

T.C.
DICLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

139029

**ÇEŞİTLİ BİTKİSEL ATIKLAR ÜZERİNDE
AĞIR METAL ADSORPSİYON KİNETİĞİ VE
DENGESİNİN İNCELENMESİ**

Yasemin Bulut

**DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**DİYARBAKIR
ŞUBAT-2003**

139029
EC-YÜKSEL
DOKÜMANLAMA VE KÜTÜPHANE BİRLİKLERİ

T.C.
DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜNE
DIYARBAKIR

Bu çalışma, jürimiz tarafından KİMYA Anabilim Dalı'nda DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.


JÜRİ ÜYESİNİN ÜNVANI, ADI SOYADI:

İMZA

Başkan : Prof. Dr. Zeki TEZ.....
Üye : Prof. Dr. Bahattin GÜMGÜM.....
Üye : Doç. Dr. Necmettin PİRİNÇÇİOĞLU
Üye : Doç. Dr. H. Çetin ÖZEN
Üye : Yrd. Doç. Dr. A. Haluk AYDIN

Yukarıdaki bilgilerin doğruluğunu onaylarım.

27.10.2003

imza
Ünvanı, Adı soyadı
Prof. Dr. Şehit ANTEHİN
Enstitü Müdürü


TEŞEKKÜR

Bu çalışma 30. 08. 2002 tarihine kadar Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda, Fizikokimya Anabilim Dalı Başkanı Sayın Prof. Dr. Zeki TEZ'in danışmanlığında yürütülmüştür. Çalışmalarım esnasında gösterdiği yakın ilgi ve desteğinden dolayı sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çok değerli Hocam, Sayın Prof. Dr. Zeki TEZ'in Marmara Üniversitesi, Teknik Eğitim Fakültesi, Tekstil Bölümü'ne geçişinden dolayı 30. 08. 2002 tarihinden sonra bu çalışma Sayın Doç. Dr. Necmettin PİRİNÇÇİOĞLU'nun danışmanlığında yürütülmüştür. İlgi ve desteğinden dolayı kendilerine teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca deneysel çalışmalarım sırasında değerli yardımlarını gördüğüm Dicle Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Fizikokimya Anabilim Dalı Başkanı Sayın Yrd. Doç. Dr. A. Haluk AYDIN'a teşekkür ederim.

Her türlü desteklerini gördüğüm sevgili eşim Murat BULUT'a ve anneme de sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Arş.Gör. Yasemin BULUT

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
AMAÇ	iv
ÖZET	v
SUMMARY	vi
1. GİRİŞ	1
1.1. Genel Bilgiler	1
1.2. Önceki Çalışmalar	3
2. ÇEVRE KİRLİLİĞİ	8
2. 1. Çevre Kirliliğine Genel Bakış	8
2. 2. Su ve Su Kirliliği	9
2. 2. 1. Su, Suyun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	9
2. 2. 2. Yeryüzündeki Suların Dağılımı	9
2. 2. 3. Su Kirliliği	9
2. 3. Su Standartları	10
2. 4. İçme Sularında Aranılacak Başlıca Kriterler	11
3. AĞIR METALLER	12
3. 1. Genel Özellikleri	12
3. 2. Ağır Metallerin Biyokimyasal Özellikleri	13
3. 3. Ağır Metallerin Canlılar Üzerindeki Etkileri	13
3. 4. Ağır Metal Kaynakları	16
3. 4. 1. Ağır Metallerin Atmosfer ve Hidrosferde Bulunuşları	16
3. 4. 2. Jeokimyasal Kaynaklar	16
3. 4. 3. Metal Madenleri	17
3. 4. 4. Akaryakıtların Yanması	17
3. 4. 5. Tarımda Kullanılan Maddeler	17
3. 4. 6. Elektronikte Kullanımı	18
3. 4. 7. Diğer Kaynaklar	18
4. ADSORPSİYON HAKKINDA GENEL BİLGİLER	19
4. 1. Giriş	19
4. 2. Adsorpsiyon Termodinamiği	20
4. 3. Adsorpsiyon Dengesi	21
4. 4. Adsorpsiyon İzotermi	21

4. 4. 1. Freundlich İzotermi	24
4. 4. 2. Langmuir İzotermi	24
4. 4. 3. Brunauer, Emmett ve Teller (B. E. T.) İzotermi	25
4. 5. Adsorplanan Madde	26
4. 6. Adsorplayıcı Katılar ve Yüzey Alanları	26
4. 7. Çözünmüş Maddelerin Katılar Tarafından Adsorpsiyonu	28
4. 8. Adsorpsiyon Uygulamaları	29
4. 8. 1. Kromatografik Analiz	30
4. 8. 2. Elektrolitlerin Adsorpsiyonu	30
5. DENEYSEL KISIM	31
5. 1. Kullanılan Adsorplayıcılar ve Hazırlanması	31
5. 2. Kullanılan Kimyasal Maddeler	32
5. 3. Kullanılan Alet ve Cihazlar	31
5. 4. Kinetik Çalışmalar	31
5. 4. 1. Adsorpsiyon Hız Sabitinin Hesaplanması	32
5. 4. 2. Gözenek Difüzyon Katsayısının Hesaplanması	32
5. 4. 3. Parçacık İçi Kütle Transfer Katsayısının Hesaplanması	33
5. 5. Adsorpsiyon Çalışmaları	33
5. 6. Termodinamik Hesaplamalar	34
5. 7. Metal İyonlarının Adsorpsiyon Rekabeti	34
5. 8. Çizelgeler ve Şekiller	35
6. SONUÇ VE TARTIŞMA	
6. 1. Kinetik Çalışmaların Değerlendirilmesi	101
6. 2. Adsorpsiyon Çalışmalarının Değerlendirilmesi	102
6. 3. Termodinamik Hesaplamaların Değerlendirilmesi	105
6. 4. Metal İyonlarının Adsorpsiyon Rekabetinin Değerlendirilmesi	106
EKLER	108
KAYNAKLAR	108
ÇİZELGE LİSTESİ	116
ŞEKİL LİSTESİ	118
ÖZGEÇMİŞ	121

AMAÇ

Hızla artan dünya nüfusu, plansız endüstrileşme ve sağlıksız kentleşme, nükleer denemeler, bölgesel savaşlar, ürün verimini artırmak amacı ile kullanılan tarım ilaçları, yapay gübreler ve deterjan gibi kimyasal maddeler giderek çevreyi kirletmeye başlamış ve bunun sonucu olarak, büyük oranda kirlenen hava, su ve toprak, canlılar için zararlı olabilecek boyutlara ulaşmıştır. Her insanın temiz havaya, suya ve toprağa ihtiyacı vardır ve bunların kirletilmemesi gerekir. Ayrıca bunlar sadece bir grup insanın değil, bütün insanların ortak hazineleridir. Gelecek kuşaklara tençffüs edecekleri kadar temiz hava, içecekleri kadar temiz su, karınlarını doyuracak kadar tarım toprağı ve ruhlarını dinlendirecek kadar yeşillik bırakmak için çeşitli tedbirler alınıp çevre kirliliğı önlenmelidir.

Çevre kirleticiler arasında ağır metaller önemli bir yer tutmaktadır. Çevreye salınan ağır metallerden dolayı su kirliliğı son yıllarda dünya çapında endişe verici bir duruma gelmiştir. Bu nedenle ağır metal kirliliğinin önlenmesi için yapılan araştırmalar hızla artmaktadır.

Adsorpsiyon suda çözünmüş, görünmeyen ve değişik kökenli organik veya anorganik atık maddelerin giderilmesi için uygun bir yöntemdir.

Bu çalışmada çeşitli bitkisel atıklar üzerinde bazı ağır metallerin adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Optimum uzaklaştırmanın temas süresine, sıcaklığa, adsorplayıcı ve adsorplananın türüne bağılılığının incelenmesinin yanısıra adsorpsiyon kinetiğinin incelenmesi, uygun modellerde değerlendirilerek kinetik parametrelerin hesaplanması, adsorpsiyon izoterm verilerinin elde edilmesi ve adsorpsiyon eğrilerinin çizilmesi, ilgili modellerde değerlendirilerek termodinamik parametrelerin hesaplanması ve metal iyonları arasındaki rekabetin incelenmesi amaçlandı. Adsorplayıcı olarak fındık kabukları, badem kabukları, kavak ve ceviz ağacı talaşları ile bunların formaldehit ile modifiye edilmiş halleri kullanıldı.

ÖZET

Endüstriyel aktivitelerin artması ile atık suların, özellikle metal kirliliği içeren suların temizlenmesi endişeleri artmıştır. Metal iyonlarının, sulu çözeltiden ayrılması için kimyasal çöktürme, iyon değiştirme, filtrasyon ve adsorpsiyon gibi bazı yöntemler kullanılmaktadır. Ancak bu yöntemler genellikle pahalıdır.

Adsorpsiyon yaygınca kullanılan etkili yöntemlerden biridir. Bununla beraber adsorpsiyonda maliyet önemli bir parametredir. Bu nedenle zararlı atıkların işlenmesi için daha az pahalı olan yerel kaynakların kullanımı çevresel biyoteknolojinin gelişimi için uygundur.

Bu çalışmada maliyeti çok düşük olan fındık kabukları, badem kabukları, kavak ve ceviz ağacı talaşları ile bu adsorplayıcıların formaldehit ile modifiye edilmiş halleri adsorplayıcı olarak kullanılarak sulu çözeltiden Ni(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonları uzaklaştırıldı. Belirli miktardaki ham ve modifiye adsorplayıcılar başlangıç derişimi belli metal iyonu çözeltisinin belli miktarı ile karıştırılarak, zamanla denge derişimindeki azalma ölçülerek kinetik veriler elde edildi ve denge süresi belirlendi. Bu kinetik veriler psödo-birinci ve psödo-ikinci hız mertebesinde değerlendirilerek adsorpsiyon hız sabitleri hesaplandı. Ayrıca gözenek difüzyon ve parçacık içi kütle difüzyon katsayıları hesaplandı.

Üç farklı sıcaklıkta ham ve modifiye adsorplayıcıların sabit miktarı ile derişimleri farklı bir seri çözelti belirlenen denge süresince çalkalandı ve denge süresi sonunda çözeltiler analiz edilerek denge derişimleri belirlendi. Denge derişimine karşı birim miktar adsorplayıcı üzerinde adsorplanan metal iyonu miktarı grafiğe geçirilerek adsorpsiyon izotermi elde edildi. Adsorpsiyon izoterm verileri Freundlich ve Langmuir izoterm modellerinde değerlendirilerek adsorpsiyon izoterm sabitleri ve yine bu veriler yardımı ile adsorpsiyon denge sabiti (K_o) bulunup serbest enerji değişimi (ΔG), entalpi değişimi (ΔH) ve entropi değişimi (ΔS) gibi termodinamik parametreler hesaplandı.

Ayrıca Ni(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının, ikili ve üçlü karışım halindeki % A değerleri belirlenerek bu metal iyonlarının adsorpsiyon rekabeti incelenmiştir.

SUMMARY

Increasing industrial activities have given rise to the question of depollution of waste waters, particularly where heavy metal ions are concerned. Several methods such as chemical precipitation, ion exchange, filtration and adsorption have been used to remove metal ions from solution, but they are all generally expensive.

Adsorption is one of the effective methods widely used. However, the cost is an important parameter in adsorption. Hence, the usage of less expensive indigenous biodegradable resources for processing hazardous waste would be promising in emerging of environmental biotechnology.

The study involves an investigation of effects of very low cost adsorbents such as shells of hazelnut and almond, sawdust of walnut and poplar as well as their modified species on the removal of metal ions such as Ni(II), Cd(II) and Pb(II) from aqueous solution.

Certain amount of raw and modified adsorbents were mixed with metal ion solution whose initial concentration is known and thus corresponding kinetics and equilibrium times were determined by measuring decrease in equilibrium concentration of metal ions against time. Kinetics fit pseudo- first and second order models and hence adsorption rate constants were calculated.

A series of solutions with different metal ion concentration was mixed with constant amount of raw and modified adsorbents and shaken at there different temperatures for the period of equilibrium time determined preously, and thus equilibrium concentrations were determined by analysing the amounts of metal ion remained in solution.

Adsorption isotherms were obtained by plotting equilibrium concentration versus metal ion concentration adsorbed on the unit amount of adsorbant. Isotherm data followed Freundlich and Langmuir equations and corresponding isotherm constants were calculated. Thermodynamic parameters ΔG , ΔH and ΔS were also calculated from K_{eq} , adsorption equilibrium constant, obtained at different temperatures, for each adsorbent and metal ion.

In addition the adsorption competition of Ni(II), Cd(II) and Pb(II) ions were determined from A% values obtained from double and triple mixtures of these ions.

1. GİRİŞ

1. 1. Genel Bilgiler

Endüstriyel çağ iki yüzyıl önce başlamış ve bu çağda nüfus 1 milyardan 6 milyara çıkmıştır. Bununla beraber bu çağda yeni teknolojiler de gelişmiş (1) ve beraberinde çevre sorunlarını getirmiştir (2).

Toksik metaller sık sık endüstriyel sektörler tarafından çevreye boşaltılmakta ve bu boşaltım taze su kaynaklarının ve deniz sularının kirlenmesine neden olmaktadır. Dünyanın belirli bölgelerinde bu kirlilik hala artmaktadır (3, 4, 5). Çizelge 1. 1'de farklı endüstriyel sektörlerin su kirliliği üzerindeki etkileri verilmiştir. Çizelgeden görüldüğü gibi kirliliğin genelinden (%85'den fazla) 4 endüstri sektörü; kimyasallar, kağıt, petrol ve başlıca metaller sorumludur (1).

Çizelge 1. 1. Su kirliliğine neden olan çeşitli sektörler ve payları

Sektör	%	Sektör	%
Kereste	0,01	Elektrik	0,09
Makina	0,01	Çelik/kil/cam	0,10
Taşıma araçları	0,01	Besin	0,53
Tekstil	0,02	Diğerleri	1,97
Plastik	0,04	Başlıca metaller	2,41
Deri	0,04	Petrol	3,21
Metal imalathaneleri	0,05	Kağıt	8,13
Fotoğrafik malzemeler	0,06	Kimyasallar	83,32

Su kirliliğinin en büyük kaynaklarından biri ağır metal kirliliğidir ve ağır metallerin çevreye salınması oldukça büyük orandadır. Bunlardan bazılarının zehirli oldukları ya da bir çok yaşam formları üzerinde zararlı etki gösterdikleri iyi bilinmektedir. Bununla beraber bu metallerin endüstriyel yaşamda bir çok uygulamaları vardır. Bunların arasında krom, nikel, antimon ve mangan yer almaktadır. Bu nedenle kirli sular çevreye boşaltılmadan önce ağır metal konsantrasyonunun düşürülmesi gerekir (5, 6).

Atık sulardan metal iyonlarının uzaklaştırılması ve suların temizlenmesi için kimyasal çöktürme, iyon değiştirme, adsorpsiyon, membran ile ayırma işlemleri ve elektrokimyasal çöktürme gibi teknikler kullanılmaktadır (1, 2, 4, 5). Bu yöntemlerin avantaj ve dezavantajları Çizelge 1. 2'de verilmiştir (1). Ancak bunların çoğu maliyet işlemleri göz önüne alındığında ekonomik olmadıkları ve yeteri kadar temizlemedikleri

düşünülmektedir. Genellikle arzu edilen kaliteyi sağlamak için değişik tekniklerin kombinasyonu kullanılır. Bu nedenle zararlı atıkların işlenmesi için daha ekonomik yerel biyokimyasal bozunabilir kaynakların kullanımı çevresel biyoteknolojinin gelişimi için uygun olduğu öngörülmektedir (2, 5, 7).

Çizelge1. 2. Temizleme metotlarının bazı avantaj ve dezavantajları

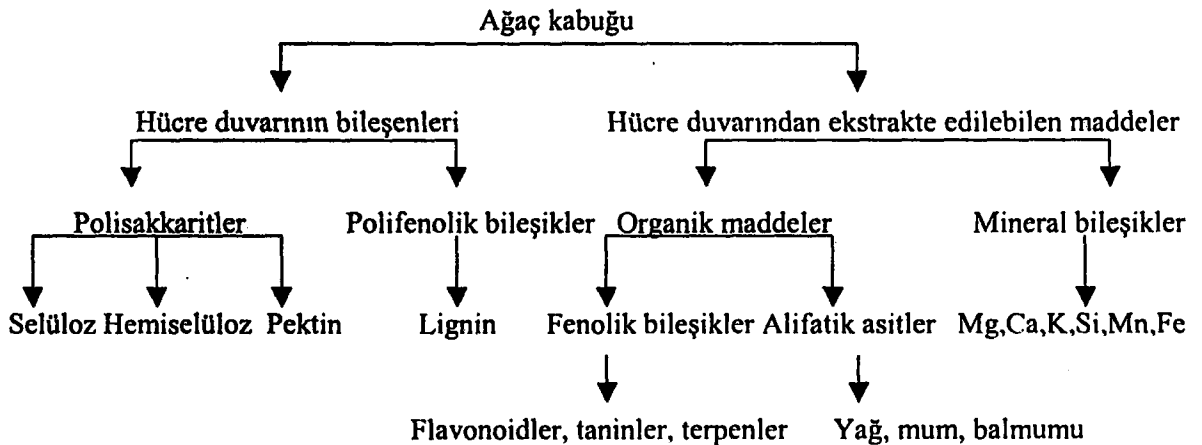
Metot	Avantajları	Dezavantajları	M³ başına tüketilen enerji
Etkisizleştirme/ çöktürme	*Önemli konsantrasyonlarda metal iyonlarını içeren yüksek akış hızlı akımlara uygulanabilir.	* %50 nem içeren büyük hacimli çamurların ürünü *Çözünür olduğundan, 0,1-3 ppm kalıcı iyon konsantrasyonu ile sınırlıdır *Çöktürmeden önce Cr ⁶⁺ 'yı Cr ³⁺ 'ye indirmek gerekir *Organometalik bileşiklerin aralığında etkisi azalır.	2,1-3,7 kWh
İyon değiştirme	*Metal iyonlarını seçici olarak ekstrakte eder *Akımları temizleme hızı yüksektir *Rejenerasyonu kolaydır	*Yüksek akış hızı ya da yüksek metal içeriğinde etkisi daha azdır *Tanecikler, yükseltgenler vb. içeriklerin öncelikle temizlenmesi gerekir *Yüksek fiyat *Bazı iyon değiştiricilerin çevirim ömürlerinin sonunda atılan atık olması	0,3 kWh
Aktif kömür kullanımı	*Akımlardaki organik kirliliklerin temizlenmesi için etkilidir	*Bir saatte işlenen akımın hacmi kullanılan aktif karbonunun 3 katı kadardır. *Pirolizle karbonun rejenerasyonu sırasında yaklaşık %10'u kaybolur *Maliyeti, doğal adsorplayıcılardan yüksektir	0,3 kWh
Membran ile ayırma	*Düşük metal iyonu içeren akımlar için etkilidir	*Yüksek metal konsantrasyonlu akımlar için uygun değil *Membranın korumak için süspansiyon taneciklerin filtre edilmesi gerekir *M ² başına akış hızı 1-10 L/h ile sınırlıdır	2,1-2,6 kWh
Elektroliz/ Elektrodiyaliz/	*Yüksek metal iyonu içeren akımlar için etkilidir *Düşük işletme maliyeti	*Yüksek sermaye maliyeti *Yüksek laboratuvar şartları *Akış hızı 0,2 M ³ /h'ten daha azdır *Seyreltik çözeltiler için düşük etki gösterir(150-1500 ppm içeren akımlar için % 40) *5-150 ppm limitlerinde arıtma daha azdır	2-10 kWh
Biyolojik	*Akımların nitratlaştırılması ya da nitrat giderilmesi için etkilidir *Diğer metotlarla işlenmiş akımlar için daha etkili bir metot olarak kullanılabilir	*Yüksek konsantrasyonlarda ağır metal iyonlarını içeren akımlara uygulanmaz *Kolayca yükseltgenen bileşikler gibi kirleticiler sistemin biyolojik dengesini bozabilirler. *Bakterinin beslenmesi ucuz değil.	0,3 kWh

1. 2. Önceki Çalışmalar

Adsorpsiyon suda çözünmüş, görünmeyen ve değişik kökenli organik veya anorganik atık maddelerin giderimi için uygulanmaktadır. Sorplayıcı malzemelerin karşılaştırılmasında maliyet önemli bir parametredir. Son zamanlarda bir çok çalışmada, ağaç kabuğu, zengin tanin içerikli materyaller, lignin, çitosan, ölü biyoküteller, deniz yosunu, ksantan, zeolitler, killeri, modifiye yün ve pamuk, kum, kemik jelatin boncuk ve yemiş kabukları gibi düşük maliyetli sorplayıcılar kullanılmıştır (Çizelge 1. 3)(10-73). Düşük maliyetli sorplayıcı doğada bol miktarda bulunan, yan ürün ya da başka bir endüstrinin atık ürünü olarak tanımlanır (4). Ancak adsorpsiyon kapasiteleri küçüktür ve adsorpsiyon kapasitesini artırmak için yapılacak ilave işlemler maliyeti artırabilir (8). Çizelge 1. 4'de talaş ve ağaç kabukları için yapılan ön işlemler ve kullanılan kimyasal maddeler verilmiştir.

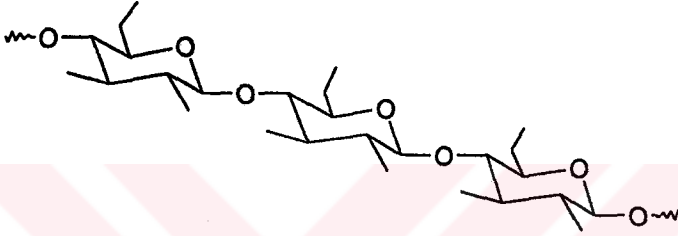
Selüloz, talaş, yün, pamuk, ipek, kauçuk v.b. doğal materyaller makro moleküllerin bileşimi ya da doğal polimerlerdir. Bu polimerlerin bozunması bu materyallerin mikro organizmalar tarafından biyolojik bozulması ile mümkündür. Bu bozunma ürünleri, diğer mikroorganizmalar veya bitkiler tarafından dönüştürülen ve çevre üzerinde olumsuz etkisi olmayan gazlar ve moleküllerdir. Bu nedenle kullanılmış ağaç atıkları ve kabukları endüstriyel akımların temizlenmesi için kullanılabilir (1).

Bir çok çalışma selülozik materyallerin metalik iyonları adsorplayabildiğini göstermiştir. Adsorpsiyon mekanizmasının genellikle metalik iyon ile karbonil oksijenin koordinasyon şelatından ve substrat içindeki asidik grup ile iyonik bağın oluşması ile açıklanmaktadır (9). Ağaç kabuğunun bileşenleri Şekil 1. 1'de gösterilmiştir (1).



Şekil 1. 1. Ağaç kabuğunun bileşenleri (1)

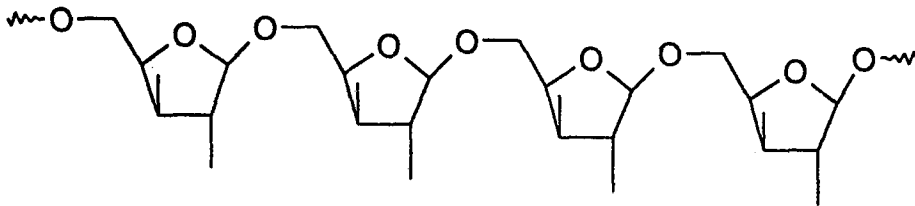
Hücre duvarının bileşenlerinden olan polisakkaritler çok miktarda monosakkarit birimlerinin, birbirleriyle oksijen köprüleri ile birleşmesiyle meydana gelir. Selüloz, birleşen birimlerin hepsinin aynı olduğu biyohomopolimerlerdendir. Biyosferdeki toplam organik karbonun yarısından fazlası selüloz halindedir. Selüloz bitkilerin yapısal maddesi olup, özellikle bitki hücre duvarlarının önemli bir kısmını oluşturur. Odunun yaklaşık yüzde 50'si ve pamuğun tamamı selülozdur (74). Yapısı, D-glikopiranoz birimlerinin 1β -O-4 şeklinde birleşmesiyle oluşmuştur (75).



Şekil 1. 2. Selüloz yapısında glikopiranoz moleküllerinin 1β -O-4 bağlantıları

Hemiselüloz, selüloz gibi bitkilerin yapısal maddesidir ve genellikle selüloz ile birlikte bulunur. Hemiselülozun yapısı büyük oranda ksilanlardan meydana gelmiş olmakla birlikte, yer yer asit grubu içeren glikoz ve galaktoz birimleri de bulunur.

Bir bitkisel polimer olan pektin, genelde bir heteropolimerdir ve bileşiminde D-arabinofuranoz, D-galaktopiranoz, D-galakturonik asit monomer birimleri bulunur. Bağlanmalar 1β -O-4 şeklindedir. Meyve ve sebzelerin kabuklarında ve etli kısımlarında bulunur (75).



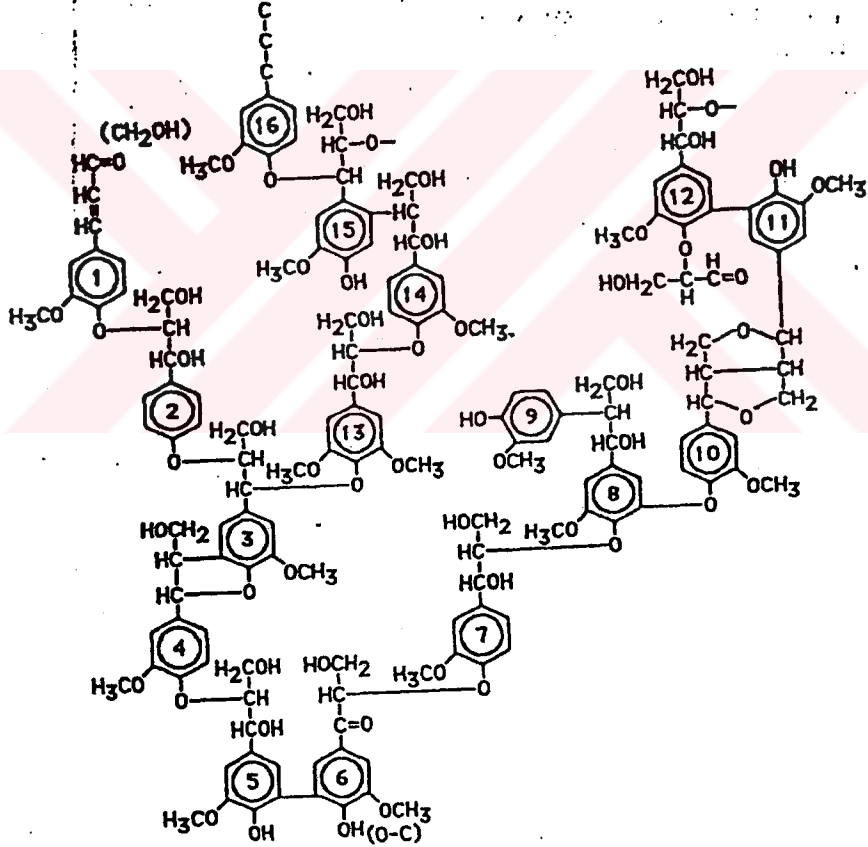
Şekil 1. 3. Ksilanların molekül yapıları

Lignin yapısı tam olarak bilinmemekle beraber bünyesinde polimerleşmiş aromatik alkoller bulunmaktadır. Lignin için önerilen yapı Şekil 1. 4'te gösterilmektedir (1, 51).

Çizelge 1. 3. Bazı çalışmalarda kullanılan düşük maliyetli sorplayıcılar

Sorplayıcı	Referans	Sorplayıcı	Referans
Monteri çamı	10	Üzüm kabukları	46
Yün	11	Aşılammış selüloz	9, 47
Çitosan	12	Kahve	25
Yemiş kabukları	8, 13, 14	Mikroorganizmalar	48
Keratin	15	Ceviz, fındık kabukları	27, 26
Mısır kabuğu	16,	Türk kahvesi, kahve atıkları	26
Soğan kabuğu	17, 18	Akçağaç (isfendan) talaşları	5, 49
Küspe	4	Hyrustin okside jel	50
Pirinç samanı	18, 19	Ladin, çam, meşe, melez, tik,	51, 52, 2
Sarımsak kabuğu	20	kayın, duglas ağacı kabukları	
Portakal kabuğu	21, 22	Japon kızıl çamı	53
Elyaf, yün	23, 24	Çam ağacı kabukları	54
Çay atıkları	25, 26	Mango ağacı talaşı	55
Hindistan cevizi kabuğu	27, 28	Kendu meyvaları	56
Pırsal meşesi kök, gövde ve yaprakları	7	Kil	57, 58
Saman	29, 30	Coniferous ağacı kabukları	59, 60, 61
Talaş	8, 31, 32, 33	Mantar ve yohimbe ağaç kabukları	62
Kuş tüylü	34	Turba (Bataklık kömürü)	21, 63, 64
Yosun	35, 36	Kırmızı çamur	65
Hayvan kemikleri	6, 37	Çam ağacı	66
Çam iğnesi	38	Doğal sedimentler	67
Kauçuk	39, 40, 41, 42, 43	Zirai atıklar, meyve kabukları	68
Uçucu kil	44	Elma atıkları	69
Buğday unu	45	Modifiye edilmiş talaşlar	70, 71, 72, 73

Şekil 1. 1'de görüldüğü gibi flavonoidler, tanninler ve terpenler gibi bileşenler ekstrakte edilebilirler. Polisakkaritler ve polifenolik bileşiklerin kimyasal yapıları ağır metal iyonları ile şelatlaşmanın mümkün olduğunu gösterir. Ağaç kabuklarının yapısındaki tanin, terpen v.b. çözünen organik bileşikler biyolojik oksijen ihtiyacını (BOD), kimyasal oksijen ihtiyacını (COD) ve toplam organik karbonu (TOC) artırır. Böyle bir artış su yaşamını etkiler. Bu sebeplerden dolayı ağaç kabuklarının işlenmesi için farklı işlemler yapılmıştır (Çizelge 1. 4). Bu işlemlerin temel amacı, çözünen organik bileşikleri ekstrakte etmek ve makromolekülleri kimyasal ve biyolojik olarak kırarak reaktivitesini ve ağır metal iyonları ile şelatlaşma kapasitesini artırmaktır (1, 76).



Şekil 1. 4. Lignin için önerilen yapı

Çizelge 1. 4. Bazı sorplayıcıların hazırlanmasında ön işlemlerde kullanılan kimyasal maddeler

Sorplayıcı	Kimyasal madde	Referans
Odun, diğer bitkisel maddeler	Alkali, NaOH, HClO ₃ S	1
Kullanılmış tahıl	Su, HCl, NaOH	4
Avrupa ladin ağacı kabukları	Süksinik anhidrit	2
Hyroustin okside jel	Poliakrilamid	50
Saman ve çözünmeyen saman ksantanları	NaOH, CS ₂	30
Meşe, çam, kayın, ladin ağacı kabukları	Alkaliler, asitler, organik bileşikler	51
Odun	Alkaliler, NaOH, KOH	1
Duglas, çam, tik, ladin ve melez ağacı kabukları	H ₂ SO ₄ +HCHO	52
Kauçuk	H ₂ SO ₄ ve Poliakrilamid	40,41,42
Odun, diğer bitkisel maddeler	H ₃ PO ₄	1
Yer fıstığı kabukları	EDTA ve HCHO	13 ve 14
Ağaç kabuğu, sert kabuklu yemiş atıkları	HCHO + HCl, H ₂ SO ₄	1
Odun	NaOH, CS ₂ , H ₂ O ₂ , NaHSO ₃	1
Odun, kenevir, saman, hindistan cevizi, jut, elyaf, kamyş	Lateks veya vinil+alkaliler (NaOH, KOH, NH ₃)	1
Çam ağacı kabukları	Etilamin	53
Odun ve ağaç kabukları	NH ₃ veya Na ₂ S, (NH ₄) ₂ S	1
Talaş	Poliakrilikasit	73
Talaş	Polisulfid	71
Talaş	Poliakrilamid	42,72

2. ÇEVRE KİRLİLİĞİ

2. 1. Çevre Kirliliğine Genel Bakış

Çevre, bir organizmanın var olduğu ortam ya da koşullardır ve yeryüzünde ilk canlı ile var olmuştur. Uzun süre çevre ile uyumlu bir yaşam sürdüren ve yaklaşık 150 yıl öncesine kadar tüketici ve bozucu etkinliklerde bulunmayan insanlar, hızlı sanayileşme ile beraber çevrenin hızla kirlenmesi ve bozulması tehlikesi ile karşı karşıya kalmış ve bu sınırsız tehlikenin boyutunu son zamanlarda fark edebilmişlerdir.

İnsan ve diğer canlıların varlık ve gelişmelerini sürdürebilmeleri için gerekli olan şartların bütününe ekolojik denge denir. Çevre kirliliği insanların her türlü faaliyetleri sonucu, havada, suda ve toprakta meydana gelen gelişmelerle ekolojik dengenin bozulması ve aynı faaliyetler sonucu ortaya çıkan koku, gürültü ve atıkların çevrede meydana getirdiği arzu edilmeyen sonuçları ifade eder (77).

Çevre sorunları ilk defa 1869 yılında Massachusetts (ABD) Halk Sağlığı komitesince ele alınmış ve bu konuda çok önemli bir de bildiri yayınlanmıştır. Bu bildiride her insanın temiz havaya, suya ve toprağa ihtiyacı olduğu ve bunların sadece bir grup insanın değil, bütün insanların ortak hazineleri olduğu, bir kimsenin bilmeyerek de olsa bunları kirletmeyeceği vurgulanmıştır. Ancak bu bildirinin gerekleri ilgili otoritelerce yeterince uygulanamamıştır. Birleşmiş Milletler Çevre Teşkilatı tarafından 1972 yılında Stockholm'de düzenlenen "Dünya Çevre Sorunları Konferansı" ile çevre konusu ilk kez uluslararası düzeyde ele alınmış olup bu konferansın sonucunda çevre konuları tüm dünyada iyice duyulmuş ve bu sorunlara değinilmeye başlanmıştır (76). Çevreye zarar veren atıklar, kaynakları bakımından üç grup altında toplanabilir;

1. Tehlikeli atıklar
2. Evsel atıklar
3. Özel atıklar

Ülkemizde son yıllarda nüfusun hızlı artışı ve endüstrileşme çabaları sonucunda çevre kirliliği önemli bir sorun olmaya başlamıştır. Ülkemizde çevre kirlenmesinin en önemli iki etkeni düzensiz kentleşme ve bilinçsiz endüstrileşmedir. Ülkenin kalkınması için kurulmaları teşvik edilen fabrikalar bazen kanun açıklarından istifade ederek, bazen de bilgisizlikten dolayı endüstriyel atıkları insafsız bir şekilde çevreye vermeye başlamışlardır (76).

2. 2. Su ve Su Kirliliği

2. 2. 1. Su, Suyun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Yeryüzünü saran ve okyanuslarda, denizlerde, göllerde, akarsularda ve yer altı sularında bulunan sularla atmosferdeki su buharının tümüne hidrosfer (süküre) denir. Su doğada katı, sıvı ve gaz halinde bulunur. Bilinen tüm sıvılar içinde en yüksek yüzey gerilimine sahiptir. Yine tüm sıvılar içinde suyun buharlaşma ısı en yüksektir. Yüksek özgül ısı ile birlikte bu özellikler suyu yeryüzündeki iklimsel farklılıkların belirleyicisi durumuna getirir. Su hayatın varlığı ve devamlılığı için vazgeçilmez kaynaktır. İçerdiği biyolojik potansiyel ile gıda ihtiyacının çok büyük kısmını da karşılamaktadır. Ayrıca pek çok madde için iyi bir çözücüdür (78, 79).

2. 2. 2. Yeryüzündeki Suların Dağılımı

Deniz ve okyanuslarda, toplam dünya yüzeyini 3 km kalınlığında (2.10^8 ton) bir tabakayla kaplayacak kadar su bulunmaktadır. Ancak, bu suyun büyük bir kısmı (% 95,1) tuzludur. Bu suda %3,6 kadar çözülmüş hallerde çeşitli tuzlar bulunur. Tatlı suyun büyük bir kısmı ise buzullarda ya da yeraltındadır. Sonuç olarak kullanılabilir su miktarı % 0,01'lik küçük bir bölümdür ve bu bölüm de dünya üzerinde dengeli dağılım göstermemektedir. Bir ülkede su kaynaklarının yeterliliğinin göstergesi kişi başına yıllık yenilenebilir su miktarıdır. Bu miktarın 1000 m^3 altına düşmesi ülkenin su kıtlığı noktasına ulaştığını gösterir. Türkiye'de kişi başına düşen miktarda hızla bir düşüş gözlenmektedir. 1955 yılında 8509 m^3 iken, 1990 yılında 3026 m^3 'e düşmüş ve bu değer 2025 yılında 2186 m^3 'e düşmesi beklenmektedir. Bu hızlı düşüşün nedeni hızlı nüfus artışıdır (76, 78, 80).

2. 2. 3. Su Kirliliği

Su kirliliği, su kaynağının kimyasal, fiziksel, bakteriyolojik, radyoaktif ve ekolojik özelliklerinin olumsuz yönde değişmesi şeklinde gözlenen ve doğrudan veya dolaylı yoldan biyolojik kaynaklarda, insan sağlığında, su ürünlerinde kısaca kullanma amacına bağlı olarak, su kalitesinde düşme ve suyun diğer amaçlarla kullanılmasında engelleyici bozulmalar yaratacak madde ve enerji atıklarının boşaltılmasını ifade etmektedir.

Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından verilen sınıflandırmaya göre, yüzeysel sulara kirliliğe neden olabilecek unsurlar şunlardır:

1. Bakteriler, virüsler ve diğer hastalık yapıcı canlılar
2. Organik maddeler
3. Endüstriyel atıklar
4. Yağlar ve benzeri maddeler
5. Sentetik deterjanlar
6. Radyoaktivite
7. Zirai mücadele ilaçları
8. Yapay organik kimyasal maddeler
9. İnorganik kirleticiler
10. Yapay ve doğal tarımsal gübreler
11. Atık ısı (78, 81).

Başlıca 11 grup halinde verilen bu kirleticilerin toplam dört ana kaynaktan oluştuğu kabul edilir (81). Bunlar;

1. Endüstriyel işlem ve atıklar
2. Tarımsal faaliyetler
3. Evsel atıklar
4. Diğer birçok kaynaklar

2. 2. 4. Su Standartları

Halen elde su standartları esas alınacak bir belge yoktur. Bunun başlıca nedeni, konunun çok karmaşık ve çok yönlü olmasıdır. Buna rağmen yerel de olsa bir şeyler yapılmış ve bazı standartlar çıkarılmıştır. Bu standartlar başlıca iki gruba ayrılır.

1. Akarsulardaki su kalitesini dikkate alan standartlar
2. Atık suların kalitesini dikkate alan standartlar

Temiz su kavramı, suyun kullanımını amacına bağlı olarak değişir. Su başlıca beş alanda kullanılır:

1. Bilimsel araştırma ve sağlık(kimyaca saf su ve özel çözeltiler)
2. İçme ve kullanma suyu
3. Tarımsal sulama suyu
4. Endüstriyel amaçlarla kullanılan su
5. Doğal çevre-balık-vahşi yaşam suyu

Herhangi bir su örneği, bu amaçlardan biri için çok kirli olabilirken, diğer amaçlı kullanıma uygun düşebilir (81).

Devletler durumlarına ve imkanlarına göre akarsuları için çeşitli kanunlar veya konuyu aydınlatmayı amaçlayan yazılı metinler çıkarmışlardır. Bunlardan en çok dikkat çekenlerden biri, 1965 yılında ABD’de çıkarılan ve akarsuları, içlerinde çözünmüş halde bulunan oksijen konsantrasyonuna göre A, B, C ve D grubu diye dört gruba ayıran kanundur. Bu kanuna göre akarsuların ihtiva ettikleri oksijen konsantrasyonları Çizelge 2. 1’de verilmiştir.

Çizelge 2. 1. Akarsuların ihtiva ettiği çözünmüş oksijen konsantrasyonuna (ÇOK) göre sınıflandırılması

Akarsu Grubu	ÇOK mg/L	Kullanılacağı yerler	Koliformları (100 mL’de)
A	5 (en az)	İçme ve evlerde her amaç için	50 (en çok)
B	4 (en az)	Spor işlerinde balıkçılıkta içme hariç her işte	500 (en çok)
C	4 (en az)	Temas edilmeyen hallerde, balıkçılıkta, gezinti vs.	5000 (en çok)
D	3 (en az)	Tarım, endüstri sayılan yerlerin dışında	-

2. 2. 5. İçme Sularında Aranacak Başlıca Kriterler

Suyun içmeye uygunluğu fiziksel, bakteriyolojik ve kimyasal olmak üzere üç yönden ele alınmalıdır. Suyun fiziksel analizi bulanıklık, renk, koku, tat, sıcaklık ve katı madde yönlerinden yapılır. Bakteriyolojik yönden incelenmesinde koliformlar, kimyasal yönden incelenmesinde ise elementler ve iyonlar dikkate alınır (76, 80). Çözünmüş minerallerin bazıları sağlık için gereklidir ancak bir kısmı da suda çok fazla olması halinde zehirli olabilmekte ve tat ve koku problemi meydana getirebilmektedir. İçme sularında inorganik bileşikler için önerilen limit değerler Çizelge 2. 2’de yer almaktadır.

Çizelge 2. 2. İçme sularında inorganik bileşikler için önerilen limit değerler (mg/L)

<u>Kabul edilebilir maddeler</u>				<u>Potansiyel tehlikeli maddeler</u>			
Alüminyum	0,2	Sodyum	200	Arsenik	0,01	Flor	1,5
Amonyum	1,5	Sülfat	250	Baryum	0,7	Kurşun	0,01
Klor	250	Çinko	3,0	Bor	0,3	Civa	0,001
Sülfür	0,05			Kadmiyum	0,003	Molibden	0,07
Demir	0,3			Krom	0,05	Nikel	0,02
Manganez	0,05			Bakır	2	Selenyum	0,01

3. AĞIR METALLER

3. 1. Genel Özellikleri

“Metal” sözcüğü, anlamı aramak olan eski Yunanca bir kökten gelmez ve metallerin başlangıçta ne denli bulunur olduklarını gösterir (82). Metaller, bilinen en değerli maddeler arasındadır. İnsanoğlu bunları çok eski zamanlardan beri kullanmaktadır. Başka bir deyişle metaller medeniyetlerin gelişmesinde büyük rolü olan maddelerdir (76).

Ağır metaller terimi yoğunluğu 6 g/cm^3 'den daha büyük olan metaller ve yarı metaller için kullanılan bir terimdir. Basit bir tanım olmasına rağmen, çok bilinen ve genel olarak kirlenme ve zehirlenme problemleri ile birlikte görülen Cd, Cr, Hg, Ni, Pb ve Zn gibi elementlere uygulanır. Bu grup elementler için teorik olarak daha çok kabul gören eser elementler ismi pek yaygın olarak kullanılmamaktadır. Organoklor bileşikler gibi pek çok organik kirlenmelerin aksine, ağır metaller kayaların bileşiminde ve mineral filizlerinde doğal olarak bulunurlar. Bu yüzden toprakta, suda, canlılarda ve tortul kayalarda normal konsantrasyonlarda bulunur. Kirlenme bu elementlerin normal bulunması gereken düzeye göre anormal bir yüksek konsantrasyona neden olur, bu yüzden metalin bulunması kirlenme için yetersiz bir delildir, bağlı konsantrasyonu önemlidir. Atmosferdeki aerosoller ve doğrudan su içine boşalmanın dışında ağır metallerin karadaki, sudaki ve denizdeki canlılardaki bulunan konsantrasyonları (yani onların biyolojik bulunabilirliği); topraktaki ve tortulardaki çökme reaksiyonları, kayaları oluşturan minerallerden metallerin salınması ve çözünürlükleri tarafından tayin edilir. Adsorplanan metallerin bulunması, metallerin özelliklerine (yani değerliğine, hidratlaşma derecesine ve oksijen ile koordinasyonuna), fizikokimyasal çevreye (pH ve redoks durumu), adsorplayıcının doğal özelliklerine (kalıcı pH'a bağlı yüke, kompleks yapıcı liganda) veya diğer bulunan metallere ve onların konsantrasyonlarına, suda bulunan çözünür liganda, çevre sularındaki bulunmasına bağlıdır.

Ağır metaller kimyasal özellikleri bakımından çok farklı olmalarına rağmen, elektronikte, makinelerde, günlük hayattaki sanat eserlerinde, yüksek teknolojide geniş olarak kullanılırlar. Bazı metal bileşikler kullanılmaları gereği direkt ve doğal jeokimyasal olaylar sonucu çevreye yayılır ve çevreyi kirletirler. Metal kaynaklı kirlenmelerin çoğu sularda toplanır. Sularda toplanma, sularda çözünme şeklinde olabileceği gibi, çözünmeden suların dibinde toplanma şeklinde de olabilir. Bu kirlenmeler organik kirlenmeler gibi kimyasal ve biyolojik yollarla parçalanamazlar. Ancak, bir metal bileşiği bir başka bileşiğine dönüşür. Dönüşme ne olursa olsun metal iyonu kaybolmaz. Bu dönüşmeler esnasında bazen bir metalin çok toksik ve suda çözünür bileşiği de meydana

gelebilir. Bunlara ilave olarak metal kaynaklı kirlenmeler konveksiyon, rüzgar ve sular vasıtasıyla bir yerden bir başka yere sürüklenirler. Bu şekilde bir dağılmanın yararlı yönleri (konsantrasyonun azalması) yanında zararlı yönleri de vardır. Çünkü hiç kirlenmemiş bölgeler de böylece kirlenir.

Ayrıca insan vücudunun bazı toksik metalleri biriktirme özelliği de vardır. Kurşunun insan vücudundaki yarılanma ömrü 1460, kadmiyumunki 200, nikelinki ise 667 gündür (76, 83).

3. 2. Ağır Metallerin Biyokimyasal Özellikleri

Ağır metallerden bazıları normal bir büyüme için küçük ama kritik konsantrasyonlarda gereklidir. Önemli iz elementleri ya da mikrobeseinler olarak işaret edilirler ve bilinirler, ancak aşırı konsantrasyonları zehirlenmeye neden olur. Cu, Mn, Fe ve Zn (hayvanlar ve bitkiler için), Co, Cr, Se ve I (hayvanlar için), B, Mo (bitkiler için) gibi metaller eksikliklerinde hastalıklara neden oldukları için şüphesiz canlılar için gereklidir. Mikrobeseinlerin çoğu, enzimlerin ve metabolik reaksiyonlarda yer alan önemli proteinlerin bileşimine girdikleri için gereklidirler. Bu yüzden, mikrobeseinlerin yetersizliği hastalığa neden olan metabolik bozukluktan dolayı enzimlerin azalmasıyla sonuçlanır.

Bazı elementlerin eksiklikleri bozukluğa neden olmaktadır. Biyokimyasal olarak bilinen bir görevi olmayan elementler önemsiz elementler olarak adlandırılırlar. As, Cd, Hg, Pb, Sb, Pu, Tl ve U gibi elementler, canlıların toleransını aştıklarında zehirlenmeye neden olurlar. Ama düşük konsantrasyonlarda mikrobeseinler gibi herhangi bir bozukluğa neden olmazlar.

Biyokimyasal seviyede, toksik etkileri bu metallerin metabolitlerin gruplarıyla yarışları, önemli (hayati) iyonların yerlerini alması, -SH gruplarıyla reaksiyonları, hücre zarlarını hasara uğratmaları, ADP ve ATP'nin fosfat grupları ile reaksiyonları sonucu ortaya çıkar. Organizmaların küçük derişimleri tolere etme yetenekleri vardır. Ancak uzun dönemli aşırı alımın sistemin kapasitesini aşar ve zehirlenme görülür. Bu zehirlenme organizmanın ölümüne sebep olur (83).

3. 3. Ağır Metallerin Canlılar Üzerindeki Etkileri

Bazı elementlerin biyolojik sistemdeki fonksiyonları ve toksikliği Çizelge 3. 1'de verilmiştir (1, 84, 85).

Çizelge 3.1 . Biyolojik sistemlerde bazı elementlerin fonksiyonları ve toksikliği

Element	Biyolojik fonksiyonları	Toksitliği	Yorumlar
Berilyum	Bilinmiyor	Çok toksik	Kirlilik endüstriyel fabrikalardan meydana gelir
Vanadyum	Memelilerdeki kolesterol biyosentezini inhibe eder, dış çürümlerine karşı faydaları var.	Damardan enjekte edilirse memeliler için oldukça toksik	Kirlilik endüstriyel fabrikalardan meydana gelir
Krom	Diabet ve şeker metabolizmasında önemli olabilir	Cr(III) olarak orta, Cr(VI) olarak yüksek derecede toksik	Potansiyel bir çevre kirleticidir, düşük çözünürlüğünden dolayı her yerde bulunmaz.
Magnezyum	Bütün organizmalarda temeldir, bir çok enzimi aktive eder, topraktaki eksikliği memelilerde kısırlığa neden olur	Orta derecede toksik	-
Demir	Bütün organizmalarda temeldir	Hafif derecede toksik	Doğada bol miktarda bulunur, yüksek pH'da bulunmaz
Kobalt	Bir çok organizmada temeldir, birçok enzimi aktifler	Bitkiler için çok, damardan enjekte edilirse memeliler için orta derecede toksik	-
Nikel	Bilinmiyor	Bitkiler için çok, memeliler için orta derecede toksik	Su ve havadaki bölgesel bir çevre kirleticidir
Bakır	Bütün organizmalar için temeldir	Birçok bitki için oldukça toksik, memeliler için orta derecede toksik	Endüstriyel duman zehirlenmesi ve zirai kullanımı toksiktir.
Çinko	Enzimlerin kullanıldığı bütün organizmalar için temeldir	orta derecede hafif toksik	Endüstriyel dumanları sonucu akciğer hastalıklarına neden olabilir. Aynı zamanda Zn'nin kullanımı Cd kirliliğini artırır.
Arsenik	Bilinmiyor	Bitkiler için çok, memeliler için oldukça toksik	Bazı bölgelerde (maden yatakları, kömür atıkları, böcek ve bitkiler için kullanılan ilaçlar) ciddi problemler yaratır.
Selenyum	Memeliler ve bitkiler için temeldir	Bitkiler için orta, memeliler için oldukça toksik	-
Kadmiyum	Bilinmiyor	Bütün organizmalarda orta derecede toksik, insanlarda yüksek tansiyona neden olabilir.	Endüstride Zn ile kullanımı çevre problemlerine neden olur.
Civa	Bilinmiyor	Mantar ve yeşil bitkilere oldukça toksik, memelilerde çözünür formu oldukça toksik.	Fungusit olarak kullanılan organociva bileşikleride ciddi bağlamda zararlıdır.
Kurşun	Bilinmiyor	Bir çok bitkide oldukça toksik, memelilerde birikmiş ise toksik.	Dünya çapında atmosfer kirleticisidir. Maden yataklarında bölgesel kirleticidir.

KURŞUN

Tarihsel olarak bilinen en eski toksik metal olup yer kabuğunun doğal bileşenidir. Kurşun yaygın çevre kirliliği yaratan bir metaldir (85, 86). Kurşun yatakları bir çok ülkede yaygındır (80). Doğal olarak jeotermal sulara bulunur, yapay olarak da insanların kullanımı sonucu ortaya çıkar ve asit toplama fabrikalarında, silah yapımında, boyalarda, benzinde, lehim yapımında, kabloların kaplanmasında kullanıldığından bunlarla ilgili endüstri atık sularında mevcuttur. İçme suyu üst limiti 0,01 mg/L'dir. Çevredeki kurşun kirliliğinin en büyük kaynaklardan ikisi günümüzde artık önemi azalmış olan boyarmaddeler ve kurşunlu benzindir. Kurşun beyazı, $-2PbCO_3.Pb(OH)_2$, bazik kurşun karbonat-yıllarca boyarmadde olarak kullanılmıştır. Eski binalarda, modern boyaların altında hala kurşun içeren boyalar bulunmaktadır. Kurşun sinir sistemini etkiler, akut hastalıklar yanında, başka zihinsel sorunlara da neden olur.

Seramiğin ticari üretiminde ağır metal bileşikleri ile sırlama yasaklanmış olsa da, bu kontrollerin yapılmadığı bazı ülkelerde ve gerekli uyarıları almamış bireysel üreticiler tarafından, kurşun ve zehirli ağır metallerin, tabaklarda kullanıldığına dair raporlar vardır. Sır veya kaplamanın suya ve yiyeceklere karşı dayanıklı olduğu, yani çözünmediği görülerek zararsız olduğu düşünülebilir, fakat asidik çözeltiler, ağır metalleri önemli miktarda çözer ve düşük seviyeli kronik zehirlenmeye neden olur.

Sanayileşmiş ülkelerde benzinde kurşun kullanımı kademeli olarak azaltılarak terkedilmiş olmasına karşın, gelişmekte olan ülkelerde sorun hala sürmektedir. Tetraetil kurşun, $Pb(C_2H_5)_4$, yıllarca benzinde vuruntu önleyici madde olarak kullanılmıştır. Yapılan çalışmalarda, yol kenarlarındaki bitki ve topraklardaki kurşun düzeyinin, benzinde kurşun kullanımı sonucu yüksek seviyelere çıktığı belirlenmiştir (86).

Yüksek dozdaki kurşun metabolik zehirlenme yapar. Zehirlenme yorgunluk, halsizlik, karın ağrısı, sinirlilik, kansızlık ve çocuklarda davranış bozukluğu ile kendisini gösterir (80).

KADMİYUM

Eser olarak, yer kabuğunda, havada, toprakta, yiyeceklerde, bitki ve sulara bulunur. Kadmiyum, endüstride alaşımlarda, askeri alanlarda, metal kaplamada, boyalarda, plastik maddelerde dengeleyici olarak ve pillerde kullanılır. Düşük pH kadmiyumu artırıcı bir etkidir. Jeotermal sulara da kadmiyum değişen oranlarda bulunabilmektedir. İçme suyu üst limiti 0,003 mg/L'dir. Kadmiyum insan vücudu için zararlıdır. Özellikle böbrek zarında birikme özelliği vardır. Kadmiyumla doğrudan ilişkili direkt ilgili endüstri

kollarında çalışanlarda bronşit, amfizem, kansızlık, böbrek taşı, prostat kanseri olayları belirlenmiştir. Kansorejen özelliğinin yanısıra tansiyon yükseltme etkisi de vardır (80).

NIKEL

Yer kabuğunda çok bulunur. Yapay olarak bazı alaşımlarda, metal kaplamalarda, katalizör olarak ve pil imalatı ile endüstri atık sularında mevcuttur. Nikel tuzlarının suda çözünürlüğü fazladır. Nikel zehirli değildir ancak nikel endüstrisinde çalışanlarda deri iltihaplanmasına rastlanmıştır. Yüksek miktarlarda nikel alan kişilerde, böbrek bozuklukları, nefes darlığı ve baş dönmesi görülmüştür. İçme suyu üst limiti 0,02 mg/L'dir (80).

3. 4. Ağır Metal Kaynakları

3. 4. 1. Ağır Metallerin Atmosfer ve Hidrosferde Bulunuşları

Ağır metal konsantrasyonu insan aktivitesinin az olduğu uzak alanlarda (Güney Kutbu), Avrupa'nın bazı endüstriyel ve kırsal alanlarından çok daha düşüktür. ABD'de bulunan yüksek konsantrasyonlar bazı elementlerin en fazla konsantrasyonunun teknolojik olarak gelişmiş bölgelerde gözlemlendiği şeklinde açıklanmaktadır.

Kükürtlü bileşikleri halinde bulunan bu elementlerin konsantrasyonları (normalde filizde Cd, Cu, Pb ve Zn gibi sülfürleri halinde bulunanlar), lavın bu elementleri yüksek konsantrasyonlarda içermesinden dolayı, volkanlara yakın bölgelerde (Havai ve Etna) daha yüksektir.

3. 4. 2. Jeokimyasal Kaynaklar

Jeolojik terminolojide ağır metaller yer kabuğunun % 1'inden az kısmını oluşturan eser elementler olarak bilinen elementleri içerir. Makro elementler (O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, Ti, H, P, S) yer kabuğunun % 99'unu oluştururlar. Eser elementler, birincil minerallerdeki çeşitli makro elementlerle izomorfik yerdeğişimle kristal örgülerine yerleşerek safsızlık olarak bulunurlar. Birincil mineraller erimiş mağmadan orijinal olarak kristalleşen katılaşım kayalarının içinde bulunanlardır. Eser elementler, birincil minerallerin fiziksel ve kimyasal parçalanmasından oluşan ikincil minerallerde ve sorbe edilmesi sonucu tortul kayaların bileşiminde de bulunurlar.

3. 4. 3. Metal Madenleri

Üretimde kullanılan metaller, ya yeryüzündeki kayalarda bulunan filiz yataklarının işlenmesiyle ya da jeolojik kaynaklardan gelen metal parçacıklarının yeniden kullanımı ile elde edilirler. Cevher yatakları yüksek miktarda metal içerip ekonomik kullanıma izin veren, doğal olarak bulunan mineral konsantreleridir. Artan ihtiyaç, yükselen fiyatlar ve metal kazanımındaki teknolojik gelişmelerden dolayı, düşük miktarda metal içeren cevher yataklarına doğru bir eğilim bulunmaktadır. Genelde düşük miktarda metal içeren maden yatakları geniş alan kaplarlar ve pek çok kayanın işlenmesini gerektirir. Bu da kaçınılmaz olarak yüksek dereceli cevherlerin işlenmesinden daha büyük çevresel etki anlamına gelir. Maden atıkları ve terkedilmiş maden alanları ağır metallerin önemli bir kaynağıdır (86).

3. 4. 4. Akaryakıtların Yanması

Fosil yakıtlarda bulunan bir seri ağır metal ya yanma esnasında partiküller olarak çevreye salıverilir, ya da toprak ve suyu kirleten ve kendisinin de taşındığı küldü birikir. Fosil yakıtlarının yanmasından oluşan bazı kirleticiler Pb, Cd, Zn, As, Sb, Se, Ba, Cu, Mn ve V'dur. Kurşun katkılı petrolün yanması aşırı miktarda esas olarak kurşun partiküllerinin oluşumuna neden olur. Kömürün yanması, kömürle çalışan santrallerin önemli miktarda radyoaktif emisyonundan sorumlu olduğu ve uranyumun içinde bulunan pek çok metalin yayılmasına sebebiyet verir. Ekinlerde ve su canlılarında zehirlenmeye neden olan, çözünerek sızan B, As ve Se oksitlerini içeren kömür külü bir çok çözünebilir maddeyi ihtiva eder. Kömür külü iyi bir krom kaynağıdır.

3. 4. 5. Tarımda Kullanılan Maddeler

Tarım önemli ölçüde metal kirlenmesine neden olan kaynakları içerir. Başlıca kaynaklar:

1. Gübredeki safsızlıklar : Cd, Cr, Pb, Mo, U, V, Zn (Cd ve U fosfat içeren gübrelerde)
2. Pestisitler : Cu, As, Hg, Pb, Mn, Zn
3. Ağaç (odun) koruyucu malzemeleri: As, Cu
4. Tavukçuluktan gelen atıklar : Cu, As
5. Doğal gübreler: Cd, Cu, Ni, Pb, Zn, As
6. Lağım çamurları: Cd, Ni, Pb, Zn, As
7. Metalik maddelerin korozyonu: Cd, Zn

3. 4. 6. Elektronikte Kullanımı

Ağır metalleri de içeren çok miktarda eser element elektrikli aletlerde yarı metal parçaların üretiminde kullanılmaktadır. Bunlar Cu, Zn, Au, Ag, Pb, Sn, W, Cr, Se, Sm, Ir, In, Ga, Re, Tb, Co, Mo, Hg, Sb, As, Gd'dur. Çevre kirlenmesi bu parçaların üretimi ve onların atıklarının elden çıkarılması anında meydana gelebilir. Şimdilerde kullanılmayan elektronik aygıtlardan, bilgisayar gibi, değerli metallerin kazanımında büyüyen bir endüstri vardır.

3. 4. 7. Diğer Kaynaklar

Aşağıda verilenler ağır metallerin üretimi ve elden çıkarılmasında önemli kirlenici kaynakları oluştururlar.

- * Piller: Zn, Pb, Sb, Cd, Ni, Hg, Pm
- * Pigmentler ve boyalar: Pb, Cr, As, Co, Mo, Cd, Sb, Ba, Zn, Co, I, Ti
- * Katalizörler: Pt, Sm, Sb, Ru, Co, Rh, Re, Pd, Cs, Mo, Ni, I
- * Polimer sabitleştiriciler: Cd, Zn, Sn, Pb
- * Grafikler ve baskı: Se, Pb, Zn, Cd, Cr, Ba
- * Tıbbi kullanım: Dişçilikte ; Ag, Sn, Hg, Cu, Zn
- * İlaçlarda/Dolgu: Ag, Zn, Sn, Hg, Cu
- * İlaçlarda/tıbbi kullanım: As, Bi, Sb, Se, Ba, La, Li, Pt
- * Yapıştırıcılar ve yağlandırıcılar: Se, Te, Pb, Mo, Li.

4. ADSORPSİYON HAKKINDA GENEL BİLGİLER

4. 1. Giriş

Katı ya da sıvı yüzeylerine değmekte olan gazlar ya da çözünen maddelerin bu yüzeylerde tutunmalarına **adsorpsiyon**, bu maddeleri yüzeyinde tutan faza **adsorplayıcı**, tutunan maddeye de **adsorplanan** denir. Adsorpsiyon, bir katının ya da bir sıvının sınır yüzeyindeki konsantrasyon değişmesi olarak da tanımlanabilir. Konsantrasyonun artışı halinde **pozitif adsorpsiyon**, azalışı halinde de **negatif adsorpsiyon** meydana gelir. Bazı hallerde çözücü adsorplanır, buna negatif adsorpsiyon denir.

Adsorpsiyon olayı maddenin sınır yüzeyinde moleküller arasındaki kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından ileri gelir. Adsorpsiyon olayı ile absorpsiyon olayını karıştırmamak gerekir. Absorpsiyon olayında absorplanan madde absorplayıcının içine doğru yayılır. Çeşitli maddelerin bir faz yüzeyinde değil de özümленerek o fazın yapısına içine girmesine **absorpsiyon** denir. Her iki olay birlikte oluyor ve ayırt edilemiyorsa buna **sorpsiyon**, tutunan taneciklerin yüzeylerden ayrılmasına ise **desorpsiyon** denir (87-92).

Sabit sıcaklık ve sabit basınçta kendiliğinden olduğundan dolayı adsorpsiyon sırasındaki serbest enerji değişimi yani **adsorpsiyon serbest enerjisi**, ΔG çoğu zaman eksi işaretlidir. Diğer taraftan, gaz ya da sıvı ortamında daha düzensiz olan tanecikler katı yüzeyinde tutunarak daha düzenli hale geldiğinden dolayı adsorpsiyon sırasındaki entropi değişimi yani **adsorpsiyon entropisi**, ΔS çoğu zaman eksi işaretlidir. Adsorpsiyon serbest entalpisi ve adsorpsiyon entropisinin çoğu zaman eksi işaretli olması,

$\Delta H = \Delta G + T\Delta S$ eşitliği uyarınca adsorpsiyon sırasındaki entalpi değişiminin yani **adsorpsiyon entalpisi**, ΔH 'ın çoğu zaman eksi işaretli olmasını gerektirmektedir. **Adsorpsiyon ısı** da denilen adsorpsiyon entalpisinin eksi işaretli olması adsorpsiyon olayının ısısalan yani ekzotermik olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon ısı katı yüzeyindeki doymamış kuvvetlerle adsorplanan tanecikler arasındaki etkileşmelerden doğmaktadır (83). Kimyasal etkileşmenin güçlü olduğu ve düzensizliğin arttığı adsorpsiyon sistemlerinde endotermik adsorpsiyona da rastlanmaktadır.

Adsorpsiyon ısı -20 kJmol^{-1} civarında olan etkileşmeler sonundaki tutunmalara **fiziksel adsorpsiyon**, -200 kJmol^{-1} civarında olan etkileşmeler sonundaki tutunmalara **kimyasal adsorpsiyon** denir. Fiziksel adsorpsiyon sırasında atom, molekül ya da iyon şeklinde olabilen adsorplanan tanecikler ile katı yüzeyi arasında uzun mesafeli fakat zayıf olan van der Waals çekim kuvvetleri etkindir. Fiziksel adsorpsiyon ısı düşük olup, adsorpsiyon dengesi iki yönlüdür. Kimyasal adsorpsiyon sırasında ise tanecikler ile yüzey arasında bir kimyasal bağ ve genellikle de kovalent bağ oluşmaktadır. Kimyasal

adsorpsiyon ısısı bir kimyasal reaksiyonunkinin mertebesindedir. Kimyasal adsorpsiyon yalnızca tek tabakalı (monomoleküler) olabildiği halde, fiziksel adsorpsiyon tek ve ya çok tabakalı (multimoleküler) olabilir. Bir çok hallerde, kemisorpsiyon (kimyasal adsorpsiyon) katının bütün yüzeyinde değil teorisi Taylor tarafından ortaya konan aktif merkez denilen merkezlerde kendini gösterir. Diğer taraftan çoğu fiziksel adsorpsiyonlar tersinir olarak yürütülebildiği halde kimyasal adsorpsiyonlar tersinmezdir (90).

Bir çok adsorpsiyon hallerinde bu iki tip adsorpsiyon birlikte olur. Bazı sistemler düşük sıcaklıklarda fiziksel, yüksek sıcaklıklarda ise kimyasal adsorpsiyon gösterirler. Genellikle kimyasal adsorpsiyon fiziksel adsorpsiyona göre daha spesifik ve gaz ile katı arasında bir reaksiyon eğiliminin bulunduğu hallerde kendini gösterir. van der Waals kuvvetleri tabiatı gereği özgül olmadığından, kuvvetli kimyasal adsorpsiyonlarda maskelenmiş olsa bile, bütün hallerde kendini gösterebilir (92).

4. 2. Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyon sırasındaki entalpi değişimi, entropi değişimi, serbest enerji değişimi ve denge sabiti belirlenerek adsorpsiyon olayı termodinamik olarak incelenir. Bir gazın bir katı üzerindeki adsorpsiyon dengesi,



şeklinde yazılabilir. Sabit basınç ve sabit sıcaklıkta kurulan adsorpsiyon dengesi sırasında adsorplanmış fazın μ_a kimyasal potansiyeli, gazın $\mu = \mu^0 + RT \ln(p/p^0)$ kimyasal potansiyeline eşit olacağından sırayla

$$\mu_a = \mu^0 + RT \ln(p/p^0) \quad (4. 1)$$

$$\ln(p/p^0) = (\mu_a - \mu^0) / RT = \Delta G^0 / RT \quad (4. 2)$$

$$\Delta G^0 = RT \ln(p/p^0) = -RT \ln K \quad (4. 3)$$

eşitlikleri yazılabilir. Buna göre adsorpsiyon denge sabiti ile adsorpsiyon denge basıncı arasında $K = 1 / (p/p^0) = (p^0/p)$ ilişkisi vardır. Buradaki ΔG^0 adsorpsiyon serbest enerjisini göstermektedir. Son iki bağıntı kullanılarak Gibbs-Helmholtz denklemi ile

$$(\delta \ln K / \delta T)_n = -(\delta \ln P / \delta T)_n = \Delta H^0 / RT^2 = q_{iz} / RT^2 \quad (4. 4)$$

şeklindeki van't Hoff eşitliği bulunur. Buradaki ΔH^0 adsorpsiyon sırasındaki ısı alışverişine eşit olan ve izosterik adsorpsiyon ısısı adı verilen adsorpsiyon entalpisini göstermektedir. Buhar fazından adsorpsiyondaki net adsorpsiyon ısısı, izosterik adsorpsiyon ısısından yoğunlaşma ısısı çıkarılarak bulunur. Adsorpsiyon serbest entalpsi ve adsorpsiyon entalpsi arasındaki

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 \quad (4. 5)$$

eşitliğinden adsorpsiyon entropisi bulunur (90).

4. 3. Adsorpsiyon Dengesi

Adsorplanan miktar, çeşitli birimlerde verilebilir. Bir adsorplayıcının birim kütlelerinde adsorplanan miktar, yalnızca denge basıncının ya da derişiminin ve sıcaklığın fonksiyonudur. Adsorpsiyonda bu üç değişikenden biri sabit tutularak çeşitli karakteristik eğriler elde edilir.

Sıcaklık sabit tutulduğunda gaz fazından adsorpsiyon yalnızca basınca, çözültiden adsorpsiyon ise yalnızca derişime bağlıdır. Bu durumda, adsorplanan madde miktarının basınçla ya da derişimle değişimini veren eğriye **adsorpsiyon izotermi** denir.

Basıncı sabit tutulduğunda gaz fazından adsorpsiyon yalnızca sıcaklığa bağlı olmaktadır. Bu durumda, adsorplanan madde miktarının sıcaklıkla değişimini veren eğrilere **adsorpsiyon izobarı** denir.

Adsorplanan gaz hacmi sabit tutulduğunda adsorpsiyon basıncının sıcaklığa bağlı olarak değişimini gösteren eğrilere ise **adsorpsiyon izokoru** denir.

Bir gram adsorplayıcı yüzeyinin bir molekül tabakası ile yani mono moleküler olarak kaplanabilmesi için gerekli madde miktarına **tek tabaka kapasitesi** denir (91).

4. 4. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorplayıcı ile dengede bulunan adsorplanan madde miktarını, adsorplanan madde derişimine ya da basıncına bağlayan grafiğe adsorpsiyon izotermi denir. İzoterm sabit sıcaklıkta denge koşullarının grafiğidir. Bir adsorpsiyon süreci en iyi şekilde izotermelerden anlaşılabilir, ama izotermelerden adsorpsiyon hızı hakkında bilgi edinilemez. Ayrıca bir adsorplayıcının yüzey alanı ve gözenekliliğini anlamak için de adsorpsiyon izotermelerinden yararlanılır (91).

Denel yoldan belirlenen adsorpsiyon izotermi Şekil 4. 4. 1'de görüldüğü gibi şematik olarak çizilen 6 tip izoterm eğrisinden birine daha çok benzemektedir. Daha çok buhar fazından adsorpsiyon için çizilen bu izotermelerin bazıları çözültiden adsorpsiyon için de geçerlidir. Şekildeki p/p^0 bağlı denge basıncını, c/c^0 ise bağlı denge değişimini göstermektedir. Buradaki p^0 doğgun buhar basıncını c^0 ise doğgun çözültinin derişimini yani çözünürlüğünü göstermektedir. Aynı izoterm p/p^0 yerine p denge basıncı ve c/c^0 yerine de c denge derişimi alınarak da çizilebilir. Şekildeki $p/p^0 = 1$ yada $c/c^0 = 1$ değerlerinde adsorplanan madde yığın olarak ayrıldığında izoterm eğrileri dikey olarak

yükselmeye başlamaktadır. Bu dikey yükselme noktasına gelindiğinde adsorpsiyon tamamlanmış demektir. Bu izoterm tiplerini sırayla daha yakından incelemeye çalışacağız.

1. Monomoleküler olan kimyasal adsorpsiyon izotermi k ve n eğrilerine benzemektedir. Diğer taraftan, mikrogözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi k eğrisine, makrogözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi ise n eğrisine yakındır. Adsorplama gücü yüksek olan mikrogözeneklerin yüzeyleri monomoleküler olarak kaplandığında gözenekler tümüyle dolduğundan adsorpsiyon tamamlanmış olacaktır. Diğer taraftan, adsorplama gücü düşük olan makrogözeneklerin gözenekleri monomoleküler olarak kaplandığında adsorpsiyon tamamlanmış olacaktır. Bu nedenle, mikro- ve makrogözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi arasındaki yükseklik farkı dışında şeklen birbirine benzemektedir. Çözültiden adsorpsiyon izotermi k , n ve m eğrilerinden birine yakın olarak ortaya çıkar.

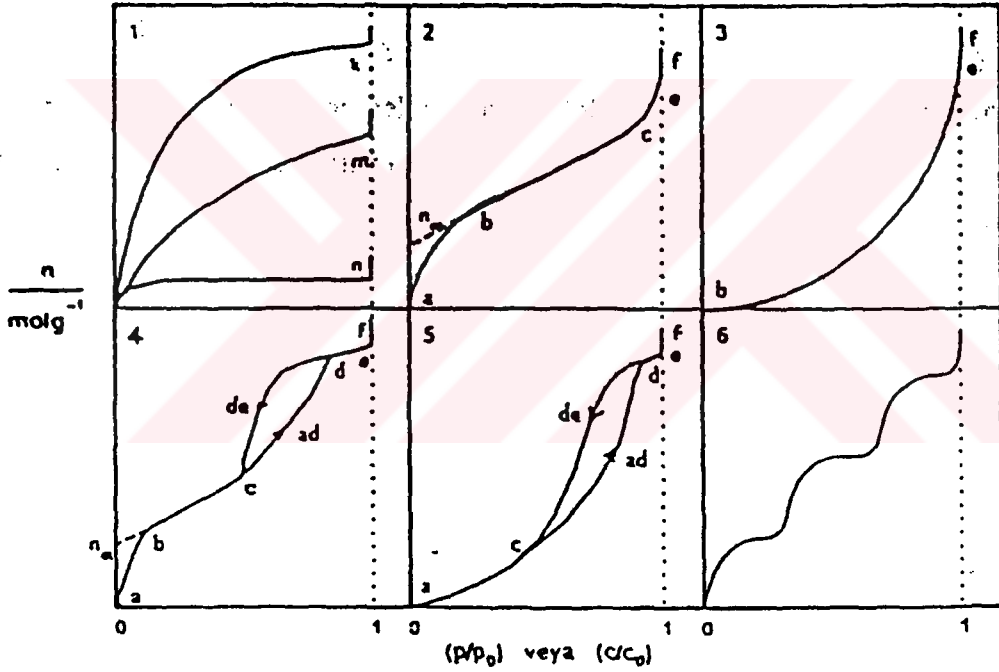
2. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. İzoterm ab parçası boyunca tek tabakalı adsorpsiyon, bc parçası boyunca ise çok tabakalı adsorpsiyon ve kılcal yoğunlaşma tamamlanmaktadır. İzoterm b noktasından sonraki doğrusal kısmını uzantısından n_m tek tabaka kapasitesi grafikten yaklaşık olarak okunabilir. Doygunluk noktasına gelindiğinden dolayı cf boyunca adsorplanan madde sıvı ya da katı olarak yığın halde ayrılır.

3. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. Adsorplama gücü çok düşük olan katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır. Eğrinin gidişinden n_m tek tabaka kapasitesini bulmak olası değildir.

4. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. Şekilde görüldüğü gibi adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermlerinin farklı yollar izlemesine **adsorpsiyon histerezisi** denir. Bu durum, dar ağızlardan dolan gözeneklerin tam olarak boşalmamasıyla açıklanabilmektedir. İzoterm ab parçası boyunca tek tabakalı adsorpsiyon, bc parçası boyunca çok tabakalı adsorpsiyon, cd parçası boyunca ise kılcal yoğunlaşma olmaktadır. Kılcal yoğunlaşma tamamlandıktan sonra gözeneklerin ağızlarındaki çukur yüzeyler de boylu boyunca dolmakta ve ef boyunca adsorplanan madde yığın olarak ayrılmaktadır. Genellikle mikro- ve makrogözenek içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır. Bu izotermi n_m tek tabaka kapasitesi yaklaşık olarak bulunmaktadır.

5. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. İzotermin ac parçası boyunca yüzey tek tabakalı ya da çok tabakalı olarak kaplandıktan sonra cd boyunca kılcal yoğunlaşma olmaktadır. Adsorplanma gücü düşük olan mezogözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe benzemektedir.

6. Basamaklı olan bu izoterm tipine çok az rastlanmaktadır. Mikrogözenekler yanında farklı boyutlarda mezogözenek grupları içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe benzemektedir (90).



Şekil 4. 4. 1. Adsorpsiyon izotermlerinin 6 karakteristik tipi

Denel yoldan belirlenen adsorpsiyon izotermelerini ve diğer adsorpsiyon verilerini değerlendirebilmek için çok sayıda denklem türetilmiştir. Adsorplanan ve adsorplayıcı maddelerin özelliklerine göre bir adsorpsiyon için bu eşitliklerden biri veya birkaçı daha uygun olmaktadır. Burada en çok kullanılan adsorpsiyon izoterm denklemlerini inceleyeceğiz.

4. 4. 1. Freundlich İzoterm Denklemi

Freundlich izotermi denilen üstel izoterm, orta derişim veya basınçlarda adsorpsiyonu tamamen amprik olarak vermektedir. Belli miktarda adsorplayıcı tarafından adsorplanan madde miktarı, derişimle ya da basınçla hızlı bir şekilde artar ve daha sonra katı yüzeyinin adsorplanan molekülleriyle doymasıyla daha yavaş artış gösterir. Bu değişmeyi göstermek için Freundlich denklemi kullanılır.

$$V = k \cdot C^n \quad (4. 6)$$

veya

$$V = k \cdot P^n \quad (4. 7)$$

şeklindedir. Bunlardan birincisi çözeltiden adsorpsiyona, ikincisi ise gaz fazından adsorpsiyona uygulanır. Burada V adsorplanan madde miktarını; C ve P sırasıyla, adsorplayıcı ile dengede bulunan çözeltilinin derişimi ve gazın basıncıdır. k ve n terimleri sabit olup, k terimi adsorplayıcının adsorplama kapasitesi ile, n terimi ise adsorplananın adsorplanma eğilimi ile orantılıdır. k'nın büyük olması, adsorpsiyon izoterminin daha yüksekte seyretmesi ile, n'nin büyük olması ise izoterm düşük denge basıncında keskin köşe yapması ile sonuçlanır. k ve n terimleri denklemin çizgisel halinden hesaplanabilir.

$$\log V = \log k + n \log C \quad (4.8)$$

log C değerlerine karşı log V değerleri grafiğe geçirilirse, eğimi n, kayma değeri log k olan bir doğru elde edilir.

4. 4. 2. Langmuir İzoterm Denklemi

Bir çok hallerde ve özellikle bir kimyasal adsorpsiyonda, bir doymuşluğa varılır; adsorplanan miktar bir limite erişir ki, bu tüm katı yüzeyini kapsayan adsorplanmış gazın bir monomoleküler tabaka oluşturmasına karşılıktır. Oysa Freundlich ifadesi bu sonucu açıklayamaz (92).

1932'deki Nobel kimya ödülü sahibi Amerikalı bilim adamı Irving Langmuir tarafından 1916 yılında kimyasal adsorpsiyon için çok basit bir izoterm denklemi türetilmiştir. Tek tabakalı adsorpsiyon ve çözeltiden adsorpsiyon için de geçerli olan bu eşitliğe Langmuir denklemi denir (90) ve aşağıdaki kabulleri kapsamaktadır.

1. Adsorplanmış tabaka monomolekülerdir.
2. Adsorpsiyon dengesi dinamik bir dengedir, yani dt zamanı içinde adsorplanan gaz miktarı, katı yüzeyden ayrılan gaz miktarına eşittir.
3. Adsorpsiyon hızı, gazın basıncı ve katının örtülmemiş yüzeyi ile orantılıdır.

4. Adsorplanmış moleküller dissosiyeye değildir; dissasyon halinde teori genelleştirilebilir (92).

Adsorbanın toplam yüzeyi S, kaplanan yüzey kesri θ ise; kaplanan yüzey θS ; serbest yüzey de $(1-\theta)S$ 'dir. Eğer P ile gazın basıncı, k_1 ve k_2 ile de adsorpsiyon ve desorpsiyon oranı katsayıları gösterilecek olursa dt zamanında

$$k_1 P(1 - \theta) S dt = k_2 \theta S dt \quad (4. 9)$$

$$\theta = k_1 P / k_2 + k_1 P \quad (k_1 / k_2 = b) \quad (4. 10)$$

$$\theta = bP / 1 + bP \quad (4. 11)$$

Adsorbanın birim kütlesi alanı tarafından adsorplanan gaz hacmi V, örtülen yüzey kesri ile orantılıdır.

$$V = V_m \theta = V_m bP / 1 + bP \quad (4. 12)$$

Bu denklem çizgisel hale dönüştürülebilir ve P değerlerine karşılık P/V değerleri grafiğe geçirildiğinde eğimi $1/V_m$ ve kayması $1/V_m b$ olan bir doğru elde edilir.

$$P/V = 1/V_m b + P/V_m \quad (4. 13)$$

V_m sıcaklığa bağlı değildir. b sabiti ise Arrhenius denklemi fonksiyonelliğindeki hız sabitlerinin oranı olup sıcaklığa bağlıdır ve ;

$$b = b_0 \exp Q_{ads} / RT \quad (4. 14)$$

Langmuir denklemindeki b sabiti büyük ise adsorpsiyon düşük basınçlarda tamamlanır ve adsorpsiyon izotermi keskin köşe yapar. Bu durumda adsorplayıcının adsorplama yeteneği, düşük denge basıncı aralığında iyi demektir. V_m büyük ise adsorplayıcının adsorplama kapasitesi büyüktür. Genel olarak adsorpsiyon ısısı büyük ise b büyüktür ve adsorplayıcı geniş bir yüzey alanına sahip ise V_m büyük olur.

Aynı durum Freundlich izoterm denklemindeki k ve n sabitleri içinde geçerlidir. V_m terimi k' ya, b ise n terimine karşılık gelir (91).

4. 4. 3. Brunauer, Emmett ve Teller (B. E. T.) İzotermi

Adsorpsiyon izotermilerinin çoğu Şekil 4. 4. 1'de gösterilen 6 tipte gruplandırılır.

B. E. T. izotermi Tip 2 biçimindedir. B. E. T. kuramına göre ilk tabaka haricindeki bütün tabakalarda adsorplanan miktarlar aynıdır. Burada ilk tabaka dolmadan ikinci tabaka da biraz dolabilmektedir. Orta çizgisel bölgenin başlangıcı olan nokta Brunauer ve Emmett tarafından tek tabaka örtüsünün tamamlandığı ve çok tabaka adsorpsiyonunun başlamak üzere olduğu durum olarak tanımlanmıştır.

B. E. T. izoterm denklemi genellikle,

$$P / V(P_0 - P) = 1 / V_m C + (C - 1) P / V_m C P_0 \quad (4. 15)$$

çizgisel biçimiyle verilir. Burada P_0 adsorplananın deney sıcaklığındaki doymun buhar basıncı, P adsorpsiyonun ölçüldüğü esnadaki buhar basıncı, V_m tek tabaka kapasitesi, C ise;

$$C = \exp (E_1 - E_L) / RT \quad (4.16)$$

bağıntısına göre adsorpsiyon ısısının, yoğunlaşma ısısını aşan miktarının ölçüsü olan bir sabittir. $(E_1 - E_L)$ ise net adsorpsiyon ısısıdır.

4. 5. Adsorplanan Madde

Adsorplayıcının kütlesindeki artma ya da adsorplananın kütlesindeki azalma ölçülerek adsorplanan madde miktarına geçilebilir. Çözeltilen adsorpsiyon sırasında çözeltilenin derişimindeki düşmeden, gaz adsorpsiyonu sırasında ise sabit sıcaklık ve sabit hacimdeki gazın basıncındaki azalmadan ya da sabit sıcaklık ve sabit basınçtaki gazın hacmindeki azalmadan adsorplanan madde miktarına kolaylıkla geçilebilmektedir. Büyük ölçüde adsorplayıcı ve adsorplanan maddelerin fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlı olan adsorplanan madde miktarı gaz ve buhar adsorpsiyonlarında sıcaklık, basınç ve hacim değişkenlerinden birbirinden bağımsız olan herhangi ikisine de bağımlıdır. Çözeltilerden adsorpsiyon sırasında adsorplanan madde miktarı çözeltilenin derişimine bağlıdır. Gaz fazından adsorpsiyon sırasında basıncın işlevi ne ise çözeltilen adsorpsiyon sırasında da derişimin işlevi de odur (90).

4. 6. Adsorplayıcı Katılar ve Yüzey Alanları

Metaller ve plastikler de dahil olmak üzere bir kristal yapıya sahip olsun ya da olmasın tüm katılar az veya çok adsorplama gücüne sahiptirler. Adsorplama gücü yüksek olan bazı doğal katıları kömürler, killer, zeolitler ve çeşitli metal filizleri şeklinde; yapay katıları ise aktif kömürler, moleküler elekler (yapay zeolitler), silikajeller, metal oksitleri, katalizörler ve bazı özel seramikler şeklinde sıralayabiliriz (93).

Bir adsorplayıcının endüstriyel işlemlerde kullanılabilmesi için, genellikle şu özelliklere sahip olması istenir.

1. Bol miktarda bulunabilmeli ve ucuz olmalı.
2. Adsorplaması arzu edilen maddeye karşı yüksek kapasitesi olmalı.
3. Bir karışımdan, belirli bir veya birkaç madde ayrılmak isteniyorsa bu maddelere karşı seçici olmalı.
4. Rejenere edilerek tekrar kullanılabilir olmalı.
5. Kimyasal tepkimelere girmemeli (93).

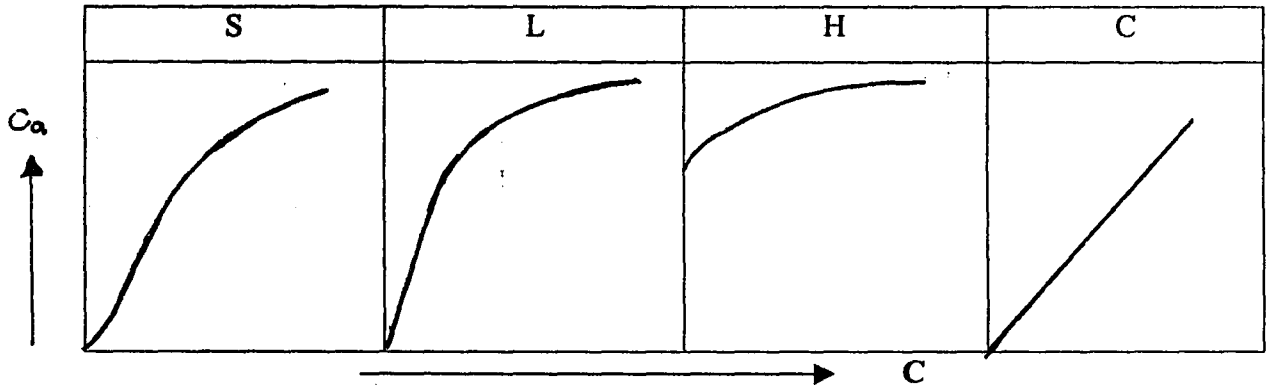
Adsorplama gücü yüksek olan katılar, deniz süngerini andıran gözenekli bir yapıya sahiptir. Katıların içinde ve görünen yüzeyinde bulunan boşluk, oyuk, kanal ve çatlaklara genel olarak **gözenek** denir. Doğadaki gözeneklerin boyutu bir mağara ile bir atom büyüklüğü arasında değişmektedir. Genişliği 2 nm'den küçük olanlara **mikrogözenek**, 2 nm ile 50 nm arasında olanlara **mezogözenek**, 50 nm'den büyük olanlara ise **makrogözenek** adı verilir.

İç yüzey alanı, dış yüzey alanı, özgül yüzey alanı gibi değişik yüzey alanı kavramları vardır. Dış yüzey alanı ya da geometrik yüzey alanı adsorpsiyon açısından ikinci derecede önemlidir. Kataliz ve adsorpsiyon olayında etkili olan iç yüzey alanıdır. Katının bir gramında bulunan gözeneklerin toplam hacmine **özgül gözenek hacmi**, bu gözeneklerin sahip olduğu duvarların toplam yüzeyine ise **özgül yüzey alanı** denir. Gözenekler arttıkça duvar sayısı da artacağından özgül yüzey alanı da artar. Bir başka deyişle, özgül yüzey alanının büyüklüğü özgül gözenek hacminin büyüklüğünden çok gözeneklerin artışına bağlıdır. Gözeneklerin büyüklük dağılımına adsorplayıcının **gözenek boyut dağılımı** denir. Bir katının adsorplama gücü bu katının adsorplama doğası yanında özgül yüzey alanı, özgül gözenek hacmi ve gözenek boyut dağılımına bağlı olarak değişmektedir (91, 92).

Katıların fiziksel ve kimyasal özelliklerinin belirlenmesinde yüzey alanı önemli rol oynar. Katıların özgül yüzey alanı temelde, gazın katı üzerindeki fizisorpsiyonuna dayanır (91). Yüzey alanı belirlemede standart metot, uygun herhangi bir buhar ya da gazın adsorpsiyon izotermi ile belirlenen Brunauer-Emmett-Teller (BET) metodudur. Genelde 77 K'de N₂ gazı kullanılmasına rağmen, bu metot sadece azot gazı ile sınırlı değildir, çeşitli uygun adsorplananlar da benzer sonuçları verir. Uygun adsorplananlar kimyasal olarak inert olmalıdırlar. Yüzey alanı, adsorpsiyon veya daldırma (*imersiyon*) ısısından da belirlenebilir (94).

Yüzey alanı, ayrıca çözültiden adsorpsiyonla da belirlenebilmektedir. Giles tarafından önerilen bu metotta, adsorpsiyon çalışmalarında (analitik tekniklerin aralığında) yağ asitleri, aromatik asitler, esterler, fenoller, iyot, polimerler ve boyarmaddeler kullanılmaktadır. Boyarmaddeler olarak metilen mavisi, orange-II ve viktorya mavisi gibi maddeler kullanılmaktadır (94, 95).

Çözültiden adsorpsiyonla yüzey alanı belirleme ikincil önem taşır. Ancak, diğer metotların gerektirdiğinden çok daha basit işlemleri kapsadığı için hala ilgi çekmektedir (94). Giles, çözülmüş madde ile çözücü rekabetinden dolayı çözültiden adsorpsiyonu Şekil 4. 6. 1'de görüldüğü gibi sınıflandırmıştır (86, 91).



Şekil 4. 6. 1. Giles adsorpsiyon sınıflandırması

S-Tipi: Bu tip izoterm, adsorpsiyon kapasitesi eksenine doğru dış bükeydir ve çözücünün kuvvetli olarak adsorplanmasında, adsorplanmış tabaka içinde kuvvetli bir moleküllerarası etkileşimin varlığında ve adsorplayıcının monofonksiyonel olmasında ortaya çıkar.

L-Tipi: Langmuir tipi olup adsorpsiyon kapasitesi eksenine iç bükeydir. Çözücü tarafından kuvvetli bir yarışmanın olmadığı durumlarda ortaya çıkar.

H-Tipi: Başlangıç noktaları ordinat üzerinde bir noktada olup, adsorplayıcı ve adsorplanan arasındaki kuvvetli bir ilgiden, özellikle kemisorpsiyonda ortaya çıkar.

C-Tipi: Orjinden geçen düz bir doğru şeklindedir. Bu durumda adsorplanacak maddenin çözücü faz ile katı faz arasındaki dağılımı sabittir. Derişim ile adsorpsiyon arasında sabit bir oran vardır.

4. 7. Çözünmüş Maddelerin Katılar Tarafından Adsorpsiyonu

Bir çözücüde çözünmüş madde ve de çözücü de, katı tarafından adsorplanabilir. Çözünmüş maddenin adsorpsiyonu ikiye ayrılabilir.

- 1) Yüzey gerilimdeki değişiklikten ileri gelen adsorpsiyon
- 2) Elektrostatik kuvvetlerden ileri gelen adsorpsiyon.

1) Yüzey gerilimdeki değişiklikten ileri gelen adsorpsiyon

Bir çözücüde çözünmüş bir cisim, yüzey tabakasında ve sıvının içinde farklı bir dağılıma sahiptir. W. Gibbs bununla ilgili şu sonucu vermiştir: Yüzey gerilimi azaltan cisimlerin sınır yüzeyindeki konsantrasyonları sıvı içindekinden fazla, yüzey gerilimi artıran cisimlerin sınır yüzeyindeki konsantrasyonları sıvı içindekinden daha azdır. Birinci halde adsorpsiyon pozitif, ikinci halde ise negatiftir. Aynı olay iki sıvının ve bir katı ile sıvının temas yüzeyinde de kendini gösterir. Pozitif adsorpsiyonda şu genel özellikler görülür (92):

1. Adsorplayıcının birim kütlesi tarafından adsorplanan madde miktarı çözünmüş maddenin konsantrasyonuna bağlıdır. Adsorplayıcı doygunluğa ulaştığında adsorpsiyon durur.

2. Adsorpsiyon iki yönlüdür; ancak adsorpsiyon sonucu kimyasal değişme olursa olay iki yönlü değildir.

3. Bir cisim, yüksek yüzey gerilimli bir çözücüde, düşük yüzey gerilimli bir çözücüye oranla daha şiddetle adsorplanır.

4. Adsorplanmış bir cismin, kendisine oranla daha şiddetle adsorplanan bir başka cisim tarafından adsorplayıcı yüzeyinden alınabilir.

2) Elektrostatik kuvvetlerden ileri gelen adsorpsiyon

Eğer farklı kimyasal yapıda iki faz birbiri ile temasta bulunursa, bu iki faz arasında bir elektriksel potansiyel farkı meydana gelir. Bu fark arayüzeyin bir tarafını pozitif diğer tarafını negatif yükleyerek yük ayırması yapar. Yüzeydeki bu elektrik yükü, diğer fazdaki zıt işaretli iyonları adsorplar (92).

4. 8. Adsorpsiyon Uygulamaları

Adsorpsiyonun çeşitli alanlarda önemli uygulamaları vardır. Katıların gazları adsorpsiyonundan gaz maskeleri yapımında, vakum yapılmasında, kötü kokuların giderilmesinde, gaz reaksiyonların katalizinde v. b. yararlanır. Çöktürme olaylarında da adsorpsiyon olayının önemi büyüktür. Bazı cisimler bazı iyonları üstünlükle adsorplar. Bir çok çözücüde (şeker ve yağların) renklerin giderilmesinde aktif kömür en iyi adsorplayıcıdır. Kum filtreleri ile suların temizlenmesi, kumun sudaki bakterileri ve suda bulunan yabancı maddeleri adsorplamasına dayanır.

Katı-gaz, katı-sıvı adsorpsiyonu gibi sıvı-gaz, sıvı-sıvı adsorpsiyonları da önemlidir. Sıvı-gaz sınırında adsorpsiyon, köpük oluşumu ve stabilizasyonu bakımından önemlidir. Köpük bir gaz ya da buharın sıvıdaki çözüntüsüdür. Köpük, sabunun köpürmesi, köpüklü tip söndürme aletleri, krema gibi bazı yiyeceklerin hazırlanmasında, birada istenilen köpüğün sağlanmasında çok önemlidir. Bazı cisimlerin ilavesiyle kararlı köpükler elde edilir. Örneğin krema için yumurta akı, köpüklü tip söndürme aletlerinde hasıl edilen karbondioksit ve su köpüğü için saponin bir stabilizatördür. Bu cisimler gaz sıvı yüzeyinde adsorplanırlar ve sıvı yüzeyinde gaz kabarcıklarının sıkıca tutulmasını sağlarlar.

4. 8. 1. Kromatografik Analiz

Adsorpsiyonun en önemli uygulamalarından biri kromatografik analizdir. Bu yöntemin temel prensibi, çeşitli maddelerin bir adsorban tarafından farklı hızla adsorpsiyonuna dayanır. Uygun bir adsorban kolonundan, bir karışım geçirilmek suretiyle karışım bileşenlerine ayrılır. Önceleri yöntem renkli maddelere uygulanmış olduğundan kromatografi ismi buradan gelmiştir. Bileşenleri ayrılmak istenen karışım uygun bir çözücüde çözülür ve adsorplayıcı içeren bir kolondan geçirilir. Karışımdaki bileşenlerin adsorplanma hızına göre kolonun yukarıdan aşağıya doğru çeşitli bölgelerinde bileşenlerin kısmi bir seçici adsorpsiyonu meydana gelir. Bundan sonra kolona saf çözücü ilave edilir. Çözücü yukarıdan aşağıya indikçe her bir cisim az miktarda çözünür ve kolonun aşağı kısımlarında tekrar adsorplanır. Böylece uygun bir teknikle, saf bileşenleri birbirinden tamamıyla ayırmak olanağı vardır.

Eğer bileşenlerin renkleri farklı ise herbirinin adsorplanma bölgeleri kolayca tespit edilir. Renksiz ise başka yöntemler kullanılır. Bu yöntem kolon kromatografisi olarak bilinir.

Kağıt kromatografisinde çözücü ile ıslatılmış bir süzgeç kağıdı kolon görevini görür. Bu yöntemle bir çok kalitatif ve kantitatif analiz yapılır.

Bir çok uçucu madde karışımlarının analizi için oldukça basit bir tekniğe dayanan, çabuk ve verimli analiz yöntemi olan gaz kromatografisi yöntemi kimyanın en önemli analiz yöntemlerinden biridir. Bu yöntemde analiz edilecek madde gaz halinde, uygun bir kolonda durağan faz arasından hareket eden bir inert gaz akımı yardımı ile geçirilir (92).

4. 8. 2. Elektrolitlerin Adsorpsiyonu

Elektrolitlerin adsorpsiyonunda tamamıyla farklı olaylar kendini gösterir. Bir elektrolit örtülmemiş açık bir yüzey tarafından normal bir şekilde adsorplanabilir. Fakat çoğu zaman adsorplayıcı yüzeyinde bir iyon adsorplanmış olabilir. Bu durumdaki bir adsorban elektrolit çözeltisine daldırılacak olursa, bu sonuncu tamamıyla adsorplanmaz, fakat adsorplayıcıda bulunan iyonlarla çözeltidekiler arasında bir alışveriş olur. Bu iyon değişimli adsorpsiyon normal adsorpsiyondan tamamıyla farklı bir karakter gösterir ve çözeltinin konsantrasyonu ile olan bağıntıları ve adsorpsiyon izotermi farklıdır. Kil ve bunun topraktaki su ile reaksiyonu bir değişim adsorpsiyonuna örnektir (92).

5. DENEYSEL KISIM VE SONUÇLAR

5. 1. Kullanılan Adsorplayıcılar ve Hazırlanması

Adsorplayıcı olarak fındık kabukları, badem kabukları, kavak ağacı talaşları ve ceviz ağacı talaşlarının ham ve modifiye edilmiş halleri kullanıldı.

Fındık kabukları, badem kabukları, kavak ağacı talaşları ve ceviz ağacı talaşları toplanıp saf su ile yıkandı ve etüvde 100°C civarında 24 saat süresince kurutuldu. Daha sonra laboratuvar öğütücüsü ile öğütüldü ve tanecik boyutunun aynı olması amacı ile (2 mm boyutunda) eleklerden geçirildi. Böylece ham adsorplayıcı hazırlanmış oldu (HF: Ham fındık kabukları, HB: Ham badem kabukları, HK: Ham kavak ağacı talaşları, HC: Ham ceviz ağacı talaşları).

Modifiye edilmiş adsorplayıcıların hazırlanması için ham adsorplayıcılar formaldehitle (14, 52) muamele edildi. Modifikasyon işlemi şöyle yapıldı:

20 g öğütülmüş ham adsorplayıcı üzerine 200 mL 0,2 N H₂SO₄ ve 13 mL %39'luk HCHO ilave edilerek 50°C sıcaklıkta 2 saat karıştırıldı. Daha sonra süzülen adsorplayıcılar birkaç defa saf su ile yıkandı; etüvde 40°C sıcaklıkta 24 saat bekletilerek kurutuldu ve modifiye adsorplayıcı olarak kullanıldı (MF: Modifiye fındık kabukları, MB: Modifiye badem kabukları, MK: Modifiye kavak ağacı talaşları, MC: Modifiye ceviz ağacı talaşları).

5. 2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Bu çalışmada kimyasal madde olarak, Merck ticari markalı nikel nitrat (Ni(NO₃)₂.6H₂O), kadmiyum asetat (Cd(CH₃COO)₂.2H₂O), kurşun nitrat (Pb(NO₃)₂), formaldehit (HCHO) ve sülfürik asit (H₂SO₄) kullanıldı.

5. 3. Kullanılan Alet ve Cihazlar

Kabuk ve talaşların öğütülmesinde Waring Commercial marka laboratuvar blendırı, çalkalama işleminde Nüve ST 400 markalı çalkalayıcı kullanıldı. Süzme işlemleri Acrodisc LC 25 mm şırınga filtreler ile yapıldı. Metal iyonlarının analizleri için Unicam 929 Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi kullanıldı.

5. 4. Kinetik Çalışmalar

Başlangıç derişimi 100 mg/L olan her bir metal iyonu çözeltisinin 100 mL'si, 2 g adsorplayıcı ile 25°C sıcaklıkta, 75 rpm hızla, 240 dakika boyunca çalkalandı. Belirli zaman aralıklarında (5, 10, 15, 25, 35, 45, 60, 120, 180 ve 240 dakika) karışımdan 5 mL alındı ve süzgeçlerden süzülerek AAS'de derişimi belirlendi.

Aynı işlem bütün ham ve modifiye adsorplayıcılar için yapıldı ve zamana karşı denge derişimi grafiğe geçirilerek kinetik veriler elde edildi (Çizelge 5.1, Şekil 5. 1-3) ve böylece denge sūresi belirlendi.

5. 4. 1. Adsorpsiyon Hız Sabitinin Hesaplanması

Çizelge 5. 1'deki veriler psödo-birinci ve psödo-ikinci mertebeye hız denklemlerinde değerlendirilerek adsorpsiyon hız sabitleri bulundu.

Psödo-birinci mertebeye hız denklemi (44, 50, 96) :

$$\log (q_d - q_t) = \log q_d - k_{pb} t / 2,303 \quad (5. 1)$$

şeklinde olup t zaman (dakika), k_{pb} adsorpsiyon hız sabiti (dak^{-1}), q_d denge anında, q_t ise t anında 1 g adsorplayıcı üzerinde adsorplanan metal iyonu miktarıdır [mg/g]. Psödo-birinci mertebeye hız verileri Çizelge 5. 2'de yer almaktadır. t'ye karşı $\log (q_d - q_t)$ değerleri grafiğe geçirildi (Şekil 5. 4-6) ve doğruların eğim ve kayma değerlerinden hız sabitleri ve q_d değerleri hesaplandı (Çizelge 5. 4).

Psödo-ikinci mertebeye hız denklemi (4, 96):

$$t / q_t = 1/k_{pi} + t / q_d \quad (5. 2)$$

şeklinde olup t zaman (dakika), k_{pi} adsorpsiyon hız sabiti (g/mg dak), q_d denge anında, q_t ise t anında 1 g adsorplayıcı üzerinde adsorplanan metal iyonu miktarıdır [mg/g]. Psödo-ikinci mertebeye hız verileri Çizelge 5. 3'de yer almaktadır. t'ye karşı t/q_t değerleri grafiğe geçirildi (Şekil 5. 7-9) ve doğruların eğim ve kayma değerlerinden hız sabitleri ve q_d değerleri hesaplandı (Çizelge 5. 5).

5. 4. 2. Gözenek Difüzyon Katsayısının Hesaplanması

Çizelge 5. 1'deki veriler Weber ve Morris denkleminde (Denklem 5. 3) değerlendirilerek gözenek difüzyon katsayısı hesaplandı (42, 44).

$$C_t / C_o = k_{gd} t^{1/2} \quad (5. 3)$$

Burada t zaman (dakika), k_{gd} gözenek difüzyonu hız sabiti ($\text{dak}^{-1/2}$), C_o başlangıç anında, C_t ise t anındaki metal iyonu konsantrasyonunu [mg/L] göstermektedir. Gözenek difüzyon katsayısının hesaplama verileri Çizelge 5. 6'da verilmiştir. $t^{1/2}$ 'ye karşı C_t / C_o değerleri grafiğe geçirildi (Şekil 5.10-12) ve doğruların eğimlerinden hız sabitleri hesaplandı (Çizelge 5. 8).

5. 4. 3. Parçacık İçi (intraparticle) Kütle Difüzyon Katsayısının Hesaplanması

Çizelge 5. 1'deki veriler Weber-Morris'in parçacık içi kütle difüzyon denkleminde değerlendirilerek parçacık içi (intraparticle) kütle difüzyon katsayısı hesaplandı (3, 50).

Weber- Morris'in parçacık içi kütle difüzyon denklemi:

$$q_t = k_{pik} t^{1/2} \quad (5. 4)$$

şeklinde olup t zaman (dakika), k_{pik} parçacık içi kütle difüzyon hız sabiti ($mg^{-1}g^{-1}dak^{1/2}$), q_t ise t anında 1 g adsorplayıcı üzerinde adsorplanan metal iyonu miktarıdır [mg/g]. Parçacık içi (intraparticle) kütle transfer katsayısının hesaplama verileri Çizelge 5. 7'de yer almaktadır. $t^{1/2}$ 'ye karşı q_t değerleri grafiğe geçirildi (Şekil 5. 13-15) ve doğruların eğim ve kayma değerlerinden hız sabitleri hesaplandı (Çizelge 5. 9).

5. 5. Adsorpsiyon Çalışmaları

Başlangıç derişimi (C_0) belli (10, 20, 40, 60, 80, 100, 150 ve 200 mg/L) olan, bir seri metal iyonu çözeltisinin 100 mL'si ile 2 g adsorplayıcı, farklı sıcaklıklarda (25, 45 ve 60°C), 75 rpm hızla belirlenen denge süresince çalkalandı. Daha sonra çözeltiler süzgeçler ile süzülerek adsorplayıcılardan ayrıldı. Süzülen çözeltiler uygun seyreltmeler yapıp AAS'de analiz edilerek denge derişimi (C_d) belirlendi. Başlangıç derişiminden denge derişimi çıkarılıp adsorplayıcı miktarına bölünerek gram adsorplayıcı başına adsorplanan metal iyonu miktarı (C_a) hesaplandı (Çizelge 5. 10-13). Çizelge 5. 10-13'teki veriler kullanılarak adsorpsiyon izotermi çizildi (Şekil 5. 16-22).

Adsorpsiyon izoterm verileri Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon modellerinde değerlendirildi.

Freundlich adsorpsiyon denklemi (5, 55, 96, 97, 99)

$$C_a = k. C_d^{1/n} \quad (5. 5)$$

şeklinde olup çizgisel hali ise;

$$\log C_a = \log k + 1/n \log C_d \quad (5. 6)$$

şeklindedir.

Langmuir adsorpsiyon denklemi ise (4, 5, 40, 41, 42, 44, 54, 55, 96)

$$C_a = V_m \cdot b \cdot C_d / b \cdot C_d + 1 \quad (5. 7)$$

şeklinde olup çizgisel hali ise;

$$C_a/C_d = 1/V_m \cdot b + C_d/V_m \quad (5. 8)$$

şeklindedir. Bu denklemde C_a birim miktar adsorplayıcı üzerinde adsorplanan metal iyonu miktarı [mg/g], C_d denge anındaki konsantrasyon [mg/L], k ve n Freundlich sabitleri, V_m ve b ise Langmuir sabitleridir.

Bu izoterm modellerinin çizgisel hal verileri elde edilerek (Çizelge 5. 14-21) çizgisel izotermi çizildi. Freundlich tipi çizgisel izotermi Şekil 5. 23-26'da, Langmuir tipi çizgisel izotermi ise Şekil 5. 27-30'da verilmiştir. Şekil 5. 23-30'da verilen doğruların kayma ve eğim değerlerinden adsorpsiyon izoterm sabitleri bulundu (Çizelge 5. 22-24).

5. 6. Termodinamik Hesaplamalar

Biggar ve Cheung (41, 42, 50, 51, 98, 99, 100) tarafından geliştirilen metot kullanılarak q_d 'ye karşı $\ln q_d/C_d$ değerleri (Çizelge 5. 25-28) grafiğe geçirilerek (Şekil 5. 31-34) kayma değerinden denge sabiti K_o değeri (Çizelge 5. 29) hesaplandı. Elde edilen K_o değerleri, denklem 5. 9'da değerlendirilerek, (ΔG) değerleri hesaplandı. ΔG -T grafiği (Denklem 5. 10) çizilerek (Şekil 5. 35-37) eğim ve kayma değerlerinden (ΔH) ve (ΔS) değerleri hesaplandı (Çizelge 5. 29).

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (5. 9)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (5. 10)$$

5. 7. Metal İyonlarının İkili ve Üçlü Adsorpsiyon Rekabeti

Başlangıç derişimleri 100 mg/mL olan metal iyonu çözeltilerinden toplam hacim 100 mL olacak şekilde hazırlanan Ni(II)-Cd(II), Ni(II)-Pb(II) ve Cd(II)-Pb(II) karışımları herbir ham adsorplayıcının 2 gramı ile denge süresince çalkalandı ve bu süre sonunda denge derişimi belirlenerek adsorplanan metal iyonu yüzdesi (% A) hesaplandı (Çizelge 30). Yine başlangıç derişimleri 100 mg/mL olan metal iyonu çözeltilerinden toplam hacim 100 mL olacak şekilde Ni(II)-Cd(II)-Pb(II) karışımı için aynı işlem yapılarak adsorplanan metal iyonu yüzdesi (% A) hesaplandı (Çizelge 31).

ÇİZELGELER VE ŞEKİLLER



Çizelge 5. 1. Ni(II), Cd(II) ve Pb(II)'nin farklı adsorplayıcılar üzerinde adsorpsiyon kinetik verileri

Metal iyonu	t (dak)	C _a [mg/L]				C _a [mg/L]			
		HF	HB	HK	HC	MF	MB	MK	MC
Ni(II)	0	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
	5	90,59	97,01	87,91	86,00	91,51	94,41	95,91	84,31
	10	85,59	94,96	82,71	80,73	87,21	91,51	92,71	80,00
	15	80,89	92,02	78,88	78,75	84,79	90,38	89,88	79,58
	25	77,03	91,70	76,24	73,01	83,02	89,55	88,24	77,28
	35	74,59	89,78	74,04	72,30	82,69	86,71	87,04	73,54
	45	72,04	88,53	71,11	70,93	81,55	85,18	86,11	71,32
	60	71,89	87,72	70,36	69,33	80,59	83,80	85,36	70,70
	120	70,82	85,30	70,34	68,65	80,28	83,29	84,34	69,30
	180	70,60	84,52	70,34	68,33	79,59	82,64	84,34	68,87
	240	69,38	84,50	70,33	67,33	79,49	81,29	83,33	68,02
Cd(II)	0	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
	5	84,32	93,65	90,21	86,24	90,12	96,35	94,56	92,56
	10	74,63	88,96	82,65	77,31	88,25	94,23	91,30	87,45
	15	65,21	84,63	76,23	69,58	86,54	91,56	88,74	83,35
	25	54,69	80,69	71,98	56,12	85,68	89,25	86,45	81,69
	35	44,38	77,25	66,41	45,13	83,69	87,24	83,68	79,42
	45	37,84	73,89	59,00	38,14	82,54	86,42	82,69	78,23
	60	35,33	72,00	53,00	37,00	82,00	85,65	81,52	77,65
	120	35,01	71,65	52,31	36,87	81,52	85,56	81,00	76,98
	180	34,86	71,50	52,01	38,52	81,12	85,00	80,92	76,52
	240	34,56	70,98	51,86	38,02	81,00	84,85	80,31	76,35
Pb(II)	0	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
	5	55,59	87,00	71,91	61,00	81,51	94,41	85,91	84,31
	10	40,59	79,96	62,71	50,73	77,21	94,51	79,71	79,00
	15	34,89	76,02	51,88	38,75	73,79	92,38	74,88	76,58
	25	23,03	74,70	44,24	28,01	67,02	91,55	68,24	72,28
	35	19,59	71,78	42,04	27,30	64,69	89,71	65,04	70,54
	45	17,04	64,53	40,11	26,93	61,55	85,18	62,11	67,32
	60	15,89	57,72	40,36	26,33	60,59	83,81	61,36	66,70
	120	14,82	55,30	40,34	25,65	60,28	83,29	61,34	66,30
	180	14,60	54,52	40,34	25,33	59,59	82,64	60,34	65,87
	240	14,38	54,50	40,33	25,33	59,49	81,29	60,33	65,02

Çizelge 5. 2. Ni(II), Cd(II) ve Pb(II)' nin farklı adsorplayıcılar üzerinde adsorpsiyon kinetiği psödo-birinci merteye verileri

Metal iyonu	t (dak)	log (q _a -q _t) [mg/g]				log (q _a -q _t) [mg/g]			
		HF	HB	HK	HC	MF	MB	MK	MC
Ni(II)	0	0,16	-0,14	0,17	0,20	0,00	-0,08	-0,11	0,19
	5	0,00	-0,24	-0,06	-0,06	-0,25	-0,25	-0,24	-0,12
	10	-0,13	-0,32	-0,21	-0,22	-0,46	-0,38	-0,38	-0,27
	15	-0,30	-0,48	-0,37	-0,29	-0,64	-0,44	-0,56	-0,28
	25	-0,51	-0,50	-0,53	-0,66	-0,85	-0,50	-0,72	-0,39
	35	-0,72	-0,66	-0,74	-0,73	-0,91	-0,76	-0,88	-0,66
	45	-1,21	-0,81	-1,45	-0,93	-1,17	-1,00	-1,07	-0,97
	60	-1,27	-0,94	-	-1,44	-1,71	-1,52	-1,32	-0,12
Cd (II)	0	0,51	0,15	0,38	0,50	-0,04	-0,14	-0,02	0,06
	5	0,39	0,04	0,28	0,39	-0,37	-0,27	-0,17	-0,11
	10	0,30	-0,06	0,18	0,31	-0,48	-0,37	-0,29	-0,28
	15	0,18	-0,19	0,08	0,21	-0,61	-0,53	-0,41	-0,50
	25	-0,01	-0,34	-0,01	-0,02	-0,69	-0,74	-0,56	-0,63
	35	-0,33	-0,55	-0,15	-0,38	-0,98	-1,09	-0,87	-0,92
	45	-0,85	-0,94	-0,48	-1,17	-1,33	-1,39	-1,07	-1,21
	60	-1,78	-1,70	-1,52	-2,00	-1,70	-2,60	-1,59	-1,49
Pb (II)	0	0,63	0,35	0,47	0,57	0,30	-0,08	0,30	0,23
	5	0,31	0,20	0,20	0,25	0,03	-0,25	0,11	-0,04
	10	0,11	0,09	0,05	0,10	-0,07	-0,24	-0,01	-0,19
	15	0,00	0,01	-0,24	-0,18	-0,17	-0,34	-0,14	-0,28
	25	-0,39	-0,01	-0,72	-0,92	-0,47	-0,38	-0,41	-0,52
	35	-0,62	-0,09	-1,10	-1,05	-0,66	-0,48	-0,64	-0,66
	45	-0,96	-0,34	-	-1,15	-1,15	-1,00	-1,05	-1,22
	60	-1,30	-0,92	-	-1,40	-1,70	-1,52	-1,30	-1,70

Çizelge 5.3. Ni(II), Cd(II) ve Pb(II) 'nin farklı adsorplayıcılar üzerinde adsorpsiyon kinetiği psödo-ikinci merteye verileri

Metal iyonu	t (dak)	t/q _t [dak/mg/g]				t/q _t [dak/mg/g]			
		HF	HB	HK	HC	MF	MB	MK	MC
Ni(II)	5	10,62	33,44	8,27	7,14	11,78	17,90	24,43	6,37
	10	13,87	39,68	11,56	10,38	15,63	23,56	27,42	10,00
	15	15,70	37,59	14,21	14,12	19,72	31,19	29,66	14,69
	25	21,77	60,26	21,04	18,53	29,44	47,87	42,50	22,01
	35	27,54	68,52	26,97	25,27	40,44	52,67	54,02	26,46
	45	32,18	78,45	31,15	30,96	48,78	60,73	64,80	31,38
	60	42,68	97,73	40,49	39,12	61,82	74,08	81,97	40,96
	120	82,24	163,31	80,92	76,56	121,69	143,59	153,26	78,18
	180	122,45	232,60	121,36	113,69	176,39	207,37	229,84	115,64
	240	156,74	309,68	161,78	146,92	234,06	256,53	287,94	150,09
Cd(II)	5	6,38	15,75	10,21	7,27	10,12	27,40	18,38	13,44
	10	7,88	18,12	11,53	8,81	17,02	34,66	22,99	15,94
	15	8,62	19,52	12,62	9,86	22,29	35,55	26,64	18,02
	25	11,04	25,89	17,84	11,39	34,92	46,51	36,90	27,31
	35	12,59	30,77	20,84	12,76	42,92	54,86	42,89	34,01
	45	14,48	34,47	21,95	14,55	51,55	66,27	51,99	41,34
	60	18,56	42,86	25,53	19,05	66,67	83,62	64,94	53,69
	120	36,93	84,66	50,33	38,02	129,87	166,20	126,32	104,26
	180	55,27	126,32	75,02	58,56	190,68	240,00	188,68	153,32
	240	73,35	165,40	99,71	77,44	252,63	316,83	243,78	202,96
Pb(II)	5	2,25	7,69	3,56	2,56	5,41	17,90	7,10	6,37
	10	3,37	9,98	5,36	4,06	8,77	36,43	9,85	9,52
	15	4,61	12,51	6,23	4,90	11,45	39,38	11,94	12,81
	25	6,50	19,76	8,97	6,95	15,16	59,21	15,74	18,04
	35	8,70	24,81	12,08	9,63	19,82	68,03	20,02	23,76
	45	10,85	25,37	15,03	12,32	23,41	60,73	23,75	27,54
	60	14,27	28,38	20,12	16,29	30,45	74,12	31,06	36,04
	120	28,18	53,70	40,23	32,28	60,42	143,59	62,08	71,22
	180	42,15	79,16	60,34	48,21	89,09	207,37	90,76	105,48
	240	56,06	105,49	80,44	64,28	118,50	256,53	121,00	137,22

Çizelge 5. 4. Ni(II), Cd(II) ve Pb(II) 'nin farklı adsorplayıcılar üzerinde adsorpsiyon kinetiği psödo-birinci merteye hız sabitleri

Metal iyonu	Adsorplayıcı	Ham adsorplayıcı			Modifiye adsorplayıcı		
		k_{pb} (dak ⁻¹)	q_d (mg/g)	R^2	k_{pb} (dak ⁻¹)	q_d (mg/g)	R^2
Ni(II)	F	0,06	1,31	0,9704	0,05	0,56	0,9526
	B	0,03	0,65	0,9729	0,04	0,73	0,9801
	K	0,03	0,75	0,2079	0,05	0,66	0,9852
	C	0,06	1,23	0,9776	0,05	1,06	0,9866
Cd(II)	F	0,08	4,77	0,9407	0,06	0,70	0,9769
	B	0,07	1,78	0,9495	0,09	1,04	0,9285
	K	0,06	3,21	0,8654	0,06	0,96	0,9910
	C	0,09	5,35	0,9379	0,06	0,98	0,9886
Pb(II)	F	0,07	3,05	0,9858	0,07	1,92	0,9846
	B	0,04	2,21	0,8968	0,05	0,99	0,8894
	K	0,10	2,86	0,9961	0,06	1,83	0,9931
	C	0,08	2,24	0,9053	0,07	1,53	0,9757

Çizelge 5. 5. Ni(II), Cd(II) ve Pb(II) 'nin farklı adsorplayıcılar üzerinde adsorpsiyon kinetiği psödo-ikinci merteye hız sabitleri

Metal iyonu	Adsorplayıcı	Ham adsorplayıcı			Modifiye adsorplayıcı		
		k_{pi} (g/mg.dak)	q_d (mg/g)	R^2	k_{pi} (g/mg.dak)	q_d (mg/g)	R^2
Ni(II)	F	0,16	1,58	0,9992	0,16	1,05	0,9999
	B	0,04	0,86	0,9987	0,06	0,97	0,9973
	K	0,26	1,53	0,9993	0,07	0,86	0,9978
	C	0,24	1,67	0,9997	0,21	1,64	0,9987
Cd(II)	F	0,29	3,49	0,9966	0,15	0,98	0,9998
	B	0,11	1,55	0,9973	0,06	0,80	0,9981
	K	0,15	2,63	0,9960	0,09	1,03	0,999
	C	0,28	3,32	0,9936	0,15	1,23	0,9995
Pb(II)	F	1,19	4,36	0,9998	0,33	2,09	0,9996
	B	0,14	2,47	0,9961	0,04	1,01	0,9908
	K	1,12	3,03	0,9993	0,27	2,06	0,9992
	C	1,54	3,78	0,9996	0,27	1,79	0,9997

Çizelge 5. 6. Ni(II), Cd(II) ve Pb(II) 'nin farklı adsorplayıcılar üzerinde adsorpsiyon kinetiği gözenek difüzyon katsayısı hesaplama verileri

Metal iyonu	$t^{1/2}$ (dak ^{1/2})	C_t/C_0				C_t/C_0			
		HF	HB	HK	HC	MF	MB	MK	MC
Ni(II)	0,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
	2,24	0,91	0,97	0,88	0,86	0,92	0,94	0,96	0,84
	3,16	0,86	0,95	0,83	0,81	0,87	0,92	0,93	0,80
	3,87	0,81	0,92	0,79	0,79	0,85	0,90	0,90	0,80
	5,00	0,77	0,92	0,76	0,73	0,83	0,90	0,88	0,77
	5,92	0,75	0,90	0,74	0,72	0,83	0,87	0,87	0,74
	6,71	0,72	0,89	0,71	0,71	0,82	0,86	0,86	0,71
	7,75	0,72	0,88	0,70	0,69	0,81	0,85	0,85	0,71
Cd(II)	0,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
	2,24	0,84	0,94	0,90	0,86	0,90	0,96	0,95	0,93
	3,16	0,75	0,89	0,83	0,77	0,88	0,94	0,91	0,87
	3,87	0,65	0,85	0,76	0,70	0,87	0,92	0,89	0,83
	5,00	0,55	0,81	0,72	0,56	0,86	0,89	0,86	0,82
	5,92	0,44	0,77	0,66	0,45	0,84	0,87	0,84	0,79
	6,71	0,38	0,74	0,59	0,38	0,83	0,86	0,83	0,78
	7,75	0,35	0,72	0,53	0,37	0,82	0,86	0,82	0,78
Pb(II)	0,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
	2,24	0,56	0,87	0,72	0,61	0,82	0,94	0,86	0,84
	3,16	0,41	0,80	0,63	0,51	0,77	0,95	0,80	0,79
	3,87	0,35	0,76	0,52	0,39	0,74	0,92	0,75	0,77
	5,00	0,23	0,75	0,44	0,28	0,67	0,92	0,68	0,72
	5,92	0,20	0,72	0,42	0,27	0,65	0,90	0,65	0,71
	6,71	0,17	0,65	0,40	0,26	0,62	0,85	0,62	0,67
	7,75	0,16	0,58	0,40	0,26	0,61	0,84	0,61	0,67

Çizelge 5. 7. Ni(II), Cd(II) ve Pb(II) 'nin farklı adsorplayıcılar üzerinde adsorpsiyon kinetiği parçacık içi kütle transfer katsayısı hesaplama verileri

Metal iyonu	$t^{1/2}$ (dak ^{1/2})	q_t (mg/g)				q_t (mg/g)			
		HF	HB	HK	HC	MF	MB	MK	MC
Ni(II)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	2,24	0,47	0,15	0,60	0,70	0,42	0,28	0,20	0,78
	3,16	0,72	0,25	0,86	0,96	0,64	0,42	0,36	1,00
	3,87	0,96	0,40	1,06	1,06	0,76	0,48	0,51	1,02
	5,00	1,15	0,41	1,19	1,35	0,85	0,52	0,59	1,14
	5,92	1,27	0,51	1,30	1,38	0,87	0,66	0,65	1,32
	6,71	1,40	0,57	1,44	1,45	0,92	0,74	0,69	1,43
	7,75	1,41	0,61	1,48	1,53	0,97	0,81	0,73	1,47
	10,95	1,46	0,73	1,48	1,57	0,99	0,84	0,78	1,54
	13,42	1,47	0,77	1,48	1,58	1,02	0,87	0,78	1,56
	15,49	1,53	0,78	1,48	1,63	1,03	0,94	0,83	1,60
Cd(II)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	2,24	0,78	0,32	0,49	0,69	0,49	0,18	0,27	0,37
	3,16	1,27	0,55	0,87	1,13	0,59	0,29	0,44	0,63
	3,87	1,74	0,77	1,19	1,52	0,67	0,42	0,56	0,83
	5,00	2,27	0,97	1,40	2,19	0,72	0,54	0,68	0,92
	5,92	2,78	1,14	1,68	2,74	0,82	0,64	0,82	1,03
	6,71	3,11	1,31	2,05	3,09	0,87	0,68	0,87	1,09
	7,75	3,23	1,40	2,35	3,15	0,90	0,72	0,92	1,12
	10,95	3,25	1,42	2,38	3,16	0,92	0,72	0,95	1,15
	13,42	3,26	1,43	2,40	3,07	0,94	0,75	0,95	1,17
	15,49	3,27	1,45	2,41	3,10	0,95	0,76	0,98	1,18
Pb(II)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	2,24	2,22	0,65	1,40	1,95	0,92	0,28	0,70	0,78
	3,16	2,97	1,00	1,86	2,46	1,14	0,27	1,01	1,05
	3,87	3,26	1,20	2,41	3,06	1,31	0,38	1,26	1,17
	5,00	3,85	1,26	2,79	3,60	1,65	0,42	1,59	1,39
	5,92	4,02	1,41	2,90	3,63	1,77	0,51	1,75	1,47
	6,71	4,15	1,77	2,99	3,65	1,92	0,74	1,89	1,63
	7,75	4,21	2,11	2,98	3,68	1,97	0,81	1,93	1,67
	10,95	4,26	2,23	2,98	3,72	1,99	0,84	1,93	1,69
	13,42	4,27	2,27	2,98	3,73	2,02	0,87	1,98	1,71
	15,49	4,28	2,28	2,98	3,73	2,03	0,94	1,98	1,75

Çizelge 5. 8. Ni (II), Cd(II) ve Pb(II)'nin farklı adsorplayıcılar üzerinde adsorpsiyon kinetik gözenek difüzyon katsayıları

Metal iyonu	Adsorplayıcı	Ham adsorplayıcı		Modifiye adsorplayıcı	
		k_{gd} (dak ^{-1/2})	R^2	k_{gd} (dak ^{-1/2})	R^2
Ni(II)	F	0,0384	0,9822	0,0243	0,8950
	B	0,0167	0,9995	0,0206	0,9816
	K	0,0382	0,9669	0,0199	0,9558
	C	0,0388	0,9566	0,0355	0,9044
Cd(II)	F	0,0909	0,9854	0,0150	0,9741
	B	0,0386	0,9889	0,0202	0,9581
	K	0,0619	0,9907	0,0239	0,9674
	C	0,0910	0,9770	0,0259	0,8956
Pb(II)	F	0,1048	0,8729	0,0402	0,9651
	B	0,0509	0,9732	0,0206	0,9174
	K	0,0579	0,8497	0,0461	0,9489
	C	0,0632	0,8130	0,0319	0,9598

Çizelge 5. 9. Ni(II), Cd(II) ve Pb(II) 'nin farklı adsorplayıcılar üzerinde adsorpsiyon kinetik parçacık içi kütle transfer katsayısı hesaplama verileri

Metal iyonu	Adsorplayıcı	Ham adsorplayıcı		Modifiye adsorplayıcı	
		k_{pik} (mg/g/dak ^{1/2})	R^2	k_{pik} (mg/g/dak ^{1/2})	R^2
Ni(II)	F	0,1218	0,9326	0,0524	0,9744
	B	0,0616	0,9456	0,1035	0,9592
	K	0,1167	0,9702	0,0592	0,9831
	C	0,1124	0,8853	0,1503	0,9821
Cd(II)	F	0,4054	0,9560	0,0642	0,9563
	B	0,1692	0,9860	0,0640	0,9292
	K	0,3119	0,9795	0,0965	0,9660
	C	0,4409	0,9284	0,0933	0,9887
Pb(II)	F	0,1315	0,9395	0,2273	0,9651
	B	0,3218	0,9714	0,0643	0,9174
	K	0,3586	0,9149	0,2670	0,9489
	C	0,6108	0,9891	0,1803	0,9598

Çizelge 5. 10. Fındık kabukları üzerinde farklı metal iyonlarının adsorpsiyon izoterm verileri

Adsorplayıcı	Metal İyonu		Ni(II)		Cd(II)		Pb(II)	
	T (°C)	C ₀ (mg/L)	C _d (mg/L)	C _a (mg/g)	C _d (mg/L)	C _a (mg/g)	C _d (mg/L)	C _a (mg/g)
HF	25	10	6,40	0,18	2,24	0,39	1,82	0,41
		20	13,64	0,32	4,43	0,78	2,79	0,86
		40	26,93	0,65	9,04	1,55	5,06	1,75
		60	41,50	0,93	17,04	2,15	8,58	2,57
		80	57,35	1,13	27,18	2,64	11,08	3,45
		100	72,00	1,40	34,03	3,30	14,64	4,27
		150	116,30	1,69	65,96	4,20	26,94	6,15
		200	158,14	2,09	113,75	4,31	42,91	7,85
	45	10	5,55	0,22	2,14	0,39	1,52	0,42
		20	11,30	0,43	4,01	0,80	1,96	0,90
		40	23,25	0,84	7,80	1,61	4,10	1,80
		60	36,86	1,16	11,77	2,41	6,82	2,66
		80	49,63	1,52	16,55	3,17	9,09	3,55
		100	66,90	1,66	32,97	3,35	11,65	4,42
		150	110,00	2,00	62,86	4,36	25,81	6,21
		200	150,65	2,47	110,43	4,48	38,96	8,05
	60	10	3,30	0,34	1,24	0,44	1,03	0,45
		20	7,47	0,63	2,56	0,87	1,24	0,94
		40	14,36	1,28	7,93	1,60	2,91	1,85
		60	29,93	1,50	11,68	2,42	4,67	2,77
		80	41,59	1,92	18,56	3,07	7,07	3,65
		100	56,37	2,18	32,63	3,37	8,47	4,58
		150	101,98	2,40	60,10	4,50	18,80	6,56
		200	141,37	2,93	106,55	4,67	28,95	8,55
MF	25	10	7,24	0,14	7,85	0,11	4,83	0,26
		20	14,69	0,27	15,80	0,21	9,73	0,51
		40	29,80	0,51	31,79	0,41	20,71	0,96
		60	44,82	0,76	48,39	0,58	31,73	1,41
		80	61,83	0,91	65,39	0,73	45,27	1,74
		100	78,73	1,06	82,65	0,87	60,90	1,96
		150	121,30	1,44	125,55	1,22	97,40	2,63
		200	163,32	1,83	169,70	1,52	139,10	3,05
	45	10	6,07	0,20	6,78	0,16	3,91	0,30
		20	13,08	0,35	14,42	0,28	8,69	0,57
		40	27,24	0,64	29,12	0,54	18,22	1,09
		60	39,76	1,01	44,32	0,78	27,86	1,61
		80	54,92	1,25	60,02	1,00	38,93	2,05
		100	71,91	1,40	75,81	1,21	53,93	2,30
		150	114,19	1,79	117,95	1,60	91,39	2,93
		200	156,73	2,16	162,60	1,87	135,00	3,25
	60	10	4,83	0,26	5,42	0,23	3,04	0,35
		20	10,07	0,50	11,31	0,43	5,71	0,71
		40	20,03	1,00	22,86	0,86	16,22	1,19
		60	35,23	1,24	37,14	1,14	24,93	1,75
		80	49,79	1,51	51,29	1,44	31,97	2,40
		100	66,09	1,70	64,42	1,78	45,95	2,70
		150	104,96	2,25	102,00	2,40	87,20	3,14
		200	147,89	2,61	143,03	2,85	127,40	3,63

Çizelge 5. 11. Badem kabukları üzerinde farklı metal iyonlarının adsorpsiyon izoterm verileri

Adsorplayıcı	Metal İyonu		Ni(II)		Cd(II)		Pb(II)	
	T (°C)	C ₀ (mg/L)	C _d (mg/L)	C _a (mg/g)	C _d (mg/L)	C _a (mg/g)	C _d (mg/L)	C _a (mg/g)
HB	25	10	8,64	0,07	4,85	0,26	4,61	0,27
		20	17,55	0,12	11,09	0,45	9,30	0,54
		40	34,97	0,25	28,14	0,59	20,18	0,99
		60	52,84	0,36	44,05	0,80	30,96	1,45
		80	70,45	0,48	60,75	0,96	45,15	1,74
		100	88,60	0,57	72,61	1,37	58,76	2,06
		150	134,68	0,77	116,72	1,66	93,70	2,82
		200	180,65	0,97	155,50	2,23	134,12	3,29
	45	10	7,82	0,11	4,32	0,28	2,90	0,36
		20	15,42	0,23	8,67	0,57	5,11	0,74
		40	31,25	0,44	22,80	0,86	10,71	1,46
		60	47,41	0,63	35,77	1,21	19,32	2,03
		80	64,81	0,76	50,55	1,47	30,90	2,46
		100	82,58	0,87	67,05	1,65	38,10	3,10
		150	127,00	1,15	109,90	2,01	76,26	3,69
		200	170,83	1,46	145,70	2,72	116,12	4,19
	60	10	5,73	0,21	4,12	0,29	3,42	0,33
		20	11,51	0,42	6,55	0,67	1,59	0,92
		40	25,13	0,74	18,31	1,08	4,31	1,78
		60	42,31	0,88	31,60	1,42	11,14	2,44
		80	59,68	1,02	44,54	1,77	16,31	3,18
		100	76,98	1,15	62,24	1,89	25,34	3,73
		150	122,33	1,38	101,32	2,43	54,74	4,76
		200	167,42	1,63	139,75	3,01	102,69	4,87
MB	25	10	7,76	0,11	6,37	0,18	7,86	0,11
		20	15,46	0,23	15,12	0,24	15,82	0,21
		40	31,86	0,41	31,44	0,43	31,58	0,42
		60	48,61	0,57	48,99	0,55	48,87	0,56
		80	65,54	0,72	66,35	0,68	66,28	0,69
		100	82,56	0,87	84,45	0,78	83,39	0,83
		150	125,54	1,22	132,00	0,90	128,40	1,08
		200	171,26	1,44	176,60	1,17	174,82	1,26
	45	10	6,35	0,18	5,34	0,23	7,05	0,15
		20	12,86	0,36	12,30	0,39	14,05	0,30
		40	26,36	0,68	28,60	0,57	30,76	0,46
		60	42,51	0,87	45,23	0,74	45,78	0,71
		80	58,07	1,10	58,51	1,07	62,96	0,85
		100	73,15	1,34	79,73	1,01	80,08	1,00
		150	118,72	1,56	122,43	1,38	124,74	1,26
		200	161,36	1,93	166,95	1,65	172,52	1,37
	60	10	4,29	0,29	4,65	0,27	6,01	0,20
		20	10,40	0,48	11,28	0,44	13,52	0,32
		40	21,34	0,93	25,62	0,72	27,10	0,65
		60	36,85	1,16	42,00	0,90	42,87	0,86
		80	51,99	1,40	54,33	1,28	60,44	0,98
		100	68,91	1,55	73,12	1,34	76,00	1,20
		150	108,94	2,05	118,30	1,59	120,90	1,46
		200	154,01	2,30	162,50	1,88	170,10	1,50

Çizelge 5. 12. Kavak talaşları üzerinde farklı metal iyonlarının adsorpsiyon izoterm verileri

Adsorplayıcı	Metal İyonu		Ni(II)		Cd(II)		Pb(II)	
	T (°C)	C ₀ (mg/L)	C _d (mg/L)	C _a (mg/g)	C _d (mg/L)	C _a (mg/g)	C _d (mg/L)	C _a (mg/g)
HK	25	10	5,81	0,21	3,40	0,33	3,35	0,33
		20	11,83	0,41	7,86	0,61	6,79	0,66
		40	25,13	0,74	16,67	1,17	14,18	1,29
		60	37,01	1,15	28,20	1,59	22,27	1,89
		80	53,86	1,31	39,40	2,03	30,07	2,50
		100	70,01	1,50	52,76	2,36	38,42	3,08
		150	110,86	1,96	92,46	2,88	61,89	4,41
		200	152,44	2,38	132,58	3,37	86,68	5,67
	45	10	3,91	0,30	3,01	0,35	2,08	0,40
		20	7,88	0,61	6,07	0,70	4,62	0,77
		40	16,16	1,19	14,35	1,28	9,20	1,54
		60	28,60	1,57	25,31	1,73	15,41	2,23
		80	42,12	1,89	35,19	2,24	23,18	2,84
		100	57,64	2,12	47,70	2,62	31,06	3,45
		150	96,72	2,66	90,35	2,98	55,09	4,75
		200	144,23	2,79	129,28	3,54	80,44	5,98
	60	10	2,01	0,40	2,17	0,39	1,57	0,42
		20	4,08	0,80	6,63	0,67	2,77	0,86
		40	8,06	1,60	13,40	1,33	6,61	1,67
		60	18,04	2,10	22,19	1,89	11,19	2,44
		80	35,75	2,21	35,67	2,22	16,88	3,16
		100	49,03	2,55	45,85	2,71	20,34	3,98
		150	88,81	3,06	82,00	3,40	43,36	5,33
		200	135,40	3,23	125,03	3,75	70,04	6,50
MK	25	10	8,09	0,10	6,95	0,15	5,09	0,25
		20	16,18	0,19	14,80	0,26	9,38	0,53
		40	32,62	0,37	31,59	0,42	19,95	1,00
		60	49,43	0,53	47,45	0,63	31,90	1,41
		80	66,70	0,67	64,27	0,79	44,75	1,76
		100	84,02	0,80	81,50	0,93	58,77	2,06
		150	127,70	1,12	127,40	1,13	96,89	2,66
		200	171,21	1,44	172,14	1,39	138,70	3,07
	45	10	6,69	0,17	5,88	0,21	6,83	0,16
		20	13,53	0,32	13,28	0,34	7,02	0,65
		40	28,27	0,59	27,06	0,65	16,27	1,19
		60	41,53	0,92	40,91	0,95	26,08	1,70
		80	56,47	1,18	59,83	1,01	40,47	1,98
		100	72,96	1,35	75,48	1,23	53,94	2,30
		150	113,80	1,81	121,88	1,41	89,33	3,03
		200	158,96	2,05	167,84	1,61	133,00	3,35
	60	10	5,22	0,24	3,02	0,35	2,44	0,38
		20	11,35	0,43	8,28	0,59	5,48	0,73
		40	23,41	0,83	19,28	1,04	11,59	1,42
		60	34,50	1,28	34,63	1,27	19,08	2,05
		80	50,68	1,47	49,67	1,52	31,95	2,40
		100	64,50	1,78	65,50	1,73	46,39	2,68
		150	104,16	2,29	115,45	1,73	79,97	3,50
		200	148,68	2,57	161,80	1,91	126,94	3,65

Çizelge 5. 13. Ceviz talaşları üzerinde farklı metal iyonlarının adsorpsiyon izoterm verileri

Adsorplayıcı	Metal İyonu		Ni(II)		Cd(II)		Pb(II)	
	T (°C)	C ₀ (mg/L)	C _d (mg/L)	C _a (mg/g)	C _d (mg/L)	C _a (mg/g)	C _d (mg/L)	C _a (mg/g)
HC	25	10	5,01	0,25	2,83	0,36	2,51	0,37
		20	10,96	0,45	5,15	0,74	4,58	0,77
		40	23,77	0,81	11,75	1,41	10,19	1,49
		60	35,36	1,23	19,72	2,01	15,80	2,21
		80	50,35	1,48	26,91	2,65	20,66	2,97
		100	68,73	1,56	38,28	3,09	27,57	3,62
		150	111,31	1,93	75,88	3,71	45,76	5,21
		200	152,10	2,40	112,20	4,39	69,23	6,54
	45	10	3,86	0,31	2,13	0,39	2,12	0,39
		20	8,72	0,56	3,65	0,82	4,26	0,79
		40	17,09	1,15	8,94	1,55	8,59	1,57
		60	28,77	1,56	15,81	2,21	13,44	2,33
		80	47,32	1,63	24,52	2,77	19,41	3,03
		100	63,48	1,83	37,58	3,12	24,48	3,78
		150	104,93	2,25	68,32	4,08	42,75	5,36
		200	146,48	2,68	106,93	4,65	66,37	6,68
	60	10	2,56	0,37	1,35	0,43	1,91	0,40
		20	5,62	0,72	2,57	0,87	4,09	0,80
		40	13,81	1,31	6,23	1,69	7,89	1,61
		60	26,80	1,66	12,98	2,35	13,74	2,31
		80	39,22	2,04	21,76	2,91	18,44	3,08
		100	56,38	2,18	31,20	3,44	24,15	3,79
		150	96,64	2,67	58,53	4,57	44,34	5,28
		200	144,15	2,79	102,10	4,90	66,76	6,66
MC	25	10	6,60	0,17	7,56	0,12	5,72	0,21
		20	13,30	0,34	14,96	0,25	11,61	0,42
		40	26,93	0,65	31,22	0,44	23,74	0,81
		60	41,40	0,93	45,54	0,72	36,70	1,17
		80	55,56	1,22	63,32	0,83	51,06	1,45
		100	71,51	1,42	78,62	1,07	65,95	1,70
		150	110,51	1,97	122,15	1,39	106,34	2,18
		200	150,03	2,50	165,20	1,74	148,50	2,58
	45	10	4,98	0,25	7,04	0,15	3,85	0,31
		20	10,46	0,48	14,08	0,30	8,67	0,57
		40	22,09	0,90	26,71	0,66	17,35	1,13
		60	34,93	1,25	43,32	0,83	31,06	1,45
		80	46,89	1,66	60,21	0,99	42,90	1,86
		100	62,16	1,89	73,09	1,35	56,31	2,18
		150	101,06	2,45	115,40	1,73	96,84	2,66
		200	138,97	3,05	160,80	1,96	138,30	3,09
	60	10	3,82	0,31	5,77	0,21	3,13	0,34
		20	8,46	0,58	12,45	0,38	6,58	0,67
		40	17,91	1,10	24,54	0,77	15,51	1,22
		60	30,39	1,48	38,60	1,07	28,34	1,58
		80	41,49	1,93	52,94	1,35	40,59	1,97
		100	57,82	2,11	67,20	1,64	54,46	2,28
		150	96,32	2,68	109,60	2,02	93,53	2,82
		200	133,78	3,31	151,70	2,42	135,21	3,24

Çizelge 5. 14. Fındık kabukları üzerinde farklı metal iyonlarının adsorpsiyon izotermlerinin Freundlich tipi çizgisel verileri

Adsorp- layıcı	Metal İ. T (°C)	Ni(II)		Cd(II)		Pb(II)	
		log C _d	log C _a	log C _d	log C _a	log C _d	log C _a
HF	25	0,81	-0,74	0,35	-0,41	0,26	-0,39
		1,13	-0,50	0,65	-0,11	0,45	-0,07
		1,43	-0,18	0,96	0,19	0,70	0,24
		1,62	-0,03	1,23	0,33	0,93	0,41
		1,76	0,03	1,43	0,42	1,04	0,54
		1,86	0,15	1,53	0,52	1,17	0,63
		2,07	0,23	1,82	0,62	1,43	0,79
		2,20	0,32	2,06	0,63	1,63	0,90
	45	0,74	-0,65	0,33	-0,41	0,18	-0,38
		1,05	-0,36	0,60	-0,10	0,29	-0,04
		1,37	-0,08	0,09	0,21	0,61	0,25
		1,57	0,06	1,07	0,38	0,83	0,42
		1,70	0,18	1,22	0,50	0,96	0,55
		1,83	0,22	1,52	0,53	1,07	0,65
		2,04	0,30	1,80	0,64	1,41	0,79
		2,18	0,39	2,04	0,65	1,59	0,91
	60	0,52	-0,47	0,09	-0,36	0,02	-0,35
		0,87	-0,20	0,41	-0,06	0,09	-0,03
		1,16	0,11	0,90	0,21	0,46	0,27
		1,48	0,18	1,07	0,38	0,67	0,44
		1,62	0,28	1,27	0,49	0,85	0,56
		1,75	0,34	1,51	0,53	0,93	0,66
		2,01	0,38	1,78	0,65	1,27	0,82
		2,15	0,47	2,03	0,67	1,46	0,93
MF	25	0,86	-0,86	0,89	-0,97	0,68	-0,59
		1,17	-0,58	1,20	-0,68	0,99	-0,29
		1,47	-0,29	1,50	-0,39	1,32	-0,02
		1,65	-0,12	1,68	-0,24	1,50	0,15
		1,79	-0,04	1,82	-0,14	1,66	0,24
		1,90	0,03	1,92	-0,06	1,78	0,29
		2,08	0,16	2,10	0,09	1,99	0,42
		2,21	0,26	2,23	0,18	2,14	0,48
	45	0,78	-0,71	0,83	-0,79	0,59	-0,52
		1,12	-0,46	1,16	-0,55	0,94	-0,25
		1,44	-0,20	1,46	-0,26	1,26	0,04
		1,60	0,01	1,65	-0,11	1,44	0,21
		1,74	0,10	1,78	0,00	1,59	0,31
		1,86	0,15	1,88	0,08	1,73	0,36
		2,06	0,25	2,07	0,20	1,96	0,47
		2,20	0,34	2,21	0,27	2,13	0,51
	60	0,68	-0,59	0,73	-0,64	0,48	-0,46
		1,00	-0,30	1,05	-0,36	0,76	-0,15
		1,30	0,00	1,36	-0,07	1,21	0,08
		1,55	0,09	1,57	0,06	1,40	0,24
		1,70	0,18	1,71	0,16	1,50	0,38
		1,82	0,23	1,81	0,25	1,66	0,43
		2,02	0,35	2,01	0,38	1,94	0,50
		2,17	0,42	2,16	0,45	2,11	0,56

Çizelge 5. 15. Badem kabukları üzerinde farklı metal iyonlarının adsorpsiyon izotermlerinin Freundlich tipi çizgisel verileri

Adsorp- layıcı	Metal İ.	Ni(II)		Cd(II)		Pb(II)	
		T (°C)	log C _d	log C _a	log C _d	log C _a	log C _d
HB	25	0,94	-1,17	0,69	-0,59	0,66	-0,57
		1,24	-0,91	1,04	-0,35	0,97	-0,27
		1,54	-0,60	1,45	-0,23	1,30	0,00
		1,72	-0,45	1,64	-0,10	1,49	0,16
		1,85	-0,32	1,78	-0,02	1,65	0,24
		1,95	-0,24	1,86	0,14	1,77	0,31
		2,13	-0,12	2,07	0,22	1,97	0,45
		2,26	-0,01	2,19	0,35	2,13	0,52
	45	0,89	-0,96	0,64	-0,55	0,46	-0,45
		1,19	-0,64	0,94	-0,25	0,71	-0,13
		1,49	-0,36	1,36	-0,07	1,03	0,17
		1,68	-0,20	1,55	0,08	1,29	0,31
		1,81	-0,12	1,70	0,17	1,49	0,39
		1,92	-0,06	1,83	0,22	1,58	0,49
		2,10	0,06	2,04	0,30	1,88	0,57
		2,23	0,16	2,16	0,43	2,06	0,62
	60	0,76	-0,67	0,61	-0,53	0,53	-0,48
		1,06	-0,37	0,82	-0,17	0,20	-0,04
		1,40	-0,13	1,26	0,04	0,63	0,25
		1,63	-0,05	1,50	0,15	1,05	0,39
		1,78	0,01	1,65	0,25	1,21	0,50
		1,89	0,06	1,79	0,28	1,40	0,57
		2,09	0,14	2,01	0,39	1,74	0,68
		2,22	0,21	2,15	0,48	2,01	0,69
MB	25	0,89	-0,95	0,80	-0,74	0,9	-0,97
		1,19	-0,64	1,18	-0,61	1,20	-0,68
		1,50	-0,39	1,50	-0,37	1,50	-0,38
		1,69	-0,24	1,69	-0,26	1,69	-0,25
		1,82	-0,14	1,82	-0,17	1,82	-0,16
		1,92	-0,06	1,93	-0,11	1,92	-0,08
		2,10	0,09	2,12	-0,05	2,11	0,03
		2,23	0,16	2,25	0,07	2,24	0,10
	45	0,80	-0,74	0,73	-0,63	0,85	-0,83
		1,11	-0,45	1,09	-0,41	1,15	-0,53
		1,42	-0,17	1,46	-0,24	1,49	-0,34
		1,63	-0,06	1,66	-0,13	1,66	-0,15
		1,76	0,04	1,77	0,03	1,80	-0,07
		1,86	0,13	1,90	0,01	1,90	0,00
		2,07	0,19	2,09	0,14	2,10	0,10
		2,21	0,29	2,22	0,22	2,24	0,14
	60	0,63	-0,54	0,67	-0,57	0,78	-0,70
		1,02	-0,32	1,05	-0,36	1,13	-0,49
		1,33	-0,03	1,41	-0,14	1,43	-0,19
		1,57	0,06	1,62	-0,05	1,63	-0,07
		1,72	0,15	1,74	0,11	1,78	-0,01
		1,84	0,19	1,86	0,13	1,88	0,08
		2,04	0,31	2,07	0,20	2,08	0,16
		2,19	0,36	2,21	0,27	2,23	0,17

Çizelge 5. 16. Kavak talaşları üzerinde farklı metal iyonlarının adsorpsiyon izotermlerinin Freundlich tipi çizgisel verileri

Adsorplayıcı	Metal İ.	Ni(II)		Cd(II)		Pb(II)	
		T (°C)	log C _d	log C _a	log C _d	log C _a	log C _d
HK	25	0,76	-0,68	0,53	-0,48	0,53	-48,00
		1,07	-0,39	0,90	-0,22	0,83	-0,18
		1,40	-0,13	1,22	0,07	1,15	0,11
		1,57	0,06	1,45	0,20	1,35	0,28
		1,73	0,12	1,60	0,31	1,48	0,40
		1,85	0,18	1,72	0,37	1,58	0,49
		2,04	0,29	1,97	0,46	1,79	0,64
		2,18	0,38	2,12	0,53	1,94	0,75
	45	0,59	-0,52	0,48	-0,46	0,32	-0,40
		0,90	-0,22	0,78	-0,16	0,66	-0,11
		1,21	0,08	1,16	0,11	0,96	0,19
		1,46	0,20	1,40	0,24	1,19	0,35
		1,62	0,28	1,55	0,35	1,37	0,45
		1,76	0,33	1,68	0,42	1,49	0,54
		1,99	0,43	1,96	0,47	1,74	0,68
		2,16	0,45	2,11	0,55	1,91	0,78
	60	0,30	-0,40	0,34	-0,41	0,20	-0,38
		0,61	-0,10	0,82	-0,17	0,44	-0,06
		0,91	0,20	1,13	0,12	0,82	0,22
		1,26	0,32	1,35	0,28	1,05	0,39
		1,55	0,34	1,55	0,35	1,23	0,50
		1,69	0,41	1,66	0,43	1,31	0,60
		1,95	0,49	1,91	0,53	1,64	0,73
		2,13	0,51	2,10	0,57	1,85	0,81
MK	25	0,91	-1,02	0,84	-0,82	0,71	-0,61
		1,21	-0,72	1,17	-0,59	0,97	-0,27
		1,51	-0,43	1,50	-0,38	1,30	0,00
		1,69	-0,28	1,68	-0,20	1,50	0,15
		1,82	-0,18	1,81	-0,10	1,65	0,25
		1,92	-0,10	1,91	-0,03	1,77	0,31
		2,11	0,05	2,11	0,05	1,99	0,42
		2,23	0,16	2,24	0,14	2,14	0,49
	45	0,83	-0,78	0,77	-0,69	0,83	-0,79
		1,13	-0,49	1,12	-0,47	0,85	-0,19
		1,45	-0,23	1,43	-0,19	1,21	0,07
		1,62	-0,03	1,61	-0,02	1,42	0,23
		1,75	0,07	1,78	0,00	1,61	0,30
		1,86	0,13	1,88	0,09	1,73	0,36
		2,06	0,26	2,09	0,15	1,95	0,48
		2,20	0,31	2,22	0,21	2,12	0,53
	60	0,72	-0,62	0,48	-0,46	0,39	-0,42
		1,05	-0,36	0,92	-0,23	0,74	-0,14
		1,37	-0,08	1,29	0,02	1,06	0,15
		1,54	0,11	1,54	0,10	1,28	0,31
		1,70	0,17	1,70	0,18	1,50	0,38
		1,81	0,25	1,82	0,24	1,67	0,43
		2,02	0,36	2,06	0,24	1,90	0,54
		2,17	0,41	2,21	0,28	2,10	0,56

Çizelge 5. 17. Ceviz talaşları üzerinde farklı metal iyonlarının adsorpsiyon izotermelerinin Freundlich tipi çizgisel verileri

Adsorplayıcı	Metal İ.	Ni(II)		Cd(II)		Pb(II)	
		T (°C)	log C _d	log C _a	log C _d	log C _a	log C _d
HC	25	0,70	-0,60	0,45	-0,45	0,40	-0,43
		1,04	-0,34	0,71	-0,13	0,66	-0,11
		1,38	-0,09	1,07	0,15	1,01	0,17
		1,55	0,09	1,29	0,30	1,20	0,34
		1,70	0,17	1,43	0,42	1,32	0,47
		1,84	0,19	1,58	0,49	1,44	0,56
		2,05	0,29	1,88	0,57	1,66	0,72
		2,18	0,38	2,05	0,64	1,84	0,82
	45	0,59	-0,51	0,33	-0,41	0,33	-0,40
		0,94	-0,25	0,56	-0,09	0,63	-0,10
		1,23	0,06	0,95	0,19	0,93	0,20
		1,46	0,19	1,20	0,34	1,13	0,37
		1,68	0,21	1,39	0,44	1,29	0,48
		1,80	0,26	1,57	0,49	1,39	0,58
		2,02	0,35	1,83	0,61	1,63	0,73
		2,17	0,43	2,03	0,67	1,82	0,82
	60	0,41	-0,43	0,13	-0,36	0,28	-0,39
		0,75	-0,14	0,41	-0,06	0,61	-0,10
		1,14	0,12	0,79	0,23	0,90	0,21
		1,43	0,22	1,11	0,37	1,14	0,36
		1,59	0,31	1,34	0,46	1,27	0,49
		1,75	0,34	1,49	0,54	1,38	0,58
		1,99	0,43	1,77	0,66	1,65	0,72
		2,16	0,45	2,01	0,69	1,82	0,82
MC	25	0,82	-0,77	0,88	-0,91	0,76	-0,67
		1,12	-0,47	1,17	-0,60	1,06	-0,38
		1,43	-0,18	1,49	-0,36	1,38	-0,09
		1,62	-0,03	1,66	-0,14	1,56	0,07
		1,74	0,09	1,80	-0,08	1,71	0,16
		1,85	0,15	1,90	0,03	1,82	0,23
		2,04	0,30	2,09	0,14	2,03	0,34
		2,18	0,40	2,22	0,24	2,17	0,41
	45	0,70	-0,60	0,85	-0,83	0,59	-0,51
		1,02	-0,32	1,15	-0,53	0,94	-0,25
		1,34	-0,05	1,43	-0,18	1,24	0,05
		1,54	0,10	1,64	-0,08	1,49	0,16
		1,67	0,22	1,78	0,00	1,63	0,27
		1,79	0,28	1,86	0,13	1,75	0,34
		2,00	0,39	2,06	0,24	1,99	0,42
		2,14	0,48	2,21	0,29	2,14	0,49
	60	0,58	-0,51	0,76	-0,67	0,50	-0,46
		0,93	-0,24	1,10	-0,42	0,82	-0,17
		1,25	0,04	1,39	-0,11	1,19	0,09
		1,48	0,17	1,59	0,03	1,45	0,20
		1,62	0,28	1,72	0,13	1,61	0,29
		1,76	0,32	1,83	0,21	1,74	0,36
		1,98	0,43	2,04	0,31	1,97	0,45
		2,13	0,52	2,18	0,38	2,13	0,51

Çizelge 5. 18. Fındık kabukları üzerinde farklı metal iyonlarının adsorpsiyon izotermelerinin Langmuir tipi çizgisel verileri

Adsorp- layıcı	Metal İ. T (°C)	Ni(II)		Cd(II)		Pb(II)	
		C_d	C_d/C_a	C_d	C_d/C_a	C_d	C_d/C_a
HF	25	6,40	35,56	2,24	5,77	1,82	4,44
		13,64	42,89	4,43	5,69	2,79	3,24
		26,93	41,21	9,04	5,84	5,06	2,90
		41,50	44,86	17,04	7,93	8,58	3,34
		57,35	50,64	27,18	10,29	11,08	3,22
		72,00	51,43	34,03	10,32	14,64	3,43
		116,30	69,02	65,96	15,70	26,94	4,38
		158,14	75,56	113,75	26,38	42,91	5,46
	45	5,55	24,94	2,14	5,45	1,52	3,62
		11,30	25,99	4,01	5,02	1,96	2,17
		23,25	27,76	7,80	4,84	4,10	2,28
		36,86	31,86	11,77	4,88	6,82	2,56
		49,63	32,68	16,55	5,22	9,09	2,56
		66,90	40,42	32,97	9,84	11,65	2,64
		110,00	55,00	62,86	14,43	25,81	4,16
		150,65	61,05	110,43	24,66	38,96	4,84
	60	3,30	9,85	1,24	2,83	1,03	19,08
		7,47	11,92	2,56	2,94	1,24	1,32
		14,36	11,20	7,93	4,95	2,91	1,57
		29,93	19,91	11,68	4,83	4,67	1,69
		41,59	21,66	18,56	6,04	7,07	1,94
		56,37	25,84	32,63	9,69	8,47	1,85
		101,98	42,47	60,10	13,37	18,80	2,87
		141,37	48,22	106,55	22,80	28,95	3,38
MF	25	7,24	52,46	7,85	73,02	4,83	18,68
		14,69	55,33	15,80	75,24	9,73	19,08
		29,80	58,43	31,79	77,44	20,71	21,47
		44,82	59,05	48,39	83,36	31,73	22,45
		61,83	68,06	65,39	89,51	45,27	26,07
		78,73	74,03	82,65	95,27	60,90	31,15
		121,30	84,53	125,55	102,70	97,40	37,03
		163,32	89,05	169,70	112,01	139,10	45,68
	45	6,07	30,89	6,78	42,11	3,91	12,81
		13,08	37,80	14,42	51,68	8,69	15,37
		27,24	42,70	29,12	53,53	18,22	16,73
		39,76	39,30	44,32	56,53	27,86	17,34
		54,92	43,80	60,02	60,08	38,93	18,96
		71,91	51,20	75,81	62,68	53,93	23,41
		114,19	63,78	117,95	73,60	91,39	31,19
		156,73	72,44	162,60	86,95	135,00	41,54
	60	4,83	18,68	5,42	23,67	3,04	8,74
		10,07	20,28	11,31	26,05	5,71	7,99
		20,03	20,06	22,86	26,69	16,22	13,64
		35,23	28,45	37,14	32,49	24,93	14,22
		49,79	32,96	51,29	35,73	31,97	13,31
		66,09	38,98	64,42	36,21	45,95	17,00
		104,96	46,61	102,00	42,50	87,20	27,77
		147,89	56,76	143,03	50,21	127,40	35,10

Çizelge 5. 19. Badem kabukları üzerinde farklı metal iyonlarının adsorpsiyon izotermlerinin Langmuir tipi çizgisel verileri

Adsorplayıcı	Metal İ.	Ni(II)		Cd(II)		Pb(II)	
		C_d	C_d/C_a	C_d	C_d/C_a	C_d	C_d/C_a
HB	25	8,64	127,17	4,85	18,83	4,61	17,11
		17,55	142,93	11,09	24,89	9,30	17,38
		34,97	139,05	28,14	47,75	20,18	20,36
		52,84	147,50	44,05	55,24	30,96	21,32
		70,45	147,54	60,75	63,12	45,15	25,91
		88,60	155,54	72,61	53,02	58,76	28,50
		134,68	175,82	116,72	70,14	93,70	33,29
		180,65	186,72	155,50	69,89	134,12	40,72
	45	7,82	71,74	4,32	15,22	2,90	8,17
		15,42	67,34	8,67	15,30	5,11	6,86
		31,25	71,43	22,80	26,51	10,71	7,31
		47,41	75,31	35,77	29,53	19,32	9,50
		64,81	85,33	50,55	34,33	30,90	12,59
		82,58	94,81	67,05	40,70	38,10	12,31
		127,00	110,43	109,90	54,81	76,26	20,68
		170,83	117,13	145,70	53,66	116,12	27,69
	60	5,73	26,84	4,12	14,01	3,42	1,36
		11,51	27,11	6,55	9,74	1,59	1,73
		25,13	33,80	18,31	16,88	4,31	2,42
		42,31	47,83	31,60	22,25	11,14	4,56
		59,68	58,74	44,54	25,12	16,31	5,12
		76,98	66,88	62,24	32,97	25,34	6,79
		122,33	88,42	101,32	41,63	54,74	11,49
		167,42	102,77	139,75	46,42	102,69	21,11
MB	25	7,76	69,29	6,37	35,38	7,86	73,46
		15,46	68,11	15,12	61,97	15,82	75,69
		31,86	78,28	31,44	73,46	31,58	75,01
		48,61	85,36	48,99	88,99	48,87	87,82
		65,54	90,65	66,35	97,22	66,28	96,62
		82,56	94,68	84,45	108,62	83,39	100,41
		125,54	102,65	132,00	146,67	128,40	118,89
		171,26	119,18	176,60	150,94	174,82	138,86
	45	6,35	34,79	5,34	22,92	7,05	47,80
		12,86	36,02	12,30	31,95	14,05	47,23
		26,36	38,63	28,60	50,18	30,76	66,58
		42,51	48,61	45,23	61,25	45,78	64,39
		58,07	52,96	58,51	54,45	62,96	73,90
		73,15	54,49	79,73	78,94	80,08	80,40
		118,72	75,91	122,43	88,81	124,74	98,76
		161,36	83,52	166,95	101,03	172,52	125,56
	60	4,29	15,03	4,65	17,22	6,01	30,13
		10,40	21,67	11,28	25,87	13,52	41,73
		21,34	22,87	25,62	35,63	27,10	42,02
		36,85	31,84	42,00	46,67	42,87	50,05
		51,99	37,12	54,33	42,33	60,44	61,80
		68,91	44,33	73,12	54,40	76,00	63,33
		108,94	53,06	118,30	74,64	120,90	83,09
		154,01	66,98	162,50	86,67	170,10	113,78

Çizelge 5. 20. Kavak talaşları üzerinde farklı metal iyonlarının adsorpsiyon izotermilerinin Langmuir tipi çizgisel verileri

Adsorp- layıcı	Metal İ.	Ni(II)		Cd(II)		Pb(II)		
		C_d	C_d/C_a	C_d	C_d/C_a	C_d	C_d/C_a	
HK	25	5,81	27,73	3,40	10,30	3,35	10,08	
		11,83	28,96	7,86	12,95	6,79	10,28	
		25,13	33,80	16,67	14,29	14,18	10,98	
		37,01	32,20	28,20	17,74	22,27	11,80	
		53,86	41,21	39,40	19,41	30,07	12,04	
		70,01	46,69	52,76	22,34	38,42	12,48	
		110,86	56,65	92,46	32,14	61,89	14,05	
		152,44	64,10	132,58	39,33	86,68	15,30	
	45	3,91	12,82	3,01	8,61	2,08	5,25	
		7,88	13,00	6,07	8,72	4,62	6,01	
		16,16	13,56	14,35	11,19	9,20	5,97	
		28,60	18,22	25,31	14,59	15,41	6,91	
		42,12	22,24	35,19	15,71	23,18	8,16	
		57,64	27,21	47,70	18,24	31,06	9,01	
		96,72	36,31	90,35	30,29	55,09	11,61	
		144,23	51,72	129,28	36,56	80,44	13,46	
	60	2,01	5,03	2,17	5,54	1,57	3,72	
		4,08	5,12	6,63	9,92	2,77	3,22	
		8,06	5,05	13,40	10,08	6,61	3,96	
		18,04	8,60	22,19	11,74	11,19	4,59	
		35,75	16,16	35,67	16,09	16,88	5,35	
		49,03	19,24	45,85	16,93	20,34	5,11	
		88,81	29,03	82,00	24,12	43,36	8,13	
		135,40	41,92	125,03	33,35	70,04	10,78	
	MK	25	8,09	84,93	6,95	45,57	5,09	20,75
			16,18	84,71	14,80	56,92	9,38	17,66
			32,62	88,40	31,59	75,12	19,95	19,90
			49,43	93,53	47,45	75,62	31,90	22,70
66,70			100,30	64,27	81,72	44,75	25,39	
84,02			105,16	81,50	88,11	58,77	28,51	
127,70			114,53	127,40	112,74	96,89	36,49	
171,21			118,94	172,14	123,58	138,70	45,25	
45		6,69	40,42	5,88	28,54	6,83	42,68	
		13,53	41,82	13,28	39,52	7,02	10,82	
		28,27	48,20	27,06	41,82	16,27	13,71	
		41,53	44,97	40,91	42,86	26,08	15,38	
		56,47	48,00	59,83	59,33	40,47	20,48	
		72,96	53,96	75,48	61,57	53,94	23,42	
		113,80	62,87	121,88	86,69	89,33	29,45	
		158,96	77,47	167,84	104,38	133,00	39,70	
60		5,22	21,84	3,02	8,65	2,44	6,47	
		11,35	26,24	8,28	14,13	5,48	7,55	
		23,41	28,22	19,28	18,61	11,59	8,16	
		34,50	27,06	34,63	27,30	19,08	9,33	
		50,68	34,57	49,67	32,75	31,95	13,30	
		64,50	36,34	65,50	37,97	46,39	17,31	
		104,16	45,45	115,45	66,33	79,97	22,84	
		148,68	57,94	161,80	84,71	126,94	34,75	

Çizelge 21. Ceviz talaşları üzerinde farklı metal iyonlarının adsorpsiyon izotermlerinin Langmuir tipi çizgisel verileri

Adsorplayıcı	Metal İ.	Ni(II)		Cd(II)		Pb(II)		
		T (°C)	C_d	C_d/C_n	C_d	C_d/C_n	C_d	C_d/C_n
HC	25		5,01	20,08	2,83	7,89	2,51	6,70
			10,96	24,25	5,15	6,94	4,58	5,94
			23,77	29,29	11,75	8,32	10,19	6,84
			35,36	28,70	19,72	9,79	15,80	7,15
			50,35	33,96	26,91	10,14	20,66	6,96
			68,73	43,96	38,28	12,40	27,57	7,61
			111,31	57,54	75,88	20,47	45,76	8,78
			152,10	63,51	112,20	25,56	69,23	10,59
	45		3,86	12,57	2,13	5,41	2,12	5,38
			8,72	15,46	3,65	4,46	4,26	5,41
			17,09	14,92	8,94	5,76	8,59	5,47
			28,77	18,42	15,81	7,16	13,44	5,77
			47,32	28,96	24,52	8,84	19,41	6,41
			63,48	34,76	37,58	12,04	24,48	6,48
			104,93	46,56	68,32	16,73	42,75	7,97
			146,48	54,74	106,93	22,98	66,37	9,93
	60		2,56	6,88	1,35	3,12	1,91	4,72
			5,62	7,82	2,57	2,95	4,09	5,14
			13,81	10,55	6,23	3,69	7,89	4,91
			26,80	16,14	12,98	5,52	13,74	5,94
			39,22	19,23	21,76	7,47	18,44	5,99
			56,38	25,85	31,20	9,07	24,15	6,37
			96,64	36,22	58,53	12,80	44,34	8,39
			144,15	51,62	102,10	20,86	66,76	10,02
MC	25		6,60	38,82	7,56	61,97	5,72	26,68
			13,30	39,70	14,96	59,37	11,61	27,68
			26,93	41,21	31,22	71,12	23,74	29,20
			41,40	44,52	45,54	62,99	36,70	31,50
			55,56	54,47	63,32	75,92	51,06	35,29
			71,51	50,20	78,62	73,55	65,95	38,74
			110,51	55,97	122,15	87,72	106,34	48,71
			150,03	60,05	165,20	94,94	148,50	57,67
	45		4,98	19,84	7,04	47,45	3,85	12,52
			10,46	21,93	14,08	47,57	8,67	15,30
			22,09	24,67	26,71	40,20	17,35	15,32
			34,93	27,87	43,32	51,94	31,06	21,47
			46,89	28,32	60,21	60,85	42,90	23,13
			62,16	32,85	73,09	54,32	56,31	25,78
			101,06	41,30	115,40	66,71	96,84	36,43
			138,97	45,54	160,80	82,04	138,30	44,83
	60		3,82	12,36	5,77	27,28	3,13	9,11
			8,46	14,66	12,45	32,98	6,58	9,81
			17,91	16,22	24,54	31,75	15,51	12,67
			30,39	20,53	38,60	36,07	28,34	17,90
			41,49	21,55	52,94	39,13	40,59	20,60
			57,82	27,42	67,20	40,98	54,46	23,92
			96,32	35,89	109,60	54,26	93,53	33,13
			133,78	40,40	151,70	62,82	135,21	41,74

Çizelge 5. 22: Farklı adsorplayıcılar üzerinde Ni(II)'nin adsorpsiyon izoterm sabitleri

Adsorplayıcı	T (°C)	Freundlich Sabitleri			Langmuir Sabitleri		
		k	n	R ²	V _m	b	R ²
HF	25	0,05	1,28	0,9861	3,83	0,01	0,9702
	45	0,08	1,38	0,9736	3,74	0,01	0,9817
	60	0,21	1,80	0,9451	3,42	0,03	0,9821
MF	25	0,03	1,21	0,9936	4,00	0,00	0,9687
	45	0,05	1,32	0,9855	3,79	0,01	0,9666
	60	0,11	1,51	0,9736	3,64	0,02	0,9807
HB	25	0,01	1,12	0,9968	3,11	0,00	0,9526
	45	0,02	1,22	0,9872	3,05	0,01	0,9602
	60	0,10	1,76	0,9647	2,02	0,02	0,9828
MB	25	0,02	1,21	0,9961	3,31	0,00	0,9573
	45	0,06	1,39	0,9817	3,00	0,01	0,9824
	60	0,13	1,69	0,9852	3,00	0,02	0,9781
HK	25	0,07	1,36	0,9825	3,85	0,01	0,9792
	45	0,17	1,64	0,9452	3,56	0,03	0,9951
	60	0,42	2,18	0,8894	3,54	0,07	0,9938
MK	25	0,02	1,14	0,9975	4,34	0,00	0,9695
	45	0,04	1,22	0,9866	4,28	0,01	0,9622
	60	0,08	1,36	0,9807	4,18	0,01	0,9835
HC	25	0,10	1,51	0,9767	3,29	0,01	0,9754
	45	0,17	1,74	0,9437	3,22	0,03	0,9780
	60	0,29	2,03	0,9524	3,19	0,05	0,9970
MC	25	0,04	1,16	0,9960	6,43	0,00	0,9872
	45	0,08	1,33	0,9915	5,16	0,01	0,9850
	60	0,22	1,51	0,9837	4,53	0,02	0,9812

Çizelge 5. 23. Farklı adsorplayıcılar üzerinde Cd(II)'nin adsorpsiyon izoterm sabitleri

Adsorplayıcı	T (°C)	Freundlich Sabitleri			Langmuir Sabitleri		
		k	n	R ²	V _m	b	R ²
HF	25	0,31	1,61	0,9417	5,42	0,04	0,9904
	45	0,39	1,66	0,8700	5,39	0,05	0,9815
	60	0,51	1,87	0,9456	5,37	0,07	0,9947
MF	25	0,02	1,16	0,9969	4,04	0,00	0,9851
	45	0,04	1,25	0,9941	3,90	0,01	0,9738
	60	0,07	1,29	0,9933	5,32	0,01	0,9790
HB	25	0,09	1,67	0,9697	3,18	0,01	0,7244
	45	0,13	1,67	0,9851	3,40	0,02	0,9220
	60	0,17	1,70	0,9519	3,74	0,02	0,9557
MB	25	0,29	1,74	0,9890	1,71	0,01	0,9605
	45	0,35	1,76	0,9869	2,20	0,02	0,9358
	60	0,40	1,78	0,9870	2,52	0,02	0,9746
HK	25	0,17	1,55	0,9800	4,52	0,02	0,9947
	45	0,22	1,66	0,9626	4,36	0,03	0,9927
	60	0,26	1,70	0,9760	4,75	0,03	0,9854
MK	25	0,04	1,43	0,9949	2,25	0,01	0,9527
	45	0,07	1,58	0,9689	2,19	0,02	0,9848
	60	0,24	2,28	0,9518	2,10	0,05	0,9954
HC	25	0,24	1,50	0,9498	5,76	0,03	0,9895
	45	0,35	1,66	0,9485	5,69	0,04	0,9937
	60	0,49	1,82	0,9530	5,70	0,06	0,9943
MC	25	0,02	1,16	0,9919	4,51	0,00	0,9157
	45	0,03	1,20	0,9768	4,25	0,01	0,8855
	60	0,06	1,31	0,9850	4,23	0,01	0,9832

Çizelge 5. 24. Farklı adsorplayıcılar üzerinde Pb(II)'nin adsorpsiyon izoterm sabitleri

Adsorplayıcı	T (°C)	Freundlich Sabitleri			Langmuir Sabitleri		
		k	n	R ²	V _m	b	R ²
HF	25	0,45	1,25	0,9772	16,23	0,02	0,9526
	45	0,64	1,39	0,9765	13,14	0,04	0,9806
	60	0,89	1,43	0,9865	13,46	0,06	0,9829
MF	25	0,10	1,36	0,9808	4,86	0,01	0,9926
	45	0,14	1,44	0,9701	4,70	0,00	0,9912
	60	0,22	1,61	0,9566	4,64	0,03	0,9820
HB	25	0,10	1,35	0,9878	5,43	0,01	0,9906
	45	0,25	1,55	0,9388	5,41	0,03	0,9884
	60	0,90	2,46	0,9514	5,38	0,10	0,9961
MB	25	0,02	1,25	0,9878	2,49	0,01	0,9881
	45	0,04	1,42	0,9822	2,19	0,01	0,9811
	60	0,07	1,56	0,9725	2,11	0,02	0,9840
HK	25	0,12	1,14	0,9980	16,00	0,01	0,9885
	45	0,26	1,35	0,9877	9,43	0,02	0,9855
	60	0,39	1,41	0,9712	9,24	0,03	0,9903
MK	25	0,09	1,34	0,9700	4,96	0,01	0,9821
	45	0,24	1,79	0,9795	4,46	0,02	0,9922
	60	0,29	1,72	0,9456	4,44	0,04	0,9952
HC	25	0,19	1,16	0,9904	15,90	0,01	0,9558
	45	0,02	1,20	0,9881	13,81	0,01	0,9872
	60	0,27	1,25	0,9873	12,15	0,02	0,9882
MC	25	0,06	1,30	0,9835	4,48	0,01	0,9957
	45	0,15	1,54	0,9764	4,19	0,02	0,9923
	60	0,21	1,71	0,9775	4,03	0,03	0,9902

Çizelge 5. 25. Fındık kabukları üzerinde farklı metal iyonlarının adsorpsiyon denge sabiti hesaplama verileri

Metal iyonu		Ni(II)			Cd(II)			Pb(II)		
A	T (°C)	C _d (mg/L)	q _a (mg/g)	ln q _a /C _d	C _d (mg/L)	q _a (mg/g)	ln q _a /C _d	C _d (mg/L)	q _a (mg/g)	ln q _a /C _d
HF	25	6,40	1,80	1,03	7,85	1,08	0,31	1,82	4,09	3,11
		13,64	3,18	0,85	15,80	2,10	0,28	2,79	8,61	3,43
		26,93	6,54	0,89	31,79	4,11	0,26	5,06	17,47	3,54
		41,50	9,25	0,80	48,39	5,81	0,18	8,58	25,71	3,40
		57,35	11,33	0,68	65,39	7,31	0,11	11,08	34,46	3,44
		72,00	14,00	0,66	82,65	8,68	0,05	14,64	42,68	3,37
		116,30	16,85	0,37	125,55	12,23	-0,03	26,94	61,53	3,13
		158,14	20,93	0,28	169,70	15,15	-0,11	42,91	78,55	2,91
	45	5,55	2,23	1,39	6,78	1,61	0,86	1,52	4,24	3,33
		11,30	4,35	1,35	14,42	2,79	0,66	1,96	9,02	3,83
		23,25	8,38	1,28	29,12	5,44	0,62	4,10	17,95	3,78
		36,86	11,57	1,14	44,32	7,84	0,57	6,82	26,59	3,66
		49,63	15,19	1,12	60,02	9,99	0,51	9,09	35,46	3,66
		66,90	16,55	0,91	75,81	12,10	0,47	11,65	44,18	3,64
		110,00	20,00	0,60	117,95	16,03	0,31	25,81	62,10	3,18
		150,65	24,68	0,49	162,60	18,70	0,14	38,96	80,52	3,03
	60	3,30	3,35	2,32	5,42	2,29	1,44	1,03	4,49	3,77
		7,47	6,27	2,13	11,31	4,34	1,35	1,24	9,38	4,33
		14,36	12,82	2,19	22,86	8,57	1,32	2,91	18,55	4,15
		29,93	15,04	1,61	37,14	11,43	1,12	4,67	27,67	4,08
		41,59	19,21	1,53	51,29	14,36	1,03	7,07	36,47	3,94
		56,37	21,82	1,35	64,42	17,79	1,02	8,47	45,77	3,99
		101,98	24,01	0,86	102,00	24,00	0,86	18,80	65,60	3,55
		141,37	29,32	0,73	143,03	28,49	0,69	28,95	85,53	3,39
MF	25	7,24	1,38	0,65	9,45	0,28	-1,23	4,83	2,59	1,68
		14,69	2,66	0,59	16,30	1,85	0,13	9,73	5,14	1,66
		29,80	5,10	0,54	32,79	3,61	0,09	20,71	9,65	1,54
		44,82	7,59	0,53	48,39	5,81	0,18	31,73	14,14	1,49
		61,83	9,09	0,38	63,39	8,31	0,27	45,27	17,37	1,34
		78,73	10,64	0,30	82,65	8,68	0,05	60,90	19,55	1,17
		121,30	14,35	0,17	123,55	13,23	0,07	97,40	26,30	0,99
		163,32	18,34	0,12	169,70	15,15	-0,11	139,10	30,45	0,78
	45	6,07	1,97	1,17	9,85	0,08	-2,58	3,91	3,05	2,05
		13,08	3,46	0,97	17,30	1,35	-0,25	8,69	5,66	1,87
		27,24	6,38	0,85	33,56	3,22	-0,04	18,22	10,89	1,79
		39,76	10,12	0,93	48,76	5,62	0,14	27,86	16,07	1,75
		54,92	12,54	0,83	60,33	9,84	0,49	38,93	20,54	1,66
		71,91	14,05	0,67	73,68	13,16	0,58	53,93	23,04	1,45
		114,19	17,91	0,45	116,95	16,53	0,35	91,39	29,31	1,17
		156,73	21,64	0,32	162,60	18,70	0,14	135,00	32,50	0,88
	60	4,83	2,59	1,68	8,80	0,60	-0,38	3,04	3,48	2,44
		10,07	4,97	1,60	14,00	3,00	0,76	5,71	7,15	2,53
		20,03	9,99	1,61	21,68	9,16	1,44	16,22	11,89	1,99
		35,23	12,39	1,26	38,14	10,93	1,05	24,93	17,54	1,95
		49,79	15,11	1,11	51,29	14,36	1,03	31,97	24,02	2,02
		66,09	16,96	0,94	64,42	17,79	1,02	45,95	27,03	1,77
		104,96	22,52	0,76	102,00	24,00	0,86	87,20	31,40	1,28
		147,89	26,06	0,57	143,03	28,49	0,69	127,40	36,30	1,05

Çizelge 5. 26. Badem kabukları üzerinde farklı metal iyonlarının adsorpsiyon denge sabiti hesaplama verileri

Metal iyonu		Ni(II)			Cd(II)			Pb(II)			
A	T (°C)	C_d (mg/L)	q_a (mg/g)	$\ln q_a/C_d$	C_d (mg/L)	q_a (mg/g)	$\ln q_a/C_d$	C_d (mg/L)	q_a (mg/g)	$\ln q_a/C_d$	
HB	25	8,64	0,68	-0,24	4,85	2,58	1,67	4,61	2,70	1,77	
		17,55	1,23	-0,36	11,09	4,46	1,39	9,30	5,35	1,75	
		34,97	2,52	-0,33	28,14	5,93	0,75	20,18	9,91	1,59	
		52,84	3,58	-0,39	44,05	7,98	0,59	30,96	14,52	1,55	
		70,45	4,78	-0,39	60,75	9,63	0,46	45,15	17,43	1,35	
		88,60	5,70	-0,44	72,61	13,70	0,63	58,76	20,62	1,26	
		134,68	7,66	-0,56	116,72	16,64	0,35	93,70	28,15	1,10	
		180,65	9,68	-0,62	155,50	22,25	0,36	134,12	32,94	0,90	
	45	7,82	1,09	0,33	4,32	2,84	1,88	2,90	3,55	2,50	
		15,42	2,29	0,40	8,67	5,67	1,88	5,11	7,45	2,68	
		31,25	4,38	0,34	22,80	8,60	1,33	10,71	14,65	2,62	
		47,41	6,30	0,28	35,77	12,12	1,22	19,32	20,34	2,35	
		64,81	7,60	0,16	50,55	14,73	1,07	30,90	24,55	2,07	
		82,58	8,71	0,05	67,05	16,48	0,90	38,10	30,95	2,09	
		127,00	11,50	-0,10	109,90	20,05	0,60	76,26	36,87	1,58	
		170,83	14,59	-0,16	145,70	27,15	0,62	116,12	41,94	1,28	
	60	5,73	2,14	1,32	4,12	2,94	1,97	3,42	3,29	2,26	
		11,51	4,25	1,31	6,55	6,73	2,33	1,59	9,21	4,06	
		25,13	7,44	1,08	18,31	10,85	1,78	4,31	17,85	3,72	
		42,31	8,85	0,74	31,60	14,20	1,50	11,14	24,43	3,09	
		59,68	10,16	0,53	44,54	17,73	1,38	16,31	31,85	2,97	
		76,98	11,51	0,40	62,24	18,88	1,11	25,34	37,33	2,69	
		122,33	13,84	0,12	101,32	24,34	0,88	54,74	47,63	2,16	
		167,42	16,29	-0,03	139,75	30,13	0,77	102,69	48,65	1,56	
	MB	25	7,76	1,12	0,37	6,37	1,82	1,05	7,86	1,07	0,31
			15,46	2,27	0,38	15,12	2,44	0,48	15,82	2,09	0,28
			31,86	4,07	0,24	31,44	4,28	0,31	31,58	4,21	0,29
			48,61	5,70	0,16	48,99	5,51	0,12	48,87	5,57	0,13
65,54			7,23	0,10	66,35	6,83	0,03	66,28	6,86	0,03	
82,56			8,72	0,05	84,45	7,78	-0,08	83,39	8,31	0,00	
125,54			12,23	-0,03	132,00	9,00	-0,38	128,40	10,80	-0,17	
171,26			14,37	-0,18	176,60	11,70	-0,41	174,82	12,59	-0,33	
45		6,35	1,83	1,06	5,34	2,33	1,47	7,05	1,48	0,74	
		12,86	3,57	1,02	12,30	3,85	1,14	14,05	2,98	0,75	
		26,36	6,82	0,95	28,60	5,70	0,69	30,76	4,62	0,41	
		42,51	8,75	0,72	45,23	7,39	0,49	45,78	7,11	0,44	
		58,07	10,97	0,64	58,51	10,75	0,61	62,96	8,52	0,30	
		73,15	13,43	0,61	79,73	10,14	0,24	80,08	9,96	0,22	
		118,72	15,64	0,28	122,43	13,79	0,12	124,74	12,63	0,01	
		161,36	19,32	0,18	166,95	16,53	-0,01	172,52	13,74	-0,23	
60		4,29	2,86	1,90	4,65	2,68	1,75	6,01	2,00	1,20	
		10,40	4,80	1,53	11,28	4,36	1,35	13,52	3,24	0,87	
		21,34	9,33	1,48	25,62	7,19	1,03	27,10	6,45	0,87	
		36,85	11,58	1,14	42,00	9,00	0,76	42,87	8,57	0,69	
		51,99	14,01	0,99	54,33	12,84	0,86	60,44	9,78	0,48	
		68,91	15,54	0,81	73,12	13,44	0,61	76,00	12,00	0,46	
		108,94	20,53	0,63	118,30	15,85	0,29	120,90	14,55	0,19	
		64,71	12,81	0,68	70,57	9,88	0,34	73,69	8,32	0,12	

Çizelge 5. 27. Kavak talaşları üzerinde farklı metal iyonlarının adsorpsiyon denge sabiti hesaplama verileri

Metal iyonu		Ni(II)			Cd(II)			Pb(II)		
A	T (°C)	C_d (mg/L)	q_n (mg/g)	$\ln q_n/C_d$	C_d (mg/L)	q_n (mg/g)	$\ln q_n/C_d$	C_d (mg/L)	q_n (mg/g)	$\ln q_n/C_d$
HK	25	5,81	2,10	1,28	3,40	3,30	2,27	3,35	3,33	2,30
		11,83	4,09	1,24	7,86	6,07	2,04	6,79	6,61	2,27
		25,13	7,44	1,08	16,67	11,67	1,95	14,18	12,91	2,21
		37,01	11,50	1,13	28,20	15,90	1,73	22,27	18,87	2,14
		53,86	13,07	0,89	39,40	20,30	1,64	30,07	24,97	2,12
		70,01	15,00	0,76	52,76	23,62	1,50	38,42	30,79	2,08
		110,86	19,57	0,57	92,46	28,77	1,14	61,89	44,06	1,96
		152,44	23,78	0,44	132,58	33,71	0,93	86,68	56,66	1,88
	45	3,91	3,05	2,05	3,01	3,50	2,45	2,08	3,96	2,95
		7,88	6,06	2,04	6,07	6,97	2,44	4,62	7,69	2,81
		16,16	11,92	2,00	14,35	12,83	2,19	9,20	15,40	2,82
		28,60	15,70	1,70	25,31	17,35	1,92	15,41	22,30	2,67
		42,12	18,94	1,50	35,19	22,41	1,85	23,18	28,41	2,51
		57,64	21,18	1,30	47,70	26,15	1,70	31,06	34,47	2,41
		96,72	26,64	1,01	90,35	29,83	1,19	55,09	47,46	2,15
		144,23	27,89	0,66	129,28	35,36	1,01	80,44	59,78	2,01
	60	2,01	4,00	2,99	2,17	3,92	2,89	1,57	4,22	3,29
		4,08	7,96	2,97	6,63	6,69	2,31	2,77	8,62	3,44
		8,06	15,97	2,99	13,40	13,30	2,30	6,61	16,70	3,23
		18,04	20,98	2,45	22,19	18,91	2,14	11,19	24,41	3,08
		35,75	22,13	1,82	35,67	22,17	1,83	16,88	31,56	2,93
		49,03	25,49	1,65	45,85	27,08	1,78	20,34	39,83	2,97
		88,81	30,60	1,24	82,00	34,00	1,42	43,36	53,32	2,51
		135,40	32,30	0,87	125,03	37,49	1,10	70,04	64,98	2,23
MK	25	8,09	0,95	0,16	6,95	1,53	0,79	5,09	2,45	1,57
		16,18	1,91	0,17	14,80	2,60	0,56	9,38	5,31	1,73
		32,62	3,69	0,12	31,59	4,21	0,29	19,95	10,03	1,61
		49,43	5,29	0,07	47,45	6,28	0,28	31,90	14,05	1,48
		66,70	6,65	0,00	64,27	7,87	0,20	44,75	17,62	1,37
		84,02	7,99	-0,05	81,50	9,25	0,13	58,77	20,62	1,25
		127,70	11,15	-0,14	127,40	11,30	-0,12	96,89	26,56	1,01
		171,21	14,40	-0,17	172,14	13,93	-0,21	138,70	30,65	0,79
	45	6,69	1,66	0,91	5,88	2,06	1,25	6,83	1,59	0,84
		13,53	3,24	0,87	13,28	3,36	0,93	7,02	6,49	2,22
		28,27	5,87	0,73	27,06	6,47	0,87	16,27	11,87	1,99
		41,53	9,24	0,80	40,91	9,55	0,85	26,08	16,96	1,87
		56,47	11,77	0,73	59,83	10,09	0,52	40,47	19,76	1,59
		72,96	13,52	0,62	75,48	12,26	0,49	53,94	23,03	1,45
		113,80	18,10	0,46	121,88	14,06	0,14	89,33	30,34	1,22
		158,96	20,52	0,26	167,84	16,08	-0,04	133,00	33,50	0,92
	60	5,22	2,39	1,52	3,02	3,49	2,45	2,44	3,78	2,74
		11,35	4,33	1,34	8,28	5,86	1,96	5,48	7,26	2,58
		23,41	8,30	1,27	19,28	10,36	1,68	11,59	14,21	2,51
		34,50	12,75	1,31	34,63	12,69	1,30	19,08	20,46	2,37
		50,68	14,66	1,06	49,67	15,17	1,12	31,95	24,03	2,02
		64,50	17,75	1,01	65,50	17,25	0,97	46,39	26,81	1,75
		104,16	22,92	0,79	115,45	17,28	0,40	79,97	35,02	1,48
		148,68	25,66	0,55	161,80	19,10	0,17	126,94	36,53	1,06

Çizelge 5. 28. Ceviz talaşları üzerinde farklı metal iyonlarının adsorpsiyon denge sabiti hesaplama verileri

Metal iyonu		Ni(II)			Cd(II)			Pb(II)		
A	T (°C)	C_d (mg/L)	q_n (mg/g)	$\ln q_n/C_d$	C_d (mg/L)	q_n (mg/g)	$\ln q_n/C_d$	C_d (mg/L)	q_n (mg/g)	$\ln q_n/C_d$
HC	25	5,01	2,50	1,61	2,83	3,59	2,54	2,51	3,75	2,70
		10,96	4,52	1,42	5,15	7,43	2,67	4,58	7,71	2,82
		23,77	8,12	1,23	11,75	14,13	2,49	10,19	14,91	2,68
		35,36	12,32	1,25	19,72	20,14	2,32	15,80	22,10	2,64
		50,35	14,83	1,08	26,91	26,55	2,29	20,66	29,67	2,66
		68,73	15,64	0,82	38,28	30,86	2,09	27,57	36,22	2,58
		111,31	19,35	0,55	75,88	37,06	1,59	45,76	52,12	2,43
	152,10	23,95	0,45	112,20	43,90	1,36	69,23	65,39	2,25	
	45	3,86	3,07	2,07	2,13	3,94	2,92	2,12	3,94	2,92
		8,72	5,64	1,87	3,65	8,18	3,11	4,26	7,87	2,92
		17,09	11,46	1,90	8,94	15,53	2,85	8,59	15,71	2,91
		28,77	15,62	1,69	15,81	22,10	2,64	13,44	23,28	2,85
		47,32	16,34	1,24	24,52	27,74	2,43	19,41	30,30	2,75
		63,48	18,26	1,06	37,58	31,21	2,12	24,48	37,76	2,74
		104,93	22,54	0,76	68,32	40,84	1,79	42,75	53,63	2,53
	146,48	26,76	0,60	106,93	46,54	1,47	66,37	66,82	2,31	
	60	2,56	3,72	2,68	1,35	4,33	3,47	1,91	4,05	3,05
		5,62	7,19	2,55	2,57	8,72	3,52	4,09	7,96	2,97
		13,81	13,10	2,25	6,23	16,89	3,30	7,89	16,06	3,01
		26,80	16,60	1,82	12,98	23,51	2,90	13,74	23,13	2,82
		39,22	20,39	1,65	21,76	29,12	2,59	18,44	30,78	2,81
56,38		21,81	1,35	31,20	34,40	2,40	24,15	37,93	2,75	
96,64		26,68	1,02	58,53	45,74	2,06	44,34	52,83	2,48	
144,15	27,93	0,66	102,10	48,95	1,57	66,76	66,62	2,30		
MC	25	6,60	1,70	0,95	7,56	1,22	0,48	5,72	2,14	1,32
		13,30	3,35	0,92	14,96	2,52	0,52	11,61	4,20	1,28
		26,93	6,54	0,89	31,22	4,39	0,34	23,74	8,13	1,23
		41,40	9,30	0,81	45,54	7,23	0,46	36,70	11,65	1,16
		55,56	12,22	0,79	63,32	8,34	0,28	51,06	14,47	1,04
		71,51	14,25	0,69	78,62	10,69	0,31	65,95	17,03	0,95
		110,51	19,75	0,58	122,15	13,93	0,13	106,34	21,83	0,72
	150,03	24,99	0,51	165,20	17,40	0,05	148,50	25,75	0,55	
	45	4,98	2,51	1,62	7,04	1,48	0,74	3,85	3,08	2,08
		10,46	4,77	1,52	14,08	2,96	0,74	8,67	5,67	1,88
		22,09	8,96	1,40	26,71	6,65	0,91	17,35	11,33	1,88
		34,93	12,54	1,28	43,32	8,34	0,66	31,06	14,47	1,54
		46,89	16,56	1,26	60,21	9,90	0,50	42,90	18,55	1,46
		62,16	18,92	1,11	73,09	13,46	0,61	56,31	21,85	1,36
		101,06	24,47	0,88	115,40	17,30	0,40	96,84	26,58	1,01
	138,97	30,52	0,79	160,80	19,60	0,20	138,30	30,85	0,80	
	60	3,82	3,09	2,09	5,77	2,12	1,30	3,13	3,44	2,40
		8,46	5,77	1,92	12,45	3,78	1,11	6,58	6,71	2,32
		17,91	11,04	1,82	24,54	7,73	1,15	15,51	12,25	2,07
		30,39	14,80	1,58	38,60	10,70	1,02	28,34	15,83	1,72
		41,49	19,26	1,53	52,94	13,53	0,94	40,59	19,71	1,58
57,82		21,09	1,29	67,20	16,40	0,89	54,46	22,77	1,43	
96,32		26,84	1,02	109,60	20,20	0,61	93,53	28,24	1,10	
133,78	33,11	0,91	151,70	24,15	0,46	135,21	32,40	0,87		

Çizelge 5. 29. Ni(II), Cd(II), Pb(II)'nin farklı adsorplayıcılar üzerinde adsorpsiyon denge sabitleri ve termodinamik parametreleri

Ml	A	T (K)	Ham adsorplayıcı					Modifiye adsorplayıcı				
			K_n	$\ln K_n$	ΔG° (cal/mol K)	ΔS_n (cal/mol K)	ΔH_n (cal/mol)	K_n	$\ln K_n$	ΔG° (cal/mol K)	ΔS_n (cal/mol K)	ΔH_n (cal/mol)
Ni(II)	F	298	2,94	1,08	-642,28	30,93	8653,40	2,02	0,70	-414,01	23,42	6600,60
		318	4,81	1,57	-994,30			3,32	1,20	-759,00		
		333	14,2	2,65	-1751,31			6,55	1,88	-1245,86		
	B	298	0,78	-0,25	148,03	35,26	10733,00	1,52	0,42	-248,69	30,10	8744,50
		318	1,62	0,48	-303,30			3,39	1,22	-770,88		
		333	5,37	1,68	-1111,61			7,24	1,98	-1310,11		
	K	298	4,14	1,42	-840,82	44,59	12507,00	1,22	0,20	-118,43	26,78	7871,40
		318	11,3	2,42	-1529,12			2,69	0,99	-625,55		
		333	38,9	3,66	-2421,72			4,95	1,60	-1058,67		
	C	298	5,64	1,73	-1024,38	29,76	7879,60	2,72	1,00	-589,17	24,87	6830,40
		318	10,8	2,38	-1503,84			5,37	1,68	-1060,27		
		333	23,1	3,14	-2077,65			9,12	2,21	-1462,29		
Cd(II)	F	298	1,43	0,36	-213,17	21,76	6304,70	1,17	0,16	-94,74	22,04	6515,50
		318	2,34	0,85	-537,09			2,29	0,63	-396,69		
		333	4,44	1,49	-985,89			3,78	1,33	-880,02		
	B	298	3,94	1,37	-811,21	21,49	5586,40	2,61	0,96	-568,44	17,02	4504,10
		318	7,32	1,99	-1257,41			4,18	1,43	-903,57		
		333	10,6	2,36	-1561,54			5,82	1,76	-1164,54		
	K	298	11	2,40	-1421,10	13,93	2721,50	2,14	0,76	-450,02	40,86	11842,00
		318	15,5	2,74	-1731,31			4,02	1,39	-878,29		
		333	17,8	2,88	-1905,61			18,17	2,90	-1918,85		
	C	298	17,6	2,87	-1699,40	24,01	5479,30	1,73	0,55	-325,67	16,16	4515,60
		318	27,9	3,33	-2104,11			2,44	0,89	-562,36		
		333	47	3,85	-2547,43			3,90	1,36	-899,87		
Pb(II)	F	298	32,1	3,63	-2149,42	22,17	4474,30	6,30	1,84	-1089,51	19,28	4682,00
		318	44,3	4,01	-2533,78			8,93	2,19	-1383,79		
		333	68	4,43	-2931,20			14,59	2,68	-1773,28		
	B	298	6,62	1,89	-1119,12	54,68	15286,00	1,54	0,43	-254,61	16,48	4663,90
		318	18,4	2,91	-1838,73			2,44	0,89	-562,36		
		333	104	4,64	-3070,15			3,53	1,26	-833,71		
	K	298	10,1	2,31	-1367,81	27,42	6808,00	6,30	1,84	-1089,51	26,52	6815,40
		318	20,3	3,01	-1901,92			12,94	2,56	-1617,58		
		333	33,8	3,52	-2329,08			21,12	3,05	-2018,10		
	C	298	17	2,83	-1675,72	11,33	1696,80	4,31	1,46	-866,04	25,47	6711,40
		318	20,7	3,03	-1914,55			9,39	2,24	-1415,38		
		333	22,9	3,13	-2071,03			14,15	2,65	-1753,43		

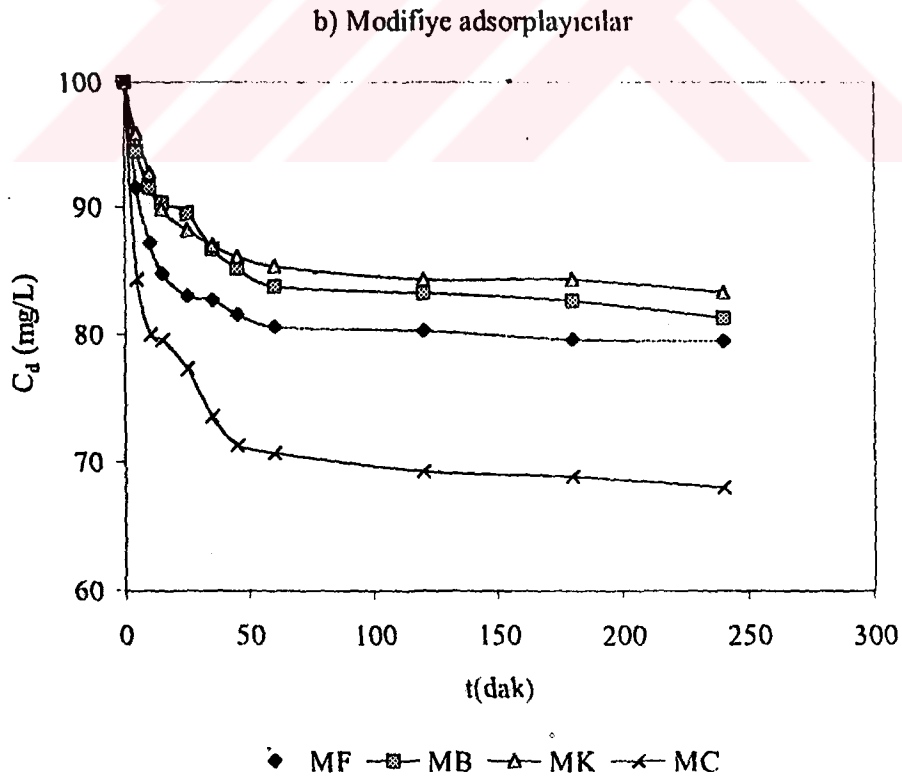
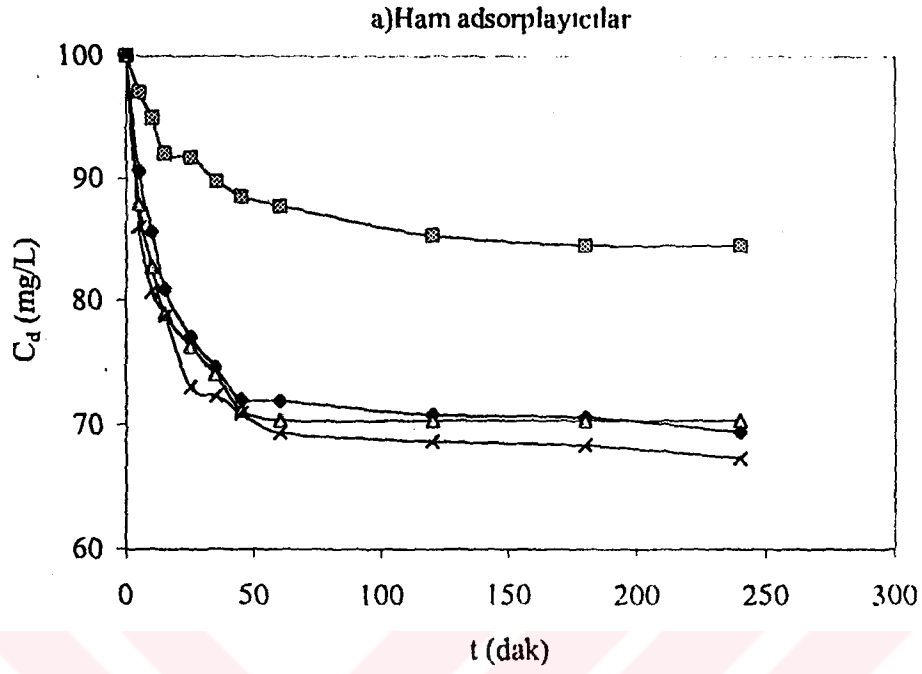
(Ml: Metal iyonu, A: Adsorplayıcı)

Çizelge 30. Farklı adsorplayıcılar üzerinde Ni(II), Cd(II) ve Pb(II) 'nin ikili karışım halindeki adsorpsiyon rekabeti

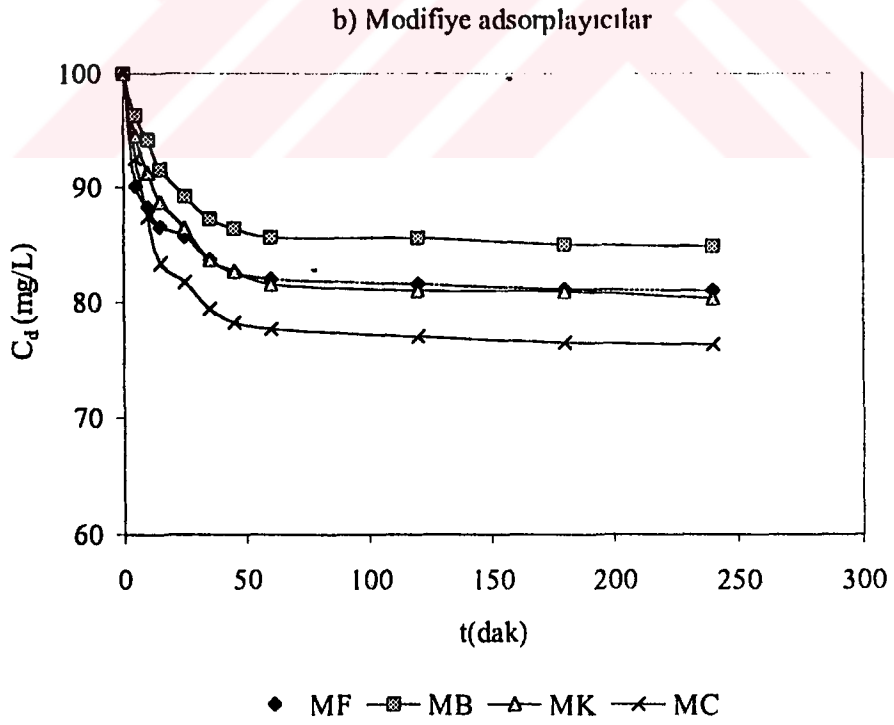
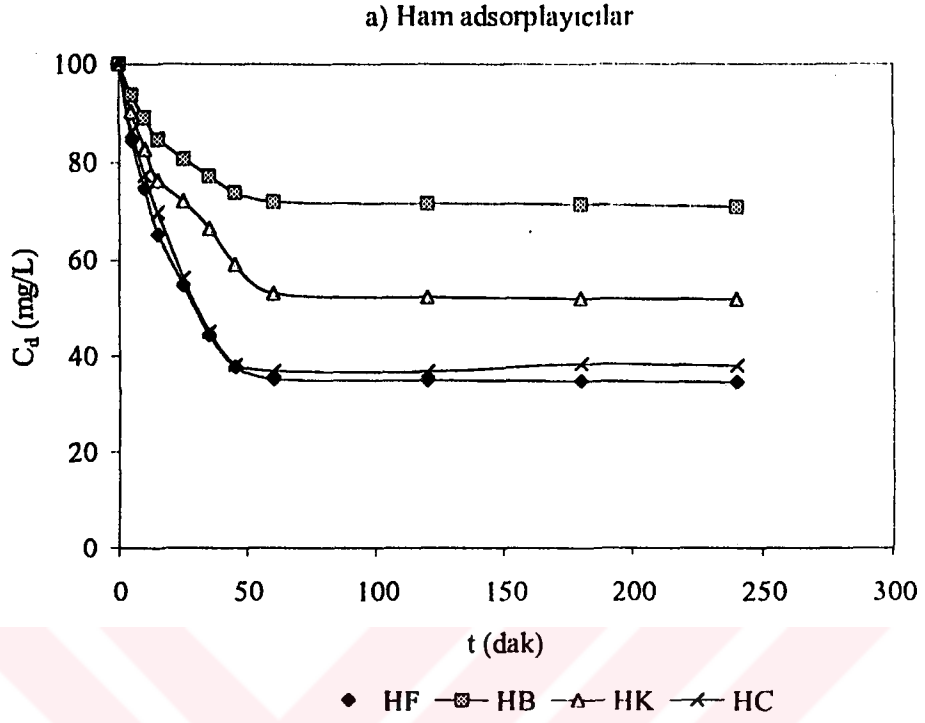
Adsorplayıcı	Ni(II) ($C_0=50$ mg/L)		Cd(II) ($C_0=50$ mg/L)		Pb(II) ($C_0=50$ mg/L)	
	C_d (mg/L)	% A	C_d (mg/L)	% A	C_d (mg/L)	% A
F	36,93	26,14	30,10	39,80	-	-
B	44,45	11,10	41,92	16,16	-	-
K	40,43	19,14	31,35	37,30	-	-
C	37,01	25,98	28,34	43,33	-	-
F	32,01	35,99	-	-	11,65	76,71
B	47,50	5,00	-	-	32,13	35,74
K	43,42	13,17	-	-	18,65	62,70
C	36,23	27,55	-	-	17,84	64,32
F	-	-	30,23	39,54	16,06	67,89
B	-	-	41,54	16,93	26,87	46,27
K	-	-	30,11	39,78	22,58	54,85
C	-	-	25,75	48,50	22,09	55,82

Çizelge 31. Farklı adsorplayıcılar üzerinde Ni(II),Cd(II) ve Pb(II) 'nin üçlü karışım halindeki adsorpsiyon rekabeti

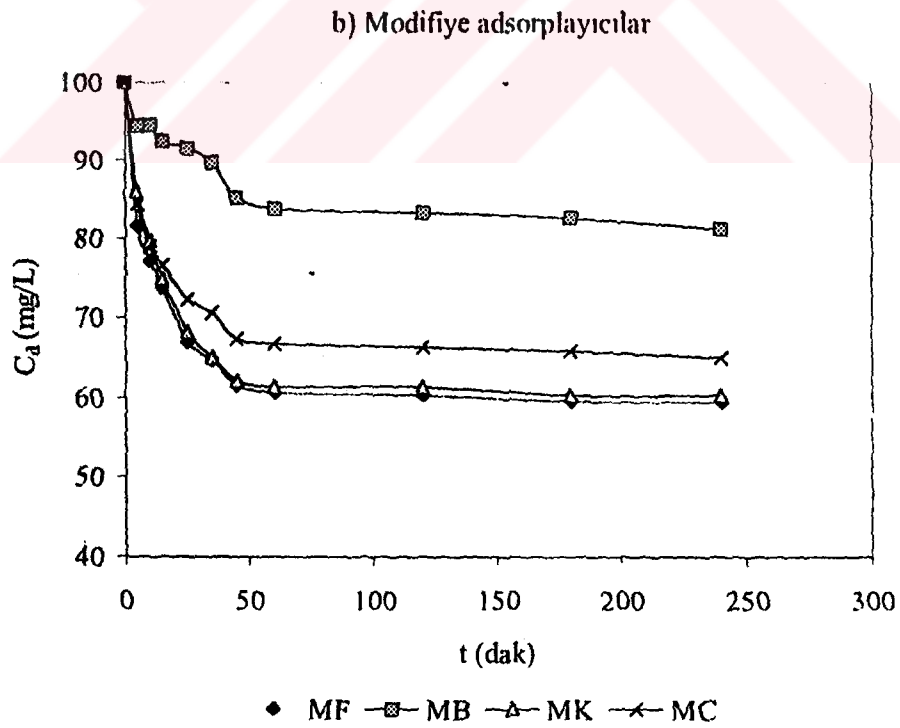
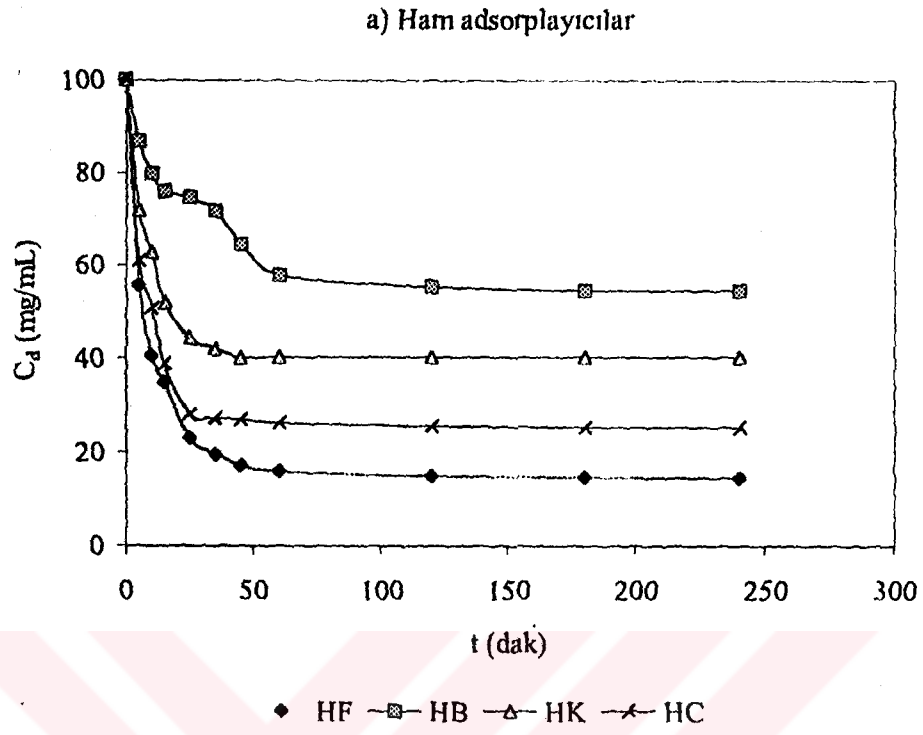
Adsorplayıcı	Ni ($C_0=33,33$ mg/L)		Cd ($C_0=33,33$ mg/L)		Pb ($C_0=33,33$ mg/L)	
	C_d (mg/L)	% A	C_d (mg/L)	% A	C_d (mg/L)	% A
F	21,37	23,92	13,61	39,44	3,02	60,63
B	27,03	12,60	16,01	34,64	5,95	54,76
K	24,12	18,42	12,26	42,14	8,73	49,21
C	19,34	27,98	11,40	43,86	12,20	42,26



Şekil 5. 1. Ni (II)'nin ham ve modifiye adsorplayıcılar üzerinde adsorpsiyon kinetik eğrileri

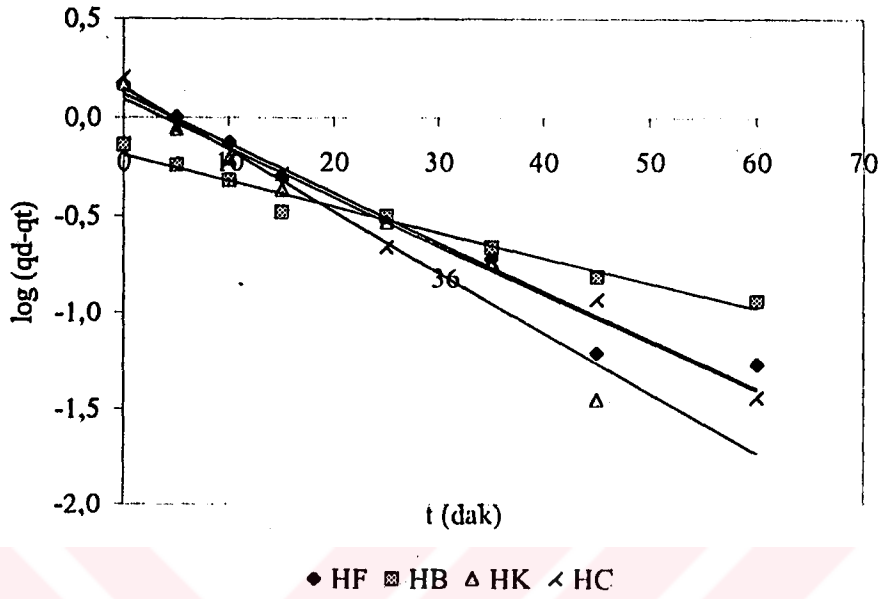


Şekil 5. 2. Cd(II) 'nin ham ve modifiye adsorplayıcılar üzerinde adsorpsiyon kinetik eğrileri

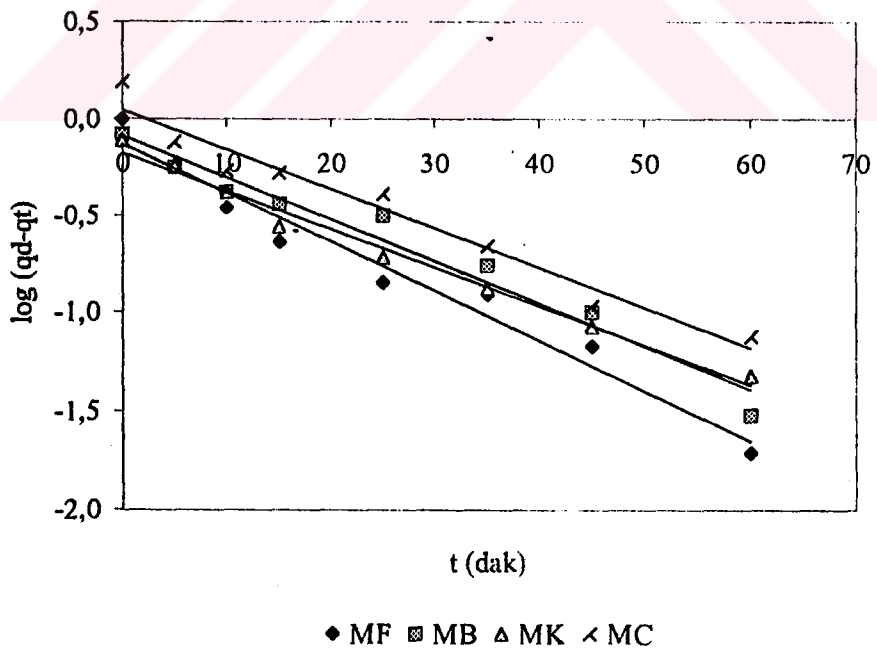


Şekil 5. 3. Pb(II) 'nin ham ve modifiye adsorplayıcılar üzerinde adsorpsiyon kinetik eğrileri

a) Ham adsorplayıcılar

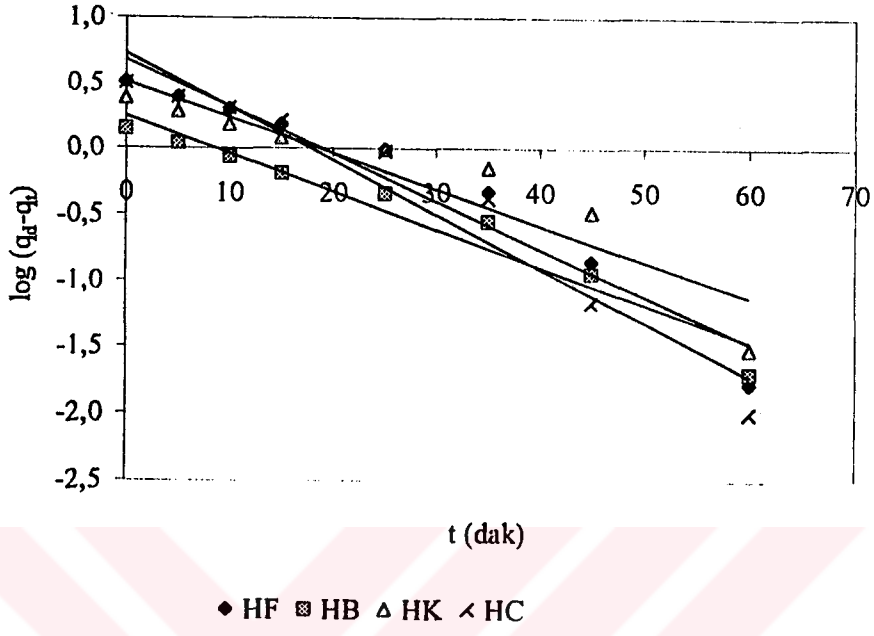


b) Modifiye adsorplayıcılar

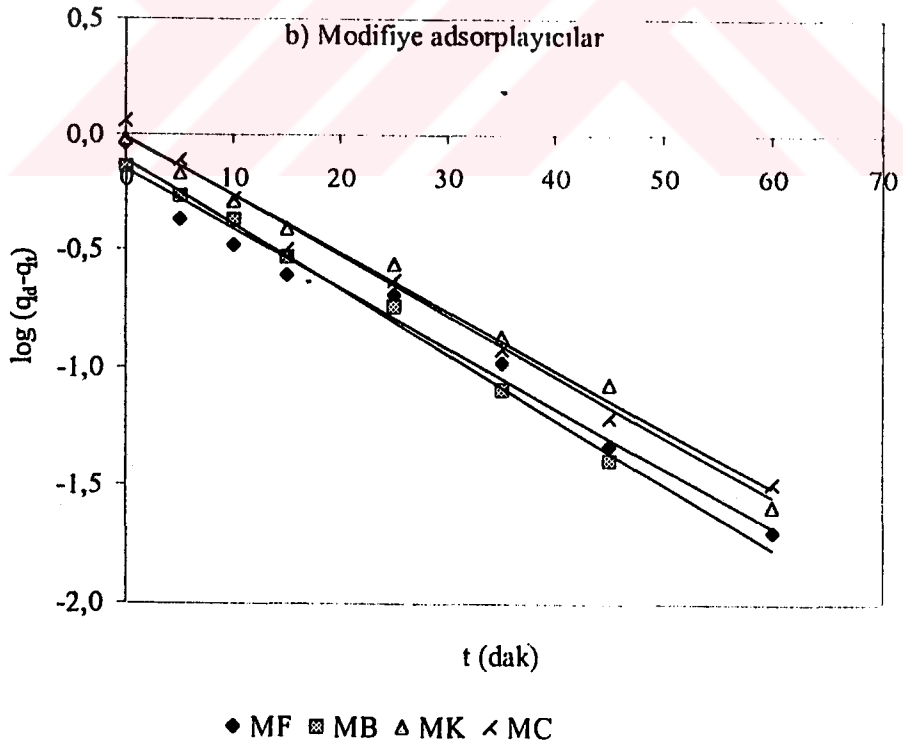


Şekil 5. 4. Ni(II)'nin ham ve modifiye adsorplayıcılar üzerinde adsorpsiyon kinetik psödo-birinci mertebe çizimleri

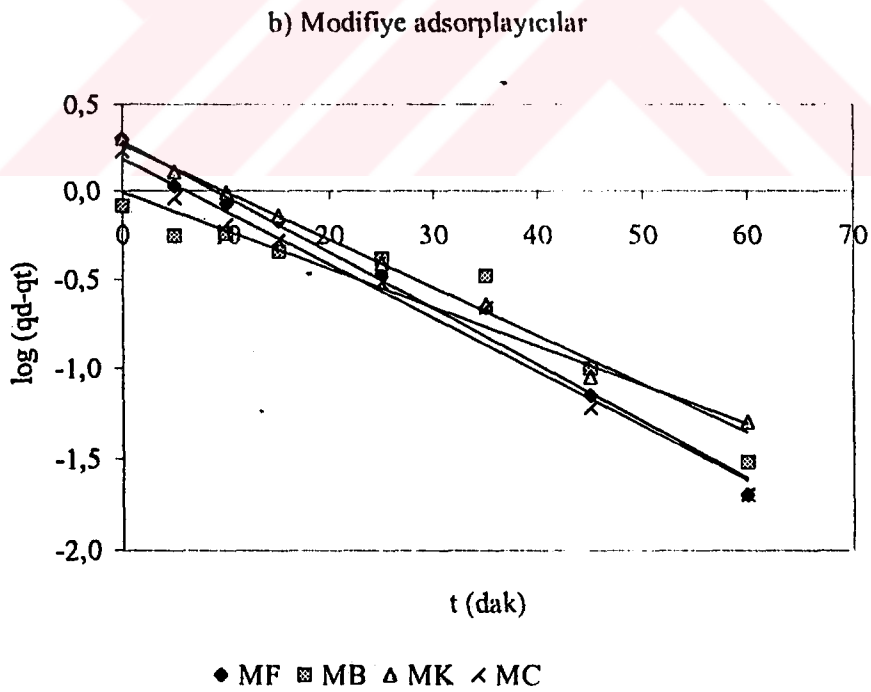
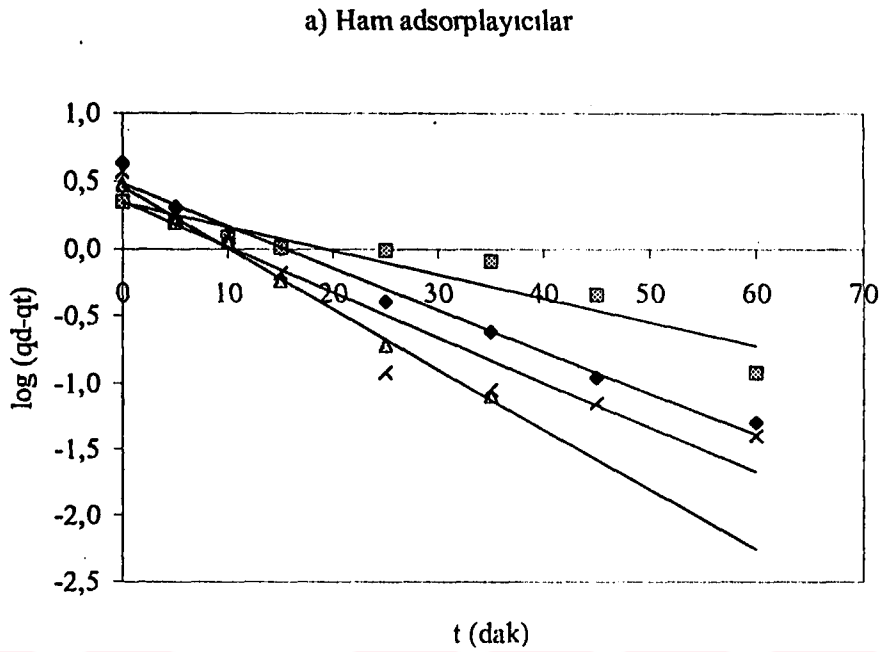
a) Ham adsorplayıcılar



b) Modifiye adsorplayıcılar

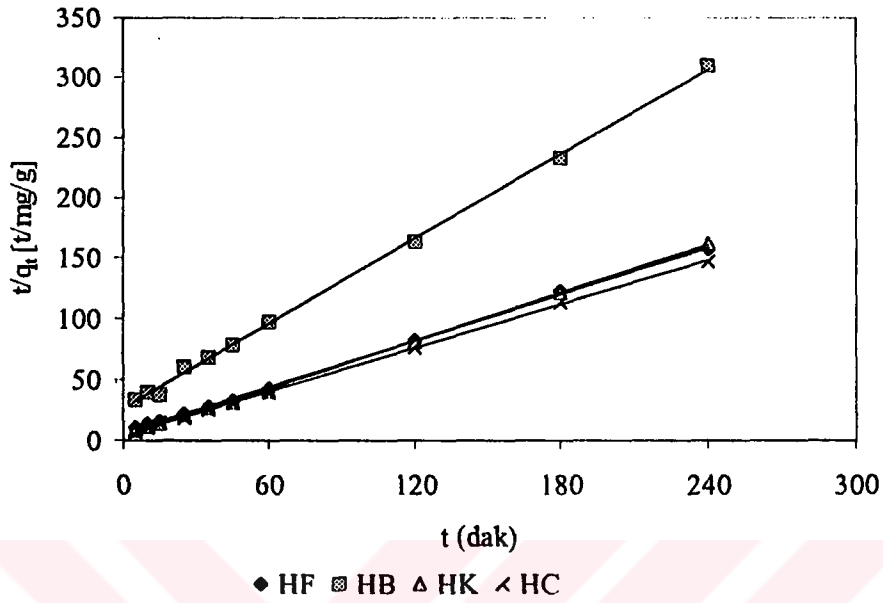


Şekil 5. 5. Cd(II)'nin ham ve modifiye adsorplayıcılar üzerinde adsorpsiyon kinetik psödo-birinci mertebe çizimleri

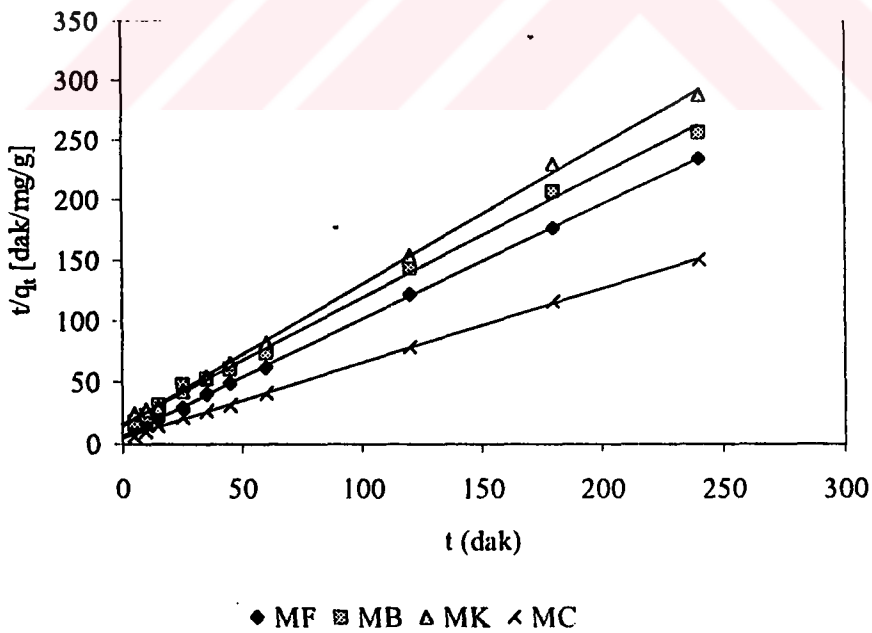


Şekil 5. 6. Pb(II)'nin ham ve modifiye adsorplayıcılar üzerinde adsorpsiyon kinetik psödo-birinci merteye çizimleri

a) Ham adsorplayıcılar

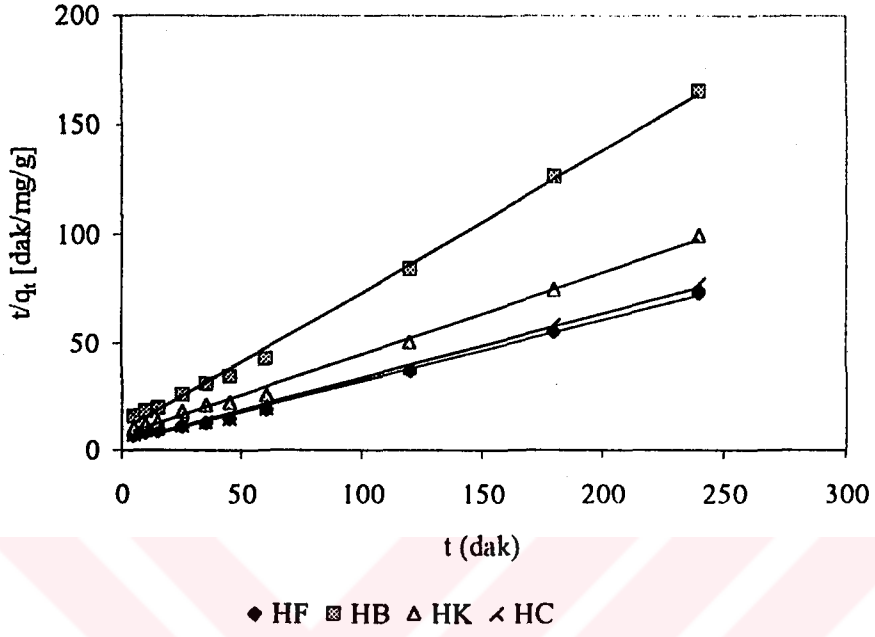


b) Modifiye adsorplayıcılar

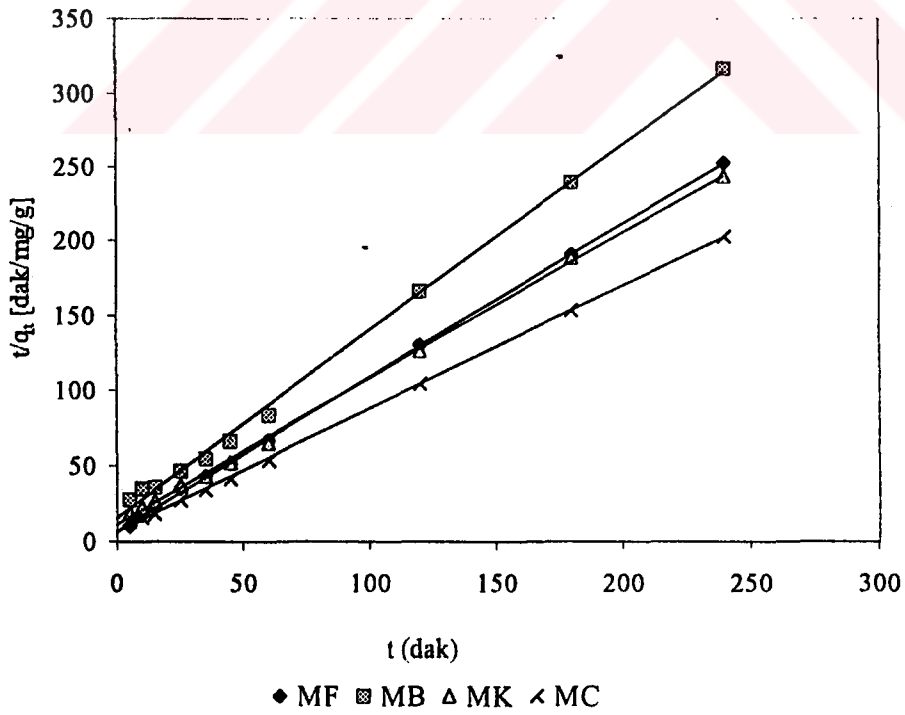


Şekil 5. 7. Ni(II)'nin ham ve modifiye adsorplayıcılar üzerinde adsorpsiyon kinetik psödo-ikinci mertbe çizimleri

a) Ham adsorplayıcılar

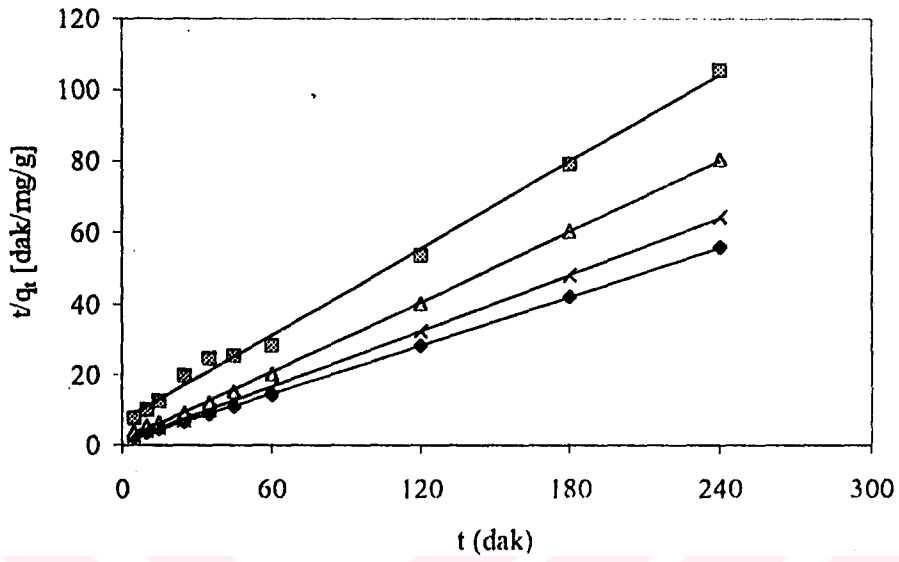


b) Modifiye adsorplayıcılar



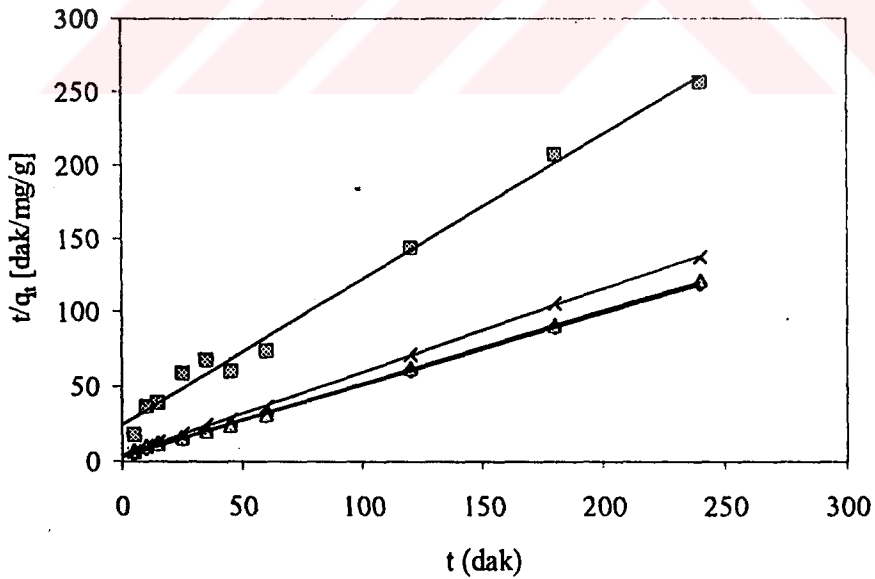
Şekil 5. 8. Cd(II)'nin ham ve modifiye adsorplayıcılar üzerinde adsorpsiyon kinetik psödo-ikinci merteye çizimleri

a) Ham adsorplayıcılar



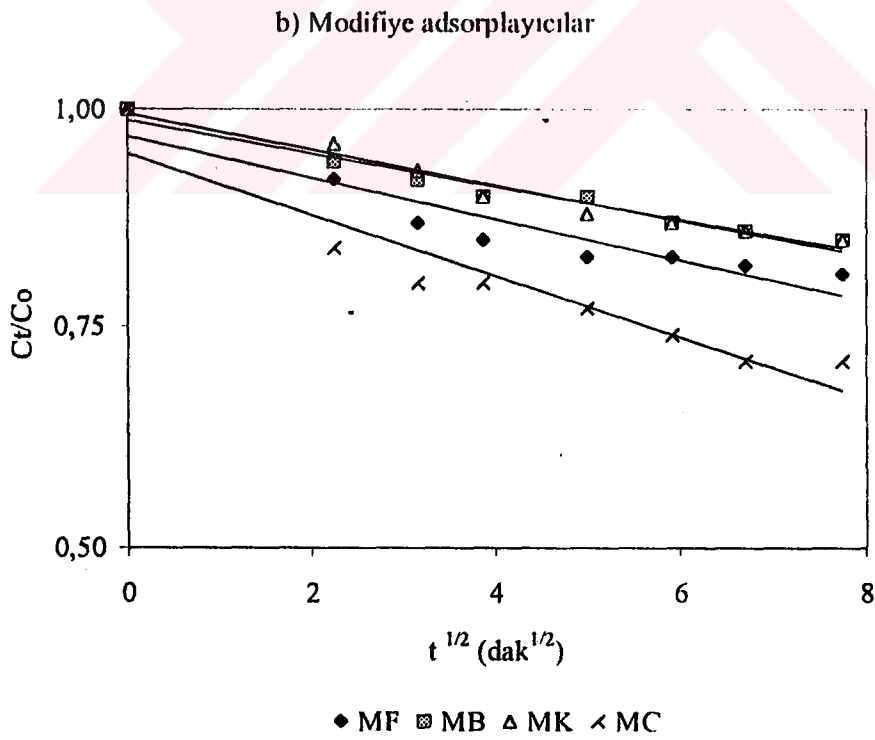
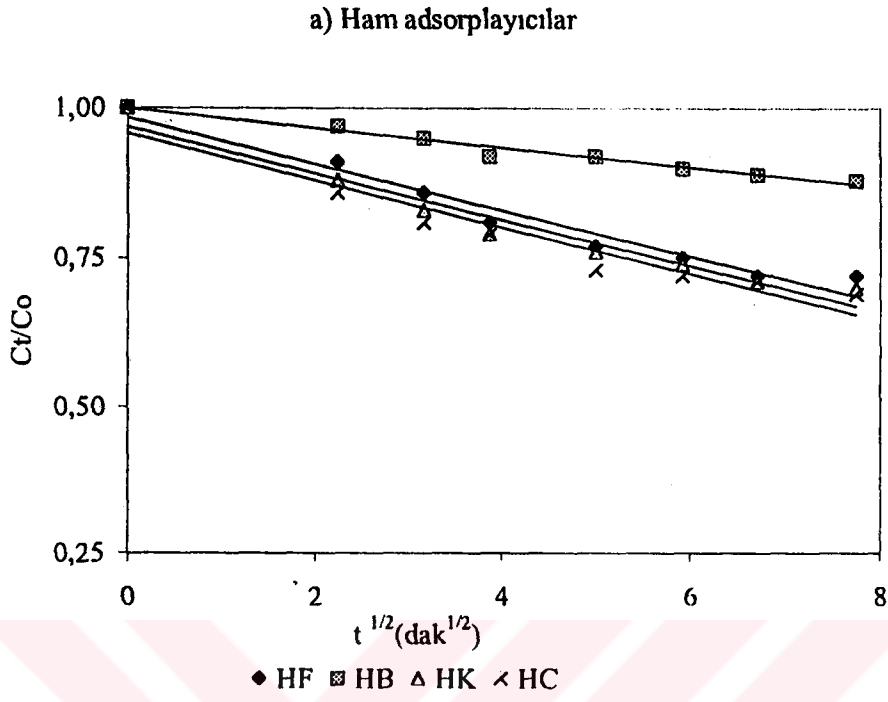
◆ HF ◻ HB △ HK × HC

b) Modifiye adsorplayıcılar

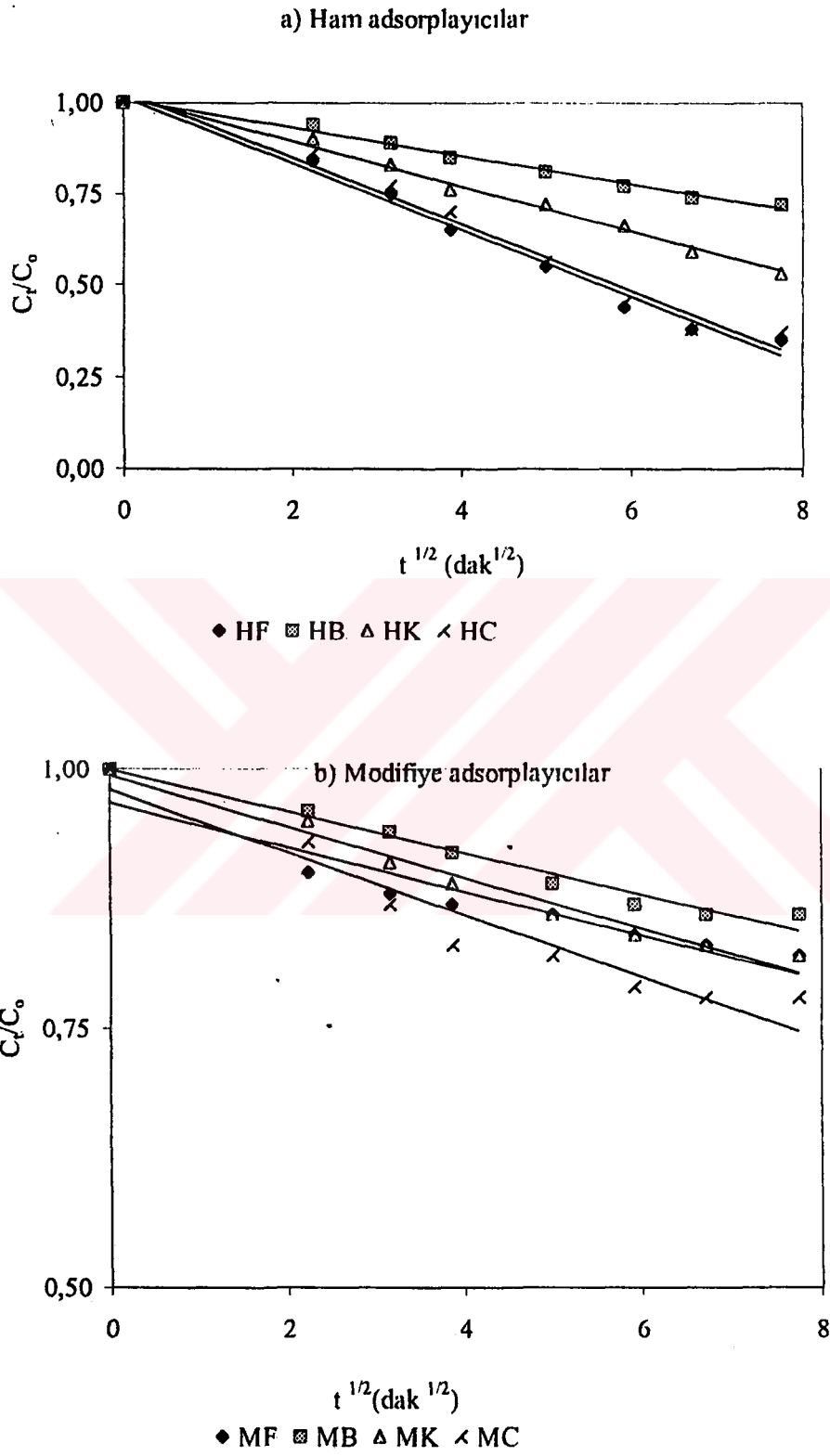


◆ MF ◻ MB △ MK × MC

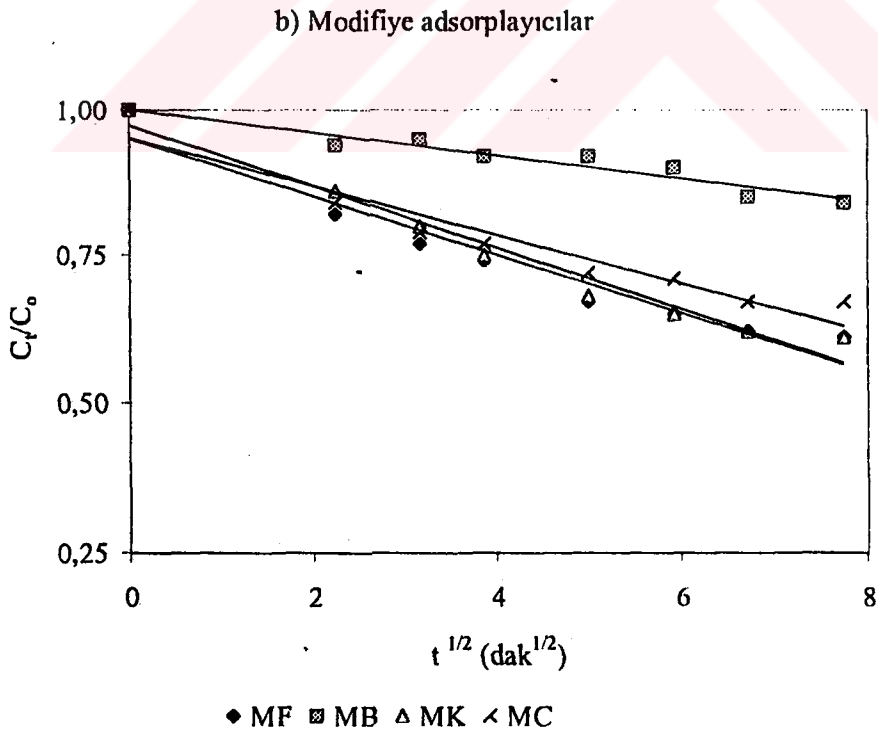
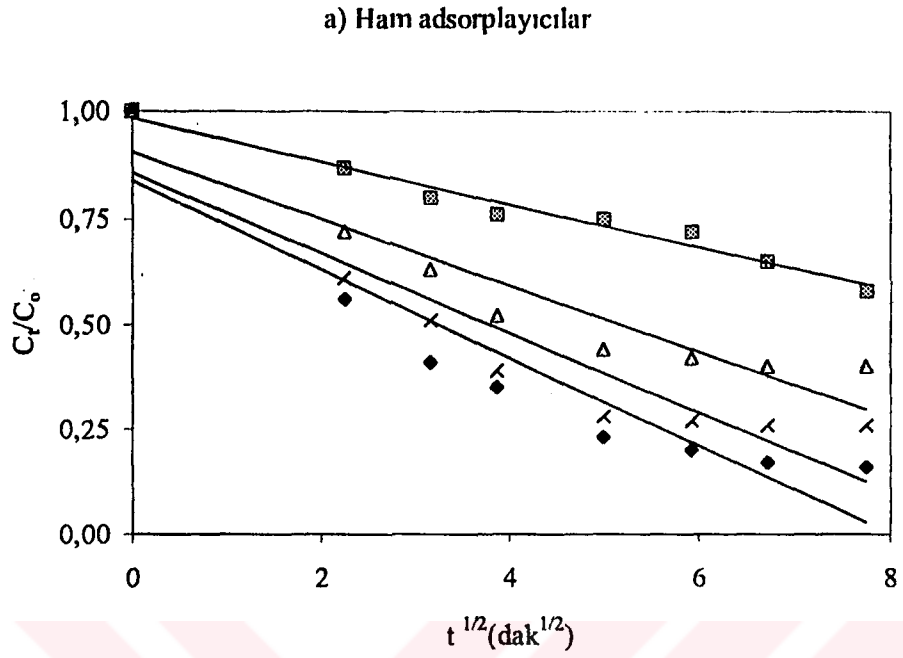
Şekil 5. 9. Pb(II)'nin ham ve modifiye adsorplayıcılar üzerinde adsorpsiyon kinetik psödo-ikinci mertbe çizimleri



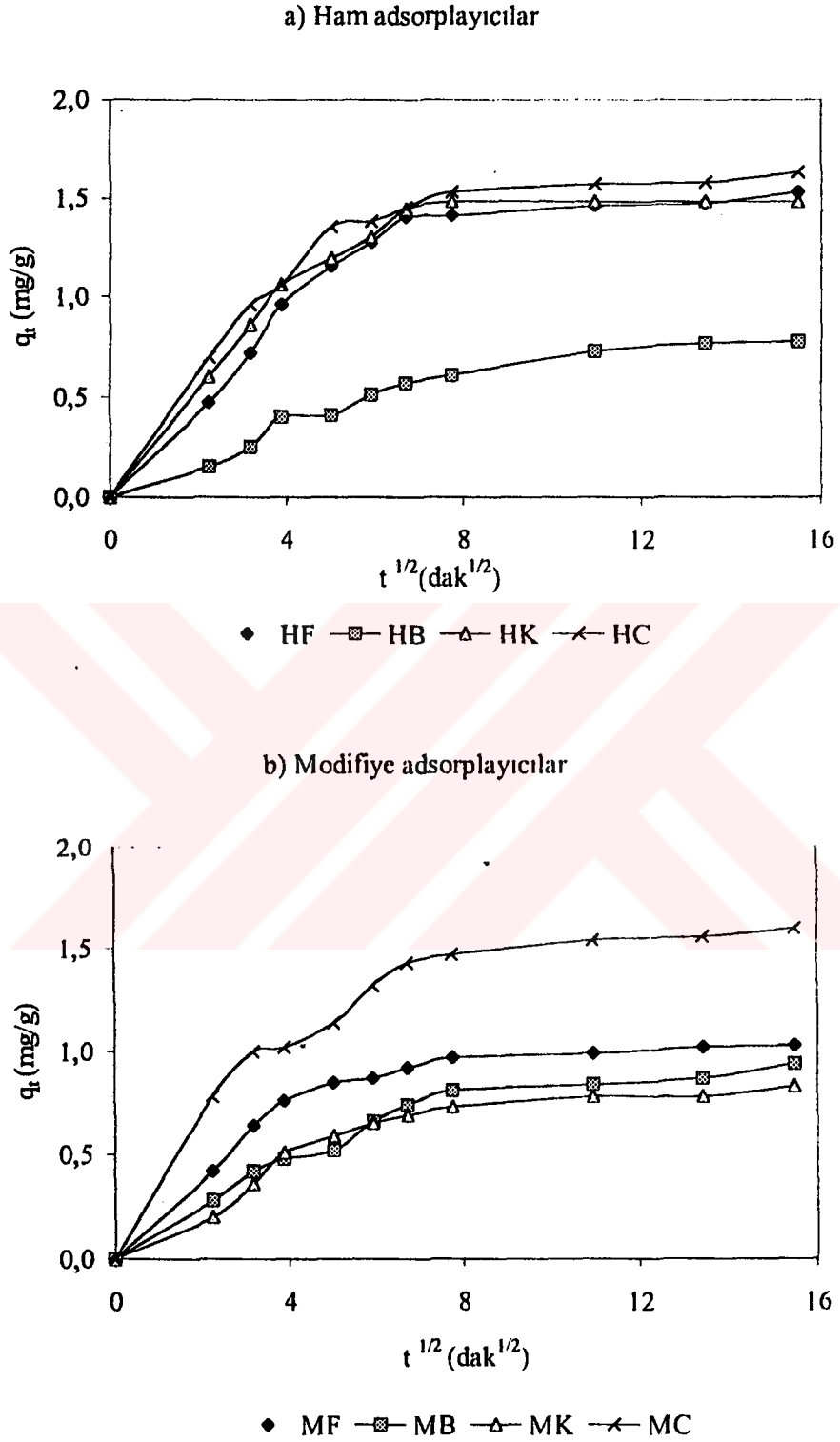
Şekil 5. 10. Ni(II)'nin ham ve modifiye adsorplayıcılar üzerinde adsorpsiyon kinetik gözenek difüzyon katsayısı hesaplama çizimleri



Şekil 5. 11. Cd(II)'nin ham ve modifiye adsorplayıcılar üzerinde adsorpsiyon kinetik gözeneğ difüzyon katsayısı hesaplama çizimleri

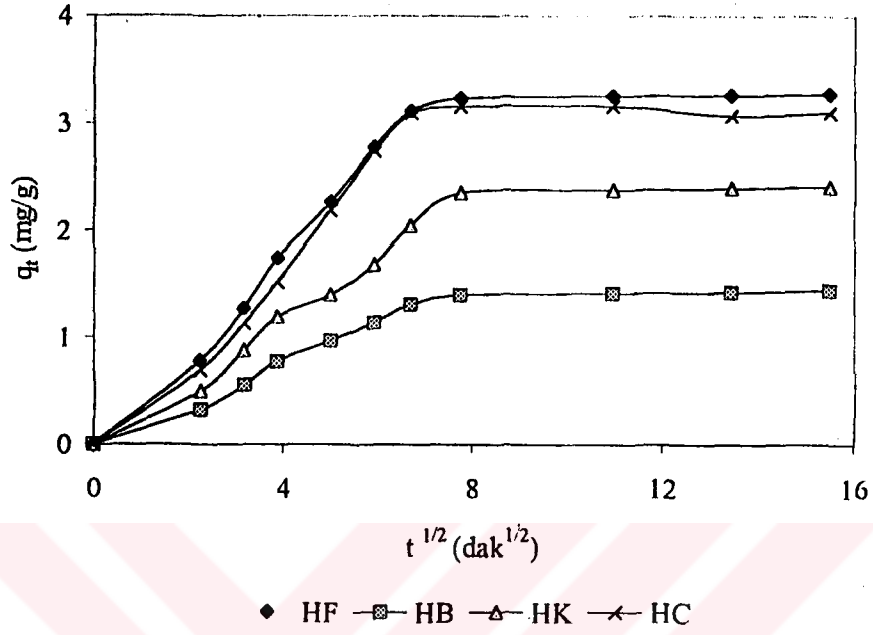


Şekil 5. 12. Pb(II)'nin ham ve modifiye adsorplayıcılar üzerinde adsorpsiyon kinetik gözenek difüzyon katsayısı hesaplama çizimleri

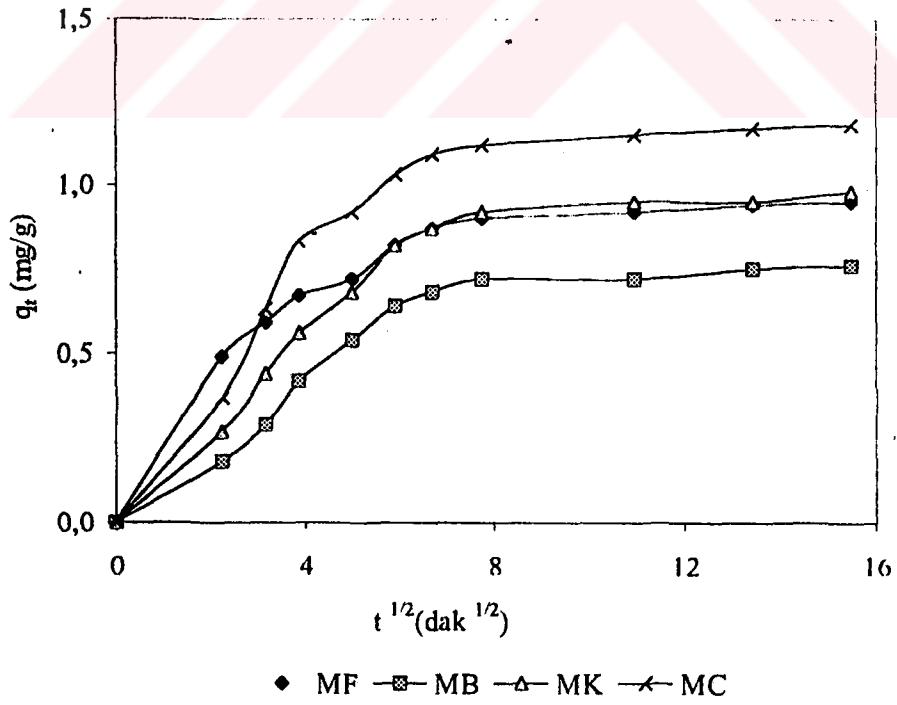


Şekil 5. 13. Ni(II)'nin ham ve modifiye adsorplayıcılar üzerinde adsorpsiyon parçacık içi kütle difüzyon katsayısı hesaplama çizimleri

a) Ham adsorplayıcılar

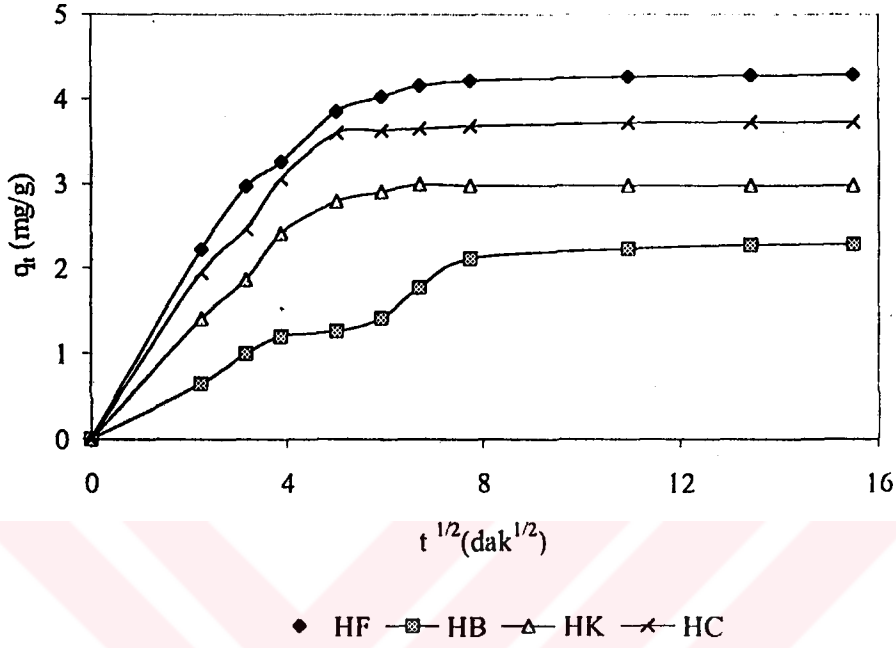


b) Modifiye adsorplayıcılar

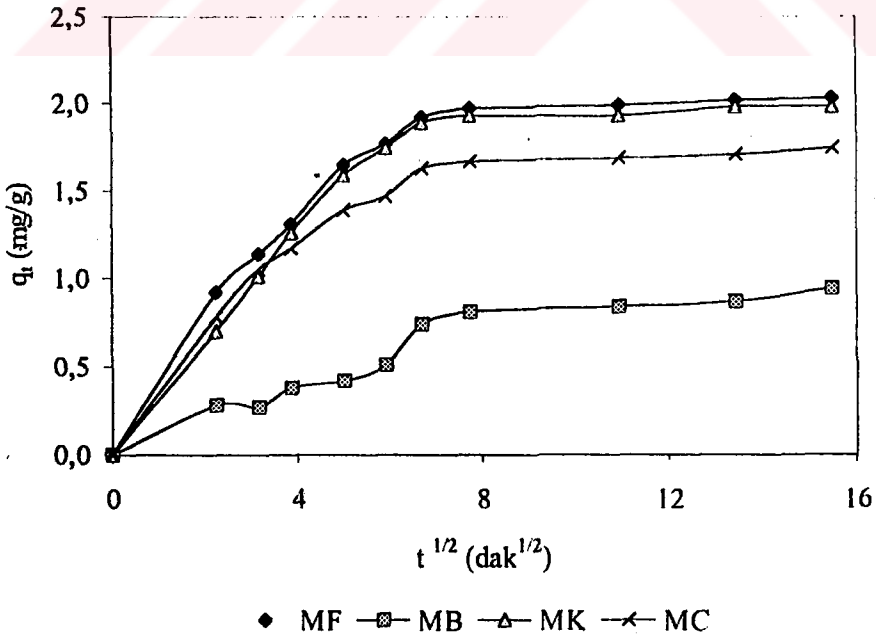


Şekil 5. 14. Cd (II)'nin ham ve modifiye adsorplayıcılar üzerinde adsorpsiyon parçacık içi kütle difüzyon katsayısı hesaplama çizimleri

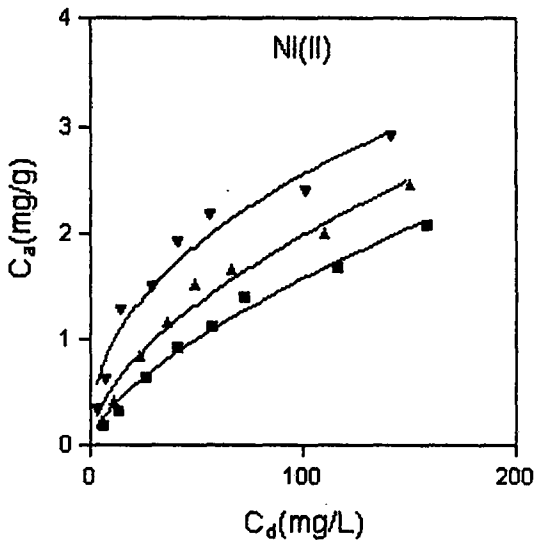
a) Ham adsorplayıcılar



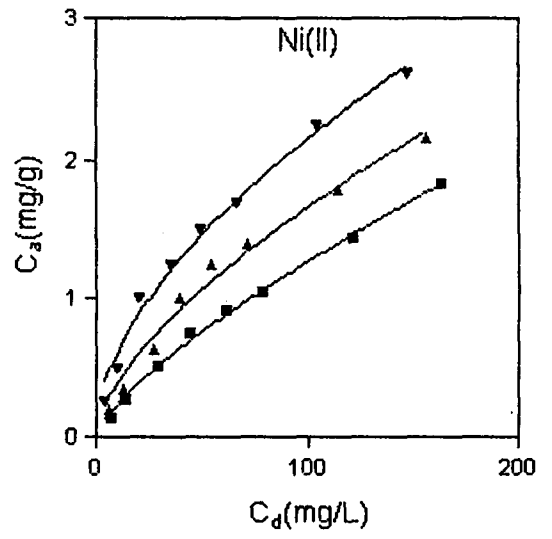
b) Modifiye adsorplayıcılar



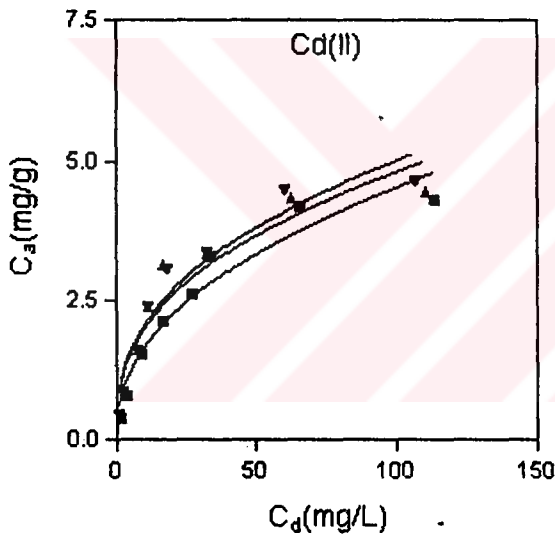
Şekil 5. 15. Pb (II)'nin ham ve modifiye adsorplayıcılar üzerinde adsorpsiyon parçacık içi kütle difüzyon katsayısı hesaplama çizimleri



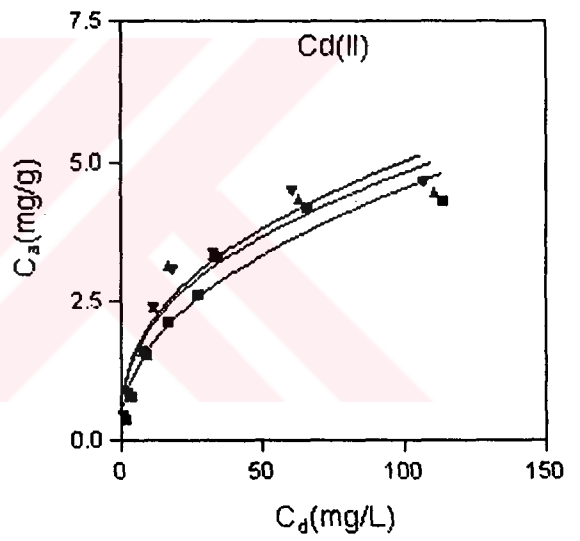
a



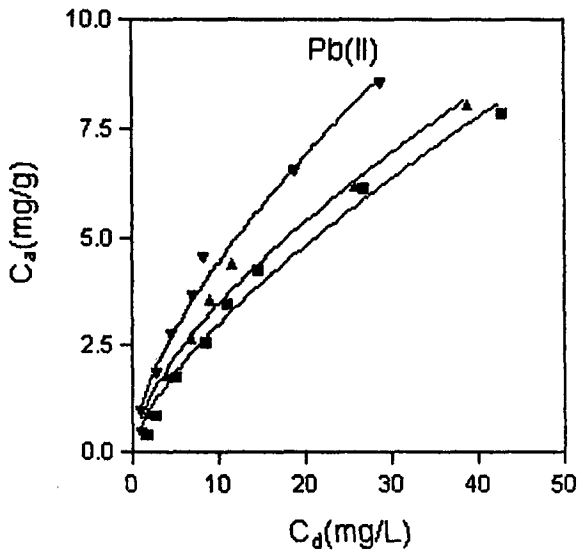
b



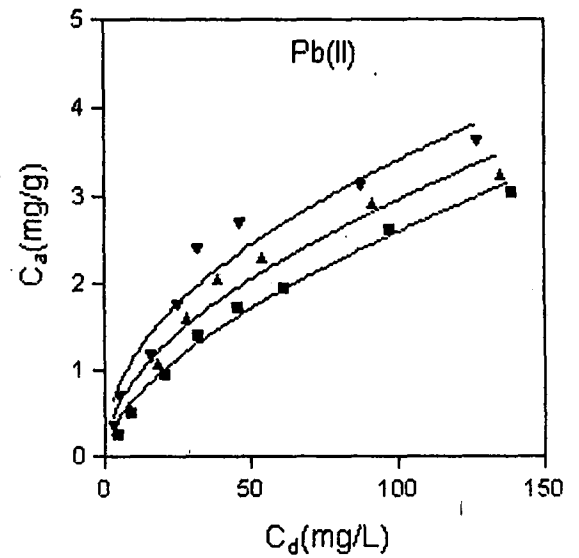
a



b

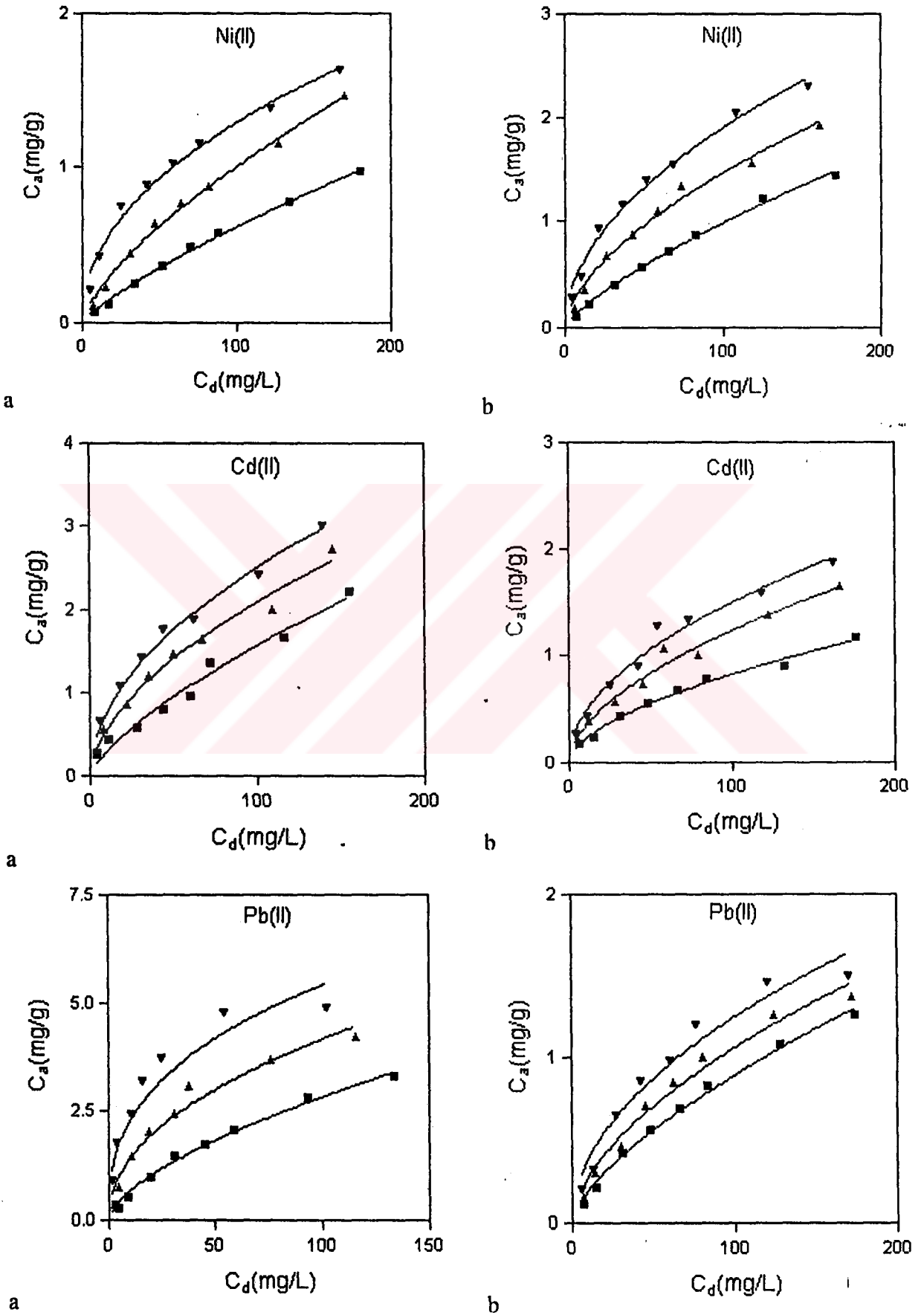


a

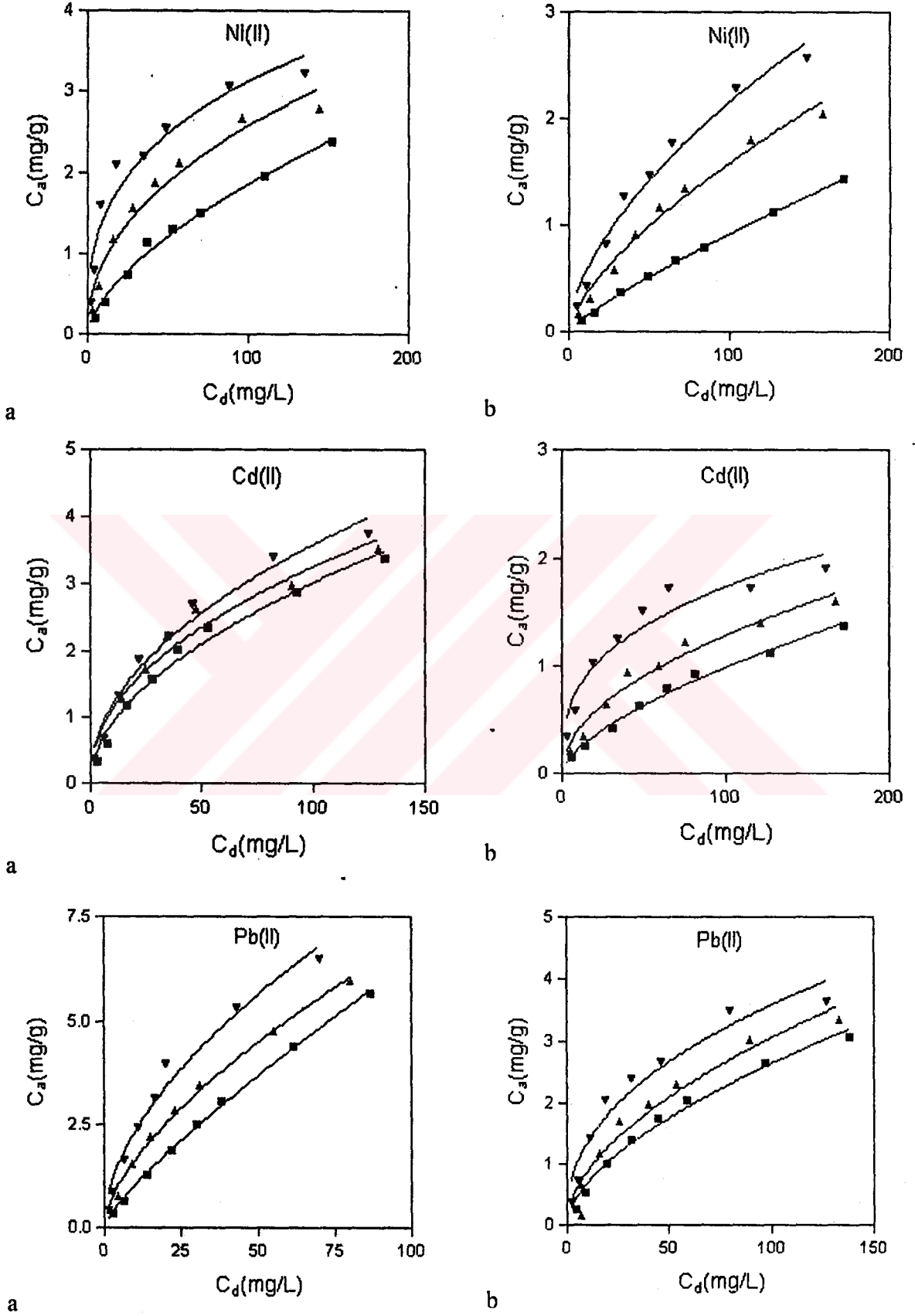


b

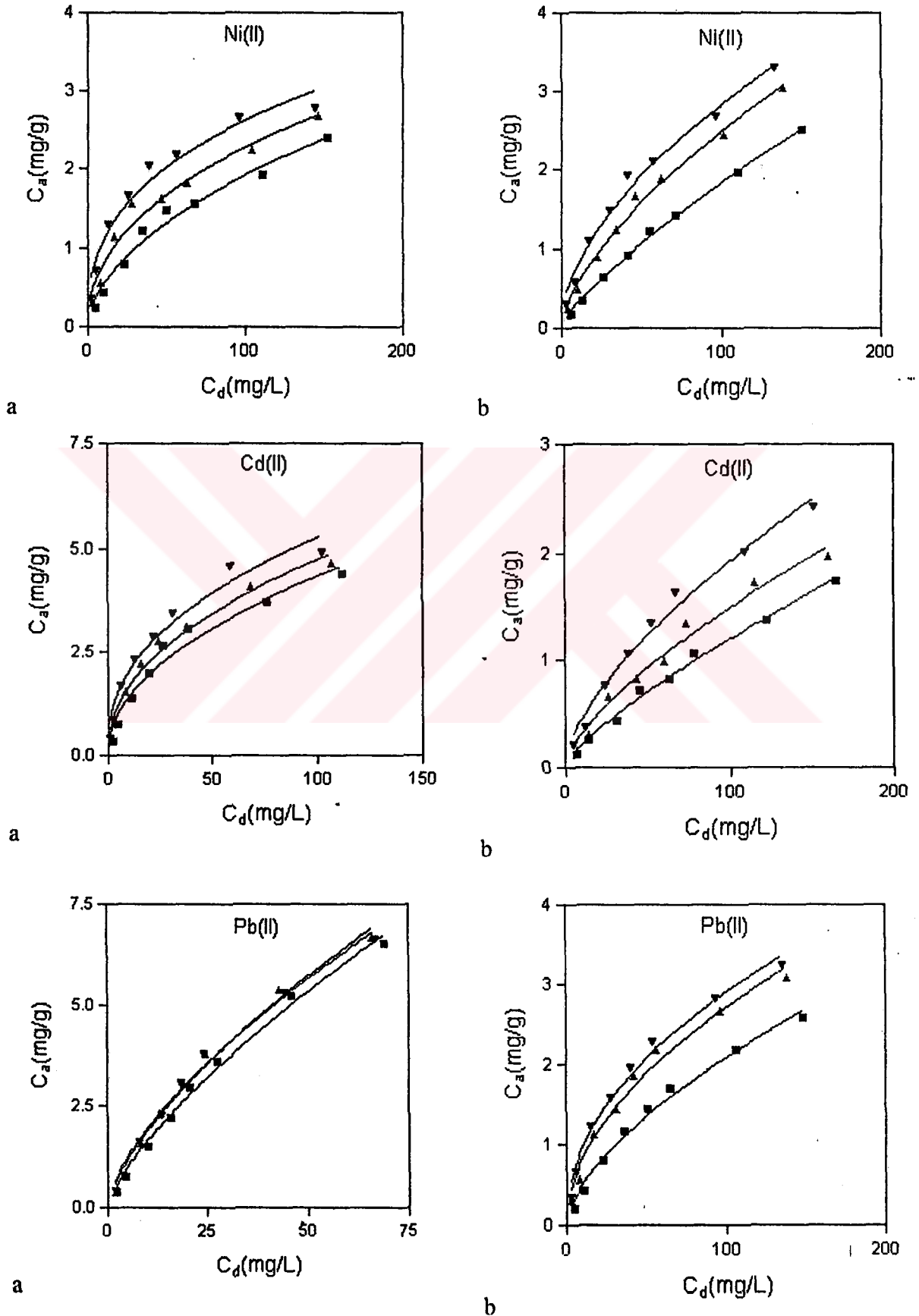
Şekil 5. 16. Fındık (a. ham b. modifiye) kabukları üzerinde farklı metal iyonlarının farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon izotermi (■ 25°C, ▲ 45°C, ▼ 60°C)



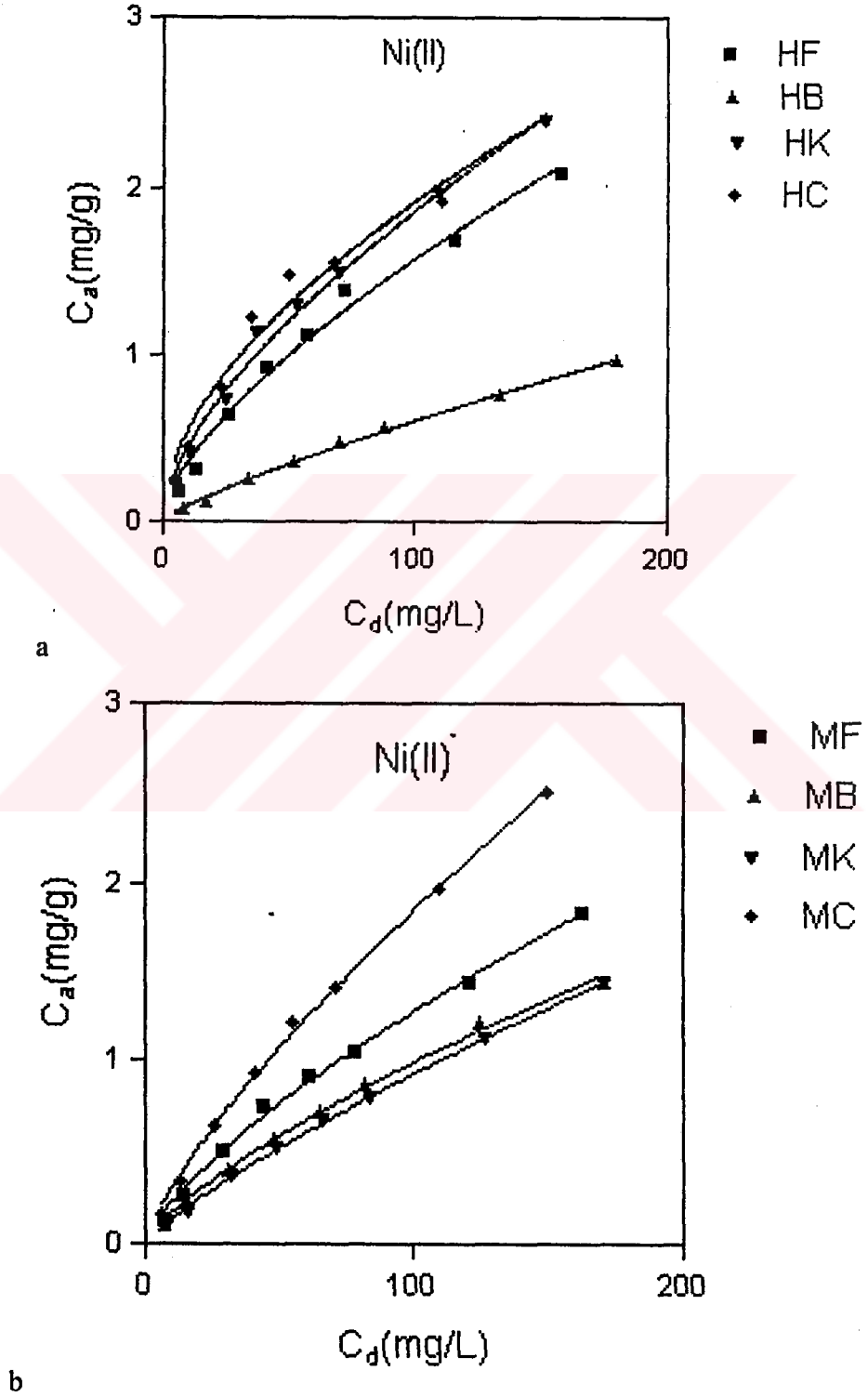
Şekil 5. 17. Badem (a. ham b. modifiye) kabukları üzerinde farklı metal iyonlarının farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon izotermeleri (■ 25°C, ▲ 45°C, ▼ 60°C)



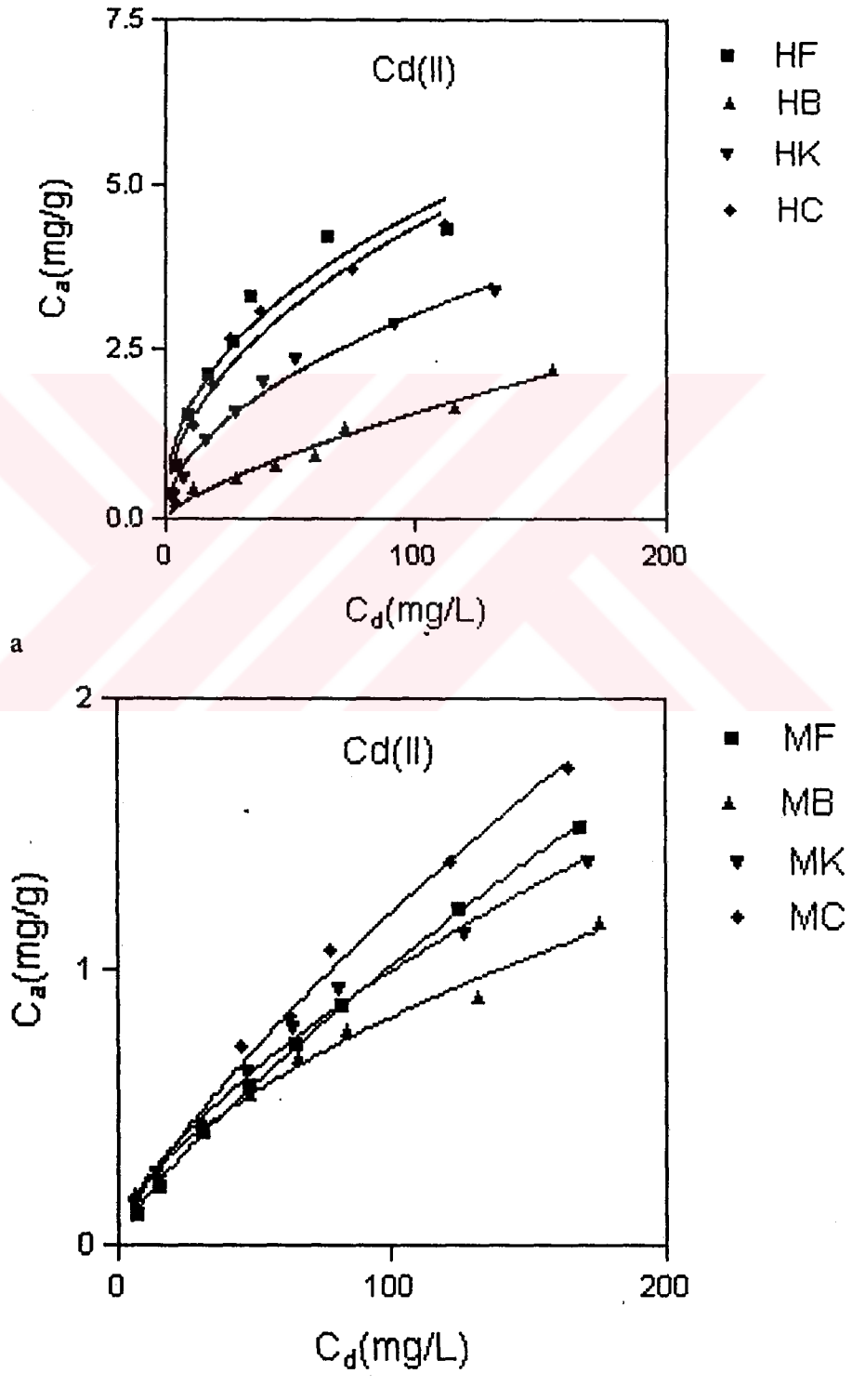
Şekil 5. 18. Kavak (a. ham b. modifiye) talaşları üzerinde farklı metal iyonlarının farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon izotermi (■ 25°C, ▲ 45°C, ▼ 60°C)



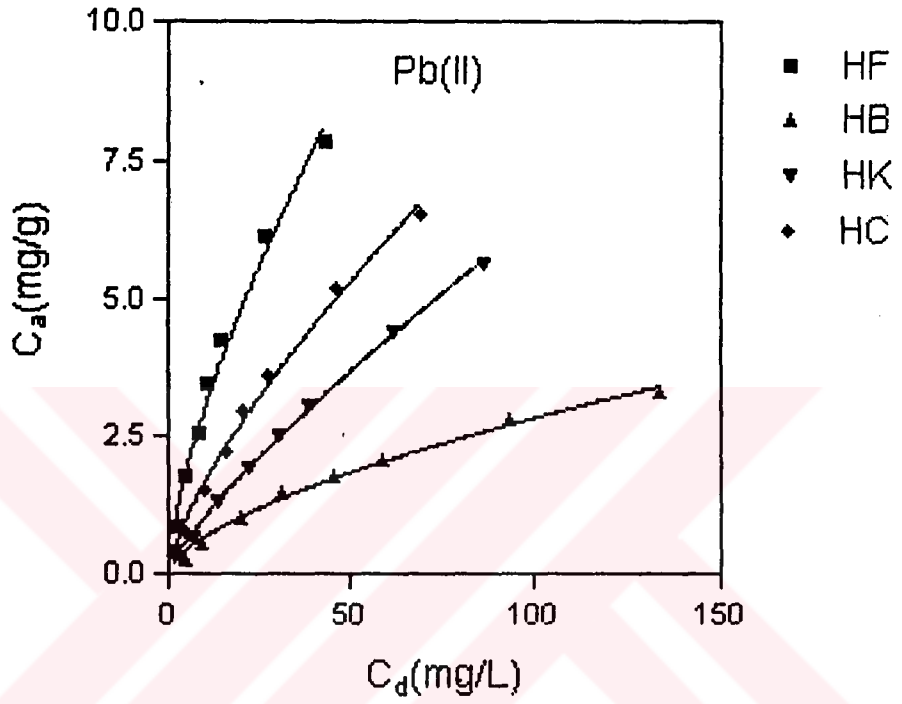
Şekil 5. 19. Ceviz (a. ham b. modifiye) talasları üzerinde farklı metal iyonlarının farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon izotermi (■ 25°C, ▲ 45°C, ▼ 60°C)



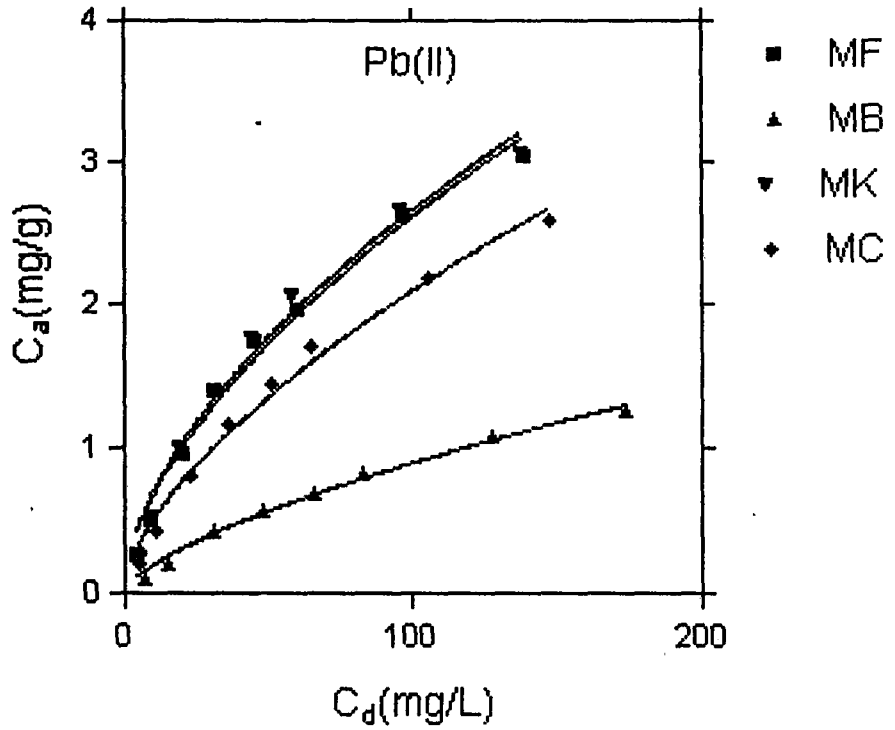
Şekil 5. 20. Ni(II)'nin farklı a. ham, b. modifiye adsorptivler üzerindeki adsorpsiyon izotermi (25°C)



Şekil 5. 21. Cd(II)'nin farklı a. ham ve b. modifiye adsorplarıtlar üzerindeki adsorpsiyon izotermeleri (25°C)

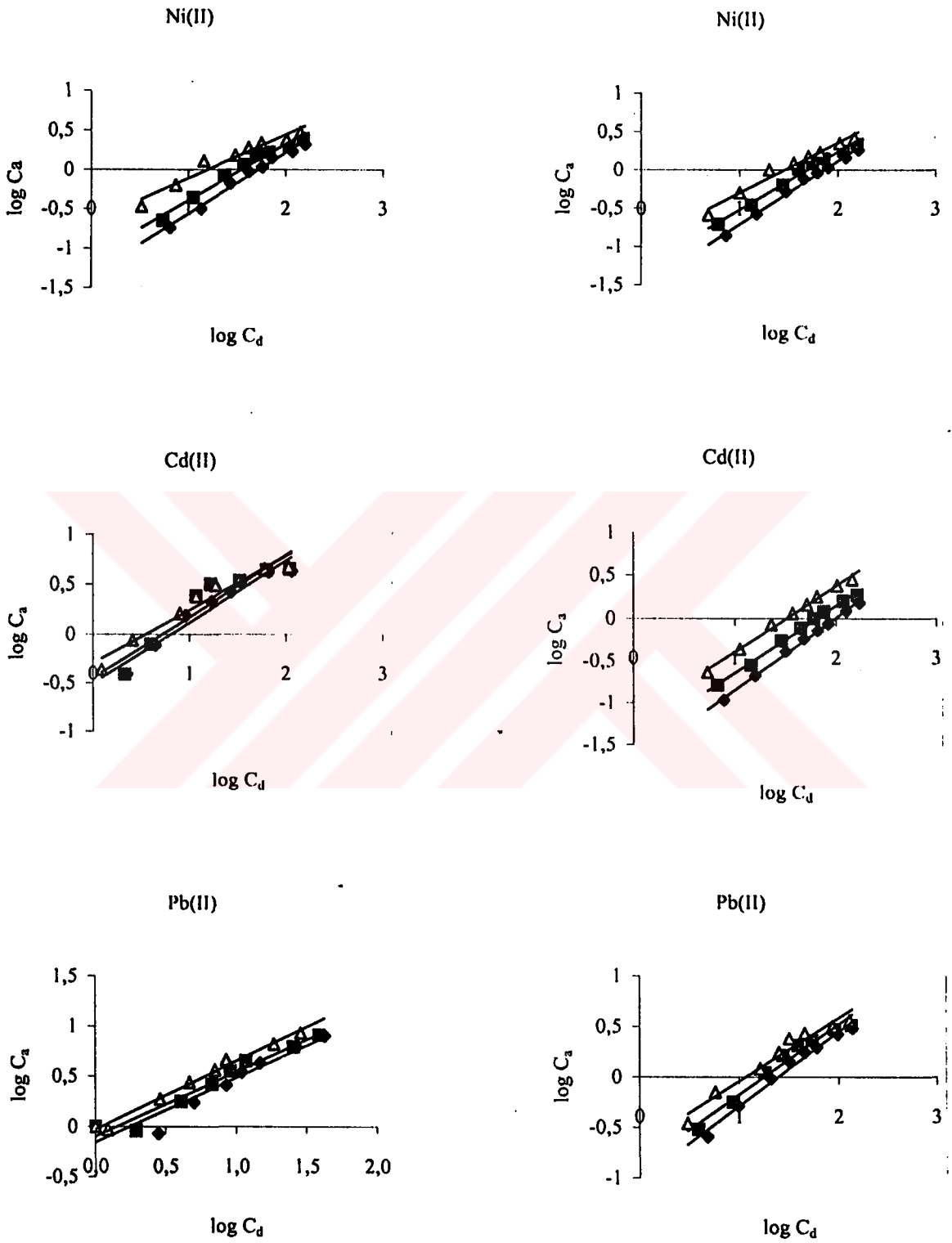


a



b

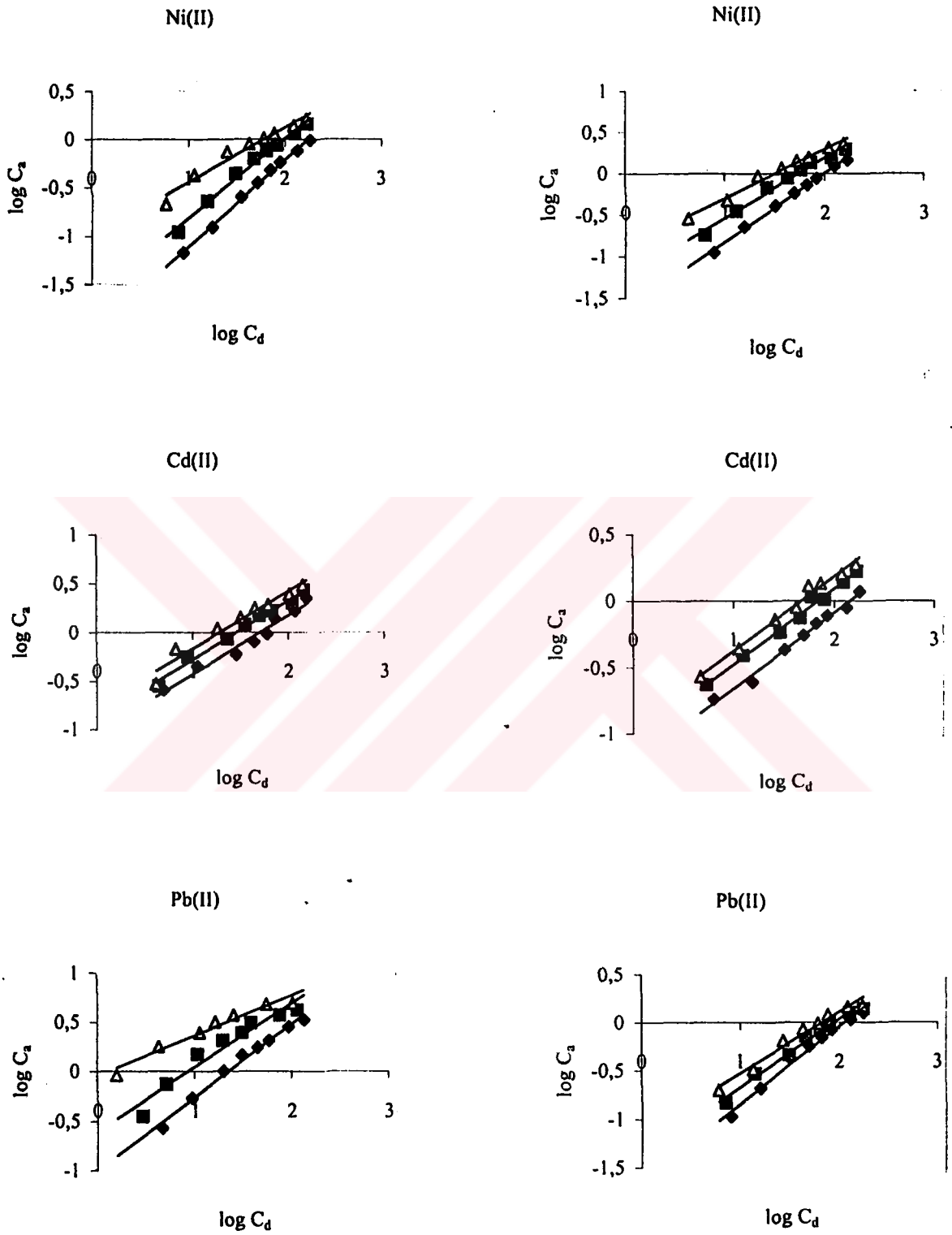
Şekil 5. 22. Pb(II)'nin farklı a. ham b. modifiye adsorplayıcılar üzerindeki adsorpsiyon izotermi (25°C)



a) HF

b) MF

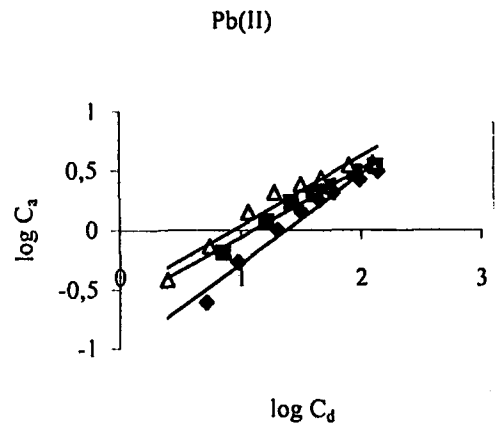
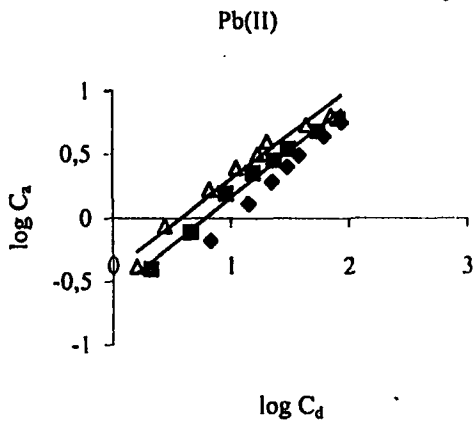
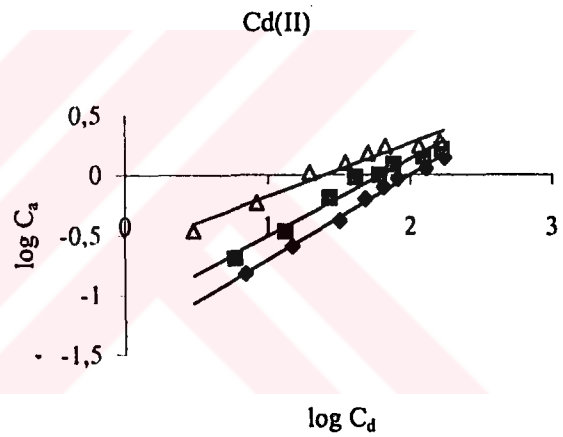
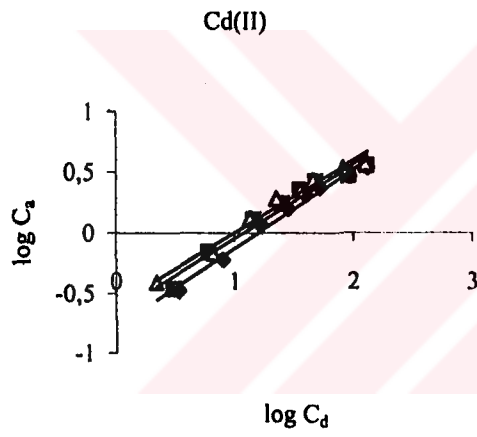
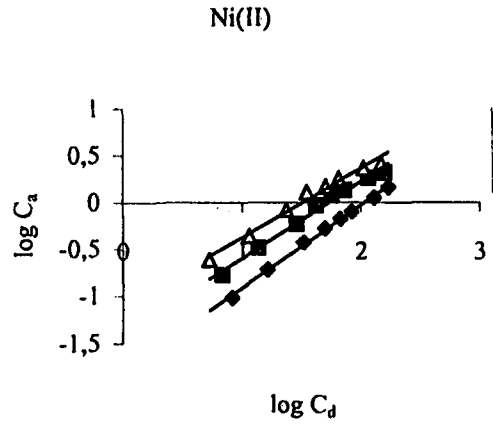
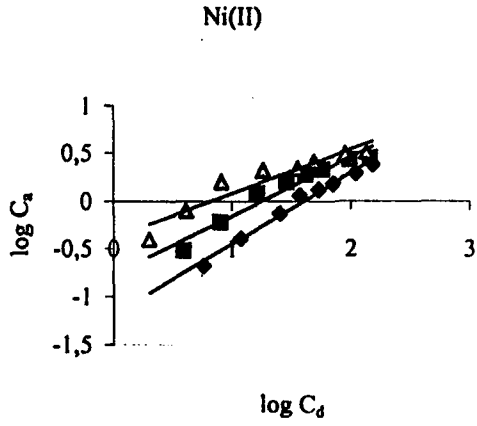
Şekil 5. 23. Fındık kabukları üzerinde farklı metal iyonlarının adsorpsiyon izotermelerinin Freundlich tipi çizgisel halleri (\diamond 25°C, \blacksquare 45°C, \triangle 60°C)



a) HB

b) MB

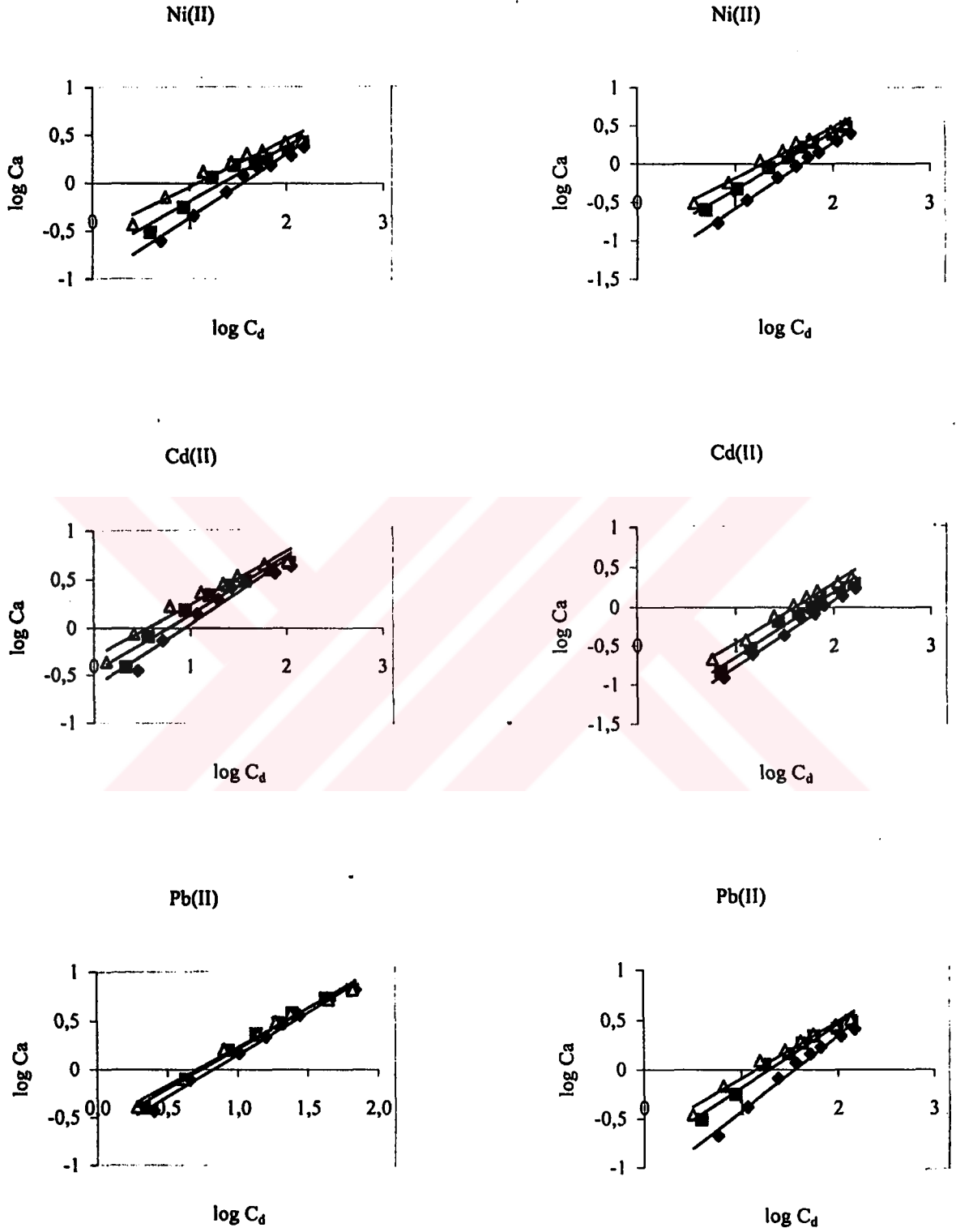
Şekil 5. 24. Badem kabukları üzerinde farklı metal iyonlarının adsorpsiyon izotermelerinin Freundlich tipi çizgisel halleri (◆ 25°C, ■ 45°C, ▲ 60°C)



a) HK

b) MK

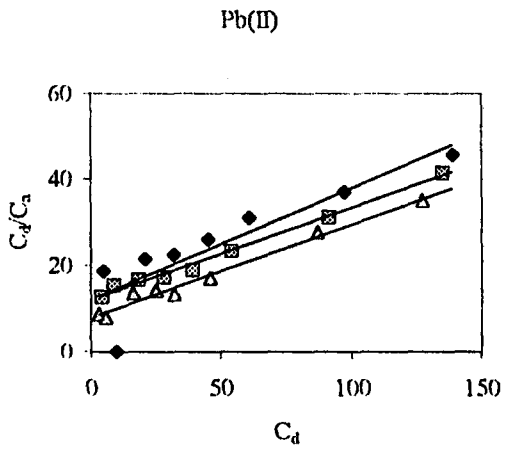
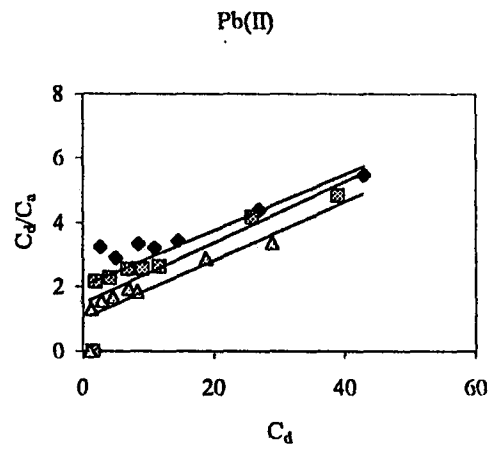
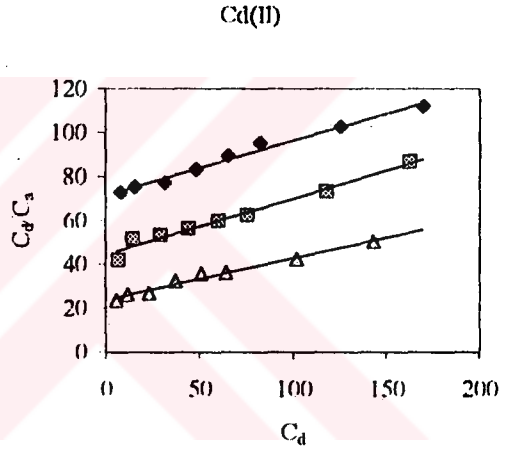
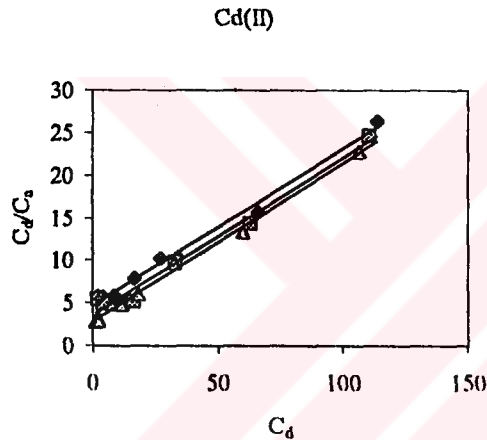
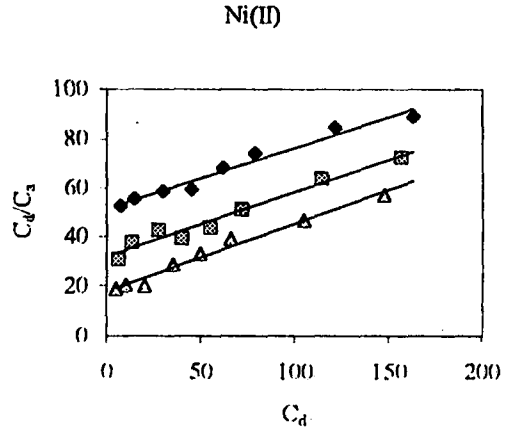
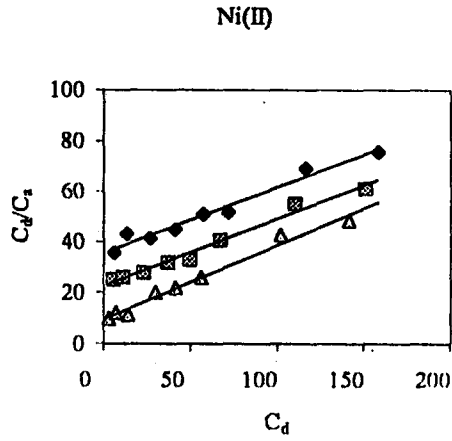
Şekil 5. 25. Kavak talaşları üzerinde farklı metal iyonlarının adsorpsiyon izotermelerinin Freundlich tipi çizgisel halleri (◆ 25°C, ■ 45°C, ▲ 60°C)



a) HC

b) MC

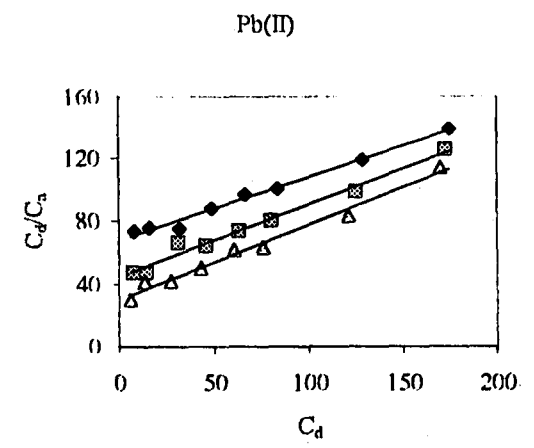
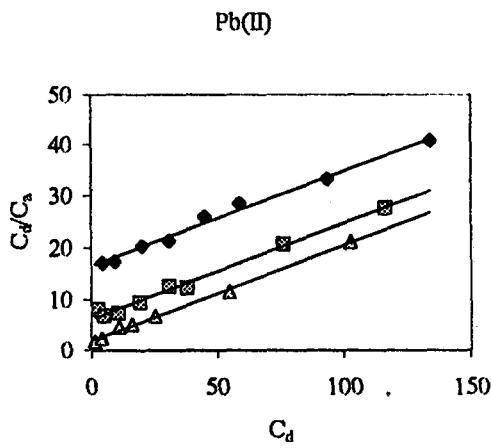
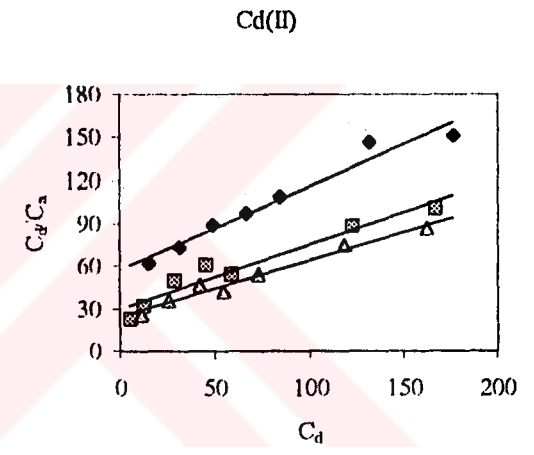
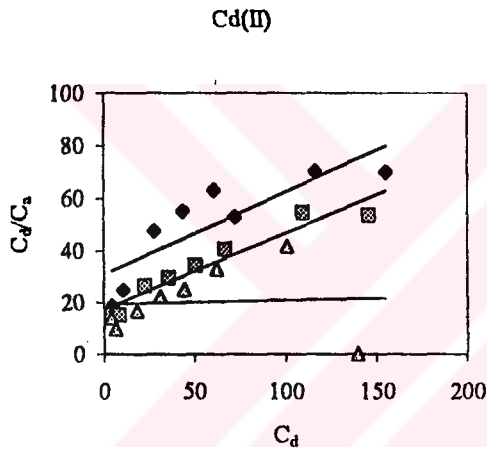
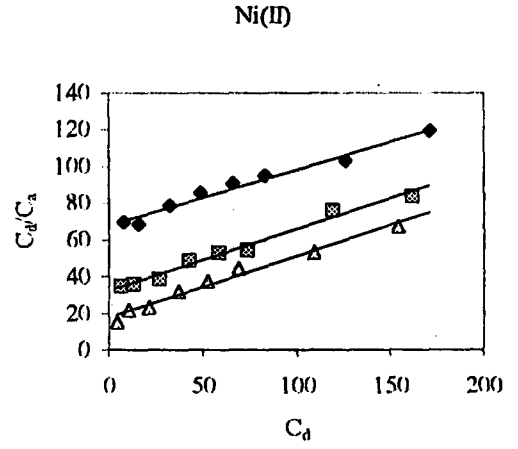
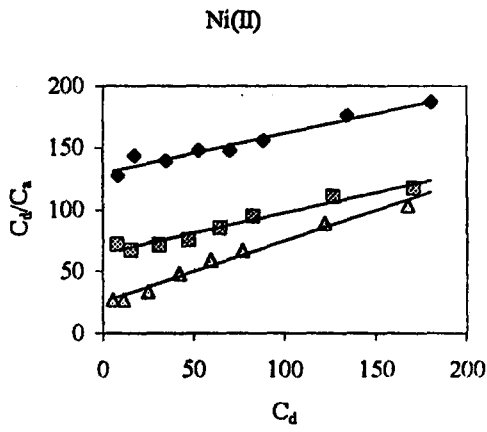
Şekil 5. 26. Ceviz talaşları üzerinde farklı metal iyonlarının adsorpsiyon izotermelerinin Freundlich tipi çizgisel halleri (◆ 25°C, ■ 45°C, ▲ 60°C)



a) HF

b) MF

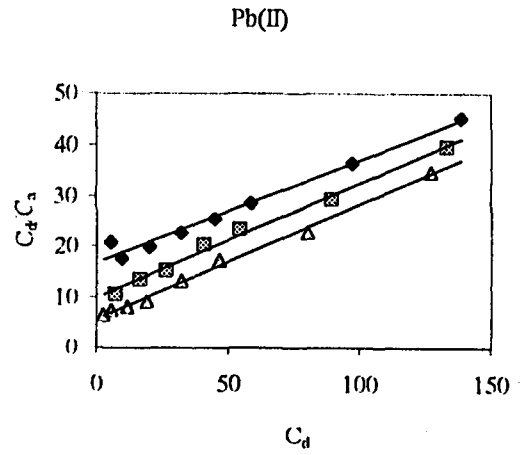
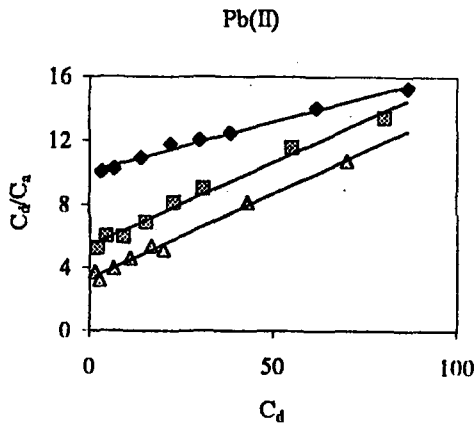
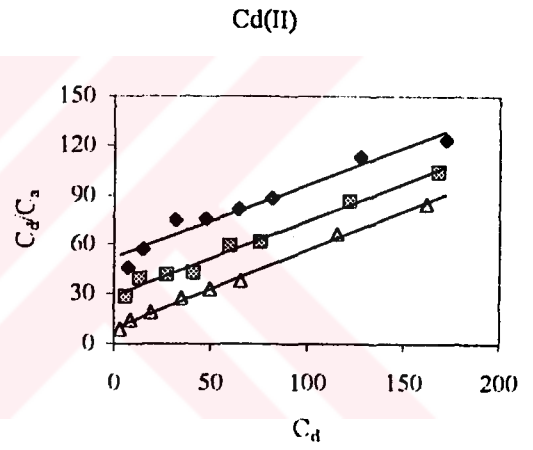
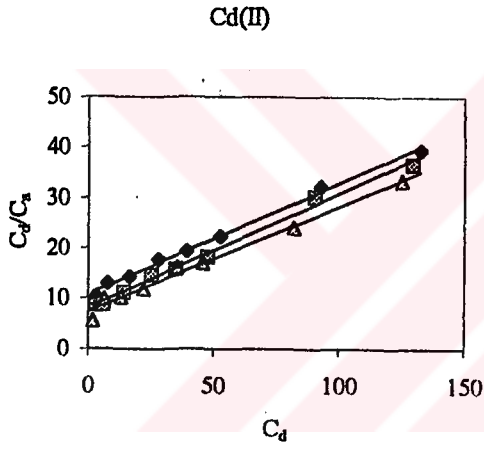
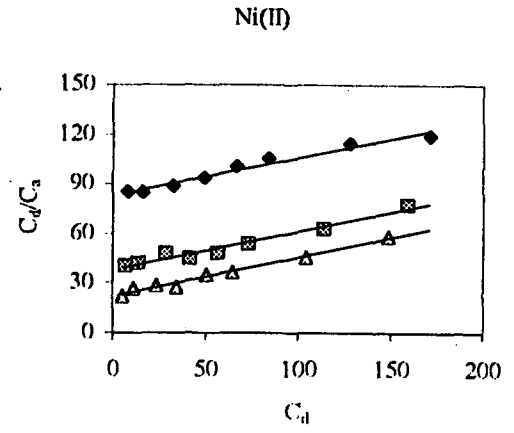
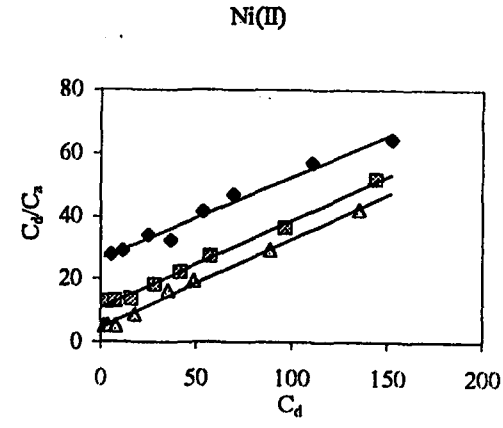
Şekil 5. 27. Fındık kabukları üzerinde farklı metal iyonlarının adsorpsiyon izotermelerinin Langmuir tipi çizgisel halleri (◆ 25°C, ■ 45°C, △ 60°C)



a) HB

b) MB

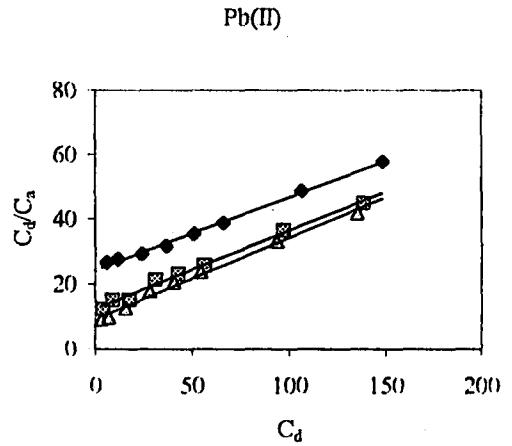
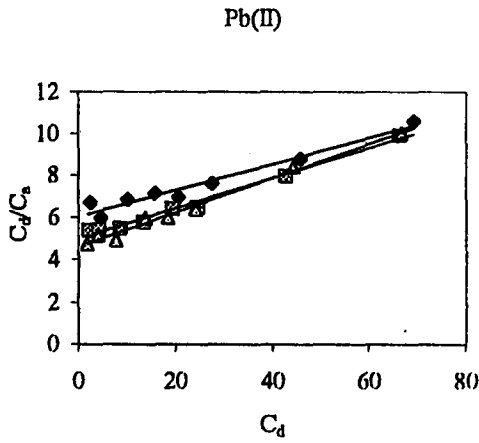
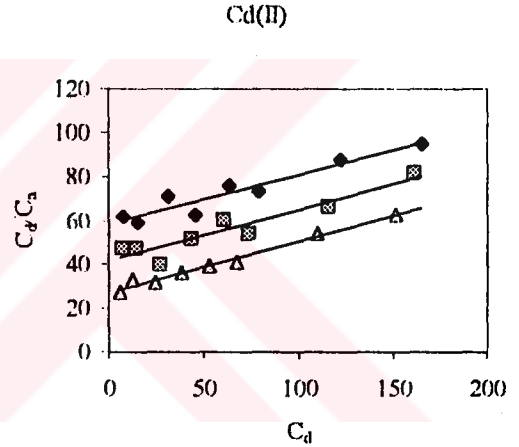
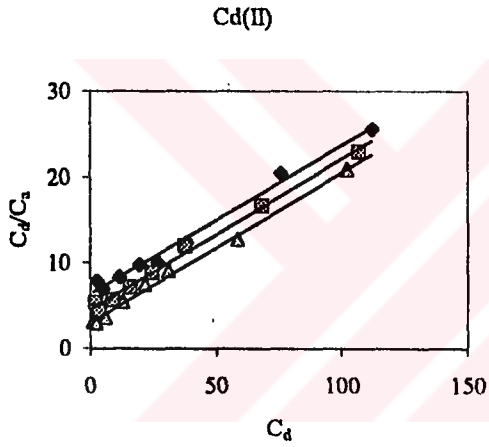
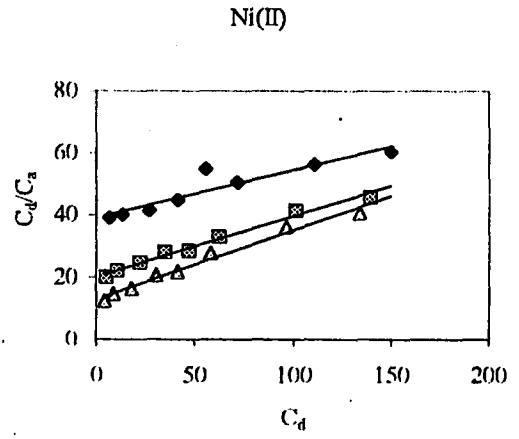
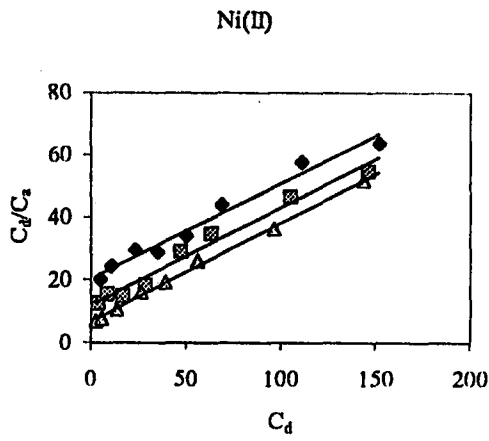
Şekil 5. 28. Badem kabukları üzerinde farklı metal iyonların adsorpsiyon izotermelerinin Langmuir tipi çizgisel halleri (◆ 25°C, ■ 45°C, △ 60°C)



a) HK

b) MK

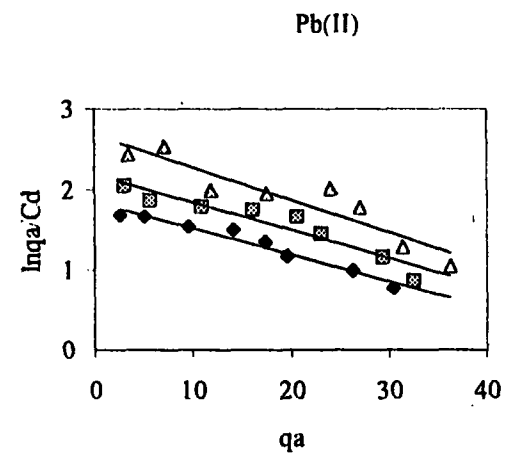
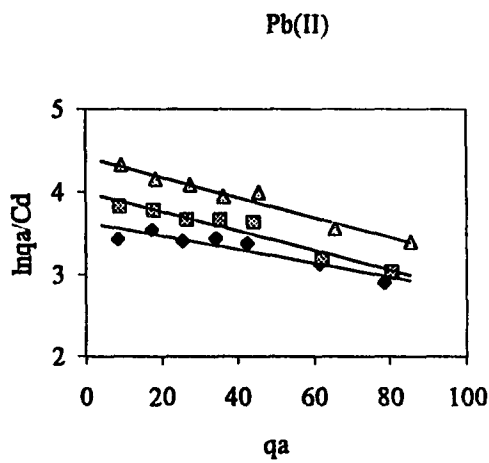
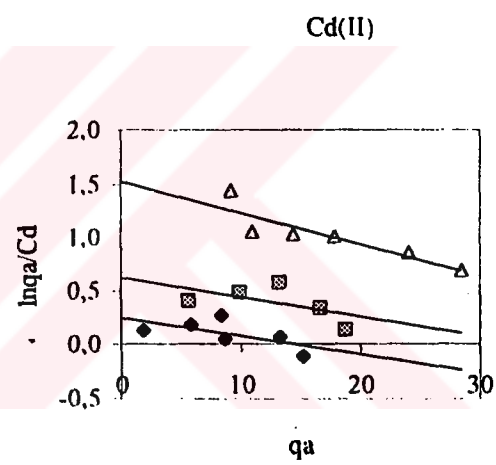
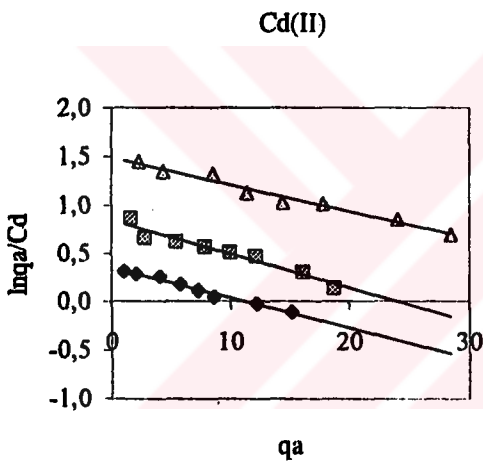
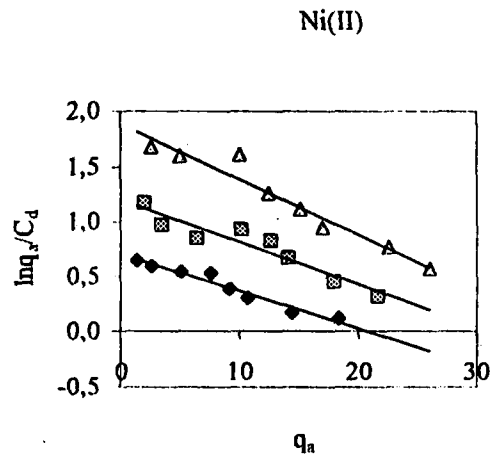
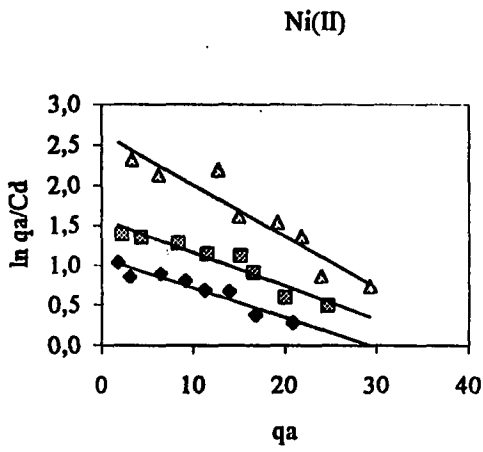
Şekil 5. 29. Kavak talaşları üzerinde farklı metal iyonların adsorpsiyon izotermelerinin Langmuir tipi çizgisel halleri (◆ 25°C, ■ 45°C, △ 60°C)



a) HC

b) MC

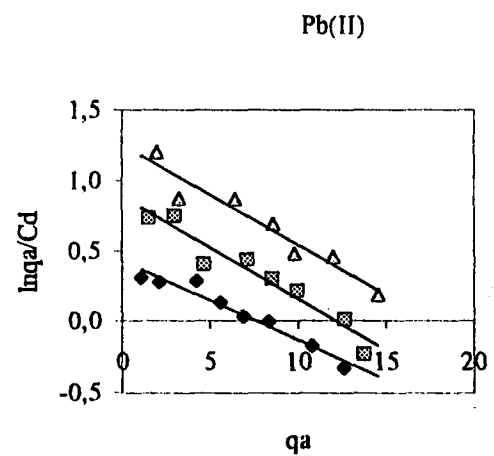
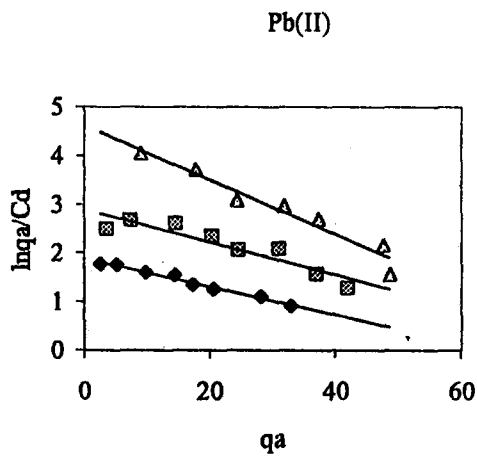
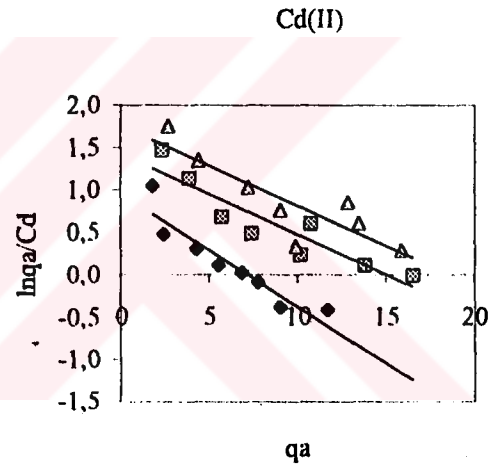
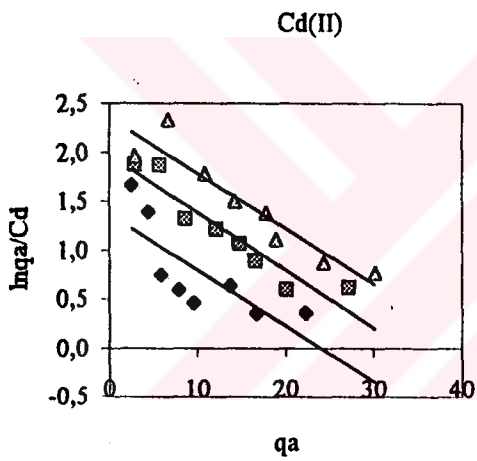
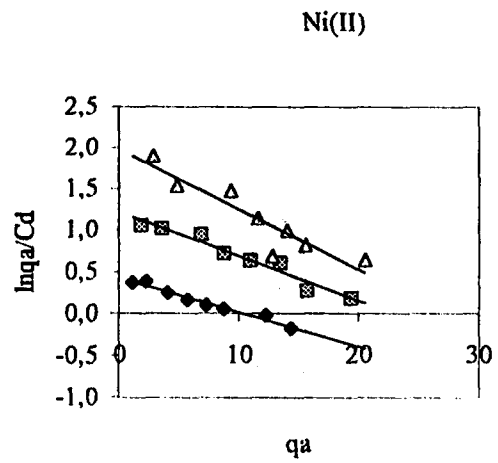
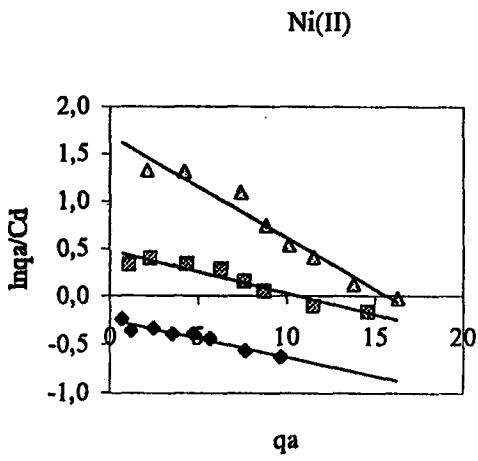
Şekil 5. 30. Ceviz talaşları üzerinde farklı metal iyonların adsorpsiyon izotermelerinin Langmuir tipi çizgisel halleri (◆ 25°C, ■ 45°C, Δ 60°C)



a) HF

b) MF

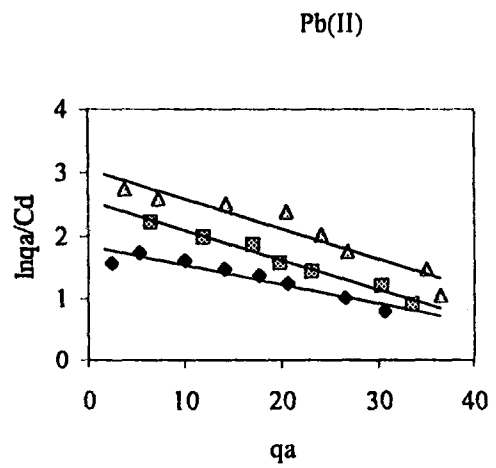
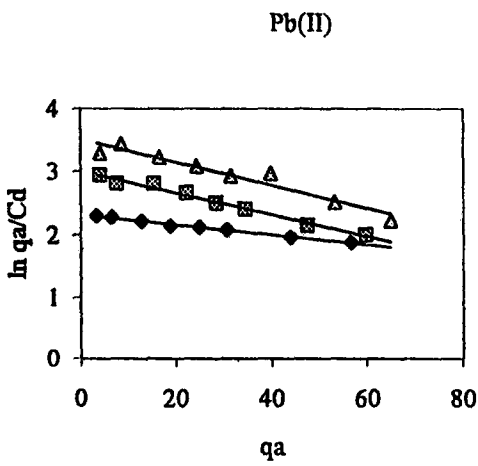
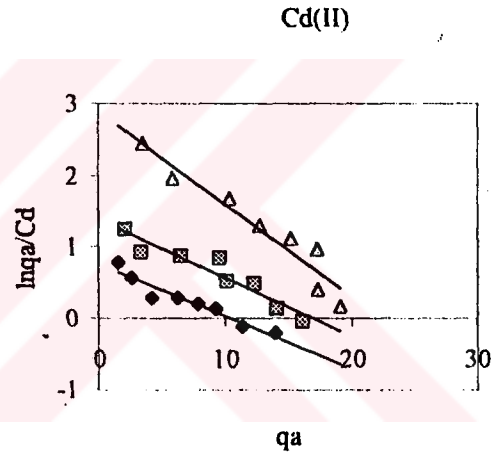
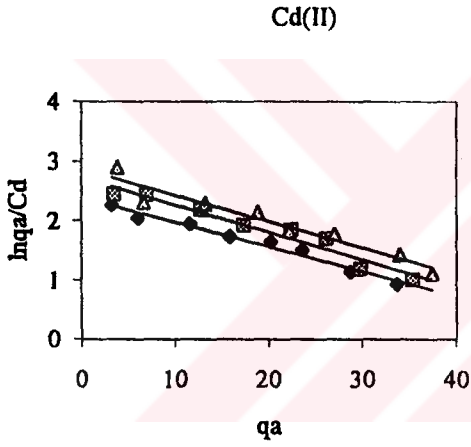
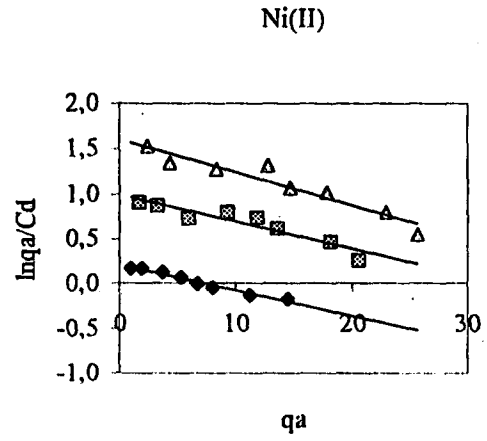
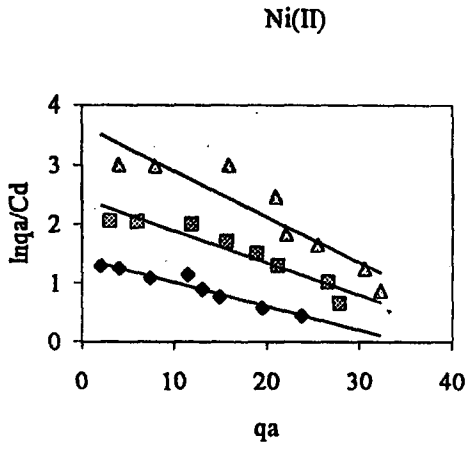
Şekil 5. 31. Fındık kabukları üzerinde farklı metal iyonların adsorpsiyon denge sabiti çizimleri (◆ 25°C, ■ 45°C, Δ 60°C)



a) HB

b) MB

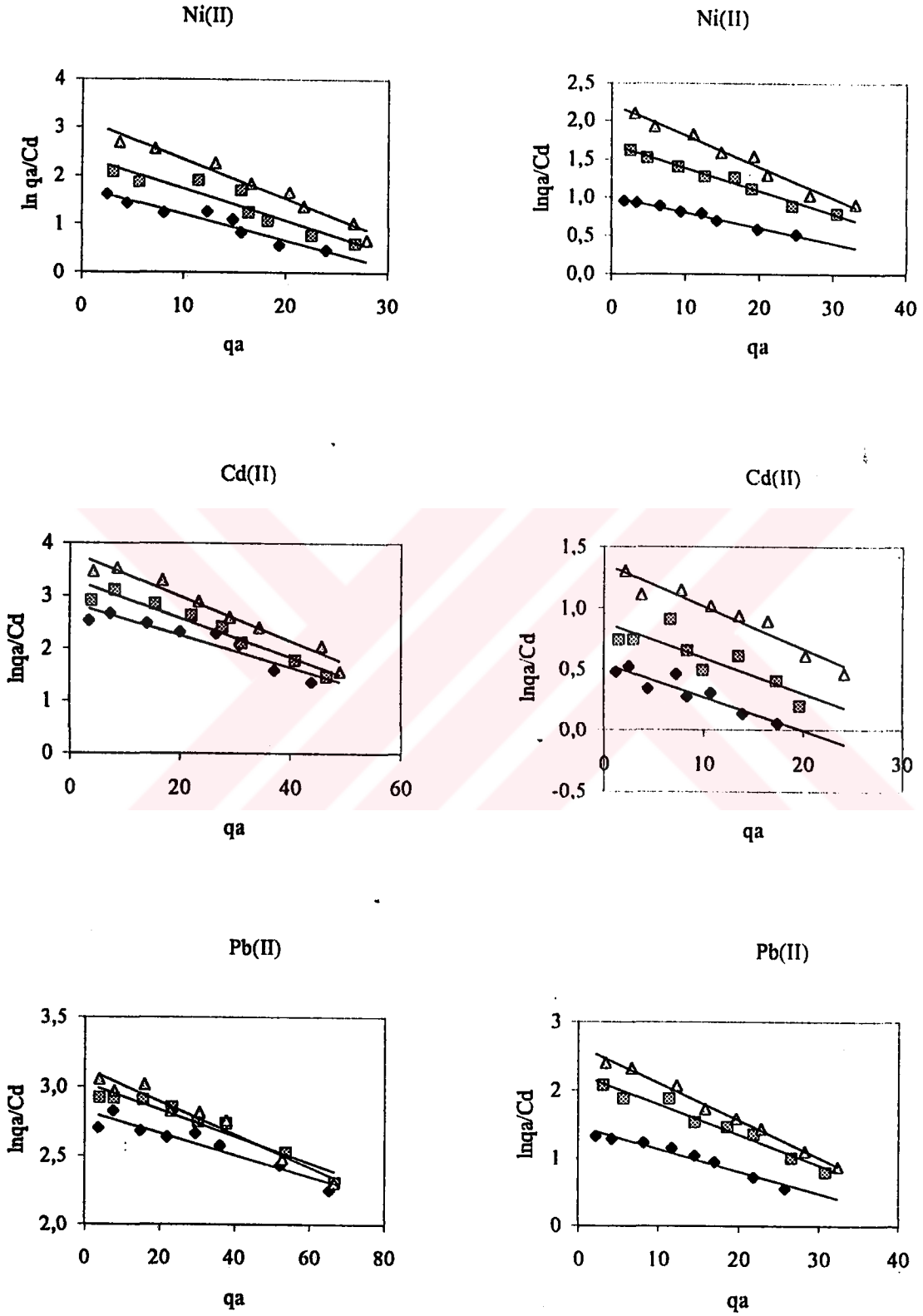
Şekil 5. 32. Badem kabukları üzerinde farklı metal iyonlarının adsorpsiyon denge sabiti çizimleri (◆ 25°C, ■ 45°C, Δ 60°C)



a) HK

b) MK

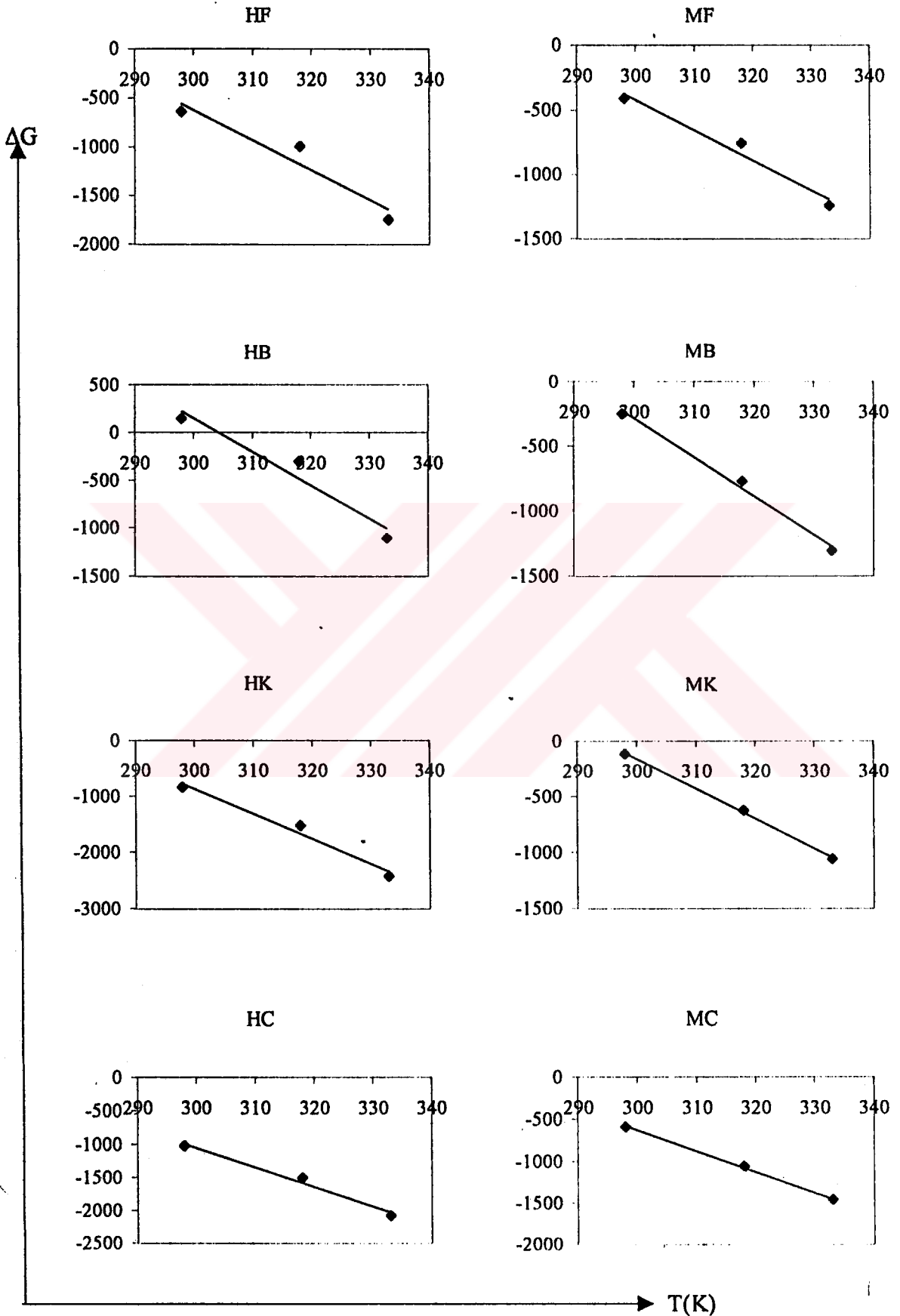
Şekil 5. 33. Kavak talaşları üzerinde farklı metal iyonlarının adsorpsiyon denge sabiti çizimleri (◆ 25°C, ■ 45°C, △ 60°C)



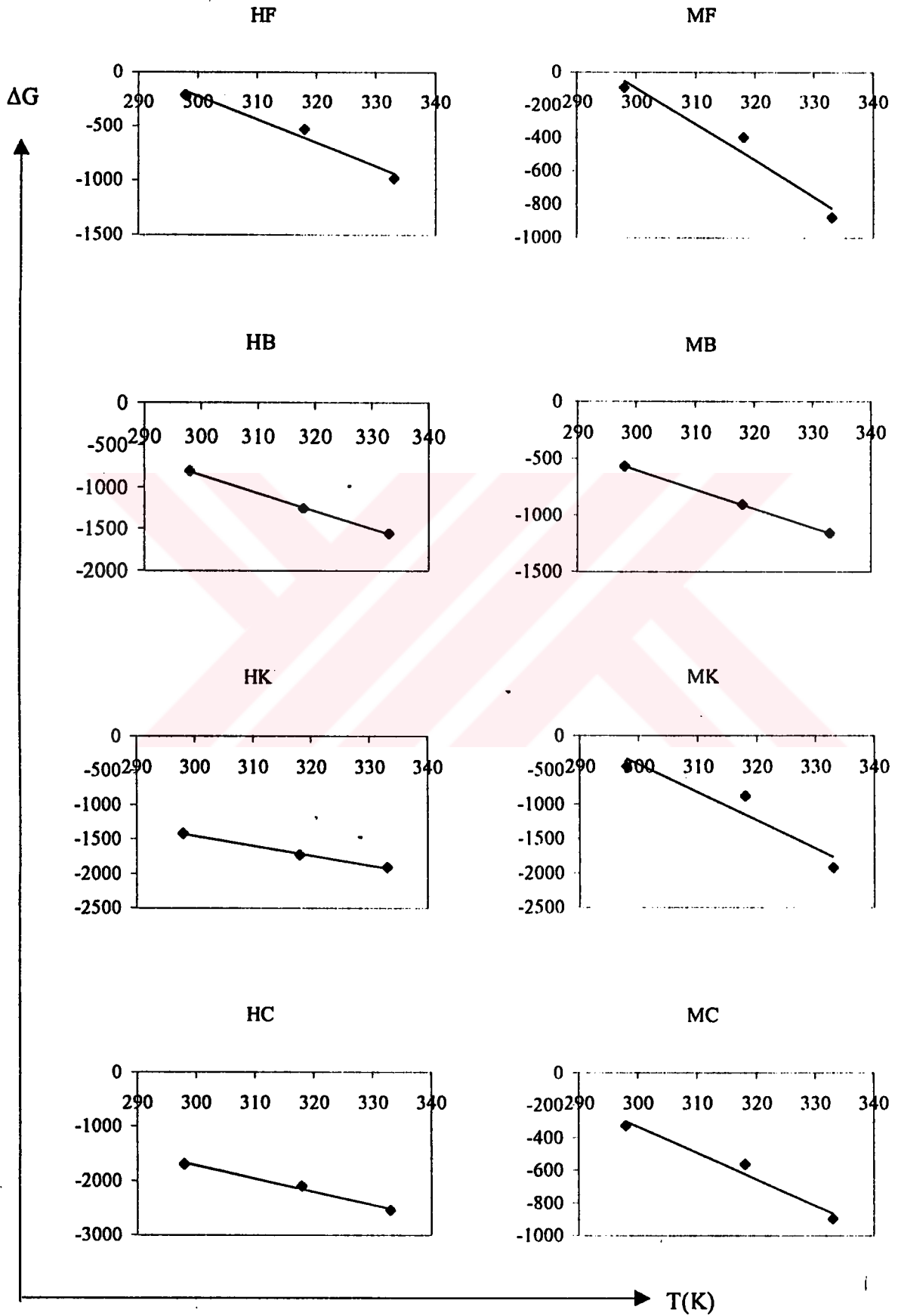
a) HC

b) MC

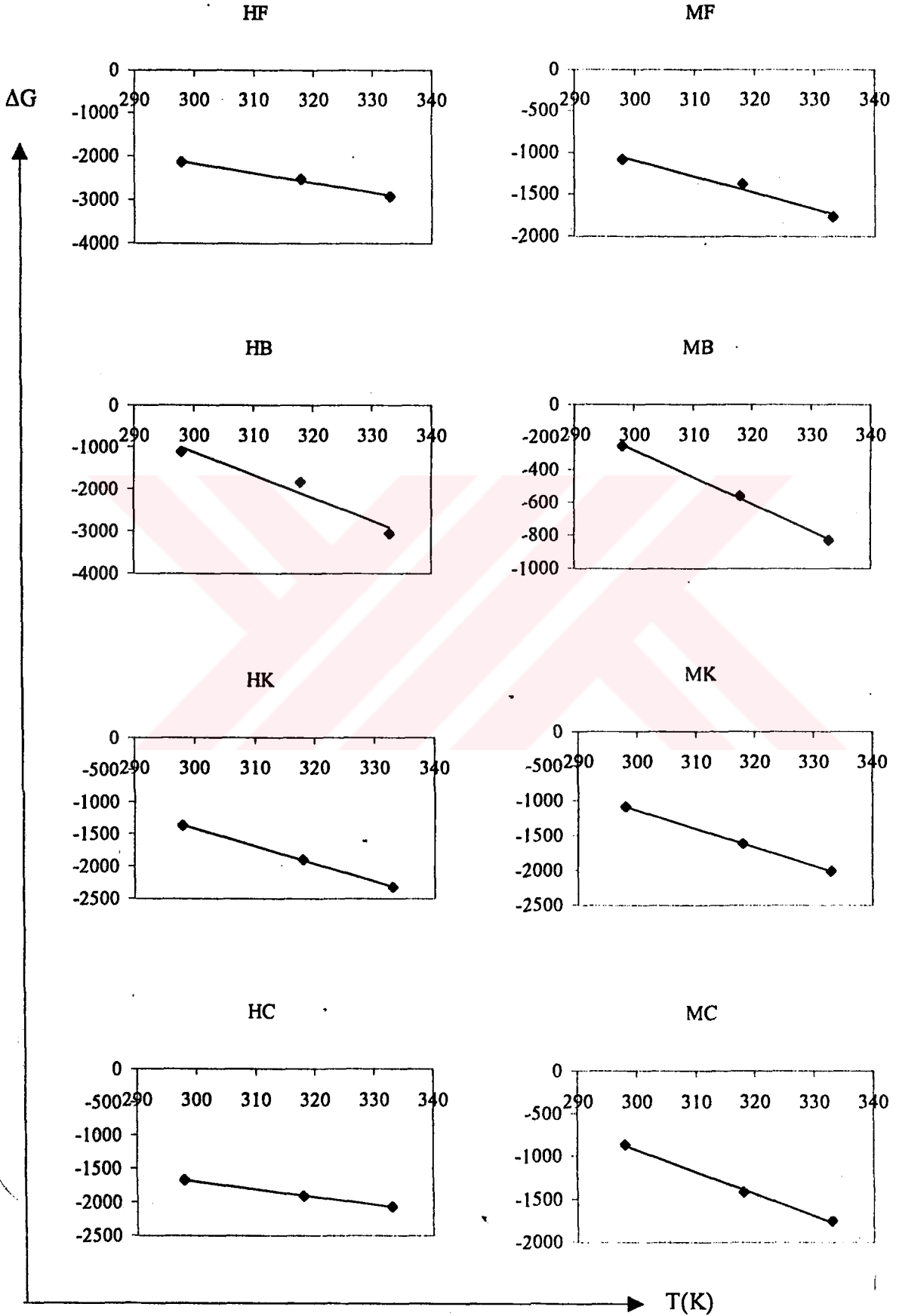
Şekil 5. 34. Ceviz talaşları üzerinde farklı metal iyonların adsorpsiyon denge sabiti çizimleri (◆ 25°C, ■ 45°C, Δ 60°C)



Şekil 5. 35. Ni(II)'nin farklı adsorplayıcılar üzerinde adsorpsiyonunun ΔG -T çizimi



Şekil 5. 36. Cd(II)'nin farklı adsorplarıçılar üzerinde adsorpsiyonunun ΔG - T çizimi



Şekil 5. 37. Pb(II)'nin farklı adsorptörler üzerinde adsorpsiyonunun ΔG -T çizimi

6. SONUÇ VE TARTIŞMA

6. 1. Kinetik Çalışmaların Değerlendirilmesi

Öngördüğümüz bütün sistemler için adsorpsiyonun zamana bağlılığı çalışıldı. Şekil 5.1, 2 ve 3'te metal iyonlarının ham ve modifiye adsorplayıcılar üzerindeki kinetik eğrilerinde görüldüğü gibi denge derişimi zamanla azalmakta ve başlangıçta hızlı bir düşüş göstermektedir. Diğer bir deyişle adsorpsiyon başlangıçta çok hızlıdır. Bunun sebebi başlangıçta adsorpsiyon yapabilecek yüzey alanın fazla olmasına bağlanabilir. Zamanla bu yerler dolmaya başlar ve adsorpsiyon hızı azalır. Bu aşamada adsorpsiyon hızı, adsorplanacak materyalin, adsorplayıcının dışsal bölgelerinden içsel bölgelerine geçiş hızı ile kontrol edilir.

Adsorplayıcıların çoğu 240 dakika sonra adsorplayacakları miktarın hemen hemen yarısını ilk 5-10 dakikada adsorplamaktadırlar. 60 dakikadan sonra adsorpsiyon miktarında (denge derişiminde) önemli bir değişimin olmadığı gözlenmiş ve bu süre adsorpsiyon deneyleri için denge süresi olarak belirlenmiştir. Benzer sonuçlar literatürde (3) ve (51) görülmüştür. Çalışılan sistemler içinde en hızlı ve en fazla adsorplanan-adsorplayıcı ikilisi sıralaması aşağıdaki şekilde bulundu.

Ham adsorplayıcılar arasında;

$Pb(II)-HF > Pb(II)-HC > Cd(II)-HF > \dots > Cd(II)-HB > Ni(II)-HK > Ni(II)-HB$

Modifiye adsorplayıcılar arasında;

$Pb(II)-MF > Pb(II)-MK > Pb(II)-MC > \dots > Ni(II)-MB > Ni(II)-MK > Cd(II)-MB$

Bütün ham adsorplayıcılar için en iyi adsorplanan metal iyonu sırası $Pb(II) > Cd(II) > Ni(II)$ şeklinde iken modifiye adsorplayıcılar için bu sıra $Pb(II) > Ni(II) > Cd(II)$ olarak değişmektedir. Üç metal iyonunu da en fazla adsorplayan adsorplayıcı fındık kabukları ve ceviz talaşları, en az adsorplayan ise badem kabuklarıdır.

Metal iyonlarının uzaklaştırılması ile ilgili değişik sorpsiyon kinetik modelleri vardır (4, 50, 96). Psödo birinci mertebe kinetik işlemi tersinir reaksiyonlar ile sıvı ve katı faz arasında kurulan dengelerde kullanılır. Psödo-birinci mertebe hız denklemi Lagergren tarafından geliştirilmiş ve yaygınca kullanılmıştır. Ancak son zamanlarda Ho ve McKay sorpsiyon sisteminin psödo-ikinci mertebe hız denklemi ile açıklanabileceğini belirtmişlerdir (4). Literatürde (96, 102) psödo-birinci mertebe hız denkleminin uygulandığı birçok çalışma belirtilmiştir. Bu uygulamalarda, başlangıçtaki adsorpsiyon kinetiği psödo-birinci mertebe hız denklemi ile iyi bir uyum göstermekle beraber adsorpsiyonun yaklaşık % 40'ı gerçekleşikten sonra bu uyum azalmaktadır. Bir çok araştırmacı bunu tam olarak açıklayamamışlardır. Bazıları, bir başlangıç difüzyon işlemini

takip eden yüzey bileşiği oluşumu ile, bazıları da psödo-birinci merteye reaksiyonlarının bir çoklu serisi olmasına bağlamışlardır (101). Benzer sonuç bu çalışmada da görüldü ve bu nedenle psödo-birinci merteye modeli ilk 60 dakikadaki kinetik verilere uygulandı. Psödo-birinci ve psödo-ikinci merteye hız verileri Çizelge 5. 2-3'te, bu verilere ait çizimler de Şekil 5. 4-9'da verilmiştir. Bu şekillerdeki doğruların eğimlerinden Denklem 5. 1 ($\log(q_d - q_t) = \log q_d - k_{pb} t / 2,303$) ve Denklem 5. 2 ($t / q_t = 1/k_{pi} + t / q_d$) kullanılarak bu modellere ait adsorpsiyon hız sabitleri (k_{pb} ve k_{pi}) hesaplandı (Çizelge 5. 4). Belirlenen hız sabitleri farklı birimlerde olduğundan kıyaslanamaz ancak iki modelin R^2 değerlerine bakıldığında adsorpsiyon kinetiğinin daha çok psödo-ikinci merteye modeline uyduğu ve psödo-ikinci merteye modelinde $R^2 > 0,99$ olduğu görüldü.

Kinetik veriler kullanılarak Çizelge 5. 6'daki Ni(II), Cd(II) ve Pb(II)'nin farklı adsorplayıcılar üzerinde adsorpsiyon kinetiği gözenek difüzyon katsayısı hesaplama verileri elde edildi ve bu veriler kullanılarak Şekil 5. 10-12'deki doğrular elde edildi. Bu doğruların eğimlerinden Denklem 5. 3 ($C_t/C_o = k_{gd} t^{1/2}$) kullanılarak gözenek difüzyon hız sabiti (k_{gd}) hesaplandı (Çizelge 5. 8).

Yine kinetik veriler kullanılarak Çizelge 5. 7'deki Ni(II), Cd(II) ve Pb(II)'nin farklı adsorplayıcılar üzerinde adsorpsiyon kinetiği parçacık içi kütle difüzyon katsayısı hesaplama verileri kullanılarak Şekil 5. 13-15'deki eğriler çizildi. Bu eğrilerin genellikle aynı biçimde olduğu ve başlangıçta eğrisel, daha sonra lineer ve sonra da plato olmak üzere üç kısımdan oluştuğu görüldü. Birinci kısım adsorplayıcının yüzeyindeki adsorpsiyona uygun yerlerin ani bir şekilde kullanıldığını, lineer kısım parçacık içi kütle difüzyonuna tekabül ettiğini gösterir. Bu kısımda çizilen doğrunun eğimi hız kontrolünün parçacık içi kütle difüzyonu ile ilgili olduğu bölgedeki hız sabitini verir (101). Yani bu kısım adsorplanan iyonların adsorplayıcının yüzey tabakasından makro-gözeneklere difüzyonuna (gözenek difüzyonu veya parçacık içi kütle difüzyonu) tekabül eden ilave bir adsorpsiyonu gösterir (3). Plato kısım ise denge durumunu göstermektedir.

Şekil 5. 13-15'deki Ni(II), Cd(II) ve Pb(II)'nin farklı adsorplayıcılar üzerinde adsorpsiyon kinetik parçacık içi kütle difüzyon katsayısı hesaplama çizimleri kullanılarak elde edilen. eğrilerin lineer kısmından çizilen doğruların eğiminden Denklem 5. 3 kullanılarak parçacık içi kütle difüzyon hız sabiti (k_{pik}) hesaplandı (Çizelge 5. 9). Hem gözenek difüzyonu (Şekil 5. 10-12) hem de parçacık içi kütle difüzyonu (Şekil 5. 13-15) ile ilgili şekiller incelendiğinde buradaki doğruların orijinden geçmediği görülmektedir. Bu da adsorpsiyonun hız belirleme adımında sadece gözenek difüzyonu ya da sadece parçacık içi kütle difüzyonunun olmadığını gösterir.

6. 2. Adsorpsiyon Çalışmaların Değerlendirilmesi

Her bir metal iyonunun, farklı sıcaklıklarda farklı ham ve modifiye adsorplayıcılar üzerinde adsorpsiyon verileri (Çizelge 5. 10-13) kullanılarak adsorpsiyon izotermi çizildi (Şekil 5. 16-19). Adsorpsiyon izotermelerinde sıcaklığın metal iyonlarının adsorpsiyonunu artırdığı görüldü . Bu da adsorpsiyonun endotermik karakterde olduğunu göstermektedir.

Doğal adsorplayıcıların yapısındaki proteinler, karbonhidratlar ve fenolik bileşiklerin metal iyonlarını adsorplamada rol aldıklarına inanılmaktadır. Bu bileşikler, metal iyonunu bağlayabilen karboksil, hidroksil, sülfat, fosfat ve amino gruplarını içerirler. Sulu çözeltiden bu materyallerin varlığında metal iyonlarının azalması, bu gruplar ile metal iyonlarının kompleks oluşturmalarından kaynaklandığı ya da metal iyonlarının uzaklaştırılmasında temel mekanizmanın iyon değiştirmeye dayandığı öne sürülmektedir. Son birkaç yıldır metal iyonları için sentetik reçineler kullanılmaktadır. Bu adsorplayıcıların da aynı mekanizma ile kullanımı mümkün olabilir (5, 54). Humus, lignin, proteinler, selüloz, yün ve alümina gibi bir çok doğal ürünlerin iyon değiştirme yetenekleri olduğu bilinmektedir. Talaş içindeki polimerik materyalin büyük bir kısmı lignin, tanin ya da fenolik bileşikler oluşturmaktadır. Bu fenolik bileşiklerin yapısına dayalı olarak, iyon değiştirmenin mümkün olduğu bir mekanizma önerilmektedir. Şöyle ki: İki yüklü ağır metal iyonu (M^{+2}) komşu iki hidroksil grubuna saldırır ve iki oksil grubu metal iyonuna iki elektron vererek dört koordinasyon sayılı bir bileşik oluşturur ve çözelti içine iki hidrojen salınır (5, 54).

Ham adsorplayıcılar üzerine yapılan modifikasyon işleminin adsorpsiyonu artırmadığı gözlemlendi. Bunun sebebi muhtemelen modifikasyon işlemi esnasında adsorplayıcılardaki gözeneklerin kapanmasına ya da adsorpsiyonda etkili olan yüzeylerin modifiye için kullanılan maddeler ile etkileşerek adsorpsiyon kapasitelerini kısmen kaybetmelerine bağlanabilir. Ancak modifikasyon işleminin yararı şu olmuştur: Ham fındık kabukları, badem kabukları, kavak ve ceviz ağacı talaşları metal iyonu çözeltileri ile karıştırıldığında çözeltiden metal iyonlarını daha fazla adsorplamalarına rağmen kendileri çözeltiyi renklendirerek (kahverengimsi bir çözelti oluşmakta) çözeltiyi kirletirken modifiye edilmiş adsorplayıcılarda bu renklenme görülmedi. Bunun nedeni bu ham adsorplayıcılarda suda çözünen ve renklenmeye sebep olan bileşiklerin bulunmasına bağlanabilir. Dolayısıyla, bu husus göz önüne alınarak, amaca göre ham veya modifiye adsorplayıcılar kullanılabilir. Bununla beraber ileriki çalışmalarda farklı modifikasyon işlemleri deneyerek adsorpsiyon kapasitesi üzerine daha detaylı araştırmalar denenebilir.

Ayrıca her bir metal iyonunun farklı adsorplayıcılar üzerindeki adsorpsiyon izotermi (25°C'de) Şekil 5. 24-26'da verilmiştir. Bu şekillerde görüldüğü gibi Ni(II) HC ve MC üzerinde, Cd(II) HF ve MC üzerinde, Pb(II) ise HF ve MF üzerinde en iyi adsorplanmaktadır. Her bir adsorplayıcı üzerinde Ni(II), Cd(II) ve Pb(II)'nin adsorpsiyon izotermi (Şekil 5. 16-19) incelendiğinde bütün adsorplayıcılar üzerinde Pb(II)'nin daha fazla adsorplandığı görülmektedir.

Her bir metal iyonunun, farklı sıcaklıklarda farklı ham ve modifiye adsorplayıcılar üzerinde adsorpsiyon verileri (Çizelge 5. 10-13) Freundlich (Denklem 5. 6) ve Langmuir (Denklem 5. 8) denklemlerinde değerlendirildi (3, 4, 5). Bu izoterm modellerinin çizgisel hal verileri hesaplandı ve şekilleri çizilerek (Çizelge 5. 14-21, Şekil 5. 23-30) adsorpsiyon sabitleri elde edildi (Çizelge 5.22-24). İki model için bulunan R² değerleri incelendiğinde farklı ham ve modifiye adsorplayıcılar üzerinde Ni(II)'nin adsorpsiyon izotermi Freundlich modeline, Pb(II)'nin ise çoğunlukla Langmuir modeline uyduğu görüldü. Langmuir izoterm modeli genellikle belirli sayıda benzer yerler içeren yüzeyler üzerinde tek tabaka adsorpsiyonu için geçerlidir (3). Freundlich modeli yaygın olarak izotermal adsorpsiyon için geçerlidir (3). Langmuir tipi adsorpsiyon yüzeyin homojenliğini, Freundlich tipi adsorpsiyon ise yüzeyin heterojenliğini gösterir.

Sıcaklığın artması ile Freundlich sabitleri olan k (adsorplayıcının adsorpsiyon kapasitesi ile ilgili) ve n (adsorplananın adsorpsiyon eğilimi ile ilgili) ile Langmuir sabiti b'nin de arttığı görüldü. Aynı sonuç literatürde (98) görülmüştür. Bunun sebebi sıcaklıkla difüzyonun artışı ya da yüzey aktifliğinin artması ile açıklanabilir. n sabiti bütün adsorplanan-adsorplayıcı ikililerinde 1'den büyük çıkmıştır. 1/n değerinin 1'den küçük olması adsorpsiyon olayının tercih edildiğini gösterir(40).

En yüksek k, n ve b değerleri 60°C'de elde edilmiş ve herbir metal iyonunun aynı adsorplayıcı üzerinde adsorpsiyonunda sıcaklık arttıkça bu değerlerin de arttığı görüldü, V_m değeri fazla değişmemiştir.

Adsorpsiyon sabitleri her bir metal iyonu için kıyaslandığında aşağıdaki sıralama elde edilir.

Ni(II) için:

k; HK (60°C) > HC (60°C) > MC (60°C) > ... > MB (25°C) > MK (25°C) > HB (25°C)

n; HK (60°C) > HC (60°C) > HF (60°C) > ... > MC (25°C) > MK (25°C) > HB (25°C)

V_m; MC (25°C) > MC (45°C) > MC (60°C) > ... > MB (45°C) > MB (60°C) > HB (60°C)

b; HK (60°C) > HC (60°C) > HF (60°C) > ... > MC (25°C) > MK (25°C) > HB (25°C)

Cd(II) için:

k; HF (60°C) > HC (60°C) > MB (60°C) > ... > MC (45°C) > MC (25°C) > MF (25°C)

n; MK (60°C) > HF (60°C) > HC (60°C) > ... > MC (45°C) > MF (25°C) > MC (25°C)

V_m; HC (25°C) > HC (60°C) > HC (45°C) > ... > MK (25°C) > MK (60°C) > MB (25°C)

b; HF (60°C) > HC (60°C) > HF (45°C) > ... > MC (45°C) > MC (25°C) > MF (25°C)

Pb(II) için:

k; HB (60°C) > HF (60°C) > HF (45°C) > ... > MB (45°C) > HC (45°C) > MB (25°C)

n; HB (60°C) > MK (45°C) > MK (60°C) > ... > HC (60°C) > MB (25°C) > HF (25°C)

V_m; HF (25°C) > HK (25°C) > HC (25°C) > ... > MB (25°C) > MB (45°C) > MB (60°C)

b; HB (60°C) > HF (60°C) > HF (45°C) > ... > MB (45°C) > MC (25°C) > MF (45°C)

Pb(II) ve Cd(II) için V_m(mg/g) değerlerinin bazı doğal adsorplayıcılarla (1) karşılaştırılması aşağıda verilmiştir:

	<u>Pb(II)</u>	<u>Cd(II)</u>
Kara meşe kabuğu	153,3	25,9
Pinus pinaster kabuğu	3,3	8
Atık çay	1,63	-
Pirinç kabukları	11,4	21,4
Jut	7,9	-
HF	16,24	5,42
HC	15,9	5,76

6. 3. Termodinamik Hesaplamaların Değerlendirilmesi

Çizelge 5. 25-28'deki Ni(II), Cd(II) ve Pb(II)'nin farklı adsorplayıcılar üzerinde adsorpsiyon denge sabiti hesaplama verileri kullanılarak Şekil 5. 31-34'deki doğrular elde edildi. Bu doğruların kayma değerinden K_o denge sabitleri hesaplandı. K_o değerleri Denklem 5. 9'da ($\Delta G = -RT \ln K$) değerlendirilerek ve her bir metal iyonunun farklı sıcaklıklarda, her bir adsorplayıcı üzerinde adsorpsiyonuna ait serbest enerji değerleri bulundu (Çizelge 5. 29). Bu değerlerin negatif ve sıcaklık arttıkça küçüldüğü görüldü. Bu da adsorpsiyon olayının kendiliğinden olduğunu gösterir. En büyük negatif ΔG değeri maksimum adsorpsiyona tekabül eder (99). Buna göre Ni(II), HK üzerinde, Cd(II), HC üzerinde ve Pb(II) ise HB üzerinde maksimum adsorplanmaktadır. T sıcaklık değerine karşı

ΔG değerleri grafiğe geçirildi (Şekil 5. 35-37) ve bu grafiklerdeki doğruların eğim ve kayma değerlerinden Denklem 5. 10 ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$) kullanılarak ΔH (entalpi) değişimi ve ΔS (entropi) değişimi değerleri hesaplandı (Çizelge 5.29). ΔH ve ΔS değerlerinin bütün metal iyonları için pozitif olduğu görüldü. ΔH 'ın pozitif olması adsorpsiyon olayının endotermik olduğunu gösterir. ΔS 'in pozitif olması ise adsorpsiyon esnasında düzensizliğin arttığını gösterir. Oysa teorik olarak fiziksel adsorpsiyon olayında negatif ΔH ve ΔS değerleri beklenmektedir. Adsorpsiyon işleminin sadece fiziksel adsorpsiyon olsaydı sistemin entalpi değişimi ekzotermik olurdu. Ancak gerçekte enerji;

- 1) Metal iyonlarının ve adsorbe edilen türlerin adsorplayıcının yüzeyindeki (oksijenlenmiş komplekslerin) dehidrasyonunda;
- 2) Adsorbe edilenlerin desorpsiyonunda;
- 3) Gözeneklerin ölçülerinin değişmesinde;
- 4) İçsel kütle difüzyon hızının artmasında kullanıldığı varsayıldığından ΔH değeri pozitif çıkmaktadır (55). ΔS 'in pozitif olması ise hem adsorplayıcının aktif merkezindeki hem de adsorplanan sara ve düzenli bir yapı teşkil eden çözücü moleküllerinin (negatif ΔS), iyon adsorpsiyonu sonucu ana çözücüye salınmasına (pozitif ΔS) bağlanabilir. Benzer sonuçlar literatürde (3, 41, 42, 50) görülmüştür.

6. 4. Metal İyonlarının Adsorpsiyon Rekabetinin Değerlendirilmesi

Farklı adsorplayıcılar üzerinde Ni(II), Cd(II) ve Pb(II)'nin ikili karışımlar halindeki adsorpsiyon deneylerinde elde edilen % A (% adsorpsiyon) değerleri Çizelge 5. 30'da verilmiştir. Bütün adsorplayıcılar için % A sırası Pb(II) > Cd(II) > Ni(II) şeklindedir. Adsorplayıcılar arasında % A değerleri kıyaslandığına en yüksek HF'nin, en düşük ise HB'nin olduğu görülmektedir.

Cd(II)'nin hem Pb(II) hem de Ni(II) ile olan ikili karışımlarında % A değerlerinde çok önemli bir değişme olmadığı gözlemlendi. Ni(II), Pb(II) ile olan ikili karışımında fındık kabuğu üzerinde % 35,99, ceviz talaşı üzerinde ise % 27,55 adsorplanırken, Cd(II) ile olan ikili karışımında bu değerlerin % 26,14, % 25,98'e düştüğü görüldü. Buna bağlı olarak bu adsorplayıcılar üzerinde Ni(II)'nin adsorplandığı yerlerde Cd(II)'nin de adsorplandığı ve Cd(II)'nin bu yerlerde daha çok baskın olduğu, badem ve kavak için ise durumun tam tersi olduğu söylenebilir. Ni(II), Cd(II) ile olan ikili karışımında badem kabuğu üzerinde % 11,10, kavak talaşı üzerinde % 19,14 adsorplanırken, Pb(II) ile olan ikili karışımında bu değerlerin % 5 ve % 13,17'e düştüğü gözlemlendi. Bu da Ni(II) ile Pb(II)'nin bu

adsorplayıcılar üzerinde rekabet adsorpsiyonu gösterdiğini ve Pb(II)'nin bu adsorplayıcılar üzerinde daha çok adsorplandığını gösterir.

Metal iyonlarının üçlü karışım halindeyken % A değerleri Çizelge 5. 33'te verilmiştir. Üçlü metal iyonlarının % A değerleri sıralamasının yine ikili karışımlarda olduğu gibi, Pb(II) > Cd(II) > Ni(II) şeklinde olduğu görülmektedir.

Pb(II)'nin Cd(II)'ye göre daha çok adsorplandığı sonucu bira atıkları üzerinde yapılan adsorpsiyon çalışmasında (4) ve modifiye thiol pamuk elyaf üzerinde 11 çeşit ağır metal iyonunun adsorpsiyon çalışmasında da (101) gözlenmiştir. Yine literatürde (54) çam kabukları üzerinde metal iyonu adsorpsiyonu çalışılmış ve seçici olarak $Cu^{+2} > Cd^{+2} > Ni^{+2}$ sırası elde edilmiştir.

Metal iyonlarının bu adsorplayıcılar üzerinde adsorpsiyonunun iyon değiştirme mekanizması olduğu düşünülürse, iyon değiştirme reaksiyonlarında bazı iyonlar diğerlerine göre kuvvetle tutulurlar. Genellikle yükü büyük olan iyonlar ve aynı yükte olanlar arasında ise iyon yarıçapı büyük olanlar daha kuvvetle tutulurlar (101). Metal iyonlarının yarıçapları sırası da Pb(II) > Cd(II) > Ni(II) şeklindedir. Bir başka çalışmada Pb(II), Hg(II) ve Cd(II) arasındaki adsorpsiyon rekabeti incelenmiş ve Pb(II) > Hg(II) > Cd(II) sıralaması elde edilmiş ve bunu aynı valens değerliğine sahip metal iyonları için adsorbentin atom numarası büyük olanı tercih etmesi ile açıklamışlardır (50). Pb(II), Cd(II) ve Ni(II)'nin atom numaraları sırası ile 82, 48 ve 28 şeklindedir.

Sonuç olarak, sulu çözeltilerden ağır metal iyonlarının adsorpsiyon yoluyla uzaklaştırılmasında, maliyeti çok düşük olan ağaç talaşı ve yemiş kabuklarından hazırlanan adsorplayıcıların kullanılabilceği söylenebilir; ancak daha aktif bir adsorplayıcı oluşturabilmek için başkaca modifiye edicilerle yapılacak araştırmalara gerek vardır.

EKLER**KAYNAKLAR**

1. GABALLAH, I. , KILBERTUS, G. , 1998. Recovery of heavy metal ions through decontamination of synthetic solutions and industrial effluents using modified barks. Journal of Geochemical Exploration, 62, 241-286.
2. MARCHETTI, V. , CLEMENT, A. , GERARDIN, P. , LOUBNOUX, B. , 2000. Synthesis and use of esterified sawdusts bearing carboxy group for removal of cadmium(II) from water. Wood Science and Technology, 34, 167-173.
3. JAIN, C. K. , 2001. Adsorption of zinc onto bed sediments of the River Ganga; Adsorption models and kinetics. Hydrological Sciences Journal-des Sciences Hydrologiques, 46(3), 419-434.
4. LOW, K. S. , LEE, C. S. , 2000. Sorption of cadmium and lead from aqueous solutions by spent grain, Process Biochemistry, 36, 59-64.
5. DORRIS, K. L. , ZHANG, Y. , SHUKLA, A. , SHUKLA, S. S. , 2000. The removal of heavy metal from aqueous solutions by sawdust adsorption- removal of copper, Journal of Hazardous Materials B80, 33-42.
6. AL-ASHEH, S. , BANAT, F. , MOHAI, F. , 1999. Sorption of copper and nickel by spent animal bones, Chemosphere, 39, 2087-2096.
7. PRASAD, M. N. V. , FREITAS, H. ,1999. Removal of toxic metals from solution by leaf, stem and root phytomass of *Quecus ilex L.* (holly oak), Environmental Pollution 110, 277-283.
8. BAILEY, S. E. , OLIN, T. J. , BRICKA, R. M. , ADRIAN, D. D. , 1999. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals, Water Research 33, 2469-2479.
9. EROMOSELE, C. I. , BAYERO, S. S. , 2000. Adsorption of chromium and zinc ions from aqueous solutions by cellulosic graft copolymers. Bioresource Technology, 71, 279-281.
10. DURAN, N. , FREER, J. , BAEZA, J. , MATURANA, H. , PALMA, G. ,1989. Removal and recovery of uranium by modified *Pinus radiata* D. Donbark, J. Chem. Tech. Biotechnol., 46, 41-48.
11. FRIEDMAN, M. , HARRISON, C. S. , WARD, W. H. , LUDGREN, H. P. , 1973. Sorption behaviours of mercuric and methylmercuric salts on wool. Journal Appl. Polym. Sci. 17(2), 377-390.
12. UDAYBHASKAR, P. , IYENGAR, L. , ABHAKARA, R. , A., V. S. , 1990. Hexavalent chromium interaction with chitosan. Journal Appl. Polymer Sci. 39, 739-747.

13. OKIEIMEN, F. E. , OGBEIFUN, G. N. , NWALA, G. N. , KUMSAH, C. A. , 1985. Binding of cadmium, copper, and lead ions by modified cellulosic materials. Environmental Contamination and Toxicology, 34, 866-870.
14. RANDALL, J. M. , HAUTALA, E. , McDONALD, G. , 1978. Binding of heavy metal ions by formaldehyde- polymerized peanut skins. Journal Applied Polymer Science, 22, 379-387.
15. FRIEDMAN, M. , 1973. Removal of mercury from liquids using keratin derivatives. Brevet U. S. 3725261, publication date 03. 04. 1973, deposition date 05. 11. 1971, 3pp.
16. OKIEIMEN, F. E. , MAYA, A. O. , ORIAKHI, C. O. , 1987. Sorption of cadmium, lead and zinc ions on sulphur- containing chemically modified cellulosic materials. Intern. J. Environ. Anal. Chem. , 32, 23-27.
17. KUMAR, P. ,DARA, S. S. ,1981. Binding heavy metal ions with polymerized onion skin, Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition 19, 397-402.
18. ASAI, S. , KONISHI, Y. , TOMISAKI, H. , NAKANISHI, M. , 1986. Separation of mercury from aqueous mercuric chloride solutions by onion skins. Sep. Science and Technogy 21(18), 809-821.
19. KHALID, N. , AHMAD, S. , 1999. Removal of mercury from aqueous solutions by adsorption to rice husks. Seperation Science and Technology, 34(16), 3139-3153.
20. KUMAR, P. , DARA, S. S. , 1980. Removal of toxic heavy metal ions from waste water using modified agricultural waste materials. Progres Water Technology, 13, 353-361.
21. MASRI, M.S. , REUTER, F. W. , FRIEDMEN, M. , 1974. Binding of metal cations by natural substances. Journal of Applied Polymer Science, 18(3)22, 675-681.
22. AJMAL, M. , RAO, R., AHMAD, R., AHMAD, J. ,2000. Adsorption studies on citrus reticulata (fruit peel of orange): Removal and recovery of Ni(II) from electroplating waste water. Journal of Hazardous Materials, 79 (1-2),117-131.
23. ROBERTS, E. J. , ROWLAND, S. P. , 1971. Ion -exchange and complexing properties of cotton fabric containing ethlenamine network polymer formed in situ. Tex. Res. J. , 41(10), 864-866.
24. YU, M. Q. , TIAN, W. , SUN, D. W. , SHEN, W. B. ,WANG, G. P. , XU, N. , 2001. Systematic studies on adsorption of 11 trace heavy metals on thiol cotton fiber. Analytica Chemica Acta., 48(2), 209-218.

25. TAN, W. T. , 1985. Copper(II) adsorption by waste tea leaves and coffee powder. Pertanika, 8(2), 223-230.
26. ORHAN, Y. , BÜYÜKGÜNGÖR, H. , 1993. The removal of heavy metals by using agricultural wastes. Water Sci. Technol. 28(2), 247-255.
27. RANDALL, J. M. , HAUTALA, E. , WISS, A. C. , 1974. Removal and recycling of heavy metal ions from mining and industrial waste streams with agricultural byproducts. Proc. 4 th. Miner. Waste Util. Symp., 329-334.
28. VINOD, V. P. , ANIRUDHAN, T. S., 2002. Effect of experimental variables on phenol adsorption on activated carbon prepared from coconut husk by single –step stem pyrolysis: Mass transfer process and equilibrium studies. Journal of Scientific – Industrial Research, 61(2): 128-138.
29. LARSEN, V. J. , SCHIERUP, H.H., 1981. The use of straw for removal of heavy metals from waste water. J. Environ Qual. , 10(2), 188-193.
30. RAO, N. N. , KUMAR, A., , KAUL, S. N. , 2000. Alkali-treated straw and insoluble straw xanthate as low cost adsorbents for heavy metal removal-preparation, characterization and application. Bioresource Technology, 71, 133-142.
31. REDDY, B. R. , MIRGHAFARI, N., GABALLAH, I. , 1997. Removal and recycling of copper from aqueous solutions using treated indian barks. Resources Conservation and Recycling. 21(4): 227-245.
32. YU, B. , ZHANG, Y. , SHUKLA, A. , SHUKLA, S. S. , DORRIS, K. L. , 2000. The removal of heavy metal from aqueous by sawdust adsorption – removal of copper. Journal of Hazardous Materials. 80(1-3), 33-42.
33. AJMAL, M. , KHAN, A. H. , AHMAD, S. , AHMAD, A. , 1998. Role of sawdust in the removal of copper (II) from industrial wastes. Water Research, 32(10), 3085-3091.
34. FRIEDMAN, M. , WAISS, A. C. , 1972. Mercury uptake by selected agricultural products and byproducts. Environ. Sci. Technol., 6(5), 457-458.
35. BENETT, P. G. , JEFFERS, T. H. , 1990. Removal of metal contaminations from a waste stream using BIO-FIX beads containing sphagnum moss. Proc. Western Regional Symposium on Mining and Mineral Processing Wastes, Berkeley, Calif., May 30-June 1, 279-278.
36. WILLAMS, C. , J. , ADERHOLD, D. , EDYVEAN, R. , G. , J. , 1998. Comparison between biosorbents for removal of metal ions from aqueous solution. Water Research, 32(1), 216-224.

37. KO, D. , C., K. , PORTER, J. , F. , MCKAY, G. , 2001. Film –pore diffusion model for the fixed-bed sorption of copper and cadmium ions onto bone char. Water Research, **35(16)**, 3876-3886.
38. FUSKOVA, A. , FRATRIC, I. , FUSKA, J. , 1985. Capture of lead(II), mercury (II), cadmium (II) and uranyl(II) ions from their aqueous solutions on biopolymers present in pine needles. Vodni Hospod. , **35(10)**, 275-278.
39. HENDERSON, R. W. , LIGHTSEY, G. R. , 1977. Competitive adsorption of metal ions from solutions by low cost organic materials. Bull. Environ. Contam. Toxicol, **18(3)**, 340-344.
40. ANIRUDHAN, T. S. , RAJI, C. , 1996. Preparation and metal adsorption properties of the polyacrylamide-grafted sawdust having carboxylate functional group. Indian Journal of Chemical Technology, **3**, 345-350.
41. ANIRUDHAN, T. S. , RAJI, C. , 1997. Chromium(VI) adsorption by sawdust carbon : Kinetics and equilibrium. Indian Journal of Chemical Technology, **4**, 228-236.
42. ANIRUDHAN, T. S. , RAJI, C. , 1997. Kinetics of Pb(II) adsorption by polyacrylamide-grafted sawdust. Indian Journal of Chemical Technology, **4**, 157-162.
43. PURAKAYASTHA, P. , D. , PAL, A. , BANDYOPADHYAY, M. , 2002. Adsorption of anionic surfactant by a low cost adsorbent. Journal of Environmental Science and Health Part A Toxic/ Hazardous Substances- Environmental Engineering **37(5)**:925-938.
44. PANDAY, K. K. , PRASAD, G. , SINGH, V. N. , 1985. Copper(II) removal from aqueous by fly ash. Water Research, **19**, 869-873.
45. KUMAR, P. , DARA, S. S. , 1979. Studies on binding of copper ions by some natural polymeric materials. Chem. , Era. , **15(11)**, 20-23.
46. NAKAJIMA, A. , SAKAGUCHI, T. , 1990. Recovery and removal of uranium by using plant wastes. Biomass, **21**, 55-63.
47. SARRE, M. J. , MAZET, M. , 1988. Extraction du chrome hexavalent dans l'eau par les celluloses modifies. Rev. Sci. Eau. **1**, 55-71.
48. SIEGEL, S. M. , GALUN, M., SIEGEL, B. Z. ,1990. Filamentous fungi as adsorbents: A review, Water Air Soil Polut. , **53**, 335-3344.
49. MATTOCKS, D. , M. , SHUKLA, S. , S. , 1998. Adsorption of chromium, cadmium, and nickel from waste water by maple sawdust. Abstracts of Papers of American Chemical Society. **215**: 239 Ched, Part 1, Apr. 2.

50. ANIRUDHAN, T. S. , SHUBHA, K. P. , RAJI, C. , 2001. Immobilization of heavy metals from aqueous solutions using polyacrylamide grafted hydrous tin(IV)oxide gel having carboxylate functional groups. Water Research, 35, No:1, 300-310.
51. GABALLAH, I. , GOY, D. , ALLAIN, E., KILBERTUS, G. AND THAURONT, J. , 1997. Recovery of copper through decontamination of synthetic solutions using modified barks. Metallurgical and Materials Transactions B, volume 28, B, 13-23.
52. GLOAGUEN, V., MORVAN, H., 1997. Removal of heavy metal ions from aqueous solution by modified barks. J. Environmental Sci. Health, A32 (4), 901-912.
53. MORITA, M. , HIGUCHI, M., SAKATA, I. , 1987. Binding of heavy metal ions by chemically modified woods. Journal of Applied Polymer Science, 34, 1013-1023.
54. DUVNJAK, Z. , AL-ASHEH, S.,1998. Binary metal sorption by pine bark: Study of equilibria and mechanisms. Separation Science and Technology, 33(9), 1303-1329.
55. AJMAL, M., KHAN, A. H. , AHMAD, S. ,1998. Role of sawdust in the removal of copper (II) from industrial wastes. Water Research, 32, No:10, 3085-3091.
56. MOHANTY, A. K. , SAMANTAROY, S. , MISRA, M. ,1997. Removal of hexavalent chromium by kendu fruit gum dust. Journal of Applied Polymer Science, 66, 1485-1494.
57. YADAVA, K. P. ,TYAGI, B. S. , SINGH, V. N. , 1991. Effect of temperature on the removal of lead(II) by adsorption on china clay and wollastonite. Journal Chem. Tech. Biotechnol, 51, 47-60.
58. CELIS, R. , HERMOSIN, M. C. , CORNEJO, J. , 2000. Heavy metal adsorption by functionalized clays. Environmental Science Technology, 34(21): 4593-4599.
59. SEKI, K. , SAITO, N. , AOYAMA, M. , 1997. Removal of heavy metal ions from solutions by coniferous barks. Wood Science and Technology, 31, 441-447.
60. AOYAMA, M. , TSUDA, M. , CHO, N. , S. , DOI, S. , 2000. Adsorption of trivalent chromium from diluted solution by conifer leaves. Wood Science and Technology, 34(1), 55-63.
61. CHO, N., S. , AOYAMA, M. , SEKI, K. , HAYASHI, N. , DOI, S. , 1999. Adsorption by coniferous leaves of chromium ions from effluent. Journal of Wood Science, 45(3), 266-270.
62. VILLAECUSA, I. , MARTINEZ, M. , MIRALLES, N. , 2000. Heavy metal uptake from aqueous solution by cork and yohibie bark wastes. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 75(9), 812-816.
63. HO, Y. , S. , WASE, D. , FORSTER, C. , F. , 1996. Removal of lead ions from aqueous solution using sphagnum moss peat as adsorbent. Water S., A. , 22(3), 219-224.

64. BROWN, P. , A. , GILL, S. A. , ALLEN, S. , J. , 2000. Metal removal from waste water using peat . Water Research, 34(16), 3907-3916.
65. GUPTA, V. , K. , GUPTA, M. , SHARMA, S. , 2001. Process development for the removal of lead and chromium from aqueous solutions using red mud – an aluminium industry waste. Water Research, 35(5), 1125-1134.
66. VAZQUEZ, G. , ANTORRENA, G. , GONZALEZ, J. ,DOVAL, M. D. , 1994. Adsorption of heavy metal ions by chemically modified pinus pinaster bark. Bioresource Technology, 48(3): 251-255.
67. WEN, X. , H. , DU, Q. , TANG, H. X. , 1998. Surface complexation model for the heavy metal adsorption on natural sediment. Environmental Science –Technology, 32(7), 870-875.
68. RAJESHWARISIVARAJ, SIVAKUMAR, S. , SENTHILKUMAR, P. , SUBBURAM, V. , 2001. Carbon from cassava peel an agricultural waste, as an adsorbent in the removal of dyes and metal ions from aqueous solution. Bioresource Technology, 80(3): 233-235.
69. LEE, S. , H. , KIM, K., R. , KIM, G. , N. , YOO, J. , H. , CHUNG, H. , 1998. Removal of heavy metals from aqueous solution by apple residues in packed columns. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 4(3), 205-210.
70. MARCHETTI, V. , CLEMENT, A. , LONBINOUX, B. , GERARDIN, P. , 2000. Synthesis and use of esterified sawdusts bearing carboxyl group for removal of cadmium(II) from water. Wood Science an Technology, 34(2):167-173.
71. ANIRUDHAN, T. S. , SREEDHR, M. K. , 1998. Adsorption thermodynamics of Co(II) on polysulphide treated sawdust. Indian Journal of Chemical Technology, 5(1), 41-47.
72. RAJI, C. , ANIRUDHAN, T. , S. , 1997. Kinetics of Pb(II) adsorption by polyacrylamide grafted sawdust. Indian Journal of Chemical Technology, 4(3), 157-162.
73. GEAY, M. , MARCHETTI, V. , CLEMENT, A. , LONBINOUX, B. , GERARDIN, P., 2000. Decontamination of synthetic solutions containing heavy metals using chemically modified sawdusts bearing polacrylic acid chains. Journal Wood Science, 46(4):331-333.
74. KEHA, E.E. , KÜFREVIÖĞLU, Ö. İ. , 2000. Biyokimya, Aktif Yayınevi, İstanbul.
75. TÜZÜN, C. , 1992. Biyokimya, Palme Yayınları, Ankara.
76. GÜNDÜZ, T. , 1998. Çevre Sorunları , Gazi Kitapevi, Ankara.
77. KOCASOY, G. , 1991. Atık Su Arıtma Sistemleri,TMMOB, Kimya Mühendisler Odası, İstanbul Şubesi, İstanbul.
78. Çevre Notları, T. C. Çevre Bakanlığı, Mart 1998. Ankara.

79. UNESCO, International Hydrological Programme, 2001. Yeraltısuyu Kirliliği, Çeviren: A. A. Ünal, A. H. Sargın, DSİ Teknoloji D. Bşk. Basım ve Foto-Film Şb. Md., Ankara.
80. ÇUHADAR, G. , TAMGAÇ, S. , 1994. Hidrolojik Etütlerde Su Kimyası Verilerini Toplama ve Değerlendirme Yöntemleri, DSİ Genel Müdürlüğü, Ankara.
81. GAP Bölgesel Çevre Araştırması- Dicle Havzası Projesi-I. Aşama Nihai Raporu, Aralık1993, Dicle Üniversitesi, Diyarbakır.
82. TEZ, Z. , 2000. Bilimde ve Sanayide Kimya Tarihi, Nobel Yayın Dağıtım, Ankara.
83. ALLOW, B. , J. , AYRES, D. , C. , Chemical Principles of Environmental Pollution.
84. HUHEEY, J. , E. , 1975. Inorganic Chemistry, Harper Collins Collage Publisher, New York.
85. KAİM, W. , SCHWEDERSKI, B. , 1994. Bioinorganic Chemistry: Inorganic Elements in the Chemistry of Life, John Wiley, England.
86. KARACAN, N. , GÜRKAN, P. , 2002. İnorganik Kimya, Gazi Üniversitesi, Ankara.
87. ERDİK, E. , SARIKAYA, Y. , 1999. Temel Üniversite Kimyası, Gazi Kitapevi, Ankara.
88. CEBE, M. , 1987. Fizikokimya Cilt II, Uludağ Üniversitesi Basımevi, Bursa.
89. MORTIMER, C. , E. , 1987. Chemistry, sixth edition, Wadsworth Publishing Company, England.
90. SARIKAYA, Y. , 1997. Fizikokimya, Gazi Kitapevi, Ankara.
91. GÜZEL, F. , 1991. "Fındık ve Badem Kabuklarından Çeşitli Hazırlama Koşullarında Aktif Karbon Üretimi ve Bunların Adsorpsiyon Karakteristiklerinin Belirlenmesi" adlı Doktora Tezi, D. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır.
92. BERKEM, A. , R. , BAYKUT, S. , BERKEM, M. , L. , 1994. Fizikokimya Cilt II, İ. Ü. İletişim Fak. Basımevi ve Film Merkezi, İstanbul.
93. YÜCEL, H. , 1984. Adsorpsiyon Temel İşlemi ve Uygulamaları, Kimya Mühendisliği, TMMOB- KMO, Sayı:108, 5-14.
94. İNEL, O. , TÜRSEK, F. , 2000. The Measurement of Surface Areas of Some Silicates by Solution Adsorption, Turk. J. Chem. (24), 9-19.
95. GÜZEL, F. , UZUN, İ. , 2002. Determination of the Micropore Structures of Activated Carbons by Adsorption of Various Dyestuffs from Aqueous Solution, Turk. J. Chem. , 26, 369-377.
96. MCKAY, G. , HO, Y. , S. , 1998. Pseudo-Second Order Model for Sorption Processes, Process Biochemistry, 34, 451-465.

97. Rao, K. C. L. N., Krishnaiah, K., 1993. Colour removal from a dyestuff industry effluent using activated carbon, Indian Journal of Chemical Technology, Vol. 1, 13-19
98. SINGH, R. P. , VARSHNEY, K. G., RANI, S. ; 1985. Adsorption Thermodynamics of Carbofuran on Antimony(V) Silicate Cation Exchanger, Ecotox. and Environ. Safety, 11, 179-183.
99. KHAN, A., A., SINGH, R. P. , 1987. Adsorption Thermodynamics of Carbofuran on Sn(IV) Arsenosilicate in H⁺, Na⁺ and Ca²⁺ Forms, Colloids and Surfaces, 24, 33-42.
100. SINGH, R. P. , VARSHNEY, K. G., RANI, S. ; 1985. Adsorption Thermodynamics of Carbofuran on Sandy Clay Loam and Silt Loam Soils, Ecotoxicology and Environmental Safety, 10, 309-313.
101. MCKAY, G. , CHEUNG, C. W. , PORTER, J., F. ,2000. Elovich Equation and modified second-order equation for sorption of cadmium ions onto bone char, Journal of Chem. Techn. and Biotechn., 75, 963-970.
102. MCKAY, G, OTTERBURN, M., S. , SWEENEY, A. G. , 1980. The Removal of Colour from Effluent Using Various Adsorbents- III. Silica: Rate Processes, Water Res. 14, 15-20.
103. GÜNDÜZ, T. , 1990. İnrümentel Analiz, Gazi Kitapevi, Ankara.

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 1. 1. Su kirliliğine neden olan çeşitli sektörler ve payları

Çizelge 1. 2. Temizleme metotlarının bazı avantaj ve dezavantajları

Çizelge 1. 3. Bazı çalışmalarda kullanılan düşük maliyetli sorplayıcılar

Çizelge 1. 4. Bazı sorplayıcıların hazırlanmasında ön işlemlerde kullanılan kimyasal maddeler

Çizelge 2. 1. Akarsuların, ihtiva ettiği çözülmüş oksijen konsantrasyonuna (ÇOK) göre sınıflandırılması

Çizelge 2. 2. İçme sularında inorganik bileşikler için önerilen limit değerler

Çizelge 3. 1. Biyolojik sistemlerde bazı elementlerin fonksiyonları ve toksikliği

Çizelge 5. 1. Ni(II), Cd(II) ve Pb(II)'nin farklı adsorplayıcılar üzerinde adsorpsiyon kinetik verileri.

Çizelge 5. 2. Ni(II), Cd(II) ve Pb(II) 'nin farklı adsorplayıcılar üzerinde adsorpsiyon kinetik psödo-birinci mertebe verileri.

Çizelge 5. 3. Ni(II), Cd(II) ve Pb(II) 'nin farklı adsorplayıcılar üzerinde adsorpsiyon kinetik psödo-ikinci mertebe verileri.

Çizelge 5. 4. Ni(II), Cd(II) ve Pb(II) 'nin farklı adsorplayıcılar üzerinde adsorpsiyon kinetik psödo-birinci mertebe hız sabitleri.

Çizelge 5. 5. Ni(II), Cd(II) ve Pb(II) 'nin farklı adsorplayıcılar üzerinde adsorpsiyon kinetik psödo-ikinci mertebe hız sabitleri.

Çizelge 5. 6. Ni(II), Cd(II) ve Pb(II) 'nin farklı adsorplayıcılar üzerinde adsorpsiyon kinetik gözenek difüzyon katsayısı hesaplama verileri.

Çizelge 5. 7. Ni(II), Cd(II) ve Pb(II) 'nin farklı adsorplayıcılar üzerinde adsorpsiyon kinetik parçacık içi kütle difüzyon katsayısı hesaplama verileri.

Çizelge 5. 8. Ni(II), Cd(II) ve Pb(II) 'nin farklı adsorplayıcılar üzerinde adsorpsiyon kinetik gözenek difüzyon katsayıları.

Çizelge 5. 9. Ni(II), Cd(II) ve Pb(II) 'nin farklı adsorplayıcılar üzerinde adsorpsiyon kinetik parçacık içi kütle difüzyon katsayıları.

Çizelge 5. 10. Fındık kabukları üzerinde farklı metal iyonlarının adsorpsiyon izoterm verileri.

Çizelge 5. 11. Badem kabukları üzerinde farklı metal iyonlarının adsorpsiyon izoterm verileri.

Çizelge 5. 12. Kavak talaşları üzerinde farklı metal iyonlarının adsorpsiyon izoterm verileri.

Çizelge 5. 13. Ceviz talaşları üzerinde farklı metal iyonlarının adsorpsiyon izoterm verileri.

Çizelge 5. 14. Fındık kabukları üzerinde farklı metal iyonlarının adsorpsiyon izotermelerinin Freundlich tipi çizgisel verileri.

Çizelge 5. 15. Badem kabukları üzerinde farklı metal iyonlarının adsorpsiyon izotermelerinin Freundlich tipi çizgisel verileri

Çizelge 5. 16. Kavak talaşları üzerinde farklı metal iyonlarının adsorpsiyon izotermelerinin Freundlich tipi çizgisel verileri

Çizelge 5. 17. Ceviz talaşları üzerinde farklı metal iyonlarının adsorpsiyon izotermelerinin Freundlich tipi çizgisel verileri

Çizelge 5. 18. Fındık kabukları üzerinde farklı metal iyonlarının adsorpsiyon izotermelerinin Langmuir tipi çizgisel verileri.

Çizelge 5. 19. Badem kabukları üzerinde farklı metal iyonlarının adsorpsiyon izotermelerinin Langmuir tipi çizgisel verileri

Çizelge 5. 20. Kavak talaşları üzerinde farklı metal iyonlarının adsorpsiyon izotermelerinin Langmuir tipi çizgisel verileri

Çizelge 5. 21. Ceviz talaşları üzerinde farklı metal iyonlarının adsorpsiyon izotermelerinin Langmuir tipi çizgisel verileri.

Çizelge 5. 22. Farklı adsorplayıcılar üzerinde Ni(II)'nin adsorpsiyon izoterm sabitleri.

Çizelge 5. 23. Farklı adsorplayıcılar üzerinde Cd(II)'nin adsorpsiyon izoterm sabitleri.

Çizelge 5. 24. Farklı adsorplayıcılar üzerinde Pb(II)'nin adsorpsiyon izoterm sabitleri.

Çizelge 5. 25. Fındık kabukları üzerinde farklı metal iyonlarının adsorpsiyon izoterm denge sabiti hesaplama verileri. .

Çizelge 5. 26. Badem kabukları üzerinde farklı metal iyonlarının adsorpsiyon izoterm denge sabiti hesaplama verileri.

Çizelge 5. 27. Kavak talaşları üzerinde farklı metal iyonlarının adsorpsiyon izoterm denge sabiti hesaplama verileri.

Çizelge 5. 28. Ceviz talaşları üzerinde farklı metal iyonlarının adsorpsiyon izoterm denge sabiti hesaplama verileri.

Çizelge 5. 29. Ni(II), Cd(II) ve Pb(II)'nin farklı adsorplayıcılar üzerinde adsorpsiyon denge sabitleri ve termodinamik parametreler.

Çizelge 5. 32. Farklı adsorplayıcılar üzerinde Ni (II), Cd(II) ve Pb(II) 'nin ikili karışım halindeki adsorpsiyon rekabeti.

Çizelge 5. 33. Farklı adsorplayıcılar üzerinde Ni (II), Cd(II) ve Pb(II) 'nin üçlü karışımları arasındaki adsorpsiyon rekabeti.

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1. 1. Ağaç kabuğunun bileşenleri

Şekil 1. 2. Selüloz yapısında glikopiranoz moleküllerinin 1 β -O-4 bağlantıları

Şekil 1. 3. Ksilanların molekül yapıları

Şekil 1. 4. Lignin için önerilen yapı

Şekil 4. 4. 1. Adsorpsiyon izotermelerinin 6 karakteristik tipi

Şekil 4. 6. 1. Giles adsorpsiyon sınıflandırması i

Şekil 5. 1. Ni(II)'nin ham ve modifiye adsorplayıcılar üzerinde adsorpsiyon kinetik eğrileri.

Şekil 5. 2. Cd(II) 'nin ham ve modifiye adsorplayıcılar üzerinde adsorpsiyon kinetik eğrileri.

Şekil 5. 3. Pb(II) 'nin ham ve modifiye adsorplayıcılar üzerinde adsorpsiyon kinetik eğrileri.

Şekil 5. 4. Ni(II)'nin ham ve modifiye adsorplayıcılar üzerinde adsorpsiyon kinetik psödo-birinci mertebe çizimleri.

Şekil 5. 5. Cd(II) 'nin ham ve modifiye adsorplayıcılar üzerinde adsorpsiyon kinetik psödo-birinci mertebe çizimleri.

Şekil 5. 6. Pb(II) 'nin ham ve modifiye adsorplayıcılar üzerinde adsorpsiyon kinetik psödo-birinci mertebe çizimleri.

Şekil 5. 7. Ni(II)'nin ham ve modifiye adsorplayıcılar üzerinde adsorpsiyon kinetik psödo-ikinci mertebe çizimleri.

Şekil 5. 8. Cd(II) 'nin ham ve modifiye adsorplayıcılar üzerinde adsorpsiyon kinetik psödo-ikinci mertebe çizimleri.

Şekil 5. 9. Pb(II) 'nin ham ve modifiye adsorplayıcılar üzerinde adsorpsiyon kinetik psödo-ikinci mertebe çizimleri.

Şekil 5. 10. Ni(II)'nin ham ve modifiye adsorplayıcılar üzerinde adsorpsiyon kinetik gözenek difüzyon katsayısı hesaplama çizimleri

Şekil 5. 11. Cd(II)'nin ham ve modifiye adsorplayıcılar üzerinde adsorpsiyon kinetik gözenek difüzyon katsayısı hesaplama çizimleri

Şekil 5. 12. Pb(II)'nin ham ve modifiye adsorplayıcılar üzerinde adsorpsiyon kinetik gözenek difüzyon katsayısı hesaplama çizimleri

Şekil 5. 13. Ni(II) 'nin ham ve modifiye adsorplayıcılar üzerinde adsorpsiyon kinetik içsel kütle difüzyon katsayısı hesaplama çizimleri.

Şekil 5. 14. Cd(II) 'nin ham ve modifiye adsorplayıcılar üzerinde adsorpsiyon kinetik içsel kütle difüzyon katsayısı hesaplama çizimleri.

Şekil 5. 15. Pb(II) 'nin ham ve modifiye adsorplayıcılar üzerinde adsorpsiyon kinetik içsel kütle difüzyon katsayısı hesaplama çizimleri.

Şekil 5. 16. Fındık (a. ham, b. modifiye) kabukları üzerinde farklı metal iyonlarının farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon izotermeleri

Şekil 5. 17. Badem (a. ham, b. modifiye) kabukları üzerinde farklı metal iyonlarının farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon izotermeleri

Şekil 5. 18. Kavak (a. ham, b. modifiye) talaşları üzerinde farklı metal iyonlarının farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon izotermeleri

Şekil 5. 19. Ceviz (a. ham, b. modifiye) talaşları üzerinde farklı metal iyonlarının farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon izotermeleri

Şekil 5. 20. Ni(II)'nin farklı a) ham, b) modifiye adsorplayıcılar üzerindeki adsorpsiyon izotermeleri (25°C)

Şekil 5. 21. Cd(II)'nin farklı a) ham, b) modifiye adsorplayıcılar üzerindeki adsorpsiyon izotermeleri (25°C)

Şekil 5. 22. Pb(II)'nin farklı a) ham, b) modifiye adsorplayıcılar üzerindeki adsorpsiyon izotermeleri (25°C)

Şekil 5. 23. Fındık kabukları üzerinde farklı metal iyonlarının adsorpsiyon izotermelerinin Freundlich tipi çizgisel halleri.

Şekil 5. 24. Badem kabukları üzerinde farklı metal iyonlarının adsorpsiyon izotermelerinin Freundlich tipi çizgisel halleri.

Şekil 5. 25. Kavak talaşları üzerinde farklı metal iyonlarının adsorpsiyon izotermelerinin Freundlich tipi çizgisel halleri.

Şekil 5. 26. Ceviz talaşları üzerinde farklı metal iyonlarının adsorpsiyon izotermelerinin Freundlich tipi çizgisel halleri.

Şekil 5. 27. Fındık kabukları üzerinde farklı metal iyonlarının adsorpsiyon izotermelerinin Langmuir tipi çizgisel halleri.

Şekil 5. 28. Badem kabukları üzerinde farklı metal iyonlarının adsorpsiyon izotermelerinin Langmuir tipi çizgisel halleri.

Şekil 5. 29. Kavak talaşları üzerinde farklı metal iyonlarının adsorpsiyon izotermelerinin Langmuir tipi çizgisel halleri.

Şekil 5. 30. Ceviz talaşları üzerinde farklı metal iyonlarının adsorpsiyon izotermelerinin Langmuir tipi çizgisel halleri.

Şekil 5. 31. Fındık kabukları üzerinde farklı metal iyonlarının adsorpsiyon izotermlerinin denge sabiti çizimleri.

Şekil 5. 32. Badem kabukları üzerinde farklı metal iyonlarının adsorpsiyon izotermlerinin denge sabiti çizimleri.

Şekil 5. 33. Kavak talaşları üzerinde farklı metal iyonlarının adsorpsiyon izotermlerinin denge sabiti çizimleri.

Şekil 5. 34. Ceviz talaşları üzerinde farklı metal iyonlarının adsorpsiyon izotermlerinin denge sabiti çizimleri.

Şekil 5. 35. Ni(II)'nin farklı adsorplayıcılar üzerinde adsorpsiyununun $\Delta G - T$ çizimi

Şekil 5. 36. Ni(II)'nin farklı adsorplayıcılar üzerinde adsorpsiyununun $\Delta G - T$ çizimi

Şekil 5. 37. Ni(II)'nin farklı adsorplayıcılar üzerinde adsorpsiyununun $\Delta G - T$ çizimi



ÖZGEÇMİŞ

1973 Şanlıurfa / Siverek doğumluyum. İlk ve ortaöğrenimimi Diyarbakır'da tamamladım. 1990-1994 yılları arasında Dicle Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde lisans eğitimimi tamamladım. 1997'de D. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda, Prof. Dr. Zeki TEZ'in danışmanlığında, "Metal Kompleks Boyarmaddeler ile Yün ve İpeğin Boyanması ve Adsorpsiyon İzotermilerinin İncelenmesi" adlı yüksek lisans tezimi tamamladım. Aynı zamanda Mili Eğitime bağlı bazı okullarda öğretmenlik yaptım. 1999 yılında D. Ü. Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak göreve başladım ve halen aynı görevde çalışmaktayım.

Yasmin BULUT