri	26
5.7 İstatistiksel Hesaplamalar	28

6. BULGULAR VE DEĞERLENDİRME	29
6.1 ICP Analizi Sonuçları.....	29
6.1.1 Torefiye işleminin etkisi	29
6.1.2 Torefiye sıcaklığının etkisi.....	34
6.1.3 Adsorbsiyon karıştırma hızının etkisi	36
6.1.4 Adsorbsiyon ortamı pH değeri etkisi	37
6.1.5 Adsorbsiyon ortamı sıcaklığı etkisi.....	41
6.2 Ağır Metal Kapasitesinde pH ve Sıcaklığın Birleşik Etkisi	43
6.3 Biyokütlelerin Tekrar Kullanılabilirliği ve Ağır Metal Geri Kazanımı	44
6.4 Zeta Potansiyeli	45
6.5 XRD Analizi.....	48
6.6 SEM-EDS Analizi	50
6.7 FTIR Analizi.....	53
6.8 Biyokütle Örneklerinin Uçucu Madde Miktarları	55
7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	57
7.1 SONUÇLAR.....	57
7.2 ÖNERİLER	59
KAYNAKLAR.....	61
ÖZGEÇMİŞ.....	67

KISALTMALAR

ABD	: Amerika Birleşik Devletleri
ASTM	: American Society for Testing and Materials
CA	: Çay üretim atığı
Cd	: Kadmiyum
CK	: Çam kozalağı
Cr	: Krom
FAO	: Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü
FTIR	: Fourier Kızılötesi Dönüşüm Spektroskopisi
IEP	: İzoelektrik noktası
MS	: Mısır sapı
NaOH	: Sodyumhidroksit
NOAA	: Ulusal Okyanus ve Atmosfer Dairesi
OG	: Orman gülü
Pb	: Kurşun
PTWI	: Tolere Edilebilir Haftalık Alım Miktarı
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
U	: Üzüm çekirdekleri
UNEP	: Birleşmiş Milletler Çevre Programı
WHO	: Dünya Sağlık Örgütü
XRD	: X-Işını Kırınımı Difraktometresi
Y	: Deniz yosunu



SEMBOLLER

°	: Derece
°C	: Celsius
µg	: Mikrogram
µm	: Mikrometre
ζ	: Zeta potansiyeli
cm	: Santimetre
cm ³	: Santimetreküp
dk	: Dakika
g	: Gram
kg	: Kilogram
km	: Kilometre
l	: Litre
m	: Metre
m ²	: Metrekare
m ³	: Metreküp
mm	: Milimetre
mV	: Milivolt
mW	: Miliwatt
ng	: Nanogram
pH	: Potansiyel Hidrojen
T	: Torefiye
V	: Volt



ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Bazı ağır metallerin ekolojik sınıflandırılması	4
Çizelge 2.2 : Endüstri kollarına göre ağır metal içeriği	5
Çizelge 2.3 : AE ve Y termik santralleri uçucu küllerindeki ağır metal miktarları	5
Çizelge 6.1 : Biyokütle cinsi kodları	29
Çizelge 6.2 : Torefiye sıcaklığı kodları	29
Çizelge 6.3 : Torefiye bekleme süresi kodları	29
Çizelge 6.4 : Çay üretim atığı numunesi	30
Çizelge 6.5 : Mısır sapı numunesi	31
Çizelge 6.6 : Üzüm çekirdekleri numunesi	31
Çizelge 6.7 : Çam kozalağı numunesi	32
Çizelge 6.8 : Orman gülü numunesi	32
Çizelge 6.9 : Yosun numunesi	33
Çizelge 6.10 : Mısır sapı numunesi torefiye sıcaklığı etkisi.....	34
Çizelge 6.11 : Çam kozalağı numunesi torefiye sıcaklığı etkisi.....	35
Çizelge 6.12 : Çay üretim atığı numunesi torefiye sıcaklığı etkisi.....	35
Çizelge 6.13 : CA, CK ve Y numunelerinin Pb ve Cr tutma için karıştırma hızı etkisi.....	36
Çizelge 6.14 : Çay atığı numunesi için Pb, Cr, ve Cd tutma kapasitelerinin pH ile değişimi.....	38
Çizelge 6.15 : Üzüm çekirdekleri numunesi için Pb, Cr, ve Cd tutma kapasitelerinin pH ile değişimi.....	38
Çizelge 6.16 : Çam kozalağı numunesi için Pb ve Cd tutma kapasitelerinin pH ile değişimi.....	39
Çizelge 6.17 : Orman gülü numunesi için Pb ve Cd tutma kapasitelerinin pH ile değişimi.....	40
Çizelge 6.18 : Yosun numunesi için Pb tutma kapasitelerinin pH ile değişimi	40
Çizelge 6.19 : Çay Atığı numunesi için farklı sıcaklık değerlerinde iyon kapasitesi	41
Çizelge 6.20 : Mısır sapı numunesi için farklı sıcaklık değerlerinde iyon kapasitesi	42
Çizelge 6.21 : Çam kozalağı numunesi için farklı sıcaklık değerlerinde iyon kapasitesi	42
Çizelge 6.22 : Yosun numunesi için farklı sıcaklık değerlerinde iyon kapasitesi	43
Çizelge 6.23 : Bazı Biyokütle Numunelerine uygulanan birleşik etkili adsorbsiyon kapasitesi.....	44
Çizelge 6.24 : CA.T150.30 Numunesinin pH 5 T=50°C’de Pb için tekrarlı kullanımı	44
Çizelge 6.25 : CA.T150.30 Numunesinin pH 5 T=50°C’de Pb için tekrarlı kullanımı	45
Çizelge 6.26 : CA.T150.30 Numunesinin pH 5 T=50°C’de Pb için tekrarlı kullanımı	45
Çizelge 6.27 : CA.T150.30 Numunesinden Pb, Cr, Cd geri kazanımı	45

Çizelge 6.28 : Torefikasyon ile uçucu madde giderimi	55
Çizelge 6.29 : Kül tayini	56



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Pb için Pourbaix diyagramı	7
Şekil 2.2 : 2019 Türkiye havasındaki yıllık ortalama Pb konsantrasyonu	8
Şekil 2.3 : 2019 Türkiye sularındaki yıllık ortalama Pb konsantrasyonu	8
Şekil 2.4 : Cd Pourbaix diyagramı	9
Şekil 2.5 : 2019 Türkiye havasındaki yıllık ortalama Cd konsantrasyonu	10
Şekil 2.6 : 2019 Türkiye sularındaki yıllık ortalama Cd konsantrasyonu	10
Şekil 2.7 : Cr Pourbaix diyagramı	11
Şekil 2.8 : Ağır metallere bağlı semptomlar	13
Şekil 3.1 : Boru tip fırın.....	17
Şekil 4.1 : 2019 Yılı Doğu Karadeniz ilçelerinde çay üretim miktarları	19
Şekil 4.2 : Öğütücü ve titreşimli elek.	23
Şekil 5.1 : Farklı yüzey özelliğinde malzemelerin değişen pH ortamlarında ζ grafiği	28
Şekil 6.1 : CA.T150.30 numunesi için farklı pH değerleri altında ζ değeri	46
Şekil 6.2 : MS.T150.30 numunesi için farklı pH değerleri altında ζ değeri.....	46
Şekil 6.3 : CK.T150.30 numunesi için farklı pH değerleri altında ζ değeri	47
Şekil 6.4 : OG.T150.30 numunesi için farklı pH değerleri altında ζ değeri.....	47
Şekil 6.5 : Y.T150.30 numunesi için farklı pH değerleri altında ζ değeri	48
Şekil 6.6 : MS.T150.30 Numunesinde Pb	49
Şekil 6.7 : CK.T150.30 Numunesinde Cd	49
Şekil 6.8 : CK.T150.30 Numunesinde Cr.....	49
Şekil 6.9 : Y.T150.30 Numunesinde Pb	50
Şekil 6.10 : OG.T150.30 Numunesinde Cd.....	50
Şekil 6.11 : Birinci SEM görüntüsü (a) ve EDS verisi (b)	51
Şekil 6.12 : İkinci SEM görüntüsü (a) ve EDS verisi (b)	52
Şekil 6.13 : Üçüncü SEM görüntüsü (a) ve EDS verisi (b)	53
Şekil 6.14 : FTIR Analizi Sonuçları	54



TOREFİYE EDİLMİŞ ORMAN, DENİZ VE TARIMSAL BİYOKÜTLE NUMUNELERİ KULLANILARAK ATIK SUDAN KURŞUN, KROM VE KADMIYUM GİDERİMİ

ÖZET

Ağır metallerin belirli konsantrasyonlar üzerinde toksik ya da eko-toksik özellik göstermeleri, yaşamsal olarak rol üstlenenler de dahil olmak üzere, nedeniyle ağır metaller ile ilişkilendirilmiş pek çok sağlık ve çevre sorunu ortaya çıkmıştır. Atık sular veya uçuşan inorganik partiküller ile ya da asit yağmurlarının toprak bileşiminden bu metalleri çözmesi ile ağır metaller denizlere ve yer altı sularına karışmaktadır. Sanayileşme ile birlikte gübreler, çimento sektörü, cam üretimi, çöp ve atık çamurlarının yakılması, termik santral ve otomobillerde fosil yakıtların yakılması gibi pek çok yaşamsal faaliyet ile ağır metaller yüksek konsantrasyonlarda doğaya salınmaktadır. Araştırmacılar, bu gibi faaliyetlerden gelen atık sulardaki ağır metalleri giderecek ucuz, etkili, kolaylıkla bulunan ve sürdürülebilir bir çözüm arayışı içerisinde. Ülkemizin biyokütle kaynaklarının bu alanda kullanılma potansiyeli mevcuttur; ancak, bu biyokütle kaynaklarımızın torefiye işlemi gibi termal süreçlerden geçirilerek özelliklerinin iyileştirilmesi gerekmektedir. Torefiye işlemi, biyokütleyi 300 C'ye kadar inert atmosfer altında ısıtarak hemiselüloz yapılarını daha stabil hale getirir ve uçucu maddeleri azaltıp sabit karbon oranını artırarak daha kaliteli ve hidrofobik özellik gösteren katı yakıt elde edilmesini sağlayan bir termal ön işlemdir. Ayrıca, nemin giderilmesi ve fiber yapının bozulması ile biyokütlerde biyobozunma engellenir ve öğütölme daha kolay hale gelir.

Bu çalışmada ülkemizden tarımsal biyokütle olarak çay üretim atığı, mısır atığı, üzüm çekirdeği; orman biyokütlesi olarak çam kozalağı ve orman gülü; deniz biyokütlesi olarak ise yosun numunelerinin kurşun, krom ve kadmiyum ağır metallerini atık sulardan arıtma amacıyla kullanılma potansiyeli araştırılmıştır. Bu kapsamda hem biyokütle numune hazırlama sırasında hem de ağır metal tutumu sırasında kontrol edilmesi gereken parametrelerden bir kısmı incelenmiştir. Biyokütle numunesinin hazırlanması sırasında torefiye işleminin etkisi, torefiye son sıcaklığı ve torefiye son

sıcaklığında bekleme süresi; ağır metal ile adsorban malzemeyi yükleme sırasında ise sıcaklık, karıştırma hızı, ve çözelti ortamı pH değeri parametrelerinin Pb, Cr, Cd tutma kapasiteleri incelenmiş ve gruplar arasındaki farklar istatistiksel analiz ile belirlenmiştir. Ayrıca, biyokütlelerin tekrarlı kullanımı ve tutulan iyonları geri kazanım performansı da incelenmiştir. Karakterizasyon çalışmalarında XRD, SEM-EDS, FTIR, Zeta potansiyeli, uçucu madde ve kül tayinleri yapılmıştır.

İstatistiksel analiz sonuçlarına göre torefiye sıcaklığında 30 dakika bekleme süresi vermek, ağır metal tutma kapasitesine olumlu katkı sağlamaktayken, yüksek torefiye sıcaklıklarının anlamlı bir katkısının olmadığı bulunmuştur. Karıştırma hızının anlamlı bir katkısı görülmemiştir. Yükleme ortamı pH değerlerinden ise istatistiksel olarak önemli derecede farklı olanları, zeta potansiyelleri de göz önünde bulundurularak pH 3-5 aralığında çalışmanın optimum sonuç vereceği şeklinde yorumlanmıştır. Yükleme sıcaklığı olarak 50 °C'de çalışmanın bu çalışma içerisinde istatistiksel olarak anlamlı bir katkısının bulunmadığı ancak literatürdeki mevcut bulgularla uyumlu sonuç verdiği görülmüştür. XRD Analizi ile ağır metallerin adsorblandığı ve FTIR verilerine göre ise moleküler yapıda önemli bir değişiklik olmadığı ispatlanmıştır. Torefiye çay atığı biyokütlesinin performansını yitirmeden üç kere kullanılabilir olduğu ve tutulan ağır metallerin istenirse geri kazanılabildiği de gösterilmiştir.

REMOVAL OF LEAD, CHROME AND CADMIUM FROM WASTE WATER USING TORIFIED FOREST, MARINE AND AGRICULTURAL BIOMASS SAMPLES

SUMMARY

The physical definition of heavy metals is that any metal or semi-metal (metalloid) with an atomic number greater than 20 and a density greater than 5 g/cm³; as well as, their biological definition is that all the metals with toxicity or eco-toxicity regardless of their density. Although some heavy metals are defined as vital (essential) due to their presence in the composition of enzyme cofactors, vitamins and hormones or in the structure of organisms in biological processes; there are also some heavy metals which are not vital (non-essential) and demonstrate a toxic effect even at their very low concentrations in the biostructures. These metals can be mixed into rivers, lakes and underground waters by their dissolution in the discharged wastewater or via acid rains passing through the soil.

The heavy metals demonstrate serious effects on plant, animal and human health directly by the erosion of soil which contaminated with heavy metals or indirectly by mixing with the aquatic ecosystem through particles contaminated with heavy metals. According to the definitions of heavy metals, the heavy metal expression includes around 60-70 metals, mainly cadmium (Cd), chromium (Cr) and lead (Pb). According to the 2019 data in Turkey, the average Pb pollution in the air is more than 5.8 ng/m³ in the Marmara and Aegean regions. The lead accumulation in the water bodies also reports that besides the Marmara and Aegean regions, Şanlıurfa and its surroundings, where industrialization is high, have an annual Pb pollution accumulation of more than 0.86 kg/km². Similarly, the average Cd pollution in the air is more than 0.29 ng/m³ in the Marmara and Aegean regions, similar to the Pb pollution. The amount of Cd accumulation in water bodies was reported as a high pollution rate in the Marmara and Aegean regions as well as in the South East Anatolia region. In terms of the Cr, it was stated that 6700 tons of Cr precipitates on the sea and ocean floors in the world annually.

Today fertilizers, cement production plants, glass production plants, garbage and waste sludge incineration plants, waste water treatment plants, thermal power plants, oil plants, iron-steel plants and transportation sector are the leading industrial facilities where heavy metals are most widely spread to the environment. These industrial facilities are obliged to reduce their discharged heavy metal amounts below the values determined by the regulations during their waste disposal. Although the pollutants in the wastewater from factories and facilities are cleaned by physical, chemical or advanced treatment methods, these techniques are quite expensive in terms of both capital and operating costs. For this purpose, researchers are in search of finding cheap, effective, easily available and sustainable solutions with the use of natural resources.

Our country's natural biomass resources have the potential to be used in such environmental issues. However, these biomass resources need to undergo thermal processes such as torrefaction. Torrefaction is a pre-thermal process applied to produce quality fuel by heating the biomass to a relatively low temperature (200-300 °C) in an inert atmosphere, making the hemicellulose structure more stable. As a result of torrefaction, the biomass possess an increased C ratio in the structure of the biomass while reducing the amount of O₂ and moisture, gains hydrophobic properties, its moisture and some of the volatile substances are removed from the body. Another positive effect is that with the removal of moisture, the fibrous structures gradually degrade and due to the low moisture content, the biodegradation of the torified biomass is prevented and the grinding process can be done more easily.

According to the data of the United Nations Food and Agriculture Organization (FAO) and ÇAYKUR, Turkey is the fifth largest producer country of tea in the world with an annual tea production of 225000 tons in 2014 and around 5 % powdered tea production waste is released from those production sites. The tea wastes affects the working order because it covers a large area in the usage area of the factories, and since it is not evaluated in food economy, it is thrown into the nature as waste in wild storage and so demonstrates an environmental problem. Another important biomass is corn, which is one of the most planted crops in the world and their cobs, stalks and leaves which cannot be consumed as food are burned as agricultural waste. With this feature, corn stalks are an easily available and ecologically acceptable biomass source. As the basic raw material of the grape, fruit juice and wine industry, 58 million tons of grapes are produced in 7 million hectares of land in the world, and from this processes, solid

waste (pulp), which is rich in bioactive components, and lignocellulosic compounds with active functional groups comes out. 38-52% of this pulp is grape seed and these seeds have been stated as a potential adsorbent candidate where heavy metals such as Cr (VI) can be adsorbed. Pine trees are a type of tree that can grow in most regions of the world and in different climatic conditions, they stay green all year long, they can grow up to 50 m in height, they can live longer than 100 years, and 4000 tons of pinecone waste is produced in our country annually. Pine cone is a solid forest waste that can be found in large quantities in the world, which poses a problem for disposal because it has no economic value. Rhododendrons (rhododendrons) draw attention with their purple flowers among moist forest species and are found in forest areas on the coasts of the Eastern Black Sea region in our country. In the world, there are more than 800 species of rhododendrons in the northern hemisphere and can remain green throughout the year. Another type of potential biomass source is dead algae masses which accumulate in the beaches and coastal areas through the tides and waves in the seas, or for touristic reasons, the algae are cleaned from the coasts and disposed of as waste. However, due to the alginate-rich brown macroalgae it contains, it has a very high potential to bind to metal ions. Therefore, we have studied tea wastes, corn stalk wastes and grape seed wastes as agricultural biomass source; pinecone and rhododendron as forest biomass; and seaweeds as marine biomass as a potential biosorbent to treat lead, chromium and cadmium heavy metals from simulated wastewater.

In this context, some parameters which need to be controlled during both biomass sample preparation and heavy metal removal were examined. During the preparation of the biomass sample, the torrefaction temperature and the waiting time at the torrefaction temperature were investigated. During the loading of heavy metal to the adsorbent material, the loading temperature, stirring speed, and pH parameters were examined and their group differences were analysed by non-parametric statistical analyses. In addition, the repetitive use of biomass and the recovery performance of captured ions were also investigated. In characterization studies, XRD, SEM-EDS, FTIR, Zeta potential, volatile matter and ash determinations were made.

The biomass samples were dried under atmospheric conditions for 1 week in our laboratory environment to remove their surface moisture. Then, they were kept in an oven at 60 °C for 1 day. A ring ball mill was used to grind the samples. Branched

biomass such as rhododendrons were crushed using a saw and then they were put into the ring grinder; Agate mortar was used to produce biomass samples with a particle size below 50 μm required for Zeta Potential measurements. Pb, Cr, and Cd stock solutions were loaded on 6 different biomass samples that were torified. For this purpose, 10 ml of stock solution was added to 0.5 grams of torified sample and left for 1 hour. During the waiting period, the samples were placed horizontally in the shaker-mixer in plastic tubes. In order to examine the effect of the temperature of the loading medium, the loading medium was kept under constant temperature at 5, 25, 50 and 80 $^{\circ}\text{C}$ using a Julabo F32 cryostat bath, and standard stock solutions were loaded on the biomass samples, which were torrefied at 150 $^{\circ}\text{C}$ for 30 minutes, under the same loading conditions. The effect of mixing speed was observed by applying low and high speed agitation of the stock solutions to the biomass samples, which were torrefied at 150 $^{\circ}\text{C}$ for 30 minutes, under the same loading conditions.

Ion concentrations in solution media were determined with the Perkin Elmer 2000 DV ICP-OES instrument. X-Ray Diffractometry analyzes applied for the determination of crystalline phases in biomass samples were performed with Bruker D8 Advanced Series XRD device. FTIR measurements were performed on Agilent Technologies Cary 630 device in the wavenumber range of 4000-500 cm^{-1} . SEM-EDS analyzes were performed using the Carl Zeiss EVO MA 10 instrument. As a sample of reusability, the biomass sample of tea waste, which was torrefied for 30 minutes at 150 $^{\circ}\text{C}$, was loaded with all the three ions at pH=5 and T=50 $^{\circ}\text{C}$. In this study, Zeta Potential analyzes applied to Biomass Samples were performed using Brookhaven Instruments ZetaPALS 90Plus device in PALS (Phase Analysis Light Scattering) mode at 25 $^{\circ}\text{C}$ at pH 1, 2, 3, 4, 5, 7, 9, 13 values of 0.05 g sample /1.5. ml deionized water (~ 0.33 g/ml) sample concentration. The statistical calculations required when comparing the ICP results were made using the Statsmodels library (version 0.13.1) and the Sci-kit Post-hocs API (version 0.6.7) on the Python 3.8.10 programming language.

The major findings of this study was that when the Pb, Cr and Cd holding capacities of the the waste sample were examined, regarding the change of the zeta potential with pH, the results indicated that the high capacity for Cd was seen when the sample entered the stable region around pH 7 and the surface charge was found to be negative. The findings can be attributed to the low capacitance for both Pb and Cd around pH 2 to the fact that the zeta value was close to zero and the electrostatic interactions have

decreased. Moreover, Rhododendron sample had increased Pb and Cd capacity with increasing pH because between pH 2 and pH 7, the zeta potential passed from positive to negative and increased in absolute value. In addition, the algae sample showed a similar fluctuation between pH3-pH5 for Pb holding capacity, again in the same pH range for zeta potential. Although the loading temperature did not make a statistically significant difference, it was observed that the heavy metal retention performance increased with the increase in temperature, as explored in the combined effect studies.

All in all, experimenting around pH 5 with the aforementioned samples (e.g., Pb, Cr) was in line with the existing studies in the related literature and also in line with the surface charge characteristics of the biomass samples. In the current study, the fact that heavy metals had successfully adsorbed was proved by XRD Analysis. According to the FTIR data, we did not observe a significant change in the molecular structure. The tea waste biomass sample could be used three times without losing its performance and that the loaded heavy metals can be recovered if desired.



1. GİRİŞ VE AMAÇ

İnsanlık tarihinde metal cevherlerinin işlenmeye başlanması ve takı, silah, araç gereç v.b. nesnelerin üretilmeye başlanması ile ağır metaller insan yaşamına girmiş ve doğaya atılarak doğada kirliliğe ve çeşitli sorunlar yol açmıştır [1]. Örneğin, Antik Yunanistan'da Hipokrat, kurşun zehirlenmesinin etkilerine dikkat çekmiştir, Antik Çin kayıtlarında altın, antimon, bakır, gümüş ve kurşun gibi maddelere bağlı olarak çevre ile sağlık arasında bir ilişki olduğu yazılmış, on beşinci yüzyılda Avrupa'da altın ve gümüş madencilerinde akciğer hastalıklarının görüldüğü ve işçilerin çalışma esnasında ağız ve burunlarını kapatması gerektiği ifade edilmiştir [2]. Özellikle de sanayi devrimi sonrasında ağır metallerin atmosfer, hidrosfer ve pedosferde birikmeye başlaması ile endüstri bölgeleri ve yakınlarında ağır metal kirliliğinden kaynaklanan zehirlenmeler ve rahatsızlıklar ortaya çıkmıştır [1]. Hem bir çevre mühendisi hem de hukukçu olan Edwin Chadwick, hastalıklar ve çevre koşulları arasında bir ilişki olduğunu ve hastalıkların önlenmesi için çevre koşullarının değiştirilmesi gerektiğine vurgu yapmıştır [2].

Günümüzde, ağır metallerin çevreye en çok yayıldığı endüstriyel tesislerin başında atık su arıtım tesisleri, cam üretim tesisleri, çimento üretim tesisleri, çöp ve atık çamur yakma tesisleri, demir-çelik tesisleri, gübre tesisleri, petrol tesisleri, termik santraller ve ulaşım-lojistik sektörü gelmektedir [1,3]. Bu endüstriyel tesisler, atık bertarafı sırasında ağır metal miktarlarını regülasyonlar ile belirlenen değerlerin altına indirmekle yükümlüdürler. Fabrika ve tesislerden çıkan atık sulardaki kirletici ögeler, fiziksel, kimyasal ya da ileri arıtma yöntemleri ile temizlenirler de bu teknikler hem sermaye hem de işletme maliyeti açısından oldukça pahalıdır. Bu amaçla araştırmacılar, doğal kaynakların kullanımı ile ucuz, efektif, kolay temin edilebilir ve sürdürülebilir çözüm arayışları içindedir.

Ülkemizin doğal biyokütle kaynaklarının, çevre kimyası konularında kullanılma potansiyeli mevcuttur. Ancak, bu biyokütle kaynaklarımızın torefikasyon gibi termal işlemlerden geçirilmesi ile uçucu maddelerinin giderilmesi ve karbon oranının artırılması gerekmektedir. Bu sayede de biyokütlenin su ve uçucu madde miktarı

azaltılıp enerji yoğunluğu, hidrofobik özelliği, biyolojik aktivitesi, ve homojenizasyonu arttırılmaktadır [4]. Bu çalışmada, altı farklı biyokütle kaynağımızdan elde edilen torefiye biyokütellerin atık sulardan kurşun (Pb), krom (Cr) ve kadmiyum (Cd) adsorblama kapasitesi incelenmiştir. Tarım atıklarımızdan çay üretim atığı, mısır sapı ve üzüm çekirdeği; orman atıklarımızdan am kozalağı ve orman gülü atığı; deniz biyokütlesi olarak yosun bu tezde incelenmiştir. Bu kapsamda, torefiye sıcaklığı, torefiye sıcaklığında bekleme süresi, ağır metal adsorbsiyon sıcaklığı, adsorbsiyon çalkalama hızı, adsorbsiyon ortamının pH değeri gibi çeşitli parametrelerin etkileri incelenmiştir. Ayrıca, biyokütellerin tekrarlı kullanabilirliği ve adsorblanan iyonların geri kazanımı da incelenmiştir. Biyoktellerin nem ve uçucu madde kaybı, SEM, XRD, FTIR ve Zeta potansiyeli analizleri uygulanarak karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

2. ATIK SU

2.1 Atık Nedir?

Türk Dil Kurumu atık ifadesini “üretimden tüketime kadar olan tüm yaşamsal aşamalarda ortaya çıkan, kullanılmış, artık işlenemez, insanlığın işine yaramayan veya çevre için zarar oluşturan her türlü maddedir” olarak tanımlamaktadır [5]. Türkiye Cumhuriyeti Çevre, Şehircilik ve İklim Değişikliği Bakanlığına göre ise atık “toplumun huzuru ve çevrenin korunması bakımından, düzenli bir şekilde bertaraf edilmesi gereken maddeler” olarak tanımlanmıştır [6]. Bu tanımlara göre, her türlü atığın oluşumu gibi bertarafı da üretimden tüketime kadar tüm süreçlerdeki bireylerin sorumluluğu altındadır. Çeşitli kullanımlar sonucu ortaya çıkan ve deşarj edilmesi gereken sulu atıkların da alıcı ortamın fiziksel, kimyasal, bakteriyel ve ekolojik dengesini koruyacak şekilde fiziksel ve kimyasal işlemlerden geçirilerek atıksu içerisindeki kirleticilerin uzaklaştırılması gerekmektedir.

2.2 Kirlilik Yaratan Ağır Metaller

Ağır metallerin günümüzdeki fiziksel açıdan tanımı, atom numarası 20’den ve özgül ağırlığı 5 g/cm^3 ’ten büyük olan metaller veya yarı-metaller (metalloidler) olup biyolojik tanımı ise yoğunluğuna bakılmaksızın toksisite ya da eko-toksisite özelliği taşıyan tüm metaller olarak ifade edilmektedir. Bazı ağır metaller, biyolojik süreçlerde enzim kofaktörü, vitamin ve hormon bileşiminde ya da organizma yapısında bulunmaları nedeniyle yaşamsal (esansiyel) olarak tanımlanırken; bazı ağır metaller ise yaşamsal olmayıp (non-esansiyel) biyoyapıdaki düşük derişimlerinde bile toksik etki göstermektedir [3,7].

Çizelge 2.1’de en çok bilinen ağır metallerin yoğunluğu, canlılar için gerekliliği ve bu metallerden kirletici olarak değerlendirilenleri görölmektedir. Genel olarak, yaşamsal olan ağır metallerin (örneğin Fe, Cu, Zn, Ni, Se) 1-10 ppm (part per million) derişimden sonra zararlı olduğu, buna karşı yaşamsal olmayan ağır metallerin (örneğin

civa ve kadmiyum) çok düşük derişimlerde (0.001-0.1 ppm) dahi zehirli oldukları ifade edilmektedir [7].

Çizelge 2.1 : Bazı ağır metallerin örnekleri ve özellikleri [3].

Ağır Metal	Yoğunluk (g/cm ³)	Yaşamsal gerekliliği	Kirletici özelliği
As	2.3	×	+
Cu	8.9	+	+
B	2.3	+	+
Hg	13.6	×	+
Zn	7.1	+	+
Fe	7.9	+	+
Cd	8.5	×	+
Co	8.9	+	+
Cr	7.2	+	+
Pb	11.3	×	+
Mn	7.4	+	×
Mo	10.2	+	+
Ni	8.9	+	+

Ağır metallerin bahsedilen tanımlarına göre göre kadmiyum (Cd, 8.5 g/cm³), krom (Cr, 7.2 g/cm³) ve kurşun (Pb, 11.3 g/cm³) başta olmak üzere ağır metal ifadesi, 60-70 civarında metali kapsamaktadır ve bu elementlerin bileşikleri, ABD Çevre Koruma Ajansı tarafından toksik ve kirletici kimyasallar listesinde 129 öncelikli çevre kirleticinin arasında gösterilmiştir [3].

Doğal döngüler ile atmosfere yılda 7600 ton Cd ve 330000 ton Pb karışırken, 512134 pound Cr (~232 ton, sadece ABD) beşeri faaliyetler sonucunda atmosfere 8 kat daha fazla Cd, 6 kat daha fazla Pb ve 3 kat daha fazla Cr salındığı ifade edilmektedir [1,8]. Ayrıca bu iyonlar, atık suların ve arıtma çamurlarının kullanılması ile toprakta en fazla bulunan ağır metaller arasında gösterilmiştir [3]. Aşağıdaki Çizelge 2.2’de temel kimya endüstrilerinden atılan ağır metallerin türleri görülmektedir ve çizelgede de görüldüğü üzere, Pb ve Cr bahsi geçen petrokimya, demir-çelik, gübre, kağıt, klor-alkali ve termik enerji santrali endüstrilerinin tamamından çıkan atıklarda bulunmakta, Cd ise kağıt endüstrisi hariç diğer tüm endüstri kollarından çıkan atıklarda bulunmaktadır.

Çizelge 2.2 : Endüstri türlerine göre ağır metal içeriği [1].

Endüstri	Cd	Cr	Cu	Hg	Pb	Ni	Sn	Zn
Petrokimya	+	+	-	+	+	-	+	+
Demir-çelik sanayi	+	+	+	+	+	+	+	+
Gübre sanayi	+	+	+	+	+	+	-	+
Kağıt endüstrisi	-	+	+	+	+	+	-	-
Klor-alkali üretimi	+	+	-	+	+	-	+	+
Elektrokimya	+	+	+	+	+	+	+	+
Termik enerji santralleri	+	+	+	+	+	+	+	+

Termik santrallerden salınan gazlarda ve uçucu küllerde de ağır metallerin bulunması ve doğaya karışması söz konusudur. Çizelge 2.3'te ülkemizdeki AE ve Y kodlu termik santrallerinin yakma sistemlerinden alınan çeşitli uçucu kül numunelerinde bulunan Pb, Cr ve Cd konsantrasyonları verilmiştir. Görüldüğü üzere, neredeyse tüm kül numunelerinde Cd ve Cr kirleticileri bulunmaktadır.

Çizelge 2.3 : AE ve Y termik santralleri uçucu küllerindeki ağır metal miktarları [9].

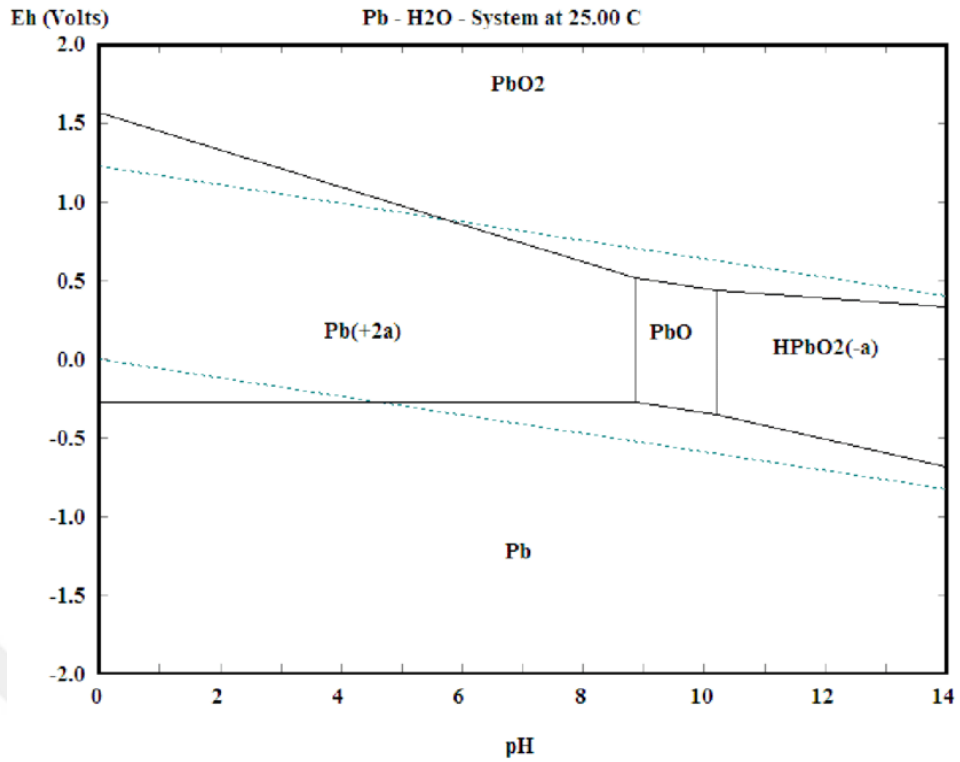
	Cd	Cr	Cu	Pb	Ni	Zn
AE uçucu 2 gün	0	0.33	0	0.055	0	0
AE yatak 3 yıkama	0.002	0.038	0	0	0	0
AE yatak 2 gün	0.002	0.078	0.016	0	0.029	0.038
AE uçucu 3 yıkama	0.002	0.072	0	0	0	0
AE yatak 30 °C	0.003	0.078	0.011	0	0	0
AE uçucu 30 °C	0.002	0.11	0	0	0	0
AE yatak pH 4	0.002	0.082	0	0	0	0
AE uçucu pH 4	0.002	0.101	0	0	0	0
Y yatak 2 gün	0.002	0.011	0	0	0	0
Y uçucu 2 gün	0.002	0.059	0	0	0	0
Y yatak 3 yıkama	0.002	0	0.008	0	0	0.011
Y uçucu 3 yıkama	0.002	0.018	0	0	0	0
Y uçucu 30 °C	0.002	0.027	0	0	0	0
Y yatak 30 °C	0.003	0.009	0	0	0	0
Y yatak pH 4	0.002	0.008	0	0	0	0
Y uçucu pH 4	0.002	0.014	0	0	0	0

Bu metaller, toprak bileşiminden endüstriyel atık suları veya asit yağmurlarının çözmesi ile nehir, göl ve yeraltı sularına karıştığı düşünülmektedir. Ayrıca; ağır metallerle kirlenmiş toprağın erozyonu ya da ağır metallerle kirlenmiş partiküller yoluyla dolaylı olarak su ekosistemine karışmasıyla da ağır metallerin bitki, hayvan ve insan sağlığı üzerinde ciddi etkileri bulunmaktadır [1,10]. Ağır metallerin toprakta çözünürlüğü ve toksisitesi, ortama deşarj edilen atık suların ve toprakta gübre olarak kullanılan arıtma çamurlarının pH'ından etkilenmektedir ve toprağın pH değerinin

düştüğü ifade edilmiştir. Topraktaki asitlik ile birlikte ağır metaller, topraktaki hidrojen iyonlarına kıyasla daha yüksek çözünürlüğe sahip olmaktadır [3]. Dünyadaki artan nüfusla orantılı olarak artan besin talebine karşı su kaynaklarının ekonomik olarak kullanılması giderek önem arz etmektedir. Küresel ısınma etkisiyle su kaynaklarının azalması, tarımsal sulamada atık suların ya da gübre ve toprak ıslahında arıtma çamurlarının kullanılması neticesinde ağır metallerin toprak ve bitkilerde birikerek ağır metal kirliliğine neden olmaktadır. Netice olarak, bu birikim bitki ve hayvanlar üzerinde negatif etkiler ortaya çıkarmaktadır [3]. Örneğin ülkemizde, Niğde ili Bor İlçesindeki deri endüstrisi atık sularının topraktaki Zn, Cr, ve Cu içeriğini sınır değerlerinin üzerinde çıkardığını ortaya koyan çalışmalar yapılmıştır [10].

2.3 Kurşun

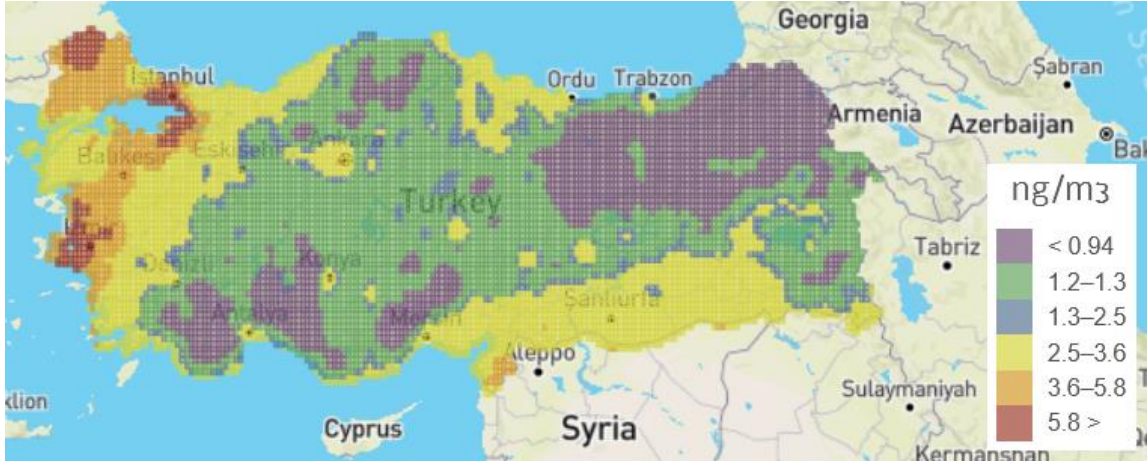
İnsanlık tarihinde Roma İmparatorluğu döneminden başlayan kurşun kullanımı, beşeri faaliyetler sonucu doğaya atılan ilk ağır metal olma özelliğine sahiptir ve atmosferde partikül, gıda ve su kaynaklarında ise uçucu organik yapı halinde bulunmaktadır [3]. Kurşun, periyodik cetvelde 4A grubunda bulunan en metalik elementtir ve tipik yükseltgenme hali +4 yerine +2'dir. Kurşun (II) doğada nitrat, klorat ve klorit gibi suda çözünürlükleri düşük farklı inorganik tuzlar halinde bulunduğu gibi galena (PbS), serüsit ($PbCO_3$) ve anglesit ($PbSO_4$) gibi doğada oldukça sık rastlanan mineralleri de vardır [1,11]. Kurşun biyokimyasal reaksiyonlarda yer almayıp nörotoksin özellik gösterdiği ifade edilmektedir ve bu toksik özelliğinden dolayı izin verilen üst sınırı 0.1 mg/m^3 'tür. Doğada inorganik partiküller halinde ya da uçucu organik kurşun halinde gıda maddelerine ve içme sularına karışabilmektedir [1,7]. Kurşunun sulu ortamda aldığı yük ve doğada bulunabileceği iyonik formlarına ait Pourbaix diyagramı Şekil 2.1'de görüldüğü gibidir ve diyagramdan da görüleceği üzere pH 7 üzerinde kurşun oksit olarak çökmektedir.



Şekil 2.1 : Pb için Pourbaix diyagramı [12].

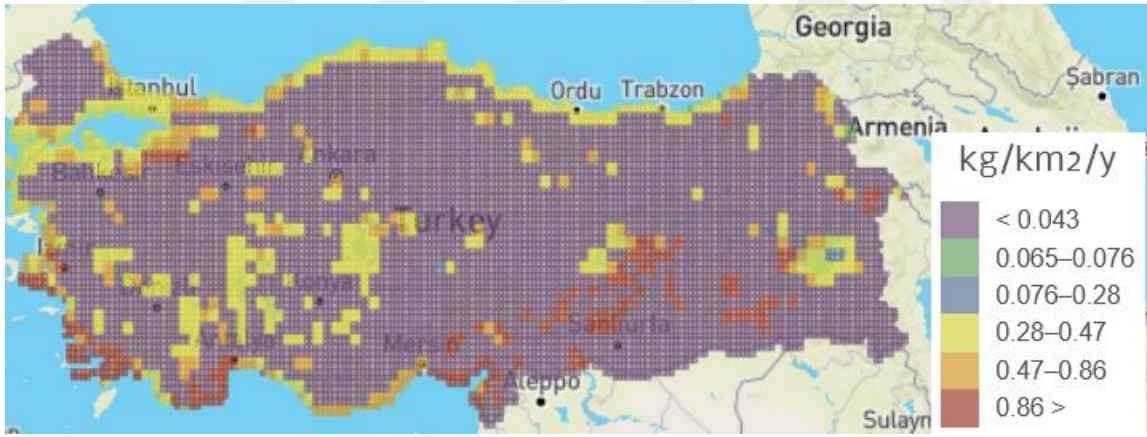
Özellikle de Kurşuntetraetil'in ($\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$) benzine ilave edilmesi ile ABD'de doğaya yıllık 227250 tonluk Pb salımı gerçekleştiği tahmin edilmektedir. Günümüzde ise ABD'de yıllık kurşun tüketimi 1300000 ton olup atmosfere yılda 600000 ton Pb salımı yapıldığı ifade edilmektedir. Kurşun geçmişte paslanmaya karşı oksit boya maddesi olarak kullanılmışsa da bu durum 1970'li yıllarda boya ve yemek saklama kabı gibi alanlarda kurşun kullanımı yasaklanmıştır [1]. Bu sayede, 1980'li yıllarda ABD'de insan kanındaki kurşun miktarı 13 $\mu\text{g}/\text{dl}$ iken, 1990'lı yıllara gelindiğinde 5 $\mu\text{g}/\text{dl}$ seviyesine azalmıştır [2]. Günümüzdeki diğer kullanım alanları ise araba aküleri, böcek ve haşere ilaçları, kurşun ve kalay alaşımı içeren kaplar ve seramik sır kaplamaları örnek verilebilir. Doğaya kurşun salınımındaki dikkate değer diğer yaşamsal faaliyetler ise petrol, kozmetik malzemelerdeki pigmentler, sigara ve tarım ilaçları, mücevher, endüstriyel altın rafinasyon ve geri kazanımındaki rafinasyon işlemi ve motorlu taşıtların egzoz gazları önemli kurşun salım sebepleridir [1,3].

Türkiye'deki 2019 verilerine göre havadaki ortalama kurşun kirliliği Şekil 2.2'de görüldüğü gibi, Marmara ve Ege bölgesinde $5.8 \text{ ng}/\text{m}^3$ 'den fazladır.



Şekil 2.2 : 2019 Türkiye havasındaki yıllık ortalama Pb konsantrasyonu [13].

Şekil 2.3’de gösterilen su kütlelerindeki kurşun birikiminde ise Marmara ve Ege bölgelerinin yanında, sanayileşmenin yüksek olduğu Şanlıurfa ve civarının yıllık 0.86 kg/km^2 ‘den fazla Pb kirliliği birikimine sahip olduğu görülmektedir. İçme ve yer altı sularındaki kurşun miktarının $1 \text{ } \mu\text{g/l}$ ile $60 \text{ } \mu\text{g/l}$ arasında değiştiği, bir çok Avrupa ülkesinde ise çeşme sularında $20 \text{ } \mu\text{g/l}$ civarında kurşun bulunduğu da ifade edilmektedir [11].



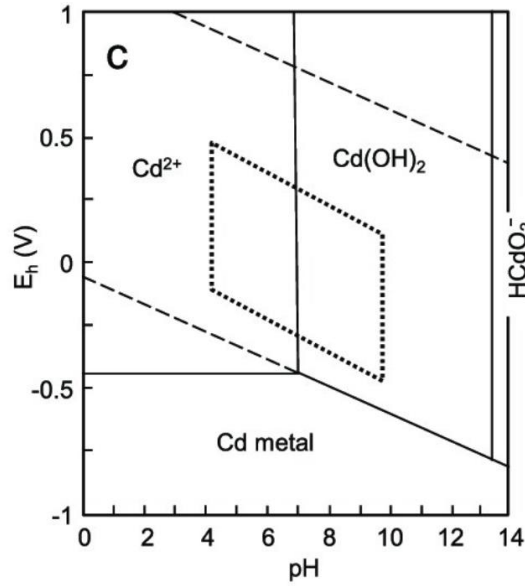
Şekil 2.3 : 2019 Türkiye sularındaki yıllık ortalama Pb konsantrasyonu [13].

İnsan vücudunda ortalama olarak $125\text{-}200 \text{ mg}$ kurşun bulunmakla birlikte, sağlıklı bir insan biyolojik faaliyetler ile günde $1\text{-}2 \text{ mg}$ kadar kurşunu vücuttan atabilme kapasitesine sahiptir. [1].

2.4 Kadmiyum

Kadmiyum, endüstrileşme ile birlikte çinko üretiminin başlamasıyla havada, suda ve yiyeceklerde kirlilik oluşturan bir elementtir. Doğada, saf halinde bulunmayıp çinko,

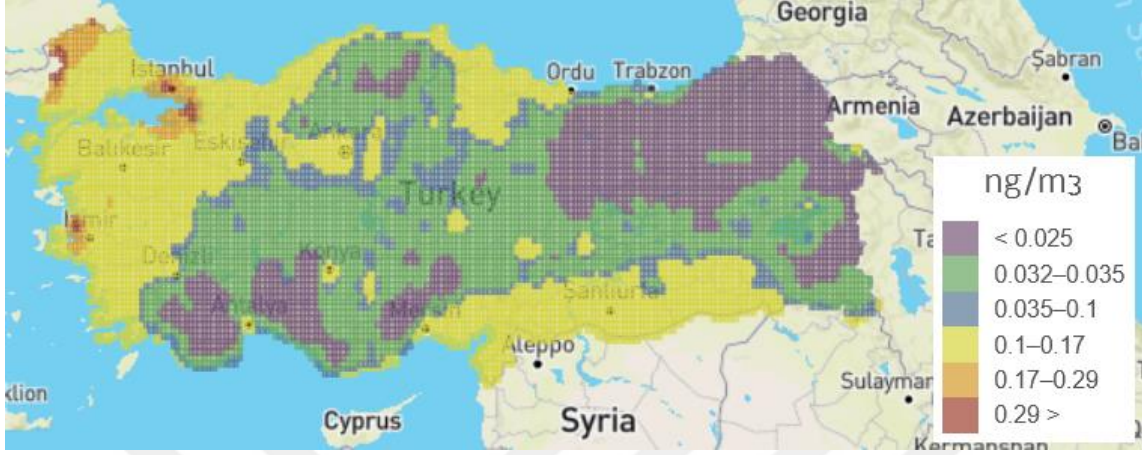
kurşun ve bakırın sülfütlü cevherleri ile birlikte bulunmaktadır [14]. Doğada yayılan kadmiyumun toplam miktarı 25000 ton ile 30000 ton arasındadır ve bunun 4000-13000 ton arasındaki kısmı ise yaşamsal faaliyetler ile ortaya çıkmaktadır [15]. Avrupa birliği içerisinde ise kadmiyum emisyonlarının %85-90 arasının yaşamsal faktörler (metal endüstrisi, fosil yakıt kullanımı ve evsel atıkların yakılması) sonucu atmosfere yayılmaktadır [14]. Kadmiyumun aldığı yükleri gösteren pourbaix diyagramı Şekil 2.4’de verilmiştir.



Şekil 2.4 : Cd Pourbaix diyagramı [16].

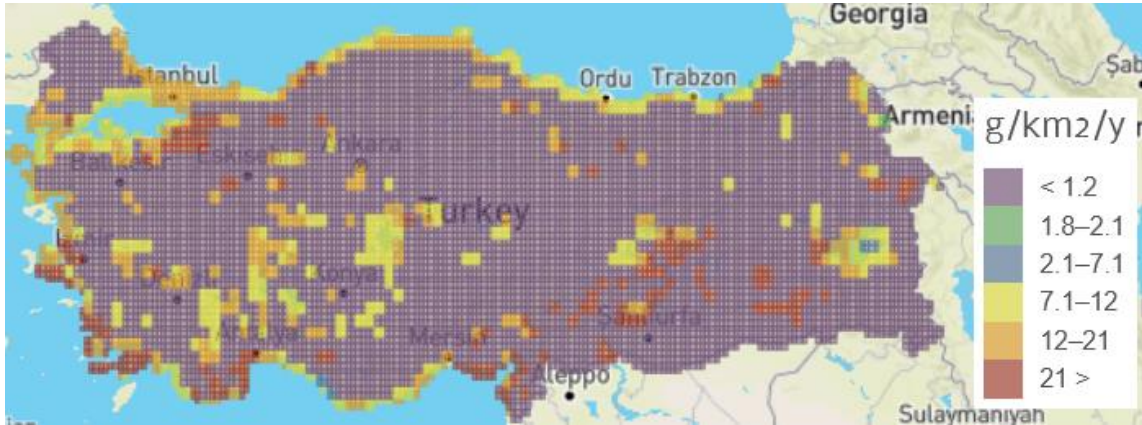
Kadmiyum, insan yaşamı için gerekli bir element olmayıp, suda çözünebilir özelliği ile bitki ve deniz canlıları tarafından biyolojik sistemlerde birikim oluşturur [1]. Dahası kadmiyum, diğer ağır metallere kıyasla, suda en fazla çözünen metaldir ve doğada yayılım hızı yüksek olup su kaynaklarının kirlenmesine ve sucul canlılarda popülasyon azalmasına neden olmaktadır [3]. Günümüzde kadmiyumun endüstriyel olarak nikel/kadmiyum pillerde, korozyona karşı gemi sanayinde çelik kaplamalarında ve alaşımlarda, boya sanayinde, PVC stabilizatöründe, elektronik sanayinde, fosfatlı gübrelerde safsızlık olarak, deterjanlar ve rafine petrol türevlerinde bulunmakta ve bunların yoğun tüketimi ile doğaya atık olarak atılmaktadır [1]. Ayrıca, motorlu taşıtların yağlarının yanması ile çevreye atılmaktadır. Tarım sektöründe atık su kullanımı ya da arıtma çamurlarının bertarafı için toprağa seyrilmesi ile de toprak ve su kaynaklarımızda kadmiyum birikimi gerçekleşmektedir [3].

Türkiye’deki 2019 verilerine göre havadaki ortalama kadmiyum kirliliği Şekil 2.5’de görüldüğü gibi, kurşun kirliliğine benzer şekilde, Marmara ve Ege bölgesinde 0.29 ng/m^3 ’den fazladır.



Şekil 2.5 : 2019 Türkiye havasındaki yıllık ortalama Cd konsantrasyonu [13].

Şekil 2.6’de ise su kütlelerindeki Cd birikimi miktarlarında, kurşuna benzer şekilde, Marmara ve Ege bölgesinin yanında Güney Doğu Anadolu bölgesinde de yüksek kirlilik oranı olduğu görülmektedir. Avrupa Birliği ülkeleri içinde, içme sularındaki kadmiyum derişiminin $0.01\text{--}1 \text{ } \mu\text{g/l}$ olduğu, $5\text{--}10 \text{ } \mu\text{g/l}$ gibi yüksek miktarlara nadiren rastlandığı raporlarda bahsedilmektedir [14].



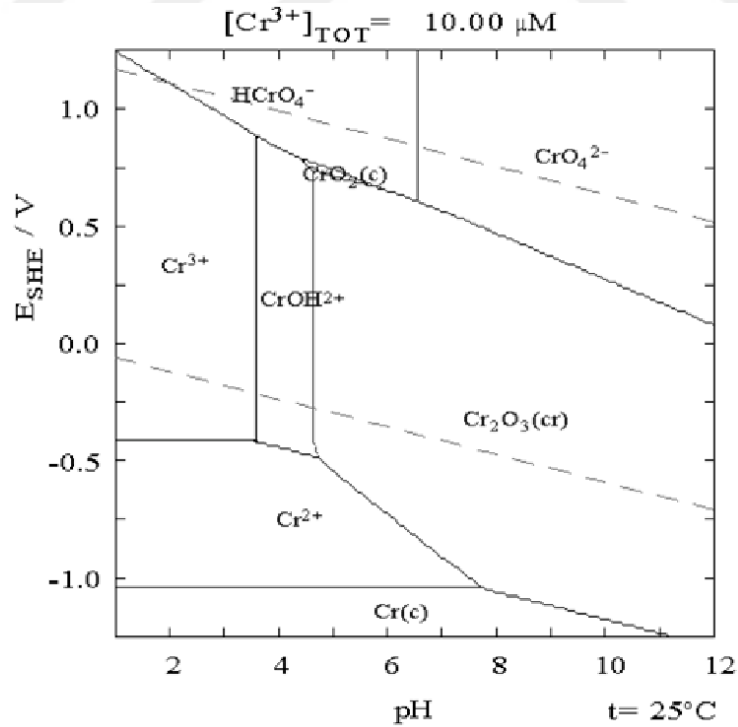
Şekil 2.6 : 2019 Türkiye sularındaki yıllık ortalama Cd konsantrasyonu [13].

İnsan sağlığını etkileyen kadmiyum bileşikleri, çay ve kahve, rafine edilmiş yiyecekler, sigara dumanı, termik santraller ve evlerde kömür yakılması, eski su boruları, kabuklu deniz mahsülleri, gübreler ve fabrikaların baca gazları, kaynak yapımı sırasında kullanılan alaşımlar, elektrokimyasal kaplamalar, sprey boyalar, piller ve gümüş kaynakları gibi pek çok yaşamsal faktörden doğaya yayılmaktadır.

Ayrıca, tahılların rafınasyon işlemi ile vücut için gerekli Zn oranı düşmekte ve Cd oranı artarak zehirlenmeye yol açmaktadır [1].

2.5 Krom

Krom elementi insan vücudunda karbohidrat, su ve protein metabolizmasında insülin hareketi için gereklidir ve doğal koşullar altında havada $0.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$, temiz suda $1 \mu\text{g}/\text{L}$ ve kirlenmemiş toprakta $4 \text{ g}/\text{kg}$ 'a kadar konsantrasyonlarda bulunabildiği ifade edilmektedir [1,15]. Bitki metabolizmasında ise gerek duyulmamakta, hatta metabolizmada direkt toksik etki göstermektedir [3]. Günümüzde, krom içeren cevherlerin endüstride işlenmesi, alaşım elementi, ağaç ürünlerinin ve fosil yakıtların yakılması ile doğaya altı değerlikli krom olarak atılmakta ve yılda 6700 ton kromun deniz ve okyanus tabanına çöktüğü ifade edilmiştir [1]. Cevher olarak krom içeren en önemli bileşik ise kromit ($\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$) olup, % 55 krom oksit impüritesi ile doğada bulunmaktadır [17]. Endüstride kromun metal alaşımlar ve çelik sektörü, boyalar ve pigment üretimi, çimento sektörü, cam ve seramik üretimi, kağıt sektörü, deri ve kauçuk sektörü gibi çeşitli sektörlerde kullanım alanı vardır [1,3]. Şekil 2.7'de krom için sulu ortamdaki Pourbaix diyagramı verilmiştir.



Şekil 2.7 : Cr Pourbaix diyagramı [18].

Doğada, hegzavalent krom (Cr^{6+}) ve trivalent krom (Cr^{3+}) olmak üzere iki temel iyon formu vardır ve altı değerlikli hegzavalent formu daha toksik olup, hayvan hücrelerinde Cr^{3+} halinde hücre fonksiyonlarına zarar vererek kansere sebep olmaktadır [10]. Üç değerlikli kromun insan vücudundaki absorbe oranı % 0.5-3 iken, altı değerlikli Cr iyonunun biyolojik absorpsiyonunun % 3-6 arasında olduğu ve idrar yoluyla üre bileşikleri olarak 0.5 – 1.5 μg kromu vücuttan uzaklaştırılabilmektedir. Ayrıca; insanların günlük krom ihtiyacı 30-200 μg 'dır ve 250 μg 'a kadar krom alımının toksikolojik ve vücut sağlığına zararlı bir etkisinin olmadığı ifade edilmektedir [1].

2.6 Atık Su Arıtma Yöntemleri

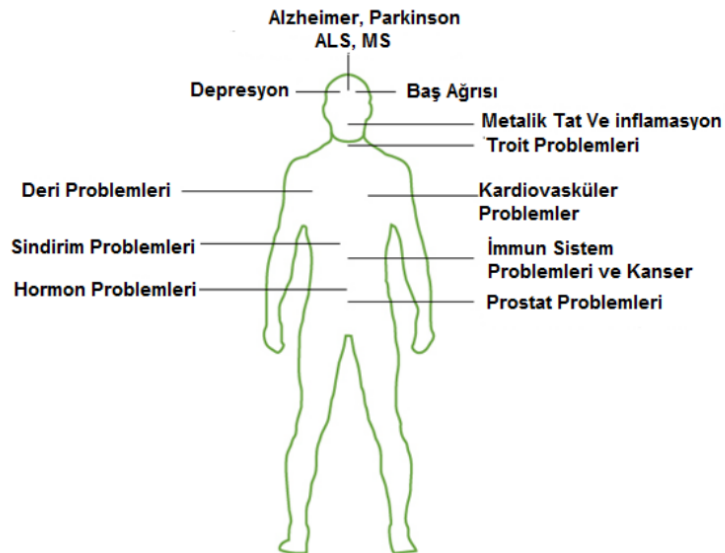
Atıksulara, içeriğindeki yüzen ya da çöken katıların uzaklaştırıldığı birincil (fiziksel) arıtma uygulanırken ızgara elek, kum tutucu, çöktürme ajanları veya flotasyon (yüzdürme) gibi teknikler uygulanmaktadır. Atık su içerisindeki organik maddelerin, çözünmüş ya da askıda bulunup çöktürülemeyen maddelerin gideriminde biyolojik veya kimyasal arıtma ünitelerinde damlatmalı filtre, aktif çamur, oksidasyon havuzu, koagülant ve polielektrolit gibi kimyasal teknikler kullanılarak ikincil (kimyasal) arıtma uygulanmaktadır. Bu iki seviyede ayırımı mümkün olmayan azot, fosfor, ağır metal, toksik organik gibi maddelerin gideriminde ise nitrifikasyon, denitrifikasyon, adsorpsiyon, iyon değiştirme gibi gelişmiş ancak maliyetli arıtma yöntemleri uygulanmaktadır [19].

2.7 Atık Suların Çevre ve İnsanlar Üzerindeki Etkileri

Ağır metal elementleri doğada toprak yapısında karbonatlı, kükürtlü, oksit veya silikat halinde stabil bileşikler olarak bulunurken; endüstriyel kullanımları ile bu metallere bağlı sağlık ve çevre problemleri ortaya çıkmıştır. Bu sağlık problemleri ilk başta meslek hastalığı olarak değerlendirilse de, daha sonra toprak, su ve hava kirliliği artışı ile çevresel salgın olarak değerlendirilmeye başlanmıştır. Örneğin, Japonya'da 1950'li yıllarda Minamata Körfezi'ne fabrikalardan gelen inorganik civa ile kirlenmiş atık sular, planktonlar ve balıklar aracılığıyla insanlara geçmiş ve 1953 yılında 46 kişinin bu nedenle ölümüne sebep olmuştur [2]. Sanayileşme ile birlikte, dünyanın diğer bölgelerinde de benzer vakalar daha sık görülmeye başlanmıştır.

Ağır metallerin yol açtığı negatif etkiler, canlılarda kimyasal reaksiyon, fizyolojik taşınım, alerjen, kanserojen ve mutojen gibi farklı nedenlerden kaynaklanabilmektedir. Örneğin, cıva (Hg) biyolojik proseslerde kükürtlü enzimlere bağlanmakta ve insanların psikolojik ve bedensel sağlıklarını oldukça düşük derişimde bile etkilemektedir [1]. Bir ağır metalin toksik etki gösterebilmesi için, canlı türüne göre biyolojik sistem içinde belirli bir konsantrasyon sınırını aşması ve/veya metal iyonunun kimyasal yapısının (çözünürlük değeri, kompleks oluşturma yeteneği, lokal pH v.b.) uygun olması gerekmektedir [2]. Örneğin, Nikel (Ni) hayvanlar için iz element olarak bulunması gerekirken bitkiler için toksik etki göstermektedir. Bu nedenle de ağır metallerin, düzenli tüketilen içme suyu ve yiyeceklerdeki konsantrasyonu ulusal ve uluslararası kurumlarca açıklanan regölasyonlar ile belirlenmiş ve takip altına alınmıştır. Bu ağır metaller içerisinde kurşun en yüksek yayınıma sahip olarak, kadmiyum en büyük toksikolojik hasar bırakan olarak ve krom hayati gerekliliği ile birlikte aldığı değeriğe göre kanserojen olarak ekolojik sisteme etkileri yönünden tipik olarak dikkatleri üzerlerine çekmektedir [1].

İnsanlarda ağır metal zehirlenmesine bağlı olarak görölen kronik hastalıklar ve kanser tipleri Şekil 2.8’de göröldüğü gibi hayati öneme sahip çoğu biyolojik sistemleri kapsamaktadır. Bu hastalıkların çoğunun tedavi imkanlarının kısıtlı ve sıklıkla ölümlle sonuçlandığı da söylenmektedir [7].



Şekil 2.8 : Ağır metallere bağlı semptomlar [7].

İnsanların günlük hayatta kurşun alımının 2-400 mg arasında olduğu, kurşun zehirlenmelerinde kanda 80 µg/dl'nin üzerinde Pb olduğu ve Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü ile Dünya Sağlık Örgütü tarafından geçici haftalık tolere edilebilir alım miktarının (PTWI: Provisional Tolerable Weekly Intake) 3000 mg olduğu ifade edilmiştir [7]. Kurşunun insan vücuduna absorpsiyonu % 5 gibi düşük bir oranda olmasına rağmen kalsiyum ve demir gibi hayati minerallerin emilimi engellenmekte, tansiyonu arttırmakta, kemiklerde birikip kan yolu ile böbreklerde tahribata neden olmakta, sperm sayısını ve morfolojisini olumsuz yönde etkilemekte, nörotoksik özelliğinden dolayı sinir sisteminde iletimi azaltıp anormal beyin ve sinir sistemi fonksiyonlarına sebep olmakta ve hatta kan yoluyla cenine ve anna sütü ile çocuklara geçerek IQ oranının düşmesine sebep olmaktadır [1]. Ayrıca vücutta biriktikten sonra kandan 30 günde ve kemiklerden 27 yılda atılabilmektedir [7]. Bu gibi nedenlerle kurşun Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından 2. Sınıf kanserojen grupta değerlendirilmiştir [1].

Kurşun doğaya atıldığında az çözünür ve kompleks oluşturmeyan $PbCO_3$, $Pb_3(PO_4)_2$, $Pb_4O(PO_4)_2$, $Pb_5(PO_4)_3OH$, ve PbS gibi katı bileşiklere dönüşür ve bu nedenle de bitkilerden beslenme yolu ile geçmediği ifade edilmekle birlikte, tek hücreli canlıların ve balıkların sularda 0.04-0.198 mg/L inorganik kurşun konsantrasyonunun üzerinde akut zehirlenme gösterdiği ifade edilmektedir [1]. Akut zehirlenmelerde insanlarda beyin hasarı ve ölüm, bebek ve çocuklarda zeka geriliği ve hiperaktivite, ağız ve diş hastalıkları, kan basıncı yüksekliği gibi semptomlar görülürken; kronik zehirlenmede anemi, periferik sinir hasarı, eritrosit sentezi bozukluğu, nefropati, enselopati ve erken çocuk ölümleri görüldüğü de ifade edilmektedir [10].

Kadmiyum, insan vücudunda Zn ile benzer biyolojik süreçlerden geçmekte, bu nedenle de hayati enzim ve organ fonksiyonlarında Zn'nun yerini alarak biyolojik süreçleri engellemektedir. Kadmiyum, kurşundan farklı olarak, anne karnındaki cenine geçmediği için yeni doğan bebeklerde hiç bulunmamakta, vücutta yaşın ilerlemesiyle birlikte birikmektedir. Kadmiyumun vücutta çok iyi absorbe edildiği (% 20 oranında) ve insan vücudunda 40 mg'a kadar kadmiyumun bulunabildiği ifade edilmektedir. Sağlıklı bir insan, günlük 40 µg'a kadar kadmiyumu vücuttan atabilse de, akut olarak 0.05 mg/kg'lık kadmiyum alımının mide rahatsızlıkları ve yüksek tansiyon, kronik olarak 14 günden fazla 0.005 mg/kg/gün maruz kalmanın akciğer ve prostat kanserine yol açtığı, böbreklerde 200 mg/kg'den yüksek dozda maruz kalma sonucunda böbrek

fonksiyonlarında ciddi tahribata yol açtığı, bu böbrek tahribatı sonucu idrarda düşük molekülü protein görülmesi, kansızlık, kemik erimesi ve dişlerin dökülmesi gibi pek çok sağlık sorununun görüldüğü ifade edilmiştir [10]. Bu gibi ciddi yan etkilerden ötürü de Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından 1. Sınıf kanserojen olarak sınıflandırılmıştır [1].

Biyolojik sistemlerde aşırı Cr^{6+} birikimi ile kanser, alerji, solunum yollarında akıntı ve kanama, ülser, üst solunum yollarında delinme ve astım krizi gibi hayati öneme sahip semptomlar görülmekte ve insanlar için öldürücü dozu 50 – 70 mg/kg olarak ifade edilmiştir. Altı değerlikli Cr bileşikler arasında insanların en çok maruz kaldığı iyon hali kromik asit (CrO_3) olup banyolarda, laboratuvar cam malzemelerinin ıslatılmasında ve temizlenmesinde kullanıldığı için hayati risk oluşturmaktadır. Cevherden dikromat ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) üreten tesislerdeki işçilerde görülen akciğer kanseri artışı, krom ile ilişkilendirilmiştir. Sulu ortamlarda birikerek konsantrasyon artışı meydana getirdiği için yüksek seviyede kromlu sularda yetişmiş balıkları yemenin tehlikeli olduğu ifade edilmiştir [1]. Avrupa Birliği Ülkeleri içinde ise topraktaki krom kirliliğinin 1-1000 ng/kg arasında değiştiği, topraktaki ortalama konsantrasyonun ise 14-70 mg/kg arasında olduğu, havadaki konsantrasyonun ise endüstriyel bölgelerde 5-200 ng/m³ olduğu belirtilmiştir [17].



3. TOREFİYE İŞLEMİ

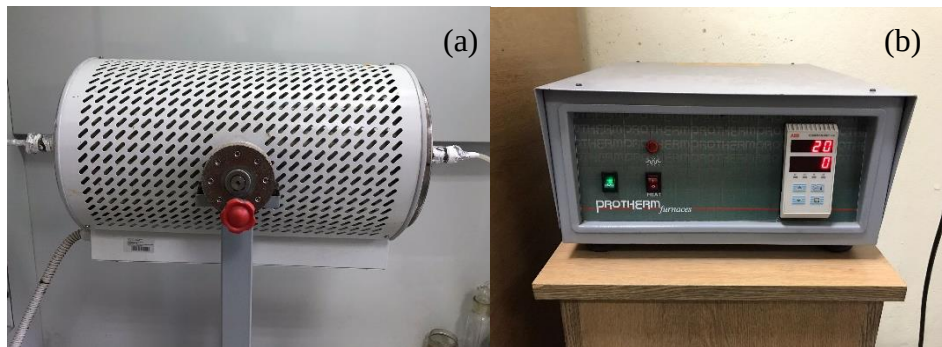
3.1 Numunelerin Öğütülmesi

Partikül boyutunu standardize etmek ve yüzey alanını arttırmak için malzemelerin, öğütücü ve titreşimli elek kullanılarak boyutu küçültülmüştür.

3.2 Torefiye İşlemi

Torefiye işlemi, biyokütlenin inert atmosferde düşük sıcaklığa (200-300 °C) kadar ısıtılarak hemiselüloz yapısının daha stabil hale getirilerek kaliteli yakıt üretmek amacıyla uygulanan bir ön termal işlemdir. Torefiye işleminin amacı, biyokütlenin yapısında bulunan C oranını arttırarak, bu arada O₂ ve nem miktarının azaltılmasıdır. Nem miktarının düşürülmesi ile biyokütlenin çürükçül bakteriler tarafından bozulmasının önüne geçilmektedir. Ayrıca, sabit karbon oranının ve ısı değeri artması, yüksek ısı değere sahip ürün elde edilmesine neden olur. Torefikasyon neticesinde biyokütle hidrofobik özellik kazanır, nemi uzaklaşır ve aynı zamanda uçucu maddelerin de bir kısmı bünyeden uzaklaşır. Diğer bir olumlu etki ise nemin uzaklaşması ile lifli yapılar giderek bozunur ve düşük nem içeriğinden dolayı torefiye edilmiş biyokütlenin biyobozunmaya uğraması engellenir ve öğütme işlemi daha kolay yapılabilir [4].

Bu çalışmada, altı farklı biyokütle numunesi, Şekil 3.1’de görülen boru tip fırın kullanılarak inert azot atmosferi altında torefiye edilmiştir.



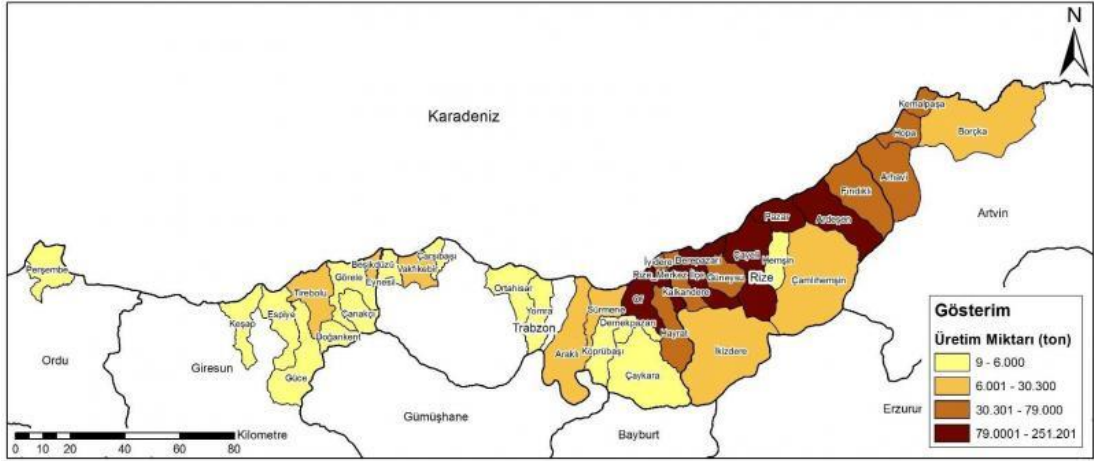
Boru tip fırın (a) ve kontrol ünitesi (b).



4. DENEYSEL ÇALIŞMA

4.1 Çay Üretim Atığı Numunesi

İnsanlık tarihinde dört bin yılı aşkın süredir çay tüketmekteyiz ve günümüzde dünyada sudan sonra en çok içilen içeceğin çay olduğunu söyleyebiliriz. 2015 yılı verilerine göre dünyada yıllık 1.33 milyon ton olan çay üretimi, 2019 yılına gelindiğinde 1.45 milyon ton olarak bildirilmiştir [20]. Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü (FAO) ve ÇAYKUR verilerine göre, Türkiye 2014 yılında yıllık 225000 ton çay üretimi ile dünyada % 5,5 oranı ile en büyük beşinci üretici ülke konumundadır ve çay ekim alanlarımız (Şekil 4.1) ile de dünyada en büyük yedinci ülkedir. Yıllık kişi başına çay tüketim miktarları ise Türkiye, dünyada 2,3 kg ile dördüncü sıradadır. Ülkemizde, 46 siyah çay işleme fabrikası, 1 organik siyah çay üretim fabrikası, 1 küçük ölçekli yeşil çay fabrikası ile günlük 7700 tonluk çay işleme kapasitesi mevcuttur [21].



Şekil 4.1 : 2019 Yılı Doğu Karadeniz ilçelerinde çay üretim miktarları [20].

Türkiye, çay üreticisi olan ülkeler içinde ekim alanlarının genişliği açısından 7. büyük ülkedir ve ülkemizin çay yaprağı işleyen tesislerinde yılda 40 bin tona yakın lif ve toz şeklinde çay üretim atığı açığa çıkmaktadır. Normal şartlarda, siyah çay yapraklarının hasatı ve işlenmesi ile % 3 - 5 arasında çay üretim atığı oluşurken, standartlara uymayan hasat sonucunda % 17 - 18'e kadar bu oran yükselmektedir [22].

Çay üretim atığı, düşük tuzluluk ve düşük nem (%6.6 oranında) içeriği ile kendi ağırlığının yaklaşık 3 katı kadar su tutma yeteneğine sahiptir. Ayrıca, asidik karakterdeki çay işleme atıklarının (pH değeri yaklaşık 5.35) ve de alkali pH'a sahip topraklarda pH düzenlemede yardımcı olabileceği düşünülmektedir. Fabrikaların kullanım sahası içinde geniş alan kaplaması nedeniyle çalışma düzenini etkilemekte ve gıda ekonomisinde değerlendirilmediği için vahşi depolama ile doğaya atık olarak atılıp çevre problemi de teşkil etmektedir [22,23].

4.2 Mısır Sapı Numunesi

Mısır, dünyada en çok ekilen ekinlerden biridir ve besin olarak tüketilemeyen koçan, sap ve yaprakları tarımsal bir atık olarak yakılmaktadır [24]. Mısır sapsarı moleküler içeriği olarak homojen olmayıp, %40 kadar selüloz, %18 kadar lignin, %12 pentoz, % 23 hemiselüloz ve % 8 külden oluşur [25,26]. Bu özelliği ile mısır sapsarı, kolaylıkla yüksek miktarlarda bulunabilen ve ekolojik olarak kabul edilebilir bir biyokütle kaynağıdır. Biyosorbent olarak kullanımı öncesi santrifüj veya immobilizasyon gibi ön işlemler gerektirmemesi ile toz formatında, termal işleminden geçirilmeden, bakır (II) için biyosorbent olarak kullanıldığı çalışmalar mevcuttur. Örneğin, Gong ve ark. ham mısır sapsarı için 8 saatlik temas süresinde ve pH 6'da 54.05 mg/g kapasiteye kadar Cu (II) tutma kapasitesi bulmuşlardır [27].

Literatürde, mısır sapsarından ön işlemler ile elde edilmiş biyosorbent malzemelerin kullanımı da mevcuttur. Örneğin, Li ve ark. alkali ön işlem ile mısır sapsarından ksantat sentezleyip, kurşun (II) ve kadmiyum (II) adsorbsiyon kapasitelerini incelemişlerdir. Çalışmada, adsorbsiyon dengesinin yaklaşık 1 saat içinde ulaşıldığı, kurşun (II) için 0.133 mmol/g ve kadmiyum (II) için 0.17 mmol/g kapasiteye sahip olduğu ve optimum koşulların 20-25 °C sıcaklık aralığında ve pH 6-8 çalışma ortamında olduğu bulunmuştur. Mısırdan elde edilecek malzeme, başka kaynaklardan elde edilecek aynı türden malzeme ile kıyaslandığında, mısırın daha iyi performans gösterdiği görülmüştür. Nişasta kullanılarak üretilen ksantat biyosorbent malzemelerin Pb ve Cd tutum performansının, mısırdan elde edilen ksantat malzemedan daha düşük olması, düşük stabilite ve kolaylıkla bozunabilen moleküler yapıyla ilişkilendirilmiştir. Pb tutumunun Cd tutumundan daha yüksek olması ise, Cd için iyon çapının daha küçük olmasına rağmen hidrat iyon çapının Pb için daha küçük olduğu ve Pb ile adsorban arasında daha iyi etkileşim olmasıyla ilişkilendirilmiştir [28].

4.3 Çam Kozalağı Numunesi

Çam ağaçları, dünyanın çoğu bölgesinde ve farklı iklim koşullarında yetişebilen, yıl boyu yeşil kalabilen, kozalaklı ve 50 m yüksekliğe kadar hızla uzayabilen, 100 yıldan daha uzun süre yaşayabilen bir ağaç türüdür [29]. Çam ağaçlarının tohumları, 5-10 cm uzunluğundaki kozalakları içerisinde taşınmaktadır ve kağıt sektörü gibi çam ağacı yetiştiriciliğinin yoğun olduğu ormanlık sahalarda çok miktarda kozalak açığa çıkmaktadır [30]. Örneğin ülkemizde yıllık 4000 ton çam kozalağı atığı çıkmaktadır [31]. Bu kozalakların yapısında lignin, reçine, selüloz, hemiselüloz ve tanin gibi bileşenler yer almaktadır [32,33].

Çam kozalağı, ekonomik değeri olmadığından dolayı bertarafı problem teşkil eden, dünyada oldukça fazla miktarda bulunabilen katı bir orman atığıdır ve literatürde Pb gibi ağır metallerin giderimi için ön işlemlerden geçirilmiş çam kozalaklarının biyoadsorban malzeme üretiminde kullanıldığı çalışmalar mevcuttur [34,35]. Asitle müdahale edilmiş çam kozalakları ile anyonik boyaların veya katyonik metallerin giderimini inceleyen çalışmalar da mevcuttur [36]. Lignoselülozik bir malzeme olduğundan elektronca zengin hidroksil gruplarınca zengindir ve elektrofil iyonlarla etkileşime girme ihtimali yüksektir. Örneğin, izopropiliden malonat gibi esterifikasyon ajanlarıyla modifiye edilmiş çam kozalaklarının Pb giderim performansı incelendiğinde, %82'ye kadar ağır metal giderebildiği ve üç kereye kadar tekrarlı kullanılabildiği bulunmuştur [37].

4.4 Deniz Yosunu Numunesi

Her yıl denizlerdeki gelgit ve dalgalar yoluyla ölü yosun kütleleri plaj ve sahil bölgelerinde birikmekte ya da turistik nedenlerle yosunlar sahil kıyılarından temizlenerek atık olarak atılmaktadır. Halbuki, içeriğindeki aljinatça zengin kahverengi makroalgler nedeniyle metal iyonlarına bağlanabilme potansiyelleri oldukça yüksektir [38]. Bu aljinat yapıları, üzerlerindeki karboksilik ve hidroksilik fonksiyonel gruplar ile metallerin kompleks oluşturmaya ortam sağlasa da, yosunun farklı bölgelerinin biyosorbent özelliğinin de farklı olduğu ifade edilmiştir [39]. Genel olarak, deniz yosunlarının hücre duvarlarında bulunan karboksil ve sülfat gruplarından metal iyonlar ile etkileştiği söylenmektedir [40]. Üç tarafı denizlerle çevrili olan ülkemiz de bu biyokütle kaynağı açısından oldukça zengindir. Örneğin, bu çalışma

kapsamında, İstanbul boğaz girişinden elde edilen deniz yosunu örnekleri incelenmiştir.

4.5 Orman Güllü Numunesi

Orman gülleri (rhododendronlar), nemli orman türleri arasından mor renkli çiçekleriyle dikkati çekmektedir ve ülkemizde de Doğu Karadeniz bölgesi kıyılarındaki ormanlık alanlarda bulunmaktadır. Dünyada ise kuzey yarımkürede 800'den fazla orman güllü türü mevcuttur ve yılın tamamında yeşil kalabilmektedir. Himaliya dağları çevresinde, orman güllü yapraklarından hazırlanan ilaçlar ile tıbbi olarak kullanımı, büyük ve renkli çiçekleri ile ev süs bitkisi, çiçek ekstratından antioksidant ve antimitojenik bileşenlerin üretimi gibi özel kullanım alanları mevcuttur [41,42]. 2009 Yılında Kazuyuki ve ark. tarafından Okayama, Japonya'da gerçekleştirilen bir çalışmada yoğun trafik olan bölgelerde ağır metal kirleticilere yönelik biyoindikatör olarak kullanımı önerilmiştir [43].

4.6 Üzüm Çekirdekleri Numunesi

Üzüm, meyve suyu ve şarap sektörünün temel hammaddesi olarak dünyada 7 milyon hektar alanda 58 milyon ton üretilmekte ve bu süreçten geriye biyoaktif bileşenlerce ve aktif fonksiyonel grupları olan lignoselülozik bileşiklerce zengin katı atık (posa) çıkmaktadır. Bu posanın kuru ağırlıkta %38-52'si üzüm çekirdeği olup, bu çekirdeklerin yapısında %40 oranında fiber, %10-20 oranı arasında yağ, %10-11 protein, %7 fenolik bileşikler ve geri kalan kısmı ise lif, su, şeker, vitamin ve minerallerden oluşmaktadır. Bu bileşim nedeniyle de üzüm çekirdeklerinin Cr (VI) gibi ağır metallerin adsorblanabileceği potansiyel bir adsorban adayı olduğu ifade edilmiştir [44,45].

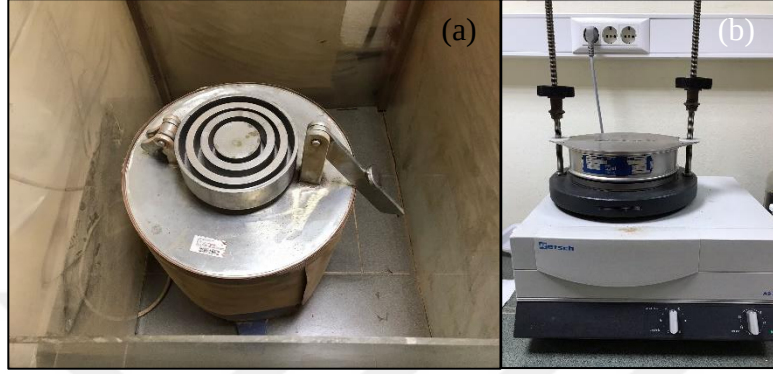
4.7 Deneylerin Yürütülmesi

4.7.1 Numunelerin kurutulması

Biyokütle numuneleri laboratuvar ortamında atmosferik koşul altında 1 hafta süreyle kurutularak yüzey neminin uzaklaştırılması sağlanmıştır. Ardından, 60 °Cetüvde 1 gün süreyle bekletilmiştir.

4.7.2 Numunelerin öğütülmesi

Numuneleri öğütebilmek amacıyla halkalı öğütücü kullanılmıştır. Orman gülü gibi dallı biyoküteller testere kullanılarak ufalandıktan sonra halkalı öğütücüye; çay üretim atığı ve üzüm çekirdekleri gibi ufak taneli biyoküteller ise direkt olarak Şekil 4.2’de gösterilen halkalar arasına konup ezilerek tanecik boyutu küçültülmüştür.



Şekil 4.2 : Öğütücü (a) ve titreşimli elek (b).

Ardından, ASTM standartlarına uygun titreşimli elek kullanılarak tanecik boyutu 250 μm altında toz partiküler halde kuru biyokütle numuneleri elde edilmiştir. Zeta Potansiyeli ölçümleri için gereken 50 μm altı tane boyutunda biyokütle numuneleri üretmek için agat havan kullanılmıştır.

4.7.3 Standart çözeltilerin hazırlanması

Standart kurşun, krom ve kadmiyum çözeltileri sırasıyla kurşun nitrat (PbNO_3) potasyum dikromat ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) ve kadmiyum sülfat (CdSO_4) bileşiklerinin belirli miktarları üzerine deiyonize ilave edilerek hazırlanmıştır. Hazırlanan stok çözeltilerinin konsantrasyonlarının 1000 ppm olduğu, ICP cihazı ile teyit edilmiştir. pH etkisini incelemek için farklı pH değerlerinde çözeltiler hazırlanmıştır. Bu çözeltilerin hazırlanması için $\text{NaOH}_{(k)}$ ve $\text{HCl}_{(s)}$ kullanılmıştır. Bu amaçla, Mettler-Toledo pH metre kullanılarak pH tayini yapılmıştır.



5. AĞIR METAL TUTMA VERİMLERİNİN HESAPLANMASI

5.1 Adsorbsion Deneyleri

Torefiye edilen 6 farklı biyokütle numunesine Pb, Cr, ve Cd stok çözeltileri yüklemesi yapılmıştır. Bu amaçla, 0.5 gram torefiye edilmiş numune üzerine 10 ml stok çözelti ilave edilmiş ve 1 saat süreyle bekletilmiştir. Bekleme süresince numuneler plastik tüpler içerisinde yatay olarak çalkalayıcı-karıştırıcıya yerleştirilmiştir. İncelenen parametreler sırasıyla:

- Torefiye sıcaklığı
- Torefiye sıcaklığında bekleme süresi
- Çözelti pH değeri
- Çözelti sıcaklığı
- Karıştırma hızı

Torefiye sıcaklığının etkisini incelemek amacıyla tane boyutu 250 μm altına öğütülmüş biyokütle numuneleri kuvarz kayıkçık içerisine tartılarak konmuş ve yatay boru fırını içerisinde bulunan kuvarz tüp içerisine yerleştirilmiştir. Sıcaklık, ortam sıcaklığından önce 150, 200 ve 300 $^{\circ}\text{C}$ 'ye N_2 atmosferi altında çıkılarak her bir sıcaklıkta 30 dakika bekleme süresi verilerek torefiye işlemi uygulanmıştır. Ardından, üretilen farklı sıcaklıktaki torefiye edilmiş numunelere stok çözeltilerin yüklemesi gerçekleştirilmiştir.

Son sıcaklıktaki bekleme süresinin etkisini incelemek amacıyla, biyokütle numuneleri ortam sıcaklığından 150 $^{\circ}\text{C}$ 'ye çıkarılmış, önce bu sıcaklıkta 30 dakika bekletilmiş ve soğutulmuş; ardından, oda sıcaklığına azot atmosferi altında soğumaya bırakılmıştır. 150 $^{\circ}\text{C}$ 'de bekletilen ve bekletilmeyen numunelere de ayrı ayrı bekleme süresinin etkisini incelemek amacıyla yükleme yapılmıştır.

Yükleme yapılan stok çözeltinin pH değerinin etkisini incelemek amacıyla, önceki yüklemelerle aynı koşullar altında, daha önce hazırlanan farklı pH değerlerine sahip stok çözeltiler, 150 $^{\circ}\text{C}$ 'de 30 dakika beklemeli biyokütle numunelerine yüklenmiştir.

Yükleme ortamının sıcaklığının etkisini incelemek için ise yükleme ortamı, Julabo F32 kryostat banyosu kullanılarak 5, 25, 50 ve 80 °C'de sabit sıcaklık altında tutulmuştur ve standart stok çözeltiler 150°C'de 30 dakika beklemeli biyokütle numunelerine aynı yükleme koşullarında yüklenmiştir.

Karıştırma hızının etkisi ise, 150°C'de 30 dakika beklemeli biyokütle numunelerine aynı yükleme koşullarında stok çözeltilerin düşük ve yüksek hızda çalkalama uygulanmasıyla gözlemlenmiştir.

5.2 ICP Deneylerinin Yürütülmesi

Çözelti ortamlarındaki iyon konsantrasyonları, Perkin Elmer 2000 DV ICP-OES cihazı ile tayin edilmiştir. ICP cihazında plazma borularına, çözelti ortamındaki biyokütle partikülleri ile zarar vermemek için adsorbsiyon süresi biten örnekler santrifülenip 18-24 mikronluk filitre kağıdından süzülerek katı sıvı ayrımı yapılmıştır.

5.3 XRD Deneyleri

Biyokütle numunelerindeki kristalin fazların tayini için uygulanan X-Işını Kırınımı Difraktometresi analizleri, Bruker D8 Advanced Series XRD cihazı ile yapılmıştır.

5.4 FTIR Deneyleri

FTIR ölçümleri, Agilent Technologies Cary 630 cihazında 4000-500 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında gerçekleştirilmiştir.

5.5 SEM Deneyleri

SEM-EDS analizleri, Carl Zeiss EVO MA 10 cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Numune olarak, pH=5 ve T=50 °C koşullarda her üç iyonu da tutmuş olan çay atığının 150°C'de 30 dakika beklemeli biyokütle numunesi kullanılmıştır.

5.6 Zeta Potansiyeli Ölçüm Deneyleri

Polar bir sıvı ortamda asitlik sabiti (pK_a) ve ortamın pH değerine göre katı partiküllerin saip olduğu yüzey yükü vardır. Bu yüzey yükü, London, Van der Waals ya da disperse kuvvetler gibi kolloidal partiküller arasındaki çekim kuvvetlerine karşı gelebilirse,

kolloidal stabiliteye ulaşılır. Bu koşullarda, elektrik alanı altında partiküller yüzey yüküne göre sürüklenerek elektroforez olayını oluşturur. Elektroforez altındaki bir partikülün, elektrik alanı ve hızına göre bir mobilite değerine sahip olduğu ifade edilir. Teorik olarak, sıvı ortamda süspansiyon halinde disperse olmuş partiküllere elektrik alanı uygulandığında partiküller, yüzey yüklerine bağlı olarak, pozitif ya da negatif elektroda doğru hareket etmektedir. Bu hareketin yönü ve hızının ölçülmesi ise mobilite ve mobiliteden yola çıkarak zeta potansiyeli hesaplanabilmektedir.

Pozitif mobiliteye sahip partiküllerin yüzey yükünün pozitif, negatif mobiliteye sahip partiküllerin ise negatif yüzey yüküne sahip olduğu ifade edilir. Mobilitenin sıfır olduğu durumda ise hızın sıfır olması ve elektrostatik itme kuvvetlerinin çok düşük olup partiküllerin çekim kuvveti nedeniyle sıvı ortamdaki partiküller birikerek çökelme oluşturur. Zeta ölçüm cihazları, optik lazer ışınları göndererek elektrodlar arasında hareket eden partiküllerin yarattığı Doppler kaymasını ışık kırınım ve saçılımından ölçmektedir. Işık Saçılımlı Faz Analizi (Phase Analysis Light Scattering, PALS) üzerinden zeta potansiyeli hesaplanırlar, zeta potansiyeli ile mobilite arasında, süspansiyon ortamının dielektrik sabiti ve viskozitesine göre, matematiksel ifadelerden hesaplama yapılır. PALS kullanmanın avantajı, termal dengeye ulaşamamış ve mobilitesi çok yüksek ya da çok düşük süspansiyonlarda dahi Doppler kaymasının yarattığı faz değişiminden yola çıkarak hassas hesaplama yapabilmesidir [46,47]. Mobilite ile zeta potansiyeli arasındaki ilişki denklem 5.1 ile ifade edilir:

$$\zeta = - \frac{3\mu\eta}{2\epsilon f(\kappa\alpha)} \quad (5.1)$$

ζ = Zeta potansiyeli (mV)

μ = elektroforetik mobilite ($\mu\text{m/s}$)/(V/cm)

η =viskozite

ϵ =dielektrik sabiti

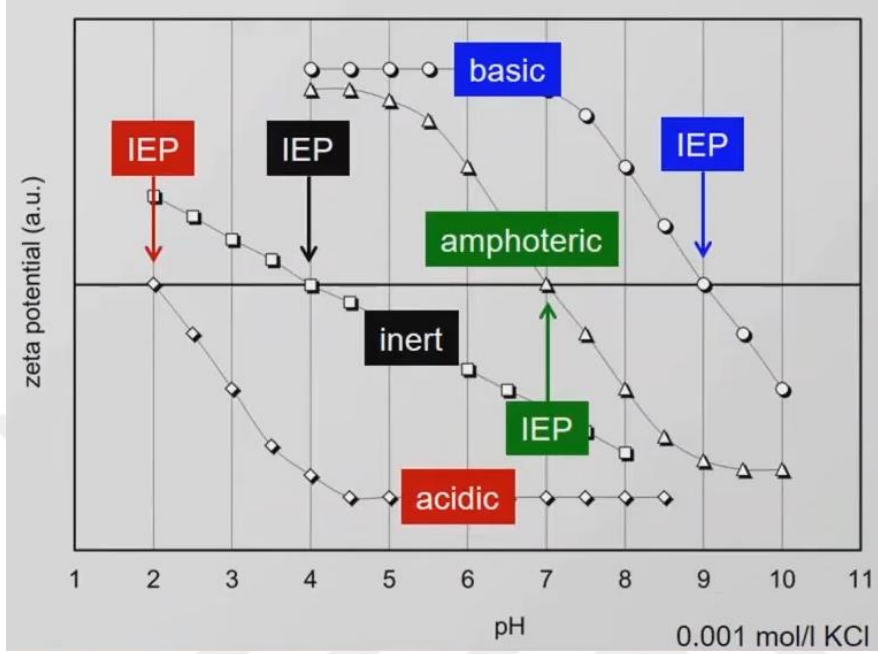
$f(\kappa\alpha)$ =Henri fonksiyonu

κ =Debye uzunluğu

α =Partikül yarıçapı

Asidik, inert, amfoterik ve bazik partiküllerin tipik zeta potansiyeli eğrileri Şekil 5.1'deki gibi çıkmaktadır. Zeta potansiyeli ölçümlerinde amaç, partiküllerin yüzey

yükü, adsorbant özellikleri ve malzeme-ortam etkileşimi hakkında yorum yapabilmektir. Örneğin, daha negatif ζ değerine sahip malzemeler için daha az hidrofilik olduğu yorumu yapılabilir [47].



Şekil 5.1 : Farklı yüzey özelliğinde malzemelerin değişen pH ortamlarında ζ grafiği [47].

Bu çalışma kapsamında, Biyokütle Numunelerine uygulanan Zeta Potansiyeli analizleri, Brookhaven Instruments ZetaPALS 90Plus cihazı kullanılarak PALS (Phase Analysis Light Scattering) modunda 25 °C sıcaklığında pH 1, 2, 3, 4, 5, 7, 9, 13 değerlerinde 0.05 g numune /1.5 ml deiyonize su (~0.33 g/ml) numune konsantrasyonu ile gerçekleştirilmiştir. Cihaz yazılımı tarafından zeta potansiyeli (ζ) otomatik olarak hesaplanmıştır. Ölçüm sırasında faz ayrımlarını daha hassas ölçmek ve artık hatasını azaltmak için, bir ölçüm sırasında döngü (cycle) sayısı 20 yapılmış, bir numune için beş ölçüm yapılarak uç değerler ihmal edilerek üç değer ortalası ile yorum yapılmıştır.

5.7 İstatistiksel Hesaplamalar

ICP sonuçları karşılaştırılırken gereken istatistiksel hesaplamalar, Python 3.8.10 programlama dili üzerinde Statsmodels kütüphanesi (versiyon 0.13.1) ve Sci-kit Post-hocs API (versiyon 0.6.7) kullanılarak yapılmıştır.

6. BULGULAR VE DEĞERLENDİRME

6.1 ICP Analizi Sonuçları

Çalışma kapsamında yapılan ICP ölçümlerde, biyokütle cinsi (Çizelge 6.1), torefiye sıcaklığı (Çizelge 6.2) ve torefiye sıcaklığında bekleme süresine (Çizelge 6.3) göre isimlendirme yapılmıştır. Bu isimlendirme, çalışmanın ilerleyen kısımlarında da aynı şekilde ilerlemiştir. Örneğin, CA.T150.30 kodu Çay atığı numunesi, 150 °C de 30 dakika beklemeli torefiye biyokütle numunesine aittir.

Çizelge 6.1 : Biyokütle cinsi kodları.

Biyokütle Adı	Kod
Çay atığı	CA
Mısır sapı	MS
Üzüm çekirdeği	U
Çam kozalağı	CK
Orman gülü	OG
Yosun	Y

Çizelge 6.2 : Torefiye sıcaklığı kodları.

Torefiye sıcaklığı	Kod
150 °C	T150
200 °C	T200
300 °C	T300

Çizelge 6.3 : Torefiye bekleme süresi kodları.

Torefiye bekleme süresi	Kod
Beklemesiz	0
30 dakika beklemeli	30

6.1.1 Torefiye işleminin etkisi

Orijinal numunelere ve torefiye işlemi uygulanmış biyokütle numunelere ayrı ayrı hazırlanan Pb, Cr ve Cd stok çözeltileri yüklenerek ICP analizleri gerçekleştirilmiş ve tutma verimleri, % tutma kapasitesi (başlangıç konsantrasyonu olan 1000 ppm'e göre % iyon tutma) ve gram adsorban için mg iyon cinsinden hesaplanan sonuçlar aşağıda verilmiştir.

Çay üretim atığı numunesi (CA) için sonuçlar Çizelge 6.4’de verilmiştir ve 150 °C’de torefiye edildiğinde kurşun (Pb) tutumunda orjinal numuneye göre kapasitede % 0.21 azalma görülmüştür. Bu azalmanın 150 °C’de 30 dakika bekleme verildiğinde % 0.73 azaldığı tespit edilmiştir. Sonuç olarak çay numunesinin torefiye edilmesi ile Pb tutulması arasında bir ilişkinin olmadığı belirlenmiştir. Krom (Cr) tutumu için orjinal numune ile kıyaslandığında, çay numunesi 150 °C’de torefiye edilmesi ile kapasitede % 86.8 artış olduğu gözlemlenmiştir. 150 °C’de 30 dakika bekleme süresi verildiğinde Cr tutumunun kapasitesinin % 21.5 arttığı görülmüştür. Kadmiyum (Cd) tutumu için orjinal numune ile kıyasladığımızda, çay numunesi 150 °C’de torefiye edilmesi ile % 8.3 artış olduğu; dahası, 150 °C’de 30 dakika bekleme süresi verildiğinde bu artışın % 17.1’e yükseldiği görülmüştür.

Çizelge 6.4 : Çay üretim atığı numunesi.

Kurşun (Pb II)		
Numune Kodu	% Tutma Kapasitesi	mg iyon / g adsorbent
CA	82.806	16.41
CA.T150.0	80.548	16.06
CA.T150.30	81.84	16.29
Krom (Cr VI)		
Numune Kodu	% Tutma Kapasitesi	mg iyon / g adsorbent
CA	7.3	1.44
CA.T150.0	13.63	2.69
CA.T150.30	8.82	1.75
Kadmiyum (Cd II)		
Numune Kodu	% Tutma Kapasitesi	mg iyon / g adsorbent
CA	52.32	10.34
CA.T150.0	56.64	11.2
CA.T150.30	60.76	12.11

Mısır sapı numunesi (MS) için sonuçlar Çizelge 6.5’de görülmektedir. MS için Pb tutumunu CA ile kıyasladığımızda yakın değerlerde olduğunu, CA’da olduğu gibi 150 °C’de Ttrefiye etme ile Pb tutumunun kapasitesinin % 3.7 azaldığı; ancak, 150 °C’de 30 dakika bekleme verilmesi ile üretilen numunenin, orjinal MS ile kıyaslandığında % 2.3 daha fazla kurşun tuttuğu görülmüştür. Krom tutumu için ise orjinal numuneye kıyasla, 150 °C’de torefiye edilmesi ile % 137.5 ve 150 °C’de 30 dakika bekleme süresi verildiğinde % 164.6 daha fazla Cr tuttuğu görülmüştür. Kadmiyum tutma kapasiteleri de kıyaslandığında Cr ile benzer davranış göstermiş; 150 °C’de torefiye edilmesi ile %

19.5 ve 150 °C'de 30 dakika bekleme süresi verildiğinde % 20.2 daha fazla Cd tuttuğu görülmüştür.

Çizelge 6.5 : Mısır sapı numunesi.

Kurşun (Pb II)		
Numune Kodu	% Tutma Kapasitesi	mg iyon / g adsorbent
MS	84.145	16.67
MS.T150.0	80.771	16.04
MS.T150.30	85.413	17.05
Krom (Cr VI)		
Numune Kodu	% Tutma Kapasitesi	mg iyon / g adsorbent
MS	2.44	0.48
MS.T150.0	5.79	1.14
MS.T150.30	6.42	1.27
Kadmiyum (Cd II)		
Numune Kodu	% Tutma Kapasitesi	mg iyon / g adsorbent
MS	35.48	7.07
MS.T150.0	42.35	8.45
MS.T150.30	43.22	8.5

Son olarak, üzüm (U) numunesinin Pb tutma kapasitesinde (Çizelge 6.6) 150°C'de Torefiye işlemi ile kapasitede % 2.5 azalma ve % 1.6 azalma görülmüştür. Cr tutma kapasitesi ise 150°C'de torefiye işlemi ile % 88.3 azalma meydana getirirken, 30 dakika bekleme verilmesi ile % 17.1 artma görülmüştür. Benzer şekilde, Cd tutma kapasiteleri, 150°C'de Trefiye işlemi ile % 11 azalma meydana getirirken, 30 dakika bekleme verilmesi ile % 13.8 artış görülmüştür.

Çizelge 6.6 : Üzüm çekirdekleri numunesi.

Kurşun (Pb II)		
Numune Kodu	% Tutma Kapasitesi	mg iyon / g adsorbent
U	89.911	17.95
U.T150.0	87.844	17.5
U.T150.30	88.67	17.66
Krom (Cr VI)		
Numune Kodu	% Tutma Kapasitesi	mg iyon / g adsorbent
U	26.92	5.37
U.T150.0	3.15	0.63
U.T150.30	31.58	6.29
Kadmiyum (Cd II)		
Numune Kodu	% Tutma Kapasitesi	mg iyon / g adsorbent
U	48.21	9.61
U.T150.0	42.94	8.55
U.T150.30	54.89	10.94

Çizelge 6.7’de verilmiş olan Çam kozalağı (CK) numunesi (CK)’nin orjinal Pb tutumu ile 150 °C’de torefiye edilen numune ve 150 °C’de 30 dakika bekleme süresi verilen numunenin sonuçları kıyaslandığında, torefiye etme ile % 28.4 artış olduğu, 30 dakika bekleme süresi ile bu artışın daha da yükselerek % 37.1’e ulaştığı belirlenmiştir. Cr tutumunda ise, 150 °C’de torefiye edilen numune % 18.3 daha az, 30 dakika bekleme süresi ile torefiye edilen biyokütle ise % 13.5 daha az krom tutmuştur. Kadmiyum için ise 150 °C’de torefiye işlemi uygulanması ile % 17.5 daha fazla Cd iyonu tutulmuş olsa da, 30 dakika bekleme süresi verildiğinde sadece % 1.4 daha fazla Cd iyonu tutulmuştur.

Çizelge 6.7 : Çam kozalağı numunesi.

Kurşun (Pb II)		
Numune Kodu	% Tutma Kapasitesi	mg iyon / g adsorbent
CK	26.39	5.25
CK.T150.0	33.8	6.74
CK.T150.30	36.49	7.2
Krom (Cr VI)		
Numune Kodu	% Tutma Kapasitesi	mg iyon / g adsorbent
CK	10.03	1.98
CK.T150.0	8.19	1.61
CK.T150.30	8.68	1.73
Kadmiyum (Cd II)		
Numune Kodu	% Tutma Kapasitesi	mg iyon / g adsorbent
CK	22.43	4.41
CK.T150.0	26.04	5.18
CK.T150.30	22.43	4.47

Orgam gülü (OG) numunesi (Çizelge 6.8) ise yine orjinal numuneye göre 150°C’de torefiye işlemi ile % 0.38 daha az Pb tutmuştur. 150°C’de 30 dakika bekleme verilmesi ile de bu azalma % 3.2’ye yükselmiştir.

Çizelge 6.8 : Orman gülü numunesi.

Kurşun (Pb II)		
Numune Kodu	% Tutma Kapasitesi	mg iyon / g adsorbent
OG	53.58	10.62
OG.T150.0	53.75	10.58
OG.T150.30	51.57	10.29
Krom (Cr VI)		
Numune Kodu	% Tutma Kapasitesi	mg iyon / g adsorbent
OG	9.05	1.8
OG.T150.0	12.35	2.44
OG.T150.30	8.75	1.75
Kadmiyum (Cd II)		
Numune Kodu	% Tutma Kapasitesi	mg iyon / g adsorbent
OG	17.67	3.51
OG.T150.0	17.15	3.43
OG.T150.30	15.88	3.16

Cr tutumunda ise 150°C'de torefiye işlemi ile % 35.6 daha fazla Cr tutumu gerçekleşmişken, 150°C'de 30 dakika bekleme verilmesi ile kapasitede % 2.8 azalma görülmüştür. Cd tutma performansı ise, 150°C'de torefiye işlemi ile % 2.3 ve 30 dakika bekleme verilmesi ile % 10 daha az Cd tutulmuştur.

Yosun numunesi (Y) ise (Çizelge 6.9) diğer numunelerden farklı olarak, orjinal numunenin oldukça düşük Pb tuttuğunu, 150°C'de torefiye etme ile Pb tutma kapasitesinde % 333.9 ve 30 dakika bekleme ile % 332.4 artışın olduğu belirlenmiştir. Yosun numunesinde, CK'da olduğu gibi numuneyi torefiye etmenin Pb tutma oranında artışa neden olduğu belirlenmiştir. Pb giderimi için yaptığımız çalışmada, en etkili adsorbant yosunun 150 °C'deki torefiye edilmesi ile elde edilen numune olduğu belirlenmiştir. Cr tutumunun sonuçları, bütün numuneler için ana numune ile kıyaslandığında, Cr tutumunun oldukça düşük olduğu; her iki torefiye işlemi ile de üretilen malzemenin orjinal numuneye kıyasla % 89.4 daha az Cr tuttuğu görülmüştür. Cd için ise, orjinal numuneye göre 150°C'de torefiye işlemi ve 150°C'de 30 dakika beklemeli torefiye işlemi ile % 0.2 ve %0.61 daha fazla Cd tutulmuştur.

Çizelge 6.9 : Yosun numunesi.

Kurşun (Pb II)		
Numune Kodu	% Tutma Kapasitesi	mg iyon / g adsorbent
Y	19.94	3.95
Y.T150.0	86.032	17.14
Y.T150.30	85.785	17.08
Krom (Cr VI)		
Numune Kodu	% Tutma Kapasitesi	mg iyon / g adsorbent
Y	3.33	0.66
Y.T150.0	0.38	0.07
Y.T150.30	0.36	0.07
Kadmiyum (Cd II)		
Numune Kodu	% Tutma Kapasitesi	mg iyon / g adsorbent
Y	73.81	14.66
Y.T150.0	74.08	14.69
Y.T150.30	74.05	14.75

Sonuç olarak, yapılan 36 torefiye işlemi ile, orjinal numunelerine kıyasla, 30 dakika bekleme süresi verilenlerden 8 tanesinde iyon tutma kapasitesinde artış, buna karşın bekleme süresi verilmeyen numunelerden sadece 4 tanesinde kapasite artışı görülmüştür. Bu başarı oranları, Z-testi ile karşılaştırıldığında, 30 dakika bekleme süresi verilmesinin, iyon tutma kapasitesindeki başarı (torefiye işlemi uygulanmamış

orjinal numuneye kıyasla) oranının istatistiksel olarak arttırdığı görülmüştür ($p=0.04932 < 0.05$)

6.1.2 Torefiye sıcaklığının etkisi

Torefiye işlemi sıcaklığı etkisi için MS ve CK numunelerinde her üç iyonla, CA numunesi için ise sadece Cr ile çalışılmış ve yüksek torefiye sıcaklığının etkisi gözlemlenmiştir.

Çizelge 6.10'de görüldüğü gibi, MS numunesi için torefiye sıcaklığı arttığında Pb ve Cd tutma kapasiteleri artmakta, ancak Cr tutma kapasiteleri azalmaktadır. 200 °C'de torefiye işlemi ile Pb tutma kapasitesinde 150 °C'ye kıyasla % 4.4 ve 300 °C torefiye işlemi ile 150 °C'ye kıyasla % 4.7 Pb tutma kapasitesi artışı olduğu görülmüştür. Cr tutma kapasitesi ise 200 ve 300 °C torefiye işlemleri için 150 °C'ye kıyasla sırasıyla %140 ve %52 azalma göstermiştir. Cd tutma kapasiteleri ise 200 ve 300 °C torefiye işlemleri için 150 °C'ye kıyasla sırasıyla % 54.2 ve %55.3 artış göstermiştir.

Çizelge 6.10 : Mısır sapı numunesi torefiye sıcaklığı etkisi.

Kurşun (Pb II)		
Numune Kodu	% Tutma Kapasitesi	mg iyon / g adsorbent
MS.T150.30	83.841	16.73
MS.T200.30	87.597	17.47
MS.T300.30	87.809	17.5
Krom (Cr VI)		
Numune Kodu	% Tutma Kapasitesi	mg iyon / g adsorbent
MS.T150.30	6.42	1.27
MS.T200.30	2.64	0.53
MS.T300.30	3.05	0.61
Kadmiyum (Cd II)		
Numune Kodu	% Tutma Kapasitesi	mg iyon / g adsorbent
MS.T150.30	43.22	8.5
MS.T200.30	65.78	13.11
MS.T300.30	66.48	13.2

CK numesi için sonuçlar Çizelge 6.11'de verilmiştir ve görüldüğü gibi, CK numunesi için torefiye sıcaklığı olarak 200 °C'de her üç iyon için de en iyi tutma kapasitesine erişilmiştir. Pb tutma kapasitesinde 200°C'de torefiye edilen CK numunesi, 150 °C'ye kıyasla %40.4 daha fazla, 300 °C'ise 150 °C'ye kıyasla % 62.2 daha az kapasiteye sahip olmuştur. Cr tutma kapasitelerinde 200 °C, 150 °C'ye kıyasla % 96.1 daha fazla ve 300 °C 150 °C'ye kıyasla %71.1 daha fazla Cr kapasitesine sahip olmuştur. Cd tutma

kapasiteleri de Cr ile benzer bir davranış göstermiş, 200°C numunesi % 101.6 daha fazla ve 300 °C numunesi % 81.1 daha fazla Cd tutmuştur.

Çizelge 6.11 : Çam kozalağı numunesi torefiye sıcaklığı etkisi.

Kurşun (Pb II)		
Numune Kodu	% Tutma Kapasitesi	mg iyon / g adsorbent
CK.T150.30	36.49	7.2
CK.T200.30	50.57	10.11
CK.T300.30	13.62	2.72
Krom (Cr VI)		
Numune Kodu	% Tutma Kapasitesi	mg iyon / g adsorbent
CK.T150.30	8.68	1.73
CK.T200.30	16.97	3.39
CK.T300.30	14.91	2.96
Kadmiyum (Cd II)		
Numune Kodu	% Tutma Kapasitesi	mg iyon / g adsorbent
CK.T150.30	22.43	4.49
CK.T200.30	45.23	9.05
CK.T300.30	40.64	8.13

Son olarak, CA numunesinin yüksek torefiye sıcaklıklarında Cr tutma kapasitesi Çizelge 6.12’de verilmiştir. MS numunesine benzer şekilde, sıcaklık artışı ile tutulan Cr miktarında azalma gözlenmiştir ve 200 °C de torefiye edilmiş CA, 150°C de torefiye edilmiş CA’ya göre %22.3 daha az ve 300°C de torefiye edilmiş CA 150°C de torefiye edilmiş CA’ya kıyasla %73.1 daha az Cr kapasitesi göstermiştir.

Çizelge 6.12 : Çay üretim atığı numunesi torefiye sıcaklığı etkisi.

Krom (Cr VI)		
Numune Kodu	% Tutma Kapasitesi	mg iyon / g adsorbent
CA.T150.30	8.82	1.75
CA.T200.30	6.83	1.36
CA.T300.30	2.37	0.47

Her üç sıcaklıkta, biyokütlelerin iyon tutma kapasite verileri birbiri ile Mann-Whitney-U testi ile kıyaslanıp dağılımların benzer olup olmadığı incelendiğinde, 150°C ve 200°C de torefiye edilen biyokütlelerin benzer dağılımı ($p=0.62>0.05$) gösterdiği, 150°C ile 300°C de torefiye edilen biyokütlelerin oldukça benzer dağılım gösterdiği ($p=1.0>0.5$) ve 200 °C ile 300 °C de torefiye edilen biyokütlelerin iyon tutma kapasitelerinin dağılımlarının da benzer ($p=0.71>0.05$) olduğu bulunmuştur. Ayrıca, toplamda 21 adet ölçümden (her bir sıcaklık için 7 örnek olmak üzere) 150 °C torefiye biyokütlelerden 2 tanesinde, 200 °C torefiye biyokütlelerden 3 tanesinde ve 300 °C

torefiye biyokütlelerden 2 tanesinde kapasite yüksekliği görülmüştür. Bu oranlar, Z-testi ile kıyaslandığında, hem 150 °C ile 200 °C arasında ($p=0.4>0.05$) hem de 150 °C ile 300 °C arasında ($p=1.0>0.05$) anlamlı bir başarı oranı bulunmamıştır. Çalışmanın ilerleyen parametrelerinde, krom tutma performansını yüksek tutmak için 150 °C'de 30 dakika beklemeli torefiye işleminden elde edilmiş numuneler ile çalışılmıştır. Ayrıca, yükek torefiye sıcaklıklarının enerji maliyetlerini arttıracığından sürdürülebilir olmadığını da söyleyebiliriz.

6.1.3 Adsorbsiyon karıştırma hızının etkisi

Karıştırma hızının, iyon tutma performansına olan etkisi Çizelge 6.13'da verilmiştir. Çizelgeden de görüleceği gibi, CA numunesinin yüksek çalkalama hızında Pb tutum kapasitesi düşük çalkalama hızına göre % 7.3 daha fazladır ve Cr tutma kapasitesi %96.6 daha fazladır. CK numunesi ise Pb tutumu için yüksek çalkalama hızında % 39.4 daha fazla, Cr tutumu için ise % 11.6 daha düşük kapasite göstermiştir.

Çizelge 6.13 : CA, CK ve Y numunelerinin Pb ve Cr tutma için karıştırma hızı etkisi.

CA.T150.30			Kurşun (Pb II)	
	% Tutma Kapasitesi		mg iyon / g adsorbent	
Düşük hız	81.84		16.29	
Yüksek hız	87.572		17.48	
CA.T150.30			Krom (Cr II)	
	% Tutma Kapasitesi		mg iyon / g adsorbent	
Düşük hız	8.82		1.75	
Yüksek hız	17.35		3.44	
CK.T150.30			Kurşun (Pb II)	
	% Tutma Kapasitesi		mg iyon / g adsorbent	
Düşük hız	36.49		7.2	
Yüksek hız	50.65		10.04	
CK.T150.30			Krom (Cr II)	
	% Tutma Kapasitesi		mg iyon / g adsorbent	
Düşük hız	8.68		1.73	
Yüksek hız	7.74		1.53	
Y.T150.30			Kurşun (Pb II)	
	% Tutma Kapasitesi		mg iyon / g adsorbent	
Düşük hız	85.785		17.08	
Yüksek hız	87.804		17.47	
Y.T150.30			Krom (Cr II)	
	% Tutma Kapasitesi		mg iyon / g adsorbent	
Düşük hız	0.36		0.07	
Yüksek hız	0.00		0.00	

Y numunesi ise, yüksek karıştırma hızı ile Pb tutumunda % 2.3 ve Cr tutumunda % 100 daha düşük kapasite göstermiştir. Kısaca, incelenen üç biyokütle tipinde Pb tutumu için yüksek çalkalama hızının, Cr tutumu için ise CK ve Y numuneleri için düşük çalkalama hızının daha iyi performans gösterdiği bulunmuştur.

Orantısal olarak, yapılan 6 adet karşılaştırmada, yüksek çalkalama hızında 4 ölçümün başarılı; 2 ölçümün ise düşük çalkalama hızı için daha başarılı olduğu görülmüştür. Bu başarı oranları Z-testi ile karşılaştırıldığında ise her iki oran arasında istatistiksel olarak anlamlı bir fark olmadığı ($p=0.083>0.05$) hesaplanmıştır. Mann-Whitney-U testi ile yüksek ve düşük karıştırma hızındaki kapasiteler karşılaştırıldığında, dağılımların aynı olduğu ($p=1.0>0.05$) bulunmuştur. Yüksek çalkalama hızının hem ekipman kullanım ömrü, hem enerji sarfıyatı, hem de şiddetli çalkalama sırasında oluşabilecek vortekslerin çözelti-adorban temas yüzeyini azaltabileceği düşünülerek düşük çalkalama hızının daha uygun olduğu sonucuna varılmıştır.

6.1.4 Adsorbsiyon ortamı pH değeri etkisi

Biyokütlelerin Pb, Cr ve Cd tutma kapasitelerine, yükleme ortamının pH değerinin etkisi incelenmiş ve sonuçları aşağıdaki gibi bulunmuştur. Stok standart Pb çözeltisinin deiyonize su ile hazırlandığında pH değeri yaklaşık 4 olduğundan karşılaştırmalar pH 4'e göre yapılmıştır. Cr çözeltisi ise yaklaşık pH 9 olduğundan Cr tutma kapasiteleri bu pH değerindeki kapasiteye göre karşılaştırılmıştır. Stok standart Cd çözeltisi yaklaşık pH 5 olduğundan, Cd tutma kapasiteleri pH 5 ile karşılaştırılarak yorumlanmıştır. Pb için daha yüksek pH değerlerinde hidroksi halinde çökme olduğundan ve Cd için pH 7 üzerinde (pH 9 civarı) hidroksi halinde çökme görüldüğünden, bu iyonlar için belirlenen üst sınır pH değerlerinin üzerinde çalışılmamıştır.

Çay atığı numunesi, Çizelge 6.14'de görüldüğü gibi, Pb için pH 2'de %0.73 daha az Pb tutma kapasitesi, pH 3'de % 5.5 daha fazla Pb tutma kapasitesi, pH 5'de ise %6.38 daha fazla Pb tutma kapasitesi göstermiştir. Cr için pH 2'de %661 daha fazla, pH 5'de %155 daha fazla, pH 7'de % 46.9 daha fazla ve pH 13'de % 50.3 daha az Cr tutma kapasitesi görülmüştür. Cd için ise pH 2'de % 79 daha az, pH 3'de % 22.2 daha az, pH 5'de ise % 9.4 daha fazla Cd tutma kapasitesine erişilmiştir. Özetle, Pb ve Cd için zayıf asit-nötr çalışma aralığı ve Cr için asidik çalışma aralığı CA numunesi için daha uygun olarak bulunmuştur.

Çizelge 6.14 : CA numunesi için Pb, Cr, ve Cd tutma kapasitelerinin pH ile değişimi.

CA.T150.30		Kurşun (Pb II)	
pH Değeri	% Tutma Kapasitesi	mg iyon / g adsorbent	
2	82.088	16.17	
3	86.648	17.18	
4	81.84	16.29	
5	87.067	17.33	
CA.T150.30		Krom (Cr VI)	
pH Değeri	% Tutma Kapasitesi	mg iyon / g adsorbent	
2	67.04	13.32	
5	22.41	4.47	
7	12.89	2.57	
9	8.82	1.75	
13	4.38	0.87	
CA.T150.30		Kadmiyum (Cd II)	
pH Değeri	% Tutma Kapasitesi	mg iyon / g adsorbent	
2	12.79	2.54	
3	47.43	9.42	
5	60.76	12.11	
7	66.36	13.25	

Üzüm çekirdekleri atıklarının (U) Pb, Cr ve Cd için Çizelge 6.15’de verilen kapasitelerine göre, Pb için pH 2’de %56.7 daha az Pb tutma kapasitesi, pH 3’de % 39.1 daha az Pb tutma kapasitesi, pH 5’de ise %1.4 daha az Pb tutma kapasitesine sahip olduğu bulunmuştur.

Çizelge 6.15 : Üzüm çekirdekleri numunesi için Pb, Cr, ve Cd tutma kapasitelerinin pH ile değişimi.

U.T150.30		Kurşun (Pb II)	
pH Değeri	% Tutma Kapasitesi	mg iyon / g adsorbent	
2	38.37	7.65	
3	53.98	10.75	
4	88.67	17.66	
5	87.604	17.41	
U.T150.30		Krom (Cr VI)	
pH Değeri	% Tutma Kapasitesi	mg iyon / g adsorbent	
2	32.24	6.43	
5	46.3	9.16	
7	3.45	0.68	
9	31.58	6.29	
13	4.75	0.94	
U.T150.30		Kadmiyum (Cd II)	
pH Değeri	% Tutma Kapasitesi	mg iyon / g adsorbent	
2	31.11	6.2	
3	59.67	11.9	
5	63.49	12.65	
7	59.3	11.83	

Cr için pH 2’de %2.2 daha fazla, pH 5’de %45.6 daha fazla, pH 7’de % 89.2 daha az ve pH 13’de % 85.1 daha az Cr tutma kapasitesi görülmüştür. Cd için ise pH 2’de % 51 daha az, pH 3’de % 5.9 daha az, pH 5’de ise % 6.5 daha az Cd tutma kapasitesine erişilmiştir. Bu sonuçlara göre, U numunesi için Pb ve Cd tutumunda standart stok çözeltilerin pH değerlerinin yeterli olduğu ve Cr için ise pH 5’de çalışmanın daha iyi olduğu görülmektedir

Çam Kozalağı (CK) için Pb ve Cd ile çalışılmıştır (Çizelge 6.16). Pb için CK numunesinde pH 2’de % 72.1 daha az, pH 3’de %2 daha az ve pH 5’de %51.4 daha fazla Pb tutumu görülmüştür. CK için Cd tutumuna bakıldığında, pH 2’de %32.9 daha az, pH 3’de % 2.7 daha az ve pH 7’de % 5.6 daha fazla Cd tuttuğu görülmüştür. Bu sonuçlar, Ca numunesine benzer olup, Pb ve Cd için CK numunesinde pH 5-7 civarında çalışmanın daha başarılı ağır metal adsorbsiyonu sağladığı şeklinde yorumlayabiliriz.

Çizelge 6.16 : Çam kozalağı numunesi için Pb ve Cd tutma kapasitelerinin pH ile değişimi.

CK.T150.30		Kurşun (Pb II)	
pH Değeri	% Tutma Kapasitesi	mg iyon / g adsorbent	
2	9.81	1.95	
3	34.6	6.86	
4	35.49	7	
5	53.43	10.6	
CK.T150.30		Kadmiyum (Cd II)	
pH Değeri	% Tutma Kapasitesi	mg iyon / g adsorbent	
2	15.07	3	
3	17.48	4.35	
5	22.43	4.47	
17	23.67	4.72	

Orman gülü (OG) numunesinin Pb ve Cd kapasitelerinin değişen pH ile olan değişimleri incelendiğinde (Çizelge 6.17) asidik ortama inildiğinde düzenli bir azalma olduğu ve pH 3 ve pH 2’de Pb tutma kapasitelerinin sırasıyla % 22.8 ve %41.2 daha az olduğu, buna karşı pH 5 civarında %27.7’lik bir artışın olduğu görülmüştür. Cd için ise pH 2’de % 61.1 daha düşük Cd kapasitesi görülse de pH 3 ve pH 7’de sırasıyla % 60.8 ve % 94.3 daha fazla Cd tutulduğu görülmüştür. Sonuçta, CK numunesine benzer şekilde pH 5-7 arasında çalışmanın daha iyi olduğu yorumlanabilir.

Çizelge 6.17 : Orman gülü numunesi için Pb ve Cd tutma kapasitelerinin pH ile değişimi.

OG.T150.30		Kurşun (Pb II)
pH Değeri	% Tutma Kapasitesi	mg iyon / g adsorbent
2	28.78	5.69
3	37.76	7.47
4	48.46	9.67
5	62.2	12.35
OG.T150.30		Kadmiyum (Cd II)
pH Değeri	% Tutma Kapasitesi	mg iyon / g adsorbent
2	6.22	1.23
3	25.48	5.08
5	15.88	3.16
17	30.91	6.14

Son olarak yosun (Y) için Pb tutma kapasitesinin pH ile olan değişimini incelersek (Çizelge 6.18), pH 3 civarında % 4.3 artarak en yüksek kapasitesine eriştiğini; pH 2 ve pH 5’de ise sırasıyla % 3.1 ve % 2.2 daha fazla Pb tuttuğu görülmüştür. Diğer biyokütle örneklerinde olduğu gibi düzenli bir davranış şekli görülmemiştir.

Çizelge 6.18 : Yosun numunesi için Pb tutma kapasitelerinin pH ile değişimi.

OG.T150.30		Kurşun (Pb II)
pH Değeri	% Tutma Kapasitesi	mg iyon / g adsorbent
2	89	17.61
3	90.102	17.82
4	85.785	17.08
5	88.209	17.45

Bu sonuçlar kullanılarak biyokütlelerin ağır metal tutma performanslarının değişen pH ortamında farklılıklarını Kruskal-Wallis-H testi ile analiz edildiğinde, pH grupları (pH=2,3,4,5,7,9,13) arasında istatistiksel olarak anlamlı bir fark ($p=0.037<0.05$) bulunmuştur. Gruplar arasında karşılaştırma için ise post-hoc Dunn’s testi uyguladığımızda, pH 3 ile pH 13 arasında ($p=0.02$), pH 4 ile pH 7 arasında ($p=0.042$), pH 4 ile pH 13 arasında ($p=0.005$) ve pH 5 ile pH 13 arasında ($p=0.012$) anlamlı fark olduğu bulunmuştur. Özetle, iyon tutma performanslarında biyokütleler, ortamın asit ya da bazik olmasından önemli derecede etkilenmiştir ve pH 3 ile pH 5 aralığında çalışmanın, ağır metal gideriminde daha etkili sonuç vereceği ön görülmektedir.

6.1.5 Adsorbsiyon ortamı sıcaklığı etkisi

Biyosorbentlerin Pb, Cr, ve Cd yüklenmesi sırasında adsorbsiyon ortamının sıcaklığının iyon tutma kapasitesi incelenmiş ve sonuçlar aşağıdaki gibi bulunmuştur.

Çay atığı numunesi (CA) için Pb tutma kapasitesi, sıcaklık artışıyla birlikte doğru orantılı olarak artış göstermiştir (Çizelge 6.19). 25 °C'deki kapasiteler karşılaştırma referansı olarak alındığında, 5°C sıcaklığında % 3.6 azalma, 50°C'de %4.9 artış ve 80 °C'de %6.7 Pb için kapasite artışı görülmüştür. Cr tutma performansı da benzer bir eğilim göstermiş, 5°C'de %78.2 Cr tutma kapasitesinde azalma, 50°C'de %11.6 artma ve 80°C'de %90.1 Cr tutma kapasitesinde artma görülmüştür. Cd tutma kapasiteleri ise yine 25 °C ile kıyaslandığında, diğer iyonlardan farklı olarak, 5°C için %18.1 azalma, 50°C için %24.2 azalma, 80°C için de %26.3 azalma görülmüştür.

Çizelge 6.19 : Çay Atığı numunesi için farklı sıcaklık değerlerinde iyon kapasitesi.

CA.T150.30		Kurşun (Pb II)	
Sıcaklık	% Tutma Kapasitesi	mg iyon / g adsorbent	
5 °C	79.847	15.97	
25 °C	83.041	16.57	
50 °C	86.953	17.39	
80 °C	88.555	17.68	
CA.T150.30		Krom (Cr VI)	
Sıcaklık	% Tutma Kapasitesi	mg iyon / g adsorbent	
5 °C	5.53	1.41	
25 °C	32.72	6.48	
50 °C	36.6	7.23	
80 °C	61.58	12.32	
CA.T150.30		Kadmiyum (Cd II)	
Sıcaklık	% Tutma Kapasitesi	mg iyon / g adsorbent	
5 °C	85.33	17.01	
25 °C	104.21	20.77	
50 °C	78.83	15.74	
80 °C	76.96	15.31	

Mısır sapı numunesi (MS) için Pb tutma kapasitesi, sıcaklık artışıyla birlikte her zaman doğru orantılı olarak artış göstermeyip (Çizelge 6.20). 25 °C'deki Pb tutma kapasitesi karşılaştırma referansı olarak alındığında, 5°C sıcaklığında % 6.5 azalma, 50°C'de %0.06 azalma ve 80 °C'de % 0.4 azalma görülmüştür. Özetle, en yüksek sıcaklığa 25 °C'de erişilmiştir. Cr tutma kapasiteleri ise yine 25 °C ile kıyaslandığında, 5°C için %75.7 azalma, 50°C için %1.4 artma, 80°C için de %14.8 artma görülmüştür. Cd tutma performansı da Pb ile benzer bir eğilim göstermiş, 5°C'de %7.7 Cd tutma kapasitesinde

azalma, 50°C'de %0.3 artma ve 80°C'de %7.2 Cd tutma kapasitesinde artma görülmüştür.

Çizelge 6.20 : Mısır sapı numunesi için farklı sıcaklık değerlerinde iyon kapasitesi.

MS.T150.30			Kurşun (Pb II)		
Sıcaklık	% Tutma Kapasitesi		mg iyon / g adsorbent		
5 °C	83.841		16.77		
25 °C	89.687		17.93		
50 °C	90.022		17.92		
80 °C	89.541		17.86		
MS.T150.30			Krom (Cr VI)		
Sıcaklık	% Tutma Kapasitesi		mg iyon / g adsorbent		
5 °C	17.89		3.57		
25 °C	73.48		14.67		
50 °C	74.75		14.88		
80 °C	84.69		16.84		
MS.T150.30			Kadmiyum (Cd II)		
Sıcaklık	% Tutma Kapasitesi		mg iyon / g adsorbent		
5 °C	77.61		15.46		
25 °C	71.98		14.36		
50 °C	72.18		14.4		
80 °C	66.8		13.33		

Çam Kozalağı (CK) numunesi için sıcaklık verilerini incelersek (Çizelge 6.21) 25°C'ye kıyasla 5°C'de %36.9 Pb tutma kapasitesinde azalma, 50°C'de %22.3 azalma, 80°C'de ise % 42.4 azalma görülmüştür.

Çizelge 6.21 : CK numunesi için farklı sıcaklık değerlerinde iyon kapasitesi.

CK.T150.30			Kurşun (Pb II)		
Sıcaklık	% Tutma Kapasitesi		mg iyon / g adsorbent		
5 °C	55.3		10.95		
25 °C	87.002		17.35		
50 °C	67.99		13.48		
80 °C	50.33		9.99		
CK.T150.30			Krom (Cr VI)		
Sıcaklık	% Tutma Kapasitesi		mg iyon / g adsorbent		
5 °C	18.62		3.69		
25 °C	12.81		2.54		
50 °C	83.28		16.5		
80 °C	78.1		15.55		
CK.T150.30			Kadmiyum (Cd II)		
Sıcaklık	% Tutma Kapasitesi		mg iyon / g adsorbent		
5 °C	23.49		4.66		
25 °C	23.62		4.69		
50 °C	46.48		9.24		
80 °C	65.87		13.08		

Cr tutma kapasitelerinde ise ilginç bir şekilde 5°C'de 25°C'ye kıyasla %45.3 daha fazla, 50°C'de %549.6 daha fazla ve 80°C'de %512.2 daha fazla Cr tutulduğu görülmüştür.

Cd için ise 5°C'de %0.64 daha az, 50°C'de %97 daha fazla ve 80°C'de %178.9 daha fazla Cd tutma kapasitesinin olduğu görülmüştür.

Yosun numunesi için iyon tutma kapasitelerinin sıcaklık ile değişimi Çizelge 6.22'de verilmiştir. Pb tutma kapasitesi 25 °C ile kıyaslandığında, 5°C'de Pb kapasitesinin %2.5 azaldığı, 50°C'de %0.87 arttığı ve 80°C'de %1.2 arttığı görülmüştür. Cr tutma kapasitesi ise 5°C'de hiç tutamamış (%100 azalma), 50°C ve 80°C'de yükleme yapıldığında ise sırasıyla %228.2 ve %227.1 artış meydana gelmiştir.

Çizelge 6.22 : Yosun numunesi için farklı sıcaklık değerlerinde iyon kapasitesi.

Y.T150.30			Kurşun (Pb II)	
Sıcaklık	% Tutma Kapasitesi	mg iyon / g adsorbent		
5 °C	84.34	16.73		
25 °C	86.161	17.16		
50 °C	87.364	17.31		
80 °C	87.692	17.37		
Y.T150.30			Krom (Cr VI)	
Sıcaklık	% Tutma Kapasitesi	mg iyon / g adsorbent		
5 °C	2.85	0		
25 °C	23.44	4.68		
50 °C	77.64	15.36		
80 °C	76.85	15.31		
Y.T150.30			Kadmiyum (Cd II)	
Sıcaklık	% Tutma Kapasitesi	mg iyon / g adsorbent		
5 °C	74.05	14.79		
25 °C	85.33	17.02		
50 °C	86.24	17.09		
80 °C	89.35	17.82		

Biyokütlelerin iyon tutma kapasitelerinin sıcaklık ile olan ilişkileri Kruskal-Wallis-H testi ile analiz edildiğinde, sıcaklığın iyon tutma kapasitesinde istatistiksel olarak anlamlı bir fark yaratmadığı ($p=0.209>0.05$) bulunmuştur.

6.2 Ağır Metal Kapasitesinde pH ve Sıcaklığın Birleşik Etkisi

Kısım 6.1.4 ve 6.1.5'de gösterildiği gibi, bazı biyokütle numunelerinde sıcaklık artışı ve pH değişikliği ile ağır metal tutma kapasitelerinde artış gözlemlenmiştir. Bu parametrelerin birleşik etkilerinin incelenmesi için, bazı biyokütle örneklerine 50 °C'de pH 5 ortamında Pb, Cr ve Cd yüklemeleri yapılmış ve sonuçları Çizelge 6.23'de verilmiştir. Çizelgenin son sütununda, kısım 6.1.1'de verilen aynı kodlu biyokütle numunesinin kapasitesine göre % değişimler verilmiştir. Çizelge 6.23'den de görüldüğü gibi, Ca, MS, CK, Y, ve OG numunelerinin bazı ağır metallere hem sıcaklık

hem de pH katkısı ile daha iyi adsorban özelliği gösterdiği görülmüştür. OG numunesi istisnai olarak, Pb ve Cr için daha düşük kapasite vermiştir.

Çizelge 6.23 : Bazı biyokütle numunelerinde birleşik etkili adsorbsiyon kapasitesi.

Kurşun (Pb II)				
Biyokütle Kodu	İlk Kapasite	% Tutma Kapasitesi	mg iyon / g adsorbent	Kapasite artışı (%)
CA.T150.30	16.29	82.936	16.59	1.84
MS.T150.30	17.05	88.81	17.73	3.98
OG.T150.30	1029	70.18	13.89	-98.6
Krom (Cr VI)				
Biyokütle Kodu	İlk Kapasite	% Tutma Kapasitesi	mg iyon / g adsorbent	Kapasite artışı (%)
CK.T150.30	1.73	22.34	4.44	156.6
Y.T150.30	0.07	55.37	11.07	15714.2
MS.T150.30	1.27	28.85	5.77	354.3
OG.T150.30	1.75	4.46	0.88	-49.7
Kadmiyum (Cd II)				
Biyokütle Kodu	İlk Kapasite	% Tutma Kapasitesi	mg iyon / g adsorbent	Kapasite artışı (%)
CK.T150.30	4.47	41.32	8.18	82.9
Y.T150.30	14.75	75.41	15.08	2.23
OG.T150.30	3.16	33.3	6.57	107.9

6.3 Biyokütlelerin Tekrar Kullanılabilirliği ve Ağır Metal Geri Kazanımı

Biyokütlelerin tekrar edilebilir kullanım yeteneğine dair yapılan çalışmada, pH=5 ve 50°C sıcaklıkta aynı anda Pb, Cr ve Cd olan çözelti ortamından CA.T150.30 numunesi ile tutulan, ardından yıkayıp kurutulup tekrar kullanılan Pb, Cr ve Cd ağır metal miktarları Çizelge 6.24, Çizelge 6.25 ve Çizelge 6.26’da verilmiştir. Bu sonuçlara göre, 3 tekrarlı kullanım boyunca % 80’in üzerinde ortamdan Pb, Cr ve Cd giderildiği görülmüştür.

Çizelge 6.24 : CA.T150.30 numunesinin pH 5 T=50°C’de Pb için tekrarlı kullanımı.

	Pb % Tutma Kapasitesi	mg Pb / g adsorbent
Tekrar 1	90.864	6.05
Tekrar 2	89.713	5.98
Tekrar 3	89.266	5.95

Çizelge 6.25 : CA.T150.30 Numunesinin pH 5 T=50°C’de Pb için tekrarlı kullanımı.

	Cr % Tutma Kapasitesi	mg Cr / g adsorbent
Tekrar 1	90.78	6.05
Tekrar 2	87.593	5.84
Tekrar 3	84.89	5.66

Çizelge 6.26 : CA.T150.30 Numunesinin pH 5 T=50°C’de Pb için tekrarlı kullanımı.

	Cd % Tutma Kapasitesi	mg Cd / g adsorbent
Tekrar 1	98.566	6.57
Tekrar 2	98.146	6.54
Tekrar 3	90.2	1.43

Ayrıca, Çizelge 6.27’de verildiği gibi, tekrar kullanım için yıkama yapıldığında, yıkama suyuna % 88’den fazla Pb, % 93’den fazla Cr ve % 99’dan fazla Cd geçerek, bu ağır metallerin başka amaçlarda (örneğin, endüstride hammadde olarak kullanılmak üzere) kullanılması için geri kazanım potansiyelinin de olduğu görülmektedir.

Çizelge 6.27 : CA.T150.30 Numunesinden Pb, Cr, Cd geri kazanımı.

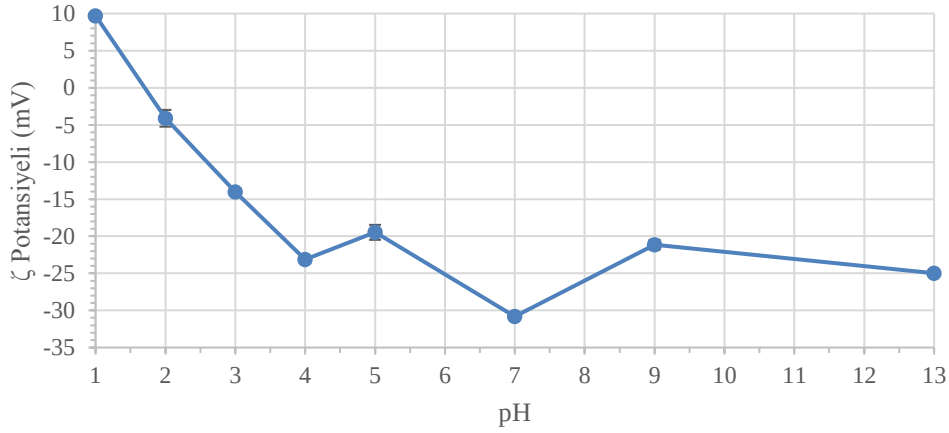
	Pb % Salım	Cr % Salım	Cd % Salım
Yıkama 1	88.73041028	93.39722406	99.93303979
Yıkama 2	88.81321548	93.34079207	99.41515701

Sonuç olarak, CA numunesinin kapasitesinde dikkate değer bir kayıp olmadan tekrarlı olarak kullanılabilme özelliği mevcuttur. Bu durum, gerekli durumlarda biyosorbentin tekrarlı kullanılması ile atık sulardan ağır metal giderimi sırasında maliyetlerin azalmasına ve biyokütle kaynaklarımızın israf edilmeden kullanılmasını sağlamaktadır.

6.4 Zeta potansiyeli

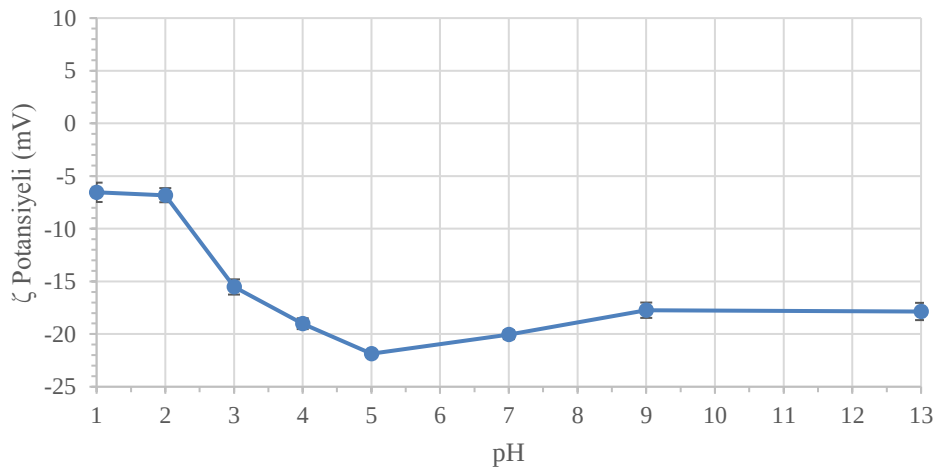
Torefiye biyokütlelerin, değişen pH ortamına göre farklı iyon tutma performansı gösterdiği ve biyokütleler arasında iyon tutma başarıları arasında gözle görülür bir fark olduğu önceki kısımlarda tartışılmıştı. Bu olguyu açıklamak için torefiye biyokütlelerin zeta potansiyelleri (ζ) ölçülmüştür. Şekil 6.1’de görülen torefiye çay üretim atığı numunesi için izoelektrik noktası (IEP, $\zeta=0$) pH 1 ve pH 2 arasında bulunmuştur. Bu nedenle de çok düşük pH ortamında van der Waals gibi çekim kuvvetleri etkisi ile biyokütle partiküllerinin topaklanarak çökme meydana

getirebileceği ve biyosorbentin çalışma veriminin düşeceği yorumunu yapabiliriz. Ayrıca, pH 7’de stabil bölgeye girdiği ($-30.8 \text{ mV} < -30 \text{ mV}$) ve bu pH civarında çalışmaya uygun olduğu görülmüştür. pH 4-13 aralığında nispeten dengeli bir ζ değeri gösterdiğinden ve IEP noktası pH 7’den küçük olduğu için biyokütlenin asit karakterde olduğu yorumunu yapabiliriz.



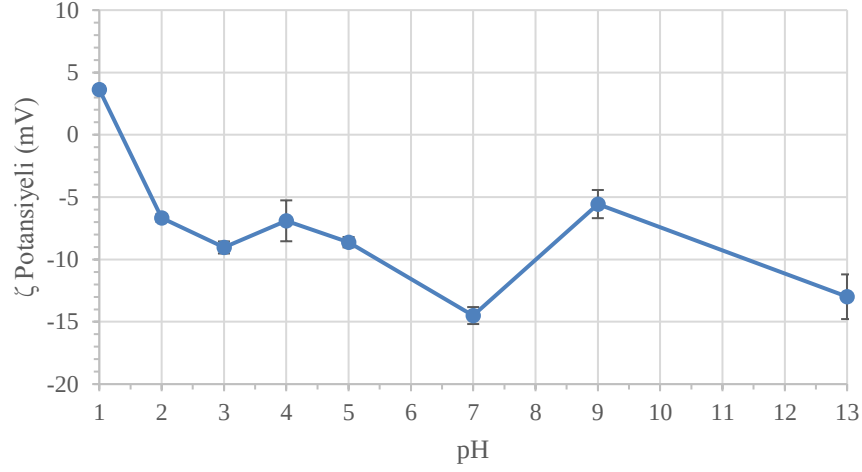
Şekil 6.1 : CA.T150.30 numunesi için farklı pH değerleri altında ζ değeri.

Torefiye mısır numunesine ait Şekil 6.2’de görülen grafikte de görüleceği üzere, MS için IEP değeri bulunamamıştır. Ayrıca, CA numunesinde gözlemlendiği gibi bir stabil bölgeye de erişilememiştir. Yine de, minimum ζ değerine pH 5’de erişildiği için asidik ortamda çalışmanın MS için daha verimli olacağı ve CA numunesine göre daha hidrofilik olduğu yorumunu yapabiliriz.



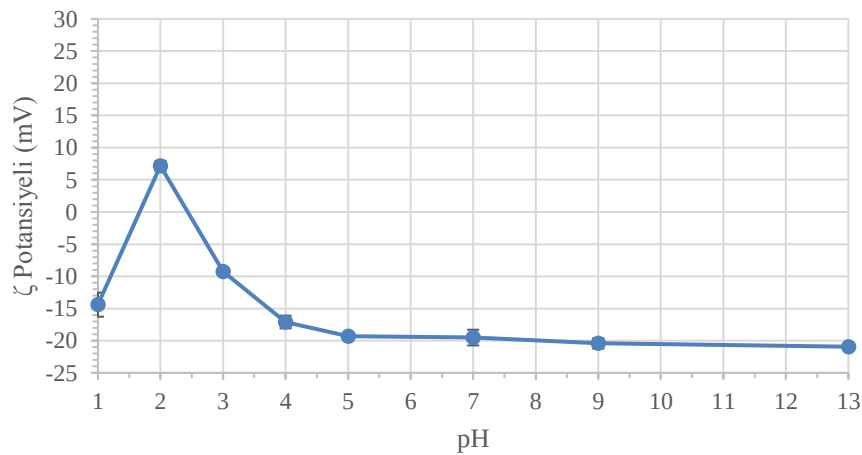
Şekil 6.2 : MS.T150.30 numunesi için farklı pH değerleri altında ζ değeri.

Şekil 6.3'deki torefiye çam kozalağı numunesine ait zeta potansiyeli grafiği incelenirse, CA numunesine benzer şekilde pH 1 ile pH 2 arasında IEP değeri olduğu ve pH 7'de en düşük ζ değerini aldığı görülmektedir.



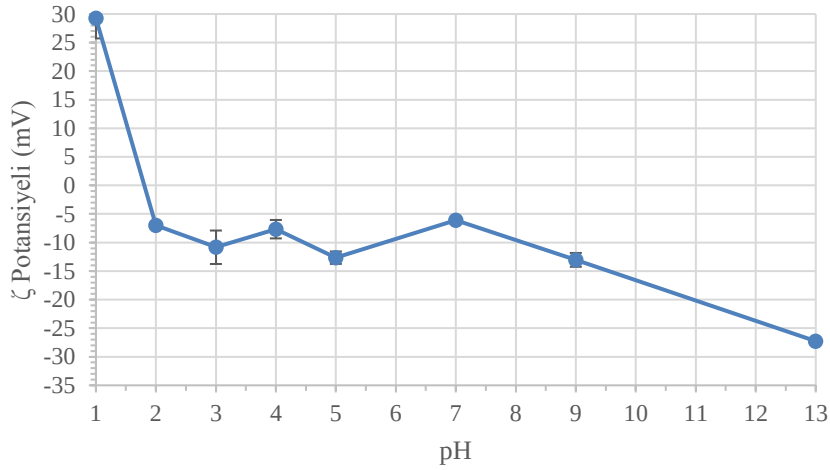
Şekil 6.3 : CK.T150.30 numunesi için farklı pH değerleri altında ζ değeri.

Orman gülü numunesi, (Şekil 6.4) diğer numunelerden farklı olarak pH 2'de pozitif ζ değeri almıştır ve IEP değeri pH 2 ile 3 arasındadır. Bu nedenle de düşük pH'da bile pozitif yüzey yüküne sahip olduğunu söyleyebiliriz. Ayrıca, geniş bir pH aralığında sabit bir ζ değeri gösterdiği, bu nedenle de geniş pH aralığında çalışmaya uygun olduğu yorumunu yapabiliriz. OG numunesi, CK'dan daha asit ancak CA ve MS biyokütlelerinden daha az asit karaktere sahip olarak ölçülmüştür.



Şekil 6.4 : OG.T150.30 numunesi için farklı pH değerleri altında ζ değeri.

Son olarak, yosun numunesi için Şekil 6.5’da verilen grafiğe göre, pH 1 civarında çok yüksek (+29.285 mV) bir ζ değeri almıştır ve Cr gibi pozitif yüklü katyonlara olan zayıf ilgisini, düşük pH altında yosunun pozitif yüzey yüke sahip olmasına bağlayabiliriz. Ayrıca, pH 2 ile pH 9 arasında ζ göreceli sabit bir değerde (-6.08 ile -12.65 mV arası) kalırken kuvvetli alkali ortamda negatif iyonlarla yüklenerak stabil bölgeye yaklaşmıştır (-27.27 mV). Bu nedenle de yosunun ekstrem pH koşullarında sterik etkileşimlerden korunaklı olduğu yorumunu yapabiliriz.

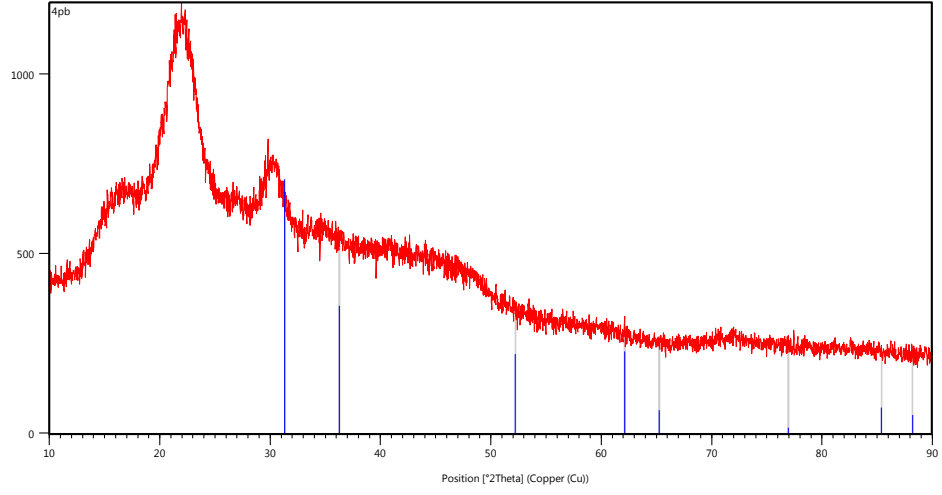


Şekil 6.5 : Y.T150.30 numunesi için parklı pH değerleri altında ζ değeri.

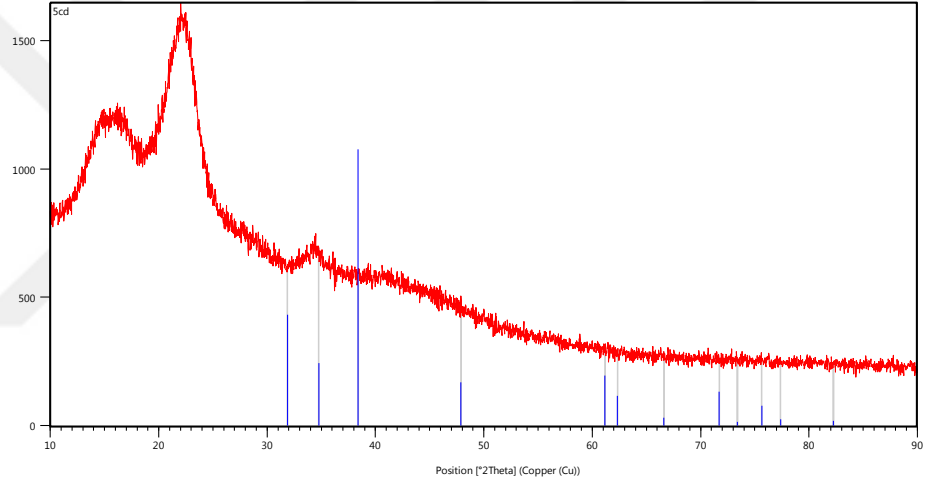
Sonuç olarak zeta potansiyeli deneyleri ile bu çalışma kapsamındaki biyokütlelerden CA, OG ve Y için çalışma ortamının pH değeri ve adsorbe olması istenen iyonun yüküne göre dikkate değer alternatifler olduğu yorumunu yapabiliriz.

6.5 XRD Analizi

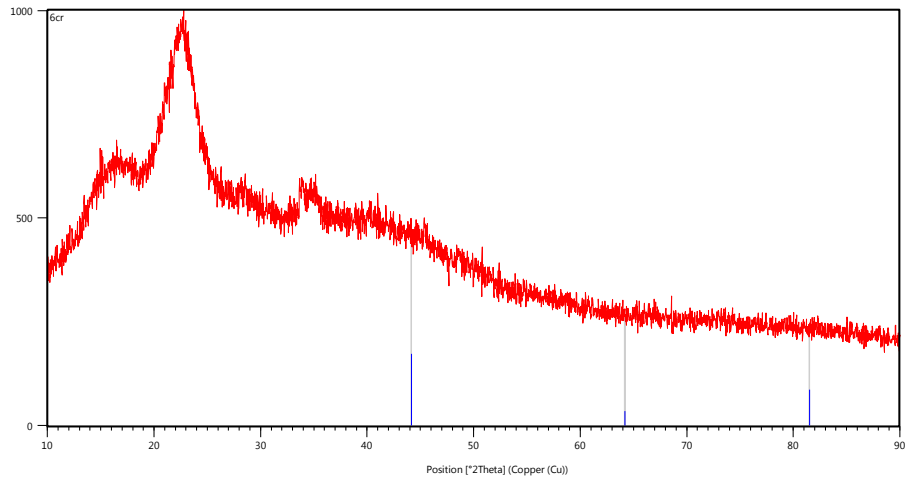
XRD Analizi sonuçlarına göre Şekil 6.6, Şekil 6.7 ve Şekil 6.8, Şekil 6.9 ve Şekil 6.10’da görülen görüntüler elde edilmiş. XRD verilerine göre, Pb, Cr ve Cd ağır metalleri biyokütle numunelerimiz üzerine adsorblandığı görülmüştür.



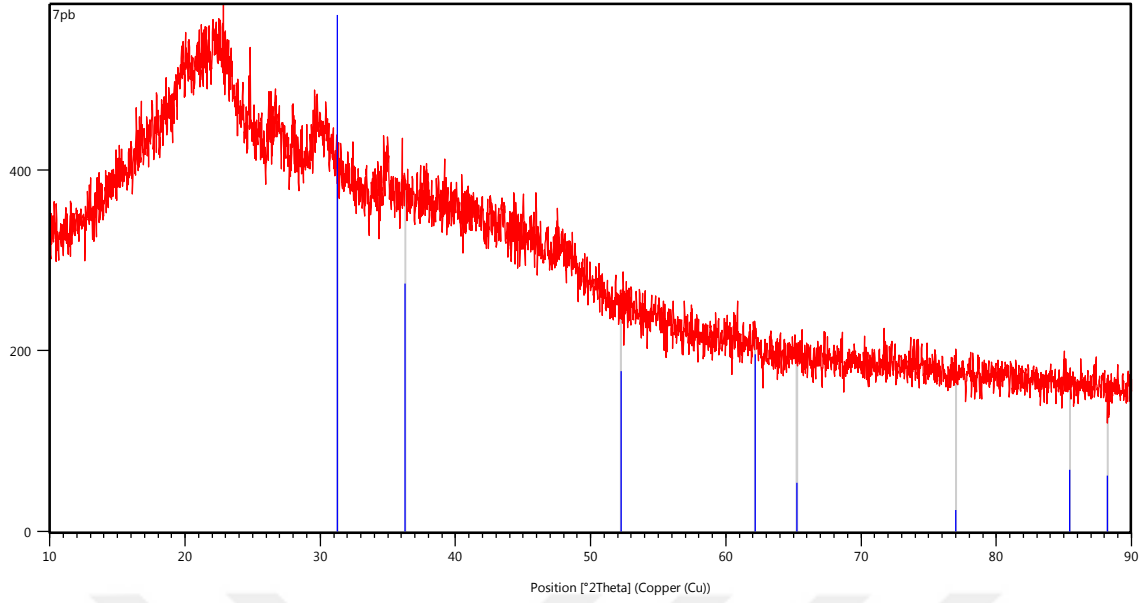
Şekil 6.6 : MS.T150.30 Numunesinde Pb.



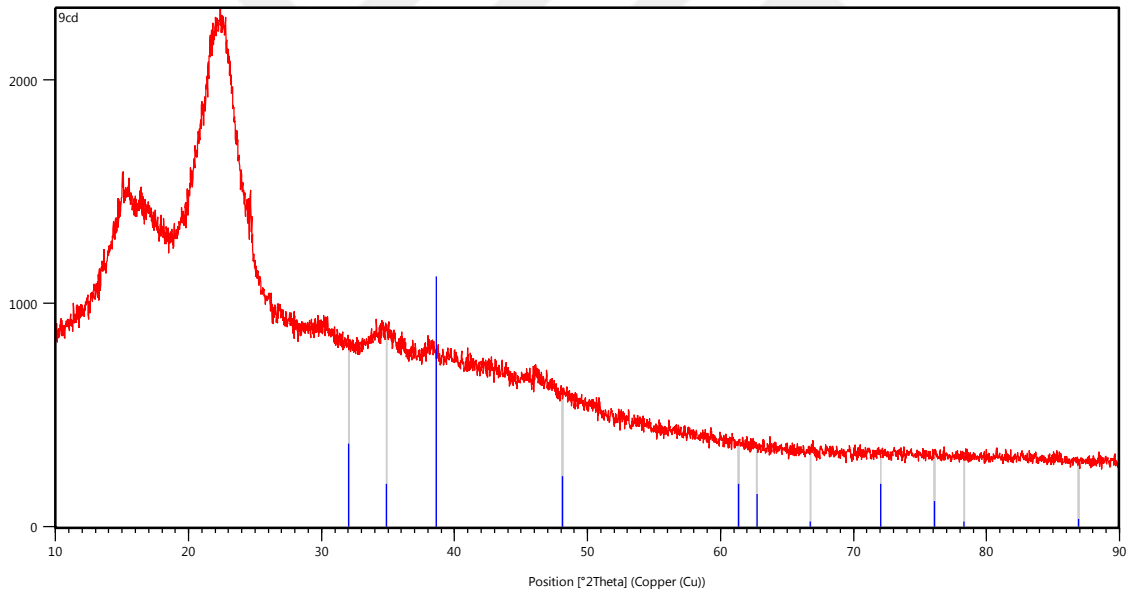
Şekil 6.7 : CK.T150.30 Numunesinde Cd.



Şekil 6.8 : CK.T150.30 Numunesinde Cr.



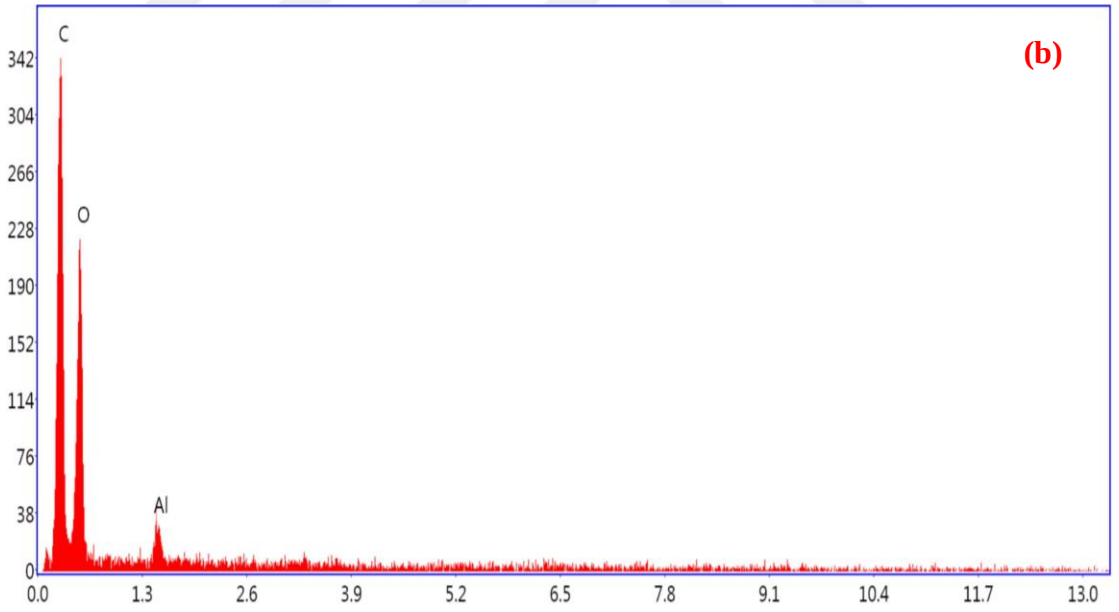
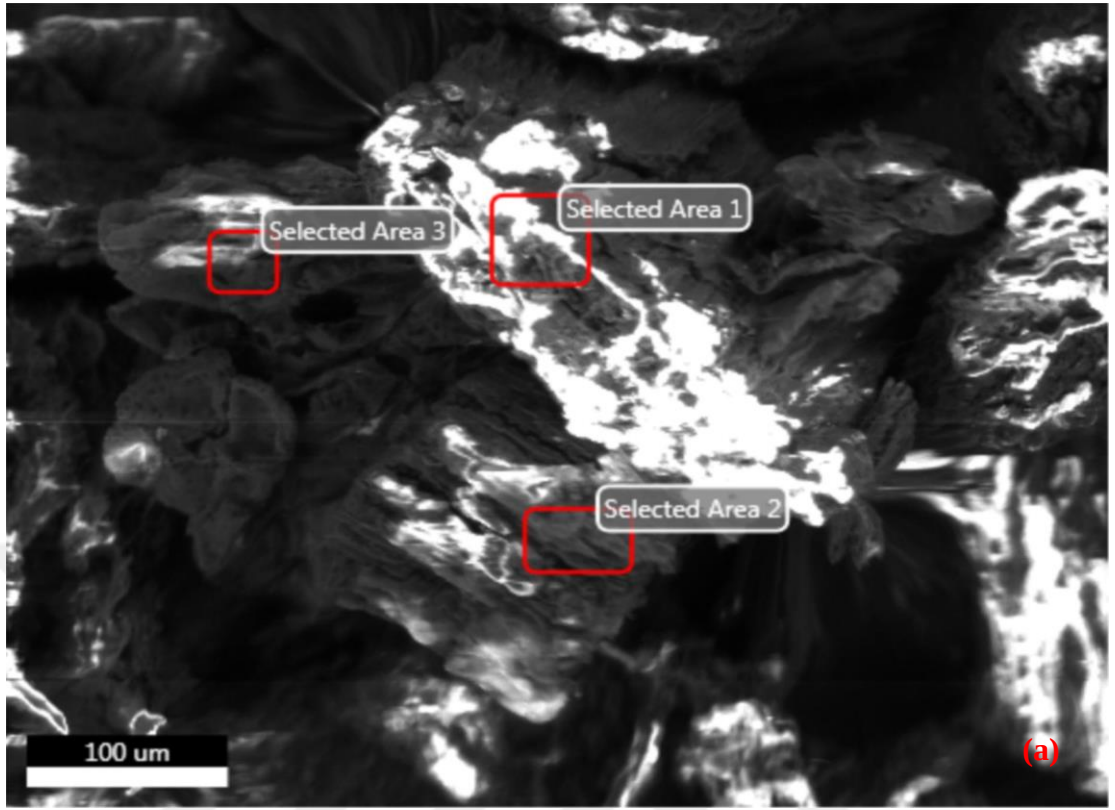
Şekil 6.9 : Y.T150.30 Numunesinde Pb.



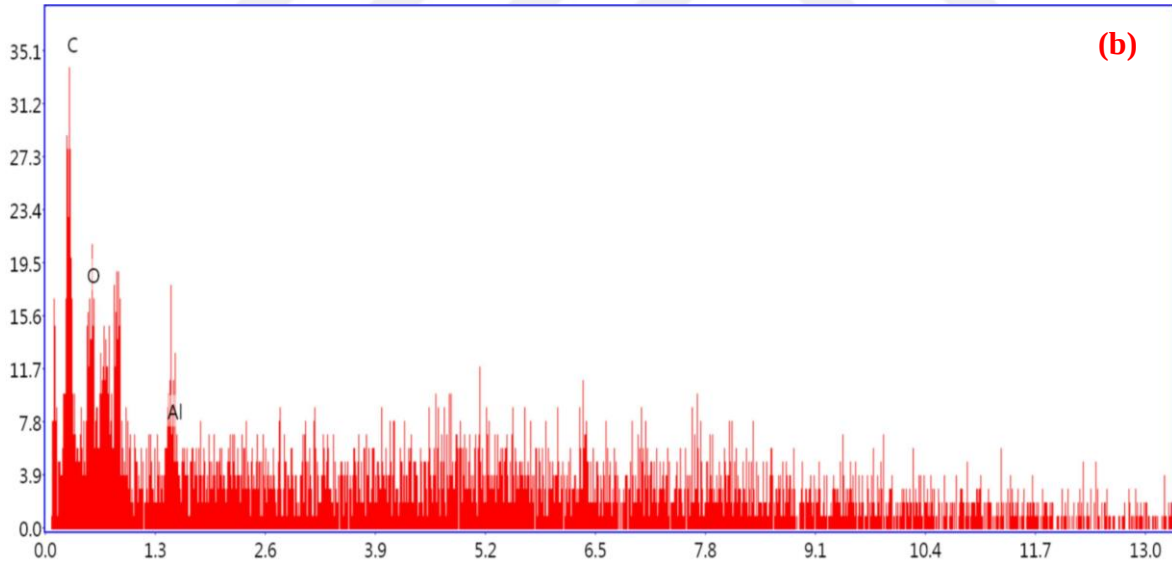
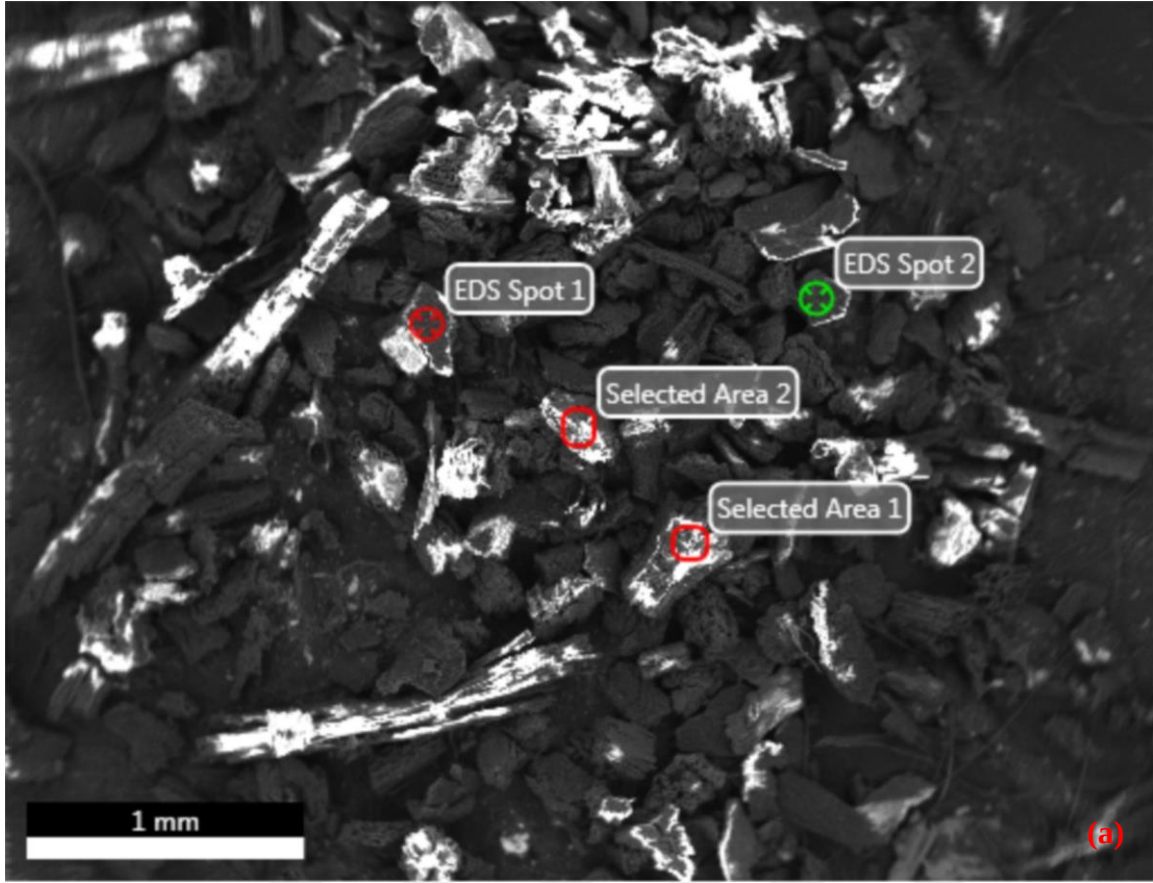
Şekil 6.10 : OG.T150.30 Numunesinde Cd.

6.6 SEM-EDS Analizi

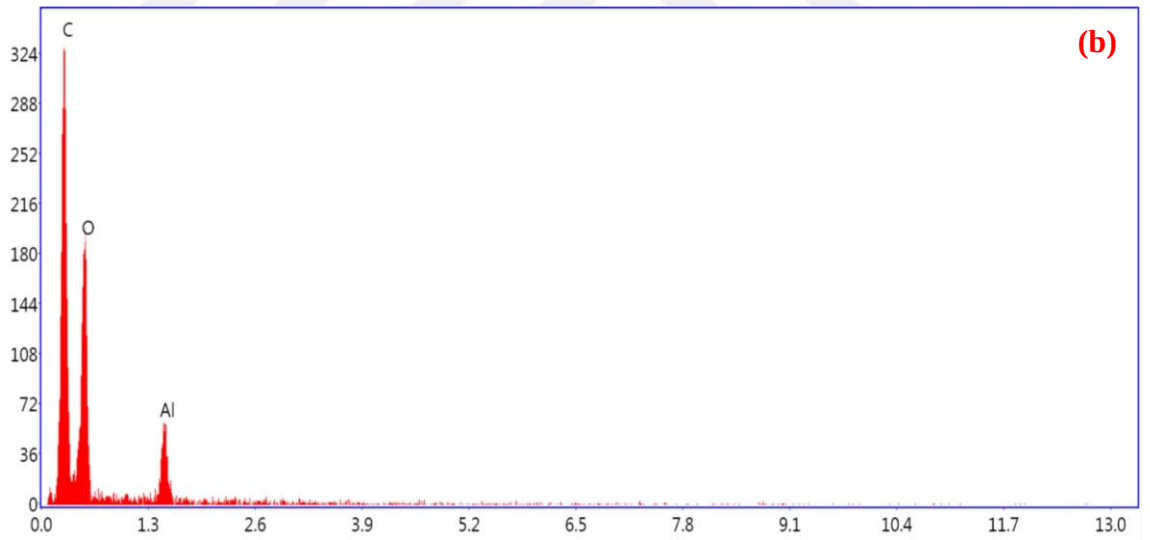
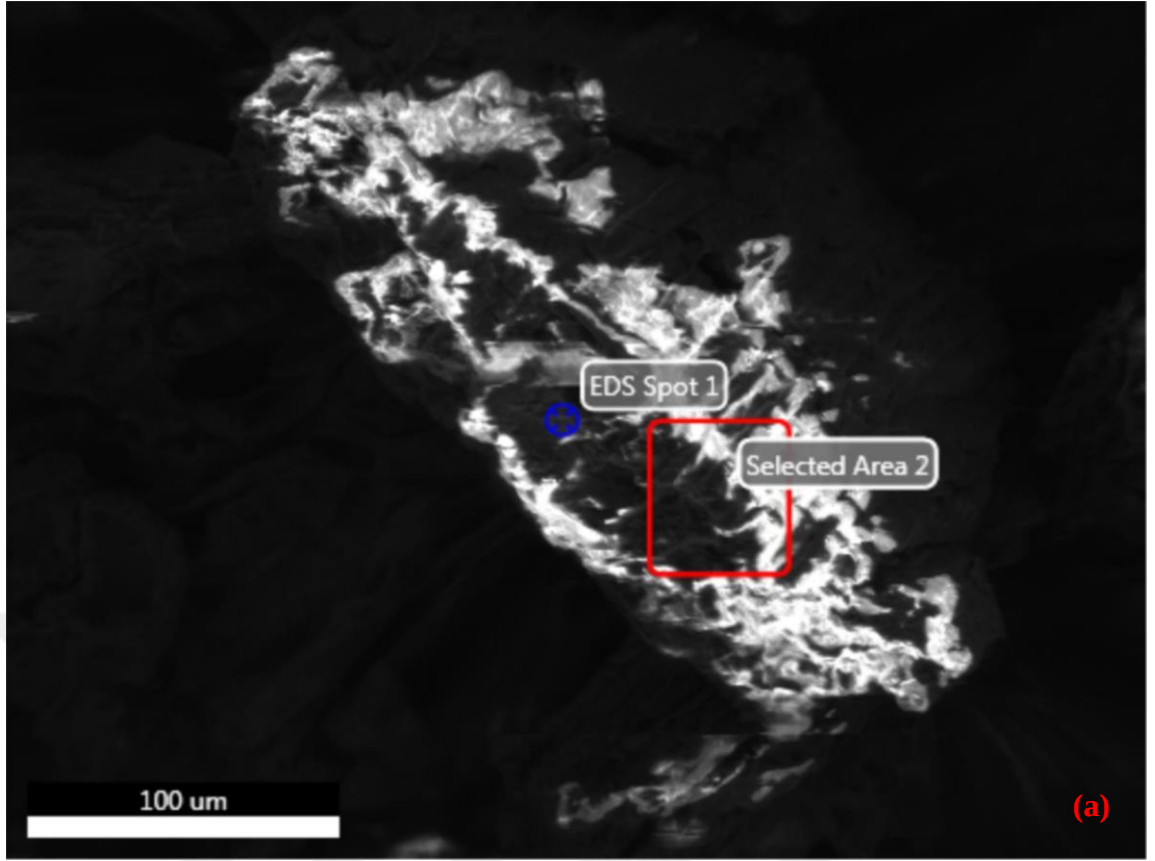
Biyokütle numenelerinden CA.T150.30 kodlu 150 °C 30 dakika beklemeli çay üretim atığı numunesine uygulanan SEM-EDS analizi görüntüleri Şekil 6.11, Şekil 6.12 ve Şekil 6.13’de görülmektedir. EDS verilerinde, Pb, Cr ve Cd’un görülmemesi, adsorbe edilen miktarın düşük olması ile ilişkilendirilmiştir.



Şekil 6.11 : Birinci SEM görüntüsü (a) ve EDS verisi (b).



Şekil 6.12 : İkinci SEM görüntüsü (a) ve EDS verisi (b).



Şekil 6.13 : Üçüncü SEM görüntüsü (a) ve EDS verisi (b).

6.7 FTIR Analizi

FTIR sonuçları Şekil 6.14’de verilmiştir. Mısır sapı numunesi için, 3320-3380 cm^{-1} arasında alkin fonksiyonel grupta dalga boyunda artış gözlenmiştir. Çay numunesinde ise krom iyonu tutumunda belirgin bir fark görülmez iken, üç iyonun birlikte

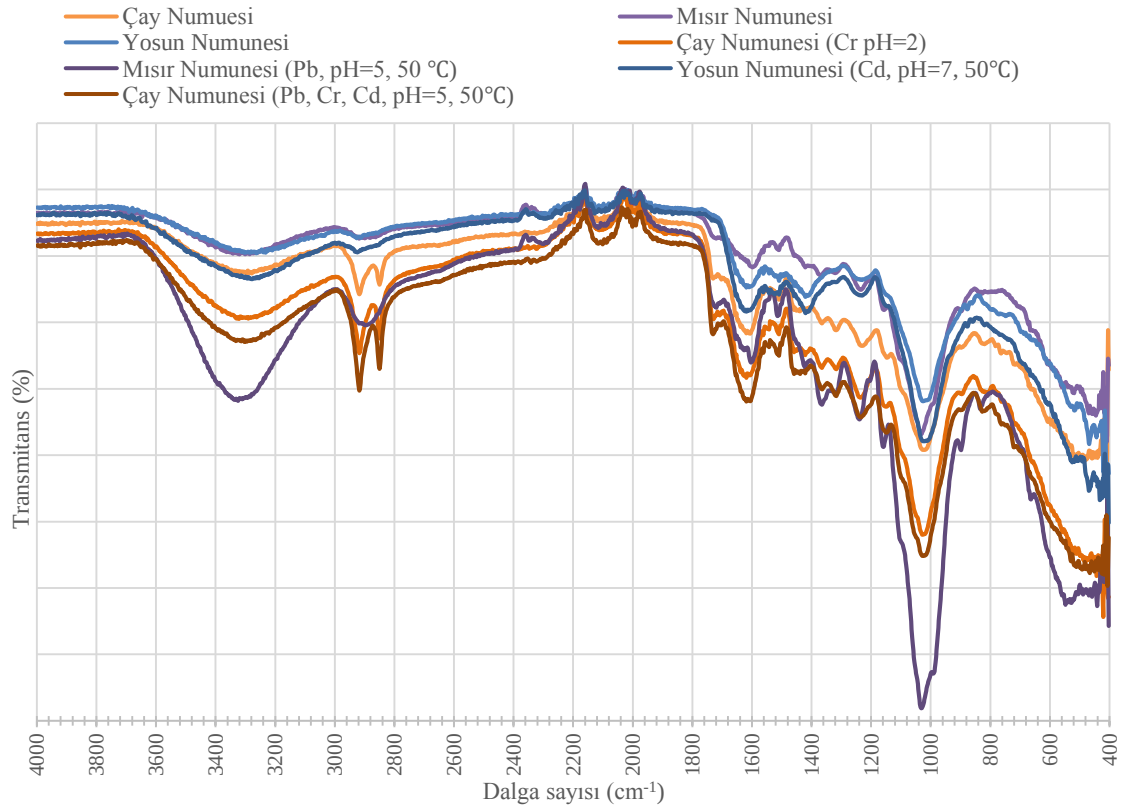
tutumunda mısır sapı numunesine benzer şekilde dalga boylarında artış görülmüştür. Yosun numunesi için de kadmiyum tutumunda bu bantta belirgin bir değişiklik yoktur.

Mısır sapı numunesi için 2500-3000 arasında karboksil grupları (-COOH) için karakteristik pikte, kurşun tutumu ile belirgin bir artış olmuş ve dalga sayısında artma gerçekleşmiştir. Çay numunesi için 2960-2850 arasındaki iki pik, metil veya metilen gruplarına ait olup belirgin bir değişiklik görülmemiştir. Yosun numunesi için ise 2924 cm^{-1} civarındaki zayıf pik, şelat yapısındaki hidrojen köprüsü ile ilişkilendirilmiş ve kadmiyum tutumu ile belirgin bir değişikliğin olmadığı görülmüştür.

Mısır sapı numunesinin verdiği 2354-2343 cm^{-1} civarındaki iki pik katyonik formdaki amino grupları ile ilişkilendirilmiş ve bu gruplarda kurşun tutumu ile dalga sayısında azalma gözlemlenmiştir. Bu dalga boyu aralığında diğer numunelerde belirgin bir pik görülmemiştir.

2160 cm^{-1} civarındaki pik ise alkin grupları veya aromatik gruplara bağlı tiyosiyanat gruplarına ait olup, her üç numune için de belirgin bir pik değişikliği görülmemiştir.

2024 cm^{-1} civarındaki pikler ise nitril grupları ile ilişkilendirilmiş ve değişiklik gözlemlenmiştir.



Şekil 6.14 : FTIR analizi sonuçları.

Sonuç olarak, biyokütle numunelerinin fonksiyonel gruplarına ait karakteristik piklerde belirgin bir değişiklik oluşmadığından, iyon tutumunun kimyasal bir reaksiyondan ziyade fiziksel bir tutunma ile gerçekleştiği şeklinde yorumlanabilir.

6.8 Biyokütle Örneklerinin Uçucu Madde Miktarları

Bu Çalışmadaki biyokütle numunelerimize uygulanan tüm torefikasyon işlemleri sonucunda, başlangıç ve son ağırlıklarına göre yüzde uçucu madde kayıpları Çizelge 6.28’de verilmiştir. Sonuçlara göre, torefiye sıcaklığında artış ile giderilen uçucu madde yüzdesinde artış olduğu, mısır sapı atıklarının 300 °C’de torefiye işlemi ile bünyesindeki uçucuların % 50’den fazlasının uzaklaştırıldığı; düşük torefiye sıcaklığındaki tüm biyoküteller karşılaştırıldığında çay atığı biyokütlesinden en fazla uçucu madde giderildiği görülmüştür.

Çizelge 6.28 : Torefikasyon ile uçucu madde giderimi.

Numune Kodu	İlk ağırlık (g)	Son ağırlık (g)	% Uçucu Madde
CA.T150.0	9.9875	8.9603	10.28
CA.T150.30	10.0025	8.8772	11.25
CA.T200.30	10.0346	8.6567	13.73
CA.T300.30	6.2463	5.3254	14.74
MS.T150.0	5.0011	4.4565	10.89
MS.T150.30	5.027	4.4782	10.92
MS.T200.30	5.0544	4.3761	13.42
MS.T300.30	1.9135	0.8735	54.35
CK.T150.0	10.0052	9.0847	9.20
CK.T150.30	10.0058	8.9525	10.53
CK.T200.30	10.019	8.9359	10.81
CK.T300.30	9.8466	6.2463	36.56
Y.T150.0	12.0063	10.8532	9.60
Y.T150.30	11.9961	10.8105	9.88
OG.T150.0	8.9575	8.0263	10.40
OG.T150.30	9.0117	8.487	5.82
U.T150.0	8.4192	7.8535	6.72
U.T150.30	8.0205	7.3214	8.72

Bu çalışmada kullanılan torefiye işlemi öncesi biyokütellere ait yüzde kül miktarı ve buna göre içerikteki yüzde organik madde miktarları da Çizelge 6.29’da verilmiştir. Çizelgede verilen sonuçlara göre, en çok kül miktarı sırasıyla deniz yosununda, çay atığında, mısır sapında, üzüm çekirdeğinde, orman gülünde ve en az kül ise çam kozalağında bulunmuştur.

Çizelge 6.29 : Kül tayini.

Numune Adı	% Organik Madde	% İnorganik Madde
Çay atığı	94.81	5.19
Mısır sapı	95.23	4.77
Çam kozalağı	99.44	0.56
Deniz yosunu	82.98	17.02
Üzüm çekirdeği	95.5	4.5
Orman gülğ	97.41	2.59

7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

7.1 Sonuçlar

Bu çalışmada tarımsal biyokütle olarak çay üretim atığı, mısır atığı, üzüm çekirdeği; orman biyokütlesi olarak çam kozalağı ve orman gülü; deniz biyokütlesi olarak ise yosun numunelerinin, kurşun, krom ve kadmiyum ağır metallerini atık sulardan arıtma amacıyla kullanılma potansiyeli araştırılmıştır. Bu kapsamda hem biyokütle numune hazırlama hem de ağır metal tutumu sırasında kontrol edilmesi gereken parametrelerden bir kısmı incelenmiştir. Biyokütle numunesinin hazırlanması sırasında torefiye sıcaklığı ve torefiye son sıcaklığında bekleme süresi; ağır metal ile adsorban malzemeyi yükleme sırasında ise sıcaklık, karıştırma hızı, ve pH parametrelerinin Pb, Cr, Cd tutma kapasiteleri incelenmiş ve gruplar arasındaki farklar istatistiksel analiz ile belirlenmiştir. Ayrıca, biyokütlelerin tekrarlı kullanımı ve tutulan iyonları geri kazanım performansı da incelenmiştir. Karakterizasyon çalışmalarında XRD, SEM-EDS, FTIR, Zeta potansiyeli, uçucu madde ve kül tayinleri yapılmıştır.

İstatistiksel analiz sonuçlarına göre torefiye sıcaklığında 30 dakika bekleme süresi vermek, ağır metal tutma kapasitesine olumlu katkı sağlamaktayken, yüksek torefiye sıcaklıklarının anlamlı bir katkısının olmadığı bulunmuştur. Bu nedenle de ikinci aşamada bütün biyokütleler için 150 °C'de 30 dakika bekleme süresi verilerek torefiye işlemi uygulanmıştır. Karıştırma hızının anlamlı bir katkısı görülmemiştir. Yükleme ortamı pH değerlerinden ise istatistiksel olarak önemli derecede farklı olanları, zeta potansiyelleri de göz önünde bulundurularak yorumlanmalıdır:

CA numunesinin değişen pH koşulları altında Pb, Cr ve Cd tutma kapasiteleri ve zeta potansiyelinin pH ile değişimi bir arada incelendiğinde Cd için yüksek kapasitenin, pH 7 civarında numune stabil bölgeye girdiğinde ve yüzey yükü negatif olduğunda görüldüğünü söyleyebiliriz. pH 2 civarında hem Pb hem de Cd için kapasitenin düşük olmasını, zeta değerinin sıfıra yakın bir değer almasına ve elektrostatik etkileşimlerin azalmış olmasına bağlayabiliriz. Cr ise çözelti ortamında kromat anyonları olarak da bulunabilceğinden, CA numunesi için düşük pH ortamında yükselen Cr tutma

kapasitesi görülmesinin yine numuneye ait yüzey yükü ve Cr iyon değeri ile ilişkili olabileceği yorumunu yapabiliriz.

CK numunesi için ise, Cd tutma kapasitesinde en yüksek değer olan pH 7 ile, numunenin en negatif zeta potansiyeli değerini aldığı pH 7 değerinin örtüştüğü; Pb tutma kapasitesinin de pH 3-5 arasında en yüksek değerlerini aldığı zaman zeta değerinin de pH 3 civarında azalma eğilimi gösterdiği görülmektedir. Pb ve Cd için en düşük kapasitenin pH 2'de olması ise zeta değerinin düşük pH ortamda pozitif olması ile ilişkilendirilebilir.

Orman gülü numunesi, yükselen pH ile birlikte artan Pb ve Cd kapasitesine sahiptir; çünkü, pH 2 ile pH 7 arasında zeta potansiyeli pozitiften negatife doğru geçmekte ve mutlak değerce artmaktadır.

Yosun numunesi, Pb tutma kapasitesi için pH3-pH5 arasında gösterdiği dalgalanmanın benzer halini, zeta potansiyeli için yine aynı pH aralığında göstermiştir.

Her ne kadar bu çalışmada, yükleme sıcaklığının istatistiksel olarak anlamlı bir farklılık yaratmadı görülse de, yapılan birleşik etki çalışmasında görüldüğü gibi, sıcaklık artışı ile ağır metal tutma performansının arttığı görülmüştür. Literatürde de mısır sapları ve Zn (II) kullanılan bir çalışmada, üretilen biyosorbentin en çok Zn (II) tuttuğu sıcaklığın 70 °C olduğu, bunun nedeninin metal iyonların, molekül yüzeyinde etkileşebileceği bölgeleri aktive ederek elektrostatik etkileşimleri etkilediği ifade edilmiştir [24]. Benzer şekilde, çam kozalakları kullanılarak asitle ön işlemden geçirilmiş biyokütle numunelerinin Pb tutma performansının 50 °C'de en iyi olduğunu gösteren çalışmalar da mevcuttur [35]. pH değerleri için ise çam kozalağı türeviden biyosorbent malzemelerle kadmiyum gideriminin yapıldığı çalışmalarda pH 3-5 üzerinde çok yüksek Cd giderimi yapılabildiği bulunmuştur [48]. Çoğu deniz yosunu türünün pH 5.3-7 aralığında 0.07-0.31 mmol/g Pb ve pH 4.5-6.0 aralığında 0.53-1.02 mmol/g Cd adsorbladığı görülmüştür [38]. Benzer şekilde, pH 5.5'da üzüm çekirdeğinden elde edilen biyokütle ile 2 mmol/l Cr(VI) tutma kapasitesine erişilmiştir [45]. Sonuç olarak, pH 5 civarında çalışmak hem literatürdeki mevcut çalışmalara uymaktadır hem de bu çalışma kapsamındaki biyokütle numunelerinin gösterdiği yüzey yükü özelliğine uymaktadır. XRD Analizi ile ağır metallerin adsorbladığı ispatlanmıştır. FTIR verilerine göre ise moleküler yapıda önemli bir değişiklik gerçekleşmemiştir. CA.T150.30 biyokütlesinin performansını yitirmeden üç kere

kullanılabilir olduğu ve tutulan ağır metallerin istenirse geri kazanılabildiği de gösterilmiştir.

7.2 neriler

Bu çalışmada konu edinilen biyokütlelere atıksularda yaygın olarak kullanılan diğer ağır metallerin adsorblanma kapasitelerinin de incelenerek biyokütlelerin gerçek potansiyellerinin ortaya konması gerekmektedir. Ayrıca, yüzey fonksiyonelleştirme işlemleri ile ağır metallere olan ilgilerinin arttırılması üzerine çalışma yapılabilir. Tanecik boyutu, torefiye sıcaklığı ve torefiye son sıcaklığında bekleme süreleri değiştirilerek torefiye işleminin etkisi daha detaylı incelenebilir. Son olarak, bu çalışmada gözlemlenen olguların gerçek atık sular ile de çalışılarak teorik bulguların uygulanabilir olduğu gösterilebilir. Bu alışma ya da benzeri çalışmadan türetilecek projeleri uygulamaya koyacak kişi ve kurumlar, arıtım yapılacak coğrafi bölgenin lokal biyokütle kaynaklarını değerlendirerek daha ekonomik ve sürdürülebilir bir atık su arıtım prosesi tasarlayabilir ve fizibilite çalışması yaparak sanayiye uygunluğunu test edebilir.



KAYNAKLAR

- [1] **Kahvecioğlu, Ö., Kartal, G., Güven, A., ve Timur, S.** (2003). Metallerin çevresel etkileri-I. *Metallurji Dergisi*, 136, 47-53.
- [2] **Bakar, C., ve Baba, A.** (2009). Metaller ve insan sağlığı: yirminci yüzyıldan bugüne ve geleceğe miras kalan çevre sağlığı sorunu. *1. Tıbbi Jeoloji Çalıştayı*, Ürgüp/Nevşehir: Ürgüp Bld.
- [3] **Yerli, C., Çakmakçı, T., Şahin, U., & Tüfenkçi, Ş.** (2020). Ağır metallerin toprak, bitki, su ve insan sağlığına etkileri. *Türk Doğa ve Fen Dergisi*, 9(Özel Sayı), 103-114. <https://doi.org/10.46810/tdfd.718449>
- [4] **Basu, P.** (2013). Chapter 4 - Torrefaction. İçinde P. Basu (Ed.), *Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction* (Second Edition) (ss. 87-145). Boston: Academic Press. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-396488-5.00004-6>
- [5] **Atık nedir.** (n.d.) TDK Sözlük Anlamı. Geliş tarihi 26 Ocak 2022, gönderen <https://sozluk.gov.tr/?kelime=atık>
- [6] **Katı Atık** (t.y.). T.C. Çevre, Şehircilik ve İklim Değişikliği Bakanlığı. Geliş tarihi 26 Ocak 2022, gönderen <https://csb.gov.tr/kati-atik>
- [7] **Özbolat, G., ve Abdullah, T.** (2016). Ağır metal toksisitesinin insan sağlığına etkileri. *Arşiv Kaynak Tarama Dergisi*, 25(4), 502-521. <https://doi.org/10.17827/aktd.253562>
- [8] **Toxicological Profiles** (2022). ATSDR. Geliş tarihi 27 Ocak 2022, gönderen <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiledocs/index.html>
- [9] **Haykiri-Acma, H., Yaman, S., Ozbek, N., ve Kucukbayrak, S.** (2011). Mobilization of some trace elements from ashes of Turkish lignites in rain water. *Fuel*, 90(11), 3447-3455. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.06.069>
- [10] **Kara, E. E., & Ertan, K.** (2018). Toprakta Ağır Metal Kirliliğinin İnsan Sağlığına Etkileri ve Çözüm Önerileri. *Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi*, 11(1), 56-62.
- [11] **Chapter 6.7 Lead.** (t.y.). WHO Regional Office for Europe. Geliş tarihi 26 Ocak 2022, gönderen https://www.euro.who.int/__data/assets/pdf_file/0020/123077/AQG2ndEd_6_7Lead.pdf
- [12] **Zhang, W., Haskouri, S., Houlachi, G., & Ghali, E.** (2019). Lead-silver anode behavior for zinc electrowinning in sulfuric acid solution. *Corrosion Reviews*, 37(2), 157-178. <https://doi.org/10.1515/correv-2018-0007>
- [13] **Country-specific report for Turkey** (t.y.) Meteorological Synthesizing Centre - East (MSC-E). Geliş tarihi 25 Ocak 2022, gönderen <https://msceast.org/index.php/turkey>

- [14] **Chapter 6.3 Cadmium.** (t.y.) WHO Regional Office for Europe. Geliş tarihi 26 Ocak 2022, gönderen https://www.euro.who.int/__data/assets/pdf_file/0016/123073/AQG2ndEd_6_3Cadmium.PDF&sa=U&ved=2ahUKEwi h0NCrts_1AhXh8rsIHW5dAd8QFnoECAQQAQ&usg=AOvVaw3K2 5RJJKs4JNxzVTganAXl
- [15] **Seven, T., Can, B., Darende, B. N., ve Ocak, S.** (2018). Hava ve Toprakta Ağır Metal Kirliliği. *Ulusal Çevre Bilimleri Araştırma Dergisi*, 1(2), 91-103. Geliş tarihi 26 Ocak 2022, gönderen <https://dergipark.org.tr/tr/pub/ucbad/issue/38487/447131>
- [16] **Zito, R. R.** (2020). The Movement of Inorganic Cadmium Through the Environment. İçinde R. R. Zito (Ed.), *Mathematical Foundations of System Safety Engineering: A Road Map for the Future* (ss. 257-274). Cham: Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-030-26241-9_17
- [17] **Chapter 6.4 Chromium.** (t.y.). World Health Organization Regional Office for Europe. Geliş tarihi 26 Ocak 2022, gönderen https://www.euro.who.int/__data/assets/pdf_file/0017/123074/AQG2ndEd_6_4Chromium.PDF&sa=U&ved=2ahUKEwiXh9zYtc_1AhXFiVwKHXoYCKEQFnoECAk QAAQ&usg=AOvVaw0JqJtxF0zARv0xljycGamk
- [18] **Mahiya, S., Lofrano, G., ve Sharma, S. K.** (2014). Heavy metals in water, their adverse health effects and Biosorptive removal: A review. *International Journal of Chemistry*, 3, 18.
- [19] **Çevresel Göstergeler.** (t.y.). .). T.C. Çevre, Şehircilik ve İklim Değişikliği Bakanlığı. Geliş tarihi 26 Ocak 2022, gönderen <https://cevreselgostergeler.csb.gov.tr/atiksu-aritma-tesisi-ile-hizmet-verilen-belediyeler-i-85746>
- [20] **Öztürk, M.** (2021, Temmuz 31). Çay atıkları ve gübresi. *Independent Türkçe*. Geliş tarihi 16 Ocak 2022, gönderen <https://www.indyrturk.com/node/393216/t%C3%BCrki%CC%87yeden-sesler/%C3%A7ay-at%C4%B1klar%C4%B1-ve-g%C3%BCbresi>
- [21] **İlgaz, Ş.** (2014). ÇAYKUR Turkish Tea Industry Market Report. [PowerPoint Slides] Rize, Turkey. Geliş tarihi 26 Ocak 2022, gönderen https://www.fao.org/fileadmin/templates/est/meetings/IGGtea21/Presentation-MarketReportTurkey_02.pptx
- [22] **Kütük, A. C., Çaycı, G., ve Baran, A.** (2019). Çay atıklarının bitki yetiştirme ortamı olarak kullanılabilme olanakları. *Tarım Bilimleri Dergisi*, 1(1) 35-40. https://doi.org/10.1501/Tarimbil_00000000603
- [23] **A Tutuş, A., Kazaskeroğlu, Y., ve Çiçekler, M.** (2015). Evaluation of Tea Wastes in Usage Pulp and Paper Production. *BioResources*, 10(3), 5407-5416. https://ojs.cnr.ncsu.edu/index.php/BioRes/article/view/BioRes_10_3_5407_Tutus_Evaluation_Tea_Wastes_Usage_Pulp

- [24] **Buasri, A., Chaiyut, N., Tapang, K., Jaroensin, S., ve Panphrom, S.** (2012). Equilibrium and Kinetic Studies of Biosorption of Zn(II) Ions from Wastewater Using Modified Corn Cob. İçinde Y. Dan (Ed.), 2nd International Conference on Chemistry and Chemical Process (icccp 2012) (C. 3, ss. 60-64). Amsterdam: Elsevier Science Bv. <https://doi.org/10.1016/j.apcbee.2012.06.046>
- [25] **Kieush, L., Koveria, A., Hrubyak, A., Rachii, B., ve Kotsyubynsky, V.** (2018). Corn Stalks as Ecofriendly Sources for Carbon Nanomaterials. *Proceedings of the 2018 Ieee 8th International Conference Nanomaterials: Application & Properties (Nap-2018)*, UNSP 01SPN36. New York: Ieee. <https://www.webofscience.com/wos/woscc/full-record/WOS:000518195400002>
- [26] **You, Z., You, S., Li, X., Luo, Y., ve Jiao, Y.** (2010). The Carbonization Characteristics Studies of Corn Stalk in a Fixed Bed Reactor. *4th International Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering (Icbb 2010)*. Program adi: New York. New York: Ieee. <https://www.webofscience.com/wos/woscc/full-record/WOS:000397260205214>
- [27] **Gong, Z., Zhou, W., ve Qiu, Z.** (2013). The study of Copper (II) Removal from Aqueous Solutions by Adsorption Using Corn Stalk Material. İçinde Q. J. Xu, Y. H. Ju, & H. H. Ge (Ed.), *Progress in Environmental Science and Engineering*, Pts 1-4 (C. 610-613, ss. 1950-+). Durnten-Zurich: Trans Tech Publications Ltd. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.610-613.1950>
- [28] **Li, W., Liao, X., Wang, L., ve Huang, Z.** (2019). Adsorption of cadmium and lead in wastewater by four kinds of biomass xanthates. *Water Science and Technology*, 79(6), 1222-1230. <https://doi.org/10.2166/wst.2019.124>
- [29] **Martin-Lara, M. A., Blazquez, G., Calero, M., Almendros, A. I., ve Ronda, A.** (2016). Binary biosorption of copper and lead onto pine cone shell in batch reactors and in fixed bed columns. *International Journal of Mineral Processing*, 148, 72-82. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2016.01.017>
- [30] **Değirmen, G., Kılıç, M., Çepelioğullar, O., ve Putun, A. E.** (2012). Removal of copper(II) and cadmium(II) ions from aqueous solutions by biosorption onto pine cone. *Water Science and Technology*, 66(3), 564-572. <https://doi.org/10.2166/wst.2012.210>
- [31] **Özdemir, C. S.** (2019). Equilibrium, kinetic, diffusion and thermodynamic applications for dye adsorption with pine cone. *Separation Science and Technology*, 54(18), 3046-3054. <https://doi.org/10.1080/01496395.2019.1565769>
- [32] **Dawood, S., ve Sen, T. K.** (2012). Removal of anionic dye Congo red from aqueous solution by raw pine and acid-treated pine cone powder as adsorbent: Equilibrium, thermodynamic, kinetics, mechanism and process design. *Water Research*, 46(6), 1933-1946. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.01.009>

- [33] **Momcilovic, M., Purenovic, M., Bojic, A., Zarubica, A., ve Randelovic, M.** (2011). Removal of lead(II) ions from aqueous solutions by adsorption onto pine cone activated carbon. *Desalination*, 276(1-3), 53-59. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.03.013>
- [34] **Biswas, S., Siddiqi, H., Meikap, B. C., Sen, T. K., & Khiadani, M.** (2020). Preparation and Characterization of Raw and Inorganic Acid-Activated Pine Cone Biochar and Its Application in the Removal of Aqueous-Phase Pb²⁺ Metal Ions by Adsorption. *Water Air and Soil Pollution*, 231(1), 3. <https://doi.org/10.1007/s11270-019-4375-7>
- [35] **Huong, P.-T., Lee, B.-K., Kim, J., Lee, C.-H., ve Chong, M. N.** (2016). Acid activation pine cone waste at differences temperature and selective removal of Pb²⁺ ions in water. *Process Safety and Environmental Protection*, 100, 80-90. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2015.12.002>
- [36] **Yagub, M. T., Sen, T. K., ve Ang, M.** (2014). Removal of cationic dye methylene blue (MB) from aqueous solution by ground raw and base modified pine cone powder. *Environmental Earth Sciences*, 71(4), 1507-1519. <https://doi.org/10.1007/s12665-013-2555-0>
- [37] **Bagherian, G., Nemati, E., Arab Chamjangali, M., ve Ashrafi, M.** (2021). Removal of lead ions from aqueous solutions using functionalized pine cone powder. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 18(9), 2369-2379. <https://doi.org/10.1007/s13738-021-02196-x>
- [38] **Ahmady-Asbchin, S., Andres, Y., Gerente, C., ve Le Cloirec, P.** (2009). Natural seaweed waste as sorbent for heavy metal removal from solution. *Environmental Technology*, 30(7), 755-762. <https://doi.org/10.1080/09593330902919401>
- [39] **Nigro, S. A., Stirk, W. A., ve van Staden, J.** (2002). Optimising heavy metal adsorbance by dried seaweeds. *South African Journal of Botany*, 68(3), 333-341. [https://doi.org/10.1016/S0254-6299\(15\)30395-1](https://doi.org/10.1016/S0254-6299(15)30395-1)
- [40] **Lee, S.-H., & Park, C.-H.** (2012). Biosorption of heavy metal ions by brown seaweeds from southern coast of Korea. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, 17(4), 853-861. <https://doi.org/10.1007/s12257-011-0578-5>
- [41] **Avci, M.** (2012). Ormangülleri (rhododendron l.) ve türkiye'deki doğal yayılışları. *Coğrafya dergisi*, 1(12)13-29. <https://dergipark.org.tr/tr/pub/iucografya/issue/25061/264573>
- [42] **Gautam, V., Sharma, P., Bakshi, P., Arora, S., Bhardwaj, R., Paray, B. A., ... Ahmad, P.** (2020). Effect of Rhododendron arboreum Leaf Extract on the Antioxidant Defense System against Chromium (VI) Stress in Vigna radiata Plants. *Plants*, 9(2), 164. <https://doi.org/10.3390/plants9020164>
- [43] **Suzuki, K., Yabuki, T., ve Ono, Y.** (2009). Roadside Rhododendron pulchrum leaves as bioindicators of heavy metal pollution in traffic areas of Okayama, Japan. *Environmental Monitoring and Assessment*, 149(1-4), 133-141. <https://doi.org/10.1007/s10661-008-0188-7>

- [44] **Sevindik, O., ve Selli, S.** (2016). Üzüm Çekirdeklerinin Temel Biyoaktif Bileşenleri. *Çukurova Tarım ve Gıda Bilimleri Dergisi*, 31(2), 9-16. <https://dergipark.org.tr/tr/pub/cutarim/issue/30643/332076>
- [45] **Sánchez-Ponce, L., Granado-Castro, M. D., Casanueva-Marenco, M. J., Galindo-Riaño, M. D., & Díaz-de-Alba, M.** (2021). Sherry wine industry by-product as potential biosorbent for the removal of Cr(VI) from aqueous medium. *Biomass Conversion and Biorefinery*. <https://doi.org/10.1007/s13399-021-02053-0>
- [46] **Instruction Manual for ZetaPALS Zeta Potential Analyzer.** (1999). Brookhaven Instruments Corporation. www.bic.com
- [47] **Ashish Kumar** (2017). *Seminar - Zeta potential & the measurement of surface charge* <https://www.youtube.com/watch?v=Ymsxvw-Zw9o>
- [48] **Yavari, Z., & Noroozifar, M.** (2017). Kinetic, isotherm and thermodynamic studies with linear and non-linear fitting for cadmium(II) removal by black carbon of pine cone. *Water Science and Technology*, 76(8), 2242-2253. <https://doi.org/10.2166/wst.2017.375>



ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Buğra BİRGİLİ

ÖĞRENİM DURUMU:

Lisans : 2020, İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Kimya Mühendisliği Programı

Yüksek lisans : 2022, İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Kimya Mühendisliği Programı

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- Eurasian Biochem 2020 Konferansı Poster Sunumu
- ISPEC 2022 2. Ulusal Bilimsel Araştırmalar Kongresi Bildiri Sunumu