

Samsun Sahili midye kabuklarının ağır metal giderim potansiyelinin belirlenmesi

Determination of heavy metal removal potential of the Samsun Coast mussel shells

Levent GÜREL^{1*}, Selahi GÜNEŞ²

^{1,2}Çevre Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Pamukkale Üniversitesi, Denizli, Türkiye.
lgurel@pau.edu.tr, gunes_81@hotmail.com

Geliş Tarihi/Received: 06.10.2017, Kabul Tarihi/Accepted: 01.12.2017
* Yazışılan yazar/Corresponding author

doi: 10.5505/pajes.2017.68984
Araştırma Makalesi/Research Article

Öz

Bu çalışma kapsamında Samsun Sahilleri'nden toplanan midye kabukları kullanılarak, bu kabukların sentetik olarak hazırlanmış atıksulardan kurşun ve nikel gibi ağır metalleri giderme kapasitesi araştırılmıştır. Yapılan çalışmalarda, midye kabukları iki ayrı şekilde kullanılmıştır. Bunlardan ilkinde, ham midye kabukları sadece öğütülmüştür. Diğerinde ise, kabuklar öğütüldükten sonra sülfürik asit kullanılarak ön arıtmadan geçirilmiştir. Deneysel çalışmalarda pH, zaman, midye kabuğu miktarı gibi çeşitli değişkenler kullanılarak midye kabuklarının ağır metal giderim potansiyeli incelenmiştir. Çalışmalar 25 °C sabit sıcaklık ve 150 devir/dk. çalkalama hızında yürütülmüştür. Deneylerde kullanılan midye kabuğu boyutu 45-125 µm olarak seçilmiştir. Yapılan çalışmalar neticesinde elde edilen sonuçlara göre, ham olarak kullanılan midye kabuklarıyla yapılan deneylerde, arıtım sonrası pH değerleri dikkate alınarak, kimyasal çöktürme mekanizmasının hâkim mekanizma olduğu sonucuna varılmıştır. Ön arıtmalı (asitle muamele edilmiş) midye kabuklarının arıtım performansı incelendiğinde ise, meydana gelen arıtım mekanizmasının adsorpsiyonu temsil ettiği anlaşılmıştır. Ham midye kabukları kullanılarak, kurşun ve nikel iyonu konsantrasyonları yaklaşık olarak 100 mg/L'den sırasıyla en düşük 3.9 mg/L ve 73.62 mg/L'ye indirilmiştir. Ön arıtmalı midye kabukları ile yapılan çalışmalarda ise sadece kurşun giderimi araştırılmış ve yaklaşık 100 mg/L olan başlangıç konsantrasyonu pH 2'de 9.22 mg/L'ye düşürülmüştür. Ön arıtmalı midye kabukları için adsorbent tutma kapasitesi (q) 0.4 g/L midye kabuğu dozajında 244.74 mg/g olarak bulunmuştur.

Anahtar kelimeler: Karadeniz midye kabuğu, Adsorpsiyon, Kimyasal çöktürme, Ağır metal arıtımı

Abstract

The removal capacity of mussel shells in removing heavy metals such as lead and nickel from wastewaters prepared synthetically was investigated by using the shells collected from Samsun Coasts within the scope of this work. In the studies, mussel shells were used in two different forms. In the first form, raw mussel shells were only grinded. On the other one, the mussel shells were pretreated by using sulfuric acid after grinding. The heavy metal removal potential of mussel shells was investigated using various variables such as pH, time and mussel shell dosage in experimental studies. Tests were conducted at 25 °C constant temperature and a shaking speed of 150 rpm. The size of the mussel shell used in experimental studies was chosen as 45-125 µm. It was concluded from the results of the studies carried out by using raw mussel shells that the dominant mechanism was chemical precipitation according to the pH values after treatment process. It has been understood that the treatment mechanism was adsorption when the treatment performance of the pretreated mussel shells was in question. Lead and nickel ion concentrations were reduced from approximately 100 mg/L to 3.90 mg/L and 73.62 mg/L, respectively by using raw mussel shells. In the tests conducted with pretreated mussel shells, only lead removal was studied and lead concentration of approximately 100 mg/L was decreased to 9.22 mg/L at pH 2. Adsorbent uptake capacity was found to be 244.74 mg/g at 0.4 g/L mussel shell dosage for pretreated mussel shells.

Keywords: Black Sea mussel shell, Adsorption, Chemical precipitation, Heavy metal treatment

1 Giriş

Alıcı su ortamlarına çeşitli yollardan karışabilen, sanayi tesislerinde sıklıkla kullanılan çeşitli ağır metaller düşük konsantrasyonlarda bile canlılar için büyük tehlike yaratabilmektedir. Bu kapsamda, bu ağır metallerin su ortamlarına karışmadan önce, uygun arıtma teknikleri kullanılarak endüstri kuruluşlarının atıksularından uzaklaştırılması önem arz etmektedir. Ayrıca, tesislerdeki proseslerde sürekli olarak temiz su kullanıldığı unutulmamalı ve atıksuların arıtılarak tekrar proses suyu olarak değerlendirilebileceği göz önüne alınmalıdır. Bir başka husus ise endüstriyel tesislerde kullanılan kurşun, nikel gibi hammaddelerin işlemden sonra atıksuya karışarak kayıdır. Bunun da, kaynağa atıksudan ayrılarak tekrar tesise geri kazandırılması bir başka öneme haiz konudur.

Kurşun ve nikel çeşitli endüstriyel kuruluşların atıksularında bulunabilmektedir. Kurşun, akü sanayileri, maden endüstrileri,

metal elektrokaplama, boyama ve kaplama, gazetecilik ve döküm işlemlerinden su ortamlarına karışabilmekte olup [1], akü sanayileri 5-66 mg/L düzeyi ile başı çekmektedir [2]. Nikel ise boya hazırlama, elektrokaplama, mineral işleme, buhar-elektrik enerji santralleri, porselen emaye, bakır sülfat üretimi gerçekleştiren endüstrilerin atıksularında bulunabilmektedir. Kaplama durulama sularında nikel konsantrasyonu 2-900 mg/L arasında değişebilmektedir. Diğer proses atıksuları arasında ise maksimum 67 mg/L nikel konsantrasyonu söz konusu olabilmektedir [3]. Kurşunun sağlık etkileri incelendiğinde, düşük dozajlar söz konusu olsa dahi bitki ve hayvan ölümlerinin yanı sıra, insanlarda kansızlık, beyin hasarı, zekâ geriliği, iştahsızlık, halsizlik, hipertansiyon, böbrek hastalıkları, düşük tehlikesi gibi çeşitli etkilere neden olabilmektedir [4],[5]. Nikel ile ortaya çıkan toksik etki, oksidatif enzim aktivitesinin engellenmesi neticesinde meydana gelir. Nikel ile akut zehirlenme bulantı, kusma, göğüs ağrısı ve hızlı solunuma yol açmaktadır. Deri iltihabı veya nikel ile meydana gelen kaşıntı, nikel içeren takıları yapan işçiler,

nikel-kaplı saatleri ve deterjanları kullananlar arasında yaygındır. Nikel yüksek derecede karsinojenik olup, yüksek nikel seviyeleri azotun azalmasına ve büyüme bozukluklarına neden olabilmektedir [6]. Ni(IV) ve Ni(II) karşılaştırıldığı takdirde, Ni(II)'nin daha toksik ve karsinojenik bir metal olduğu söylenebilir. Bu nedenle Ni(II)'nin alıcı ortamlara deşarjında, katı deşarj limitlerinin uygulanması zorunludur [7]. Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliğine (Resmi Gazete Tarihi: 31.12.2004 Resmi Gazete Sayısı: 25687-değişik) göre ülkemizde nikel ağır metali için çeşitli endüstriyel kuruluşların atıksularında izin verilen deşarj standartları 1-3 mg/L arasında deşarj edilmektedir.

Kurşun ve nikel gideriminde çeşitli yöntemler kullanılabilmektedir. Bu yöntemler arasında kimyasal çöktürme [8], iyon değiştirme [9], adsorpsiyon [10],[11], sıvı membran [12],[13], çözücü ekstraksiyonu [14], membran prosesler [15] ve elektro-kimyasal arıtım [16] sayılabilir.

Adsorpsiyon ve kimyasal çöktürme yöntemleri, atıksulardan kurşun ve nikel gibi ağır metallerin giderilmesinde oldukça sık kullanım alanı bulan teknolojilerdir. Diğer yöntemlere göre özellikle adsorpsiyon yönteminin önemli avantajlar sunması, bu yönde yapılan çalışmaları da artırmıştır. Günümüzde adsorpsiyon yöntemi için yenilikçi, çevre dostu, düşük maliyetli adsorbentlerin geliştirilmesi ve kullanıma sunulması büyük önem taşımakta ve çeşitli çalışmalar bu yönde gerçekleştirilmektedir. Özellikle, literatürde kurşun ağır metalinin adsorpsiyon yöntemiyle giderimi üzerine yapılmış olan birçok çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmalarda kullanılan adsorbent maddeler arasında liken (*Cladonia furcata*) [17], *Solanum melongena* yaprak tozu [18], çay artığı [19], çam kozalağı kabuğu [20], eğreltiotu (*Asplenium nidus* L.) [21], deniz nodülü [22] ve daha nice adsorbent maddeler yer almaktadır. Nikel giderimi için çeşitli çalışmalarda kullanılmış olan adsorbent maddeler arasında, *Moringa oleifera* yaprakları [23], kahverengi alg [24], gyttja [25] vb. yer almaktadır.

Bu çalışmanın amacı, atıksularda mevcut olan kurşun ve nikel gibi ağır metallerin adsorpsiyon yöntemi ile gideriminin mümkün olup olmadığını saptamak ve bu giderim işleminde Karadeniz Kıyıları'nda oldukça fazla miktarda mevcut olan midye kabuklarının kurşun ve nikel arıtım potansiyelini belirlemektir.

2 Materyal ve metod

Bu çalışma iki farklı kademede gerçekleştirilmiş olup, bunlardan ilkinde midye kabukları ham olarak kullanılmış, ikincisinde ise kabuklara ön arıtım işlemi uygulanmıştır. Yapılan çalışmalar ve kullanılan madde ve malzemeler bu bölümde alt bölümler halinde verilmektedir.

2.1 Arıtım materyali ve kimyasal maddeler

Laboratuvar çalışmalarında kullanılmak üzere midye kabukları Karadeniz Bölgesi'nde bulunan Samsun Sahili'nden toplanmış olup, midye kabuklarının içerisinde herhangi bir canlı oluşum bulunmamaktadır. Sahilde bulunan kabuklardan uygun miktarda toplanmış ve laboratuvar ortamına getirilmiştir. İlk olarak, kabukların üzerlerinde bulunan tuz, kum ve diğer maddelerin giderilmesi için musluk suyu ile yıkanmıştır. Ardından bir süre saf su içerisinde bekletilmiştir. Bunu takiben bir öğütücü kullanılarak (Zhonghe (ZHM1A)) midye kabukları öğütülmüş ve 80 °C'de 24 sa. boyunca etüvde (Memmert) kurutulmuştur. Öğütme işleminin ardından elekten geçirilmiş ve çalışmada kullanılmak üzere 45-125 µm boyutundaki midye kabuğu tozu tekrar etüve yerleştirilerek 80 °C'de 24 sa.

boyunca bekletilmiştir. Ardından desikatörde soğutulduktan sonra hava almayacak şekilde cam kaplara yerleştirilmiştir. Bu ham midye kabuğu tozları (HMKT) ile yapılan çalışmalara ek olarak, midye kabuğu tozları 1 M H₂SO₄ kullanılarak asitle ön arıtım yapılmış [26] ve 80 °C'de 24 sa. etüvde bekletildikten sonra asitle muamele edilmiş midye kabuğu tozu (AMMKT) elde edilmiştir.

Deneyisel çalışmalarda arıtılacak olan atıksuyu temsilen stok kurşun ve nikel çözeltileri hazırlanmış olup, bunun için Sigma-Aldrich marka kurşun nitrat (Pb(NO₃)₂) ve Nikel (II) Nitrat Hekzahidrat (Ni(NO₃)₂·6H₂O) kullanılmıştır. Deneylerden önce taze olarak bu stok çözeltilerden uygun seyreltmeler yapılarak atıksu örnekleri hazırlanmıştır. Ayrıca, pH ayarlama işlemlerini gerçekleştirmek üzere, Merck marka nitrik asit (HNO₃) ve sodyum hidroksit (NaOH) kullanılmıştır. Kullanılan tüm kimyasal maddeler analitik saflıkta olup, aksi belirtilmedikçe farklı bir işleme tabi tutulmamıştır.

2.2 Deneysel çalışmalar

Laboratuvar çalışmalarında ortalama olarak 100 mg/L konsantrasyonda kurşun içeren 100 mL'lik çözeltiler kullanılmıştır. Uygun miktarlarda alınan midye kabuğu tozları, uygun pH değerlerine (pH 1-5) (WTW-pH 7110) ayarlanmış olan ve ortalama 100 mg/L kurşun içeren çözeltilere eklenmiştir. Daha sonrasında karışımı içeren erlenler, çalkalayıcı inkübatör (Lab Companion SI-300R) içerisine yerleştirilmiş ve 150 devir/dk. hızda 25 °C'de uygun sürelerde çalkalamaya tabi tutulmuştur. Çalkalama işlemlerinin ardından, midye kabuğu tozlarını çözeltiden ayırmak için santrifüj işlemi (Hettich zentrifugen-Universal 320) 8 dk. süreyle 5000 devir/dk. hızda uygulanmıştır. Ardından kurşun ve nikel analizleri için uygun miktarda numune alınmış ve uygun seyreltmeler yapılarak Merck marka kurşun ve nikel analiz kitleleriyle fotometrik olarak (Merck Spectroquant Nova 60) bu ağır metallerin konsantrasyonları ölçülmüştür. Sonuçlar için verim hesaplaması, Eşitlik 1 ile gerçekleştirilmiştir.

$$Verim (\%) = \left(\frac{C_0 - C_e}{C_0} \right) \times 100 \quad (1)$$

Tutulan ağır metal miktarının belirlenmesi için Eşitlik 2'den yararlanılmıştır [27].

$$q (mg/g) = \frac{X}{m} = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (2)$$

Eşitliklerde bulunan, C₀ ve C_e (mg/L) sırasıyla çözelti içinde bulunan başlangıçtaki ve arıtım sonrası ağır metal konsantrasyonlarını ifade etmektedir. V (L) çözelti hacmi, m (g) ise adsorbent miktarıdır.

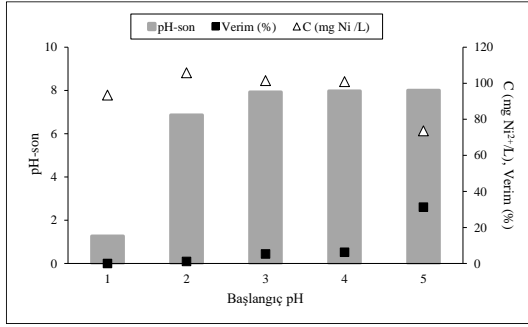
3 Bulgular ve tartışma

Deneyisel çalışmalarda kullanılan midye kabukları iki kısımda incelemeye tabi tutulmuştur. Bunlardan ilki, yukarıda da bahsi geçen HMKT'dir. İkincisi ise daha çok adsorpsiyon çalışmasına konu olan AMMKT'dir. Bu bağlamda bulgular iki ana başlık altında incelenecektir.

3.1 HMKT ile nikel giderim potansiyelinin incelenmesi

Bu çalışmada, Karadeniz sahillerinden toplanmış olan midye kabuklarına herhangi bir ön işlem uygulanmaksızın deneyler gerçekleştirilmiştir. HMKT'ler bir önceki bölümde de ifade edildiği üzere 45-125 µm boyutunda kullanılmıştır. Nikel

giderim potansiyelini belirlemek için 5 farklı pH değerine sahip olan ortalama 104.5 mg/L nikel içeren çözeltiler kullanılmış olup, 1.0 g/L adsorbent doza ile yapılan çalışmalar neticesinde elde edilen sonuçlar Şekil 1'de gösterilmektedir.



Şekil 1: HMKT ile nikel giderim performansı

Deneysel çalışma neticeleri incelendiği takdirde, 5'in altındaki pH değerlerinde nikel gideriminin çok az ve hatta hiç gerçekleşmediği net bir şekilde anlaşılmaktadır. Atıksuyun pH değeri yükseldikçe pH 4'e kadar çok düşük bir giderim gerçekleşmiş, pH 5'te ise %31'lik bir nikel giderim veriminin elde edilebildiği saptanmıştır.

Genellikle nikelin sulardan uzaklaştırılması için yapılan çalışmalarda pH değerinin 6'nın üzerine çıkması, kimyasal çöktürme mekanizmalarının devreye girmesi anlamına gelmektedir [28],[29]. Bu durumda özellikle bazı ağır metaller için giderim mekanizmasının kimyasal çöktürme olduğu anlaşılmaktadır. Bu çalışma kapsamında arıtım öncesi atıksuyun pH değerinin 1-5 arasında ayarlanmış olmasına karşın, arıtım sonrasında ölçülen pH değerlerinin, başlangıçta ayarlanan değerlerin çok üzerine çıktığı tespit edilmiştir. Bunun nedeninin midye kabuklarının yapısında bulunan bazik özelliğe neden olan çeşitli kasyon ve fonksiyonel gruplar olduğu daha önce yapılmış olan literatür çalışmalarından anlaşılmaktadır [26],[30]. Özellikle giderimin hiç gerçekleşmediği başlangıç pH değeri 1 olan sette, arıtım sonrası pH değerinin çok fazla değişmediği gözlemlenmesine karşın, pH 2 ve daha üstü pH değerlerinde, arıtım sonrası pH 6.8 ve üzerinde ölçülmüştür. Burada giderimin, başlangıç pH değeri 5 olan sette en yüksek oranda gerçekleştiği görülmekte olup, büyük oranda yükselen pH değerinin kimyasal çöktürme üzerinde etkili olduğu ve buna ek olarak iyon değiştirme mekanizmalarının bu sette aktif olduğu söylenebilir.

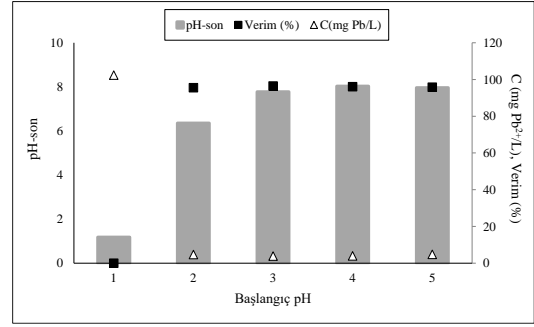
3.2 HMKT ile kurşun giderim potansiyelinin incelenmesi

Nikel giderim çalışmalarının gerçekleştirildiği koşullar altında, eş zamanlı olarak kurşun ağır metalinin giderim performansı da incelenmiştir. Yapılan testler neticesinde elde edilen sonuçlar Şekil 2'de verilmektedir.

Kurşun giderimi için yapılan bu çalışmada elde edilen sonuçlara bakıldığında, nikel giderim çalışmasının aksine pH 1 değeri hariç diğer tüm pH değerlerinde yüksek oranda kurşun gideriminin sağlandığı net bir şekilde görülmektedir. Atıksuyun başlangıç pH değerinin 1 olduğu sette arıtım gözlemlenmemiştir. pH değeri 2-5 arası olan atıksularda ise kurşun, %95.5 ve üzeri verimlerle atıksudan uzaklaştırılmıştır.

Nikel giderim çalışmasına benzer şekilde arıtım sonrası pH değerleri incelendiği zaman, atıksuyun pH'nın başlangıç pH değeri 1 olan sette çok fazla değişmediği, ancak başlangıç pH değeri 2 ve üzerinde olan diğer setlerde arıtım sonrası pH

değerlerinin 6 ve üzerine çıktığı tespit edilmiştir. Literatürde daha önce yapılmış olan çalışmalar incelendiğinde, pH değerinin 5.5 ve üzerine çıkması durumunda kurşunun çökelmediği ifade edilmiştir [31],[32]. Bu durum, yüksek pH'da kurşunun suda çözünmeyen formlara dönüşmesi sonucu ortaya çıkmaktadır. Bu çalışma kapsamında elde edilen sonuçlar incelendiğinde, HMKT'nin kullanımı neticesinde büyük oranda gerçekleşen kimyasal çöktürmenin, adsorpsiyona kıyasla daha etkin bir mekanizmaya sahip olabileceği akla gelmektedir.



Şekil 2: HMKT ile kurşun giderim performansı.

3.3 AMMKT'nin adsorpsiyon potansiyelinin incelenmesi

HMKT'nin kullanıldığı çalışmalarda elde edilen sonuçlar incelendiği zaman, meydana gelen arıtım işlemine hâkim olan mekanizmanın büyük oranda kimyasal çöktürmeye dayandığı sonucu ağır basmıştır. Buna karşın, midye kabuklarının kurşun iyonlarının adsorpsiyonunda etkili sonuç verip vermeyeceği, cevaplanması gereken diğer bir sorudur. Bu bağlamda kimyasal çöktürmenin gerçekleşmeyeceği pH değerlerinin arıtım öncesi ve sonrası temini için, midye kabuklarına asitle ön muamele işlemi uygulanmış ve böylelikle adsorpsiyon potansiyeli ile ilgili bir fikir edinilmesi sağlanmıştır.

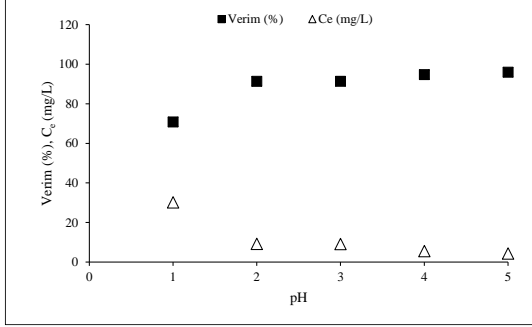
3.3.1 AMMKT ile kurşun adsorpsiyonuna pH'ın etkisi

Kendi içinde çok farklı mekanizmaların etkin olduğu adsorpsiyon prosesinde, neredeyse literatürde yürütülmüş tüm çalışmalar pH'ın etkisini net bir şekilde gözler önüne sermektedir. Nitekim bu çalışmada da pH önemli bir unsur olarak dikkate alınmış olup, 5 farklı başlangıç pH değeri ile deneyler yürütülmüştür. Deney başında kimyasal çökeltmenin meydana gelmemesi için, maksimum başlangıç pH değeri 5 olarak seçilmiştir. Çalışmalar neticesinde elde edilen sonuçlar Şekil 3'te gösterilmektedir.

Ön arıtmadan geçmiş midye kabukları, pH 1'de dahi önemli bir kurşun giderim verimi sergilemiştir. Özellikle pH 2 ve yukarısında kurşun giderim verimleri %90'ın üzerine çıkmıştır. Başlangıçta ortalama 106 mg/L olan kurşun konsantrasyonu, pH değerinin 2 ve 3 olduğu deney setlerinde sırasıyla 9.22 ve 9.10 mg/L değerlerine düşürülebilmektedir. Başlangıç pH değerinin 4 ve 5 olduğu diğer setlerde ise, verim biraz daha yükselmiş ve kurşun konsantrasyonu minimum 4.30 mg/L değerine düşürülebilmektedir.

Ancak, AMMKT ile yapılan çalışmada, amaç bu adsorbentin tutma kapasitesini incelemek olduğu için, arıtım sonrası test setlerinde pH yükselmesi arzu edilmeyen bir durum olarak karşımıza çıkmaktadır. Dolayısıyla, başlangıç pH 4 ve 5 olduğu deney setlerinde, arıtım sonrası pH değerlerinin 6 ve biraz üzerine çıkmış olması, olası kimyasal çökeltme riskini akla getirmektedir. Nitekim, bu setlerde arıtım, pH 2 ve 3 değerlerine göre daha yüksektir. Bu noktadan bakıldığında,

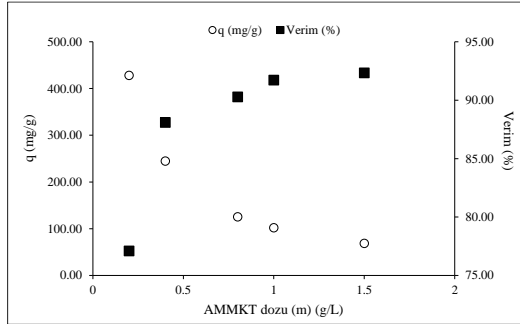
düşük pH değerlerinde bile adsorpsiyonun gerçekleştiği ve benzer bir eğilimin demir, çinko ve bakır giderimi için Liu ve diğ. (2009) tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada da söz konusu olduğu söylenebilir [26]. Hazırlanan sentetik atıksuyun doğal pH değeri 5 civarındadır. Kurşunun yüksek miktarlarda kullanıldığı akü sanayi atıksularının pH değerlerinin de oldukça düşük olduğu dikkate alındığında, çalışmalar için en uygun pH değerinin 2 olarak seçilmesi uygun görülmüştür.



Şekil 3: AMMKT ile kurşun gideriminde pH tesiri.

3.3.2 Kurşun arıtımı üzerine AMMKT dozajının etkisi

Atıksu arıtımında önemli bir arıtım yöntemi olan adsorpsiyon işleminde atık madde giderme verimine ve adsorbent maddenin tutma kapasitesine etki eden en önemli parametrelerden bir tanesi, kuşkusuz adsorbent olarak kullanılacak olan maddenin süspansiyon içindeki miktarıdır. Bu nedenle, belli bir kurşun dozajı için uygun olabilecek optimum midye kabuğu miktarını belirlemek amacıyla, farklı AMMKT dozajları kullanılarak çalışmalar gerçekleştirilmiş olup, elde edilen sonuçlar Şekil 4'te sunulmaktadır.



Şekil 4: Kurşun giderimi üzerine midye kabuğu miktarının etkisi.

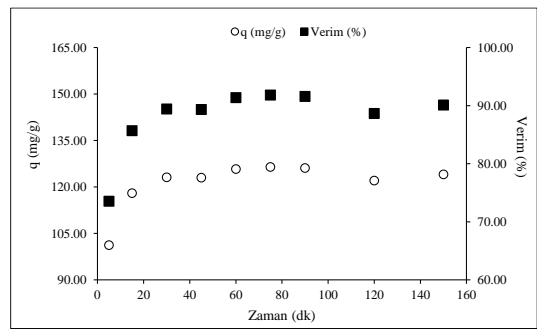
Yürütülen deneysel çalışmalar neticesinde elde edilen sonuçlar incelendiğinde, kullanılan midye kabuğu miktarının önemli oranda arıtımı etkilediği net bir şekilde görülmüştür. Düşük midye kabuğu dozajlarında, atıksu içindeki kurşunun ortamdan uzaklaştırılma verimi %77 mertebesinde iken, dozajın artırılması ile birlikte bu verim %90'ın üzerine çıkmıştır. Adsorpsiyon deneylerinde tutma kapasitesi (q), önemli rol oynayan diğer bir parametredir. Bu parametrenin belirlenmesi, verimin yanında adsorbent maddenin etkili bir şekilde kullanılıp kullanılmadığını göstermektedir. Bu yönüyle incelendiğinde, çalışma neticesinde maalesef diğer literatür bulgularında da olduğu gibi, tutma kapasitesinin verimle ters orantılı olarak değiştiği gözlemlenmiş, optimum dozajın verimle de ilişkilendirilerek belirlenmesinin gerekliliği ortaya çıkmıştır. Çalışma kapsamında en düşük dozajda elde edilen tutma kapasitesi bir hayli yüksek iken, verim en düşük değerinde kalmıştır. Bu nedenle, çalışmalar için optimum

olarak seçilebilecek dozaj aralığının yaklaşık %88 ve %90 verimin elde edildiği 0.4-0.8 g AMMKT/L atıksu olduğu söylenebilir. Deneylerde, daha önce de bahsedildiği üzere, başlangıç pH değeri 2 olarak seçilmiş ve arıtım süresi boyunca ve sonunda herhangi bir ciddi pH değişimi gözlemlenmemiştir. Bu nedenle, kurşunun deneyler boyunca iyonik halde çözeltide mevcut olduğu ve çökeltme nedeniyle kurşun gideriminin söz konusu olmadığı kanısına varılmaktadır.

Daha önce de söz edildiği üzere, verim (%) ile tutma kapasitesi (q) arasında zıtlık bulunmaktadır. Adsorbent madde miktarının artmasıyla birlikte kurşun giderim veriminin de artması, mevcut olan adsorpsiyonun gerçekleşeceği bölgelerin ciddi derecede artması ile açıklanabilir. Tutunabilecek tüm kurşun iyonları bol miktarda mevcut olan adsorpsiyon bölgelerinde alıkonulurlar ve bu sayede yüksek verimler elde edilmiş olur. Madde miktarının artışıyla birlikte tutma kapasitesinin (q) düşmesi, adsorbent partiküllerinin toplanması ve bunun bir sonucu olarak yüzey alanında meydana gelen azalmayla ifade edilebilir. Ayrıca, kurşun iyonlarının mevcut adsorpsiyon bölgeleri için birbirleriyle rekabete girebilmesi ve difüzyon yolu uzunluğunun artması gibi nedenler de, literatürde bu durumu açıklamak için öne sürülmüştür. Bunun yanı sıra, 0.8 g/L üzerindeki adsorbent dozajlarında giderim veriminin neredeyse sabit hale geldiği ve bunun da konsantrasyon gradientinin azalması neticesinde ortaya çıktığı sonucuna varılabilir [33],[34].

3.3.3 Kurşun gideriminde zamanın etkisi

Ön arıttımdan geçmiş olan midye kabuklarının kullanıldığı deneysel çalışmalarda, arıtım süresinin atıksudan kurşun giderim verimi üzerindeki etkisi incelenmiştir. Adsorpsiyon prosesinin hâkim olduğu çalışmalarda, genellikle literatürde rastlanan sonuçlar doğrultusunda, maksimum giderimin elde edildiği zaman periyodunun çok uzun olmadığı, yaklaşık olarak 120 dk.'lık bir zaman dilimine kadar dengeye ulaşıldığı söylenebilir [2],[18]. Bu bağlamda, midye kabuğunun adsorpsiyon potansiyelinin değerlendirilmesinde, temas süresinin ne denli etkili olduğunu belirlemek üzere yapılan çalışmalarda Şekil 5'te sergilenen sonuçlara ulaşılmıştır.



Şekil 5: Kurşun gideriminde temas süresinin etkisi.

Deneysel periyodun ardından elde edilen veriler dikkatli bir şekilde incelendiği takdirde, ilk 30 dk.'lık periyotta arıtımın hızlı bir şekilde gerçekleştiği ve daha sonrasında adsorpsiyon işleminin dengeye ulaştığı net bir şekilde anlaşılmaktadır. Bu kapsamda, en yüksek verimin ve tutma kapasitesinin elde edildiği 75 dk.'lık sürenin adsorpsiyon dengesi için yeterli olduğu ve bu aşamada yaklaşık olarak %92 kurşun giderim verimi ve 126.45 mg/g tutma kapasitesine ulaşıldığı tespit edilmiştir. Bu noktada, söz konusu arıtım işleminin oldukça hızlı bir şekilde cereyan ettiği ve neredeyse 1 saat gibi kısa bir sürede tamamlandığı görülmektedir. Özellikle ilk 5 dk.'da,

%70'in üzerinde arıtım verimine ulaşılmış olup, bu noktadan sonra arıtım yavaşlamış ve 75. dk.'dan sonra giderimde bir artış görülmemiştir. Deneysel çalışmanın başlangıcında, adsorpsiyon işleminin gerçekleşeceği tüm adsorbent yüzeyi boş olup, çözelti içerisindeki kurşun konsantrasyonu ise çok yüksektir. Çalkalama işlemi ilerledikçe, başlarda yüzey hızlı bir şekilde dolmuş ve daha sonrasında ise adsorbent yüzeyinde serbest bölge sayısının azalmasına bağlı olarak giderim yavaşlamıştır. Denge zamanının hızlı bir şekilde gerçekleşmesi, partikül boyutu ile ilgili olup, küçük partiküller için etkili yüzey alanının fazla olması önemli bir husustur [35].

3.3.4 Literatür ile karşılaştırma

Çalışma neticesinde elde edilen sonuçların literatürde kurşun giderimi için gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmalarında bulunan verilerle karşılaştırılması, bu malzemenin arıtmada ne denli önemli bir yer teşkil edebileceğinin gösterilmesi açısından önem taşımaktadır. Bu açıdan çeşitli bilim adamları tarafından yapılmış farklı çalışmalara ait bir karşılaştırma Tablo 1'de verilmektedir.

Tablo 1: Literatürde kullanılan adsorbentlerle karşılaştırma.

Adsorbent	Adsorbent dozajı (g/L)	Kurşun Kons. (mg/L)	q (mg/g)	Kaynak
P. aeruginosa ASU 6a	1.0	0-160	123	[36]
Sargassum ilicifolium	0.2	200	195	[37]
Modifiye kitosan boncukları	4.0	4144	260	[38]
Agaricus bisporus	1.0	10-100	34	[39]
Solanum melongena yaprak tozu	0.4	30-90	71	[18]
Oedogonium sp.	0.5	20-200	145	[40]
İki fazlı zeytin değirmeni katısı	10	10-1000	24	[41]
AMMKT	0.4-0.8	~100	245-125	Sunulan çalışma

4 Sonuçlar

Atıksulardan ağır metal giderimi için ham ve ön arıtmadan geçirilmiş midye kabukları kullanılarak deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Yürütülen çalışmalar esnasında, ham midye kabuğu hem nikel hem de kurşun ağır metallerini içeren farklı pH'lara sahip sentetik atıksularla temas ettirilmiştir. Ek olarak, midye kabuğuna ön arıtım uygulandıktan sonra kurşun içeren atıksu ile temas ettirilmiş ve bu kapsamda pH, madde dozajı ve zaman gibi çeşitli değişken unsurların arıtım üzerindeki etkisi incelenmiştir. Çalışmalar neticesinde, ham midye kabuklarının kurşun ağır metali için yüksek giderim potansiyeline sahip olduğu ve nikel için ise giderim verimlerinin düşük bulunduğu görülmüştür. Söz konusu kurşun giderim mekanizmasının kimyasal çöktürmeye dayandığı anlaşılmıştır. AMMKT ile yürütülen deneyler neticesinde ise %92'e varan giderim verimlerinin elde edildiği, arıtımın 75 dk. gibi bir sürede dengeye ulaştığı ve 0.8 g/L'lik bir adsorbent dozajının hem tutma kapasitesi hem de verim açısından kabul görecektir uygun bir değer olduğu sonucuna varılmıştır. Ancak, verimden biraz fedakarlık gösterilecek olursa 0.4 g/L'nin oldukça yüksek tutma kapasitesi nedeniyle seçilmesinde hiçbir sakınca bulunmamaktadır. AMMKT, uygun pH aralığında kimyasal çöktürmeden ziyade adsorpsiyon potansiyeli yüksek olan bir adsorbent olarak dikkati çekmiş ve

bu çalışmalarda söz konusu arıtım mekanizmasının adsorpsiyon olduğu tespit edilmiştir. Bu çalışma ile ülkemiz kıyılarında bol miktarda bulunan midye kabuğunun ağır metal arıtım çalışmaları için önemli bir kaynak olduğu ortaya konmuştur.

5 Teşekkür

Bu çalışma, Pamukkale Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından 2014BSP023 No.lu proje ile desteklenmiştir.

6 Kaynaklar

- [1] Zhan X-M, Zhao X. "Mechanism of lead adsorption from aqueous solutions using an adsorbent synthesized from natural condensed tannin". *Water Research*, 37(16), 3905-3912, 2003.
- [2] Taşar Ş, Kaya F, Özer A. "Biosorption of lead(II) ions from aqueous solution by peanut shells: Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies". *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(2), 1018-1026, 2014.
- [3] Padmavathy V. "Biosorption of nickel(II) ions by baker's yeast: Kinetic, thermodynamic and desorption studies". *Bioresource Technology*, 99(8), 3100-3109, 2008.
- [4] Bulut Y, Baysal Z. "Removal of Pb(II) from wastewater using wheat bran". *Journal of Environmental Management*, 78 (2), 107-113, 2006.
- [5] García-Rosales G, Colín-Cruz A. "Biosorption of lead by maize (*Zea mays*) stalk sponge". *Journal of Environmental Management*, 91 (11), 2079-2086, 2010.
- [6] Subbaiah MV, Vijaya Y, Kumar NS, Reddy AS, Krishnaiah A. "Biosorption of nickel from aqueous solutions by *Acacia leucocephala* bark: Kinetics and equilibrium studies". *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 74(1), 260-265, 2009.
- [7] Amini M, Younesi H, Bahramifar N. "Biosorption of nickel(II) from aqueous solution by *Aspergillus niger*: Response surface methodology and isotherm study". *Chemosphere*, 75(11), 1483-1491, 2009.
- [8] Oncel MS, Muhcu A, Demirbas E, Kobya M. "A comparative study of chemical precipitation and electrocoagulation for treatment of coal acid drainage wastewater". *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1(4), 989-995, 2013.
- [9] Vergili I, Gönder ZB, Kaya Y, Gürdağ G, Çavuş S. "Sorption of Pb (II) from battery industry wastewater using a weak acid cation exchange resin". *Process Safety and Environmental Protection*, 107, 498-507, 2017.
- [10] Bahadır T, Bakan G, Altas L, Buyukgungor H. "The investigation of lead removal by biosorption: An application at storage battery industry wastewaters". *Enzyme and Microbial Technology*, 41(1-2), 98-102, 2007.
- [11] Işık M. "Biosorption of Ni(II) from aqueous solutions by living and non-living ureolytic mixed culture". *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 62(1), 97-104, 2008.
- [12] Gürel L, Altaş L, Büyükgüngör H. "Removal of lead from wastewater using emulsion liquid membrane technique". *Environmental Engineering Science*, 22(4), 411-420, 2005.
- [13] Hachemaoui A, Belhamel K. "Simultaneous extraction and separation of cobalt and nickel from chloride solution through emulsion liquid membrane using Cyanex 301 as extractant". *International Journal of Mineral Processing*, 161, 7-12, 2017.

- [14] Molaei A, Kökkılıç O, Waters KE. "An investigation into pre-dispersed solvent extraction of nickel (II) ions from dilute aqueous solutions". *Separation and Purification Technology*, 174, 396-407, 2017.
- [15] Lakard S, Magnenet C, Mokhter MA, Euvrard M, Buron CC, Lakard B. "Retention of Cu(II) and Ni(II) ions by filtration through polymer-modified membranes". *Separation and Purification Technology*, 149, 1-8, 2015.
- [16] Lu J, Li Y, Yin M, Ma X, Lin S. "Removing heavy metal ions with continuous aluminum electrocoagulation: A study on back mixing and utilization rate of electro-generated Al ions". *Chemical Engineering Journal*, 267, 86-92, 2015.
- [17] Sari A, Tuzen M, Uluözlu OD, Soylik M. "Biosorption of Pb(II) and Ni(II) from aqueous solution by lichen (*Cladonia furcata*) biomass". *Biochemical Engineering Journal*, 37 (2), 151-158, 2007.
- [18] Yuvaraja G, Krishnaiah N, Subbaiah MV, Krishnaiah A. "Biosorption of Pb(II) from aqueous solution by *Solanum melongena* leaf powder as a low-cost biosorbent prepared from agricultural waste". *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 114, 75-81, 2014.
- [19] Yang X, Cui X. "Adsorption characteristics of Pb (II) on alkali treated tea residue". *Water Resources and Industry*, 3, 1-10, 2013.
- [20] Martín-Lara MA, Blázquez G, Calero M, Almendros AI, Ronda A. "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, 2016.
- [21] Dissanayake DMREA, Wijesinghe WMKEH, Iqbal SS, Priyantha N, Iqbal MCM. "Isotherm and kinetic study on Ni(II) and Pb(II) biosorption by the fern *Asplenium nidus* L.". *Ecological Engineering*, 88, 237-241, 2016.
- [22] Bhattacharjee S, Chakrabarty S, Maity S, Kar S, Thakur P, Bhattacharyya G. "Removal of lead from contaminated water bodies using sea nodule as an adsorbent". *Water Research*, 37 (16), 3954-3966, 2003.
- [23] Reddy DHK, Sessaiah K, Reddy AVR, Lee SM. "Optimization of Cd(II), Cu(II) and Ni(II) biosorption by chemically modified *Moringa oleifera* leaves powder". *Carbohydrate Polymers*, 88(3), 1077-1086, 2012.
- [24] Pahlavanzadeh H, Keshtkar AR, Safdari J, Abadi Z. "Biosorption of nickel(II) from aqueous solution by brown algae: Equilibrium, dynamic and thermodynamic studies". *Journal of Hazardous Materials*, 175(1-3), 304-310, 2010.
- [25] Aydın Temel F. "Kinetics and thermodynamics of the Ni(II) ions sorption from industrial wastewater by gyttja". *International Journal of Exergy*, 23(4), 279-297, 2017.
- [26] Liu Y, Sun C, Xu J, Li Y. "The use of raw and acid-pretreated bivalve mollusk shells to remove metals from aqueous solutions". *Journal of Hazardous Materials*, 168(1), 156-162, 2009.
- [27] Yan C, Li G, Xue P, Wei Q, Li Q. "Competitive effect of Cu(II) and Zn(II) on the biosorption of lead(II) by *Myriophyllum spicatum*". *Journal of Hazardous Materials*, 179(1-3), 721-728, 2010.
- [28] Masoumi F, Khadivinia E, Alidoust L, Mansourinejad Z, Shahryari S, Safaei M, Mousavi A, Salmanian AH, Zahiri HS, Vali H, Noghabi KA. "Nickel and lead biosorption by *Curtobacterium* sp. FM01, an indigenous bacterium isolated from farmland soils of northeast Iran". *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(1), 950-957, 2016.
- [29] Çelekli A, Bozkurt H. "Bio-sorption of cadmium and nickel ions using *Spirulina platensis*: Kinetic and equilibrium studies". *Desalination*, 275 (1-3), 141-147, 2011.
- [30] Xiong J, Qin Y, Islam E, Yue M, Wang W. "Phosphate removal from solution using powdered freshwater mussel shells". *Desalination*, 276(1-3), 317-321, 2011.
- [31] Akar ST, Gorgulu A, Anilan B, Kaynak Z, Akar T. "Investigation of the biosorption characteristics of lead(II) ions onto *Symphoricarpus albus*: Batch and dynamic flow studies". *Journal of Hazardous Materials*, 165(1-3), 126-133, 2009.
- [32] Ronda A, Martín-Lara MA, Almendros AI, Pérez A, Blázquez G. "Comparison of two models for the biosorption of Pb(II) using untreated and chemically treated olive stone: Experimental design methodology and adaptive neural fuzzy inference system (ANFIS)". *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 54, 45-56, 2015.
- [33] Oguntimein GB. "Biosorption of dye from textile wastewater effluent onto alkali treated dried sunflower seed hull and design of a batch adsorber". *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3(4), 2647-2661, 2015.
- [34] Senthil Kumar P, Palaniyappan M, Priyadharshini M, Vignesh AM, Thanjiappan A, Sebastina Anne Fernando P, Tanvir Ahmed R, Srinath R. "Adsorption of basic dye onto raw and surface-modified agricultural waste". *Environmental Progress and Sustainable Energy*, 33(1), 87-98, 2014.
- [35] Luo F, Liu Y, Li X, Xuan Z, Ma J. "Biosorption of lead ion by chemically-modified biomass of marine brown algae *Laminaria japonica*". *Chemosphere*, 64(7), 1122-1127, 2006.
- [36] Gabr RMM, Hassan SHAHA, Shoreit AAMAM. "Biosorption of lead and nickel by living and non-living cells of *Pseudomonas aeruginosa* ASU 6a". *International Biodeterioration and Biodegradation*, 62(2), 195-203, 2008.
- [37] Tabaraki R, Nateghi A, Ahmady-Asbchin S. "Biosorption of lead (II) ions on *Sargassum ilicifolium*: Application of response surface methodology". *International Biodeterioration and Biodegradation*, 93, 145-152, 2014.
- [38] Liu B, Chen W, Peng X, Cao Q, Wang Q, Wang D, Meng X, Yu G. "Biosorption of lead from aqueous solutions by ion-imprinted tetraethylenepentamine modified chitosan beads". *International Journal of Biological Macromolecules*, 86, 562-569, 2016.
- [39] Vimala R, Das N. "Biosorption of cadmium (II) and lead (II) from aqueous solutions using mushrooms: A comparative study". *Journal of Hazardous Materials*, 168(1), 376-382, 2009.
- [40] Gupta VK, Rastogi A. "Biosorption of lead(II) from aqueous solutions by non-living algal biomass *Oedogonium* sp. and *Nostoc* sp.-A comparative study". *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 64(2), 170-178, 2008.
- [41] Blázquez G, Calero M, Hernáinz F, Tenorio G, Martín-Lara MA. "Equilibrium biosorption of lead(II) from aqueous solutions by solid waste from olive-oil production". *Chemical Engineering Journal*, 160(2), 615-622, 2010.