

SUDAN KURŞUN VE NİKEL İYONLARININ *Verbascum cheiranthifolium* L. MATERYALİ İLE GİDERİMİ

Şükrü DURSUN^{1,2}, H. Nagehan (UÇAN) KÖYSÜREN^{2,3}

¹Department of Industrial Engineering, College of Eng., King Abdulaziz University, Jeddah 21589, Saudi Arabia

²Çevre Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Selçuk Üniversitesi, 42003 Konya, Türkiye

³Çevre Mühendisliği Bölümü, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Ahi Evran Üniversitesi, 40100 Kırşehir, Türkiye
sdursun@selcuk.edu.tr, hkoysuren@gmail.com

(Geliş/Received: 27.11.2013; Kabul/Accepted: 13.03.2014)

ÖZET

Bu çalışmada, suda çözünmüş Pb(II) ve Ni(II) iyonlarının modifikasyon yapılmış sığırkuyruğu (*Verbascum cheiranthifolium* BOISS. var. *cheiranthifolium*) bitki materyali tarafından giderilmesi araştırılmıştır. Bu ağır metal iyonlarının giderilmesinde modifikasyon işleminin adsorpsiyon kapasitesini artırıcı etkisi araştırılmıştır. Modifikasyondan önce ve sonra sığırkuyruğu bitki materyalinin yapısı FTIR ve SEM analizleri ile belirlenmiştir. Modifikasyon işlemi HCl asit çözeltisi ile yapılmıştır. Ayrıca, HCl ile modifiye edilen sığırkuyruğu bitki materyali ile ilgili kinetik, izoterm ve termodinamik çalışmaları yapılmıştır. Adsorpsiyon işlemlerinden sonra sığırkuyruğu bitki materyalinin tekrar kullanılabilirliğini araştırmak amacı ile rejenerasyon çalışmaları da yapılmıştır. Uygulanan modifikasyon işlemlerinin neden olduğu maliyetler hesaplanmış ve klasik yöntemlerle karşılaştırılmıştır. Ham sığırkuyruğu bitki materyali kullanımında suya verdikleri Kimyasal Oksijen İhtiyacı 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 sığırkuyruğu bitki materyali için %70 civarına çıktığı görülmüştür. Ağır metal adsorpsiyon kapasitesi maksimum 90 mg/g civarında bulunmuştur. Sonuç olarak, sığır kuyruğu bitki materyalinin adsorpsiyon kapasitelerinin klasik adsorbanlarla rekabet edebilecek ölçüde olduğu ve ağır metal ihtiva eden suların arıtımında ekonomik olarak kullanılabileceği ortaya çıkmıştır.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Nikel, Kurşun, Ağır metal, Sığır kuyruğu bitkisi, *Verbascum*, Modifikasyon, izoterm, Termodinamik

THE REMOVAL OF LEAD AND NICKEL IONS FROM THE WATER WITH *Verbascum cheiranthifolium* L. MATERIAL

ABSTRACT

In this research, removal Pb(II) and Ni(II) ions from aqueous solutions by modified mullein (*Verbascum cheiranthifolium* BOISS. var. *cheiranthifolium*) plant material was investigated. Effects of modification method on the adsorption capacity improvement for removal of these heavy metals ions have been investigated. Structures of modified mullein plant materials before and after modifications process were examined by the FTIR and SEM analyses. Modification processes were performed using HCl acid solutions. The investigations of kinetic, isotherm and thermodynamic parameters were also studied for HCl modified mullein plant material. The regeneration processes were studied for the determination of modified mullein plant material's reusability after the adsorption processes. Additional costs for applied modification processes were calculated and compared with the other classical methods. The chemical oxygen demand residues in treated water by modified mullein plant material comparing raw materials were 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 about 70% for modified mullein plant material. Heavy metal adsorption capacities were found maximum about 90 mg/g according to type of adsorbent and modification process. As a result, it was revealed that adsorption capacities and costs efficiency of adsorbent were compatible with conventional adsorbents.

Keywords: Adsorption, Nickel, Lead, Heavy metal, Mullein plant, *Verbascum*, Modification, Isotherm, Thermodynamic.

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Birçok farklı kaynaktan gelen ağır metal ihtiva eden atıklar çoğunlukla en son çamurlara adsorbe olup toprağa karışarak ve çok uzak mesafelere kadar taşınabilirler. Ağır metale zengin çamurlar toprakta olduğu gibi yüzey sularını da kirletirler. Ağır metaller toprakta bulunan organik maddelere daha güçlü birleşirler. Özellikle düşük pH'lı topraklarda canlı bitkiler tarafından ağır metal depolanması daha da artar. Bu bölgelerde bitki kökleri, yaprakları, gövdeleri ve hatta meyveleri ağır metal içerebilirler. Topraktaki yüksek çözünabilir metal içerikler bitkilerin fizyolojik ve enzimatik fonksiyonlarını etkiler ve biyolojik bileşiklerin yapısına dâhil olarak istenmeyen besin yapısının oluşumuna ve özellikle vitaminler gibi aktif yapıları maddelerin bozulmasına sebep olurlar [1,2]. Bu olay sonucu yaşamlarını sürdürebilmek için bitkilere bağımlı olan hayvanlar içinde önemli bir tehlike arz eder. Hayvanların tükettikleri yüksek miktarda bitki ile hayvan dokusunda ağır metal miktarı da artar. Bu sebeple sığırların özellikle böbreklerinde normalden daha yüksek miktarlarda ağır metal bulunabilir.

Kabul edilebilen normal değerden yüksek oranlarda ağır metal alan hayvanlarda yüksek kan basıncı, karaciğer tahribatı, sinirlilik ve beyin tahribatı gibi durumlarla karşılaşabilirler. Topraktaki organik maddelerin parçalanmasından sorumlu solucanlar ve önemli toprak mikroorganizmaları da ağır metal kirliliğine karşı oldukça hassastırlar. Bu canlılar çok küçük konsantrasyonlarda metal kirliliğinden etkilenecekleri için böylelikle toprak yapısı ve belki de bütün bir ekosistem zararlı etki görecektir. Su ekosisteminde ağır metal etkisi daha fazladır; su canlılarından midye, istiridye, karides, istakoz ve balıkların vücutlarında daha çok birikebilmektedirler [3]. Balıklar üzerindeki önemli toksik etki solungaçlarda çökme, 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.

Ağır metaller ekosistem boyunca taşınmaları esnasında insan vücuduna da tozların solunması, kontamine olmuş içme sularının ve su canlılarının besin olarak tüketilmesi, işçilerin doğrudan toprakla doğrudan teması, hayvansal gıdaların ve bitkisel gıdaların tüketilmesi gibi değişik yollarla girebilmektedirler [4]. Ancak insanlarda en önemli bulaşma şekli besin zinciri yoluyla olmaktadır. Ağır metallere zengin besinler insan vücudundaki ağır metal konsantrasyonunun artmasına sebep olabilir. Bu besinlerden bazıları 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 ulaşırlar. Böbreklerde biriken ağır metaller filtreleme 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.

Ağır metal kirliliğinin gelişen medeniyet seviyesiyle artması başta insanlar olmak üzere bütün canlılar için tehdit oluşturmaktadır. Bu yüzden başta içme suyu kaynakları olmak üzere, tarım toprakları, besin maddeleri ve hatta atık sularında bile ağır metal seviyelerinde sınırlandırıcı yönetmelikler getirilmiştir. Kirliliğin giderileceği alana göre yöntem belirlemek gerektiği gibi metal türü ve özelliğine göre de giderim metodu belirlenmesi gerekir. Bilinen metotlar içinden ucuz ve kullanışlı olanları tercih edilmektedir. Bunlar içinde çöktürme, iyon değişimi, adsorpsiyon, elektrodializ vb. gibi metotların kullanım kapasitesini artırmak için çalışmalar yapılmaktadır. Adsorbanların tutma kapasitelerini artırmak için bazı fiziksel veya fizikokimyasal işlemler gerekebilmektedir. Bu işlemler genellikle etüvde 105 °C de kurutulmuş malzemenin asitlerle veya başka bir kimyasal ile ön işleminden sonra çok yüksek sıcaklıklarda numunenin termal olarak gözenekliliğinin artırılmasıdır. 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 doğal adsorbanlar için birçok farklı metot bulunmaktadır [5].

Bu çalışmanın amacı ise, modifikasyon işlemiyle sığırkuyruğu bitki materyalin adsorban olarak kullanımında suya renk veren bileşenlerinin giderilmesini ve bu malzemelerin ağır metal adsorpsiyon kapasitesinin artırılmasını sağlamaktır. Ayrıca bu adsorban için adsorpsiyon işlemlerindeki kinetik ve termodinamik parametrelerin bulunması amaçlanmıştır.

2. MATERYAL VE METOD (MATERIAL AND METHOD)

2.1. Adsorban Materyal (Adsorbent Material)

Verbascum cheiranthifolium BOISS. var. *cheiranthifolium* (sığırkuyruğu) bitkisi ağır metal giderim çalışmaları için kullanılmıştır (Şekil 1). Bitki Sistematığı Tablo 1'de verilmiştir. Sığırkuyruğu bitkisi Selçuk Üniversitesi yerleşke alanından toplanarak laboratuara getirilerek birkaç gün kuruması için beklenildi. Daha sonara, laboratuvar ortamında

kuruyan bitkiler, küçük parçacıklar haline getirildi. Küçük parçalar halindeki kurutulmuş numuneler daha da boyutlandırmak amacıyla Selçuk Ün., Bitkisel Analizler Laboratuvarında öğütüldü ve 0,1 - 0,3 mm, 0,3 - 0,7 mm ve 0,7 - 1,0 mm'lik eleklerde yaklaşık 15 dakika elenerek boyutlara ayrıldı. Bunlar ortalama olarak sırası ile 0,2 mm, 0,5 mm ve 0,8 mm'lik boyutta adsorbanlar olarak kabul edildi. Eleme işleminden sonra ayrılan numuneler 105 °C'de 24 saat kurutuldu ve sabit tartıma gelinceye kadar desikatörde bekletildi. Daha sonra sığırkuyruğu numuneleri plastik poşetlerde ortam şartlarından etkilenmemesi için kullanılmaya kadar ağızları kapalı olarak muhafaza edildi.

Tablo 1. Sığır kuyruğu (*Verbascum cheiranthifolium* BOISS. var. *cheiranthifolium*) bitkisinin bilimsel sınıflandırması [8] (Scientific Classification of *Verbascum cheiranthifolium* BOISS. var. *Cheiranthifolium*)

Sistematik	Sınıf İsmi
Sınıf:	
Alem:	Plantae (Bitkiler)
Bölüm:	Magnoliophyta (Çift çenekliler)
Sınıf:	Magnoliopsida (Kapalı tohumlular)
Takım:	Scrophulariales
Familiya:	Scrophulariaceae
Cins:	<i>Verbascum</i>
Tür:	<i>Verbascum cheiranthifolium</i>



Şekil 1. Çalışmalarda kullanılan sığır kuyruğu (*V. cheiranthifolium*) bitkisi (*V. cheiranthifolium* used at the studies)

2.2. Kullanılan Kimyasallar ve Aletler (Used chemicals and equipments)

Adsorpsiyon çözeltilerinin pH ayarlamaları için 1 N H₂SO₄ ve 1 N NaOH, sığır kuyruğu bitki materyali modifikasyon işlemleri için HCl, H₂SO₄, NaOH

modifiye sığır kuyruğu bitki materyalinde lignin analizi için alkol benzen, nitrik asit ve etanol kullanılmıştır. Bütün kimyasal maddeler analitik saflıktadır. Adsorpsiyon deneyleri için bir adet ısıtmalı çalkalayıcı (ZHWHY-200B, ZHICHENG Analytical Co. Ltd, Çin) kullanıldı. Cihazda 15 adet erlen numune haznesi olup mevcut karıştırma hızı, süresi ve sıcaklık parametreleri 0.1 birim olarak ayarlanabilmektedir. Adsorpsiyon öncesi ve sonrası çözeltilerdeki ağır metal tayinleri için ICP cihazı (Vista AX CCD Simultaneous ICP-AES, Varian, Australia) ve UV-Vis spektrofotometre (Dr Lange CADAS200) kullanılarak yapıldı. Numunelerinin katı faz infrared spektrumları Fourier Transform Infrared Spectrometer (Hach Lange, Dr 2800 ve WTW CR 2200) cihazı kullanılarak yapıldı. 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)) cihazından görüntüleri alınmıştır. FTIR spektrometer (Nicolet 380 (Thermo Scientific)) cihazı kullanılarak numunelerin FTIR analizleri yapıldı. Laboratuara getirilen numunelerin daha uygun parçacıklar haline getirilebilmesi için S. Ün. Ziraat Fak. Bitki Analiz lab. parçalanarak sınıflandırıldı. Çözelti pH ölçümleri için dijital iyon analizi yapan pH metre (Multi 340i, WTW, Weilheim Germany) kullanıldı.

2.3. Modifikasyon İşlemleri (Modification Processes)

Öğütülmüş olan sığırkuyruğu (*V. cheiranthifolium*) bitki materyalinin aktif yüzeylerinin artırılması ve suya renk veren kısımlarının uzaklaştırılması için asidik ortamda modifikasyon işlemi yapıldı. Bunun için ilk olarak adsorban yüzeyine yapışmış harici yabancı maddelerin ve suda çözünebilen bileşiklerinin ev renk/bulanıklık oluşturan maddelerin uzaklaştırılması maksadı ile birkaç kez saf su ile yıkanarak etüvde 105 °C'de kurutuldu. Daha sonra 250 ml'lik erlenlerden 4 tane alınıp etüvde kuruyan sığırkuyruğu bitki materyali bu erlenler içerisine konularak, modifikasyon için saf su ve HCl çözeltisi bu erlenler içerisine sırasıyla konulduktan sonra 20 °C sıcaklık ve 150 rpm çalkalama hızında ayarlanarak karıştırıcıda modifikasyon işleminin gerçekleşmesi sağlandı. 24 saat devam eden modifikasyon işleminden sonra çözeltiler süzülüp, materyal pH'larının nötral seviyeye gelmesi için saf suyla yıkanmıştır. Modifikasyon işleminden geçmiş sığırkuyruğu bitki materyali ile yapılan çalışmalarda maksimum adsorpsiyon kapasitesinin elde edildiği şartlar (pH, temas süresi, sıcaklık, karıştırma hızı vs.) bir sonraki çalışmalarda kullanılmak üzere seçildiler [9,10].

İlk olarak 0,5, 1,0, 1,5, 2, 2,5 N asit (HCl) çözeltileri hazırlanmıştır. Daha sonra yukarıda bahsedilen metotlara göre modifikasyon yapıldı. En iyi adsorpsiyon kapasitesinin elde edildiği çözelti

konsantrasyonu (1,0 N HCl) daha sonraki deneylerde modifikasyonlar için kullanıldı. Modifikasyondan sonra en uygun adsorban dozu, çözelti sıcaklığı, karıştırma hızı, temas süresi ve ağır metal konsantrasyonu parametreleri belirlendi.

2.4. İzoterm Hesaplamaları (Isotherm Calculations)

Deneylerde farklı pH, adsorban dozu, çözelti sıcaklığı, karıştırma hızı, temas süresi ve ağır metal konsantrasyonları ile çalışılmıştır. Çözeltilerin metal konsantrasyonları temas periyodundan önce (Co) ve sonra (Ce) değerleri analiz edilmiştir. Giderim veriminin hesaplanmasında aşağıdaki eşitlik kullanılmıştır;

$$\text{Giderim verimi (\%)} = (Co - Ce) * 100 / Co \quad (1)$$

Elde edilen veriler lineerize edilmiş Langmuir [6], Freundlich [6] ve Dubinin-Radushkevich [7] izotermine uygulanmıştır. Lineerize Langmuir, Freundlich ve D-R izotermi eşitlik (2), (3) ve (4)'de verilmiştir.

$$(Ce/qe) = (bK) - 1 + (Ce/b) \quad (2)$$

$$\log qe = \log K_f + (1/n) \log Ce \quad (3)$$

Burada, qe simgesi sistem dengede ulaştığında birim adsorban ağırlığı başına tutulan metal miktarını (mg g⁻¹) ifade eder. qe = [(Co-Ce)×V]/M formülü ile tanımlanır; V (L) çözeltinin hacmini; M (g) ilave edilen adsorban miktarını; Ce ise (mg L⁻¹) denge şartlarında metal konsantrasyonunu; b (mg g⁻¹) ve K (L mg⁻¹) sırası ile adsorpsiyon kapasitesi ve enerjisi ile ilgili Langmuir sabitlerini, K_f ve 1/n Freundlich sabitlerini ifade etmektedirler.

$$\ln qe = \ln X'm - K' \varepsilon^2 \quad (4)$$

burada, ε (Polanyi potansiyeli) = RT ln (1+1/Ce), X'm adsorpsiyon kapasitesini (mg g⁻¹), K' adsorpsiyon enerjisi ile ilgili sabiti (mol² kJ⁻²), R ideal gaz sabitini (kJ K⁻¹ mol⁻¹) ve T sıcaklığı (K) ifade etmektedir. Ayrıca D-R izotermi ile adsorpsiyonun fiziksel veya kimyasal karakteristiği hakkında bilgi veren adsorpsiyon enerjisi (E; kJ mol⁻¹) hesaplanmıştır (Eşitlik 5) [6].

$$E = (-2K')^{-1/2} \quad (5)$$

2.5. Kinetik Hesaplamaları (Kinetic Calculations)

Sonuçların kinetik olarak değerlendirilmesinde yalancı birinci tip kinetik (Eşitlik 6), yalancı ikinci tip kinetik (Eşitlik 7), film difüzyonu (Eşitlik 8) ve partikül içi difüzyon (Eşitlik 9) gibi kinetik denklemleri kullanılmıştır [6].

$$dq/dt = k_1(qm - qt) \quad (6)$$

$$dq/dt = k_2(qe - qt)^2 \quad (7)$$

$$\ln(1 - F) = -k_f t \quad (8)$$

$$\ln[(Ct/Co) - (1/(1+msKL))] = \ln[msKL/(1+msKL)] - [(1+msKL)/msKL] \beta L S_s \quad (9)$$

2.6. Termodinamik Hesaplamalar (Thermodynamic Calculations)

Sistemin Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG), entalpi değişimi (ΔH) ve entropi değişimi (ΔS) Eşitlik 10 ve 11 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\Delta G = -RT \ln b \quad (10)$$

$$\ln b = (\Delta S/R) - (\Delta H/RT) \quad (11)$$

yukardaki eşitliklerde, R ideal gaz sabiti (kJ mol⁻¹K⁻¹) ve T mutlak sıcaklıktır (K). Entalpi değişimi (ΔH) ve entropi değişimi (ΔS) 1/T'ye karşılık çizilen ln b (Langmuir sabiti) grafiğinden Eşitlik 11'e göre hesaplanmıştır [6].

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA (RESULTS AND DISCUSSIONS)

Materyalin ortam şartları içerisinde en iyi verimi sağlayacak faktörleri belirlemek için bu şartların farklı kombinasyonlarında en iyi giderim verimi sağlayabilecek durumun belirlenmesi için her bir faktörün literatürden elde edilen bilgiler ve tahmin edilen değer civarında öncelikle 5 farklı durum seçilmiştir. Deney sonucu elde edilen en iyi verim civarında tekrar 4 farklı şartta deneyler tekrarlanmıştır. Birim adsorban başına en fazla metal kirliliğin giderilebileceği faktörler belirlenmiştir. Böylelikle en iyi giderim veriminin sağlandığı durum için kinetik hesaplamalarında kullanılacak veriler için deneyler yapılmıştır. Sırası ile iki metal ile; Ni için, metal konsantrasyon 1.2 mg L⁻¹, çözelti pH'sı 5.0, Sıcaklık T=20 °C, karıştırma hızı 200 devir dak⁻¹, temas süresi 30 dak olarak, ve Pb için metal konsantrasyon: 0.4 mg L⁻¹, çözelti pH 5.5, Sıcaklık T=20 °C, karıştırma hızı: 200 devir dak⁻¹, temas süresi: 30 dak olarak belirlenmiştir.

Modifikasyon yapılmış Sığırkuyruğu bitki materyalin adsorpsiyon yapılmadan önce yapılan kimyasal analizlerinde lignin, selüloz ve hemiselüloz yüzdeleri Tablo 2'de verilmiştir. Özellikle lignin kontentinin adsorpsiyonda etkili olduğu düşünülmektedir.

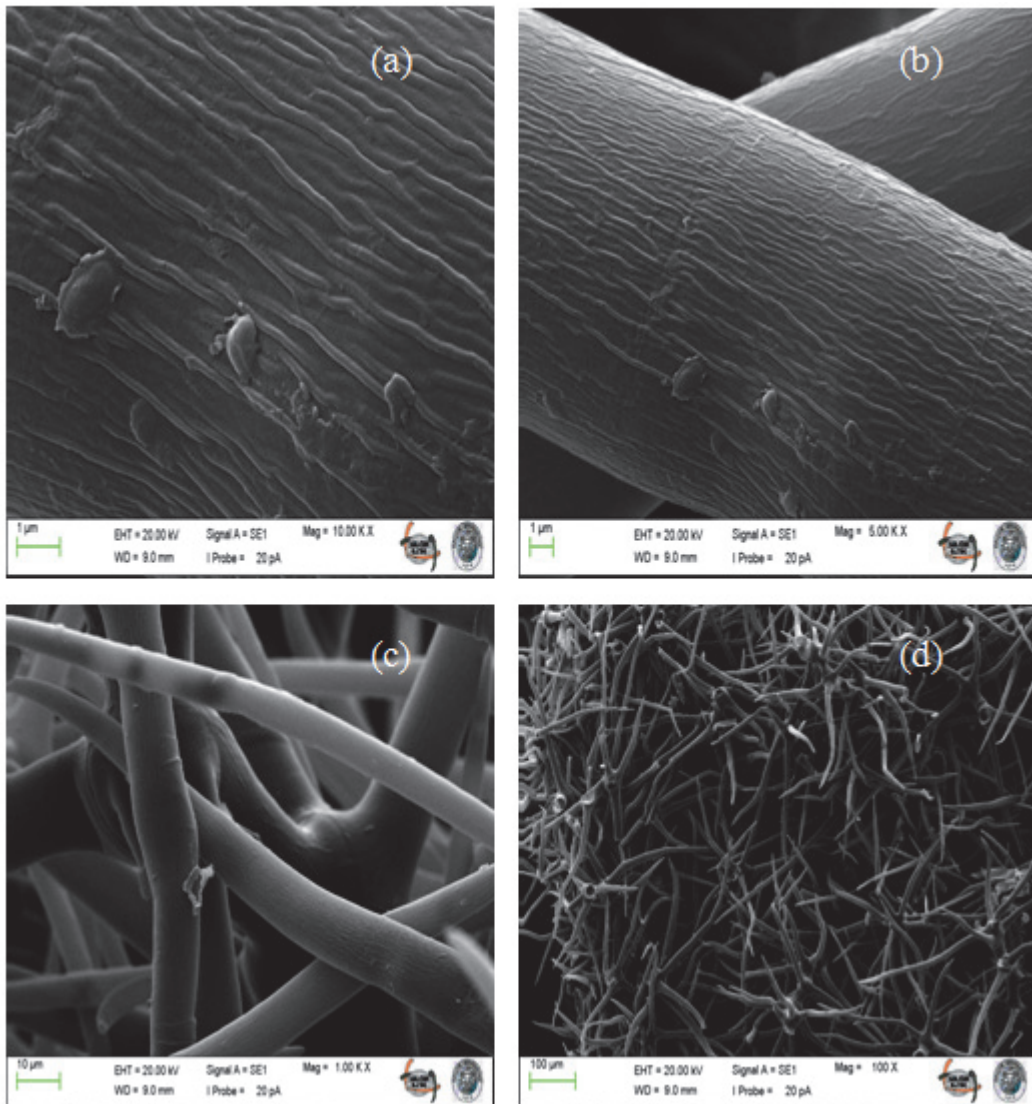
Tablo 2. Modifiye sığır kuyruğu (*V. cheiranthifolium*) bitki materyalinin kimyasal analiz sonuçları. (Chemical analysis results of *V. cheiranthifolium*)

Parametre	Hemiselüloz (%)	Selüloz (%)	Lignin (%)	Ekstraktlar (%)
Oran	25,0	33,0	37,2	4,8

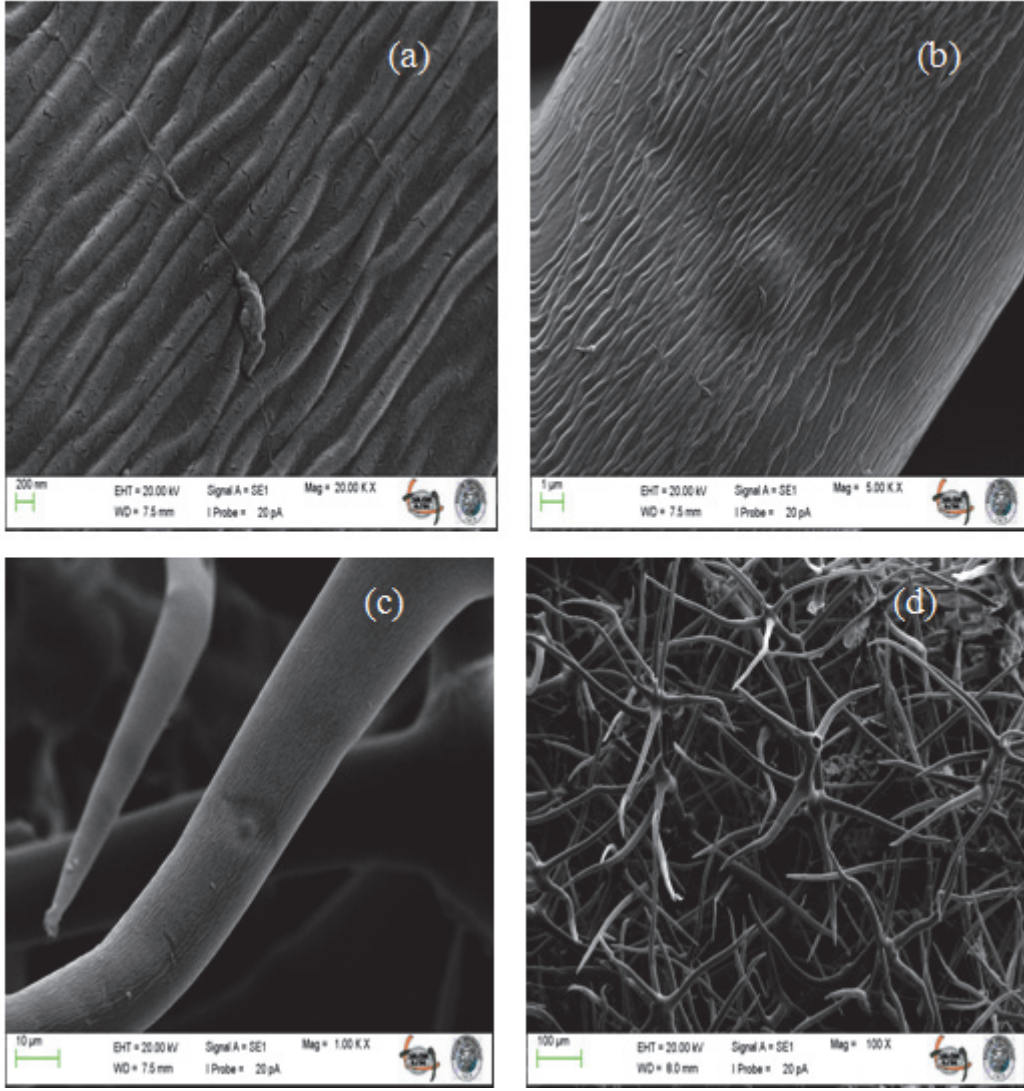
Sığırkuyruğu bitki materyalinin ham ve modifikasyon işlemlerinden sonra çekilen SEM fotoğrafları Şekil 2 ve 3'de görülmektedir. Burada Sığırkuyruğu bitki materyalinin geniş yüzey yapıya sahip olduğu anlaşılmaktadır ve yine ayrıca sığırkuyruğu bitki materyalinin yüzey yapısının ince tüy şeklinde yapılardan oluştuğu ve modifikasyon ile ince tüy şeklindeki yapıların daha da arttığı düşünülmektedir.

Modifikasyonlardan sonra sığırkuyruğu bitki materyalinin FTIR spektrumları Şekil 4, 5 ve 6'da verilmiştir. Aşağıda verilen FTIR spektrumlarına bakıldığında kimyasal işlemler sonucu sığırkuyruğu bitki materyalinin çok farklı bir yapıya dönüşmediği anlaşılmaktadır. Elde edilen literatür bilgilerine bağlı olarak sığırkuyruğu bitki materyalinin FTIR

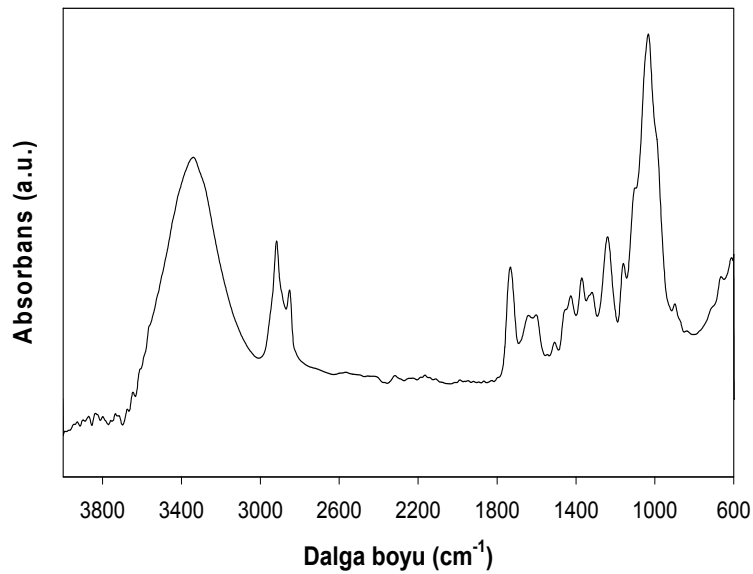
spektrumları görülmektedir. Alifatik yapıların 2930-2850 cm^{-1} dalga boyları civarındaki FTIR pikler verdiği, aromatik hidrokarbon pikleri ise 3050 cm^{-1} , 1600 cm^{-1} ve 1460 cm^{-1} civarında ortaya çıktığı görülmektedir. 1700 cm^{-1} dalga boyundaki bağ başlangıç katranda var olan lineer alifatik aldehitler, ketonlar ve karboksillerdeki C-O'nun uzatılmasıyla ilişkilidir. 1100 cm^{-1} ve 1300 cm^{-1} arasındaki bağlar C-O bağlarını, 3400-3500 cm^{-1} arasındaki zayıf bağlar ise -NH ve -OH gruplarını göstermektedir. 3450 cm^{-1} dalga boyundaki pikler alkol ve fenol pikleri olarak tespit edilmiştir. Aromatik pikler modifikasyon sıcaklığını arttırdığı gibi yoğunluğunu da arttırmaktadır [10].



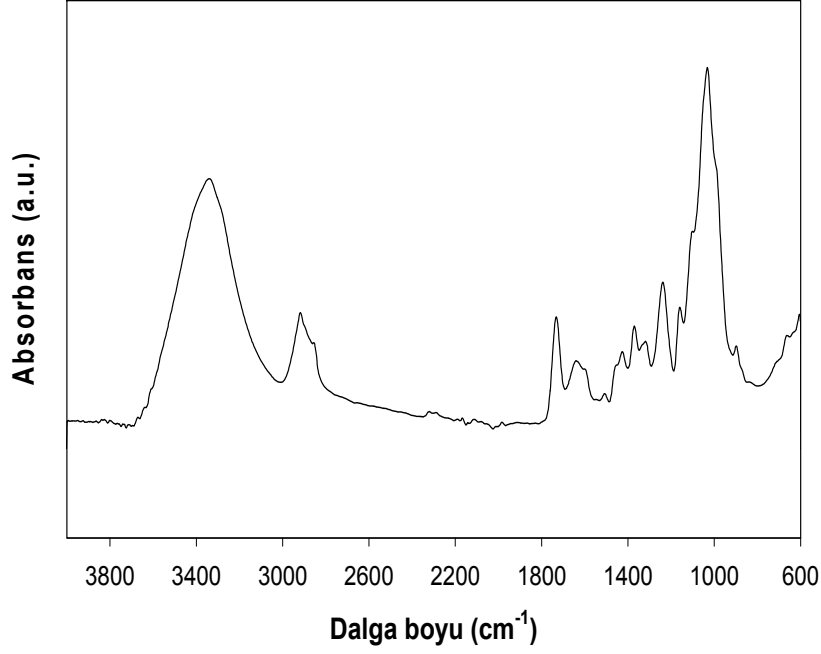
Şekil 2. Ağır metal adsorpsiyonu için sığırkuyruğu (*V. cheiranthifolium*) bitki materyalinin saf su ile muamelesinden sonra SEM fotoğrafları; (a) 10 kX, (b) 5 kX, (c) 1 kX ve (d) 100 X (SEM photos of *V. cheiranthifolium* for heavy metal adsorption after treated with pure water; (a) 10 kX, (b) 5 kX, (c) 1 kX ve (d) 100 X)



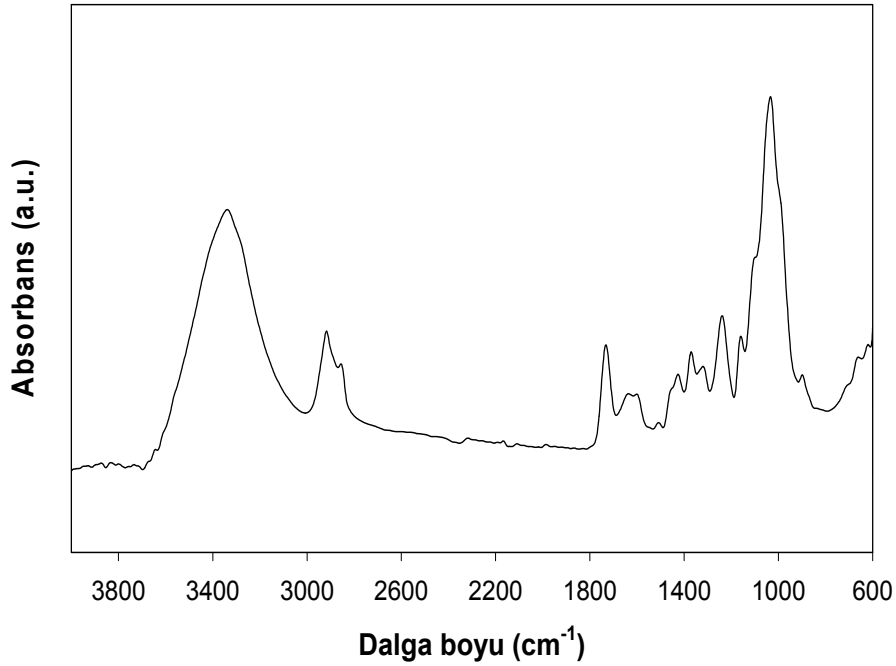
Şekil 3. Ağır metal adsorpsiyonu için sıgırkuyruğu (*V. cheiranthifolium*) bitki materyalinin modifikasyon sonrası Pb adsorpsiyonu ile SEM fotoğrafları; (a) 20 kX, (b) 5 kX, (c) 1 kX ve (d) 100 X (SEM photos of Pb adsorbed *V. cheiranthifolium* for heavy metal adsorption after modification; (a) 20 kX, (b) 5 kX, (c) 1 kX ve (d) 100 X)



Şekil 4. Ham sıgırkuyruğu (*V. cheiranthifolium*) bitki materyalinin FTIR spektrumu. (FTIR spectra of raw *V. cheiranthifolium*)



Şekil 5. Modifikasyon sonrası Pb adsoblanan sığır kuyruğu (*V. cheiranthifolium*) bitki materyalinin FTIR spektrumu (FTIR spectra of Pb adsorbed *V. Cheiranthifolium* after modification)



Şekil 6. Modifikasyon sonrası Ni adsoblanan sığır kuyruğu (*V. cheiranthifolium*) bitki materyalinin FTIR spektrumu. (FTIR spectra of Ni adsorbed *V. Cheiranthifolium* after modification)

Ağır metal iyonlarının HCl ile modifiye edilmiş bitki materyalleri tarafından adsorpsiyon kinetiklerini belirlemek amacı ile değişik temas sürelerinde çalışıldıktan sonra elde edilen veriler yalancı (pseudo) birinci tip ve ikinci (pseudo) tip kinetiklere uygulandılar. HCl ile modifiye edilen sığır kuyruğu materyali ile Ni ve Pb adsorpsiyonu için yalancı birinci tip kinetikten hesaplanan adsorpsiyon

kapasitesi (q_e) ikinci tip kinetikten hesaplanan adsorpsiyon kapasitesinde (q_e) olduğu gibi deneysel verilere oldukça yakın olarak çıkmıştır. Yani modifiye sığır kuyruğu ile adsorpsiyonda Pb ve Ni için hem yalancı birinci derece kinetik hem de yalancı ikinci derece kinetik uygun olduğu görülmektedir (Tablo 3).

Tablo 3. HCl ile modifiye sığır kuyruğu bitki materyali kullanılarak kesikli sistemde Ni(II), Pb(II) adsorpsiyonunda 293 K’de elde edilen kinetik sonuçları (*:deneysel sonuçlar; **: hesaplama sonuçları). (Kinetic results of Ni(II), Pb(II) adsorption on HCl modified *V. Cheiranthifolium* at 293 K with the batch process (*:experimental results; **: theoretical results))

Adsorban türü		Modifiye sığır kuyruğu bitki materyali	
Ağır metal iyonu		Ni(II)	Pb(II)
q_e^* (mg/g)		2,52	4,18
Yalancibirinci tip Kinetik	q_e^{**} (mg/g)	2,518	4,173
	k_1 (min ⁻¹)	0,029	0,0253
	Δq_e (%)	0,04	0,17
	R^2	0,989	0,986
Yalancıkinci tip Kinetik	q_e^{**} (mg/g)	2,503	4,247
	k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	0,0781	0,0177
	Δq_e (%)	0,67	1,6
	R^2	0,998	0,993
Film Difüzyon	K_f (m min ^{1/2})	0,03	0,026
	D_f (*10 ⁻⁹ cm ^{2/s})	9,66	3,2
	R^2	0,989	0,986
Gözenek Difüzyon	K_d (m min ^{-1/2})	0,11	0,249
	D_p (*10 ⁻⁸) cm ^{2/s})	5	1
	R^2	0,790	0,813

Korelasyon katsayıları (R^2) (Tablo 4) göstermektedir ki Ni ve Pb için adsorpsiyon verileri daha çok Langmuir izoterminde uymaktadırlar. Ancak Langmuir izotermi partikül yüzeyinin homojen olduğunu ve adsorpsiyon potansiyelinin sabit olduğunu da 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 hesaplamalarda daha uygun olacaktır. Ayrıca D-R izotermi ile adsorpsiyonun fiziksel veya kimyasal karakteristiği hakkında bilgi veren adsorpsiyon enerjisini (E ; kJ mol⁻¹) hesaplamak mümkündür. $E < 8$ kJ mol⁻¹ için fiziksel adsorpsiyon baskındır.

Eğer E , 8 ve 16 kJ mol⁻¹ arasında ise iyon değişimi gerçekleşmektedir ve $E > 16$ kJ mol⁻¹ ise partikül difüzyonu daha baskındır.

D-R izotermine deneysel verilere Langmuir izotermi kadar olmasa da iyi uyum göstermesi (bütün R^2 değerleri > 0.49) bu izotermine endüstriyel uygulamalarda da kullanılmasının mümkün olabileceğini göstermektedir. 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. Agarwal ve ark. [11] farklı metal bileşiklerinin sucul ortamdan giderilmesi çalışmalarında uçucu kül ve Chitozan kullanmış,

adsorpsiyon kinetiklerinin sonuçlarında benzeşim görülmektedir.

Tablo 4. HCl ile modifiye sığır kuyruğu (*V. cheiranthifolium*) bitki materyali kullanılarak kesikli sistemde Ni(II) ve Pb(II) adsorpsiyonu için 293 K’de elde edilen Langmuir, Freundlich ve D-R izoterm parametreleri. (Langmuir, Freundlich and D-R isotherm parameters of Ni(II), Pb(II) adsorption on HCl modified *V. Cheiranthifolium* at 293 K with the batch process)

Adsorban		Modifiye sığır kuyruğu bitki materyali	
Ağır Metal		Ni(II)	Pb(II)
T(K)		293	293
Langmuir İzotermi	b (mg/g)	0,548	0,167
	K (L/mg)	-0,833	-0,437
	R^2	0,8998	0,7021
Freundlich İzotermi	K_f	3,221	10,86
	$1/n$	-1,111	-1,8841
	R^2	0,8917	0,6973
D-R İzotermi	X_m (mg/g)	0,709	0,479
	K (mol ² /K ²)	-7E ⁻¹³	-2E ⁻¹²
	E (kJ/mol)	845154	500000
	R^2	0,8108	0,4932

4. SONUÇ (CONCLUSION)

Çalışmalarımızda kullanılan sığırkuyruğu (*V. cheiranthifolium*) bitkisi materyali büyük miktarlarda doğal ve özellikle verimsiz alanlarda yetişen İç Anadolu bölgesinin doğal bitki türüdür. Adsorpsiyon malzemelerinin pahalı olmamasına karşılık, çalışmada kullanılan bitki materyalinin kolay bulunabilir olması ayrıca bitkinin hayvanlar tarafından besin olarak tüketilmemesi ve hayvan yemi özelliğinde olmaması bu malzemenin adsorpsiyon çalışmasında kullanımında önemli özellikler olarak ortaya çıkmaktadır. Ayrıca sığırkuyruğu bitkisi yenilenebilir kaynaklardır ve kullanıldıktan sonra rejenerasyona ihtiyaç duyulmayacaktır. Bununla birlikte bünyelerinde barındırdıkları suda çözünebilir bazı organikler nedeniyle (tanen gibi fenolik maddeler) alıcı ortamın kimyasal oksijen ihtiyacını (KOİ) az bir miktarda olsa artırmaktadır [1].

Sığırkuyruğu bitkisi materyali yapısal olarak lignin, selüloz hem selüloz ve tanenden oluşmaktadır. Atası [12] yaptığı çalışmada tanen miktarı %15’ler civarında iken mevcut çalışmada modifiye malzemelerde toplam Selülozlar ve lignin dışındaki materyal %5 civarında kalmıştır. Yapılan modifikasyonlarda ham malzemeye kıyasla lignin yüzdeleri artarken, selüloz ve hemiselüloz yüzdeleri de bir miktar (toplam da %2.4 oranında) azalmıştır. Ayrıca suda çözünerek KOİ’yi artıran fenolik bileşikler de azalmıştır. Ham malzemenin suyla temasında suya verdiği rengin azalması spektrofotometrik testlerdeki analizleri

kolaylaştırmıştır. Bu değişimler yapılan FTIR analizlerinde de gözlenmiştir.

Kullanılan adsorban materyalin SEM görüntüleri gözenekli ve geniş yüzey yapısında olduklarını göstermektedir. Gözenekliliğin modifikasyonla arttığı görülmüştür. Buna göre adsorpsiyon işlemlerinde verimliliğin gözenekliliğin fazla olduğu modifiye sığırcıyruğu bitkisi materyali ile sağlandığı gözlenmiştir.

Bu çalışmada kullanılan doğal materyal 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.

Adsorpsiyon izoterm çalışmalarında sistem genel olarak, Langmuir izotermine daha çok uyduğu görülmektedir. Bunun yanında Freundlich ve D-R izotermelerinden de yüksek R^2 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 görülmekte, böylelikle proses sırasında ısıtmaya ihtiyaç duyulmayacaktır. Mevcut adsorbanların doğal olarak bulunması ve ekonomik olması önemli bir avantaj oluşturmaktadır. Modifikasyonlarla maliyetlerde önemli bir artış olmamak ve klasik adsorbanlarla rekabet edebilecek özellikte oldukları görülmektedir.

Bu çalışmada kimyasal olarak modifikasyon yapılan adsorbanın atık sulardan ağır metallerin giderilmesinde kullanılabileceği düşünülmektedir. Kimyasal modifikasyon yapılmış adsorbanın atık sulardan boyar madde ve organik kirleticilerin giderilmesinde de kullanılabileceği düşünülmekte ve pahalı ve güç olan boyar madde giderilmesi için çalışmalar yapılmalıdır.

5. KAYNAKLAR (REFERENCES)

1. Argun, M.E., Dursun, S., Karatas, M., and Gürü, M., "Activation of pine cone using Fenton

oxidation for Cd(II) and Pb(II) removal", **Bioresource Technology**, 99(18), 8691-8698, 2008.

2. Karataş, M., Dursun, Ş., Özdemir, C., and Argun, M.E., "Heavy metal accumulation in irrigated soil with wastewater", **J. Selçuk Un. Agriculture Faculty**, 20(38), 64-67, 2006.
3. Liu, C.W., Liang, C.P., Huang, F.M., and Hsueh, Y.M., "Assessing the human health risks from exposure of inorganic arsenic through oyster (*Crassostrea gigas*) consumption in Taiwan", **Sci. Total Environ.**, 361, 57- 66, 2006.
4. Cambra, K., Martinez, T., Urzelai, A., and Alanzo, E., "Risk analysis of a farm area near a lead- and cadmium-contaminated industrial site", **J. Soil Contam.**, 8, 527-540, 1999.
5. Gürü, M., Venedik, D., and Murathan, A., "Removal of trivalent chromium from water using low-cost natural diatomite", **J. Hazardous Materials**, 160, 318-323, 2008.
6. Altın, O., Ozbelge, H.O., and Dogu, T., "Use of general-purpose adsorption isotherms for heavy metal-clay mineral interactions", **J. Colloid Interf. Sci.**, 198, 130-140, 1998.
7. Bering, B.P., Dubinin, M.M., and Serpinsky, V.V., "On thermodynamics of adsorption in micropores", **J Colloid Interf. Sci.**, 38, 185-194, 1972.
8. Güner, A., Özhatay, N., Ekim T., and Başer, K.H.C., "**Flora of Turkey and the East Egean Islands**", Edinburg University Press, Supplement Vol:12., Edinburg, 2000.
9. Köysüren, H.N., "**Sucul Ortamdan Ağır Metal İyonlarının Modifiye Edilmiş Doğal Materyaller Kullanılarak Giderimi**", Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, 2013.
10. Köysüren H.N.U., and Dursun, S., "Sucul Ortamdan Ağır Metal İyonlarının Modifiye Edilmiş Kayısı Çekirdeği Kabuğu İle Giderimi", **J. Fac. of Eng. & Arch. Gazi Un.**, 28 (2), 427-435, 2013.
11. Agarwal, A.K., Kadu, M.S., Pandhurnekar, C.P., and Muthreja I.L., "Removal of Different Metal Ions from Aqueous Solution using Coal fly ash and Chitosan: Adsorption, Kinetic and Leaching Behavior", **J. Int. Environ. Appl. & Science**, 8, 490-502, 2013.
12. Atasü, E., "Bazı *Verbascum* Türlerinin Farmakognozik Olarak Karşılaştırılması" **J. Fac. Pharm Ankara**, 12(1), 1-5, 1982.