

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KAHVE TELVESİYLE ATIK SULARDAN
AĞIR METAL ADSORPSİYONU**

BELGİN BOZKURT

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ PROGRAMI**

**DANIŞMAN
DOÇ.DR.NALAN A.AKGÜN**

İSTANBUL, 2012

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KAHVE TELVESİYLE ATIK SULARDAN AĞIR METAL ADSORPSİYONU

Belgin BOZKURT tarafından hazırlanan tez çalışması 21.06.2012 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Doç. Dr. Nalan A. AKGÜN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Nalan A. AKGÜN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Sinan BİLGİLİ
Yıldız Teknik Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. İnci SALT
Yıldız Teknik Üniversitesi







ÖNSÖZ

Tanıştığımız günden beri bana her türlü desteği veren değerli danışmanım Doç.Dr. Nalan A.Akgün'e, tez çalışmam boyunca analizler sırasında yardımını esirgemeyen Yrd. Doç.Dr.İnci Salt'a, Araş.Gör.Kübra Öno'l'a, laboratuardaki çalışma arkadaşlarıma ve her zaman destek olan aileme teşekkürlerim sonsuzdur. Bunun yanı sıra, hammadde temini konusunda göstermiş olduğu destek dolayısıyla Starbucks®'a da teşekkür ederim.

Haziran, 2012

Belgin BOZKURT

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	vi
KISALTMA LİSTESİ.....	vii
ŞEKİL LİSTESİ.....	viii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	ix
ÖZET.....	x
ABSTRACT.....	xi
BÖLÜM 1	
GİRİŞ.....	1
1.1 Literatür Özeti.....	1
1.2 Tezin Amacı.....	2
1.3 Hipotez.....	2
BÖLÜM 2	
ATIK SULAR.....	3
2.1 Su Kirliliği.....	3
2.2 Ağır Metaller ve Etkileri.....	3
2.2.1 Bakır.....	5
2.2.2 Çinko.....	7
2.3 Atık Sulardan Ağır Metal Arıtma Yöntemleri.....	8
2.3.1 Kimyasal Çöktürme.....	8
2.3.2 Membran Filtrasyonu.....	9
2.3.3 İyon Değişimi.....	9

2.3.4	Elektrodiyaliz.....	9
2.3.5	Ters Osmoz.....	10
2.3.6	Nötralizasyon.....	10
BÖLÜM 3		
ADSORPSİYON.....		12
3.1	Adsorpsiyon Tanımı ve Kullanım Alanları.....	12
3.1.1.	Fiziksel Adsorpsiyon.....	14
3.1.2.	Kimyasal Adsorpsiyon.....	14
3.2	Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler.....	15
3.3	Adsorpsiyon Kinetiği.....	16
3.3.1	Birinci Dereceden Denklemler.....	16
3.3.2	İkinci Dereceden Denklemler.....	17
3.4	Doğal Absorbanlar.....	17
3.4.1	Kahve ve Kahve Telvesi.....	18
3.4.1.1	Kahve Hazırlama Yöntemleri.....	24
3.4.1.2	Kahve Telvesinin Potansiyeli.....	24
BÖLÜM 4		
DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....		27
4.1	Hammadde.....	27
4.2	DeneySEL Çalışma.....	30
4.2.1	Kinetik Çalışma.....	30
4.2.2	Çalkalamalı Sistemde ve Kolonda Adsorpsiyon.....	30
4.3	DeneySEL Tasarım.....	31
4.4	Deney Sonuçları.....	35
4.4.1	Adsorpsiyon Kinetiği.....	35
4.4.2	Çalkalamalı Sistemde ve Kolonda Adsorpsiyon.....	35
BÖLÜM 5		
SONUÇ VE ÖNERİLER.....		46
KAYNAKLAR.....		48
ÖZGEÇMİŞ.....		53

SİMGE LİSTESİ

C_e	Denge halinde çözültide kalan metal iyonu konsantrasyonu
q_e	Denge anında adsorban üzerine sorplanan metal iyonlarının miktarı
q_t	Herhangi bir t zamanında adsorbe edilen madde miktarı
k_1	I. derece kinetik model için adsorpsiyon hız sabiti
k_2	II. derece kinetik model için adsorpsiyon hız sabiti
K_F	Adsorpsiyon kapasitesine bağlı Freundlich izoterm sabiti
n	Adsorpsiyon yoğunluğuna bağlı Freundlich izoterm sabiti

KISALTMA LİSTESİ

AAS	Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
ANOVA	Varyans analizi
BET	Brunauer Emmett Teller
df	Serbestlik derecesi
E	Espresso kahve
F	Filtre kahve
ICP	Plazma spektrometresi
İSKİ	İstanbul Su ve Kanalizasyon İdaresi
MS	Kareler ortalaması
ρ	Pearson korelasyon katsayısı
SEM	Taramalı Elektron mikroskopu
SS	Karelerin toplamı
TKC	Türk kahvesi-cezve (şekersiz)
TKÇŞ	Türk kahvesi-cezve (şekerli)
TKM	Türk kahvesi-makine
TÜİK	Türkiye İstatistik Kurumu

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1	Bakır ve çinko tozları..... 7
Şekil 2.2	Elektrodiyaliz sisteminin şematik gösterimi..... 10
Şekil 3.1	Kahve çiçeği ve tohumu..... 23
Şekil 3.2	Değişik ölçeklerde kahve telvesinin SEM görüntüleri..... 26
Şekil 4.1	Kullanılan kahve taveleri..... 27
Şekil 4.2	Kullanılan atık sular..... 29
Şekil 4.3	Kinetik çalışmada kullanılan kok..... 29
Şekil 4.4	Orbital çalkalayıcıda (Heidolph Unimax 1010) ve kolonda gerçekleştirilen deneyler..... 31
Şekil 4.5	Atomik Absorpsiyon Spektrometre (Perkin Elmer AAnalyst 200) cihazı..... 31
Şekil 4.6	Cu^{+2} iyon adsorpsiyonu için adsorpsiyon kapasitesi-zaman grafiği..... 35
Şekil 4.7	Parametrelerin adsorpsiyon verimi (γ) üzerindeki etkisi..... 38
Şekil 4.8	Kahve telvesi cinsinin (x_1) ve adsorban miktarının (x_2) adsorplama yeteneği üzerine (a) verim üzerine (b) etkisi 41
Şekil 4.9	Kahve telvesi cinsinin (x_1) ve adsorban miktarının (x_2) adsorplama yeteneği (a) adsorpsiyon verimi (b) üzerine etkisi..... 44
Şekil 4.10	Kolonda adsorbanın tekrar kullanılabilirliği..... 45

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2.1	Atık su deşarj limitleri..... 4
Çizelge 2.2	Bazı ağır metallerin kaynakları ve bu metallerin etkileri..... 5
Çizelge 2.3	Dünya genelinde bakır üretimi..... 6
Çizelge 3.1	Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki farklar..... 14
Çizelge 3.2	Literatür araştırması..... 19
Çizelge 3.3	<i>Coffea Arabica</i> ve <i>Coffea Robusta</i> kahve çekirdeklerinin kıyaslanması..... 23
Çizelge 4.1	Bakır ağırlıklı atık suyun metal içeriği..... 28
Çizelge 4.2	Kullanılan kahve tavelerinin nem yüzdeleri ve yüzey alanları..... 29
Çizelge 4.3	Bakır giderimi için seçilen parametreler ve çalışma aralıkları..... 32
Çizelge 4.4	Bakır giderimi için uygulanan deney planı..... 33
Çizelge 4.5	Kolon adsorpsiyonu için seçilen parametreler ve çalışma aralıkları... 34
Çizelge 4.6	Kolon adsorpsiyonu için kullanılan deney planı..... 34
Çizelge 4.7	Çalkalamalı sistem için deneysel tasarım sonucunda ulaşılan veriler 36
Çizelge 4.8	Çalkalamalı sistem için ANOVA analizinin sonuçları..... 37
Çizelge 4.9	Adsorpsiyon kolonunda Cu^{+2} iyon giderimi için deneysel tasarım sonucunda elde edilen veriler..... 39
Çizelge 4.10	Kolon adsorpsiyonunda Cu^{+2} iyonlarının giderimine ait ANOVA analizinin sonuçları..... 40
Çizelge 4.11	Kolon adsorpsiyonu ile Zn^{+2} iyon giderimi için deneysel tasarım sonucunda elde edilen veriler..... 42
Çizelge 4.12	Kolon adsorpsiyonunda Zn^{+2} iyonlarının giderimi için ANOVA analizinin sonuçları..... 43

KAHVE TELVESİYLE ATIK SULARDAN AĞIR METAL ADSORPSİYONU

Belgin BOZKURT

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Doç.Dr.Nalan A.AKGÜN

Literatürde, kimyasal maddelerle veya ısıtılarak özellikleri iyileştirilmiş bambu tozları, hindistan cevizi kabukları ve benzeri doğal adsorbanların kesikli ya da sürekli sistemlerde, metal iyonlarını adsorplamalarına yönelik pek çok çalışma mevcuttur. Aslında, laboratuvar koşullarında hazırlanmış atık suların arıtılmasını içeren olası senaryolarda ön işlemlerin yer alması maliyeti arttırabilir. Bu nedenle, bu çalışmada, %60-65 nem içeren farklı kahve telvesi kullanılarak 2110 mg/L bakır (Cu^{+2}) ve 9306 mg/L çinko (Zn^{+2}) iyon konsantrasyonlarına sahip iki orijinal atık suyun bu iyonlardan giderilmesi amaçlanmıştır.

Yapılan deneylerde kahve cinsi, temas süresi ve adsorban miktarlarının etkisi incelenmiş ve deneysel tasarımlara uygun olarak kullanılan nemli kahve telvesiyle orbital çalkalayıcıda ve kolon adsorpsiyonunda deneyler gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon işleminden sonra süzülen süzüntüdeki Cu^{+2} ve Zn^{+2} iyonlarının konsantrasyonları AAS yardımıyla belirlenmiştir.

Yapılan çalışmalar sonucunda kolon adsorpsiyonunun daha başarılı sonuçlar verdiği ve atık sulardan Cu^{+2} ve Zn^{+2} iyonlarının limit değerlerinin altına kadar uzaklaştırılabildiği tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, atık su, kahve telvesi, bakır, çinko

**ADSORPTION OF HEAVY METALS FROM WASTEWATERS USING SPENT
COFFEE GROUNDS**

Belgin BOZKURT

Department of Chemical Engineering

MSc. Thesis

Advisor: Assoc.Prof.Dr.Nalan A.AKGÜN

In the literature, several studies have been reported on the sorption of metal ions from contaminated water using natural materials including bamboo dust, coconut shells, etc. modified with the chemicals or heating in batch or column systems. Indeed, in these possible scenarios containing waters formulated, sometimes, pre-treatments increase the cost. Therefore, the aim of this study is removal of copper (Cu^{+2}) and zinc (Zn^{+2}) ions from two original industrial wastewaters whose initial ion concentration 2110 mg/L and 9306 mg/L by different kinds of spent coffee grounds containing 60-65% moisture.

The type of coffee, contact time and the amount of adsorbent were examined in this study and the experiments were carried out with the orbital shaker and column adsorption by moist spent coffee grounds which are used according to the experimental design. After the adsorption process, ion concentrations of Cu^{+2} and Zn^{+2} were determined using AAS.

After the study, column adsorption experiments gave better results and ions of Cu^{+2} and Zn^{+2} removed to below the limit values.

Keywords: Adsorption, waste water, spent coffee ground, copper, zinc

1.1 Literatür Özeti

Sanayi devriminden itibaren hızla gelişen teknoloji, hava, toprak ve nükleer kirlilik gibi bazı çevre sorunlarını da beraberinde getirmiştir. Bunlardan en önemlilerinden biri de su kirliliğidir. Evlerden, işyerlerinden olduğu kadar üretim tesislerinden ve farklı ticari işletmelerden kullanıldıktan sonra uzaklaştırılmak istenilen sular *atık su* olarak tanımlanmakta olup bu sular organik ve inorganik karışımlardan, ağır metallere ve hatta bakteri, virüs vb. patojenik olabilecek mikroorganizmalardan oluşabilmektedir.

Sulardaki kirleticilerin en önemlilerinden olan ağır metaller, bitkilere ve hayvanlara geçmektedir. İnsanların besin olarak hem bitkisel hem de hayvansal ürünleri kullanması sonucu çevreye atılan ağır metaller de insan vücudunda birikmektedir [1]. Bu metallerin bazılarının zehirli oldukları ya da birçok yaşam formları üzerinde zararlı etkileri bulunduğu bilinmektedir. Bu nedenle atık sular çevreye salınmadan önce ağır metal konsantrasyonlarının düşürülmesi gerekmektedir. Bu amaçla en çok tercih edilen arıtma yöntemleri; indirgeme ile çöktürme, iyon değiştirme, buharlaştırarak geri kazanım, elektroliz, ultrafiltrasyon, ters osmoz vb. kapsar. Bununla birlikte, atık sulardan ağır metal giderimi ile ilgili son yıllarda üzerinde en çok durulan alternatif arıtma yöntemi ise adsorpsiyon olup yöntem; çözümlüde çözülmüş halde bulunan maddelerin, uygun bir ara yüzey (adsorban) üzerinde toplanması esasına dayanır. Bu yöntemde tercih edilen adsorbanlar doğal kaynaklı olsa da arıtımın en yüksek verimde gerçekleşmesi için kaynağında ayrılmış olan organik atıklar yine de değişik işlemlerden

geçirilerek adsorban özellikleri açısından iyileştirilmeye çalışılmaktadır. Örneğin, Amuda ve Ibrahim [2]'deki çalışmalarında hindistan cevizi kabuklarını 2-3 mm partikül büyüklüğüne gelecek şekilde öğüttükten sonra azot ortamında (0.1 m³/h debi ile) 600°C'de 2 saat süresince piroliz etmiş ardından da toz haline getirdikleri koku, H₂SO₄ ortamında aktive etmişlerdir. Serbest asitleri uzaklaştırmak için ardışık olarak destile su ile yıkadıktan sonra tozu yeniden %2 (v/v) H₂SO₄ ile muamele edip 24 saat süresince 110°C'deki fırında bekletmişlerdir.

Bu çalışmada ise doğal kaynaklı bir adsorban olarak son derece tozumsu bir partikül büyüklüğüne sahip olduğu ve yüksek oranda nem içerdiği için kahve taveleri seçilmiştir. Kanuni Sultan Süleyman döneminde ülkemize getirilip tüketilmeye devam eden kahve, günümüzde özel kahve işletmelerinin, restoran ve hazır yiyecek zincirlerinin çoğalmasıyla popülerliğini arttırmıştır. Bugün gelinen noktada toplam 540'ı aşkın şube hizmet vermekte ve yıllık müşteri sayısı 10 milyon kişiyi geçmektedir. Ülkemizde kişi başı kahve tüketiminin son yıllarda yaklaşık 700 grama ulaşması ve kahve tüketiminin giderek artması, beraberinde tavelerinin de büyük bir potansiyel oluşturduğu ve değerlendirilmesi gerektiği gerçeğini gündeme getirmektedir. 50 kg hazır kahve üretimi sırasında 1.6 kg kahve telvesinin oluşması ve nemli olarak evsel atıklarla birlikte depolama alanlarına gönderilmesi ise değerlendirme konusunda dikkat edilmesi gereken diğer önemli bir konudur [3].

1.2 Tezin Amacı

Yapılan bu çalışmada; yüksek oranda bakır ve çinko metalleri içeren iki farklı atık su firmalardan temin edilmiş ve adsorban olarak çeşitli kahve tavelerinin kullanıldığı deney sisteminde herhangi bir ön işlem uygulanmadan kullanılarak mevcut metal iyonlarının giderilmesi hedeflenmiştir.

1.3 Hipotez

Yapılan çalışmanın hipotezi; nemli kahve telvesi, kurutma, çözücülerle yıkama, koklaştırma vb. işlemlerin uygulanmasına gerek olmadan adsorban olarak kullanılabilir özelliktedir. Bu şekilde enerji ve zamandan tasarruf sağlanırken bir taraftan da kendisi de bir atık olan telve, değerlendirilme imkânı bulmuş olacaktır.

BÖLÜM 2

ATIK SULAR

Su, hayatın var olması ve devamlılığı için vazgeçilemez bir kaynaktır. Dünyamızın dörtte üçü suyla kaplı olsa da bu miktarın sadece %2.53'ü tatlı sudur ve %1'inden daha azı ise içilebilir özellik taşımaktadır. Bu nedenle, günümüzde üzerinde durduğumuz en önemli sorunlardan birisi de atık suların arıtılması haline gelmiştir.

2.1 Su Kirliliği

Evsel, endüstriyel, tarımsal ve diğer kullanımlar sonucu kirlenmiş veya özellikleri değişmiş sular ile maden ocakları ve cevher hazırlama tesislerinden çıkan sular genel olarak *atık su* olarak tanımlanır. Sudaki bakteri, virüs vb. hastalık yapıcı mikroorganizmalar, radyoaktif maddeler, organik maddeler, yağ ve benzeri atıklar, sentetik deterjanlar, kimyasal maddeler ve zirai ilaç gibi maddeler kirlenmeye neden olur [4]. Sudaki en önemli kirleticilerden biri de ağır metaller olup bu atık sular iyileştirilmezse doğal eko sistem için ciddi bir problem yaratmaktadır. Ayrıca besin zincirine katılarak insan hayatı için tehlike oluştururlar [1]. Çizelge 2.1'de atık su deşarj limitleri verilmiştir.

2.2 Ağır Metaller ve Etkileri

Sudaki konsantrasyonları ppm (mg/L) veya daha düşük yani ppb ($\mu\text{g/L}$) düzeyinde olsa bile bazı metallerin varlığı problemlere neden olabilir. *Ağır metaller* denilen bu grubu kadmiyum, nikel, çinko, civa, arsenik, kurşun, bakır, antimon gibi metaller oluşturur.

Çizelge 2.1 Atık su deşarj limitleri [4]

Parametreler	Tam Arıtma ile Sonuçlanan Atıksu Altyapı Tesislerinde	Ön Arıtma+Derin Deniz Deşarjı ile Sonuçlanan Atıksu Altyapı Tesislerinde
Sıcaklık (°C)	40	40
pH	6.5-10	6.0-10
Askıda katı madde (mg/L)	500	350
Yağ ve gres (mg/L)	250	50
Katran ve petrol kökenli yağlar (mg/L)	50	10
Kimyasal oksijen ihtiyacı (mg/L)	1000	600
Toplam sülfür (mg/L)	2	2
Fenol (mg/L)	20	10
Serbest klor (mg/L)	5	5
Toplam azot (mg/L)	-	40
Toplam fosfor (mg/L)	-	10
Arsenik (mg/L)	3	10
Siyanür (mg/L)	10	10
Kadmiyum(II) (mg/L)	2	2
Krom(IV) (mg/L)	5	5
Bakır(II) (mg/L)	2	2
Kurşun(II) (mg/L)	3	3
Civa(II) (mg/L)	0.2	0.2
Gümüş (mg/L)	5	5
Çinko (mg/L)	10	10
Demir (mg/L)	0.3	1.0
Siyanür (mg/L)	10	10
Nikel (mg/L)	5	5
Kalay (mg/L)	5	5

Ağır metallerin çoğu canlı organizma için gerekli olmasına rağmen yüksek konsantrasyonları toksik etkiler yaratır [5]. Yeraltı ve yüzey sularıyla taşınan ağır metaller, özellikle endüstrileşmenin yoğun olduğu yerlerde çok yüksek konsantrasyon değerlerine ulaşır ve hatta başka bölgelere taşınabilir. Toprakta bazı ağır metaller tehlike sınırına yakın dozlarda sürekli birikirse bir süre sonra besin zincirine katılarak insan sağlığını tehdit edebilir. Arsenik, kadmiyum gibi ağır metaller ise çok düşük konsantrasyonlarda bile kuvvetli zehir etkisine sahiptir ve kirlenmiş sularda metal, katyon, tuz ve kısmen anyon şeklinde bulunur. Bunlar, hem kirlenmiş suların kendiliğinden temizlenmesini, hem de bu suların arıtılmış halde sulamada kullanılmasını ve arıtma çamurlarının gübre olarak kullanılmasını engelleyebilir. Bazı ağır metallerin kaynakları ve etkileri Çizelge 2.2’de verilmiş olup bu nedenlerden dolayı atık sular arıtıldıktan sonra alıcı ortama verilmelidir.

Çizelge2.2 Bazı ağır metallerin kaynakları ve bu metallerin etkileri [6,7]

Element	Kaynağı	Etkileri
Krom	Metal kaplama, dericilik	Zehirlenme, akciğer tahribatı, kanserojen
Kadmiyum	Madencilik, metal işleme, pil, otomobil sanayi	Zehirlenme, kemik rahatsızlıkları
Bakır	Madencilik, metal kaplama, galvaniz borular	Baş ve karın ağrısı, ağız ve göz tahrişi
Alüminyum	Organik ve inorganik kimya sanayi, asit maden drenajı	Sinir sistemi bozukluğu, Alzheimer, astım
Çinko	Sınai atıklar, metal kaplama, otomobil	Deri ve akciğer rahatsızlıkları
Kurşun	Sınai atıklar, madencilik, yakıtlar	Zehirlenme, kısırlık, kanser, kansızlık

2.2.1 Bakır

Bakır; kırmızımsı renkte, ısıyı ve elektriği çok iyi ileten, çok sert olmadığı için kolayca levha ve tel haline getirilebilen bir metaldir. İnsanlığın eski çağlarından beri kullanılan bakır ve alaşımları görünüşlerinin güzel ve sağlam olması nedeniyle kullanılmaya

başlanmıştır. Dünya bakır rezervlerinin %68'i Şili, ABD, Zambiya, Peru, Zaire ve Kanada'da; %32'si ise diğer ülkelerde olmak üzere yaklaşık 650×10^6 ton olduğu tahmin edilmektedir. Yıllık üretim miktarı ise 16 milyon ton civarındadır (Çizelge 2.3) [8].

Çizelge 2. 3 Dünya genelinde bakır üretimi [4]

Ülkeler	Bakır üretimi (bin ton)		Rezerv (bin ton)
	2009	2010	
ABD	1180	1120	35000
Avustralya	854	900	80000
Kanada	491	480	8000
Şili	5390	5520	150000
Çin	995	1150	30000
Endonezya	996	840	30000
Kazakistan	390	400	18000
Meksika	238	230	38000
Peru	1275	1285	90000
Polonya	439	430	26000
Rusya	725	750	30000
Zambia	697	770	20000
Diğer ülkeler	2190	2300	80000
Toplam(yaklaşık)	15900	16200	630000

Sanayide bakırın önemli rol oynamasının ve çeşitli alanlarda kullanılmasının nedeni çok farklı özelliklere sahip olmasıdır. Bakırın en önemli özelliklerinin arasında yüksek elektrik ve ısı iletkenliği, aşınmaya ve korozyon direnci, çekilebilme ve dövülebilme özellikleri yer alır. Ayrıca alaşımları çok çeşitli olup endüstride (otomotiv, basınçlı sistemler, borular, vanalar, elektrik santralleri ve elektrik, elektronik vb.) değişik amaçlar için kullanılmaktadır. Bakır madenleri, bakır ve pirinç kaplama sanayi, kağıt, petrol ve boya endüstrileri atık suları bakır(II) kirliliği içeren ana kaynaklardır. Az

miktarda bakır sağlığa zararlı olmamasına rağmen içme suyunun tadını olumsuz etkilediği için suda bulunması istenmez. Ayrıca, vücutta biriken fazla bakır, karaciğer tahribatına, gözlerde ise görüő sahasında bozukluklara neden olur. Karaciğer sirozu ile kan hastalıkları da kronik bakır zehirlenmelerinin bir sonucudur [9]. Bakırın sularda fazla bulunması özellikle bakteri, deniz yosunları, balıklar ve mantarlar için de zehirlidir. Bakır(II) iyon kirliliğinin giderilmesinde kullanılan yöntemler; iyon değiştirme, buharlaştırarak uzaklaştırma, adsorpsiyon ve elektroliz yöntemleridir [10].

2.2.2 Çinko

Çinko, yerkabuğunda en çok bulunan elementler arasında 23. sıradadır [11]. Genellikle diğer metallere alaőtım elementi olarak kullanılan çinko, beslenme açısından temel bir metaldir. İnsan, hayvan ve bitkilerin büyümesi ve geliőtmesi için gereklidir. Aynı zamanda demirden sonra insan vücudunda doğal olarak bulunan ikinci yaygın metal türüdür. Dünyadaki toplam çinko rezervi 19 milyar ton olup 2011 yılında dünya genelinde toplam 12.4 milyon ton çinko madeni çıkartılmıőtır [12]. Otomotiv endüstrisinde, elektrikli aletler, oyuncak, diőt dolgusu, deodorant, pil ve kaynak iőtlerinde kullanılan çinko, bunun diőtında bazı metallerin korozyona karőt önlemi için galvanizlenmesinde de kullanılır.

Çinkonun yetersizliği neticesinde önemli sağlık problemleri oluşur. Diğer taraftan çinkonun aőtırı alınımı vücutu olumsuz etkiler. Besin kaplarından çinkonun çözünmesiyle kirlenen besinin tüketilmesi veya mesleki koőtullar altında çinko ya da çinko oksit tozunun solunumuyla zehirlenme ortaya çıkabilmektedir. Kronik maruziyet ile deri ve akciğer hastalıkları görülür [13].



Şekil 2.1 Bakır ve çinko tozları [14, 15]

2.3 Atık Sulardan Ağır Metal Arıtma Yöntemleri

Tanım olarak su arıtımı; suyun kullanımı sonucunda atık su haline dönüşerek yitirdiği fiziksel, kimyasal ve bakteriyolojik özelliklerin bir kısmını ya da tamamını tekrar kazandırabilmek ve boşaltıldığı alıcı ortamın doğal fiziksel, kimyasal, bakteriyolojik ve ekolojik özelliklerini değiştirmeyecek hale getirebilmesi için uygulanan fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtma işlemlerinin birini veya birkaçını içerir [16]. Atık suyun arıtımında kullanılacak prosesin tipi ve boyutları; atık suyun miktarına, kirlilik derecesine ve alıcı ortam türüne göre değişiklik gösterir. Arıtılan sular, tarımsal sulama da dahil olmak üzere park ve bahçe sulama sistemlerinde rahatlıkla kullanılabilir. Buna rağmen, Türkiye İstatistik Kurumu (TÜİK) [17] 2010 verilerine göre, kanalizasyon şebekeleri ile toplanan 3.58 milyar m³ atık suyun sadece %76'sı arıtılmış olup bunun da %48.6'sı akarsuya, %41.8'i denize, %3.6'sı baraja, %2.1'i göl ve göletlere, %1'i araziye ve %2.8'i diğer alıcı ortamlara deşarj edilmiştir. Ülkemizde 2010 yılı itibariyle belediyelere ait 39'u fiziksel, 199'u biyolojik, 53'ü gelişmiş ve 35'i doğal arıtma sistemi olmak üzere toplam 326 atık su arıtma tesisi bulunduğu için de kullanılan arıtım teknolojilerinin dağılımı; %37.9 gelişmiş, %34.3 biyolojik, %27.6 fiziksel ve %0.2 doğal arıtım yöntemlerinin kullanımını içermektedir [17].

Toksik kirleticileri, su ve atık sulardan uzaklaştırmada kullanılan birçok proses bulunmaktadır. Bunlardan birkaçı; kimyasal çöktürme, membran filtrasyonu, iyon değişimi, elektrokimyasal proses, adsorpsiyon, çökeltme, ters osmoz ve nötralizasyondur [18].

2.3.1 Kimyasal Çöktürme

Ağır metal gideriminde çöktürme işlemi uygulanabildiği gibi bu yöntem düşük konsantrasyonda başarılı olamadığı için ek bir temizleme prosesine ihtiyaç duyulur [19]. Kimyasal çöktürme işleminde düşük çözünürlüklerinden dolayı kullanılan sülfür ve hidroksit bileşikleri, ağır metallerin çözünürlükleri güç olan tuzlarının oluşmasını sağlar.



2.3.2 Membran Filtrasyonu

Membran filtrasyon işleminde yarı geçirgen bir membran kullanılarak metallerin sudan ayrılması sağlanır. Yalnızca askıda kalan katı ve organik bileşiklerin giderimi değil, ağır metaller gibi maddelerin giderimi de bu yöntemle mümkündür. Bunun dışında, renk ve kokuya neden olan, tadı etkileyen organik maddeler ve çeşitli mikroorganizmaların temizlenmesi amacıyla da bu yöntem tercih edilir.

Partikül büyüklüğüne bağlı olarak mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon ve nanofiltrasyon gibi membran filtrasyon teknikleri uygulanabilir. Bu yöntemler ağır metal gideriminde yardımcı prosesler olarak değerlendirilmektedir. Bunun yanı sıra, bu işlem etkin bir yöntem olmasına karşın %15-25 oranındaki bir kirliliği (ters osmozdan daha fazla) gidermek önemli bir problemdir [20].

2.3.3 İyon Değişimi

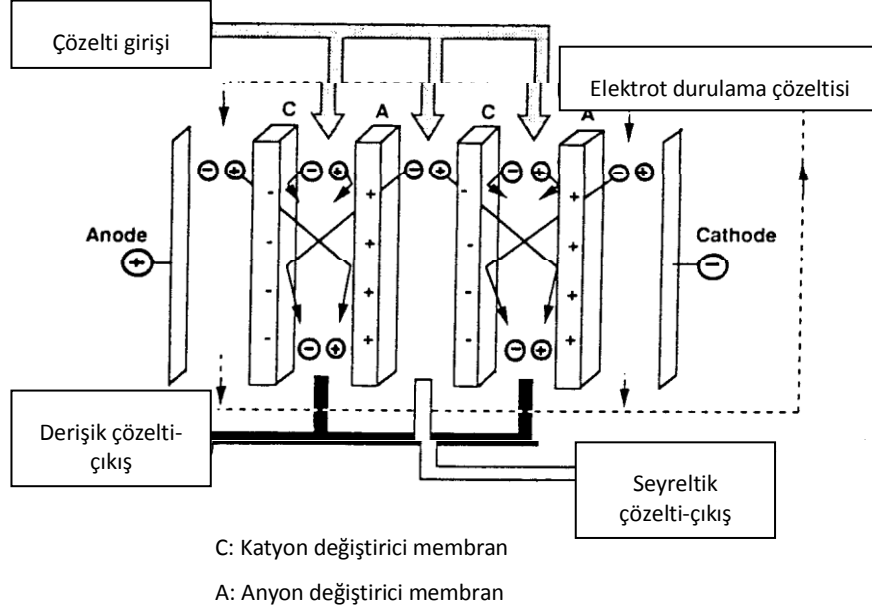
İyon değişimi yönteminde reçineler kullanılarak reçine üzerindeki elektrostatik kuvvetlerle tutulan iyonlar, çözeltide bulunan metal iyonlarıyla yer değiştirir. Bu yöntemle kayda değer miktarda ağır metal geri kazanımı gerçekleştirilebilmektedir. Yüksek maliyet ve belli iyonların giderilmesi sistemin dezavantajlarından [21].

2.3.4 Elektrodializ

Elektrodializ, elektrokimyasal bir ayırma prosesidir. Elektrik yüklü membranlar ve elektriksel potansiyel farkını kullanarak ayırma sağlayan ve daha çok ağır metal geri kazanımında, pH kontrolünde, meyve sularının asitliğinin giderilmesinde ve tuzlu su arıtımında kullanılan bir yöntemdir.

Şekil 2.2'de görüldüğü gibi elektrodializ prosesi, elektrolit çözeltilerindeki elektrotlar ile doğru akım kullanılarak diyaliz hızını arttırmak amacıyla geliştirilmiş iyon seçici membranlardan oluşmaktadır. Buna göre, iyonik çözelti, hücrelere doğru pompalanır, anot ile katot arasında bir elektriksel potansiyel kurulması halinde, çözeltideki pozitif yüklü katyonlar katoda ve negatif yüklü anyonlar anoda doğru hareket eder ve membranlardan geçer. Sonuç olarak, bir kısım çözelti iyon konsantrasyonu artarak sistemden ayrılırken, kalan diğer çözeltinin iyon konsantrasyonu neredeyse tamamen

uzaklaştırılmış olur. Bu sistemin işletme maliyeti; enerji tüketimi, besleme akış hızı ve hücre büyüklüğü gibi tasarım parametreleri kullanılarak tasarlanan tesisin yatırım maliyetine bağlıdır [22,23].



Şekil 2.2 Elektrodiyaliz sisteminin şematik gösterimi

2.3.5 Ters Osmoz

Ters osmoz, en yüksek seviyede filtrasyon işleminin gerçekleştirildiği yöntemdir. Hücreye giren atık su, selüloz asetat, polistiren, selofan, polivinilklorür, etilsellüloz gibi polimerlerden yapılmış yarı geçirgen zar üzerine basınç altında verilir. Böylece normal osmozun tersine saf su yoğun tarafa geçemez, tersine yoğun taraftan bu yarı geçirgen zar yardımı ile ayrılır. Kullanılan membran, çözünmüş bütün tuzlara ve molekül ağırlığı 100'den büyük olan organik moleküllere bir engel görevi yapar. Ters osmoz yöntemi ağır metallerin geri kazanılması amacıyla kullanılan bir yöntem olup tek başına tamamen başarılı olamaz [24, 25].

2.3.6 Nötralizasyon

Suyun pH'ının ayarlanması işlemi, *nötralizasyon* olarak adlandırılır. Çeşitli nedenlerden dolayı atık suyun pH'ının ayarlanması gerekebilir. Bunlar; atık suyun alıcı ortama veya kanalizasyon deşarjından önce deşarj standartlarını sağlamak üzere pH'ının nötr hale

getirilmesi, biyolojik arıtmaya girişten önce pH'ının ayarlanması, kimyasal çöktürme için uygun pH'ın sağlanması vb. şeklinde olabilir [20].

ADSORPSİYON

Gaz fazında veya sulu çözeltilerde çevre için zararlı etkilere sahip olan kimyasal bileşiklerin giderilmesi veya geri kazanılmasında sıkça kullanılan yöntemlerden biri de adsorpsiyondur. Gözenekli katıların kullanıldığı adsorpsiyon yönteminde; atom, iyon ya da moleküller bu katı yüzeyinde tutunur.

3.1 Adsorpsiyon Tanımı ve Kullanım Alanları

Gaz veya sıvı fazında ya da herhangi bir çözeltilerde bulunan çözünmüş maddelere ait molekül, atom veya iyonların bir maddenin yüzeyinde tutunması olayına *adsorpsiyon*, buna karşılık, tutunan maddenin yüzeyden ayrılması olayına da *desorpsiyon* adı verilir [26, 27].

Çözünmüş bir bileşiğin adsorban yüzeyine adsorpsiyonu dört adımda gerçekleşir. İlk olarak, gaz ya da sıvı fazda bulunan adsorbat, adsorbantı da içine alan bir film tabakası içine difüze olur. İkinci adımda, adsorbatın adsorban yüzeyinde ince film oluşturması söz konusudur. Üçüncü adım ise adsorbatın karbon gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru hareketini içerir. Adsorbat, gözenek yüzeyine bağlandığında tutunma meydana gelir ve bu da son adımı oluşturur [28].

İçme suyu ve atık su arıtımında adsorpsiyon yönteminin kullanılma nedenleri;

- İstenmeyen tat ve kokuların uzaklaştırılması,
- Toksik özellikteki ağır metallerin sudan uzaklaştırılması,

- Endüstriyel atıklarda bulunan kalıcı organik maddelerin ve rengin giderilmesi,
- Klor ihtiyacının azaltılması,
- Deterjan kalıntılarının sudan uzaklaştırılması olarak belirtilebilir.

Adsorpsiyon bir denge reaksiyonuna benzemektedir. Çözelti belli miktardaki adsorban ile temas ettirildiğinde çözeltinin adsorplanan madde derişimi denge konumuna ulaşınca dek azalmaya devam eder. Adsorpsiyon dengesi kurulduktan sonra çözeltinin adsorplanan madde konsantrasyonu değişmez [20].

Sabit sıcaklıkta adsorplanan madde miktarı ile denge konsantrasyonu veya basıncı arasındaki bağlantıya *adsorpsiyon izotermi* denir. Adsorpsiyon izotermelerini ifade eden en önemli modeller; Langmuir, Freundlich ve Brunauer-Emmett-Teller (BET) izotermidir. Langmuir izotermi, adsorpsiyon yüzeyinin metal iyonları tarafından tek tabakalı olarak tutulduğu ve adsorbe edilen moleküller arasında sonradan ortaya çıkan herhangi bir etkileşimin olmadığı kabulüne dayanmaktadır. Bu yüzden adsorpsiyon doygunluğa ulaşır ve daha fazla meydana gelmez. Freundlich izotermi ise çok tabakalı adsorpsiyon modelinden ve heterojen yüzeylere adsorpsiyon modelinden türetilmiştir. Freundlich izotermi aşağıdaki (3.1) eşitliğinde belirtilmektedir [29]:

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (3.1)$$

Bu eşitlikte; q_e denge anında adsorban üzerine sorplanan metal iyonlarının miktarını (mg/g), K_F ve n Freundlich izotermi sabitlerini ve C_e denge halinde çözeltide kalan metal iyonu konsantrasyonunu (mg/L) ifade etmektedir.

Brunauer, Emmett ve Teller tarafından geliştirilen BET izotermi de çok tabakalı adsorpsiyonu açıklamaya çalışır. Bu model, adsorbatın yüzeyde birden fazla tabaka oluşturduğunu varsaymaktadır.

Genel olarak adsorpsiyon olayı; kimyasal ve fiziksel olmak üzere ikiye ayrılır. Bunun dışında değişim adsorpsiyonu olarak adlandırılan bir diğer tür de adsorbat ile adsorban yüzeyi arasındaki elektriksel çekim ile gerçekleşir [30].

3.1.1. Fiziksel Adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyonda, Van der Waals kuvvetleri olarak adlandırılan moleküller arası düşük çekim kuvvetleri yüzeye tutunmayı sağlar. Bu nedenle, bu tür adsorpsiyonlarda bağlar zayıftır. Fiziksel adsorpsiyon, düşük sıcaklıklarda gerçekleşir, olay tersinirdir ve rejenerasyon kolaydır [26, 31].

3.1.2. Kimyasal Adsorpsiyon

Diğer adı *kemosorpsiyon* olan kimyasal adsorpsiyon, adsorplanan madde ile katı yüzey arasındaki fonksiyonel grupların kimyasal etkileşimi ile oluşan adsorpsiyondur. Kimyasal adsorpsiyonu meydana getiren kuvvetler fiziksel adsorpsiyonu meydana getirenlerden daha büyüktür. -200 kJ/mol civarında olan etkileşimler sonunda gerçekleşen adsorpsiyon sırasında açığa çıkan ısı kimyasal reaksiyon ısısı mertebesindedir ve aktivasyon enerjisi yüksektir. Sıcaklık çok yükselirse fiziksel adsorpsiyon kimyasal adsorpsiyona dönüşebilir.

Kimyasal adsorpsiyon katının bütün yüzeyinde değil, katının yüzeyindeki aktif merkezlerde kendini gösterir. Adsorpsiyon tek tabakalı ve tersinmezdir [26, 31]. Çizelge 3.1’de fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki farklar verilmiştir.

Çizelge 3.1 Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki farklar [26, 31]

Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal Adsorpsiyon
Adsorpsiyon ısı buharlaşma gizli ısısından iki veya üç kat daha küçüktür.	Adsorpsiyon ısı buharlaşma gizli ısısının yaklaşık üç katıdır.
Seçici değildir.	Yüksek derecede seçicidir.
Tek tabakalı veya çok tabakalı olabilir.	Tek tabakalıdır.
Sadece düşük sıcaklıkta etkilidir.	Geniş sıcaklık aralığında olabilir.
Hızlı, aktiflenmiş ve tersinirdir.	Yavaş, aktiflenmiş ve tersinmezdir.
Bağ kuvvetleri moleküller arasındadır.	Bağ kuvvetleri moleküller içindedir.

3.2 Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Adsorpsiyon işleminin verimini etkileyen faktörler, adsorbanın ve adsorpsiyon olayının gerçekleştiği ortamın fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlıdır. Adsorbanın özelliklerine bağlı olan faktörler;

- Adsorbanın yüzey alanı ve parçacık büyüklüğü,
- Gözeneklerin yapısı ve gözenek büyüklüğünün dağılımı,
- Adsorban miktarı,
- Adsorbanın cinsi ve yüzey özellikleridir [32].

Adsorplanan madde miktarı, adsorbanın spesifik yüzey alanı ile orantılıdır. Parçacık büyüklüğü küçüldükçe adsorbanın daha geniş bir yüzey alanına sahip olması adsorpsiyonu artırmaktadır. Adsorbanların yüzey yükleri de adsorpsiyonu büyük ölçüde etkilemektedir. Adsorbanların asit ya da baz ile aktive edilmesiyle adsorplama kapasitelerinin artırılması sağlanır. Aktifleştirme ile yüzey pozitif veya negatif yüklü iyonların adsorplanması için daha aktif hale getirilir [33].

Mikro gözenekli katıların gözenekleri adsorplanan madde moleküllerini alamayacak kadar küçük olduğu durumlarda adsorpsiyon etkinliği düşer.

Ortam özelliklerine bağlı olan faktörler ise;

- Sıcaklık,
- pH,
- Zaman,
- Ortamdaki diğer çözülmüş maddelerdir [32].

Adsorpsiyonda sıcaklığın etkisi sürecin ekzotermik veya endotermik olmasına bağlıdır. Adsorpsiyon olayı genellikle ekzotermik olduğundan sıcaklığın artmasıyla adsorplanan madde miktarı da düşmektedir.

Adsorpsiyon olayında ortamdaki diğer çözülmüş maddeler de adsorplanarak asıl ayrılmak istenen maddenin adsorplanmasını engelleyebilir. Belli bir temas süresi

sonunda adsorplanan madde ile çözücüdeki madde arasında denge kurulur. Temas süresinin uzamasıyla adsorpsiyon artmaz [33].

3.3 Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiğinin belirlenmesi endüstriyel uygulamalara yönelik gerçek boyuttaki sistemlerin tasarımı açısından önemlidir. Kinetik çalışma, prosesin ne kadar hızlı şekilde gerçekleştiğini ve reaksiyon hızını etkileyen faktörlerin durumunu açıklar. Adsorpsiyon kinetiğini belirlemede yaygın olarak kullanılan kinetik ifadeler; I. derece (Lagergren modeli) ve II. derece (Ho modeli) kinetik modellerdir [34, 35].

3.3.1 Birinci Dereceden Denklemler

Lagergren denklemi olarak da bilinen birinci dereceden denklemler, muhtemelen sıvı faz sistemleri için adsorplama oranını tanımlayan ilk denklemlerdir [34].

$$dq_t/dt = k_1(q_e - q_t) \quad (3.2)$$

(3.2) eşitliği $t=0$ ile t aralığında ve $q_t=0$, $q_t=q_t$ sınırları dahilinde integrali alınır aşağıdaki ifade elde edilir:

$$\log\left(1 - \frac{q_t}{q_e}\right) = -\frac{k_1}{2.3} t \quad (3.3)$$

Eşitlik (3.3) doğrusal ve doğrusal olmayan durumlar için düzenlenebilir. Doğrusal durumlar için;

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2.3} t \quad (3.4)$$

ve doğrusal olmayan birinci derece kinetik modeli;

$$q_t = q_e - q_e \exp(-k_1 t) \quad (3.5)$$

şeklinde düzenlenebilir [36].

Burada q_e (mg/g) denge anında ve q_t (mg/g) herhangi bir t zamanında adsorbe edilen madde miktarı, k_1 ise adsorpsiyon hız sabitidir (dk^{-1}). Eşitliklerde, q_e değerini belirlemek en zor iştir. Çünkü birçok adsorbat-adsorban etkileşimlerinde hızlı başlangıç

cevabından sonra adsorpsiyon çok yavaş gerçekleşmektedir ve dengeye ulaşım ulaşmadığına kesin karar vermek oldukça zordur [34].

3.3.2 İkinci Dereceden Denklemler

İkinci dereceden kinetik modeli Eşitlik (3.6)'da verilmiştir.

$$dq_t/dt = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (3.6)$$

Bu eşitlik $t=0$ ile t aralığında ve $q_t=0$, $q_t=q_t$ sınırları dahilinde integrali alınıp doğrusal duruma göre düzenlenirse;

$$t/q_t = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \left(\frac{1}{q_e}\right)t \quad (3.7)$$

Lineer olmayan durumlarda ise Eşitlik (3.8) kullanılır.

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (3.8)$$

Burada; k_2 adsorpsiyon için modele ait hız sabitini (g/mg.dk), q_e dengede adsorban üzerine sorplanan metal iyonlarının miktarını (mg/g) ve q_t herhangi bir t anında adsorban üzerine sorplanan metal iyonunun miktarını (mg/g) ifade etmektedir [36]. k_2 ifadesi başlangıç metal konsantrasyonuna, çözeltinin pH'ına, sıcaklığa, karışma oranına bağlıdır [34].

3.4 Doğal Adsorbanlar

Adsorpsiyon yöntemi; kullanılan adsorbanın ucuz ve kolay bulunabilmesi, yöntemin hızlı sonuç vermesi ve tekrarlanabilir olmasından dolayı tercih edilen yöntemlerden biridir. Bu yöntem, su ve hava kirliliği yaratmadığı için de ayrıca önemlidir [37].

Adsorpsiyon yönteminde en çok kullanılan adsorbanlardan biri de aktif karbondur. Ticari olarak kullanılan aktif karbonlar, genellikle; biokütle, linyit ve kömürden üretilmektedir. Kömür, bitkilerin bozulmasıyla elde edilen karbonlu bir yapıdır ve saf bir madde değildir. Bu nedenle, yüzey özelliklerinde farklılıklara rastlanır ve bu da değişik adsorpsiyon özelliklerine sahip olmasının nedenini açıklar. Her seferinde aynı performans sağlanamayabilir ve ayrıca ekonomik bir adsorban değildir [38]. Bu

nedenle, aktif karbona alternatif olabilecek, düşük maliyetli kitosan, kil, zeolit, kömür, fındık kabuğu, narenciye kabuğu, kahve telvesi gibi doğal adsorbanlar üzerinde çalışmalar yürütülmektedir. Bu maddelerden aktif karbon üretilebildiği gibi, çeşitli kimyasallarla işlem gördükten sonra da adsorban olarak kullanılabilirler [37, 39].

Literatürden de takip edileceği üzere (Çizelge 3.2), araştırmacılar, doğal adsorbanları farklı ve uzun süreli ön işlemlerden geçirdikten sonra kullanmaktadır. Örneğin, Utomo & Hunter [3]'deki çalışmalarında, atık sularındaki bakır, çinko, kadmiyum ve kurşun iyonlarını adsorplamak için sıcak suya daldırıp çıkarttıkları daha sonra da saf suyla yıkayıp 6 saat süresince kuruttukları çay posalarını ve kahve tavelerini adsorban olarak kullanmışlardır. Sonuçta da adsorpsiyon yeteneğinin pH ve toplam metal iyonu konsantrasyonu ile ilgili olduğunu, bakır iyonu hariç pH<4 için azaldığını ve pH>10 için arttığını tespit etmişlerdir. Kahve taveleri ile ilgili sonuçlar, ümit verici olup araştırmacılara göre taveler kullanılmadan önce mutlaka kavrulmalıdır. Aynı araştırmacılar bir başka çalışmalarında [40] orijinal kahve tavelerini 30 g kahve/800 mL çözelti içerecek şekilde 0.01 M NaOH çözeltisiyle yaklaşık 60°C'de 10-30 dak. süresince muamele ederek kahvenin rengini gidermeye çalışmışlardır. Ardından da 0.01 M HNO₃ ve saf su ile durulama yaparak çözeltinin pH değerini 6 civarına çekmişler, ıslak taveleri 100°C'de 2 saat süren kurutmanın sonucunda adsorpsiyon deneylerinde kullanmışlardır.

3.4.1 Kahve ve Kahve Telvesi

Rubiaceae familyasına ait olan bir bitki olan kahve, bol yağış alan ve ortalama sıcaklığın 18-24°C arasında olduğu, don olayının görülmediği yerlerde yetişmektedir. *Rubiaceae* ailesinin çok sayıda alt cinsleri ve türleri olmasına rağmen *Coffea Arabica* ve *Coffea Canephora (Robusta)* ticari anlamda kahve üretiminde kullanılmaktadır. Çizelge 3.3'de de görüldüğü üzere *Coffea Arabica* çekirdeklerinden üretilen kahve, *Robusta*'ya göre daha az kafein içerir ve daha iyi kaliteye sahiptir. Kahve ağacının defne yaprağına benzeyen, kenarları dalgalı, kışın dökülmeyen, koyu, parlak ve sivri uçlu oval yaprakları bulunmaktadır. Ağaç 10-12 m uzunluğunda olup meyvesi ise yeşilimsi ve sarımsı renktedir. Olgunlaştığı zaman kirazı andıran bu meyveler yaklaşık beş-altı tanesi 10 gr ağırlığa sahip olmakta ve ağaç dikildikten üç yıl sonra meyve vermeye başlar.

Çizelge 3.2 Literatür araştırması

Adsorban	Adsorplanan iyon cinsi ve konsantrasyonu	pH	Karıştırma hızı	Temas süresi	Sıcaklık (°C)	Partikül büyüklüğü	Adsorban konsantrasyonu	Yöntem	Adsorban kapasitesi	Kaynaklar
yıkanıp etüvde kurutulmuş beyaz tavuk yumurtası kabukları+Ottawa kumu (1:1)	Cu ⁺² (30-60 mg/L)	3-5	-	-	n.ş.a	0.8 mm	15.825-358.15 g/L	dolgulu kolonda 3-5 dakikada bir örnek alımı ve ICP ile analiz	Max adsorban miktarında max Cu (%96) uzaklaştırma	[41]
-sıcak suyla yıkanıp kurutulmuş siyah ve yeşil çay yaprakları - kahve telvesi, -Fuller toprağı -aktif C	Pb ⁺² (0.01-2 g/L)	5.5	manyetik karıştırma	20 saatte denge	5-40°C	<500 µm	1-10 g/L	kesikli ads., filtrasyon, Nanocolor fotometresiyle Pb 5 testi	Max %95'den fazla. Pb uzaklaştırma etkinliği: siyahçay,telve>yeşil çay>Fuller toprağı>aktif karbon	[42]
kurutulmuş, öğütülmüş yumurta kabuğı	Cr (500-10000 mg/L)	1-9	-	60 dak.	n.ş.a	75-300 µm	12.5 g/L	kolon ve kesikli adsorpsiyon ve SEM ile analiz	başlangıç iyon kons.:2910,1 ppm, adsorban miktarı:4 g, sıcaklık:29°C için max. adsorplama: %49	[43]

Çizelge 3.2 Literatür araştırması (devamı)

Adsorban	Adsorplanan iyon cinsi ve konsantrasyonu	pH	Karıştırma hızı	Temas süresi	Sıcaklık (°C)	Partikül büyüklüğü	Adsorban konsantrasyonu	Yöntem	Adsorban kapasitesi	Kaynaklar
kahve telvesi koku (800-1200°C'de kokaştırma)	acid orange 7 (50-1000 mg/L)	-	200 rpm	20 gün	25°C	10-20 mesh	1.67-6.67 g/L	UV ile analiz BET ile yüzey alanı hesabı	karbonlaştırma sıcaklığının yüzey alanına etkisi; 800°C için 0.17 m ² /g, 1000°C için 13.98 m ² /g, 1200°C için 61.71 m ² /g ve 16.7 g/L adsorban miktarıyla %99 başarı	[44]
aktif karbon	akrilonitril (AN) (100 mg/L)	-	20 rpm	5-295 dak. (20 dak.opt.)	30-60°C	-	4-36 g/L (25 g/L opt.)	karıştırıcı su banyosunda çalkalama ve HPLC'de AN kons. ölçümü	optimum koşulda uzaklaştırma oranı %92	[45]
aktif karbon	Pb ⁺² (500-2000 mg/L)	2-14	150 rpm	0-330 dak. (75 dak.opt.)	288-333 K	3-5 mm	1-12 g/L (8g/L opt.)	karıştırma, filtreleme, AAS ile analiz	başlangıç kons.:500 mg/L iyon, 303 K, pH:4, adsorban miktarı: 8 g/L iken uzaklaştırılan iyon yüzdesi %90	[46]

Çizelge 3.2 Literatür araştırması (devamı)

Adsorban	Adsorplanan iyon cinsi ve konsantrasyonu	pH	Karıştırma hızı	Temas süresi	Sıcaklık (°C)	Partikül büyüklüğü	Adsorban konsantrasyonu	Yöntem	Adsorban kapasitesi	Kaynaklar
piroliz edilmiş kahve telvesi ve kil karışımı	Cu ⁺² , Pb ⁺² , Zn ⁺² , Cd ⁺² , Ni ⁺² (200 mg/L)	-	100 rpm	30 dak.	n.ş.a	1-6 mm	kahve-kil oranı: 30:70, 60:40, 70:30, 80:20	karıştırma, filtreleme, AAS ile analiz	500°C'de pirolizlenen, 4 mm partikül büyüklüğüne sahip ve 80:20 kahve:kil oranındaki adsorbanla Cu ⁺² için adsorpsiyon kapasitesi 17.8 mg/g	[19]
Kahve telvesi (kimyasal işlem ve ardından 100°C'de kurutulma)	Cu ⁺² , Pb ⁺² , Zn ⁺² , Cd ⁺²	2-12	-	gece boyunca	20-60	-	3 g/L	karıştırma, filtreleme, AAS ile analiz	%75-90 adsorplama yüzdesi (pH5, 20g kahve/L)	[40]
Kahve telvesi	Cu ⁺² , Pb ⁺² , Zn ⁺² , Cd ⁺² (19-291 µmol/L)	5	-	gece boyunca	21	-	0.971-8.738 g/L	karıştırma, filtreleme, AAS ile analiz	Adsorpsiyon yoğunluğu Cu:48.8 µmol/g, Pb:76.1 µmol/g, Cd:54.4 µmol/g, Zn:49 µmol/g	[47]

Çizelge 3.2 Literatür araştırması (devamı)

Adsorban	Adsorplanan iyon cinsi ve konsantrasyonu	pH	Karıştırma hızı	Temas süresi	Sıcaklık (°C)	Partikül büyüklüğü	Adsorban konsantrasyonu	Yöntem	Adsorban kapasitesi	Kaynaklar
Tavuk yumurta kabuğu	Cr ⁺³ (100-300 mg/L)	3-5	150 rpm	120 dk	20-60	-	15 g/L	Karıştırıcılı su banyosunda çalkalama, filtreleme ve ICP ile analiz	%66 iyon giderimi, max. sorpsiyon kapasitesi 160 mg/g (düşük sorban konsantrasyonunda, pH=5, 20°C)	[48]
Kahve telvesi (espresso) (kimyasal ile yıkama ve ardından kurutma)	Hg (10 mg/L)	3-11	-	1 gün	-	-	0.2-2 g/L	Karıştırma, filtreleme, AAS ile analiz	pH=3'te 84.2 mg/g pH=11'de 82.5mg/g adsorpsiyon kapasitesi	[49]
Kurutulmuş kahve telvesi	Cd ⁺² (10-700 mg/L)	2.5-7.5	-	240 dk	20-50	225-800 µm	3-24 g/L	Karıştırma, filtreleme, AAS ile analiz	Adsorpsiyon kapasitesi 15.65mg/g	[50]

Çizelge 3.3 *Coffea Arabica* ve *Coffea Robusta* kahve çekirdeklerinin kıyaslanması [51]

<i>C. Arabica</i>	<i>C. Robusta</i>
Deniz seviyesinden 1200-1800 m yükseklikte yetişir.	Deniz seviyesine yakın yerlerde yetişir.
Daha az nem, kafein ve asitlik içerir.	Çekirdekleri hastalıklara ve ortam koşullarına daha dayanıklıdır.
Ağaç 5 senede olgunlaşmasını tamamlar ve yılda 2 kez ürün verir.	Ağaç 2 senede olgunlaşmasını tamamlar ve yılda 4 kez ürün verir.
Daha lezzetli ve yumuşak bir aromaya sahip olup iyi kaliteye sahiptir.	Hazır kahve üretiminde kullanılır.
Çekirdekleri büyüklüklerine, şekillerine, yoğunluklarına ve renklerine göre seçilir.	Yıl içinde daha çok ürün verdiği için daha çok kullanılıp kahve çeşitleri içinde en ucuz olanıdır.

Ağacın ortalama ömrü 30-40 yıl, en verimli zamanları ise 8-10 yaşları arasındadır. Bu dönemlerde bir ağaçtan yılda yaklaşık 1 kg kahve elde edilir [52].



Şekil 3.1 Kahve çiçeği ve tohumu [52]

Kahve; nikotinic asit, kinolinik asit, tanik asit ve kuşkusuz kafein gibi biyolojik olarak aktif maddelerce zengin bir içecektir. Kahvedeki kafein miktarı ağacın yetiştiği yere, kahve çekirdeğinin cinsine, kahve çekirdeğinin kavrulma yöntemi ve içeceğin hazırlanmasına bağlıdır. Yapılan bir çalışmada 500 cc'lik bir fincanda 188 mg kafein içeriği tespit edilmiştir [53].

3.4.1.1 Kahve Hazırlama Yöntemleri

Kahve, sahip olduğu hoş giden tat ve kokunun yanı sıra içerdiği bazı bileşikler nedeniyle de dünya genelinde alışkanlık haline dönüşen bir içecektir. Özel kahve işletmelerinin, restoran ve hazır yiyecek zincirlerinin çoğalmasıyla kahve tüketimi de hızla artmaktadır.

10. yüzyılda Habeşistan'da keşfedilen kahve, Kanuni Sultan Süleyman zamanında İstanbul'a getirilmiş ve kısa zamanda beğenilerek saray mutfağında yerini almıştır. O zamanlarda çığ olarak alınan kahve çekirdekleri tavalarda kavrulup, dibeklerde öğütüldükten sonra cezvelerde pişiriliyordu. Özel bir tadı, köpüğü, kokusu, pişirilişi, ikramıyla kendine özgü bir kimliğe sahip olan kahve, zamanla, *Türk kahvesi* olarak adlandırılmıştır [51]. Türk kahvesi, telvesi ile ikram edilen, en ince çekilmiş kahve türüdür. Türk kahvesi üretimi için *Coffea Arabica* kahve çekirdekleri kullanılırken hazırlanışı için de cezve ya da elektrikli Türk kahvesi makineleri kullanılabilir [54].

Espresso kahve ise, koyu kavrulmuş ve İtalya ile özdeşleşmiş bir kahve türüdür. Türk kahvesi kadar olmasa da yeteri kadar ince çekilmiştir. *Espresso* kahve, sıcak suyun yaklaşık 9 atm. basınç altında ince çekilmiş kahveden geçirilerek hazırlanması esasına dayanır. Bu sürenin kısa olması gerektiği için kahvenin adı İtalyanca'da "ekspress" anlamına gelen *espressodur* [51]. *Filtre* kahveye göre daha yoğun ve sert bir kahve türüdür. Sade içilmesinin dışında özellikle sütle hazırlanan, latte, mocha, americano, cappuccino gibi çeşitleri de vardır [55].

Filtre kahve için koyu kavrulmuş ve kalın öğütülmüş kahve kullanılır. Kahve filtre kağıdının üzerine yerleştirilerek sıcak sudan geçirilmesiyle elde edilir. Filtre kahve için kullanılacak kahve çok ince çekilmiş olursa, filtrenin üzerinde yer alan kahveden sıcak suyun süzülmesi uzun sürer ve kahvenin lezzeti bozulur. Çok kaba çekilmiş kahve konursa, sıcak su hızla aşağıya akacağı için kahvenin tadı suya geçmez [54, 55].

3.4.1.2 Kahve Telvesinin Potansiyeli

Kahve ağaçlarının yetiştirmeleri için en ideal bölgeler tropik bölgelerdir. Brezilya, Endonezya, Fildişi Sahilleri, Kolombiya ve Meksika en fazla kahve üretimi yapan

ülkelerdir. 1998-2000 yılları arasında dünya kahve üretimi 6.7 milyon ton olurken 2010 yılında bu miktar 7 milyon tona çıkmıştır [56].

Ülkemizde ise kahve ithalat miktarı 2000 yılında 17.7 bin ton iken 2003 yılında 29.3 bin tona ve 2007 yılında ise 31.8 bin tona ulaşmıştır [57]. İtalya'da ise bu miktar toplam olarak 347 bin tondur [58]. Bununla birlikte, ülkemizde 1999 yılında *Gloria Jeans Coffee* ile başlayan, 2003 yılında *Starbucks*® ile hız kazanan kahve zincirleriyle kahve tüketimi de her yıl artan bir ivme (pazar büyüme hızı :%40) kazanmaya başlamıştır.

Kahve, dünyada petrolden sonra en büyük ticaret hacmine sahip olan üründür. Hazır kahve üretimi sırasında işlenmemiş kahve, sıcak su ya da buhar ile temas ettirilerek aroma verici bileşenlerin ve kahve çekirdeğindeki diğer bileşenlerin suya serbest bırakılması sağlanır. Kalan katı madde de *kahve telvesi* olarak adlandırılır [59]. Hazır kahve üretimi sırasında açığa çıkan atık miktarı yıllık 6 milyon tondur ve bu maddenin ticari bir değeri yoktur [60, 61].

T.C. Çevre ve Orman Bakanlığı'nın atık bertarafı hakkında yaptığı çalışmaya göre atık yönetiminde öngörülen öncelik sırası aşağıdaki gibidir:

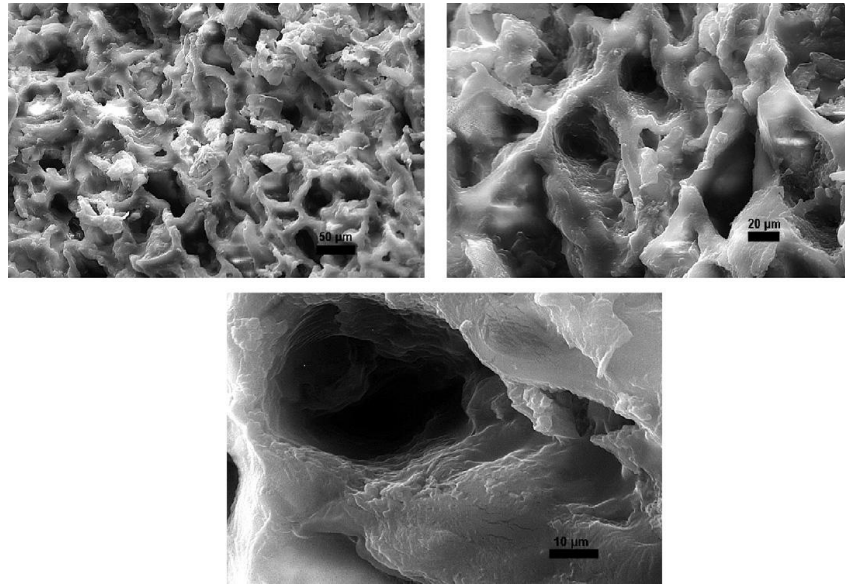
- 1. Atık önleme/azaltma:** Kaynak kullanımının en aza indirgenmesi ve böylece çıkarılan atık miktarının azaltılması,
- 2. Yeniden kullanım:** Aynı veya farklı amaçlar için ürünlerin, yan ürün veya atık maddelerin yeniden kullanılması,
- 3. Geri dönüşüm:** Aynı veya farklı bir malzemenin üretiminde hammadde olarak kullanılmak üzere atıkların yeniden bir işleme tabi tutulması,
- 4. İyileştirme:** Gübre, enerji tasarrufu ve diğer teknolojilerde yararlanmak üzere atıkların kullanılması,
- 5. İmha etme:** Daha uygun bir çözümün olmadığı hallerde, atığın gömülerek veya enerji tasarrufu olmadan yakılarak imha edilmesi [62].

Kahve telvesinin tehlikeli bir atık olmadığı göz önünde bulundurularak, bunun bir kısmı kompost ve hayvan yemi olarak değerlendirilirken büyük bir kısmı yakılarak bertaraf edilmekte ve bu da karbondioksit oluşmasına neden olmaktadır [60]. Son yıllarda

atıkların değerlendirilmesinde oluşan gereklilik ve çevresel koruma amacıyla bu atıkların kullanım alanlarında araştırma yapılması teşvik edilmiştir [59].

Kahve telvesi yüksek değerli ürün üretiminde, özellikle D-mannoz üretiminde kimyasal hammadde olarak kullanılabilir. Kahve telvesi kuru bazda yaklaşık %15 selüloz, %25 mannan ve %5 arabinogalaktan içermektedir. Bu karbonhidrat polimerleri mannoz üretim amacıyla yüksek sıcaklıkta sülfürik asit ile basit monomerler haline hidroliz edilebilir ve böylece endüstriyel proseslerle mannitole dönüştürülebilir [63].

Yağ içeriği %10-25 olan kahve telvesinden biodizel üretilebildiği gibi, telveden elde edilen yağ bitki verimliliğini arttırmak ya da etanol üretimi için hammadde olarak kullanılabilir [63]. Ayrıca kahve telvesinin protein içeriği %10-15 arasında değiştiği için önemli bir protein kaynağı olarak değerlendirilebilir. Bunların dışında telve, kozmetik sanayinde veya gübre olarak kullanılabilir [64]. Kahve telvesi kullanılarak atık sulardan ağır metallerin ya da renk verici maddelerin uzaklaştırılması hakkında bazı çalışmalar da yapılmıştır [59]. Şekil 3.2'deki SEM görüntülerinde kahve telvesinin gözenekli yapısı görülmekte olup bu gözenekli yapı adsorpsiyonun daha iyi gerçekleşmesini sağlamaktadır.

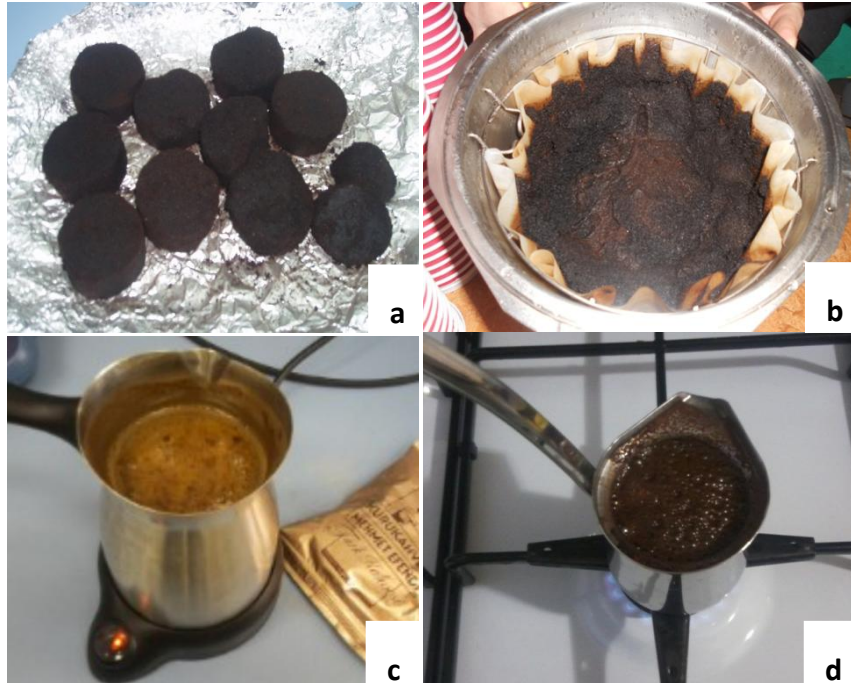


Şekil 3.2 Değişik ölçeklerde kahve telvesinin SEM görüntüleri [50]

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1 Hammadde

Yapılan deneylerde kullanılan espresso ve filtre kahve taveleri Starbucks®şubelerinden temin edilmiş ve Türk kahvesi olarak da Kurukahveci Mehmet Efendi Mahdumları'ndan alınan kahvenin cezvede (2 şekerli ve şekersiz) ve makinede pişirilmesi sonucu elde edilen taveleri, hiçbir ön işleme maruz bırakılmadan orijinal hali ile (nemli) deneylerde adsorban olarak kullanılmıştır (Şekil 4.1).



Şekil 4.1 Kullanılan kahve taveleri
a) Espresso b) Filtre kahve c) Türk kahvesi-makine d) Türk kahvesi-cezve

Deneylerde, metal kaplama firmasından temin edilen iki farklı atık su kullanılmış olup her ikisi de tek bileşence zengindir (Şekil 4.2). Çizelge 4.1’de de görüldüğü üzere birinci atık su bakır ağırlıklıdır. Diğer atık su ise aynı doğrultuda çinko ağırlıklıdır. Analiz sırasında cihazda tıkanıklığa yol açmaması için her iki atık su da filtre kağıdından süzölmüş ve bunun dışında hiçbir işleme tabi tutulmamıştır. Süzme işleminin ardından ağırlıklı olan bileşenlerin konsantrasyonları tespit edilmiştir. Bakır ağırlıklı atık suyun bakır konsantrasyonu 2110 mg/L ve pH’ı 11.04’tür. Çinko ağırlıklı atık suyun çinko konsantrasyonu ise 9306 mg/L ve pH’ı 2.68’dir.

Çizelge 4.1 Bakır ağırlıklı atık suyun metal içeriği

Bileşenler	Metal içeriği (mg/L)
Kalay ve bileşenleri	18.2
Nikel ve bileşenleri	10.1
Kurşun ve bileşenleri	41.1
Bor	0.03
Krom	100
Demir	0.7
Çinko	0.03
Arsenik	0.01
Alüminyum	7000
Brom	1
Bakır	12000
Baryum	50
Berilyum	0.015
Kobalt	1

Kinetik çalışmada ise espresso koku kullanılmış olup koklaştırma 800°C’de gerçekleştirilmiş, ardından 0.01 M NaOH çözeltisinde yaklaşık 60°C’de 30 dakika bekletilmiş ve daha sonra sarı renk kaybolana dek NaOH çözeltisiyle (4-6 defa) yıkama



Şekil 4.2 Kullanılan atık sular

yapılmıştır. Yıkanan kok, 0.01 M HNO₃ çözeltisinden geçirildikten sonra pH'ı 6 olana dek deiyonize suyla yıkanmıştır (Şekil 4.3). 2 saat boyunca 100°C'de kurutulan kok nem almayacak biçimde saklanmıştır.



Şekil 4.3 Kinetik çalışmada kullanılan kok

Kullanılan kahve tavelerinin nem içeriklerinin belirlenmesi için kahve taveleri etüvde 60°C'de 24 saat boyunca kurutulmuş ve kuru taveler oda sıcaklığında soğutulduktan sonra nem yüzdeleri ile yüzey alanları belirlenmiştir (Çizelge 4.2). Yüzey alanı tespiti BET cihazı (Quantachrome-Quadrasorb) ile gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 4.2 Kullanılan kahve tavelerinin nem yüzdeleri ve yüzey alanları

Kahve telvesi çeşidi	Nem (%)	Yüzey alanı (m ² /g)
Türk kahvesi (Makine)	60.37	0.520
Türk kahvesi (Cezve-şekersiz)	63.55	0.873
Türk kahvesi (Cezve-şekerli)	61.68	-
Espresso (Starbucks®)	61.67	0.977
Filtre (Starbucks®)	64.92	0.542

4.2 Deneysel Çalışma

Ön çalışma kapsamında pH'ın etkisi araştırılmış ve bunun için 62,5 g kok/L adsorban kullanılarak bakır ağırlıklı atık su üzerinde çalışılmıştır. Atık su için pH 11.04'de ve pH 4.6'da çalışıldığında sırasıyla %10.55 ve %19.14 adsorpsiyon verimi elde edilmiştir. pH ayarlamasına rağmen adsorpsiyon verimlerinde istenilen seviyeye ulaşılamamıştır. Ayrıca pH düşük olduğu için kimyasal çökme gözlenmiştir. Bu nedenlerden dolayı atık sular orijinal hali ile kullanılmış ve tüm deneyler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.

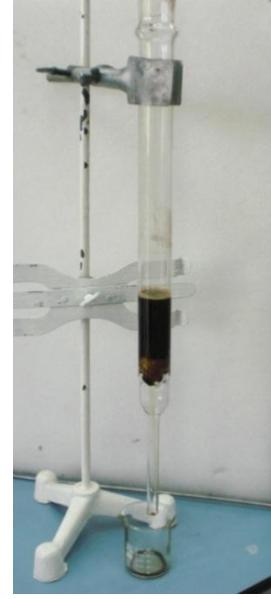
4.2.1 Kinetik Çalışma

Atık sudaki metal iyonlarının giderimi için gerçekleştirilen kinetik çalışmada, espresso koku ve makede yapılan Türk kahve telvesi (şekersiz) adsorban olarak kullanılmıştır. Deneysel çalışmalar; bakır metali ağırlıklı (başlangıç konsantrasyonu:2110 mg/L) atık suya kuru bazda 280 g/L adsorban eklenilerek 0-200 dakika arasında değişen sürede, orbital çalkalayıcıda (450 rpm karıştırma hızında) gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.4). Deneylerden sonra elde edilen çözeltiler, filtre kağıdı ile süzülerek bakır içeriklerinin analizi Perkin Elmer AAnalyst 200 AAS cihazı ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.5).

4.2.2 Çalkalamalı Sistemde ve Kolonda Adsorpsiyon

Orbital çalkalamalı sistemde yapılan adsorpsiyon deneylerinde bakır ağırlıklı atık su kullanılmış olup deneyler oda sıcaklığında, sabit karıştırma hızında (300 rpm) ve deneysel tasarıma uygun olarak gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon üzerinde etkili olan parametreler; adsorban cinsi, adsorban miktarı ve temas süresi olarak belirlenmiş ve deneyler, tasarım planına uygun olarak gerçekleştirilmiştir. Deneylerden sonra elde edilen çözeltiler mavi bant filtre kağıdı ile süzülerek bakır analizleri AAS cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

Kolon adsorpsiyonu deneylerinde, 32 cm uzunluğunda ve 1.8 cm çapındaki cam kolonun sıvı çıkış kısmı pamuk ile desteklenmiş ve deneysel tasarıma uygun olarak belirlenen adsorban miktarı serbest dolum şeklinde yüklenmiştir (Şekil 4.4). Adsorbanın üzerine cam boncuk ile aynı basınç uygulanarak numunelere aynı oranda



Şekil 4.4 Orbital çalkalayıcıda (Heidolph Unimax 1010) ve kolonda gerçekleştirilen deneyler

sıkışma sağlanmış ve her bir deney için adsorban 30 mL atık su ile muamele edilmiştir. Elde edilen numuneler filtre kağıdından süzöldükten sonra AAS cihazı ile analizleri yapılmıştır. Adsorpsiyon kolonunda yapılan deneylerde bakır ve çinko ağırlıklı iki atık su da kullanılmıştır.



Şekil 4.5 Atomik Absorpsiyon Spektrometre (Perkin Elmer AAnalyst 200) cihazı

4.3 Deneysel Tasarım

Kahve makinesinde yapılan Türk kahvesinin nemli telvesi ve kok kullanılarak kinetik çalışması yapılmıştır. Deney sonuçları karşılaştırıldığında adsorban yüzdeleri arasında

önemli bir fark bulunmadığından deneylere nemli kahve taneleriyle devam edilmiştir. Ancak tasarımlarda verilen adsorban miktarları kuru temelde yazılmıştır.

Deneysel tasarım, farklı değişkenlerin veya bunların etkileşim etkilerinin cevap üzerindeki etkisini görmek amacıyla kullanılan bir tarama testidir. Böylelikle en az sayıda veriyle yola çıkılarak sistem hakkında geniş çaplı bilgi edinilebilir. Bu çalışma kapsamında öncelikle çalkalamalı sistem kullanılmış ve üç parametrelilik beş seviyeli (-1.682, -1, 0, 1, 1.682) deneysel tasarım gereği bakır ağırlıklı atık su için 20 deney yapılması planlanmıştır. Arıtım üzerinde etkili parametreler; kahve cinsi (x_1), temas süresi (x_2) ve adsorban miktarı (x_3) olmak üzere belirlenmiş olup deneysel çalışma aralığı ve deney planı sırasıyla Çizelge 4.3 ve 4.4'de görüldüğü gibidir.

Çizelge 4.3 Bakır giderimi için seçilen parametreler ve çalışma aralıkları

Seviye	Kahve cinsi (x_1)	Temas süresi, dk (x_2)	Adsorban miktarı, g/L (x_3)
-1.682	Türk kahvesi cezve-şekersiz (TKC)	39.54	139.19
-1	Türk kahvesi makine-şekersiz (TKM)	60	175
0	Espresso (E)	90	227.5
1	Filtre (F)	120	280
1.682	Türk kahvesi cezve-şekerli (TKCŞ)	140.46	315.80

Kolonda yapılan adsorpsiyon çalışmalarında ise iki parametrelilik beş seviyeli deneysel tasarım gereği 12 deney yapılması planlanmış ve parametreler; kahve cinsi (x_1) ve adsorban miktarı (x_2) olmak üzere seçilmiştir. Deneysel çalışma aralığı ve deney planı bakır ve çinko ağırlıklı iki atık su için Çizelge 4.5 ve 4.6'de görüldüğü gibidir.

Çizelge 4.4 Bakır giderimi için uygulanan deney planı

No	x_1	x_2	x_3	Kahve cinsi	Temas süresi (dk)	Adsorban miktarı (g/L)
1	-1	-1	0	TKM	60	227.5
2	1	-1	0	F	60	227.5
3	-1	1	0	TKM	120	227.5
4	1	1	0	F	120	227.5
5	-1	0	-1	TKM	90	175
6	1	0	-1	F	90	175
7	-1	0	1	TKM	90	280
8	1	0	1	F	90	280
9	-1.682	-1	-1	TKC	60	175
10	1.682	-1	-1	TKCŞ	60	175
11	0	-1.682	1	E	39.54	280
12	0	1.682	1	E	140.46	280
13	0	0	-1.682	E	90	139.19
14	0	0	1.682	E	90	315.80
15	0	0	0	E	90	227.5
16	0	0	0	E	90	227.5
17	0	0	0	E	90	227.5
18	0	0	0	E	90	227.5
19	0	0	0	E	90	227.5
20	0	0	0	E	90	227.5

Çizelge 4.5 Kolon adsorpsiyonu için seçilen parametreler ve çalışma aralıkları

Seviye	Bakır giderimi		Çinko giderimi	
	Kahve cinsi (x_1)	Adsorban miktarı (nemli telve ile) (x_2)	Kahve cinsi (x_1)	Adsorban miktarı (x_2)
-1.41	TKC	4.85	TKC	10.1
-1	TKM	7	TKM	12.25
0	E	12.25	E	17.5
1	F	17.5	F	22.75
1.41	TKCŞ	19.65	TKCŞ	24.9

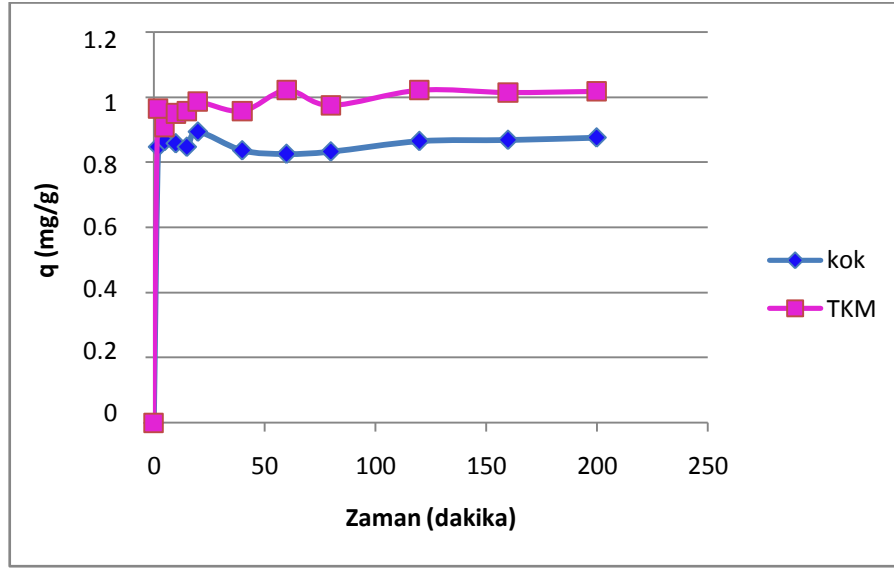
Çizelge 4.6 Kolon adsorpsiyonu için kullanılan deney planı

No	x_1	x_2	Kahve cinsi	Adsorban miktarı (g/30 mL)	
				Bakır giderimi	Çinko giderimi
1	-1	-1	TKM	7	12.25
2	1	-1	F	7	12.25
3	-1	1	TKM	17.5	22.75
4	1	1	F	17.5	22.75
5	0	0	E	12.25	17.5
6	0	0	E	12.25	17.5
7	0	0	E	12.25	17.5
8	0	0	E	12.25	17.5
9	-1.41	0	TKC	12.25	17.5
10	1.41	0	TKCŞ	12.25	17.5
11	0	-1.41	E	4.85	10.1
12	0	1.41	E	19.65	24.9

4.4 Deney Sonuçları

4.4.1 Adsorpsiyon Kinetiği

Deneylerde, kok ve işlem görmemiş (nemli) Türk kahvesi-makine (şekersiz) adsorban olarak kullanılmış ve 0-200 dakika arasında değişen sürede adsorpsiyon kinetiği incelenmiştir. Elde edilen veriler doğrultusunda adsorpsiyon kapasitesine karşı zaman grafiği çizilmiş (Şekil 4.6) ve adsorpsiyonun 0-2 dakika aralığında gerçekleştiği tespit edilmiştir. Bu nedenle, kinetik modelin önerilmesi mümkün olmamıştır.



Şekil 4.6 Cu⁺² iyon adsorpsiyonu için adsorpsiyon kapasitesi-zaman grafiği

4.4.2 Çalkalamalı Sistemde ve Kolonda Adsorpsiyon

%60-65 neme sahip olan çeşitli kahve taveleri adsorban olarak kullanılmış ve Cu⁺² iyonlarının giderimini esas alan adsorpsiyon deneyleri deneysel tasarıma uygun olarak orbital çalkalayıcıda gerçekleştirilmiştir. Sonuçta, Çizelge 4.7'de görüldüğü gibi adsorpsiyon veriminin %5.92-8.67 aralığında gerçekleştiği tespit edilmiştir. Bu sistemde istenilen başarı sağlanamadığı için sistem değişikliğine gidilmiş ve diğer deneylere kolon adsorpsiyonu yöntemiyle devam edilmiştir.

Eşitlik (4.1) ise deneysel tasarım sonucunda ikinci dereceden tam polinomal yaklaşım kullanılarak elde edilen model denklemi göstermektedir. Bu denkleme göre parametrelerin etkileri birbirine yakın olup en önemli parametre; temas süresidir.

Çizelge 4.7 Çalkalamalı sistem için deneysel tasarım sonucunda ulaşılan veriler

No	x_1	x_2	x_3	Konsantrasyon (mg/L)	Adsorpsiyon verimi (%)
1	-1	-1	0	1942	7.96
2	1	-1	0	1968	6.73
3	-1	1	0	1952	7.49
4	1	1	0	1957	7.25
5	-1	0	-1	1947	7.73
6	1	0	-1	1957	7.25
7	-1	0	1	1927	8.67
8	1	0	1	1950	7.58
9	-1.682	-1	-1	1951	7.54
10	1.682	-1	-1	1954	7.39
11	0	-1.682	1	1972	6.54
12	0	1.682	1	1943	7.91
13	0	0	-1.682	1982	6.07
14	0	0	1.682	1974	6.45
15	0	0	0	1972	6.54
16	0	0	0	1985	5.92
17	0	0	0	1985	5.92
18	0	0	0	1981	6.11
19	0	0	0	1991	5.64
20	0	0	0	1984	5.97

$$y = 6.25 - 0.31x_1 + 0.48x_2 + 0.32x_3 - 0.29x_1x_3 + 0.87x_1^2 + 0.16x_2^2 \quad (4.1)$$

Katsayısı pozitif olan temas süresi ve adsorban miktarı adsorpsiyon verimini arttırıcı yönde, katsayısı negatif olan kahve cinsi de adsorpsiyon verimini azaltıcı yönde etkilemektedir. Model denklemin istatistiksel önemi ve ANOVA analizi sonuçları ise Çizelge 4.8’de verilmektedir.

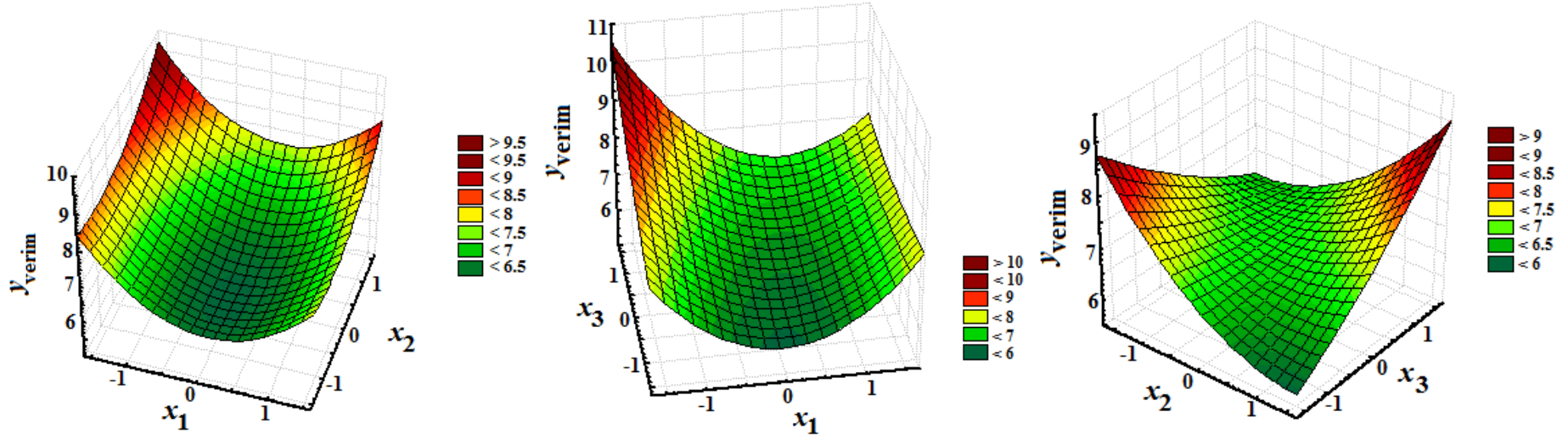
Çizelge 4.8 Çalkalamalı sistem için ANOVA analizinin sonuçları

Regresyon İstatistikleri	
Çoklu R	0.83
R Kare	0.69
Ayarlı R Kare	0.41
Standart Hata	0.65
Gözlem	20

ANOVA					
	df	SS	MS	F	Anlamlılık F
Regresyon	9	9.54	1.06	2.47	0.087
Fark	10	4.29	0.43		
Toplam	19	13.82			

	Katsayılar	<i>p</i> -değeri
Kesişim	6.25	2.29E-10
x_1	-0.31	0.17
x_2	0.48	0.11
x_3	0.32	0.15
x_1x_2	0.11	0.68
x_1x_3	-0.29	0.32
x_2x_3	-0.24	0.50
x_1^2	0.87	0.01
x_2^2	0.16	0.40
x_3^2	0.11	0.55

Çizelge 4.8’de verilen değerler doğrultusunda, seçilen parametrelerin adsorpsiyon verimi üzerindeki etkisi *Statistica* 8.0 paket programı kullanılarak üç boyutlu grafikler halinde görselleştirilmiştir. Şekil 4.7 kahve cinsi (x_1), temas süresi (x_2) ve adsorban miktarının (x_3) adsorpsiyon verimi üzerindeki etkilerini göstermektedir. Buna göre; Türk kahvesi cezve ve artan temas sürelerinde (a), Türk kahvesi cezve ve artan adsorban miktarında (b) adsorpsiyon verimi artmaktadır. Buna karşılık adsorpsiyon veriminin artabilmesi için temas süresi arttıkça adsorban miktarının azalması gereklidir.



a) Kahve cinsi (x_1) ve temas süresi (x_2) b) Kahve cinsi (x_1) ve adsorban miktarı (x_3) c) Temas süresi (x_2) ve adsorban miktarı (x_3)

Şekil 4.7 Parametrelerin adsorpsiyon verimi (y) üzerindeki etkisi

Kolonda gerçekleştirilen adsorpsiyon 2110 mg/L Cu^{+2} iyon konsantrasyonuna sahip atık su ile adsorpsiyon kolonunda çalışmalar deneysel tasarıma uygun olarak yapılmış ve deney sonucu elde edilen numunelerin Cu^{+2} iyon konsantrasyonları AAS cihazı ile tespit edilmiştir (Çizelge 4.9).

Çizelge 4.9 Adsorpsiyon kolonunda Cu^{+2} iyon giderimi için deneysel tasarım sonucunda elde edilen veriler

No	x_1	x_2	Kolondan çıkış süresi (s)	Konsantrasyon (mg/L)	Adsorpsiyon verimi (%)
1	-1	-1	905	604.2	71.36
2	1	-1	1880	1374	34.88
3	-1	1	1352	0.06	99.99
4	1	1	7740	828.6	60.73
5	0	0	296	884.3	58.09
6	0	0	280	557.8	73.56
7	0	0	283	523.2	75.20
8	0	0	241	475.9	77.45
9	-1.41	0	764	824.1	60.94
10	1.41	0	800	9.12	99.57
11	0	-1.41	126	1287	39.00
12	0	1.41	830	0.02	99.99

$$y = 71.1 - 2.89x_1 + 17.89x_2 + 2.65x_1^2 - 2.68x_2^2 \quad (4.2)$$

Eşitlik (4.2), deneysel tasarım sonucu elde edilen ikinci dereceden polinomal yaklaşım kullanılarak elde edilen model denklemi göstermektedir. Elde edilen bu model denkleme göre, katsayısı (17.89) olan x_2 parametresi en önemli parametredir ve katsayı pozitif olduğu için adsorpsiyon yüzdesini arttırıcı yönde etkisi vardır. Model denklemin istatistiksel önemi ve ANOVA analizi sonuçları ise Çizelge 4.10'da verilmektedir.

Çizelge 4.10 Kolon adsorpsiyonunda Cu^{+2} iyonlarının giderimine ait ANOVA analizinin sonuçları

Regresyon İstatistikleri	
Çoklu R	0.71
R Kare	0.50
Ayarlı R Kare	0.09
Standart Hata	20.88
Gözlem	12

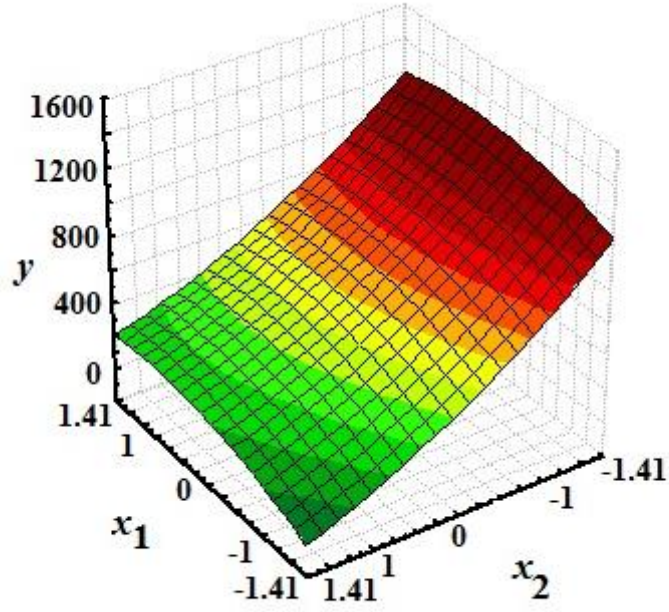
ANOVA					
	df	SS	MS	F	Anlamlılık F
Regresyon	5	2749.37	529.87	1.22	0.40
Fark	6	2616.44	436.07		
Toplam	11	5265.81			

	Katsayılar	p-değeri
Kesişim	71.10	0.00
x_1	-2.89	0.73
x_2	17.89	0.05
x_1x_2	-1.14	0.95
x_1^2	2.65	0.77
x_2^2	-2.68	0.74

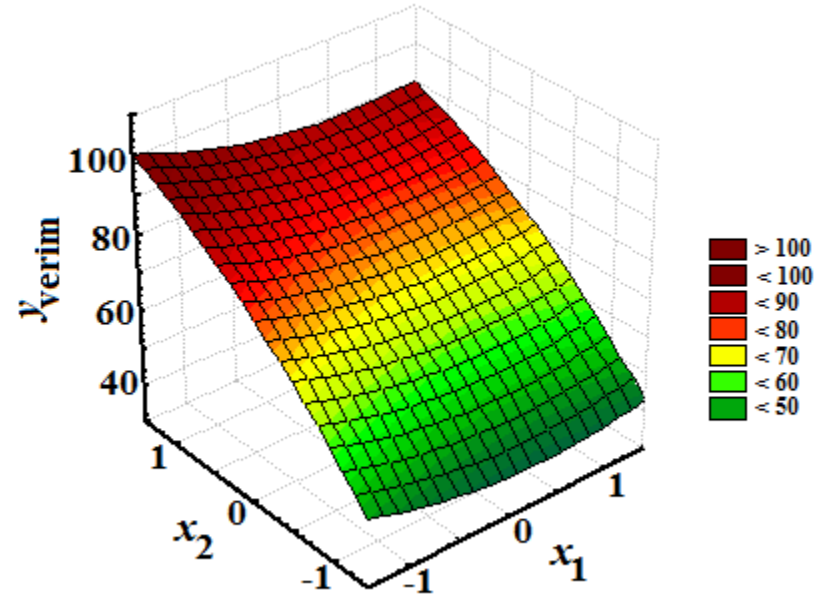
Statistica 8.0 (StatSoft, Inc.) paket programı kullanılarak 3 boyutlu Response Surface Methodology uygulamasıyla elde edilen Şekil 4.8'deki grafik yardımıyla optimum noktalar belirlenmiştir. Grafik gösteriminde yeşil renkle taralı alan, atık su içerisindeki bakır konsantrasyonunda sağlanan azalmaya işaret ettiği için bu çalışma aralığı ve düzeni içerisinde kahve telvesinin cinsi ne olursa olsun adsorban miktarının 30 mL atık su örneği için 35 gramdan fazla olması gerektiğini göstermektedir. Dolayısıyla görsel ifade, matematiksel yaklaşım ile uyum içerisindedir. Koyu yeşil bölge ise optimum noktayı ifade etmektedir. Buna göre elde edilen optimum noktalar;

$$x_1 = -1.41 \text{ (Türk kahvesi-cezve(şekersiz)); } x_2 = +1.41 \text{ (56.115 g/30mL)}$$

olarak belirlenmiş olup bu atık sudaki bakır içeriğinin sıfırlanacağına da bir göstergesidir.



a)



b)

Şekil 4.8 Kahve telvesi cinsinin (x_1) ve adsorban miktarının (x_2) adsorplama yeteneği üzerine (a) verim üzerine (b) etkisi

9306 mg/L Zn⁺² iyon konsantrasyonuna sahip diğer atık su ile yapılan kolon adsorpsiyonu çalışmaları da deneysel tasarıma uygun olarak yapılmış ve deney sonucu elde edilen numunelerin Zn⁺² iyon konsantrasyonları AAS cihazı ile tespit edilmiştir. Çizelge 4.11, numunelerin Zn⁺² iyon konsantrasyonlarını ve bu işlem sonunda kahve tanelerinin % iyon giderimini göstermektedir.

Çizelge 4.11 Kolon adsorpsiyonu ile Zn⁺² iyon giderimi için deneysel tasarım sonucunda elde edilen veriler

No	x_1	x_2	Kolondan çıkış süresi (s)	Konsantrasyon (mg/L)	Adsorpsiyon verimi (%)
1	-1	-1	288	113.3	98.78
2	1	-1	28	4778.67	48.65
3	-1	1	1782	7.43	99.92
4	1	1	82	854.65	90.82
5	0	0	331	3.61	99.96
6	0	0	187	48.11	99.48
7	0	0	355	9.59	99.90
8	0	0	281	5.57	99.94
9	-1.41	0	1170	12.1	99.87
10	1.41	0	610	8.39	99.91
11	0	-1.41	84	1848	80.14
12	0	1.41	833	6.46	99.93

$$y = 690.47x_1 - 830.78x_2 - 954.54x_1x_2 + 241.40x_1^2 + 702.63x_2^2 \quad (4.3)$$

Eşitlik (4.3), deneysel tasarım sonucu elde edilen ikinci dereceden polinomal yaklaşım kullanılarak elde edilen model denkleme göre, katsayısı (-830.78) olan x_2 parametresi en önemli parametresidir. Bu model denklemin istatistiksel önemi ve ANOVA analizi sonuçları ise Çizelge 4.12'de verilmektedir.

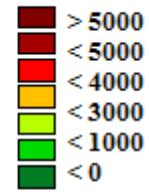
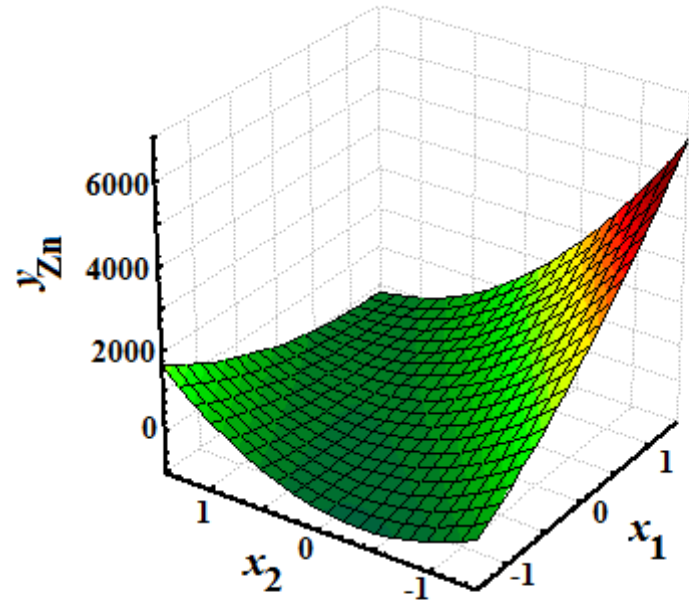
Çizelge 4.12 Kolon adsorpsiyonunda Zn⁺² iyonlarının giderimi için ANOVA analizinin sonuçları

Regresyon İstatistikleri	
Çoklu R	0.86
R Kare	0.73
Ayarlı R Kare	0.51
Standart Hata	992.1
Gözlem	12

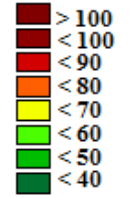
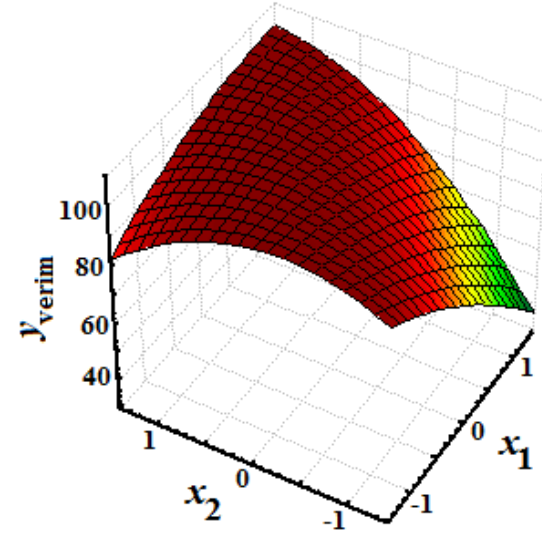
ANOVA					
	df	SS	MS	F	Anlamlılık F
Regresyon	5	16155693	3231139	3.28	0.09
Fark	6	5905573	984262.1		
Toplam	11	22061266			

	Katsayılar	p-değeri
Kesişim	13.84	0.98
x_1	690.47	0.10
x_2	-830.78	0.06
x_1x_2	-954.54	0.10
x_1^2	241.40	0.56
x_2^2	702.63	0.12

Şekil 4.9a'daki 3 boyutlu grafik gösteriminde yeşil renkle taralı alan, atık su içerisindeki çinko konsantrasyonunda sağlanan azalmaya işaret ettiği için bu çalışma aralığı ve düzeni içerisinde Türk kahvesi-cezve (şekerli) ve filtre kahve için adsorban miktarının 30 mL atık su örneği için 35 gramdan fazla olması gerektiğini göstermektedir. Şekil 4.9 b'de ise kolon adsorpsiyonu ile çinko iyon giderimi çalışması adsorpsiyon verimi üzerinden ifade edilmiştir. Burada ise koyu yeşil bölge çalışılmaması gereken aralığı göstermektedir. Buna göre Şekil 4.9, uygun koşullarda çalışıldığında bu atık sudaki çinko içeriğinin sınırlanacağını da bir göstergesidir.



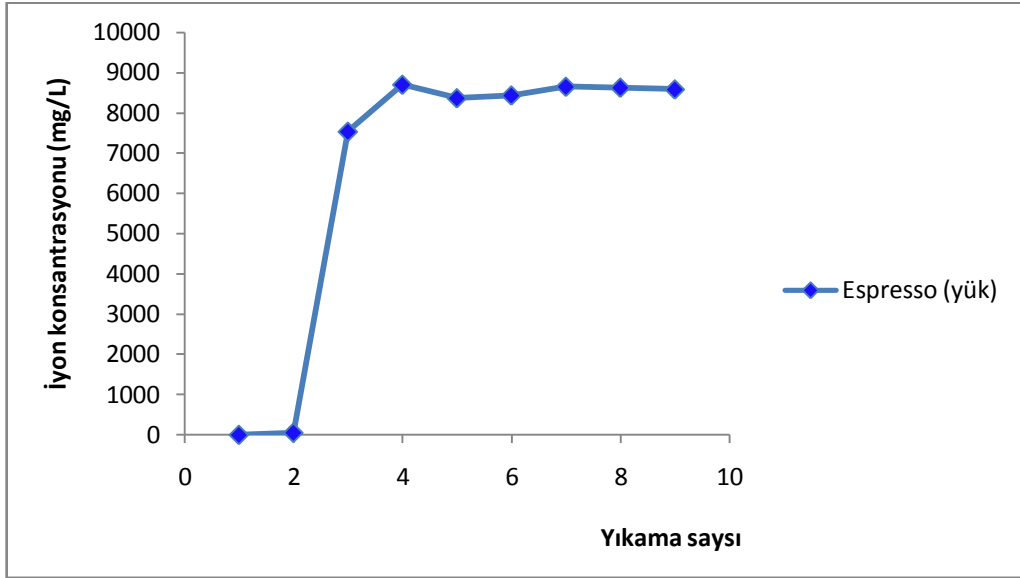
a)



b)

Şekil 4.9 Kahve telvesi cinsinin (x_1) ve adsorban miktarının (x_2) adsorplama yeteneği (a) adsorpsiyon verimi (b) üzerine etkisi

Kolon adsorpsiyonunda yapılan bir diğer çalışmayla kahve telvesinin art arda kullanılabilirliği test edilmiş ve bunun için 17.5 g espresso/30 mL adsorban ile çinko ağırlıklı atık su kullanılmıştır. Sonuç olarak, Şekil 4.10'de görüldüğü üzere aynı adsorbanın iki kez kullanılabileceği belirlenmiştir.



Şekil 4.10 Kolonda adsorbanın tekrar kullanılabilirliği

SONUÇ VE ÖNERİLER

Adsorpsiyon, metal iyonlarının gideriminde en çok tercih edilen yöntemlerden birisidir. Buna karşılık, literatürde kahve telvesi ile ilgili adsorpsiyon çalışmalarında bazı araştırmacıların telveleri yoğun bir ön işleme tabi tuttuğu ve aktiflik özelliklerini iyileştirmeye çalıştığı, bazı araştırmacıların ise model telveleri kendi hazırladıkları belirli konsantrasyonlarda metal iyonu içeren sularda adsorban olarak test ettikleri gözlenmiştir. Bu çalışma kapsamında ise literatürden farklı olarak, 5 farklı kahve telvesi adsorban olarak değerlendirilmiş ve telveler temin edildiği şekli ile yani %60-65 nem içerikli olarak deneylerde kullanılmıştır. Benzer şekilde, bakır ve çinko ağırlıklı olan atık su örnekleri de firmadan temin edildiği şekilde sadece kaba filtreden geçirilerek deneylerde kullanılmıştır.

Kinetik çalışmada, kok ve nemli kahve telvelerinin adsorpsiyon başarıları arasında fark bulunmadığı tespit edilmiş ve adsorpsiyonun 2 dakika kadar kısa sürede dengeye geldiği gözlenmiştir. Çalkalamalı sistemde ise adsorpsiyon verimi %5.64-8.67 arasında sınırlı kalmış ve bu nedenle sistem değişikliğine gidilerek adsorpsiyon kolonunda çalışmalara devam edilmiştir. Kolon sisteminde her iki atık su için de yüksek başarı sağlanmıştır.

Literatürde kolon adsorpsiyonu ile yapılan çalışmalara bakıldığında, atık suyun kolondan çıkış süresi adsorpsiyonun başarısı olarak açıklanmıştır. Bu çalışma kapsamında ise adsorpsiyonun başarısı atomik adsorpsiyon cihazından okunan bakır ve çinko konsantrasyon değerleri açısından tanımlanmıştır. Sonuçta, atık suların kolondan

ıkış süresi 2-120 dakika arasında değişse dahi bunun adsorplama yeteneği üzerinde birebir etkisinin olduğu gözlenmemiştir.

Nemli ve kuru telvenin etkisini karşılaştırmak adına kolonda 13.85-56.15 g kuru telve/L adsorban miktarıyla çalışılmış ve bakır ağırlıklı atık suda adsorpsiyon veriminin %0.62-12.80 arasında olduğu tespit edilmiştir. Kuru telveyle çalışmanın başarı sağlamadığı belirlenmiş ve bu kuruyan telvenin gözeneklerindeki gcmeye bağlanmıştır.

Sonuç olarak söylemek gerekirse, kahve telvelerinin orijinal olarak kullanımıyla hem atık suyun giderilmesi kısa sürede sağlanmış hem de adsorbanın aktivitesini arttıracak ısı ya da kimyasal ön işlemler uygulanmadığı için zaman, kimyasal ve emek sarfiyatından tasarruf edilmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] Jai, P., H., Wook, J. S., Kyu, Y. J., Gil, K. B. ve Mok, L. S., (2007). "Removal of Heavy Metals Using Waste Eggshell", *Journal of Environmental Sciences* 19, 1436-1441.
- [2] Amuda O.S. ve Ibrahim A.O., (2006). "Industrial Wastewater Treatment using Natural Material as Adsorbent", *African Journal of Biotechnology*, 5 (16), 1483-1487.
- [3] Utomo, H.D. ve Hunter, K.A., (2006). "Adsorption of Divalent Copper, Zinc, Cadmium and Lead Ions From Aqueous Solution by Waste Tea and Coffee Adsorbent", *Environmental Technology*, 27: 25-32.
- [4] İSKİ, Atık Su Deşarj Limitleri, [http://www.iski.gov.tr/Web/UserFiles/File/mevzuat/swf/Y atiksularin kanalizasyona desarj_yonetmeligi.swf](http://www.iski.gov.tr/Web/UserFiles/File/mevzuat/swf/Y_atiksularin_kanaliz_asyona_desarj_yonetmeligi.swf), 3 Nisan 2012.
- [5] Johnston, R., (1976). *Marine Pollution*, Academic Press, Inc., New York.
- [6] Dökmeçi, İ., (1994). *Toksikoloji*, 2. Baskı, Nobel Tıp Kitabevleri, İstanbul.
- [7] Sharma, Y. C., (2012). *A Guide to the Economic Removal of Metals from Aqueous Solutions*, John Wiley and Sons, Inc., New York.
- [8] USGS, Copper Statistics, <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/copper/mcs-2011-coppe.pdf>, 5 Mayıs 2012.
- [9] Aksu, Z. ve Kutsal, T., (1991). "A Biosorption Process For Removing Lead(II) Ions From Wastewater By Using *C. Vulgaris*", *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 52:109-118.
- [10] Weber, J.W., (1972). *Physicochemical Processes For Water Quality Control*, John Wiley and Sons, Inc., New York.
- [11] USGS, Zinc Statistics and Information, <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/zinc/>, 7 Nisan 2012.

- [12] USGS, Zinc Statistics, <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/zinc/mcs-2012-zinc.pdf>, 7 Nisan 2012.
- [13] Baş, L., Demet, Ö., (1992). "Çevresel Toksikoloji Yönünden Bazı Ağır Metaller", Ekoloji Dergisi, Sayı:5, 42-46.
- [14] Güven Metal, Bakır Tozu, <http://www.guvenmetal.com.tr/tr/urunler.html>, 9 Mart 2012.
- [15] Hepşen Kimya, Mikronize Çinko Tozu, <http://www.hepsenkimya.com.tr/tr/urunler/mikronize-cinko-tozu.aspx>, 9 Mart 2012.
- [16] T.C. Resmi Gazete, 25687 sayılı Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, 31.12.2004.
- [17] TÜİK, (2010). Belediye Atıksu İstatistikleri, Sayı 10752, Ankara.
- [18] Gardea-Torresdey, J., L., de la Rosa ve G., and Peratla-Videa, J.R., (2004). "Use of Phytofiltration Technologies In The Removal of Metals", Pure Appl. Chem., 76(4): 801-813.
- [19] Boonamnuayvitaya V., Chaiya, C., Tanthapanichakoon, W. ve Jarudilokkul, S., (2004). "Removal of Heavy Metals By Adsorbent Prepared From Pyrolyzed Coffee Residues and Clay", Separation and Purification Technology, 35:11-22.
- [20] Fırat, B., (2007). Atık Sulardan Kurşun (II) ve Bakır(II) İyonlarının Yumurta Kabuğu ile Uzaklaştırılması ve Optimum Koşulların Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [21] Kurniawan, A. T., Chan, G.Y.S., Lo, W.H. ve Babel, S., (2006). "Physico-Chemical Treatment Techniques For Wastewater Laden With Heavy Metals", Chemical Engineering Journal, 118, 83-98.
- [22] Strathmann, H., (1991). Membrane Separation Systems, Noyes Data Corporation, New Jersey.
- [23] Salt Y. ve Dinçer, S., (2006). "Özel Ayırma İşlemlerinde Bir Seçenek: Membran Prosesleri", Sigma, Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi, 4.
- [24] İzgü,E., (1984). Genel ve Endüstriyel Farmasötik Teknoloji, Ankara Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi Yayınları:57.
- [25] Kratochil, D., ve Volesky, B., (1998). "Advances In The Biosorption of Heavy Metals", Trends in Biotechnology, 16:291-300.
- [26] Sarıkaya, Y., (2004). Fizikokimya, 5. Baskı, Baran Ofset, ANKARA.
- [27] Keller, G., E., Anderson, R. ve Yon, C., (1987). Adsorption, Handbook of Separation Process Technology, John Wiley & Sons, 644-655.
- [28] Varol Apaydın, E., (2007). Farklı Biyokütlelere Değişik Isıl İşlemler Uygulanması ve Elde Edilen Ürün Özelliklerinin Belirlenmesi, Doktora tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- [29] Freundlich, H.M.F., (1906). "Over the Adsorption in Solution", Journal of Chemical Physics, 57:385-470.

- [30] Demir, R., (2005). Vişne çekirdeğinden üretilen aktif karbon ile sudan nikel giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [31] Treybal, R.E., (1981). Mass-Transfer Operations, 3.Edt., McGraw-Hill International Editions, Singapore, 566-567.
- [32] Yazoğlu, P. T., (2010). Pirinç Kabuğu Külünden Üretilen Kalsiyum Silikatın ve Aktif Karbonun Ağır Metal Adsorpsiyon Kapasitelerinin Kıyaslanması, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [33] Ekici, H.S., (2007). Kayısı Çekirdeğinden Elde Edilen Aktif Karbonla Sulardan Fosfat ve Bakır(II) Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- [34] Gupta, S., S. ve Bhattacharyya, K., G., (2011). "Kinetics of Adsorption of Metal Ions on Inorganic Materials: A Review", Advances in Colloid and Interface Science 162:39-58.
- [35] Vasanth Kumar, K. ve Sivanesan S., (2006). "Pseudo Second Order Kinetic Models for Safranin Onto Rice Husk: Comparison of Linear and Non-Linear Regression Analysis", Process Biochemistry, 41: 1198-1202.
- [36] Aksu, Z., (2000). "Equilibrium and Kinetic Modelling of Cadmium(II) Biosorption by *C.Vulgaris* in a Batch System: Effect of Temperature", Separation and Purification Technology,21:285-294.
- [37] Alyüz, B. ve Veli, S., (2005). "Ağır Metal İçeren Atıksu Arıtımında Kullanılan Düşük Maliyetli Adsorbentler", Sigma, Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi, 3: 94-105.
- [38] Rafatullah, M., Sulaiman, O., Hashim, R. ve Ahmad, A., (2010). "Adsorption of Methylene Blue on Low-Cost Adsorbents: A Review", Journal of Hazardous Materials, 177: 70–80.
- [39] Özcan, A.S., (2010). "Doğal Bentonitin Karakterizasyonu ve Kurşun(II) İyonlarını Adsorpsiyon Yeteneği", BAÜ Fen Bil. Enst. Dergisi Cilt 12(2) 85-97.
- [40] Utomo, H. D. ve Hunter, K. A., (2006). "Adsorption of Heavy Metals By Exhausted Coffee Grounds as a Potential Treatment Method for Waste Water", Surface Science and Nanotechnology, 504-506.
- [41] Abdel-Jabbar N. ve Al-Asheh S., (2009). "Factorial Design for the Analysis of Packed-bed Sorption of Copper using Eggshell as a Biosorbent", Journal of Environmental Protection Science, 3, 133-139.
- [42] Lavecchia R., Pugliese A., Zuurro A., (2010). "Removal of Lead from Aqueous Solutions by Spent Tea Leaves", Chemical Engineering Transactions, 19, 73-78.
- [43] Rajendran A., Mansiya C., (2011). "Extraction of Chromium from Tannery Effluents Using Waste Egg Shell Material as an Adsorbent", British Journal of Environment & Climate Change, 1(2), 44-52.
- [44] Nakamura T., Tokimoto T., Tamura T., Kawasaki N. ve Tanada S., (2003). "Decolorization of Acidic Dye by Charcoal from Coffee Grounds", Journal of Health Science, 49(6), 520-523.

- [45] Kumar A., Prasad B., Mishra I.M., (2008). "Adsorptive Removal of Acrylonitrile using Powered Activated Carbon", *Journal of Environmental Protection Science*, 2, 54-62.
- [46] Wasewar K.L., Kumar S., Prasad B., (2009). "Adsorption of Tin Using Granular Activated Carbon", *Journal of Environmental Protection Science*, 3, 41-52.
- [47] Utomo, H. D. ve Hunter, K. A., (2010). "Particle Concentration Effect: Adsorption of Divalent Metal Ions on Coffee Grounds", *Bioresource Technology* 101: 1482-1486.
- [48] Chojnacka, K., (2005). "Biosorption of Cr(III) Ions by Eggshells", *Journal of Hazardous Materials*, 167-173.
- [49] Macch G., Marani D., Tiravanti G., (1986). "Uptake of Mercury by Exhausted Coffee Grounds", *Environmental Technology*, 7 (1), 431-444.
- [50] Azouao, N., Sadaoui, Z., Djaafri, A. ve Mokaddem, H., (2010). "Adsorption of Cadmium From Aqueous Solution onto Untreated Coffee Grounds: Equilibrium, Kinetics and Thermodynamics", *Journal of Hazardous Materials* 184:126-134.
- [51] MEB, (2006). Mesleki Eğitim ve Öğretim Sisteminin Güçlendirilmesi Projesi, Yiyecek İçecek Hizmetleri Kahve Hazırlama ve Servisi, Ankara.
- [52] Wintengs, J. N., (2004). 'The Coffee Plant', *Coffee: Growing, Processing, Sustainable Production*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
- [53] Dorea, J.G. ve Costa T.H.M., (2005). "Is coffee a functional food?", *British Journal of Nutrition*", 93, 773-782.
- [54] Kuru Kahveci Mehmet Efendi Mahdumları, <http://www.mehmetefendi.com/mehmetefendi/index.html>, 25 Nisan 2012.
- [55] Başarır, S., (2005). A Comparative Study on Design of Turkish Coffee Brewing Machines for Self-service: "Telve", "Kahve" and "Gondol", Yüksek Lisans Tezi, İzmir İleri Teknoloji Enstitüsü, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- [56] FAO, (2010). Medium-term Prospects for Agricultural Commodities, PROJECTIONS TO THE YEAR 2010, Rome.
- [57] ICO, <http://www.ico.org>, 29 Mart 2012.
- [58] ICO, <http://www.ico.org/historical/2000+/PDF/IMPORTSIMCALYR.pdf>, 29 Mart 2012.
- [59] Zorro, A., Lavecchia, R., (2011). "Spent Coffee Grounds as a Valuable Source of Phenolic Compounds and Bioenergy", *Journal of Cleaner Production*, 1-8.
- [60] Tokimoto, T., Kawasaki, N., Nakamura, T., Akutagawa, J., Tanada, S., (2004). "Removal of Lead Ions in Drinking Water By Coffee Grounds as Vegetable Biomass", *Journal of Colloid and Interface Science* 281, 56-61.
- [61] Mussatto, S. I., Carneiro L. M., Silva, J. P. A., Roberto, I. C., Teixeira, J. A., (2011). "A Study on Chemical Constituents and Sugars Extraction From Spent Coffee Grounds", *Carbohydrate Polymers* 83, 368-374.

- [62] T.C. Çevre ve Orman Bakanlığı, (2009). ÇED Rehberi-Atık Bertaraf Tesisleri, Çevresel Etki Değerlendirmesi Sektörel Rehberleri, Ankara.
- [63] Safarik, I.,Horska, K., Svobodova, B., (2012). “Magnetically Modified Spent Coffee Grounds for Dyes Removal”, *European Food Research and Technology*, 234:345–350.
- [64] Silva, M., A., Nebra, S.A., Silva, M.J., Sanchez, C., G., (1997). “The Use of Biomass Residues In The Brazilian Soluable Coffee Industry”, *Biomass and Bioenergy*, Vol. 14, No 5/6, 457-467.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Belgin BOZKURT
Doğum Tarihi ve Yeri : 09/08/1987-İSTANBUL
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : belgin_bozkurt87@hotmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	Kimya Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2012
Lisans	Kimya Mühendisliği	Anadolu Üniversitesi	2010
Lise	Fen Bilimleri	Rıfat Canayakın Lisesi	2005