

# SUCUL ORTAMDAN AĞIR METAL İYONLARININ MODİFİYE EDİLMİŞ KAYISI ÇEKİRDEĞİ KABUĞU İLE GİDERİMİ

**Hafize Nagehan (Ucan) Köysüren, Şükrü Dursun**

Selcuk University, Müh-Mim. Fakültesi, Çevre Müh.Böl., Konya, Türkiye  
[nagehanucan@selcuk.edu.tr](mailto:nagehanucan@selcuk.edu.tr), [sdursun@selcuk.edu.tr](mailto:sdursun@selcuk.edu.tr)

(Geliş/Received: 25.02.2013; Kabul/Accepted: 25.04.2013)

## ÖZET

Bu çalışmada, Ni(II) ve Cr(VI) iyonlarının kimyasal olarak modifiye edilmiş kayısı (*P. armeniaca* L.) çekirdeği kabuğu materyali kullanılarak adsorpsiyonu incelenmiştir. Ağır metal gideriminde modifikasyon metodlarının adsorpsiyon kapasitesini artırıcı etkileri araştırılmıştır. Modifikasyondan önce ve sonra kayısı çekirdeği kabuğu materyalinin yapısı FTIR ve SEM analizleri ile belirlenmiştir. Modifikasyon işlemleri için HCl, NaOH ve Fenton reaktifleri kullanılmıştır. Daha sonra, HCl, NaOH ve Fenton ile modifiye edilen kayısı çekirdeği kabuğu materyali ile kinetik, izoterm ve termodinamik çalışmalar yapılmıştır. Adsorpsiyon işlemlerinden sonra kayısı çekirdeği kabuğu materyalinin tekrar kullanılabilirliğini belirlemek amacı ile rejenerasyon çalışmaları da yapılmıştır. Uygulanan modifikasyon işlemlerinin neden olduğu ilave maliyetler hesaplanmış ve klasik yöntemlerle karşılaştırılmıştır. Ham kayısı çekirdeği kabuğu materyali arıtımda suya verdikleri Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) 910-1430 mg/L aralığında iken, bu değer modifiye adsorbanlarda 10-90 mg/L seviyelerine düşmüştür. Giderim verimleri ağır metal konsantrasyonu ile değişmekle birlikte modifiye kayısı çekirdeği kabuğu için %92'e kadar çıktığı görülmüştür. Adsorpsiyon kapasiteleri adsorban ve modifikasyon çeşidine göre 1 mg/g ile 90 mg/g arasında bulunmuştur. Sonuç olarak, kayısı çekirdeği kabuğu materyalinin adsorpsiyon kapasitelerinin klasik adsorbanlarla rekabet edebilecek ölçüde olduğu ve atık sulardan ağır metallerin arıtımında ekonomik olarak kullanılabilceği ortaya çıkmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Adsorpsiyon, metal, kayısı, çekirdek, modifikasyon, izoterm, termodinamik

## THE REMOVAL OF HEAVY METAL IONS FROM THE AQUATIC ENVIRONMENT BY MODIFIED APRICOT KERNEL SHELLS

### ABSTRACT

The removal of Ni(II) and Cr(VI) ions from aqueous solutions using chemically modified apricot kernel shells (*P. armeniaca* L.) was investigated in this research. Chemical modification methods effects on the adsorption capacity improvement for removal of heavy metals have been investigated. Structures of apricot kernel shells materials before and after modifications was examined by the FTIR and SEM analyses. HCl, NaOH and Fenton reactives were used for the modification processes. The investigation of kinetic, isotherm and thermodynamic parameters were also studied for HCl, NaOH and Fenton modified apricot kernel shells. The regeneration processes were studied for the determination of apricot kernel shells' reusability after the adsorption processes. Additional costs for applied modification processes were calculated and they were compared with the classical methods. The chemical oxygen demand (COD) residues in treated water by raw apricot kernel shells materials decreased from 910-1430 mg/L to 10-90 mg/L with the modification processes. The removal efficiencies changed with heavy metal concentration in water sample and increased up to 92% for apricot kernel shells materials. The adsorption capacities were found between 1 mg/g and 90 mg/g according to type of adsorbent and modification methods. As a result, it was revealed that adsorption capacities and costs of apricot kernel shells were compatible with conventional adsorbents.

**Keywords:** Adsorption, heavy metal, apricot kernel shells, modification, isotherm, thermodynamic.

## 1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Çalışmalarımızda kullanılan kayısı çekirdeği kabukları büyük miktarlarda açığa çıkan atıklar olarak düşünülebilmektedir. Bu malzemelerin pahalı olmaması ve kolay bulunabilir olması ayrıca uzaklaştırılmak istenen bir atık olması bizi bu malzeme üzerinde çalışmaya yöneltmiştir. Ayrıca kayısı çekirdeği kabukları yenilenebilir kaynaklardır ve kullanıldıktan sonra rejenerasyon gerektirmezler. Bununla birlikte bünyelerinde barındırdıkları suda çözünebilir bazı organikler nedeniyle (tanen gibi fenolik maddeler) alıcı ortamın KOI'si az bir miktarda olsa artırmaktadır [1].

Endüstri kaynaklı ağır metal içeren atıklar genellikle son durak olarak toprakta buluşurlar ve çamurlara adsorbe olmuş halde çok uzaklara kadar taşınabilirler. Bu ağır metallerce zengin çamurlar toprağı olduğu gibi yüzey sularını da kirletirler. Ağır metaller toprakta bulunan organik maddelere güçlü bir şekilde adsorbe olurlar. Özellikle düşük pH'lı topraklarda bitkiler tarafından ağır metal alımı daha da artar. Bu yüzden ağaç kökleri, ağaç yaprakları, gövdeleri ve kabukları ağır metal içerebilirler. [2] Topraktaki yüksek metal içerikleri bitkilerin fizyolojik ve enzim fonksiyonlarını etkiler ve biyolojik bileşiklerin içerisine nüfuz ederek istenmeyen nütrientlerin oluşumuna ve vitaminlerin yapılarının bozulmasına sebep olurlar. Bu durum yaşamlarını sürdürülebilmek için bitkilere bağımlı olan hayvanlar içinde önemli bir tehlikedir. Hayvanlar çok miktarda bitki yediklerinde ağır metaller vücutlarında birikebilir. Bu yüzden ineklerin böbreklerinde büyük miktarlarda ağır metal bulunabilir. [3]

Büyük oranlarda ağır metal alan hayvanlar yüksek kan basıncı, karaciğer tahribatı, sinirlilik ve beyin tahribatı gibi durumlarla karşı karşıya kalabilirler. Toprak solucanları ve önemli toprak mikroorganizmaları da ağır metal kirliliğine karşı oldukça hassastırlar. Bu canlılar çok küçük konsantrasyonlarda bile ölebilecekleri için bundan toprağın yapısı ve belki de bütün bir ekosistem zarar görecektir. Su ekosisteminde ağır metaller midyelerin, istiridyelerin, karideslerin, istakozların ve balıkların vücutlarında birikebilmektedirler. Balıklar üzerindeki toksik etkileri solungaçlarda çökeltme, kan ve dokularda birikme şeklinde ortaya çıkmaktadır. Su mikroorganizmaları da ağır metallere karşı çok hassastırlar. Tuzlu su organizmaları ağır metallere karşı tatlı su mikroorganizmalarından daha dayanıklı olarak bilinmektedirler [3].

Ağır metaller ekosistem boyunca taşınmaları esnasında insan vücuduna da tozların solunması, kirlenmiş içme sularının ve su canlılarının tüketilmesi, toprakla doğrudan temas, hayvansal gıdaların ve bitkisel gıdaların tüketilmesi gibi değişik yollarla girebilmektedirler [4]. Ancak en önemli bulaşma şekli

besin zinciri yoluyla olmaktadır. Ağır metallerce zengin besinler insan vücudundaki ağır metal konsantrasyonlarını oldukça artırabilmektedirler. Bu besinlerin başlıcaları şunlardır; karaciğer, mantarlar, deniz kabukluları, midye, istakoz, kakao tozu ve deniz yosunlarıdır. Ağır metaller ilk olarak kan aracılığı ile karaciğere taşınırlar. Orada proteinlere bağlanarak kompleksler oluştururlar ve böbreklere taşınırlar. Böbreklerde biriken ağır metaller filtre mekanizmasına zarar verirler. Bu durum önemli proteinlerin ve şekerlerin idrar yoluyla atılmasına ve daha ileri böbrek tahribatlarına yol açar. Ağır metallerin insan vücudunda birikmeye başlamasından böbrekten dışı ile atılmasına kadar uzun bir süre geçer. Adsorbanların tutma kapasitelerini artırmak için bazı fiziksel veya fizikokimyasal işlemler gerekebilmektedir. Bu işlemler genellikle etüvde 105 °C'de kurutulmuş malzemenin asitlerle veya başka bir kimyasalla ön işleminden sonra çok yüksek sıcaklıklarda numunenin termal olarak gözeneleştirilmesidir [4]. Bazı durumlarda termal işlem kimyasal bir aktivasyonla birlikte de yapılabilir. Ancak termal aktivasyonun yapılmadığı fiziksel modifikasyonlar da bulunmaktadır. Kimyasal modifikasyon adsorbanların genellikle asitler, bazlar veya organik çözücülerle muamelesini ve bazen bunlara ilaveten polimerlerle aşılmasını ve yüzey aktif bazı ürünlerle muamelesi gibi basamakları kapsayabilir. Kimyasal modifikasyonun uygulandığı birçok doğal adsorban bulunmaktadır [5].

*Bu çalışmanın amacı, bazı modifikasyon metotları kullanarak kayısı çekirdeği kabukları ile suya renk veren bileşiklerin giderilmesini, bu malzemelerin adsorpsiyon kapasitelerinin artırılmasını sağlamaktır. Ayrıca bu adsorbanlar için adsorpsiyon işlemlerinin kinetik ve termodinamik parametrelerinin bulunmasını sağlamaktır.*

### 1.1. İzoterm hesaplamaları (Isotherm calculations)

Deneylerde değişik pH, karıştırma hızı, adsorban dozu, temas süresi ve ağır metal konsantrasyonlarında çalışılmıştır. Çözümlerin metal konsantrasyonları karıştırma periyodundan önce (C<sub>0</sub>) ve sonra (C<sub>e</sub>) analiz edilmiştir. Giderim veriminin hesaplanmasında aşağıdaki eşitlik kullanılmıştır;

$$\text{Giderim verimi (\%)} = (C_0 - C_e) * 100 / C_0 \quad (1.1.1)$$

Elde edilen veriler lineerize edilmiş Langmuir (Altın ve ark. 1998), Freundlich (Altın ve ark. 1998) ve Dubinin-Radushkevich (D-R; Bering ve ark. 1972) izotermine uygulanmıştır. Lineerize Langmuir, Freundlich ve D-R izotermi eşitlik (1.1.2), (1.1.3) ve (1.1.4)'de verilmiştir.

$$(C_e/q_e) = (bK)^{-1} + (C_e/b) \quad (1.1.2)$$

$$\log q_e = \log K_f + (1/n) \log C_e \quad (1.1.3)$$

burada,  $q_e$  sistem dengede iken birin adsorban ağırlığı başına tutulan metal miktarını ( $\text{mg g}^{-1}$ ) ifade eder ve  $q_e = [(Co-Ce) \times V] / M$  formülü ile tanımlanır ; V (L) çözeltinin hacmini; M (g) ilave edilen adsorban miktarını; Ce ( $\text{mg L}^{-1}$ ) dengedeki metal konsantrasyonunu; b ( $\text{mg g}^{-1}$ ) ve K ( $\text{L mg}^{-1}$ ) sırası ile adsorpsiyon kapasitesi ve enerjisi ile ilgili Langmuir sabitlerini, Kf ve  $1/n$  Freundlich sabitlerini ifade etmektedirler.

$$\ln q_e = \ln X'm - K' \varepsilon \quad (1.1.4)$$

burada,  $\varepsilon$  (Polanyi potansiyeli) =  $RT \ln (1+1/C_e)$ , X'm adsorpsiyon kapasitesini ( $\text{mg g}^{-1}$ ), K' adsorpsiyon enerjisi ile ilgili sabiti ( $\text{mol}^2 \text{kJ}^{-2}$ ), R ideal gaz sabitini ( $\text{kJ K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ ) ve T sıcaklığı (K) ifade etmektedir. Ayrıca D-R izotermi ile adsorpsiyonun fiziksel veya kimyasal karakteristiği hakkında bilgi veren adsorpsiyon enerjisi (E;  $\text{kJ mol}^{-1}$ ) hesaplanmıştır (Eşitlik 1.1.5) [6].

$$E = (-2K')^{-1/2} \quad (1.1.5)$$

## 1.2. Kinetik hesaplamaları (Kinetic calculations)

Sonuçların kinetik olarak değerlendirilmesinde yalancı birinci tip kinetik (Eşitlik 1.2.1), yalancı ikinci tip kinetik (Eşitlik (1.2.2), film difüzyonu (Eşitlik 1.2.3) ve partikül içi difüzyon (Eşitlik 1.2.4) gibi kinetik denklemleri kullanıldı [6].

$$dq/dt = k_1(q_m - qt) \quad (1.2.1)$$

$$dq/dt = k_2(q_e - qt)^2 \quad (1.2.2)$$

$$\ln(1 - F) = -k_f t \quad (1.2.3)$$

$$\ln[(C_t/Co) - (1/(1+msKL))] = \ln[msKL / (1+msKL)] - [(1+msKL) / msKL] \beta L Sst \quad (1.2.4)$$

## 1.3. Termodinamik hesaplamalar (Thermodynamic calculations)

Sistemin Gibbs serbest enerji değişimi ( $\Delta G$ ), entalpi değişimi ( $\Delta H$ ) ve entropi değişimi ( $\Delta S$ ) Eşitlik 1.3.1 ve 1.3.2 kullanılarak hesaplandı.

$$\Delta G = -RT \ln b \quad (1.3.1)$$

$$\ln b = (\Delta S/R) - (\Delta H/RT) \quad (1.3.2)$$

burada, R ideal gaz sabiti ( $\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ) ve T mutlak sıcaklıktır (K). Entalpi değişimi ( $\Delta H$ ) ve entropi değişimi ( $\Delta S$ )  $1/T$ 'ye karşılık çizilen  $\ln b$  (Langmuir sabiti) grafiğinden Eşitlik 1.3.2'ye göre hesaplandı. [6]

## 2. MATERYAL VE METOT (MATERIAL AND METHOD)

Çalışmada kullanılmak üzere laboratuara getirilen *P. armeniaca L* isimli kayısı çekirdeğinin ağacı 2-10 m yüksekliğinde, dikensi ve tüsüzdür. Dünya *P. armeniaca L* üretiminde Türkiye birinci sıradadır. Türkiye'yi İspanya, İtalya, birleşik devletler

topluluğu, İran Fransa, Yunanistan ve ABD izlemektedir. Bu birinci grup ülkelerin *P. armeniaca L* üretimleri 100 bin tonun üzerindedir. Birinci gruba Fas, Pakistan, Suriye, Çin, Güney Afrika, Macaristan, eski Yugoslavya, Romanya, Avustralya, takip etmektedir. [6] Ayrıca *P. armeniaca L* bitkisinin bilimsel sınıflandırması da Tablo 1'de verildiği gibidir.

Laboratuvara getirilen kayısı çekirdeği kabukları küçük parçacıklar haline getirilmiştir. Daha sonra o boyutta bulunan numuneler daha da küçültülmesi amacıyla Ziraat Fakültesinin gıda laboratuvarında öğütücü makine ile öğütülmüştür. (Ayhandemir devirmeli gıda öğütücü, motor devri 9000 rpm, kapasite 0.8 kg, ağırlık 20 kg, 220/240 volt) ve 0,1 ile 0,3 mm, 0,3 ile 0,7 mm ve 0,7 ile 1,0 mm'lik eleklerde yaklaşık 15 dakika elenmiştir. Bunlar ortalama olarak sırası ile 0,1 mm, 0,2 mm ve 0,5 mm'lik adsorbanlar olarak kabul edildi. Eleme işleminden sonra ayrılan numuneler  $105^{\circ}\text{C}$ 'de 24 saat kurutuldu ve sabit tartıma gelinceye kadar desikatörde bekletilmiştir. Kayısı çekirdeği kabukları metal bir kap içerisinde ağzı açık kalacak şekilde muhafaza edilmiştir.

**Tablo 1:** *P. armeniaca L* bitkisinin bilimsel sınıflandırması [6] (Scientific classification of *P. armeniaca L*)

Bilimsel Sınıflandırma	
Alem:	<u>Plantae</u> (Bitkiler)
Bölüm:	<u>Magnoliophyta</u> (İki çenekliler)
Sınıf:	<u>Magnoliopsida</u> (Kapalı tohumlular)
Takım:	<u>Rosales</u>
Familya:	<u>Rosaceae</u> (Gülğiller)
Cins:	<u>Prunus</u>
Alt cins:	<u>Prunus</u>
Tür:	<u>Prunus armeniaca</u>

pH ayarlamaları için 1 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ve 1 N NaOH, modifikasyon işlemleri için HCl,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , NaOH,  $\text{Fe}^{+2}$  ve  $\text{H}_2\text{O}_2$ , lignin tayini için alkol benzen, nitrik asit ve etanol kullanıldı.

Kesikli adsorpsiyon deneyleri için bir adet ısıtmalı çalkalayıcı (ZHWHY-200B, ZHICHENG Analytical Co. Ltd, Çin) kullanıldı. Cihazda 15 adet erlen haznesi bulunmakta olup karıştırma hızı, süresi ve sıcaklık parametreleri dijital olarak ayarlanabilmektedir. Süzülen çözeltilerdeki metallerin ölçümü için ICP cihazı (Dr Lange CADAS200) kullanılmıştır.

Kolon çalışmaları Armfield (İngiltere) marka kolon düzeneği kullanılarak yapılmıştır. Düzeneğin kolonu 1,5 cm iç çapa sahiptir. Kolonun ayrıca bir debimetresi ve bir adet de iletkenlik ölçeri bulunmaktadır. Numunelerinin katı faz infrared spektrumları Fourier Transform Infrared Spectrometer

(Hach Lange, Dr 2800 ve WTW CR 2200) kullanılarak yapılmıştır. Ham ve modifiye edilmiş malzemelerin gözenek yapılarının gözlenmesi ve karşılaştırılabilmesi için numuneler Değişken Basıncılı Taramalı Elektron Mikroskobu (ZEISS EVO LS 10 LaB6 (Lantanyum Hekza Borat, Filament)) görüntüleri alınmıştır. Numunelerin FTIR analizleri Ftir spectrometer (Nicolet 380 (Thermo Scientific)) kullanılarak yapılmıştır. Laboratuvara getirilen numunelerin daha küçük parçacıklar haline getirilebilmesi için Ziraat Fakültesi Bitkisel Analizler Laboratuvarına götürüldü. pH ölçümleri için bir adet dijital iyon analizi yapan pH metre kullanıldı (Multi 340i, WTW, Weilheim Germany).

### 2.1. Modifikasyon işlemleri (Modification processes)

Öğütülmüş olan kayısı çekirdeği kabuklarının aktif yüzeylerinin artırılması ve suya renk veren kısımlarının kayısı çekirdeği kabuklarından uzaklaştırılması için asitler, baz ve fenton reaktifi ile modifikasyon işlemleri yapılmıştır. Bunun için ilk olarak adsorban yüzeyine yapışmış yabancı partiküllerin ve suda çözünebilen bileşiklerinin uzaklaştırılması maksadı ile birkaç kez safsu ile yıkanarak etüvde 105 °C'de kurutulmuştur. Daha sonra 250 ml'lik erlenlerden 4 tane alınıp etüvde kuruyan kayısı çekirdeği kabukları eşit bir şekilde bu erlenler içerisine konuldu ve modifikasyon için HCl, H<sub>2</sub> SO<sub>4</sub>. NaOH çözeltileri ve saf su bu erlenler içerisine sırasıyla konulduktan sonra 20°C sıcaklık ve 150 rpm çalkalama hızında ayarlanarak karıştırıcıya konulmuştur. 24 saat devam eden karıştırma işleminden sonra süzülen çözeltilerin pH'larının nötral seviyeye gelmesi için saf suyla yıkanmıştır. Modifikasyon işleminden geçmiş kayısı çekirdeği kabukları ile yapılan çalışmalarda maksimum adsorpsiyon kapasitesinin elde edildiği malzemeler bir sonraki çalışmalarda kullanılmak üzere seçilmiştir. İlk olarak 0,5, 1,5, 2, 2,5 N asit (HCl ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ) ve baz (NaOH) çözeltileri hazırlanmıştır. Daha sonra yukarıda bahsedilen metotlara göre modifikasyon yapılmıştır (Şekil 1.). En iyi adsorpsiyon kapasitesinin elde edildiği konsantrasyon (asitler için 1,0 N ve bazlar için 0,25 N) daha sonraki modifikasyonlar için kullanılmıştır (Şekil 1.).

Fenton reaktifi olarak bilinen Fe<sup>+2</sup> ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in belirli oranlarda karışımıyla yapıldı. Modifikasyon işleminde en uygun reaksiyon ortamının sağlanabilmesi için pH değeri 2-5 arasında, Fe<sup>+2</sup> /H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oranı 0,001-1,0 arasında ve temas süresi 5-120 dakika arasında değiştirilerek bir test çalışması yapılmıştır. Optimum şartlar belirlendikten sonra pH, Fe<sup>+2</sup> /H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oranı ve temas süresi için sadece tek değer kullanıldı. Daha sonra belirlenen optimum şartlarda 100 ml Fenton reaktifi içeren 250 ml'lik erlene 1,5 g kurutulmuş

kayısı çekirdeği kabukları konularak 200 rpm de 2 saat boyunca karıştırılarak modifikasyon yapıldı. Modifiye edilmiş adsorban material yukarıda tarif edilen işlemler gereğince kurutulup kullanılıncaya kadar saklanmıştır.



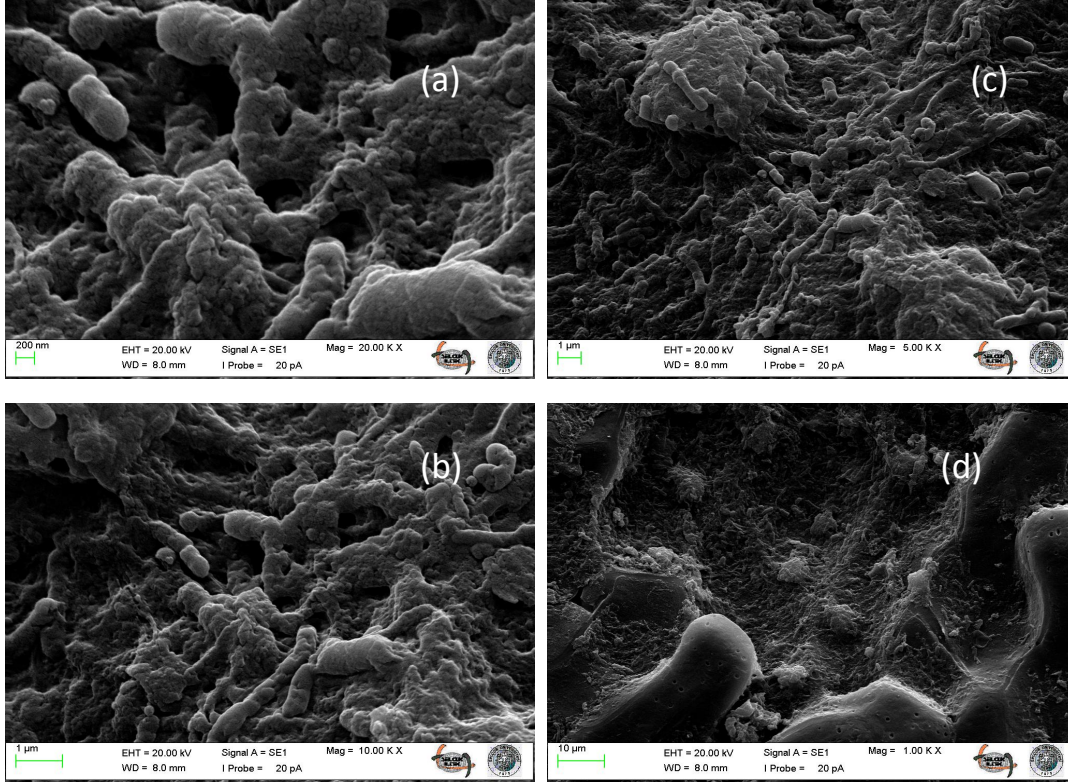
Şekil 1: Kayısı çekirdeği kabuklarının modifikasyon işlemleri. (Modification processes of *P. armeniaca L*)

### 3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA (RESULTS AND DISCUSSION)

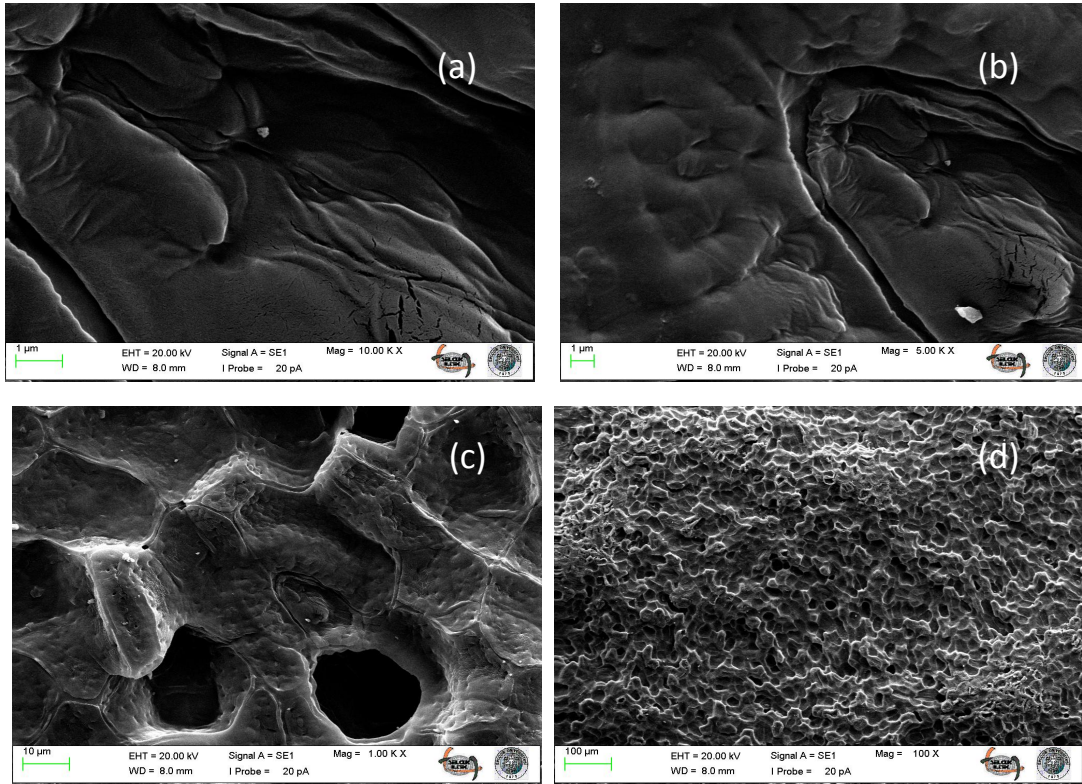
Kayısı çekirdeği kabuklarının ham ve modifikasyon işlemlerinden sonra çekilen SEM fotoğrafları Şekil 2 - 4'de verilmiştir. Şekilde kayısı çekirdeği kabuğunun gözenekli yapıya sahip olduğu görülmektedir ve yine kayısı çekirdeği kabuğunun gözenekliliğinin kimyasal modifikasyon ile daha fazla arttığı anlaşılmaktadır.

Değişik modifikasyonlardan sonra kayısı çekirdeği kabuğunun FTIR spektrumları Şekil 5. ve Şekil 6.'de verilmiştir. Aşağıda verilen FTIR spektrumlarına bakıldığında kimyasal işlemler sonucu kayısı çekirdeği kabuğunun farklı bir yapıya dönüşmediği, bunun yerine gözenekliliğinin, aktif yüzeylerinin ve fonksiyonel grupların değiştiği anlaşılmaktadır [7]. Elde edilen literatür bilgilerine dayanılarak kayısı çekirdeği kabuğu için 3342 cm<sup>-1</sup>, 3352 cm<sup>-1</sup>, 3338 cm<sup>-1</sup> deki dalga boyuna sahip analiz edilmiş olan spektrumlar hidrojen bağlı alkolik, fenolik ve asidik OH varlığını, 2925 cm<sup>-1</sup> ve 2927 cm<sup>-1</sup> dalga boyundaki pikler ise aldehit gruplarının varlığını gösterirler. 1603 cm<sup>-1</sup>, 1601 cm<sup>-1</sup> ve 1605 cm<sup>-1</sup> gibi daha düşük dalga boylarında görülen pikler -CH<sub>2</sub> bağlarını temsil ederken 1036 cm<sup>-1</sup> dalga boyundaki pikler C-C ve C-O'nun genişletilmiş şekilleriyle açıklanır. Ayrıca 1423 cm<sup>-1</sup> dalga boyunda aromatik hidrokarbon pikleri görülürken, 1244 cm<sup>-1</sup> dalga boyunda ise C-O bağları oluşmaktadır [8].

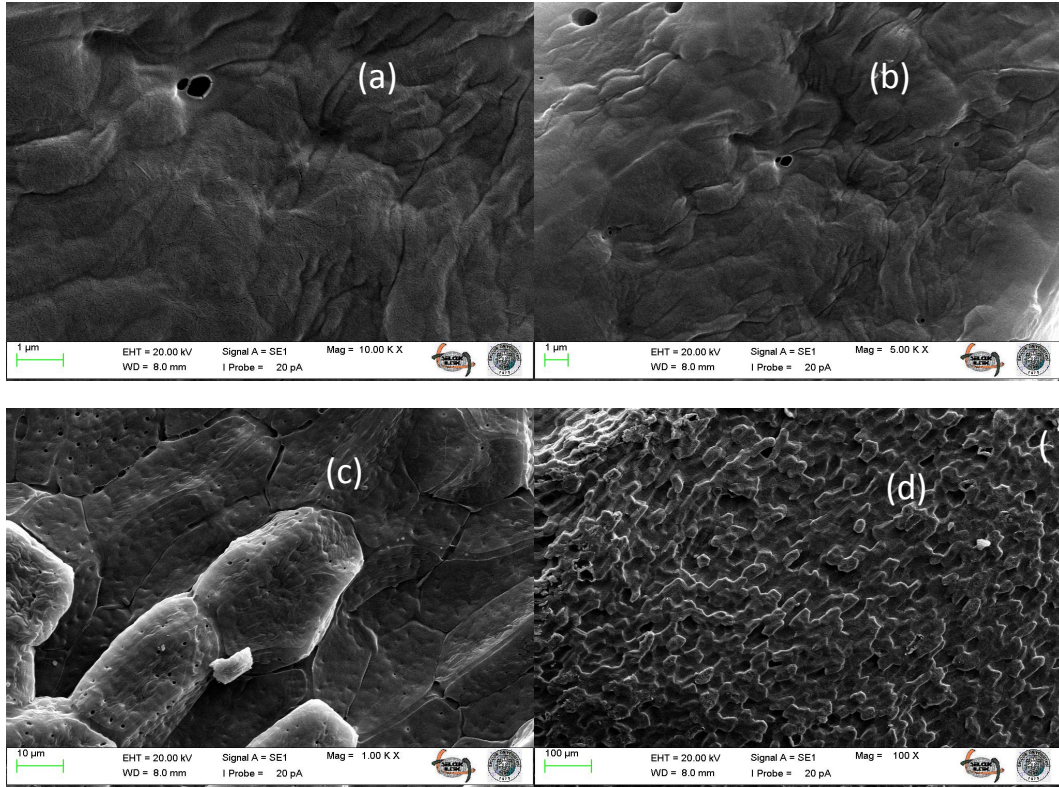




**Şekil 2:** Ağır metal adsorpsiyonu için kullanılan kayısı çekirdeği kabuğunun saf su modifikasyonu ile değişen SEM fotoğrafları; (a) 20 kX, (b) 10 kX, (c) 5 kX ve (d) 1 kX büyütme. (Changing SEM Photos with pure water modification of *P. armeniaca L.* for using heavy metal adsorption; (a) 20 kX, (b) 10 kX, (c) 5 kX ve (d) 1 kX enlargement)



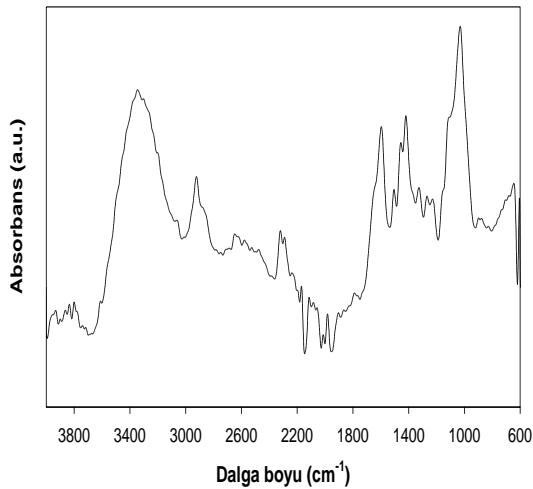
**Şekil 3:** Ağır metal adsorpsiyonu için kullanılan kayısı çekirdeği kabuğunun NaOH modifikasyonu ile değişen SEM fotoğrafları; (a) 10 kX, (b) 5 kX, (c) 1 kX ve (d) 100 X büyütme. (Changing SEM Photos with NaOH modification of *P. armeniaca L.* for using heavy metal adsorption; (a) 10 kX, (b) 5 kX, (c) 1 kX ve (d) 100 kX enlargement)



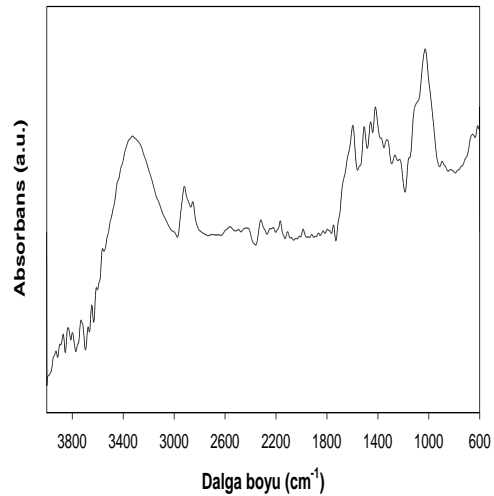
**Şekil 4:** Ağır metal adsorpsiyonu için kullanılan kayısı çekirdeği kabuğunun NaOH-Ni modifikasyonu ile değişen SEM fotoğrafları; (a) 10 kX, (b) 5 kX, (c) 1 kX ve (d) 100 X büyütme. (Changing SEM Photos with NaOH -Ni modification of *P. armeniaca L* for using heavy metal adsorption; (a) 10 kX, (b) 5 kX, (c) 1 kX ve (d) 100 kX enlargement)

Ağır metal iyonlarının HCl ile modifiye bitki materyalleri tarafından adsorpsiyon kinetiklerini belirlemek amacı ile değişik temas sürelerinde çalışıldı. Daha sonra elde edilen veriler yalancı (pseudo) birinci tip ve ikinci (pseudo) tip kinetiklere uygulanmıştır. HCl ile modifiye kayısı çekirdeği kabuğu (HMKÇ) ile Cr adsorpsiyonu için yalancı birinci tip kinetikten hesaplanan adsorpsiyon

kapasitesi ( $q_e$ ) ikinci tip kinetikten hesaplanan adsorpsiyon kapasitesinde ( $q_e$ ) olduğu gibi deneysel verilere oldukça yakındır. Yani HMKÇ ile adsorpsiyonda Cr(VI) için hem yalancı birinci derece kinetik hem de yalancı ikinci derece kinetik uygun olmaktadır. [9].



**Şekil 5:** NaOH ve Ni ile modifiye kayısı çekirdeği kabuğunun FTIR spektrumu. (FTIR spectrum of *P. armeniaca L* modified with NaOH and Ni)



**Şekil 6:** NaOH ile modifiye kayısı çekirdeği kabuğunun FTIR spektrumu. (FTIR spectrum of *P. armeniaca L* modified with NaOH)

**Tablo 2:** HCl ile modifiye kayısı çekirdeği kabuğu kullanılarak kesikli sistemde Cr(VI) adsorpsiyonunda 293 K’de elde edilen kinetik sonuçları (\*:deneysel sonuçlar; \*\*: hesaplama sonuçları). ( Kinetic results obtained using with HCl modified *P. armeniaca L* in batch system and Cr(6) adsorption at 293 K) (\*:experimental results; \*\*: calculations results)

Adsorban türü	Ağır metal iyonu	$q_e^*$ (mg/g)	Yalancı-birinci tip kinetik				Yalancı-ikinci tip kinetik				Film Difüzyon		Gözenek Difüzyon			
			$q_e^{**}$ (mg/g)	$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	$\Delta q_e$ (%)	$R^2$	$q_e^{**}$ (mg/g)	$k_2$ (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	$\Delta q_e$ (%)	$R^2$	$K_f$ (m min <sup>-1</sup> )	$D_f$ (*10 <sup>-9</sup> cm <sup>2</sup> /s)	$R^2$	$K_d$ (m min <sup>-1/2</sup> )	$D_p$ (*10 <sup>-8</sup> cm <sup>2</sup> /s)	$R^2$
HCl ile modifiye kayısı çekirdeği kabuğu	Cr(VI)	1,839	1,798	0,0092	2,2	0,994	1,734	0,319	5,71	0,998	0,01	1,175	0,994	0,026	8,33	0,995

**Tablo 3:** HCl ile modifiye kayısı çekirdeği kabuğu kullanılarak kesikli sistemde Cr(VI) adsorpsiyonu için 293 K’de elde edilen Langmuir, Freundlich ve D-R izoterm parametreleri. (Langmuir, Freundlich ve D-R isotherm parameters obtained using with HCl modified *P. armeniaca L* in batch system and Cr(6) adsorption at 293 K)

HMKÇ	Adsorban	Ağır Metal	T(K)	Langmuir İzotermi			Freundlich İzotermi			D-R İzotermi		
				$b$ (mg/g)	$K$ (L/mg)	$R^2$	$K_f$	$1/n$	$R^2$	$X_m$ (mg/g)	$K$ (mol <sup>2</sup> /K <sup>2</sup> )	$E$ (kJ/mol)
	Cr(VI)	293	0,898	3,448	0,9909	1,188	-0,718	0,9468	0,894	-1E-13	223607	0,9506

**Tablo 4:** HCl ile modifiye edilmiş kayısı çekirdeği kabuğu ağır metal giderimi için hesaplanan termodinamik parametreler ( Thermodynamics parameters obtained for heavy metal adsorption using with HCl modified *P. armeniaca L*)

Adsorban çeşidi	Ağır metaller	T (K)	$\ln b$	$\Delta G$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S$ (kJ mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
HCl ile modifiye kayısı çekirdeği kabuğu	Cr(VI)	293	0,898	-2,188	-0,143	0,007
		303	0,896	-2,257		
		313	0,894	-2,326		

Tablo 3’de verilen korelasyon katsayıları ( $R^2$ ) göstermektedir ki bütün metaller için adsorpsiyon verileri en iyi Langmuir izotermine uymaktadırlar. Ancak Langmuir izotermi partikül yüzeyinin homojen olduğunu ve adsorpsiyon potansiyelinin sabit olduğunu kabul eder. Buna karşılık Freundlich ve D-R izotermi partikül yüzeyinin heterojen olduğu varsayımına dayanır. Endüstriyel uygulamalarda atık su ve adsorbanın çok iyi bir şekilde karıştırılması mümkün olmayacağından partikül yüzeyini heterojen varsayarak yapılan hesaplamalar daha uygun olacaktır. Ayrıca D-R izotermi ile adsorpsiyonun

fiziksel veya kimyasal karakteristiği hakkında bilgi veren adsorpsiyon enerjisini ( $E$ ; kJ mol<sup>-1</sup>) hesaplamak mümkündür.  $E < 8$  kJ mol<sup>-1</sup> için fiziksel adsorpsiyon baskındır. Eğer  $E$ , 8 ve 16 kJ/mol arasında ise iyon değişimi gerçekleşmektedir ve  $E > 16$  kJ mol<sup>-1</sup> ise partikül difüzyonu daha baskındır. D-R izotermi deneysel verilere Langmuir izotermi kadar olmasa da iyi uyum göstermesi (bütün  $R^2$  değerleri  $> 0.49$ ) bu izotermi endüstriyel uygulamalarda da kullanılmasının mümkün olabileceğini göstermektedir.



**Tablo 5:** NaOH ile modifiye kayısı çekirdeği kabuğu kullanılarak kesikli sistemde farklı sıcaklıklarda Ni(II) iyonlarının adsorpsiyonu için elde edilen Termodinamik sabitler. (Thermodynamics fixed obtained for Ni(2) ions adsorption at different temperatures using with NaOH modified *P. armeniaca* L in batch system)

Adsorban çeşidi	Ağır metaller	T (K)	lnb	$\Delta G$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S$ (kJ mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
NaOH ile modifiye kayısı çekirdeği kabuğu	Ni(II)	293	3,343	-8,144	-0,143	0,0273
		303	3,341	-8,416		
		313	3,339	-8,689		

Sıcaklık artışı ile metal iyonlarının ve adsorban partiküllerinin kinetik enerjilerinin artacağı böylece adsorban ve metal iyonları arasındaki çarpışma sıklığının artacağı ve metal iyonlarının adsorban yüzeyine tutunmalarının da artacağı söylenebilir. Ayrıca HCl ile modifiye edilmiş kayısı çekirdeği kabuğunun ağır metal giderimi için hesaplanan termodinamik parametreler Tablo 4'de, NaOH ile modifiye kayısı çekirdeği kabuğu kullanılarak kesikli sistemde farklı sıcaklıklarda Ni(II) iyonlarının adsorpsiyonu için elde edilen termodinamik sabitler Tablo 5'de verilmiştir.

#### 4. SONUÇ (CONCLUSION)

Yapılan bu çalışmadan çıkarılabilecek bazı sonuçlar aşağıda maddeler halinde verilmiştir.

- Kayısı çekirdeği kabuğu ve yapısal olarak lignin, selüloz ve hem selülozdan oluşmaktadır. Yapılan modifikasyonlarda lignin yüzdeleri 23,6'dan 37,2'ye yükselirken, selüloz yüzdeleri 33,7'den 25,0'a, hemiselüloz yüzdeleri ise 39,7'den 33,0'a düşmüştür. Ayrıca suda çözünerek KOI'yi artıran fenolik bileşikler de azalmıştır. Bu değişimler yapılan FTIR analizlerinde de gözlenmiştir.

- Kayısı çekirdeği kabuğunun SEM görüntüleri gözenekli bir yapıda olduklarını göstermektedir. Gözenekliliğin modifikasyonla arttığı görülmüştür. Buna göre adsorpsiyon işlemlerinde en verimli adsorban gözenekliliği en fazla olan modifiye edilmiş kayısı çekirdekleri olmuştur.

- Bu çalışmada kullanılan doğal maddeler için adsorpsiyonu arttıran etkenlerin polifenolik lignin bileşenleri ve gözeneklilik olduğu düşünülmektedir.

- Adsorpsiyonun dengeye ulaşma süresi uzadıkça sistemin birinci tip kinetik verilere daha çok uyduğu ve adsorpsiyonda difüzyonun daha etkin bir basamak olduğu görülmüştür. Dengeye ulaşma süresi kısaldıkça ise ikinci tip kinetik baskın olmuştur.

- İzoterm çalışmalarında sistem genel olarak Langmuir izotermine daha çok uymuştur. Bununla birlikte Freundlich ve D-R izotermelerinden de yüksek R<sup>2</sup> değerleri elde edilmiştir. D-R izotermelerinden elde edilen adsorpsiyon enerjilerine bakıldığında sistemde fiziksel adsorpsiyonun daha baskın olduğu görülmüştür.

- Yaptığımız bu çalışmada adsorpsiyon işlemlerinin termodinamik olarak normal sıcaklıklarda

kendiliğinden gerçekleşebildiği ve genellikle sıcaklıkla adsorpsiyonun azaldığı görülmüştür.

- Kullanılan bütün adsorbanların doğal ve ekonomik olması önemli bir avantajdır. Modifikasyonlarla maliyetler bir miktar artmakla birlikte hala klasik adsorbanlarla rekabet edebilecek seviyede oldukları görülmüştür. Bu tez çalışmasında kimyasal olarak modifikasyonunu yaptığımız adsorbanların atık suların ağır metallerin gideriminde kullanılabileceği düşünülmektedir.

- Kimyasal olarak modifiye edilmiş adsorbanların atık suların boyaların ve organik kirleticilerin gideriminde de kullanılabileceği düşünülmektedir.

#### 5. TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENTS)

Yazarlar çalışmanın Selçuk Ün. BAP tarafından Doktora Projesi (09101027) destekleri dolayısıyla minnettarlık duymaktadır.

#### KAYNAKLAR (REFERENCES)

1. Argun M. E., Dursun S., Karatas M., Gürü M., 2008, Activation of pine cone using Fenton oxidation for Cd(II) and Pb(II) removal Original Research **Article Bioresource Technology**, Volume 99, Issue 18, December 2008, Pages 8691-8698
2. Karataş, M., Dursun, Ş., Özdemir, C., Argun, M.E. 2006 Heavy metal accumulation in irrigated soil with wastewater. **Journal of Selçuk University Agriculture Faculty** 20(38): 64-67.
3. Argun, M.E., Dursun, S., Gür, K., Özdemir, C., Karatas, M., Doğan, S. 2005 Nickel adsorption on the modified pine tree materials. **Environmental Technology** 26(5):479-488.
4. Argun, M.E., Dursun, S., Gür, K., Özdemir, C., Karatas, M., Doğan, S. 2005 Adsorption of copper on the modified wood (pine) materials. **Cellulose Chemistry and Technology** 39(5-6): 581-593.
5. Liu, C.W., Liang, C.P., Huang, F.M., Hsueh, Y.M. 2006 Assessing the human health risks from exposure of inorganic arsenic through oyster (*Crassostrea gigas*) consumption in Taiwan. **Science of the Total Environment** 361: 57- 66.
6. Cambra, K., Martinez, T., Urzelai, A., Alanzo, E. 1999 Risk analysis of a farm area near a lead-



- and cadmium-contaminated industrial site. **J. Soil Contam.** 8: 527–540.
7. Gürü, M., Venedik, D. ve Murathan, A., “Removal of trivalent chromium from water using low-cost natural diatomite”, **Journal of Hazardous Materials**, Cilt 160, 318-323, 2008
  8. Köysüren, H.N., Sucul Ortamdan Ağır Metal İyonlarının Modifiye Edilmiş Doğal Materyaller Kullanılarak Giderimi, **Doktora Tezi**, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2013.
  9. Köysüren, H.N., Sucul Ortamdan Ağır Metal İyonlarının Modifiye Edilmiş Doğal Materyaller Kullanılarak Giderimi, **Doktora Tezi**, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2013.

