

**T.C.
SÜLEYMAN DEMİREL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**PALMIYE KABUĞU KÖKENLİ AKTİF KARBON ADSORPSİYONU İLE
AĞIR METAL GİDERİMİ**

Fatma BAŞTUĞ

Danışman: Yrd. Doç. Dr. H. Cahit SEVİNDİR

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİMDALI
ISPARTA – 2008**

İÇİNDEKİLER

Sayfa

İÇİNDEKİLER.....	i
ÖZET	iii
ABSTRACT	iv
TEŞEKKÜR.....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR	xi
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ	6
2.1. Palmiye Kabuğu Kökenli Aktif Karbon.....	6
2.2. Bor Elementi.....	8
2.3. Adsorpsiyon Prosesinin Teorisi	9
2.3.1. Adsorpsiyon Kinetikleri	12
2.3.2. Adsorpsiyon İzotermi.....	15
3. MATERYAL VE YÖNTEM	19
3.1. Adsorban	20
3.2. Kimyasallar ve Analizler.....	20
3.3. Deneysel Çalışmalar.....	22
3.3.1. Optimum pH Değerinin Belirlenmesi	22
3.3.2. Optimum Temas Süresinin Belirlenmesi	22
3.3.3. Optimum Dozun Belirlenmesi	23
3.3.4. Kinetik Çalışmaları	24
3.3.4.1. Optimum Sıcaklık Değerinin Belirlenmesi	26
3.3.4.2. Farklı Başlangıç Metal Konsantrasyonu İle Kinetik Çalışması.....	26
3.3.5. İzoterm Çalışması	26
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	28
4.1. Optimum pH Değerinin Belirlenmesi.	28
4.2. Optimum Temas Süresinin Belirlenmesi.	30
4.3. Optimum Dozun Belirlenmesi.....	33
4.4. Kinetik Çalışmaları	35

4.4.1. Optimum Sıcaklık Değerinin Belirlenmesi	42
4.4.2. Farklı Başlangıç Metal Konsantrasyonu İle Kinetik Çalışması.....	59
4.5. İzoterm Çalışması	75
5. SONUÇLAR	85
6. KAYNAKLAR.....	88
ÖZGEÇMİŞ	92

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

PALMIYE KABUĞU KÖKENLİ AKTİF KARBON ADSORPSİYONU İLE AĞIR METAL GİDERİMİ

Fatma BAŞTUĞ

Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Jüri: Yrd. Doç. Dr. Ahmet Ali VAR
Yrd. Doç. Dr. Mehmet KILIÇ
Yrd. Doç. Dr. H. Cahit SEVİNDİR (Danışman)

Bu tez çalışmasında Cd^{2+} , Cu^{2+} , ve Pb^{2+} iyonlarının palmiye kabuğu kökenli aktif karbon kullanılarak sulu çözeltilerden adsorpsiyonu ve borik asitin etkisi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre Pb^{2+} ve Cd^{2+} adsorpsiyonunun optimum pH değerleri 5, Cu^{2+} adsorpsiyonunun optimum pH değeri 6 olarak bulunmuştur. Cu^{2+} ve Cd^{2+} adsorpsiyonu 40 dk'da dengeye ulaşırken, Pb^{2+} adsorpsiyonu 50 dk'da dengeye ulaşmıştır. Pb^{2+} ve Cd^{2+} için optimum adsorban dozu 350 mg/300 ml, Cu^{2+} için optimum adsorban dozu 70 mg/50 ml olarak bulunmuştur. Elde edilen deneysel veriler hem lineer hemde non lineer regresyon modeli ile açıklanmıştır. Her üç metal iyonunun adsorpsiyonu için optimum sıcaklığın 25 °C olduğu belirlenmiştir. Her üç metal iyonunun adsorpsiyonunun başlangıç metal konsantrasyonu artışı ile arttığı gözlenmiştir. İzoterm çalışmaları her üç metal adsorpsiyonu olayının Freundlich izoterm modeli ile açıklandığını belirtirken, kinetik çalışmaları her üç metal adsorpsiyonu olayının II. derece kinetik modeline daha iyi uyum sağladığını göstermiştir. Borik asitin varlığının her üç metal giderimine çok az etkisi olmuştur.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, ağır metal, borik asit, izoterm, kinetik, lineer ve non lineer regresyon analizi, palmiye kabuğu kökenli aktif karbon

2008, 92 sayfa

ABSTRACT

M. Sc. Thesis

REMOVAL OF HEAVY METALS BY PALM SHELL ACTIVATED CARBON ADSORPTION

Fatma BAŞTUĞ

Süleyman Demirel University Graduate School of Applied and Naturel Sciences

Enviromental Engineering Department

Thesis Committee: Asst. Prof. Dr. Ahmet Ali VAR
Asst. Prof. Dr. Mehmet KILIÇ
Asst. Prof. Dr. H. Cahit SEVİNDİR (Supervisor)

In this thesis study, adsorption of copper (Cu^{2+}), lead (Pb^{2+}) and cadmium (Cd^{2+}) ions from aqueous solutions by using palm shell activated carbon and effect of boric acid was investigated. According to obtained results, optimum pH values of Cd^{2+} , Pb^{2+} and Cu^{2+} adsorption were found as 5, 5 and 6, respectively. Adsorption of Cd^{2+} , Pb^{2+} and Cu^{2+} was reached to the equilibrium at 40, 50 and 40 min, respectively. Optimum temperature of every three metal ions adsorption was found as 25 °C. It was observed that adsorption of every three metal ions increased with increasing initial metal concentration. On the other hand, kinetic studies showed that adsorption of every three metal ions well fitted to the second-order kinetic model than the first-order kinetic model whereas isotherm studies revealed that adsorption of every three metal ions was well explained by Freundlich isotherm model. Boric acid presence very little affect every three metal uptake.

Keywords: Adsorption, boric acid, heavy metals, isotherm, kinetic, linear and non linear regresyon analysis, palm shell activated carbon

2008, 92 Pages

TEŞEKKÜR

Bu araştırma için beni yönlendiren, laboratuvar çalışmalarım ve literatür araştırmalarım karşılaştığım zorlukları bilgi ve tecrübesiyle aşmamda yardımcı olan değerli Danışman Hocam Yrd. Doç. Dr. H. Cahit SEVİNDİR'e teşekkürlerimi sunarım. Deneysel çalışmalar sırasında yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Mehmet KILIÇ'a teşekkürlerimi sunarım. Çalışmam boyunca bana hep destek olan arkadaşım Didem Türe'ye teşekkür ederim.

Tez çalışmalarımın gerçekleştirilmesinde gerekli laboratuvar imkanlarının ve ekipmanlarının sağlanmasında yardımcı olan Süleyman Demirel Üniversitesi Rektörlüğü'ne, 1477-YL-06 No'lu Proje ile tezimi maddi olarak destekleyen Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi Başkanlığı'na teşekkür ederim.

Tezimin her aşamasında beni maddi ve manevi destekleriyle yalnız bırakmayan aileme sonsuz sevgi ve saygılarımı sunarım.

Fatma BAŞTUĞ
ISPARTA, 2008

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 4.1 Cu ²⁺ adsorpsiyonu için optimum pH'ın belirlenmesi	29
Şekil 4.2 Pb ²⁺ adsorpsiyonu için optimum pH'ın belirlenmesi	29
Şekil 4.3 Cd ²⁺ adsorpsiyonu için optimum pH'ın belirlenmesi	30
Şekil 4.4 Cu ²⁺ adsorpsiyonu optimum temas süresinin belirlenmesi	31
Şekil 4.5 Pb ²⁺ adsorpsiyonu optimum temas süresinin belirlenmesi	32
Şekil 4.6 Cd ²⁺ adsorpsiyonu optimum temas süresinin belirlenmesi	32
Şekil 4.7 Cu ²⁺ adsorpsiyonu için optimum dozun belirlenmesi	33
Şekil 4.8 Pb ²⁺ adsorpsiyonu için optimum dozun belirlenmesi	34
Şekil 4.9 Cd ²⁺ adsorpsiyonu için optimum dozun belirlenmesi	34
Şekil 4.10 Cu ²⁺ adsorpsiyonu için lineer I. derece kinetik grafiği	36
Şekil 4.11 Cu ²⁺ adsorpsiyonu için lineer II. derece kinetik grafiği	36
Şekil 4.12 Cu ²⁺ adsorpsiyonu için non lineer I. ve II. derece kinetik grafiği.....	37
Şekil 4.13 Pb ²⁺ adsorpsiyonu için lineer I. derece kinetik grafiği.....	37
Şekil 4.14 Pb ²⁺ adsorpsiyonu için lineer II. derece kinetik grafiği.....	38
Şekil 4.15 Pb ²⁺ adsorpsiyonu için non lineer I. ve II. derece kinetik grafiği.....	38
Şekil 4.16 Cd ²⁺ adsorpsiyonu için lineer I. derece kinetik grafiği	39
Şekil 4.17 Cd ²⁺ adsorpsiyonu için lineer II. derece kinetik grafiği	39
Şekil 4.18 Cd ²⁺ adsorpsiyonu için non lineer I. ve II. derece kinetik grafiği.....	40
Şekil 4.19 Cu ²⁺ adsorpsiyonu için optimum sıcaklığın belirlenmesinde lineer I. derece reaksiyon kinetiği	43
Şekil 4.20 Cu ²⁺ adsorpsiyonu için optimum sıcaklığın belirlenmesinde lineer II. derece reaksiyon kinetiği	43
Şekil 4.21 Cu ²⁺ adsorpsiyonu için optimum sıcaklığın belirlenmesinde non lineer I. ve II. derece reaksiyon kinetiği.....	44
Şekil 4.22 Bakır + borik asit adsorpsiyonu için optimum sıcaklığın belirlenmesinde lineer I. derece reaksiyon kinetiği	44
Şekil 4.23 Bakır + borik asit adsorpsiyonu için optimum sıcaklığın belirlenmesinde lineer II. derece reaksiyon kinetiği.....	45
Şekil 4.24 Bakır + borik asit adsorpsiyonu için optimum sıcaklığın belirlenmesinde non lineer I. ve II. derece reaksiyon kinetiği	45
Şekil 4.25 Pb ²⁺ adsorpsiyonu için optimum sıcaklığın belirlenmesinde lineer I. derece reaksiyon kinetiği	46
Şekil 4.26 Pb ²⁺ adsorpsiyonu için optimum sıcaklığın belirlenmesinde lineer II. derece reaksiyon kinetiği	47

Şekil 4.27 Pb ²⁺ adsorpsiyonu için optimum sıcaklığın belirlenmesinde non lineer I. ve II. derece reaksiyon kinetiği	47
Şekil 4.28 Kurşun + borik asit adsorpsiyonu için optimum sıcaklığın belirlenmesinde lineer I. derece reaksiyon kinetiği	48
Şekil 4.29 Kurşun + borik asit adsorpsiyonu için optimum sıcaklığın belirlenmesinde lineer II. derece reaksiyon kinetiği	48
Şekil 4.30 Kurşun + borik asit adsorpsiyonu için optimum sıcaklığın belirlenmesinde non lineer I. ve II. derece reaksiyon kinetiği	49
Şekil 4.31 Cd ²⁺ adsorpsiyonu için optimum sıcaklığın belirlenmesinde lineer I. derece reaksiyon kinetiği	49
Şekil 4.32 Cd ²⁺ adsorpsiyonu için optimum sıcaklığın belirlenmesinde lineer II. derece reaksiyon kinetiği	50
Şekil 4.33 Cd ²⁺ adsorpsiyonu için optimum sıcaklığın belirlenmesinde non lineer I. ve II. derece reaksiyon kinetiği	50
Şekil 4.34 Kadmiyum + borik asit adsorpsiyonu için optimum sıcaklığın belirlenmesinde lineer I. derece reaksiyon kinetiği	51
Şekil 4.35 Kadmiyum + borik asit adsorpsiyonu için optimum sıcaklığın belirlenmesinde lineer II. derece reaksiyon kinetiği	51
Şekil 4.36 Kadmiyum + borik asit adsorpsiyonu için optimum sıcaklığın belirlenmesinde non lineer I. ve II. derece reaksiyon kinetiği	52
Şekil 4.37 Cu ²⁺ adsorpsiyonu için lineer I. derece kinetiğe başlangıç konsantrasyonunun etkisi	60
Şekil 4.38 Cu ²⁺ adsorpsiyonu için lineer II. derece kinetiğe başlangıç konsantrasyonunun etkisi	61
Şekil 4.39 Cu ²⁺ adsorpsiyonu için non lineer I. ve II. derece kinetiğe başlangıç konsantrasyonunun etkisi	61
Şekil 4.40 Bakır + borik asit adsorpsiyonu için lineer I. derece kinetiğe başlangıç konsantrasyonunun etkisi	62
Şekil 4.41 Bakır + borik asit adsorpsiyonu için lineer II. derece kinetiğe başlangıç konsantrasyonunun etkisi	62
Şekil 4.42 Bakır + borik asit adsorpsiyonu için non lineer I. ve II. derece kinetiğe başlangıç konsantrasyonunun etkisi	63
Şekil 4.43 Pb ²⁺ adsorpsiyonu için lineer I. derece kinetiğe başlangıç konsantrasyonunun etkisi	63
Şekil 4.44 Pb ²⁺ adsorpsiyonu için lineer II. derece kinetiğe başlangıç konsantrasyonunun etkisi	64
Şekil 4.45 Pb ²⁺ adsorpsiyonu için non lineer I. ve II. derece kinetiğe başlangıç konsantrasyonunun etkisi	64
Şekil 4.46 Kurşun + borik asit adsorpsiyonu için lineer I. derece kinetiğe başlangıç konsantrasyonunun etkisi	65

Şekil 4.47 Kurşun + borik asit adsorpsiyonu için lineer II. derece kinetiğe başlangıç konsantrasyonunun etkisi.....	65
Şekil 4.48 Kurşun + borik asit adsorpsiyonu için non lineer I. ve II. derece kinetiğe başlangıç konsantrasyonunun etkisi.....	66
Şekil 4.49 Cd^{2+} adsorpsiyonu için lineer I. derece kinetiğe başlangıç konsantrasyonunun etkisi	66
Şekil 4.50 Cd^{2+} adsorpsiyonu için lineer II. derece kinetiğe başlangıç konsantrasyonunun etkisi	67
Şekil 4.51 Cd^{2+} adsorpsiyonu için non lineer I. ve II. derece kinetiğe başlangıç konsantrasyonunun etkisi	67
Şekil 4.52 Kadmiyum + borik asit adsorpsiyonu için lineer I. derece kinetiğe başlangıç konsantrasyonunun etkisi.....	68
Şekil 4.53 Kadmiyum + borik asit adsorpsiyonu için lineer II. derece kinetiğe başlangıç konsantrasyonunun etkisi.....	68
Şekil 4.54 Kadmiyum + borik asit adsorpsiyonu için non lineer I. ve II. derece kinetiğe başlangıç konsantrasyonunun etkisi.....	69
Şekil 4.55 Cu^{2+} adsorpsiyonu için lineer Freundlich izotermi	76
Şekil 4.56 Cu^{2+} adsorpsiyonu için lineer Langmuir izotermi	77
Şekil 4.57 Cu^{2+} adsorpsiyonu için non lineer Freundlich ve Langmuir izotermi	77
Şekil 4.58 Bakır + borik asit adsorpsiyonu için non lineer Freundlich ve Langmuir izotermi	78
Şekil 4.59 Pb^{2+} adsorpsiyonu için lineer Freundlich izotermi	78
Şekil 4.60 Pb^{2+} adsorpsiyonu için lineer Langmuir izotermi	79
Şekil 4.61 Pb^{2+} adsorpsiyonu için non lineer Freundlich ve Langmuir izotermi	79
Şekil 4.62 Kurşun + borik asit adsorpsiyonu için non lineer Freundlich ve Langmuir izotermi	80
Şekil 4.63 Cd^{2+} adsorpsiyonu için lineer Freundlich izotermi	80
Şekil 4.64 Cd^{2+} adsorpsiyonu için lineer Langmuir izotermi	81
Şekil 4.65 Cd^{2+} adsorpsiyonu için non lineer Freundlich ve Langmuir izotermi	81
Şekil 4.66 Kadmiyum + borik asit adsorpsiyonu için non lineer Freundlich ve Langmuir izotermi	82

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1 S.K.K.Y.'ne göre ülkemiz suları için belirlenen bakır, kurşun, kadmiyum ve bor deşarj limitleri	4
Çizelge 2.1 Palmiye kabuğu ve hindistan cevizi kabuğunun lignin, selüloz ve haloselüloz içerikleri.....	7
Çizelge 2.2 Bor elementinin fiziksel özellikleri.....	8
Çizelge 2.3 İzoterm tipinin RL değerlerine göre değerlendirilmesi.....	19
Çizelge 3.1 Palmiye kabuğu kökenli aktif karbonun fizikokimyasal özellikleri	21
Çizelge 4.1 Cu^{2+} , Pb^{2+} ve Cd^{2+} adsorpsiyonları için lineer analiz ile belirlenen I. ve II. derece kinetik sabitleri.....	40
Çizelge 4.2 Cu^{2+} , Pb^{2+} ve Cd^{2+} adsorpsiyonları için non lineer analiz ile belirlenen Pseudo I. ve II. derece kinetik sabitleri	41
Çizelge 4.3 Cu^{2+} adsorpsiyonu için lineer analiz ile belirlenen I. ve II. derece kinetik sabitleri.....	53
Çizelge 4.4 Cu^{2+} adsorpsiyonu için non lineer analiz ile belirlenen Pseudo I. ve II. derece kinetik sabitleri	53
Çizelge 4.5 Bakır + borik asit adsorpsiyonu için lineer analiz ile belirlenen I. ve II. derece kinetik sabitleri	54
Çizelge 4.6 Bakır + borik asit adsorpsiyonu için non lineer analiz ile belirlenen Pseudo I. ve II. derece kinetik sabitleri	54
Çizelge 4.7 Pb^{2+} adsorpsiyonu için lineer analiz ile belirlenen I. ve II. derece kinetik sabitleri.....	55
Çizelge 4.8 Pb^{2+} adsorpsiyonu için non lineer analiz ile belirlenen Pseudo I. ve II. derece kinetik sabitleri	55
Çizelge 4.9 Kurşun + borik asit adsorpsiyonu için lineer analiz ile belirlenen I. ve II. derece kinetik sabitleri	56
Çizelge 4.10 Kurşun + borik asit adsorpsiyonu için non lineer analiz ile belirlenen Pseudo I. ve II. derece kinetik sabitleri	56
Çizelge 4.11 Cd^{2+} adsorpsiyonu için lineer analiz ile belirlenen I. ve II. derece kinetik sabitleri.....	57
Çizelge 4.12 Cd^{2+} adsorpsiyonu için non lineer analiz ile belirlenen Pseudo I. ve II. derece kinetik sabitleri	57
Çizelge 4.13 Kadmiyum + borik asit adsorpsiyonu için lineer analiz ile belirlenen I. ve II. derece kinetik sabitleri	58
Çizelge 4.14 Kadmiyum + borik asit adsorpsiyonu için non lineer analiz ile belirlenen Pseudo I. ve II. derece kinetik sabitleri	58
Çizelge 4.15 Cu^{2+} adsorpsiyonu için lineer analiz ile belirlenen I. ve II. derece kinetik sabitleri	70

Çizelge 4.16 Cu ²⁺ adsorpsiyonu için non lineer analiz ile belirlenen Pseudo I. ve II. derece kinetik sabitleri	71
Çizelge 4.17 Bakır + borik asit adsorpsiyonu için lineer analiz ile belirlenen I. ve II. derece kinetik sabitleri	71
Çizelge 4.18 Bakır + borik asit adsorpsiyonu için non lineer analiz ile belirlenen Pseudo I. ve II. derece kinetik sabitleri	71
Çizelge 4.19 Pb ²⁺ adsorpsiyonu için lineer analiz ile belirlenen I. ve II. derece kinetik sabitleri.....	72
Çizelge 4.20 Pb ²⁺ adsorpsiyonu için non lineer analiz ile belirlenen Pseudo I. ve II. derece kinetik sabitleri	72
Çizelge 4.21 Kurşun + borik asit adsorpsiyonu için lineer analiz ile belirlenen I. ve II. derece kinetik sabitleri.....	72
Çizelge 4.22 Kurşun + borik asit adsorpsiyonu için non lineer analiz ile belirlenen Pseudo I. ve II. derece kinetik sabitleri	73
Çizelge 4.23 Cd ²⁺ adsorpsiyonu için lineer analiz ile belirlenen I. ve II. derece kinetik sabitleri.....	73
Çizelge 4.24 Cd ²⁺ adsorpsiyonu için non lineer analiz ile belirlenen Pseudo I. ve II. derece kinetik sabitleri	73
Çizelge 4.25 Kadmiyum + borik asit adsorpsiyonu için lineer analiz ile belirlenen I. ve II. derece kinetik sabitleri	74
Çizelge 4.26 Kadmiyum + borik asit adsorpsiyonu için non lineer analiz ile belirlenen Pseudo I. ve II. derece kinetik sabitleri	74
Çizelge 4.27 Cu ²⁺ , Pb ²⁺ ve Cd ²⁺ adsorpsiyonlarının lineer Ferundlich ve Langmuir izoterm sabitleri.....	83
Çizelge 4.28 Cu ²⁺ , Pb ²⁺ ve Cd ²⁺ adsorpsiyonları için non lineer Ferundlich ve Langmuir izoterm sabitleri	83
Çizelge 4.29 Cu ²⁺ , Pb ²⁺ ve Cd ²⁺ izotermlerine ait R _L değerleri	84

SİMGELER VE KISALTMALAR

$^{\circ}\text{C}$	Santigrad
a_L	Adsorpsiyon enerjisi
C_e	Denge halinde çözültideki metal iyonu konsantrasyonu
C_o	Baslangıç metal iyonu konsantrasyonu
dk	Dakika
g	Gram
k_1	I. derece kinetik modeli hız sabiti
k_2	II. derece kinetik modeli hız sabiti
K_F	Freundlich izotermi sabiti
K_L	Langmuir izotermi sabiti
L	Litre
m	Metre
mg	Miligram
ml	Mililitre
M	Molarite
n	Freundlich izotermi sabiti
q_e	Denge halindeki adsorpsiyon kapasitesi
q_m	Langmuir izotermine ait adsorpsiyon kapasitesi
q_t	Herhangi bir t anındaki adsorpsiyon kapasitesi
R^2	Korelasyon katsayısı
R_L	Ayırma faktörü
rpm	Devir/dakika
t	Zaman
T	Sıcaklık
U.S. EPA	Amerikan Çevre Koruma Teskilatı

1. GİRİŞ

İnsanoğlu varoluşundan itibaren doğal çevresini kirlletmeye, değiştirmeye ve doğada varolan dengeleri bozmaya başlamıştır. İçinde yasadığımız yūzyılda ise doğal çevremiz, dūzensiz ve denetimsiz gelişen endūstri, nūfusun hızla artması ve aşırı tūketim gibi faktōrlerle tahrip olmaktadır. Hayatın temel oğeleri olan hava, su ve toprakta oluşan kirlilik ise insan hayatını ve geleceğini olumsuz yōnde etkilemektedir. Őzellikle doğal su kaynaklarının sulama ve elektrik enerjisi elde etmek için baraj ve gōletlerde toplanması, kanalizasyon ve sanayi atık sularının bu kaynaklara arıtma işlemine tabi tutulmadan verilmesi, tarımsal mūcadelede kullanılan kimyasal ilaçların çeşitli yollarla bu sulara karışması, suların kirlenmesine ve doğal Őzelliklerini kaybetmelerine neden olmaktadır. Akarsu ve gōllerin kirlenmesi burada yaşayan canlıların yaşamını sınırlandırarak birçok tūrūn yok olmasına veya yok olma tehlikesiyle karşı karşıya gelmesine sebep olmaktadır.

Endūstriyel atıksular içerdikleri ağır metal iyonları ile gūnūmūzde en Őnemli evre sorunlarından birini oluşturmaktadır. Ağır metal kirliliği içeren atıksular, genellikle BOI değerı dūřuk ve asidik sulardır. Atıksuların alıcı ortama ulaşması sucul yaşamı etkilemekte ve su kaynaklarının içme suyu amaçlı kullanılması durumunda ise pahalı arıtma tekniklerinin uygulanmasını gerekli kılmaktadır. Atıksularda ağır metal bulunması evsel nitelikli atıksuların arıtma verimini etkilemekte ve oluşacak amurun Őzellikle tarımsal amaçlı kullanımını imkansız hale getirmektedir. Bu nedenle ağır metal içeren endūstriyel atıksuların kanalizasyon sistemine deşarjı būyuk Őnem arz etmektedir.

Zehir etkisi gōsteren ağır metalller, suda dūřuk konsantrasyonlarda bulunmaları durumunda bile insan sağlığına zararlı hastalıklara ve hatta Őlūmlere yol açabilmektedir. Çeřitli ağır metalller; Ag, As, Be, Cd, Cr, Pb, Mn, Hg, Ni, Se, Zn gibi elementlerdir. Bunların toksik ve kanserojen etkileri olduğu gibi, canlı organizmalarda birikme eğilimi de sōz konusudur. Bu birikim ağır metal konsantrasyonlarının Őnemini bir kat daha fazla arttırmaktadır.

Cu(II) kirliliğine sebep olan atık sular genel olarak bakır ile kaplama çalışmalarından, gümüş ve pirinç kaplama çalışmalarından, otomobil ısıtıcıları üretimi, boya ve mürekkep üretimi, güç üretim istasyonlarından, madencilik endüstrisinden, bakır sülfat üretimi ve elektrik kablosu üretiminden kaynaklanmaktadır.

Pb(II) kirliliğine sebep olan sular genel olarak pil fabrikası atık sularından, asidik maden drenajlarından, tetraetil kurşun üreten fabrika atık sularından, kimyasal gübrelerden, benzin, böcek öldürücülerden kaynaklanmaktadır. Kurşun zehirlenmesi karın ağrısı, kansızlık, iştahsızlık, anksiyete, kemik ağrısı, beyinde hasar, kafa karışıklığı, konsantre olamama, kabızlık, yorgunluk, baş ağrısı, hazımsızlık, adele koordinasyonunun kaybı, çabuk sinirlenme, el titremeleri, adele ağrıları, hamilelerde düşük gibi etkilere neden olmaktadır.

Cd(II) kirliliğine böcek öldürücülerden, karayollarındaki tozlardan, nikel-kadmiyum pillerden, boyalardan, fosfatlı gübrelerden, güç üretimi yapan fabrikalardan ve madencilikten kaynaklanmaktadır. Kadmiyum zehirlenmesi beyindeki iştah ve acı merkezlerinde, beyinde, kalpte ve damar sisteminde, böbreklerde ve akciğerlerde hasarlara sebep olmaktadır.

Gerek bakır gerekse kurşun ve kadmiyum bileşiklerinin yanı sıra diğer ağır metallerin de canlı yaşamı üzerindeki olumsuz etkileri göz önünde bulundurularak düzenlenen her bir yönetmelik ve standart, bu metallerin alıcı ortamlara deşarjı için izin verilen limitlerin yıldan yıla daha da sıkılaştığını göstermektedir. Yapılan literatür incelemeleri sonucunda Dahiya vd. (2007) tarafından yapılan çalışmada liman sularına yapılan bakır deşarjlarının 3.0 µg/L ve kurşun deşarjlarının 2.0 µg/L (Central Pollution Control Board (CPCB), 1993) ile sınırlandırıldığı belirtilmiştir. Öte yandan yapılmış olan bazı çalışmalarda Amerikan Çevre Koruma Teskilatı (U.S. EPA) tarafından belirtilen standartlarda kullanma sularında Pb²⁺ 0,015 mg/L, Cu²⁺ 1,3 mg/L ve Cd²⁺ 0,005 mg/L limit değerleri aşmaması gerektiği bildirilmiştir.

9/8/1983 tarihli ve 2872 sayılı Çevre Kanununun 8 ve 11'inci maddeleri ile 1/5/2003 tarihli ve 4856 sayılı Çevre ve Orman Bakanlığı Teşkilat ve Görevleri Hakkındaki Kanunun 9. maddesine dayanılarak hazırlanan ve 31 Aralık 2004 tarihinde 25687 sayılı Resmi Gazete'de yayımlanan Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği (S.K.K.Y.) ile ülkemiz suları ve bazı endüstrilerin çıkış suları için belirlenen kurşun, kadmiyum, bor ve bakır standartlarına ilişkin değerler Çizelge 1.1.'de görülmektedir.

Yüksek konsantrasyonda ağır metal içeren endüstriyel atıksuların arıtımında nötralizasyon ve kimyasal çökeltim, adsorpsiyon, sorpsiyon, iyon değiştirme, ters ozmoz, buharlaştırma ve membran yöntemleri uygulanabilmektedir (Marani, 1995; Papini, 1999; Smith, 1996). Adsorpsiyon ile atıksulardan ağır metal iyonlarının giderimi iyi kurulmuş bir yöntemdir. Bu yöntemin ekonomisi adsorbent materyalinin fiyatına bağlıdır (Hussein vd.,1996; Lua ve Guo, 1998; Guo, 2002; Daud vd., 2002; Daud ve Ali, 2004). Literatürde sudan ağır metal giderimi için olabilecek beş adsorbent kategorisi yayımlanmıştır: Doğal ya da sentetik zeolitler, mangan oksit gibi metal oksitler, aktif karbonlar, iyon değiştirici reçineler ve son olarak biosorbentlerdir (Sublet vd., 2003). Aktif karbonun çözültiden ağır metal gideriminde diğerlerinden kat kat daha iyi olduğu belirtilmiştir (Zhang vd., 2005).

Aktif karbon, büyük kristal formu ve oldukça geniş iç gözenek yapısı ile karbonlu adsorbanlar ailesini tanımlamada kullanılan genel bir terimdir. Aktif karbonlar, insan sağlığına zararsız, kullanışlı ürünler olup, oldukça yüksek bir gözenekliliğe ve iç yüzey alanına sahip bulunmakta, çözültideki molekül ve iyonları gözenekleri vasıtasıyla iç yüzeylerine doğru çekebilmekte ve bu yüzden adsorban olarak adlandırılmaktadır (<http://www.kimyaevi.org/merak/aktif.asp>).

Birçok fiziksel, kimyasal ve biyolojik sistemlerde adsorpsiyon prosesi tercih edilmektedir. Özellikle endüstriyel proses suyu temini ve atıksuların arıtılmasında aktif karbon yaygın olarak kullanılmaktadır (Letterman, 1999).

Çizelge 1.1. S.K.K.Y.'ne göre ülkemiz suları için belirlenen bakır, kurşun, kadmiyum ve bor desarj limitleri

Su kaynakları/ Endüstri	Standart değerler			
	Bakır	Kurşun	Kadmiyum	Bor
I. kalite kıta içi su kaynakları	20 µg/L	10 µg/L	3 µg/L	1000 ^c µg/L
II. kalite kıta içi su kaynakları	50 µg/L	20 µg/L	5 µg/L	1000 ^c µg/L
III. kalite kıta içi su kaynakları	200 µg/L	50 µg/L	10 µg/L	1000 ^c µg/L
VI. kalite kıta içi su kaynakları	> 200 µg/L	> 50 µg/L	> 10 µg/L	> 1000 µg/L
Deniz suları	0,01 mg/L	0,1 mg/L	0,01 mg/L	-
Maden sanayii (2saatlik kompozit numune)	5 mg/L	0,5 mg/L	-	-
Petrol sanayii (2saatlik kompozit numune)	1 mg/L	1 mg/L	0,15 mg/L	-
Kimya sanayii (2saatlik kompozit numune)	1 mg/L	2 mg/L	0,15 mg/L	50 mg/L (perborat ve diğer bor ürün)
Maden sanayii (metal işleme) (2saatlik kompozit numune)	3 mg/L	2 mg/L	0,5 mg/L	-
Maden sanayii (galvanizleme) (2saatlik kompozit numune)	3 mg/L	1 mg/L	0,5 mg/L	-
Atıksu arıtma tesisleri(tam arıtma)	2 mg/L	3 mg/L	2 mg/L	-
Organize sanayi bölgesi atık suları	3 mg/L	2 mg/L	0,1 mg/L	-

Bu çalışmanın amaçları; (i) palmye kabuğu kökenli aktif karbonun kesikli işletim şartları altında yürütölen testlerle Cu^{2+} , Pb^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarının sulu çözeltilerden gideriminin incelenmesi, (ii) Cu^{2+} , Pb^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarının adsorpsiyonunun kinetik ve izoterminin belirlenmesi, (iii) Cu^{2+} , Pb^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarının giderimine borik asitin etkisinin belirlenmesidir.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Adsorpsiyon ile atıksulardan ağır metal iyonları giderimi için aktif karbon kullanımı iyi kurulmuş bir yöntemdir. Bu yöntemin ekonomisi büyük ölçüde adsorbent fiyatına bağlıdır. Düşük fiyatlı adsorbentler birçok araştırmacının merkezi olmaktadır ve genellikle ziraat ve endüstriyel atıklar gibi birçok hammaddeden üretilmektedir (Issabayeva vd., 2005). Aktif karbon üretmek için kullanılan ziraat atıkları genellikle hindistan cevizi kabuğu, antep fıstığı kabuğu, ceviz kabuğu, talaş ve tropikal ağaçlardır. Son zamanlarda bu örnekler palmiye kabuğunda eklenmesi üzerine çalışmalar yapılmaktadır. Aktif karbonun gözenek yapısı ve gözenek büyüklüğü dağılımının kullanılan hammaddenin yapısına bağlı olduğu yaygın bir şekilde kabul görmektedir. Gözenekler 3 kategoride sınıflandırılmaktadır: (i) mikro gözenek (< 2 nm), (ii) meso gözenek (2-50 nm), (iii) makro gözenek (> 50 nm). Bu değerler silindirik gözenekler için yarı çapı, yarık şeklindeki gözenekler için duvarlar arasındaki mesafeyi temsil etmektedir. Hindistan cevizi kabuğu kökenli aktif karbonun yarıklı makro gözenek şekline, kömür kökenli aktif karbonun kıvrımlı makro gözenek şekline sahip olduğu bilinmektedir. Bir materyali diğerinden ayırmak için kullanılan parametrelerden birisi de materyalin kimyasal bileşimidir (lignin, selüloz, haloselüloz). Yüksek lignin içeriğine sahip olan hammaddeden üretilen aktif karbon çoğunlukla meso gözenek ve makro gözenek yapısına sahiptir (Daud ve Ali, 2004).

2.1. Palmiye Kabuğu Kökenli Aktif Karbon

Palmiye Ağacı: Palmiyeler bilhassa tropik ve subtropik bölgelerde yaygın olarak bulunan bir bitki türüdür. Birkaç santim yükseklikten 60 metre yüksekliğe kadar değişen boyutlar gösterirler. Dünyadaki palmiye türü sayısının 3000 dolayında olduğu kabul edilmektedir. Bütün dünyada yaygın bir dağılım gösteren palmiyelerin en fazla tanınan ve kültürü yapılanları, gerek estetik gerekse ekonomik değerleri bakımından Hindistan Cevizi (*Cocos nucifera*) ve Arap Hurması (*Phoenix dactylifera*)'dır. Afrika Yağ Palmiyesi (*Elaeis guineensis*) de ekonomik değeri en fazla olan palmiyelerdendir. Türkiye'de çok az bilinen doğal palmiye toplulukları

vardır. Ülkemiz doğal palmiyelerinin adı Datça Hurması (*Phoenix theophrastii*) ve yeni bulunan, muhtemelen *P. theophrastii*'nin bir alt türü olan Gölköy Hurmasıdır (<http://www.palmiyemerkezi.com/palmiyelerhak.htm#sbasi>).

Palmiye Kabuğu Kökenli Aktif Karbon: Daud ve Ali (2004) yaptıkları çalışmada hindistan cevizi kabuğundan ve palmiye kabuğundan üretilen aktif karbonun gözenek gelişimini karşılaştırmışlardır. Aynı deneysel şartlar altında üretilen aktif karbonların gözenek gelişimi aynı yakma oranlarında oluşan gözenek tipine ve alanına bakılarak değerlendirilmiştir. Her yakma oranında mikro gözenek, meso gözenek ve makro gözenek gelişimlerinin palmiye kabuğu kökenli aktif karbonda hindistan cevizi kabuğu kökenli aktif karbondan her zaman daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Bu durumun palmiye kabuğu kökenli aktif karbonda hindistan cevizi kabuğu kökenli aktif karbona göre lignin içeriğinin yüksek olmasıyla ilişkili olduğu belirtilmiştir. Çizelge 2.1.'de palmiye kabuğunun ve hindistan cevizi kağunun lignin, selüloz ve haloselüloz içerikleri verilmiştir.

Çizelge 2.1. Palmiye kabuğu ve hindistan cevizi kağunun lignin, selüloz ve haloselüloz içerikleri

Materyal	Selüloz (%)	Lignin (%)	Haloselüloz (%)
Palmiye kabuğu	29,7	53,4	47,7
Hindistan cevizi kabuğu	19,8	30,1	68,7

Issabayeva vd., (2005) yaptıkları çalışmada palmiye kabuğu kökenli aktif karbonun fonksiyonel yüzey grupları incelenmiştir. Palmiye kabuğu kökenli aktif karbonda asidik yüzey gruplarının varlığı belirtilmiş ve palmiye kabuğu kökenli aktif karbon asidik yüzey gruplarının yüksek konsantrasyonu ile karakterize edilmiştir. Yüksek asiditenin, karbon yüzeyinde ağır metal iyonlarının yüksek adsorpsiyonu ile ilişkili olduğu belirtilmiş ve buna dayanarak palmiye kabuğu kökenli aktif karbonun yüksek ağır metal adsorpsiyonu kapasitesi sergileyeceği bildirmiştir.

2.2. Bor Elementi

Periyodik sistemin üçüncü grubunun başında bulunan ve atom numarası 5 olan bor elementi, kütle numaraları 10 ve 11 olan iki kararlı izotopundan oluşur. Elementer bor 1808 yılında Fransız Kimyacı Gay-Lussac ile Baron Louis Thenard ve İngiliz kimyacı Sir Humphry Davy tarafından bulunmuştur. Bor, yeryüzünde toprak, kayalar ve suda yaygın olarak bulunan bir elementtir. Toprağın bor içeriği genelde ortalama 10-20 ppm olmakla birlikte, ABD'nin batı bölgeleri ve Akdeniz'den Kazakistan'a kadar uzanan yörede yüksek konsantrasyonlarda bulunur. Deniz suyunda 0.5-9.6 ppm, tatlı sularda ise 0.01 - 1.5 ppm aralığındadır. Yüksek konsantrasyonda ve ekonomik boyutlardaki bor yatakları, borun oksijen ile bağlanmış bileşikler olarak daha çok Türkiye ve ABD'nin kurak, volkanik ve hidrotermal aktivitenin yüksek olduğu bölgelerde bulunmaktadır.

Bor elementinin kimyasal özellikleri morfolojisine ve tane büyüklüğüne bağlıdır. Mikron ebadındaki amorf bor kolaylıkla ve bazen şiddetli olarak reaksiyona girerken kristalin bor kolay reaksiyona girmez. Bor yüksek sıcaklıkta su ile reaksiyona girerek borik asit ve diğer ürünleri oluşturur. Mineral asitleri ile reaksiyonu, konsantrasyona ve sıcaklığa bağlı olarak yavaş veya patlama şeklinde olabilir ve ana ürün olarak borik asit oluşur (Çebi vd., 2001). Çizelge 2.2'de Bor elementinin fiziksel özellikleri verilmiştir.

Çizelge 2.2. Bor Elementinin Fiziksel Özellikleri (Çebi vd., 2001)

Özellik	Değeri
Atom ağırlığı	10.811±0.005 veya 0.007
Ergime noktası	2190+20 °C
Kaynama noktası	3660 °C
Isıl genleşme katsayısı (25-1050 °C, 1 °C için)	5×10 ⁻⁶ -7×10 ⁻⁶
Knoop sertliği	2100-2580 HK
Mohs sertliği(elmas-15)	11
Vickers sertliği	5000 HV

Borik Asit: Borik asit çok zayıf bir asittir. pH < 7 de seyreltik sulu solüsyonda çoğunlukla ayrılmamış borik asit [B(OH₃)] olarak bulunur. pH > 10 da solüsyonda ana tür metaborat anyonu [B(OH₄)]' dur. pH 6-11 arasında ve yüksek konsantrasyonda (> 0,025 mol/litre) suda çözünebilen B₃O₃(OH)₄⁻, B₄O₅(OH)₄⁻ ve B₅O₆(OH)₄⁻ gibi poliborat iyonları biçimindedir (World Health Organization, 1998).

Rajakovic ve Ristic (1996) yaptıkları çalışmada borik asit ve boraksın aktif karbon ile sorpsiyonu incelenmiştir. Aktif karbonun borik asit ve boraksın varlığında adsorbe edici görevini devam ettirdiği ve içilebilir sudan 1,4 mg/g borik asiti adsorbe ettiği belirtilmiştir. Ayrıca aktif karbon ile sulu çözeltilerden kurşun gideriminde borik asitin, karbon yüzeyini daha çok kurşun iyonunu yakalaması yönünde belirli şartlarda kimyasal olarak desteklediği ve kurşun ile borik asitin herhangi bir kompleks oluşturmadığı belirtilmiştir (Issabayeva vd., 2005).

2.3. Adsorpsiyon Prosesinin Teorisi

2.3.1. Adsorpsiyon Teorisi

Fazlar arasında yada ara yüzeylerde maddelerin birikimine adsorpsiyon denir. Adsorplanan, adsorplayan olarak adlandırılan katı faz üzerinde tutulan çözülmüş ve kolloidal maddedir.

Adsorbsiyon ya adsorplanan ve adsorplayan yüzey arasında kimyasal bağlanma, elektrostatik ve fiziksel etkileşimler gibi adsorplayanı harekete geçiren itici güç yada yüzey gerilimi ile ilişkili çözücünün itici gücünün bir sonucu olarak meydana gelir. Genelde adsorpsiyon her iki gücün ortaklaşa etkisi ile gerçekleşir (Weber ve DiGiano, 1996).

Proses, fazlardan birindeki bir maddenin (çözeltideki molekül) diğer fazdaki maddenin (katı faz) yüzeyinde birikerek tutulmasını amaçlar. Adsorpsiyon sürecinde ise, madde bir fazdan diğerine difüze olarak transfer olmaktadır. Adsorpsiyon,

temelde fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyon olarak ikiye ayrılır. Bu iki tip adsorpsiyon arasındaki farklar aşağıda sıralanmıştır:

- Fiziksel adsorpsiyonda, adsorplanan ve adsorplayan molekülleri arasında zayıf bağlayıcı kuvvetler olan Van der Waals kuvvetleri etkili olup, moleküller arasında herhangi bir elektron alış verişi veya elektron paylaşımı olmaz. Kimyasal adsorpsiyonda ise adsorplanan ve adsorplayan molekülleri arasında karşılıklı elektron alış verişi veya paylaşımı ile fiziksel adsorpsiyondaki bağlara göre daha kuvvetli olan kimyasal bağlar oluşabilir.
- Fiziksel adsorpsiyon tamamen tersinir olup, adsorplanan moleküllerin adsorplayanın yüzeyinden ayrılması, yani desorpsiyonu söz konusudur. Kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal şartlar değişmedikçe tersinmez bir süreçtir.
- Fiziksel adsorpsiyonda, adsorplanan madde adsorban yüzeyinde belirli noktalarda sabit olmayıp, adsorplanan moleküller yüzeyin tamamı üzerinde hareket edebilir. Bu şekilde katı haldeki adsorbanların yüzey alanlarının ölçülmesi mümkün olmaktadır. Fakat kimyasal adsorpsiyonda, adsorplanan moleküller katı yüzeyinde reaksiyona girdikleri adsorplayıcılar ile kimyasal bağ oluştururlar.
- Fiziksel adsorpsiyonda, açığa çıkan adsorpsiyon ısısı 10 kcal/mol'ün altında iken, bu değer kimyasal adsorpsiyonda 40 kcal/mol' den büyüktür.
- Fiziksel adsorpsiyon çok tabakalı (multilayer) olabilirken, kimyasal adsorpsiyon, tek tabaka (monolayer) ile sınırlıdır. İlk tabakayı takip eden tabakalardaki tutulmalar, ancak fiziksel adsorpsiyon yolu ile gerçekleşir.
- Fiziksel adsorpsiyonun meydana gelmesi için ilave bir aktivasyon enerjisi gerekmezken, kimyasal adsorpsiyonda ilave ek bir enerji gerekebilir (Smith, 1981).

Katı yüzeyindeki adsorpsiyon işlemi, difüzyon kinetiğine bağlı olarak gerçekleşmektedir. Konsantrasyon derecelenmesine bağlı olarak cereyan eden difüzyon işlemi iki şekilde gerçekleşmektedir;

- Film Difüzyonu: Adsorplayan (katı) yüzeyinde oluşan ince sıvı filmi içinde bulunan adsorplananın (sıvı fazdaki moleküller) adsorplayanın yüzeyine yayılımı.
- Por Difüzyonu: Adsorplananın molekül çapına, konsantrasyonuna vb. diğer değişkenlere bağlı olarak adsorplayanın yüzeyindeki gözeneklerin içerisine doğru yayılım (Ersoy, 2000).

Difüzyon mekanizmasının dışında, adhezyon kuvvetleri de katı maddenin yüzeyine tutunmada etkilidir. Böylece moleküllerin adsorpsiyonu temel olarak film difüzyonu, por difüzyonu ve adhezyon kuvvetleri olmak üzere üç etki ile gerçekleşir.

Yüzeyde kompleksleşme ile ifade edilen modelde, çözelti içindeki adsorplananın adsorplayanın yüzeyi üzerindeki atomlara kimyasal olarak bağlanması söz konusudur. Çözeltideki iyonlar ile adsorplayanın yüklenmiş yüzeyleri arasındaki elektrostatik etkileşim, katı yüzeyde meydana gelen adsorpsiyon reaksiyonlarını ifade eder. Adsorplayanın yüzeyi, içinde bulunduğu ortamın asidik yada bazik durumuna bağlı olarak fonksiyonel gruplar barındırır ($\cong M-OH$, $\cong M-OH_2^+$, $\cong M-O^-$ vb.). Çözelti fazında bulunan adsorplanan, katı faz yüzeyinde bulunan bu fonksiyonel gruplar üzerinde tutulur.

Yüzeyde kompleksleşme modeli ile açıklanan adsorpsiyonla ilgili olarak yapılan bazı kabuller aşağıda verilmiştir;

- Langmuir izoterminin bir uygulamasıdır.
- Kompleksleşme reaksiyonlarında kütle korunumu kanunları uygulanabilir.

- Aktiviteler, konsantrasyonla doğru orantılı olarak değişir.
- Fonksiyonel grupların bağlanmış olduğu adsorplayan moleküllerinin tutma kapasiteleri bellidir.
- Adsorpsiyon kinetiği genelde birinci derece kinetiğe uyar.
- İlk aşamada reaksiyon hızı yüksektir, daha sonra yavaşça dengeye ulaşır.
- Desorpsiyon, her zaman geri dönüşümlü olmayabilir (Beyhan, 2002).

Birçok fiziksel, kimyasal ve biyolojik sistemlerde adsorpsiyon prosesi tercih edilmektedir. Özellikle endüstriyel proses suyu temini ve atıksuların arıtılmasında aktif karbon yaygın olarak kullanılmaktadır (Letterman, 1999).

2.3.2 Adsorpsiyon Kinetikleri

Kesikli işletim şartları altında yürütülen adsorpsiyon proseslerinin kinetiğinin belirlenmesi endüstriyel uygulamalara yönelik gerçek boyuttaki sistemlerin dizaynı açısından önemlidir. Kinetikler kimyasal reaksiyonların oluşumunun ne kadar hızlı şekilde gerçekleştiğini ve reaksiyon hızını etkileyen faktörlerin durumunu açıklar. Sorpsiyon prosesinin doğası adsorbent sisteminin fiziksel ve kimyasal özelliklerine ve sistem şartlarına bağlıdır. Katı/sıvı karışımlarında gerçekleşen prosesleri açıklamak için yaygın olarak kullanılan kinetik ifadeleri I. derece (Lagergren modeli) ve II. derece (Ho modeli) kinetik modelleridir (Prasanna Kumar vd., 2006; Vasanth Kumar, 2006a).

Bir çözeltilde bulunan iyonun adsorban tarafından sorplanması işleminde 4 ana basamak vardır (Sawyer ve McParty, 1978).

1. Gaz veya sıvı fazda bulunan iyonlar, adsorbanı kaplayan bir film tabakasına doğru difüze olur. Bu basamak, adsorpsiyon düzeneğinde belirli bir hareket olduğu için çoğunlukla ihmal edilir.
2. Film tabakasına gelen iyonlar buradaki durgun kısımdan geçerek adsorbanın gözeneklerine doğru ilerler.
3. Daha sonra iyonlar adsorbanın gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerler.
4. Son olarak iyonun, adsorbanın gözenek yüzeyine tutunması meydana gelir.

Eğer adsorbanın bulunduğu faz hareketsiz ise 1. basamak en yavaş ve adsorpsiyon hızını belirleyen basamak olabilmektedir. Bu nedenle, eğer sıvı hareket ettirilirse yüzey tabakasının kalınlığı azalacağı için adsorpsiyon hızı artacaktır. Son basamak ölçülemeyecek kadar hızlı olduğundan ve ilk basamakta iyi bir karıştırma olduğu düşünülerek adsorpsiyon hızına ters bir etki yapmayacakları için 2. ve 3. basamaklar hız belirleyici olmaktadır. 2. basamak adsorpsiyonun ilk birkaç dakikasında ve 3. basamak ise prosesin geri kalan daha uzun bir süresinde meydana geldiği için adsorpsiyon hızını tam olarak etkileyen basamağın 3. basamak olduğu söylenebilir (Başibüyük ve Forster, 2003).

Kinetikler için kullanılan modeller arasından yaygın olarak kullanıldığı belirtilen I. derece kinetik modeli aşağıdaki denklemde belirtilmektedir:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (2.1)$$

Bu denklemin (2.1), $t=0$ ile t aralığında ve $q_t=0$, $q_t=q_e$ sınırları dahilinde integrali alınırsa aşağıdaki ifade elde edilir:

$$\log\left(1 - \frac{q_t}{q_e}\right) = \frac{k_1}{2.3} t \quad (2.2)$$

Denklem 2.2 lineer ve non-lineer durumlar göz önünde bulundurularak yeniden düzenlenirse lineer durumlar için;

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

ve non-lineer durumlar için Pseudo I. Derece;

$$1 - \frac{q_t}{q_e} = \exp(-k_1 t) \quad (2.4)$$

veya;

$$q_t = q_e - q_e \exp(-k_1 t) \quad (2.5)$$

şeklinde ifade edilirler (Kılıç, 2004).

Burada; k_1 adsorpsiyon için modele ait hız sabitini (dk^{-1}), q_e denge halinde adsorbe edilen metal iyonlarının miktarını (mg/g) ve q_t herhangi bir t anında adsorbe edilen metal iyonlarının miktarını (mg/g) belirtmektedir.

II. derece kinetik modeli ise lineer durumlar için Denklem 2.6.'daki gibi ifade edilmektedir (Vasant Kumar ve Sivanesan, 2006a):

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2.6)$$

Non-lineer durumlar için Pseudo II. derece ise aşağıdaki denklem kullanılmaktadır (Vasant Kumar ve Sivanesan, 2006a):

$$q = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (2.7)$$

Burada; k_2 adsorpsiyon için modele ait hız sabitini (g/mg.dk), q_e dengede adsorban üzerine sorplanan metal iyonlarının miktarını (mg/g) ve q herhangi bir t anında adsorban üzerine sorplanan metal iyonunun miktarını (mg/g) ifade etmektedir.

2.3.3. Adsorpsiyon İzotermi

Genelde adsorpsiyon prosesleri çözünmüş maddenin adsorbanın bağlanma bölgelerine olan dış kütle transferi, partikül içi difüzyonu ve adsorpsiyonu gibi çeşitli mekanizmalar sayesinde ilerler. Spesifik adsorpsiyon uygulamalarına ilişkin fazla miktarda uygun veri bulunmadıkça hız kontrol edici adımların belirlenmesi imkansız olmaktadır. Bu yüzden adsorpsiyonun denge durumu şartlarına dayalı ampirik dizayn prosedürleri, adsorban boyutu ve performansının belirlenmesinde en yaygın yöntemler olarak kabul edilmektedir. Farklı parametreler ve denge modellerinin temelini oluşturan termodinamik kabuller adsorpsiyon mekanizmalarının ve adsorbent yüzeyinin özellikleri ve performansı hakkında birkaç kavram sağlamaktadır. Adsorpsiyon sistemlerinin dizaynında ve performansının belirlenmesinde en uygun yöntem adsorpsiyon izotermidir (Vasant Kumar, 2006b).

Adsorpsiyon sistemlerinin denge durumunu açıklayabilmek için birçok izoterm modeli geliştirilmiştir. Bu modellerden en yaygın kullanılanları Freundlich ve Langmuir tarafından geliştirilmiş olan izotermilerdir. Langmuir izotermi adsorpsiyon yüzeyinin metal iyonları tarafından tek tabakalı olarak tutulduğu ve adsorbe edilen moleküller arasında sonradan ortaya çıkan herhangi bir etkileşimin olmadığı kabulüne dayanmaktadır. Bu yüzden adsorpsiyon doygunluğa ulaşır ve daha fazla meydana gelmez. Freundlich izotermi ise çok tabakalı adsorpsiyon modelinden ve heterojen yüzeylere adsorpsiyon modelinden türetilmiştir (Wu, 2007).

Freundlich izotermi aşağıdaki denklemde belirtilmektedir (Freundlich, 1906):

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (2.8)$$

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

Denklem 2.8'da her iki tarafın logaritmasının alınması ile lineer hale dönüştürülen yeni denklem aşağıda belirtilmektedir:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (2.9)$$

Bu eşitlikle lineer regresyon analizine göre $\log q_e$ değerlerine karşılık $\log C_e$ değerleri ile oluşturulan grafikte doğrunun eğimi $1/n$ değerini ve doğrunun y eksenini kesim noktası da $\log K_F$ değerlerini vermektedir. $1/n$ değeri heterojenite faktörüdür ve 0-1 aralığında yer alır. $1/n$ değeri sıfıra ne kadar yakınsa yüzey o kadar heterojen demektir.

Langmuir izotermi adsorbanın yüzeyinde alıcı noktaların var olduğunu ve bu noktaların enerji açısından benzer olduğunu kabul eder. Burada her alıcı noktanın sadece bir molekül adsorplayacağı kabul edilmiştir. Bu şekilde oluşan tabaka bir molekül kalınlığında olur. Bunun yanında, tüm adsorpsiyon alanları adsorplanan moleküllere karşı eşit miktarda çekim uygular ve adsorbe olan bir molekül bitişik alandaki bir başka molekül ile herhangi bir etkileşim içinde olmaz. Langmuir izotermi, katı yüzeyler üzerinde aktif adsorpsiyon alanlarında meydana gelen tutulmanın fiziksel veya kimyasal adsorpsiyon olup olmadığını diğer izotermelere göre daha iyi açıklamaktadır. Bu izoterme göre adsorpsiyon, adsorplanan maddenin başlangıç konsantrasyonu ile birlikte doğrusal olarak artar. Maksimum doyma noktasında, yüzey tek tabaka ile kaplanmakta ve yüzeyde tutulmuş madde miktarı sabit kalmaktadır. Adsorpsiyon hızı, adsorplanacak madde konsantrasyonu ve yüzey üzerinde bulunan boş adsorpsiyon alanları ile doğru orantılıdır. Desorpsiyon hızı ise yüzeydeki adsorplanmış molekül sayısı ile doğru orantılıdır (Kılıç, 2004).

Langmuir'in bu izotermi oluştururken kabul ettiği varsayımlar aşağıda belirtilmiştir (Smith, 1981; Kılıç, 2004).

- Adsorplayan materyalin tüm yüzeyi aynı adsorpsiyon aktivitesine sahiptir ve enerji bakımından üniformdur.
- Adsorbe edilen moleküller arasında herhangi bir etkileşim ve rekabet yoktur.
- Tüm adsorpsiyon aynı mekanizma ile gerçekleşir ve her adsorbe edilen kompleksin aynı yapıya sahip olduğu kabul edilir.
- Adsorpsiyonun derecesi, yüzey üzerindeki tek moleküler tabakadan büyük olamaz.

Bu kabullere dayandırılmış olan Langmuir izotermi aşağıda belirtilen her iki denklem ile ifade edilmektedir:

$$q_e = \frac{q_m a_L C_e}{1 + a_L C_e} \quad (2.10)$$

veya;

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L} + \left(\frac{a_L}{K_L}\right)C_e \quad (2.11)$$

Bu eşitlikte; q_e denge anında adsorban üzerine sorplanan metal iyonlarının miktarını (mg/g), q_m adsorban üzerine sorplanan modele ait maksimum metal iyonlarının miktarını (mg/g), a_L adsorpsiyon enerjisini (L/mg), K_L adsorpsiyon kapasitesini (L/mg) ve C_e denge halinde çözültide kalan metal iyonu konsantrasyonunu (mg/L) ifade etmektedir.

Lineer regresyon analizine göre C_e/q_e değerinin C_e değerine karşı geçirilmesi ile oluşturulan grafikteki doğrunun eğimi a_L/K_L değerini ve doğrunun kesim noktası ise $1/K_L$ değerlerini vermektedir.

Hall vd. (1966) Langmuir modelinin uygulanmasında a_L değerine göre hesaplanan ve ayırma faktörü olarak da bilinen R_L denge parametresini ortaya atmışlardır. Hesaplanan R_L değerine göre adsorpsiyonun özelliği hakkında önemli bilgiler elde edilebileceğini göstermişlerdir. R_L değerinin hesaplanması için aşağıda belirtilen denklem kullanılmaktadır:

$$R_L = \frac{1}{1 + a_L C_0} \quad (2.12)$$

Bu eşitlikte; a_L adsorpsiyon enerjisini (L/mg) ve C_0 maddenin çözeltideki başlangıç konsantrasyonunu (mg/L) ifade etmektedir.

Hesaplanan R_L değerlerine göre adsorpsiyonun uygun bir izoterm olup olmadığını belirlemek için Çizelge 2.2.'de belirtilen kriterler aranmalıdır (Bayat, 2002; Ho ve Wang, 2004).

Çizelge 2.3. İzoterm tipinin R_L değerine göre değerlendirilmesi

R_L değerleri	İzoterm tipi
$R_L > 1$	Uygun olmayan
$R_L = 1$	Lineer
$0 < R_L < 1$	Uygun
$R_L < 0$	Tersinmez

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Palmiye kabuğu kökenli aktif karbon ile sulu çözeltilerden Cu^{2+} , Cd^{2+} ve Pb^{2+} iyonlarının adsorpsiyonu ve ağır metal giderimine borik asitin etkisi araştırılmıştır. Deneysel çalışmalarda, kesikli işletim şartları altında işletim parametreleri ve bu parametlerin optimum değerleri belirlenmeye çalışılmıştır. Bu değerler belirlenirken ağır metal giderim veriminin en yüksek olduğu şartlar belirlenmeye çalışılmıştır.

Çalışma kapsamında yapılan tüm deneyler Süleyman Demirel Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü Su ve Atıksu Analiz Laboratuvarı'nda yapılmıştır. Deneysel çalışmalarda kullanılan cihaz ve ekipman ile ilgili bilgi aşağıda belirtilmiştir:

Spektrofotometre: 400~900 nm dalga boyları arasında ölçüm yapabilen Hach DR 2000 marka spektrofotometre kullanılmıştır. 400~700 nm arasında ± 2 nm, 700~900 nm arasında ± 3 nm hassasiyeti vardır. Analizler için standart reaktif ve solüsyonları mevcuttur.

Orbital İnkübatör: İç ortam sıcaklığı minimum 4 °C, maksimum 60 °C sıcaklığa kadar ayarlanabilen 0~400 rpm çalkalama aralığında çalışabilen zaman kontrollü Gallenkamp marka orbital inkübatör kullanılmıştır. Çalkalama platformu üzerine 11 adet 2 L'lik, 15 adet 1 L'lik, 22 adet 500 ml'lik ve 38 adet 250 ml'lik erlen yerleştirilebilmektedir.

pH Metre: Hanna Instruments 9321 Microprocessor pH metre cihazı.

Manyetik Karıştırıcı: Selecta marka Amimatic-E model manyetik karıştırıcı. 60~1600 rpm aralığında karıştırma hızına sahiptir.

Saf su cihazı: Nüve marka NS 112 model saf su cihazı. Distilasyon ünitesi mevcuttur. Saatte yaklaşık olarak 15 L saf su üretme kapasitesine sahiptir.

Hassas terazi: Presica marka XB 220A model hassas terazi. Cihaz ile maksimum 220 g ve minimum 0.0001 g ağırlıkları için ölçüm yapılmaktadır. Tartılacak malzemenin dış ortamdan etkilenmesini önlemek için koruyucu kabin mevcuttur.

3.1. Adsorban

Deneyisel çalışmalarda kullanılan palmye kabuğu kökenli aktif karbon Kuala Lumpur, Malezya yerel üreticisi olan IDSYS SND BHD firmasından temin edilmiştir. Palmye kabuğu kökenli aktif karbonun fizikokimyasal özellikleri Çizelge 3.1.' de verilmiştir. Deneylerde 0,5 mm gözenek çapına sahip elekten geçirilen palmye kabuğu kökenli aktif karbon kullanılmıştır. Herhangi bir ön arıtma uygulanmamıştır.

Çizelge 3.1. Palmye Kabuğu Kökenli Aktif Karbonun Fizikokimyasal Özellikleri (Veriler IDSYS SND BHD teknik veri dökümanlarından elde edilmiştir.)

Parametre	Test Metodu	Değer
İyot sayısı (mg/g)	ASTM D4607-86	1050
Nem içeriği (%)	ASTM D2867-91	5
Yoğunluğu (g/l)	ASTM D2854-89	450-500
Kül içeriği (%)	ASTM D2866-83	5
Fiziksel olarak sertlik(%)	ASTM D3802-79	95
pH	ASTM D3838-80	8-11
Yüzey alanı (m ² /g)	BET N ₂	1000 (yaklaşık olarak)

3.2. Kimyasallar ve Analizler

Deneylerde kullanılan tüm kimyasallar analitik saflıktadır. Stok Cu²⁺ bakır sülfat (CuSO₄), Pb²⁺ kurşun nitrat (Pb(NO₃)₂), Cd²⁺ kadmiyum sülfat (3CdSO₄.8H₂O) ve borik asit (H₃BO₃) çözeltileri kimyasallarının saf su içerisinde çözünmesi ile hazırlanmıştır. Çözelti pH'larının istenilen değere getirilmesi amacıyla 0.1 M derişiminde hazırlanan NaOH ve HCl çözeltileri kullanılmıştır.

Adsorbanın ağır metali adsorbe etme kapasitesinin belirlenmesi için süzüntüde kalan ağır metal konsantrasyonları spektrofotometrik yöntemler kullanılarak belirlenmiştir. Bu yöntemler EPA (Environmental Protect Agency, USA) talimatlarına göre, bakır (Cu^{2+}) için *bicinchoninate* metodu, kurşun (Pb^{2+}) ve kadmiyum (Cd^{2+}) *dithizone* metodu, bor için *carmine* metodudur. Bu metodlar kısaca aşağıdaki gibi açıklanabilir:

Bicinchoninate Metodu: Analizi yapılacak 25 ml numune içerisine CuVer 1 Copper Reagent Powder Pillow eklenir ve 560 nm dalga boyunda spektrofotometrede okuma yapılarak metal konsantrasyonu belirlenir.

Dithizone Metodu: Kurşun (Pb^{2+}) için, analizi yapılacak 250 ml numune 500 ml'lik ayırma hunisine konulur. İçerisine Buffer Powder Pillow eklenir ve çözünene kadar çalkalanır. 100 ml'lik erlene 50 ml kloroform ve DithiVer Metals Reagent Powder Pillow konulur ve çözünene kadar çalkalanır. Bu karışımın 30 ml'si ayırma hunisine ilave edilir ve alt üst edilerek çalkalanır. 5 N sodyum hidroksit standart solüsyonundan 5 ml ilave edilir ve karışımın rengi mavi-yeşilden portakal rengine dönünceye kadar çalkalanır. Sonra 5 damla daha 5 N sodyum hidroksit standart solüsyonundan ilave edilir. Ayırma hunisine 1 gr potasyum siyanür ilave edilir ve çözününceye kadar çalkalanır. Ayırma hunisinde oluşan alt tabaka 25 ml'lik küvete alınır ve 515 nm dalga boyunda spektrofotometrede ölçüm yapılarak metal konsantrasyonu belirlenir.

Dithizone Metodu: Kadmiyum (Cd^{2+}) için, analizi yapılacak 250 ml numune 500 ml'lik ayırma hunisine konulur. İçerisine Buffer Powder Pillow eklenir ve çözünene kadar çalkalanır. 100 ml'lik erlene 30 ml kloroform ve DithiVer Metals Reagent Powder Pillow konulur ve çözünene kadar çalkalanır. 20 ml %50'lik sodyum hidroksit solüsyonu ayırma hunisine ilave edilir. Ayırma hunisine 0,1 gr potasyum siyanür ilave edilir ve çözününceye kadar çalkalanır. Erlende bulunan karışımın tamamı ayırma hunisine ilave edilir ve alt üst edilerek çalkalanır. Ayırma hunisinde oluşan alt tabaka 25 ml'lik küvete alınır ve 515 nm dalga boyunda spektrofotometrede ölçüm yapılarak metal konsantrasyonu belirlenir.

Carmin Metodu: 300 ml'lik erlene 75 ml sülfürik asit ve BoroVer 3 Reagent Powder Pillow konulur ve karıştırılır. Analizi yapılacak 2 ml numune 125 ml'lik erlene konulur. 300 ml'lik erlendeki numuneden 50 ml'lik mezüre 35 ml'si alınır ve 125 ml'lik erlene ilave edilir. 125 ml'lik erlendeki numuneden 25 ml küvete alınır ve 605 nm dalga boyunda spektrofotometrede ölçüm yapılarak metal konsantrasyonu belirlenir.

3.3. Deneysel Çalışmalar

3.3.1. Optimum pH Değerinin Belirlenmesi

Palmiye kabuğu kökenli aktif karbon ile ağır metal gideriminde optimum pH değerini belirlemek için farklı pH değerlerinde adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Cu^{2+} , Pb^{2+} ve Cd^{2+} deneyleri pH 2, 3, 4, 5 ve 6 değerlerinde yapılmıştır. Ağır metal analizlerinde kullanılacak numune hacimleri göz önünde bulundurularak Cu^{2+} için hacim 50 ml, Pb^{2+} ve Cd^{2+} için hacim 300 ml olarak belirlenmiştir. 50 mg/L başlangıç konsantrasyonuna sahip ağır metal çözeltilisine 1 g/L ağırlığında adsorban eklendikten sonra başlangıç pH'ı belirtilen değerlere ayarlanmıştır ve oluşturulan karışım 1 saat süre ile 150 rpm ve 20 °C çalışma koşulları altında orbital inkübatörde çalkalanmıştır. Karışım süresi sonunda numuneler gözenek çapı 0.45 µm filtrelerden süzölmüş ve süzölen suda metal ölçümleri yapılmıştır. Adsorpsiyon kapasitesi hesaplanarak optimum pH değeri belirlenmeye çalışılmıştır. Borik asitin ağır metal giderimine etkisini araştırmak amacı ile bütün deneyler, 0.1 M borik asitten 0,1 ml alınarak ağır metal çözeltilerine ilave edilmesiyle tekrarlanmıştır. Kullanılan bu borik asit miktarı, farklı konsantrasyonlarda borik asitin ağır metal çözeltilerine ilave edilmesiyle gerçekleştirilen deneyler sonucunda ağır metal miktarında meydana gelen değişimler gözönüne alınarak belirlenmiştir.

3.3.2. Optimum Temas Süresinin Belirlenmesi

Optimum temas süresini belirlemek için, 50 mg/L'lik konsantrasyona sahip ağır metal çözeltilisine 1 g/L adsorban ilave edildikten sonra optimum pH değerine

ayarlanarak hazırlanan karışımlar 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55 ve 60 dakikalık süreler boyunca 150 rpm ve 20 °C çalışma koşulu altında işletilen orbital inkübatörde çalkalamaya maruz bırakılmıştır. Karışım süresi sonunda numuneler gözenek çapı 0.45 µm filtrelerden süzölmüş ve süzölen suda metal ölçömleri yapılmıştır. Borik asitin ağır metal giderimine etkisini araştırmak amacı ile bütün deneyler, 0,1 M borik asitten 0,1 ml alınarak çözeltilere ilave edilmesiyle tekrarlanmıştır.

3.3.3. Optimum Dozun Belirlenmesi

Optimum dozu belirlemek için yapılan çalışmalar, optimum pH ve karıştırma süresinde, 20 °C ve 150 rpm de gerçekleştirilmiştir. 50 mg/L'lik konsantrasyona sahip ağır metal çözeltilerine Cu²⁺ için 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 mg, Pb²⁺ ve Cd²⁺ için 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400 mg adsorban ilave edilmiştir. Karışım süresi sonunda numuneler gözenek çapı 0.45 µm filtrelerden süzölmüş ve süzölen suda metal ölçömleri yapılmıştır. Borik asitin ağır metal giderimine etkisini araştırmak amacı ile bütün deneyler, 0,1 M borik asitten 0,1 ml alınarak çözeltilere ilave edilmesiyle tekrarlanmıştır. Adsorpsiyon kapasiteleri, tez çalışması boyunca gerçekleştirilen tüm adsorpsiyon deneyleri ile elde edilen verilerin aşağıdaki eşitliğe uyarlanması ile hesaplanmıştır.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_f) * V}{m} \quad (3.1)$$

Bu denklemde; q_e denge zamanında adsorban üzerine sorplanan metal iyonlarının miktarını (mg/g), C₀ çözeltilinin başlangıç metal iyonu konsantrasyonunu (mg/L), C_f süzöntüde kalan metal iyonu konsantrasyonunu (mg/L), m karışımdaki adsorbanın kuru ağırlığını (g) ve V karışım hacmini (L) belirtmektedir.

3.3.4. Kinetik Çalışmaları

Kinetik çalışmaları, palmiye kabuğu kökenli aktif karbon ile ağır metal giderimi mekanizmasının açıklanması ve adsorpsiyon hızının belirlenmesi için yapılmıştır. Adsorpsiyon mekanizması adsorbanın fiziksel veya kimyasal özelliklerine bağlıdır.

Deneysel çalışmalar sonunda elde edilen veriler kullanılarak lineer ve non-lineer regresyon analizleri çözümlenmeye çalışılmıştır. Böylece palmiye kabuğu kökenli aktif karbon ile ağır metal giderimi olayının hangi kinetik modeli ile açıklanacağı belirlenmeye çalışılmıştır.

Lineer ve non lineer regresyon için aşağıdaki denklemler kullanılmıştır:

Lineer Lagergren I. derece kinetik modeli;

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

Non lineer Pseudo I. derece kinetik modeli;

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

Burada; k_1 adsorpsiyon için modele ait hız sabitini (dk^{-1}), q_e denge halinde adsorbe edilen metal iyonlarının miktarını (mg/g) ve q_t herhangi bir t anında adsorbe edilen metal iyonlarının miktarını (mg/g) belirtmektedir.

Lineer II. derece kinetik modeli;

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

Non lineer Pseudo II. derece kinetik modeli;

$$q = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t}$$

Burada; k_2 adsorpsiyon için modele ait hız sabitini (g/mg.dk), q_e dengede adsorban üzerine sorplanan metal iyonlarının miktarını (mg/g) ve q herhangi bir t anında adsorban üzerine sorplanan metal iyonunun miktarını (mg/g) ifade etmektedir.

3.3.4.1. Optimum Sıcaklığın Belirlenmesi

Palmiye kabuğu kökenli aktif karbon ile ağır metal gideriminde optimum sıcaklık değerini belirlemek için optimum çözelti pH'ı ve optimum doz şartları altında deneyler gerçekleştirilmiştir. Başlangıç konsantrasyonu 50 mg/L olan ağır metal çözeltilerine optimum adsorban dozu eklenerek oluşturulan karışımlar 15, 20, 25, 30 ve 35 °C başlangıç sıcaklığında orbital inkübatörde çalkalanmıştır. Her bir test sonrasında karışımlar gözenek çapı 0.45 µm filtrelerden süzölmüş ve süzölen suda metal ölçömleri yapılmıştır. Borik asitin ağır metal giderimine etkisini araştırmak amacı ile bütün deneyler, 0,1 M borik asitten 0,1 ml alınarak çözeltilere ilave edilmesiyle tekrarlanmıştır.

3.3.4.2. Farklı Başlangıç Metal Konsantrasyonları İle Kinetik Çalışması

Farklı başlangıç konsantrasyonlarında ağır metal çözeltileri ile palmiye kabuğu kökenli aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesindeki ve hızındaki değişimi araştırmak için optimum çözelti pH'ı, optimum doz ve optimum sıcaklık şartları altında deneyler gerçekleştirilmiştir. Başlangıç ağır metal konsantrasyonu olarak 25, 50, 75 ve 100 mg/L ağır metal çözeltileri içerisinde optimum dozda adsorban ilave edilerek orbital inkübatörde çalkalanmıştır. Her bir test sonrasında karışımlar gözenek çapı 0.45 µm filtrelerden süzölmüş ve süzölen suda metal ölçömleri yapılmıştır. Borik asitin ağır metal giderimine etkisini araştırmak amacı ile bütün deneyler, 0,1 M borik asitten 0,1 ml alınarak çözeltilere ilave edilmesiyle tekrarlanmıştır.

3.3.5. İzoterm Çalışması

Adsorban ve adsorbat arasındaki ilişkiyi belirlemek için optimum çözelti pH'ı ve optimum sıcaklıkta adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. 50 mg/L ağır metal konsantrasyonuna sahip çözeltilere Cu^{2+} için 50 ml hacimde 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 mg, Pb^{2+} ve Cd^{2+} için 300 ml hacimde 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400 mg adsorban eklenerek oluşturulan karışım denge süresine kadar çalıştırılan orbital inkübatörde çalkalanmıştır. Karışım süresi sonunda numuneler gözenek çapı 0.45 μm filtrelerden süzölmüş ve süzölen suda metal ölçömleri yapılmıştır. Borik asitin ağır metal giderimine etkisini araştırmak amacı ile bütün deneyler, 0,1 M borik asitten 0,1 ml alınarak çözeltilere ilave edilmesiyle tekrarlanmıştır.

Deneysel çalışmalar sonucu elde edilen veriler, lineer ve non-lineer regresyon analizine göre çözümlenerek Freundlich ve Langmuir izoterm sabitleri hesaplanmıştır ve adsorpsiyon olaylarının hangi izoterm modeline uyum sağladığı belirlenmeye çalışılmıştır.

Non lineer Langmuir izotermine ait parametreler aşağıdaki denkleme göre belirlenmiştir:

$$q_e = \frac{q_m a_L C_e}{1 + a_L C_e}$$

Lineer Langmuir izotermine ait parametreler aşağıdaki denkleme göre belirlenmiştir:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L} + \left(\frac{a_L}{K_L}\right)C_e$$

Bu eşitliklerde; q_e denge anında adsorban üzerine sorplanan metal iyonlarının miktarını (mg/g), q_m adsorban üzerine sorplanan modele ait maksimum metal iyonlarının miktarını (mg/g), a_L adsorpsiyon enerjisini (L/mg), K_L adsorpsiyon

kapasitesini (L/mg) ve C_e denge halinde çözültide kalan metal iyonu konsantrasyonunu (mg/L) ifade etmektedir.

Non lineer Freundlich izotermine ait parametreler aşağıdaki denkleme göre belirlenmiştir:

$$q_e = K_F C_e^{1/n}$$

Lineer Freundlich izotermine ait parametreler aşağıdaki denkleme göre belirlenmiştir:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$$

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

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

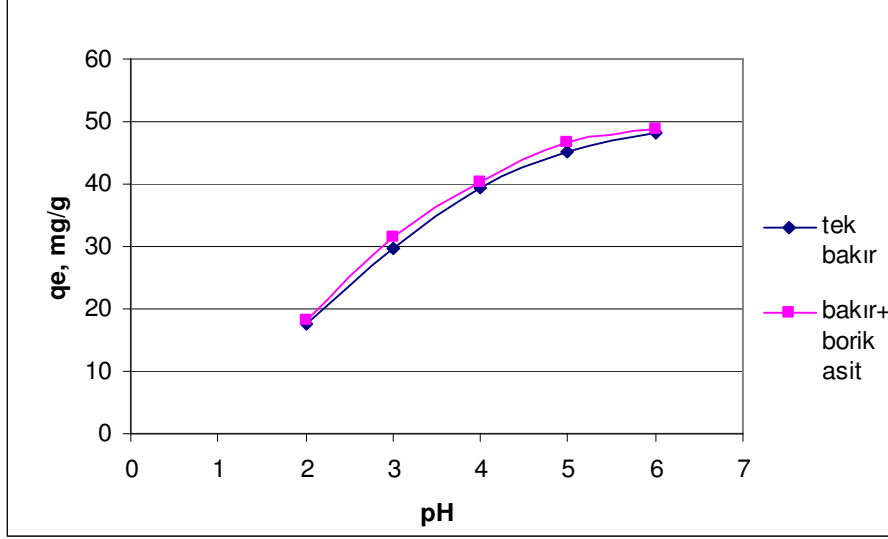
4.1. Optimum pH Değerinin Belirlenmesi

Çözelti pH'ı adsorban yüzeyindeki reaksiyon hızını belirlemede önemli bir faktördür. Farklı pH aralıklarında adsorpsiyon kapasitesinde meydana gelen değişim büyük ölçüde adsorbanın yüzey özelliklerinin oluşumunda pH'ın etkisinden kaynaklanmaktadır (Koby vd., 2005). Adsorpsiyon ile sulu çözeltilerden ağır metal gideriminde çözelti pH'ı adsorbatın iyonlaşmasında ve türlerinin oluşumunda etkilidir (Karnitz vd., 2006).

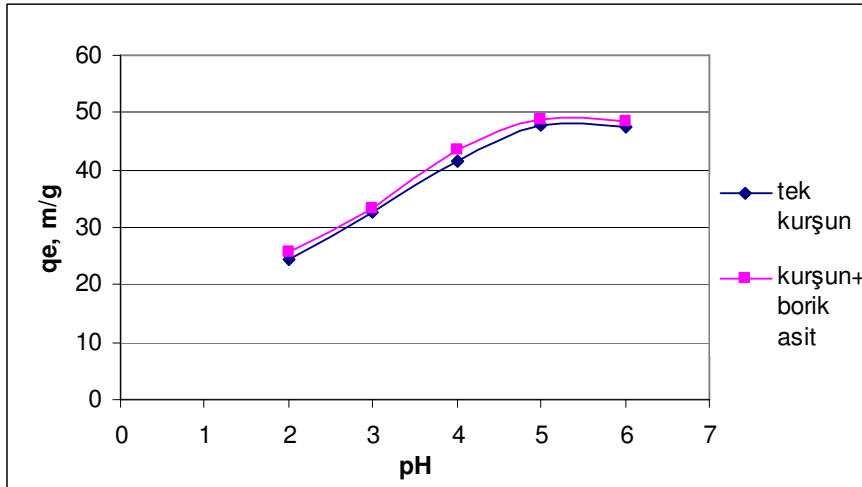
Palmiye kabuğu kökenli aktif karbon ile Cu^{2+} , Pb^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarının adsorpsiyonunda optimum pH değerini belirlemek için yapılan deneysel sonuçlar sırasıyla Şekil 4.1., Şekil 4.2. ve Şekil 4.3'te gösterilmiştir. Çözeltinin pH değeri arttıkça metal iyonlarının adsorpsiyon kapasitesi de artmıştır. Elde edilen veriler değerlendirildiğinde Cu^{2+} , Pb^{2+} ve Cd^{2+} adsorpsiyonları için en yüksek adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla pH 6 (45,16 mg/g), pH 5 (47,67 mg/g) ve pH 5 (48,44 mg/g)' te gerçekleştiği gözlenmiştir. Bu deneyler ağır metal çözeltilerine 0,1 M borik asitten 0,1 ml ilave edilmesi ile tekrar edilmiştir. Borik asitli çözeltilerde de en yüksek adsorpsiyon kapasitesi aynı pH değerlerinde elde edilmiştir. Cu^{2+} , Pb^{2+} ve Cd^{2+} 'nin borik asitli çözeltileri için sırasıyla pH 6 (46,78 mg/g), pH 5 (48,67 mg/g) ve pH 5 (49,61 mg/g)'tir. Borik asit varlığında aktif karbon adsorbe edici görevini devam ettirmiştir.

Çok düşük pH değerlerinin kullanımı karbon yüzeyinde ağır metal ve H^+ iyonlarının adsorpsiyon rekabeti ile sonuçlanmaktadır. Karbon yüzeyinde H^+ iyonlarının adsorpsiyonu ile karbon yüzeyi pozitif değerle yüklenir ve bunun sonucu olarak, itici güç etkisi nedeniyle metal katyonlarının bağlanma bölgelerine yaklaşması güçleşmektedir. Çözeltinin pH değeri artmaya başladıkça H^+ iyonu miktarı azalır ve adsorbanın metal iyonları ile olan etkileşimi artmaya başlar. Bu nedenden dolayı metal iyonlarının adsorpsiyon kapasitesinde kademeli olarak bir artış meydana gelmiştir. Çok yüksek pH değerlerinde ise çözünebilir olan ağır metal iyonları OH^-

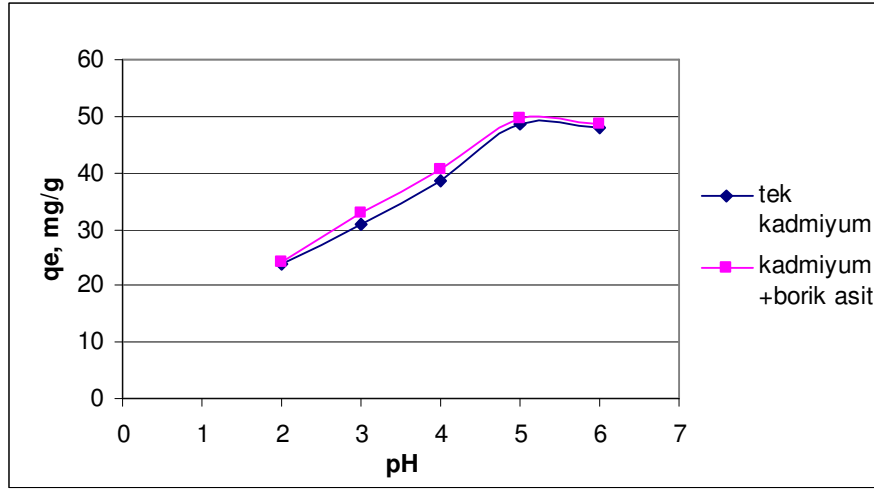
iyonunun konsantrasyonunda meydana gelen artıştan dolayı hidroksitler halinde çökmeye başlar.



Şekil 4.1. Cu^{2+} adsorpsiyonu için optimum pH'ın belirlenmesi (Co:50 mg/L, adsorban dozajı: 1 g/L, karıştırma hızı:150 rpm, karıştırma süresi:1 saat, T:20 °C)



Şekil 4.2. Pb^{2+} adsorpsiyon için optimum pH'ın belirlenmesi (Co:50 mg/L, adsorban dozajı:1 g/L, karıştırma hızı:150 rpm, karıştırma süresi:1 saat, T:20 °C)



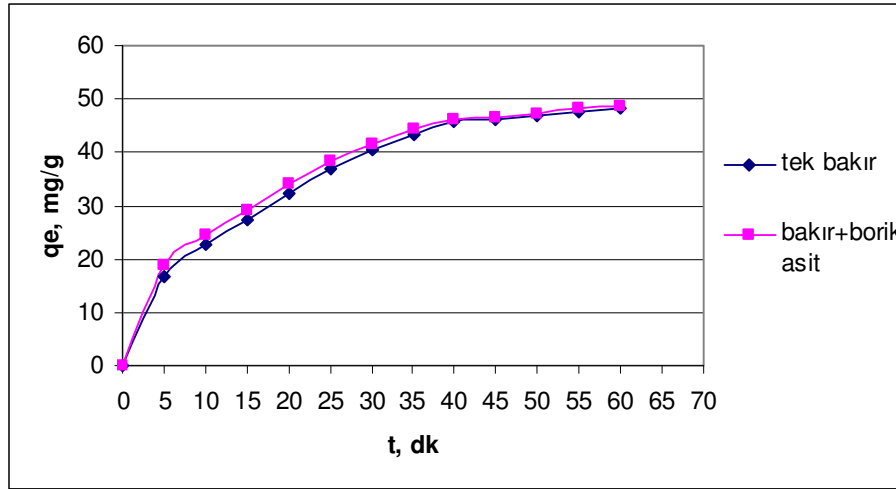
Şekil 4.3. Cd^{2+} adsorpsiyon için optimum pH'ın belirlenmesi (Co:50 mg/L, adsorban dozajı:1 g/L, karıştırma hızı:150 rpm, karıştırma süresi:1 saat, T:20 °C)

Cu^{2+} , Pb^{2+} ve Cd^{2+} adsorpsiyonları ile ilgili daha önce yapılmış olan çalışmalara bakıldığında benzer sonuçlar elde edildiği gözlenmiştir. Koby vd. (2005) tarafında yapılan çalışmada kayısı çekirdeklerinden üretilen aktif karbon ile sulu çözeltilerden ağır metal adsorpsiyonu incelenmiştir. En yüksek Cd^{2+} gideriminin pH 5'te gerçekleştiği belirtilmiştir. Karnitz vd. (2006) yaptıkları çalışmada kimyasal olarak modifiye edilmiş şeker kamışı küspesi ile sulu çözeltilerden ağır metal adsorpsiyonu incelenmiştir. Cu^{2+} giderimi için optimum pH'ı 6, Pb^{2+} giderimi için optimum pH'ı 5 olarak belirtmiştir.

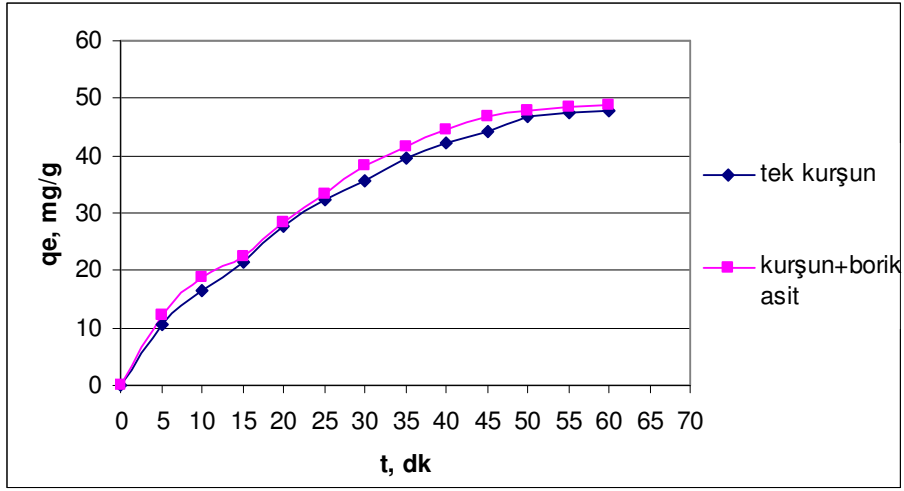
4.2. Optimum Temas Süresinin Belirlenmesi

Çözeltide kalan ağır metal miktarı ile aktif karbon tarafından adsorbe edilen ağır metal miktarı arasındaki denge oluşuncaya kadar zamanla ağır metal adsorpsiyonu artar. Bu denge oluşuktan sonra ağır metal adsorpsiyonu yavaşlar ve durur. Denge oluşuncaya kadar geçen sürenin yapılan deneysel çalışmalar ile belirlenmesi gerekmektedir.

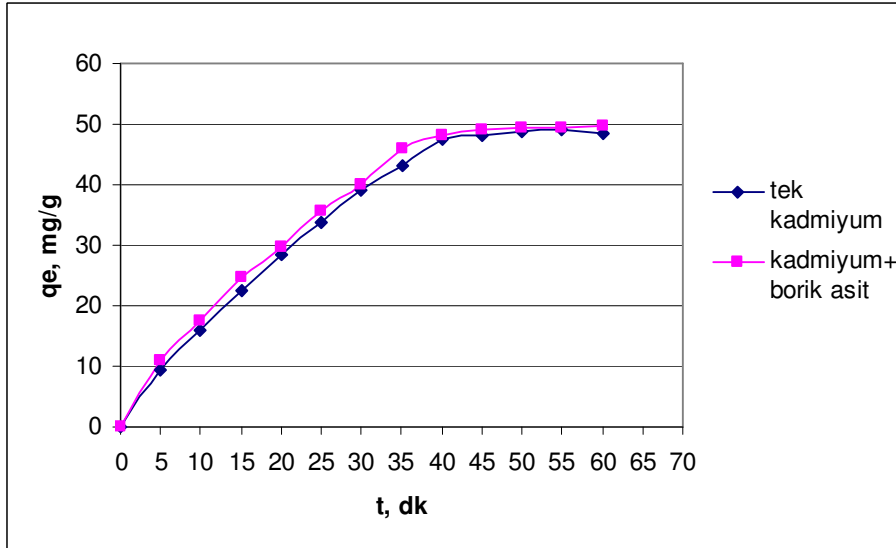
Cu^{2+} , Pb^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarının palmye kabuğu kökenli aktif karbon ile adsorplanmasında optimum temas süresinin belirlenmesi için yapılan deneysel çalışmaların sonuçları sırasıyla Şekil 4.4., Şekil 4.5. ve Şekil 4.6'te gösterilmiştir. Deneysel sonuçlara göre, metal iyonları ile adsorban arasındaki etkileşimin Cu^{2+} ve Cd^{2+} için ilk 25 dk, Pb^{2+} için ilk 30 dk içerisinde hızlı bir şekilde gerçekleştiğini, bu aşamadan sonraki süreçte adsorpsiyonun yavaşladığını ve en yüksek adsorpsiyon kapasitesinin Cu^{2+} ve Cd^{2+} için 40 dk (sırasıyla 45,67 ve 47,52 mg/g), Pb^{2+} için 50 dk (46,67mg/g)'da elde edildiğini, bu aşamadan sonraki süreçte ise adsorpsiyon kapasitesinde önemli bir değişim olmadığını göstermektedir. Bu nedenle Cu^{2+} ve Cd^{2+} için adsorpsiyon denge süresi 40 dk, Pb^{2+} adsorpsiyon denge süresi için 50 dk olarak belirlenmiştir. Bu deneyler ağır metal çözeltilerine 0,1 M borik asitten 0,1 ml ilave edilmesi ile tekrar edilmiştir. Borik asitli çözeltilerde de en yüksek adsorpsiyon kapasitesi aynı temas sürelerinde elde edilmiştir. Cu^{2+} ve Cd^{2+} 'nin borik asitli çözeltileri için 40 dk (46,33 ve 48,17 mg/g) ve Pb^{2+} 'nin borik asitli çözeltisi için 50 dk (47,67 mg/g)'dır. Bundan sonraki çalışmalarda bu süre üzerinden yapılan deneysel sonuçlar dikkate alınmıştır.



Şekil 4.4. Cu^{2+} adsorpsiyonu için optimum temas süresinin belirlenmesi (Co:50 mg/L, adsorban dozajı:1 g/L, başlangıç pH:6, karıştırma hızı:150 rpm, T:20 °C)



Şekil 4.5. Pb^{2+} adsorpsiyonu için optimum temas süresinin belirlenmesi (Co:50 mg/L, adsorban dozajı:1 g/L, başlangıç pH:5, karıştırma hızı:150 rpm, T:20 °C)



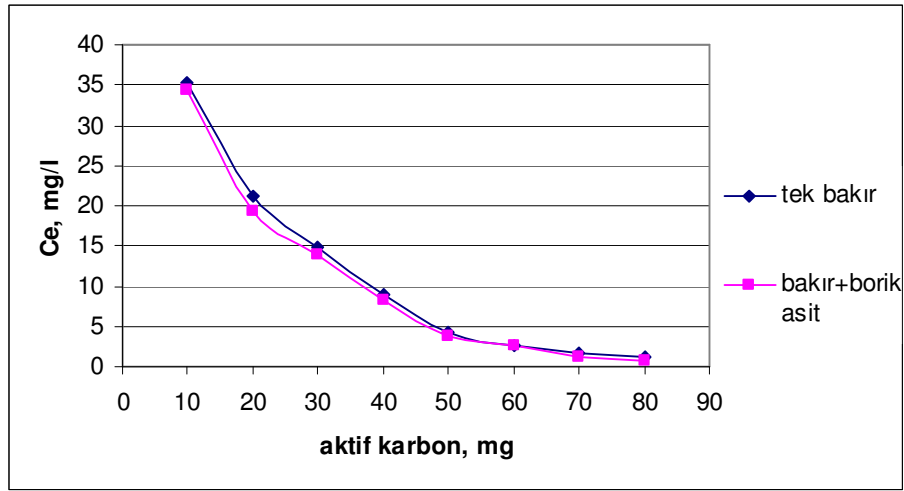
Şekil 4.6. Cd^{2+} adsorpsiyonu için optimum temas süresinin belirlenmesi (Co:50 mg/L, adsorban dozajı:1 g/L, başlangıç pH:5, karıştırma hızı:150 rpm, T:20 °C)

Elde edilen sonuçlar literatür ile karşılaştırıldığında benzer sonuçların elde edildiği gözlenmiştir. Karnitz vd. (2006) Cu^{2+} , Pb^{2+} ve Cd^{2+} ağır metalleri için yaptıkları

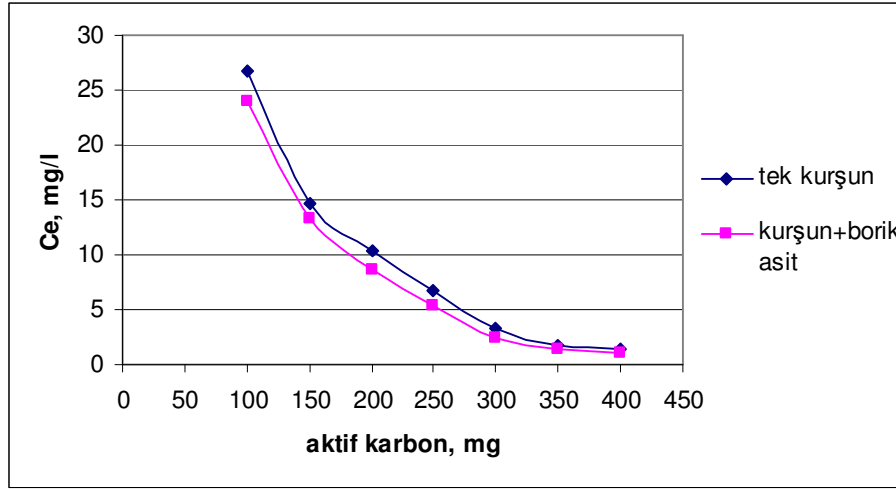
çalışmada Cu^{2+} ve Cd^{2+} adsorpsiyonu için optimum temas süresini 40 dk, Pb^{2+} adsorpsiyonu için optimum temas süresini 50 dk olarak belirlenmiştir.

4.3. Optimum Dozun Belirlenmesi

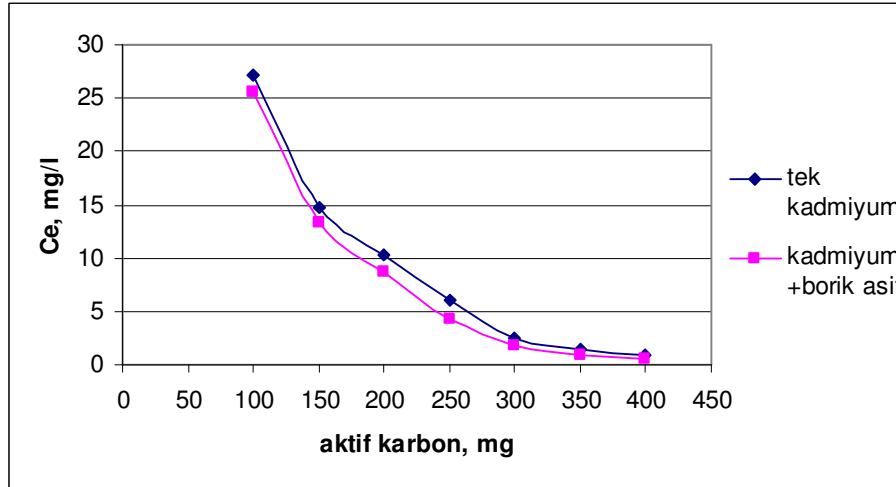
Optimum doz belirleme çalışmaları için yapılan deneyler optimum pH ve temas süresi ve $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de gerçekleştirilmiştir. Elde edilen veriler Cu^{2+} , Pb^{2+} ve Cd^{2+} için sırasıyla Şekil 4.7., Şekil 4.8. ve Şekil 4.9.'da gösterilmiştir.



Şekil 4.7. Cu^{2+} adsorpsiyonu için optimum dozun belirlenmesi (Co:50 mg/L, hacim:50 ml, başlangıç pH:6, karıştırma hızı:150 rpm, T:20 $^{\circ}\text{C}$)



Şekil 4.8. Pb^{2+} adsorpsiyonu için optimum dozun belirlenmesi (Co:50 mg/L, hacim:300 ml, başlangıç pH:5, karıştırma hızı:150 rpm, T:20 °C)



Şekil 4.9. Cd^{2+} adsorpsiyonu için optimum dozun belirlenmesi (Co:50 mg/L, hacim:300 ml, başlangıç pH:5, karıştırma hızı:150 rpm, T:20 °C)

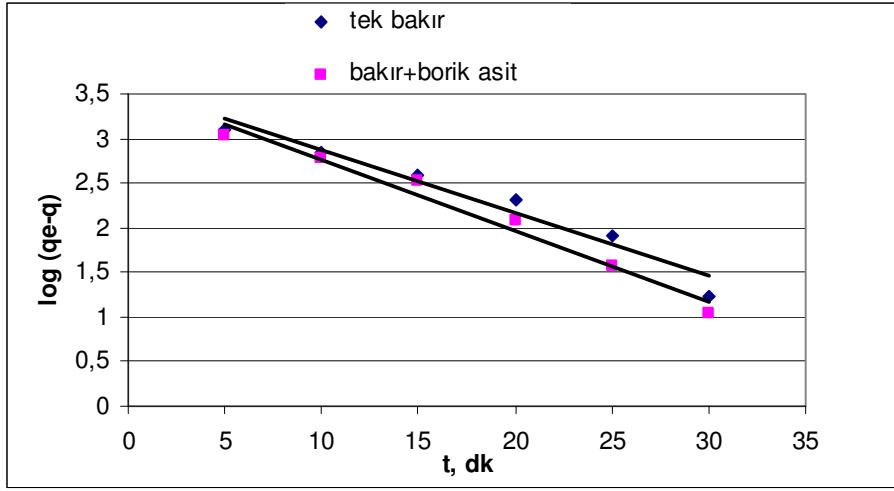
Adsorban miktarının artmasıyla sulu çözeltilerinden metallerin giderimide artmaktadır. Bunun nedeni artan adsorban miktarı ile yüzey alanının ve metallerin bağlanma bölgelerinin artmasıdır (Zhang vd., 2001). Yapılan çalışmada bu bilgilere uygun veriler elde edilmiştir. Artan adsorban miktarı ile ağır metal giderimi artmıştır.

Cd^{2+} ve Pb^{2+} için 350 mg adsorban miktarına (sırasıyla 1,37 ve 1,67 mg/L) ve Cu^{2+} için 70 mg adsorban miktarına (1,58 mg/L) kadar ağır metal miktarındaki azalış devam etmekte fakat bu değerlerden sonra yavaşlamaktadır. Bu nedenle Cd^{2+} ve Pb^{2+} için optimum adsorban dozu 350 mg yani 1,167 g/L ve Cu^{2+} için optimum adsorban dozu 70 mg yani 1,4 g/L olarak belirlenmiştir. Bu deneyler ağır metal çözeltilerine 0,1 M borik asitten 0,1 ml ilave edilmesi ile tekrar edilmiştir. Ağır metallerin borik asitli çözeltileri için de aynı sonuçlar elde edilmiştir. Borik asitli Cd^{2+} ve Pb^{2+} çözeltileri için optimum adsorpsiyon dozu 350 mg (sırasıyla 0,93 ve 1,33 mg/L) ve Cu^{2+} için 70 mg (1,24 mg/L) olarak belirlenmiştir.

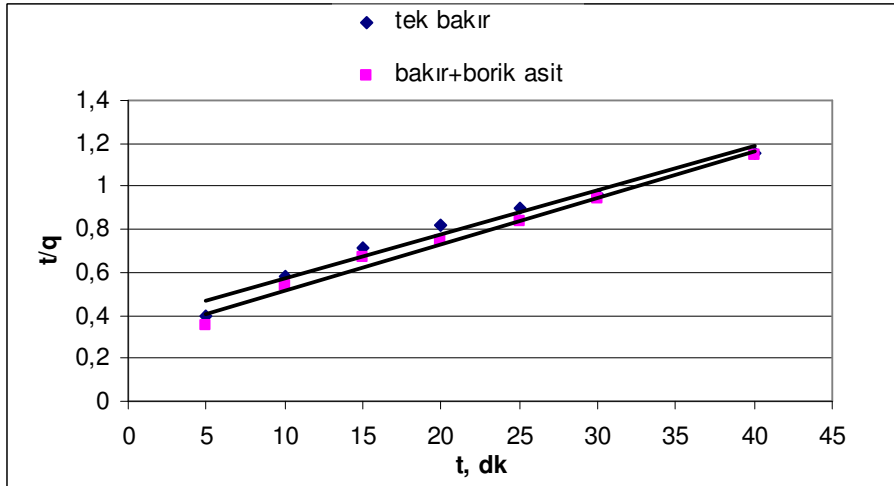
4.4.Kinetik Çalışmaları

Adsorpsiyon kinetiği, adsorban ve adsorbat arasındaki reaksiyon hızını açıklar. Ayrıca dış kütle transferi ve iç parçacık difüzyon modelini açıklamada kullanılır. Endüstriyel adsorpsiyon kolonlarının dizaynı için gereklidir (Vasanth Kumar, 2006a).

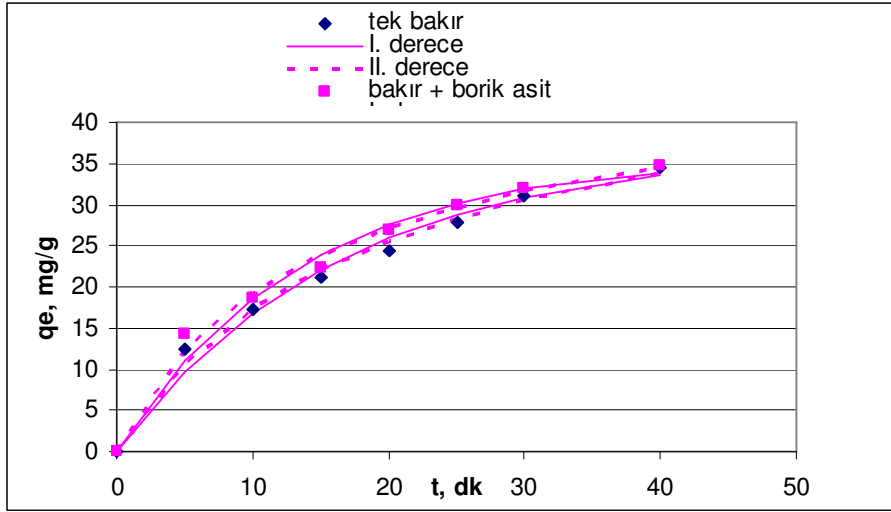
Palmiye kabuğu kökenli aktif karbonun kurşun, bakır ve kadmiyum ile adsorpsiyon kinetiği belirlenmeye çalışılmıştır. Bunun için 50 mg/L başlangıç konsantrasyonuna sahip metal çözeltileri içine optimum dozları kadar adsorban eklenerek, Cu^{2+} ve Cd^{2+} için 0-40 dk, Pb^{2+} için 0-50 dk arasında değişen sürelerde ve optimum şartlar sağlanarak adsorpsiyon işlemleri gerçekleştirildi. Bu deneyler ağır metal çözeltilerine 0,1 M borik asitten 0,1 ml ilave edilmesi ile tekrar edilmiştir. Elde edilen veriler lineer ve non lineer regresyon analizleri ile çözümlenmiştir. Cu^{2+} adsorpsiyonu için I. ve II. derece reaksiyon lineer kinetiği Şekil 4.10. ve Şekil 4.11.'de, non lineer I. ve II. derece kinetiği Şekil 4.12.görülmektedir. Pb^{2+} adsorpsiyonu için I. ve II. derece reaksiyon lineer kinetiği Şekil 4.13. ve Şekil 4.14.'de, non lineer I. ve II. derece kinetiği Şekil 4.15.'de görülmektedir. Cd^{2+} adsorpsiyonu için I. ve II. derece reaksiyon lineer kinetiği Şekil 4.16. ve Şekil 4.17.'de, non lineer I. ve II. derece kinetiği Şekil 4.18.'de görülmektedir.



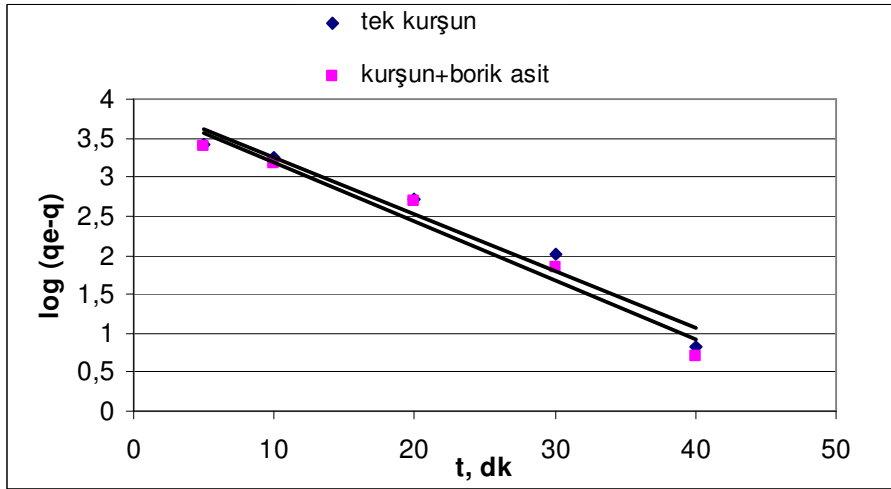
Şekil 4.10. Cu^{2+} adsorpsiyonu için lineer I. derece kinetik grafiği(Co:50 mg/L, hacim:50 ml, adsorban: 70 mg, başlangıç pH:6, karıştırma hızı:150 rpm, T:20 °C)



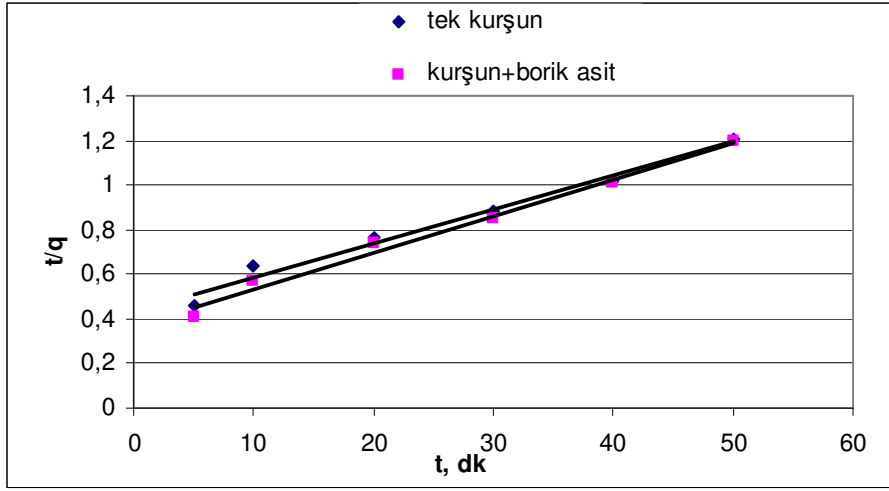
Şekil 4.11. Cu^{2+} adsorpsiyonu için lineer II. derece kinetik grafiği(Co:50 mg/L, hacim:50 ml, adsorban: 70 mg, başlangıç pH:6, karıştırma hızı:150 rpm, T:20 °C)



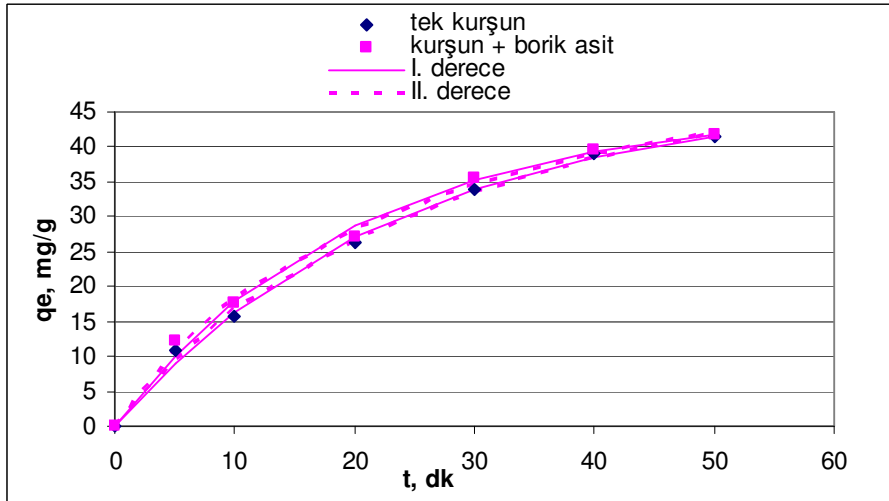
Şekil 4.12. Cu²⁺ adsorpsiyonu için non linear I. ve II. derece kinetik grafiği (Co:50 mg/L, hacim:50 ml, adsorban: 70 mg, başlangıç pH:6, karıştırma hızı:150 rpm, T:20 °C)



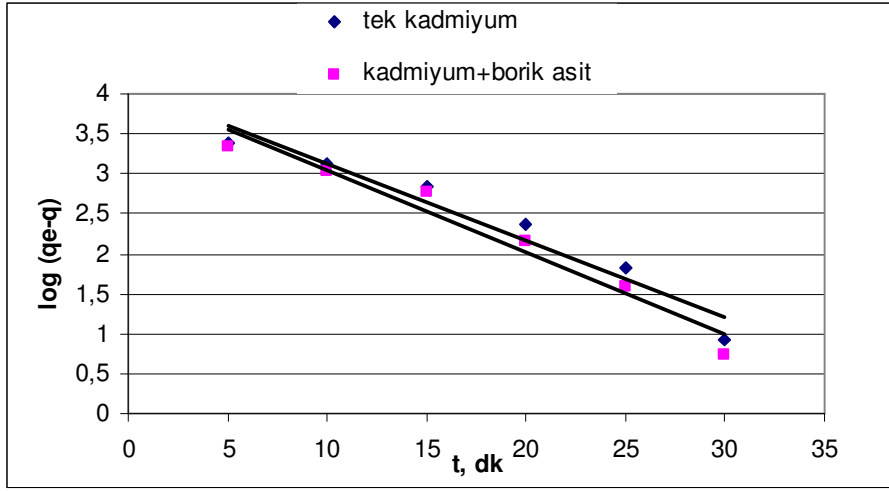
Şekil 4.13. Pb²⁺ adsorpsiyonu için lineer I. derece kinetik grafiği (Co:50 mg/L, hacim:300 ml, adsorban: 350 mg, başlangıç pH:5, karıştırma hızı:150 rpm, T:20 °C)



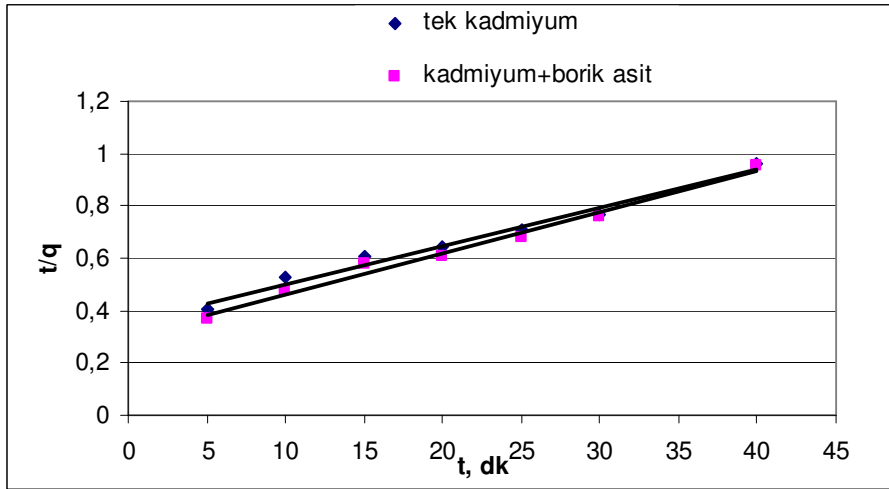
Şekil 4.14. Pb^{2+} adsorpsiyonu için lineer II. derece kinetik grafiği(Co:50 mg/L, hacim:300 ml, adsorban: 350 mg, başlangıç pH:5, karıştırma hızı:150 rpm, T:20 °C)



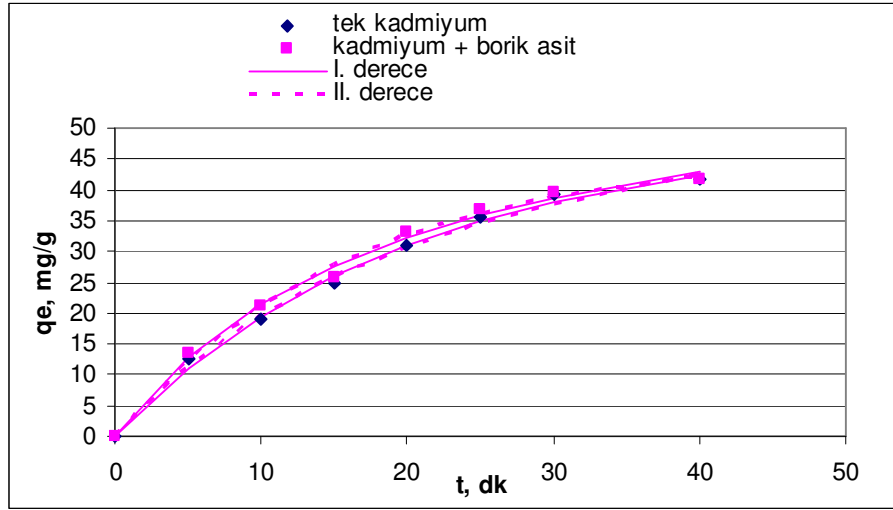
Şekil 4.15. Pb^{2+} adsorpsiyonu için non lineer I. ve II. derece kinetik grafiği(Co:50 mg/L, hacim:300 ml, adsorban: 350 mg, başlangıç pH:5, karıştırma hızı:150 rpm, T:20 °C)



Şekil 4.16. Cd^{2+} adsorpsiyonu için lineer I. derece kinetik grafiği(Co:50 mg/L, hacim:300 ml, adsorban: 350 mg, başlangıç pH:5, karıştırma hızı:150 rpm, T:20 °C)



Şekil 4.17. Cd^{2+} için II. derece lineer kinetik grafiği(Co:50 mg/L, hacim:300 ml, adsorban: 350 mg, başlangıç pH:5, karıştırma hızı:150 rpm, T:20 °C)



Şekil 4.18. Cd^{2+} adsorpsiyonu için non lineer I. ve II. derece kinetik grafiği (Co:50 mg/L, hacim:300 ml, adsorban: 350 mg, başlangıç pH:5, karıştırma hızı:150 rpm, T:20 °C)

Cu^{2+} , Pb^{2+} ve Cd^{2+} için yapılan kinetik çalışmalarında elde edilen lineer I. ve II. derece kinetik sabitleri Çizelge 4.1.'de ve non lineer kinetik sabitleri Çizelge 4.2.'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Cu^{2+} , Pb^{2+} ve Cd^{2+} adsorpsiyonlarının lineer regresyon analizi ile belirlenen I. ve II. derece kinetik sabitleri ($k_1:dk^{-1}$, $k_2:g/mg.dk$, $q_e:mg/g$)

Ağır metaller	Deneysel q_e	I. derece			II. derece		
		k_1	q_e	R^2	k_2	q_e	R^2
Bakır	34,58	0,162	35,53	0,7783	0,00031	48,31	0,9786
Kurşun	41,42	0,166	52,72	0,7899	0,00053	65,35	0,9944
Kadmiyum	41,68	0,219	58,56	0,7289	0,00061	68,02	0,9906
Bakır + borik asit	34,82	0,183	35,47	0,7696	0,00155	46,29	0,9778
Kurşun + borik asit	41,71	0,174	51,52	0,7892	0,00073	60,6	0,9919
Kadmiyum + borik asit	41,76	0,236	58,46	0,737	0,00009	63,29	0,9918

Çizelge 4.2. Cu^{2+} , Pb^{2+} ve Cd^{2+} adsorpsiyonlarının non lineer regresyon analizi ile belirlenen Pseudo I. ve II. derece kinetik sabitleri(k_1 :dk⁻¹, k_2 :g/mg.dk, q_e :mg/g)

Ağır metaller	Deneysel q_e	Pseudo I. derece			Pseudo II. derece		
		k_1	q_e	R^2	k_2	q_e	R^2
Bakır	34,58	0,076	31,02	0,9727	0,0023	37,05	0,9914
Kurşun	41,42	0,054	42,86	0,9854	0,0008	56,83	0,9901
Kadmiyum	41,68	0,061	39,77	0,9758	0,0012	49,14	0,9968
Bakır + borik asit	34,82	0,086	31,88	0,9682	0,0027	37,32	0,9912
Kurşun + borik asit	41,71	0,061	42,5	0,9905	0,001	54,86	0,9934
Kadmiyum + borik asit	41,79	0,07	39,94	0,9822	0,0015	48,33	0,9993

Elde edilen veriler incelendiğinde gerek lineer gerekse non lineer regresyon analizleri sonuçları her üç ağır metal içinde II. derece reaksiyon kinetiği ile daha iyi açıklanmaktadır. Çözeltilere borik asitin ilavesi kinetik çalışmaları sonuçlarını çok az etkilemiştir ve tek metal çözeltileri kinetik sonuçları ile uyumlu olduğu gözlenmiştir.

Singh vd. (2007), yüksek regresyon veren 2. derece kinetiğin kemisorpsiyon mekanizmasını gösterdiğini ifade etmiştir.

Rajakovic ve Ristic (1996), yaptıkları çalışmada borik asit ve boraksın aktif karbon ile sorpsiyonu incelenmiştir. Aktif karbonun borik asit ve boraksın varlığında adsorbe edici görevini devam ettirdiği ve içilebilir sudan 1,4 mg/g borik asiti adsorbe ettiği belirtilmiştir. Ayrıca aktif karbon ile sulu çözeltilerden kurşun gideriminde borik asitin, karbon yüzeyini daha çok kurşun iyonunu yakalaması yönünde belirli şartlarda kimyasal olarak desteklediği ve kurşun ile borik asitin herhangi bir kompleks oluşturmadığı belirtilmiştir (Issabayeva vd., 2005). Yapılan çalışmada

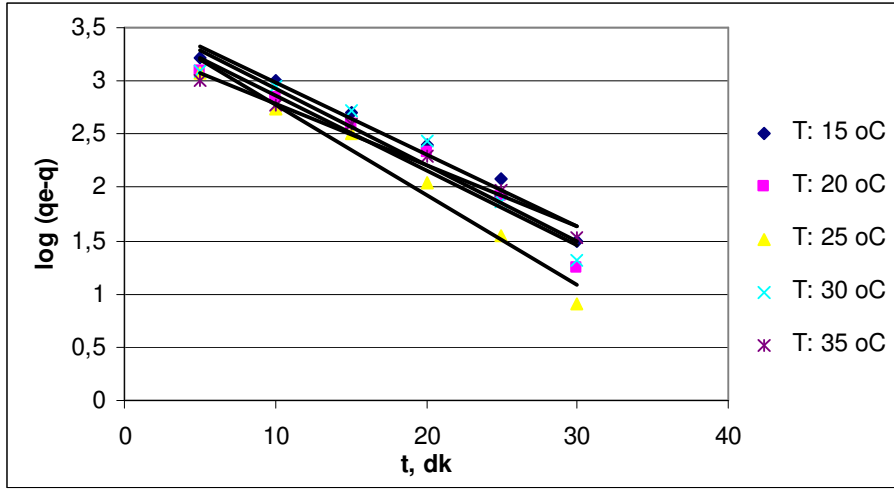
borik asitin ağır metal giderimine çok az bir etkisinin olduğu ve aktif karbonun borik asitin varlığında adsorbe edici görevlerini yerine getirdiği belirlenmiştir.

Ağır metal giderimine borik asitin etkisini araştırmak için deneylerde kullanılan borik asit miktarı girişi 0,2 mg/L olarak ölçülmüştür. Üç ağır metal için optimum temas süreleri sonunda toplam bor çıkışı 0,1 mg/L olarak ölçülmüştür. Buda borik asitin aktif karbon tarafından kısmi olarak adsorplandığını göstermektedir.

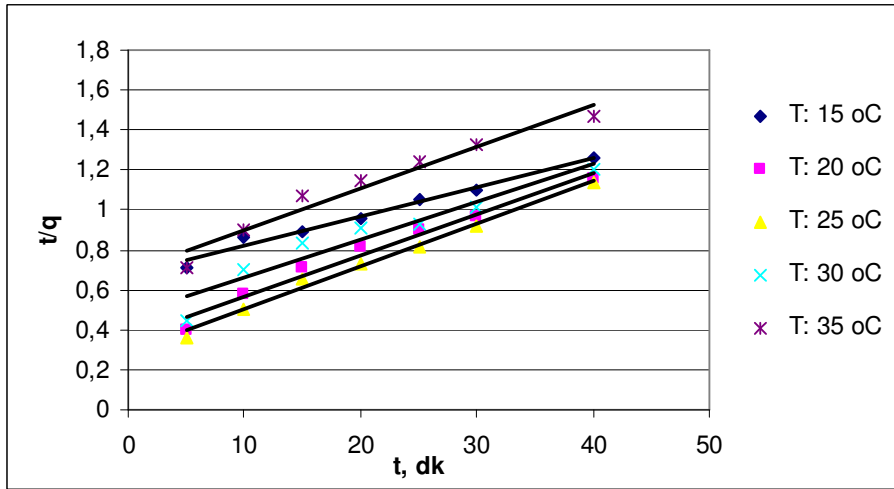
4.4.1. Optimum Sıcaklığının Belirlenmesi

Adsorban ve adsorbat arasındaki etkileşimin seviyesini ve çeşidini belirlemede kullanılan en önemli parametre sıcaklıktır. Sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyon kapasitesi azalıyorsa, bu durum fiziksel adsorpsiyonu göstermektedir. Tersine durum ise kimyasal adsorpsiyon için doğrudur (Baker ve Khalili, 2004).

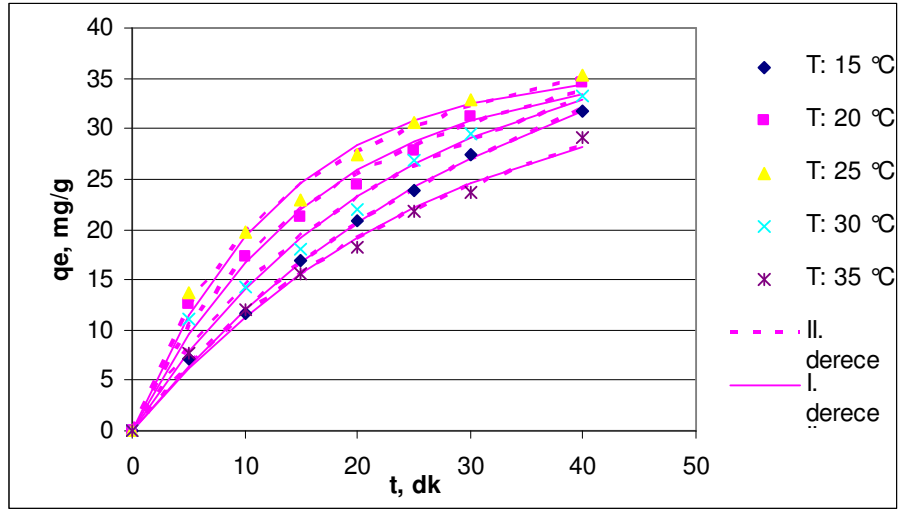
Palmiye kabuğu kökenli aktif karbon ile ağır metal gideriminde optimum sıcaklık değerini belirlemek için 15, 20, 25, 30 ve 35 °C sıcaklıklarda ve her bir sıcaklıkta 50 mg/L başlangıç konsantrasyonunda, Cu^{2+} ve Cd^{2+} için 0-40 dk, Pb^{2+} için 0-50 dk arasında değişen temas sürelerinde optimum şartlar altında deneyler yapılmıştır. Bu deneyler ağır metal çözeltilerine 0,1 M borik asitten 0,1 ml ilave edilmesi ile tekrar edilmiştir. Elde edilen veriler lineer ve non lineer analizler ile çözümlenmiştir. Tek Cu^{2+} adsorpsiyonu için I. ve II. derece reaksiyon lineer kinetiği Şekil 4.19. ve Şekil 4.20.'de, non lineer I. ve II. derece kinetiği Şekil 4.21.'de ve bakır + borik asit adsorpsiyonu için I. ve II. derece reaksiyon lineer kinetiği Şekil 4.22. ve Şekil 4.23.'te, non lineer I. ve II. derece kinetiği Şekil 4.24.'te görülmektedir.



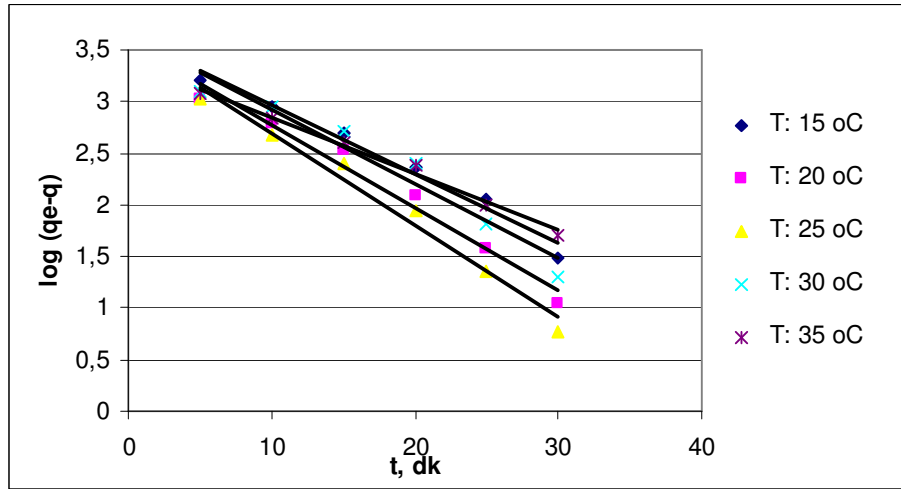
Şekil 4.19. Cu²⁺ adsorpsiyonu için optimum sıcaklığın belirlenmesinde lineer I. derece reaksiyon kinetiği (Co:50 mg/L, hacim:50 ml, adsorban: 70 mg, başlangıç pH:6, karıştırma hızı:150 rpm)



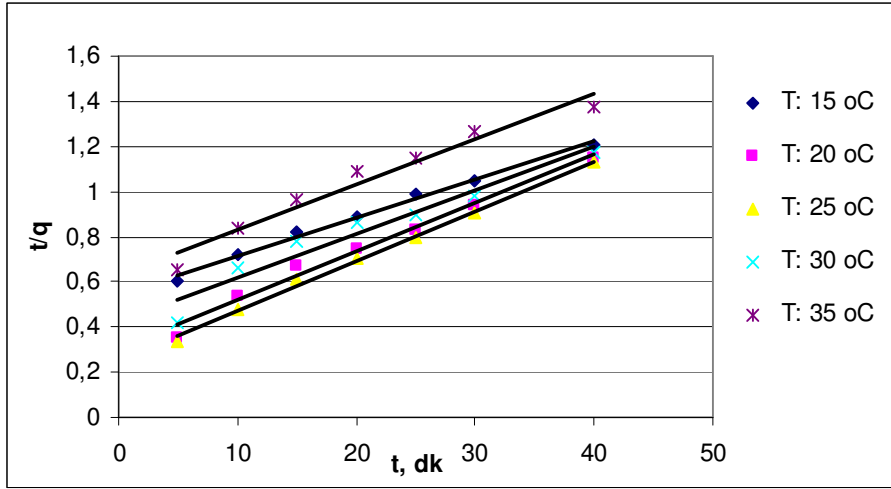
Şekil 4.20. Cu²⁺ adsorpsiyonu için optimum sıcaklığın belirlenmesinde lineer II. derece reaksiyon kinetiği (Co:50 mg/L, hacim:50 ml, adsorban: 70 mg, başlangıç pH:6, karıştırma hızı:150 rpm)



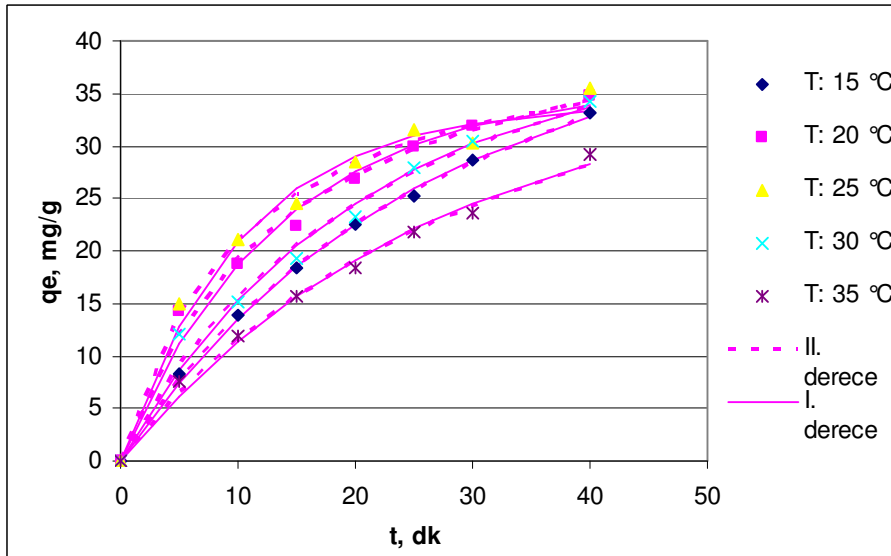
Şekil 4.21. Cu²⁺ adsorpsiyonu için optimum sıcaklığın belirlenmesinde non lineer I. ve II. derece reaksiyon kinetiği (Co:50 mg/L, hacim:50 ml, adsorban: 70 mg, başlangıç pH:6, karıştırma hızı:150 rpm)



Şekil 4.22. Bakır + borik asit adsorpsiyonu için optimum sıcaklığın belirlenmesinde lineer I. derece reaksiyon kinetiği (Co:50 mg/L, hacim:50 ml, adsorban: 70 mg, başlangıç pH:6, karıştırma hızı:150 rpm)

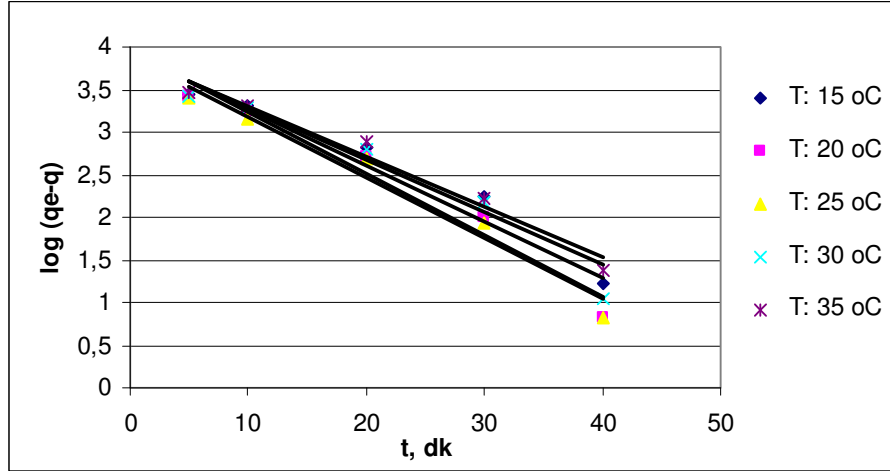


Şekil 4.23. Bakır + borik asit adsorpsiyonu için optimum sıcaklığın belirlenmesinde lineer II. derece reaksiyon kinetiği (Co:50 mg/L, hacim:50 ml, adsorban: 70 mg, başlangıç pH:6, karıştırma hızı:150 rpm)

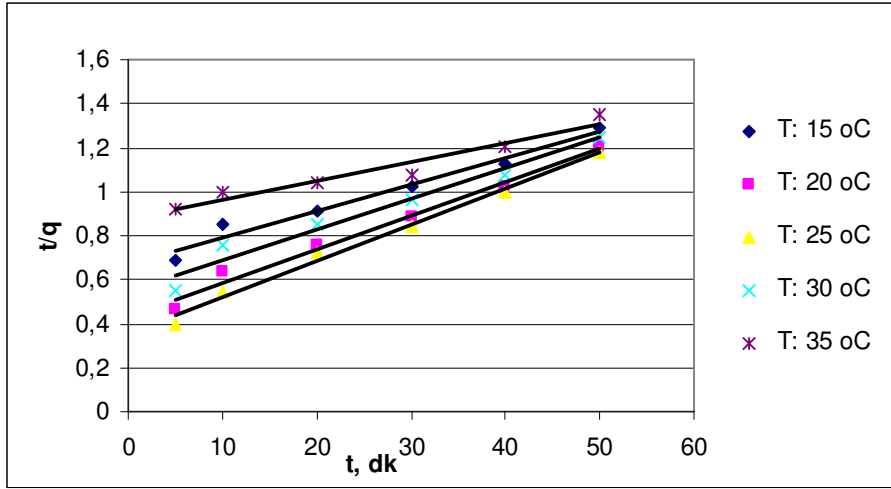


Şekil 4.24. Bakır + borik asit adsorpsiyonu için optimum sıcaklığın belirlenmesinde non lineer I. ve II. derece reaksiyon kinetiği (Co:50 mg/L, hacim:50 ml, adsorban: 70 mg, başlangıç pH:6, karıştırma hızı:150 rpm)

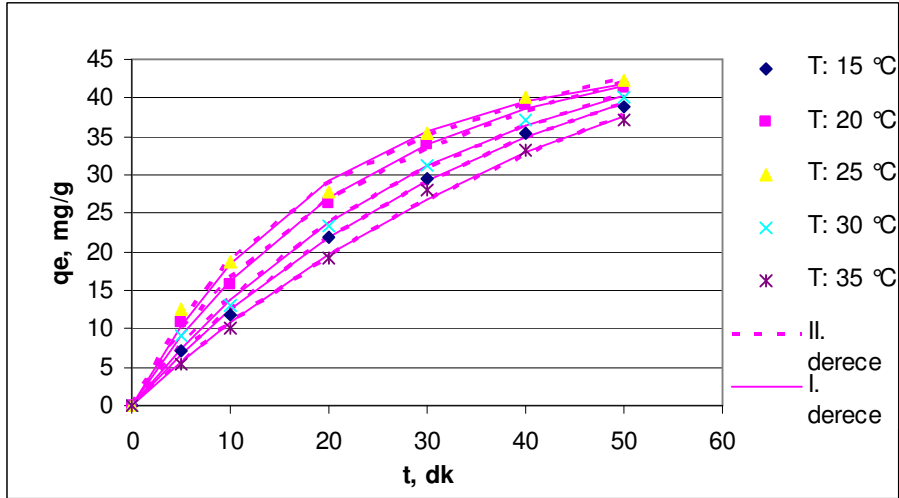
Tek Pb^{2+} adsorpsiyonu için I. ve II. derece reaksiyon lineer kinetiği Şekil 4.25. ve Şekil 4.26.'da, non lineer I. ve II. derece kinetiği Şekil 4.27.'de ve kurşun + borik asit adsorpsiyonu için I. ve II. derece reaksiyon lineer kinetiği Şekil 4.28. ve Şekil 4.29.'da, non lineer I. ve II. derece kinetiği Şekil 4.30.'da görülmektedir. Tek Cd^{2+} adsorpsiyonu için I. ve II. derece reaksiyon lineer kinetiği Şekil 4.31. ve Şekil 4.32.'de, non lineer I. ve II. derece kinetiği Şekil 4.33.'te ve kadmiyum + borik asit adsorpsiyonu için I.ve II. derece reaksiyon lineer kinetiği Şekil 4.34. ve Şekil 4.35.'te, non lineer I. ve II. derece kinetiği Şekil 4.36.'da görülmektedir.



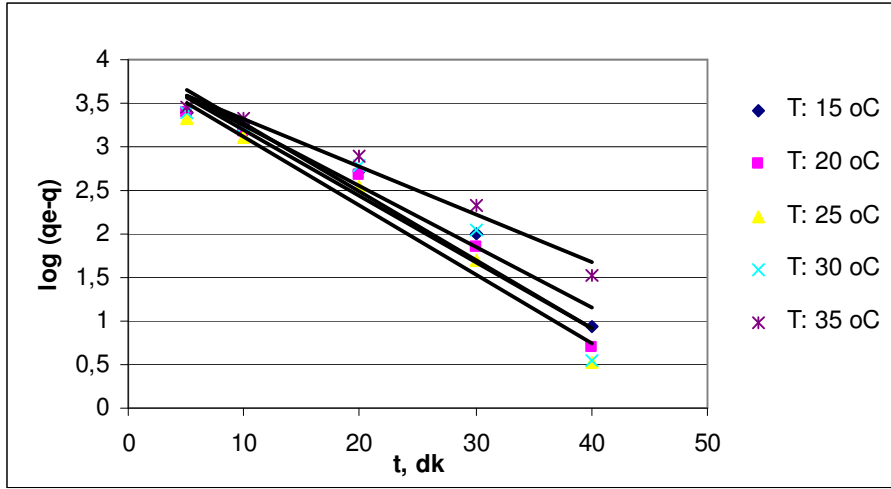
Şekil 4.25. Pb^{2+} adsorpsiyonu için optimum sıcaklığın belirlenmesinde lineer I. derece reaksiyon kinetiği (Co:50 mg/L, hacim:300 ml, adsorban: 350 mg, başlangıç pH:5, karıştırma hızı:150 rpm)



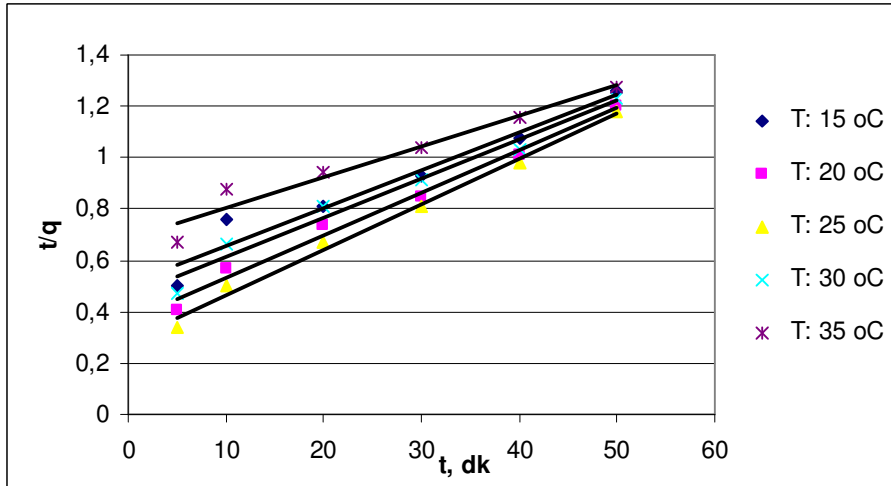
Şekil 4.26. Pb²⁺ adsorpsiyonu için optimum sıcaklığın belirlenmesinde lineer II. derece reaksiyon kinetiği (Co:50 mg/L, hacim:300 ml, adsorban: 350 mg, başlangıç pH:5, karıştırma hızı:150 rpm)



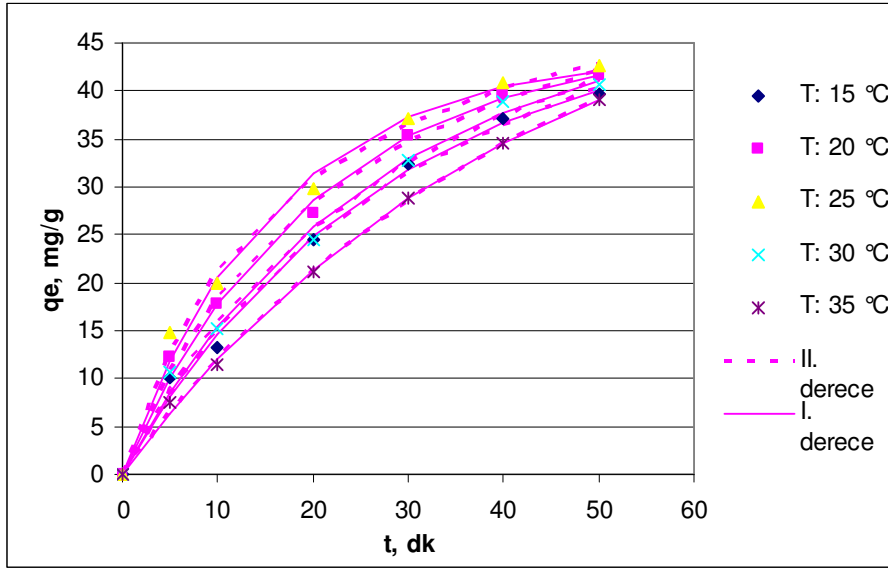
Şekil 4.27. Pb²⁺ adsorpsiyonu için optimum sıcaklığın belirlenmesinde non lineer I. ve II. derece reaksiyon kinetiği (Co:50 mg/L, hacim:300 ml, adsorban: 350 mg, başlangıç pH:5, karıştırma hızı:150 rpm)



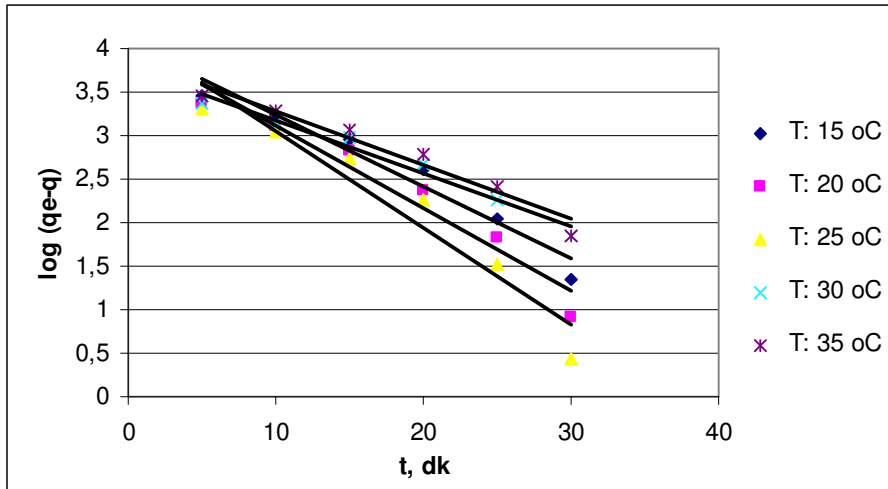
Şekil 4.28. Kurşun + borik asit adsorpsiyonu için optimum sıcaklığın belirlenmesinde lineer I. derece reaksiyon kinetiği (Co:50 mg/L, hacim:300 ml, adsorban: 350 mg, başlangıç pH:5, karıştırma hızı:150 rpm)



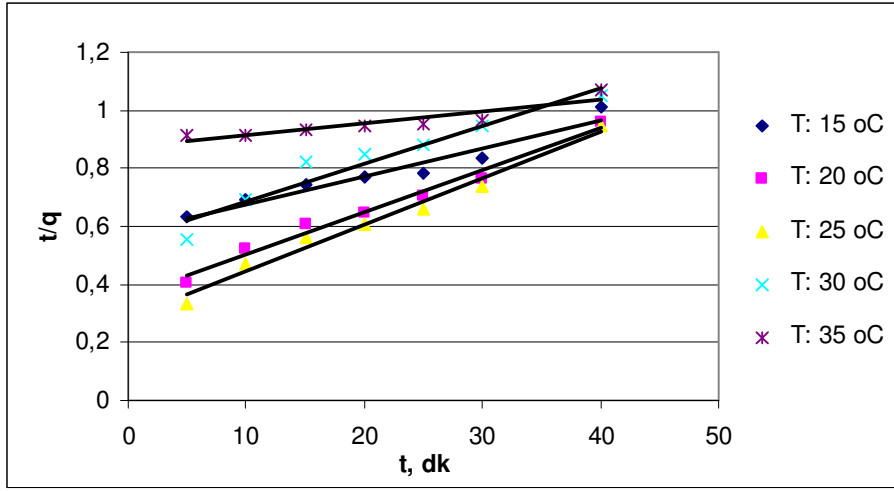
Şekil 4.29. Kurşun + borik asit adsorpsiyonu için optimum sıcaklığın belirlenmesinde lineer II. derece reaksiyon kinetiği (Co:50 mg/L, hacim:300 ml, adsorban: 350 mg, başlangıç pH:5, karıştırma hızı:150 rpm)



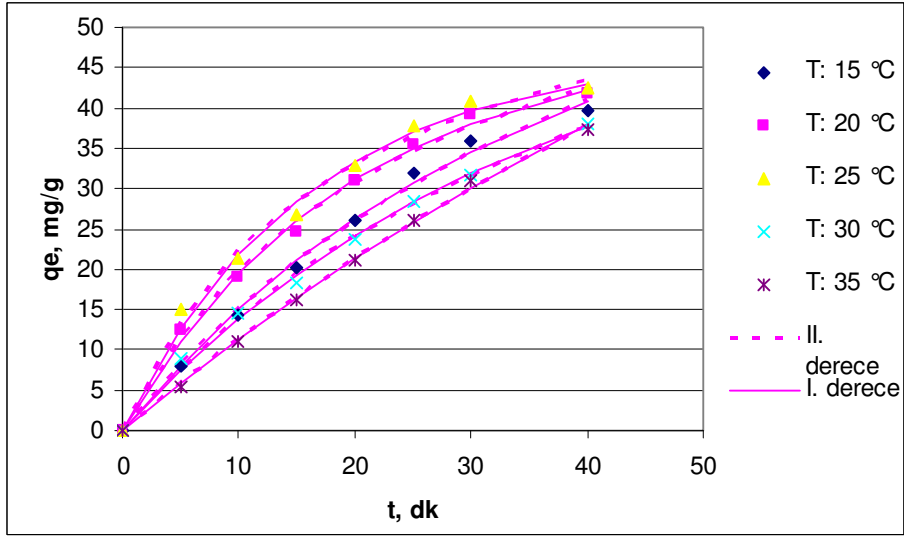
Şekil 4.30. Kurşun + borik asit adsorpsiyonu için optimum sıcaklığın belirlenmesinde non linear I. ve II. derece reaksiyon kinetiği (Co:50 mg/L, hacim:300 ml, adsorban: 350 mg, başlangıç pH:5, karıştırma hızı:150 rpm)



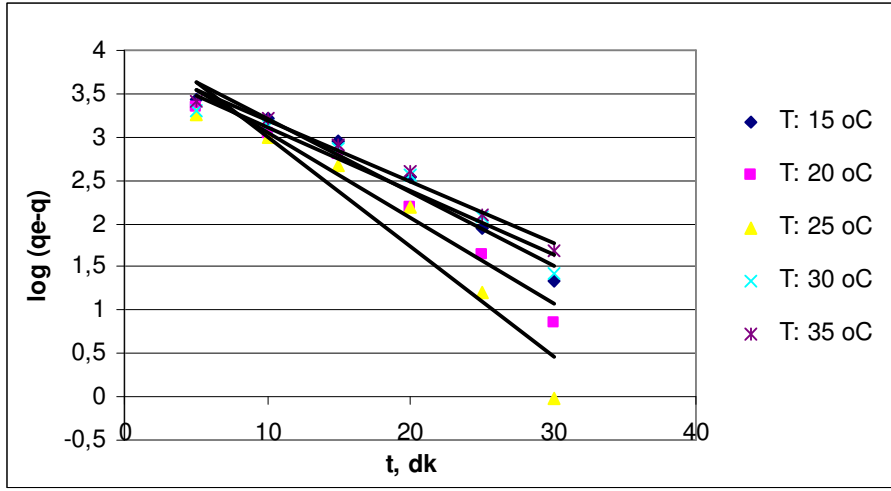
Şekil 4.31. Cd²⁺ adsorpsiyonu için optimum sıcaklığın belirlenmesinde lineer I. derece reaksiyon kinetiği (Co:50 mg/L, hacim:300 ml, adsorban: 350 mg, başlangıç pH:5, karıştırma hızı:150 rpm)



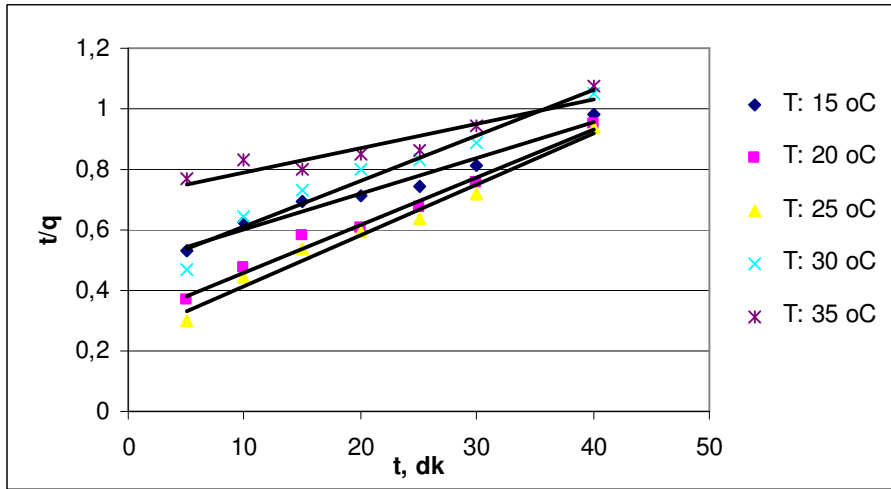
Şekil 4.32. Cd^{2+} adsorpsiyonu için optimum sıcaklığın belirlenmesinde lineer II. derece reaksiyon kinetiği (Co :50 mg/L, hacim:300 ml, adsorban: 350 mg, başlangıç pH:5, karıştırma hızı:150 rpm)



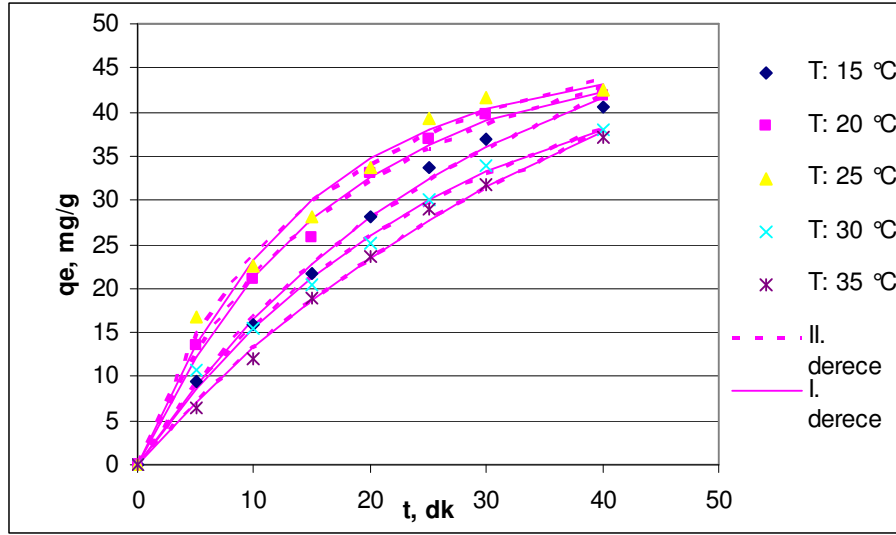
Şekil 4.33. Cd^{2+} adsorpsiyonu için optimum sıcaklığın belirlenmesinde non lineer I. ve II. derece reaksiyon kinetiği (Co :50 mg/L, hacim:300 ml, adsorban: 350 mg, başlangıç pH:5, karıştırma hızı:150 rpm)



Şekil 4.34. Kadmiyum + borik asit adsorpsiyonu için optimum sıcaklığın belirlenmesinde lineer I. derece reaksiyon kinetiği (Co:50 mg/L, hacim:300 ml, adsorban: 350 mg, başlangıç pH:5, karıştırma hızı:150 rpm)



Şekil 4.35. Kadmiyum + borik asit adsorpsiyonu için optimum sıcaklığın belirlenmesinde lineer II. derece reaksiyon kinetiği (Co:50 mg/L, hacim:300 ml, adsorban: 350 mg, başlangıç pH:5, karıştırma hızı:150 rpm)



Şekil 4.36. Kadmiyum + borik asit adsorpsiyonu için optimum sıcaklığın belirlenmesinde non lineer I. ve II. derece reaksiyon kinetiği (Co:50 mg/L, hacim:300 ml, adsorban: 350 mg, başlangıç pH:5, karıştırma hızı:150 rpm)

Cu²⁺ adsorpsiyonu için yapılan optimum sıcaklığın belirlenmesinde reaksiyon kinetiği çalışmalarında elde edilen lineer I. ve II. derece kinetik sabitleri Çizelge 4.3.'de ve non lineer kinetik sabitleri Çizelge 4.4.'te verilmiştir. Bakır + borik asit adsorpsiyonu için yapılan optimum sıcaklığın belirlenmesinde reaksiyon kinetiği çalışmalarında elde edilen lineer I. ve II. derece kinetik sabitleri Çizelge 4.5.'de ve non lineer kinetik sabitleri Çizelge 4.6.'te verilmiştir. Pb²⁺ adsorpsiyonu için yapılan optimum sıcaklığın belirlenmesinde reaksiyon kinetiği çalışmalarında elde edilen lineer I. ve II. derece kinetik sabitleri Çizelge 4.7.'de ve non lineer kinetik sabitleri Çizelge 4.8.'de verilmiştir. Kurşun + borik asit adsorpsiyonu için yapılan optimum sıcaklığın belirlenmesinde reaksiyon kinetiği çalışmalarında elde edilen lineer I. ve II. derece kinetik sabitleri Çizelge 4.9.'da ve non lineer kinetik sabitleri Çizelge 4.10.'da verilmiştir. Cd²⁺ adsorpsiyonu için yapılan optimum sıcaklığın belirlenmesinde reaksiyon kinetiği çalışmalarında elde edilen lineer I. ve II. derece kinetik sabitleri Çizelge 4.11.'de ve non lineer kinetik sabitleri Çizelge 4.12.'de verilmiştir. Kadmiyum + borik asit adsorpsiyonu için yapılan optimum sıcaklığın belirlenmesinde reaksiyon kinetiği çalışmalarında elde edilen lineer I. ve II. derece

kinetik sabitleri Çizelge 4.13.'de ve non lineer kinetik sabitleri Çizelge 4.14.'te verilmiştir.

Çizelge 4.3. Cu²⁺ adsorpsiyonu lineer regresyon analizi ile belirlenen I. ve II. derece kinetik sabitleri (k₁:dk⁻¹,k₂:g/mg.dk, q_e:mg/g)

T, °C	Deneysel q _e	I. derece			II. derece		
		k ₁	q _e	R ²	k ₂	q _e	R ²
15	31,8	0,154	38,53	0,7924	0,00031	68,49	0,9984
20	34,58	0,162	35,53	0,7783	0,00118	48,31	0,9786
25	35,23	0,195	37,31	0,7888	0,00156	46,94	0,9873
30	33,22	0,164	38,16	0,7071	0,00077	52,35	0,9675
35	27,25	0,133	29,07	0,8067	0,00063	47,84	0,9883

Çizelge 4.4. Cu²⁺ adsorpsiyonu non lineer regresyon analizi ile belirlenen Pseudo I. ve II. derece kinetik sabitleri (k₁:dk⁻¹, k₂:g/mg.dk, q_e:mg/g)

T, °C	Deneysel q _e	Pseudo I. derece			Pseudo II. derece		
		k ₁	q _e	R ²	k ₂	q _e	R ²
15	31,8	0,031	44,42	0,9978	0,00029	70,45	0,9988
20	34,58	0,061	36,64	0,9727	0,00107	49,63	0,9914
25	35,23	0,076	36,15	0,9782	0,00151	47,28	0,9952
30	33,22	0,044	39,62	0,9725	0,00059	57,41	0,9864
35	27,25	0,037	36,48	0,9886	0,00049	54,83	0,9948

Çizelge 4.5. Bakır + borik asit adsorpsiyonu lineer regresyon analizi ile belirlenen I. ve II. derece kinetik sabitleri (k_1 :dk⁻¹, k_2 :g/mg.dk, q_e :mg/g)

T, °C	Deneysel q_e	I. derece			II. derece		
		k_1	q_e	R^2	k_2	q_e	R^2
15	33,09	0,153	37,58	0,8127	0,00052	59,17	0,9982
20	34,82	0,183	35,47	0,7696	0,00155	46,29	0,9778
25	35,41	0,204	36,02	0,81	0,00192	45,45	0,9762
30	34,2	0,166	38,26	0,7163	0,00087	51,81	0,9673
35	29,18	0,125	29,77	0,8234	0,00064	49,5	0,9863

Çizelge 4.6. Bakır + borik asit adsorpsiyonu non lineer regresyon analizi ile belirlenen Pseudo I. ve II. derece kinetik sabitleri (k_1 :dk⁻¹, k_2 :g/mg.dk, q_e :mg/g)

T, °C	Deneysel q_e	Pseudo I. derece			Pseudo II. derece		
		k_1	q_e	R^2	k_2	q_e	R^2
15	33,09	0,04	40,9	0,9984	0,00047	61,39	0,9991
20	34,82	0,074	35,71	0,9682	0,0015	46,69	0,9916
25	35,41	0,094	34,18	0,956	0,0022	43,15	0,9917
30	34,2	0,049	39,13	0,9704	0,00071	55,39	0,9864
35	29,18	0,037	36,48	0,9886	0,00049	54,82	0,9948

Çizelge 4.7. Pb²⁺ adsorpsiyonu lineer regresyon analizi ile belirlenen I. ve II. derece kinetik sabitleri (k₁:dk⁻¹, k₂:g/mg.dk, q_e:mg/g)

T, °C	Deneysel q _e	I. derece			II. derece		
		k ₁	q _e	R ²	k ₂	q _e	R ²
15	38,85	0,142	49,99	0,8032	0,00021	84,03	0,9978
20	41,42	0,166	52,72	0,7899	0,00053	65,35	0,9944
25	42,28	0,165	49,52	0,8107	0,00078	60,24	0,9939
30	40	0,152	51,51	0,7791	0,00034	72,46	0,9946
35	37,14	0,135	48,69	0,8037	0,000082	117,64	0,995

Çizelge 4.8. Pb²⁺ adsorpsiyonu non lineer regresyon analizi ile belirlenen Pseudo I. ve II. derece kinetik sabitleri (k₁:dk⁻¹, k₂:g/mg.dk, q_e:mg/g)

T, °C	Deneysel q _e	Pseudo I. derece			Pseudo II. derece		
		k ₁	q _e	R ²	k ₂	q _e	R ²
15	38,85	0,026	53,32	0,9984	0,00021	84,43	0,9986
20	41,42	0,042	47,3	0,9951	0,00049	67,61	0,9971
25	42,28	0,051	45,28	0,9921	0,00072	61,63	0,9973
30	40	0,032	50,39	0,9955	0,0003	76,38	0,9971
35	37,14	0,019	60,21	0,9971	0,00012	100,89	0,9975

Çizelge 4.9. Kurşun + borik asit adsorpsiyonu lineer regresyon analizi ile belirlenen I. ve II. derece kinetik sabitleri (k_1 :dk⁻¹, k_2 :g/mg.dk, q_e :mg/g)

T, °C	Deneysel q_e	I. derece			II. derece		
		k_1	q_e	R^2	k_2	q_e	R^2
15	39,71	0,16	50,86	0,7747	0,00042	68,02	0,9901
20	41,71	0,174	51,52	0,7892	0,00073	60,6	0,9919
25	42,54	0,182	49,46	0,7936	0,00106	56,81	0,9888
30	40,56	0,18	56,89	0,7415	0,000501	65,78	0,9902
35	39,14	0,125	47,14	0,8131	0,00021	83,33	0,9977

Çizelge 4.10. Kurşun + borik asit adsorpsiyonu non lineer regresyon analizi ile belirlenen Pseudo I. ve II. derece kinetik sabitleri (k_1 :dk⁻¹, k_2 :g/mg.dk, q_e :mg/g)

T, °C	Deneysel q_e	Pseudo I. derece			Pseudo II. derece		
		k_1	q_e	R^2	k_2	q_e	R^2
15	39,71	0,003	47,64	0,9916	0,00038	70,4	0,9945
20	41,71	0,049	45,4	0,9917	0,00067	62,4	0,9963
25	42,54	0,062	44,03	0,9852	0,00043	63,34	0,9952
30	40,56	0,039	47,83	0,9917	0,00043	63,34	0,9952
35	39,14	0,024	55,97	0,9983	0,00018	89,42	0,9988

Çizelge 4.11. Cd²⁺ adsorpsiyonu lineer regresyon analizi ile belirlenen I. ve II. derece kinetik sabitleri (k₁:dk⁻¹, k₂:g/mg.dk, q_e:mg/g)

T, °C	Deneysel q _e	I. derece			II. derece		
		k ₁	q _e	R ²	k ₂	q _e	R ²
15	39,69	0,19	57,81	0,7366	0,00016	103,09	0,9909
20	41,68	0,219	58,56	0,7289	0,00061	68,02	0,9906
25	42,41	0,256	64,68	0,6848	0,00089	62,5	0,9821
30	38,04	0,14	43,74	0,7744	0,000308	76,33	0,9914
35	37,44	0,143	49,31	0,7619	0,000019	143,9	0,9876

Çizelge 4.12. Cd²⁺ adsorpsiyonu non lineer regresyon analizi ile belirlenen Pseudo I. ve II. derece kinetik sabitleri (k₁:dk⁻¹, k₂:g/mg.dk, q_e:mg/g)

T, °C	Deneysel q _e	Pseudo I. derece			Pseudo II. derece		
		k ₁	q _e	R ²	k ₂	q _e	R ²
15	39,69	0,029	58,85	0,9964	0,00019	95,99	0,9969
20	41,68	0,051	48,55	0,9923	0,00056	69,94	0,9955
25	42,41	0,062	46,84	0,9836	0,00082	64,33	0,9924
30	38,04	0,028	55,15	0,9942	0,00021	88,18	0,9967
35	37,44	0,012	98,70	0,9982	0,000041	171,88	0,9987

Çizelge 4.13. Kadmiyum + borik asit adsorpsiyonu lineer regresyon analizi ile belirlenen I. ve II. derece kinetik sabitleri (k_1 :dk⁻¹, k_2 :g/mg.dk, q_e :mg/g)

T, °C	Deneysel q_e	I. derece			II. derece		
		k_1	q_e	R^2	k_2	q_e	R^2
15	39,69	0,19	57,12	0,7492	0,00027	86,21	0,9911
20	41,68	0,236	58,46	0,737	0,00082	63,29	0,9869
25	42,41	0,293	71,8	0,6415	0,00113	59,52	0,9725
30	38,04	0,168	46,66	0,7401	0,00047	67,11	0,9884
35	37,44	0,162	49,11	0,7856	0,000095	121,9	0,9918

Çizelge 4.14. Kadmiyum + borik asit adsorpsiyonu non lineer regresyon analizi ile belirlenen Pseudo I. ve II. derece kinetik sabitleri (k_1 :dk⁻¹, k_2 :g/mg.dk, q_e :mg/g)

T, °C	Deneysel q_e	Pseudo I. derece			Pseudo II. derece		
		k_1	q_e	R^2	k_2	q_e	R^2
15	39,69	0,036	54,29	0,994	0,00029	84,83	0,9962
20	41,68	0,06	46,44	0,9891	0,00078	64,49	0,9941
25	42,41	0,07	45,83	0,9731	0,00104	61,05	0,9893
30	38,04	0,038	48,31	0,9906	0,00038	72,8	0,995
35	37,44	0,024	59,75	0,9958	0,00015	99,91	0,9965

Sıcaklığın artması ile adsorbanın adsorpsiyon kapasitesinde meydana gelen azalma, fiziksel olarak gerçekleşen adsorpsiyon olayını gösterir. Elde edilen veriler incelendiğinde bu durumun bu çalışma içinde geçerli olduğu görülmektedir. Her üç ağır metal içinde 15-25 °C arasında sıcaklık artışı ile ağır metal adsorpsiyonu artarken 30 ve 35 °C' de azalmıştır. Bunun sebebinin sıcaklık artışı sonucu adsorban yüzeyi ve metal iyonları arasındaki etkileşimin zayıflaması ve adsorpsiyonun azalması olabilir. Bu nedenle adsorpsiyon ekzotermik olarak değerlendirilebilir. Üç ağır metalde en yüksek deneysel q_e değerlerini 25 °C' de elde etmiştir. Bu nedenle

her üç ağır metal için optimum sıcaklık 25 °C olarak belirlenmiştir. Bundan sonraki çalışmalarda bu değer kullanılacaktır. Borik asitin her üç ağır metal giderime etkisinin çok az olduğu gözlenmiştir. Borik asitle yapılan çalışmalarda da benzer sonuçlar elde edilmiştir. Çözeltilerde temas süresi sonunda ölçülen toplam bor miktarı 15-20-25 °C için 0,1 mg/L iken 30-35 °C de 0,2 mg/L olarak ölçülmüştür.

Elde edilen sonuçlar daha önce yapılmış olan çalışmalar ile karşılaştırıldığında benzer bulgular elde edildiği gözlenmiştir. Singh vd. (2007) yapmış oldukları çalışmada sulu çözeltilerden kurşun adsorpsiyonu için optimum sıcaklığın 25 °C olduğunu belirtmişlerdir. Kobya vd. (2004) yapmış oldukları çalışmada Cu^{2+} , Pb^{2+} ve Cd^{2+} adsorpsiyonu çalışmasında, her üç ağır metal içinde 25 °C'de en yüksek adsorpsiyon değerlerini elde etmişlerdir.

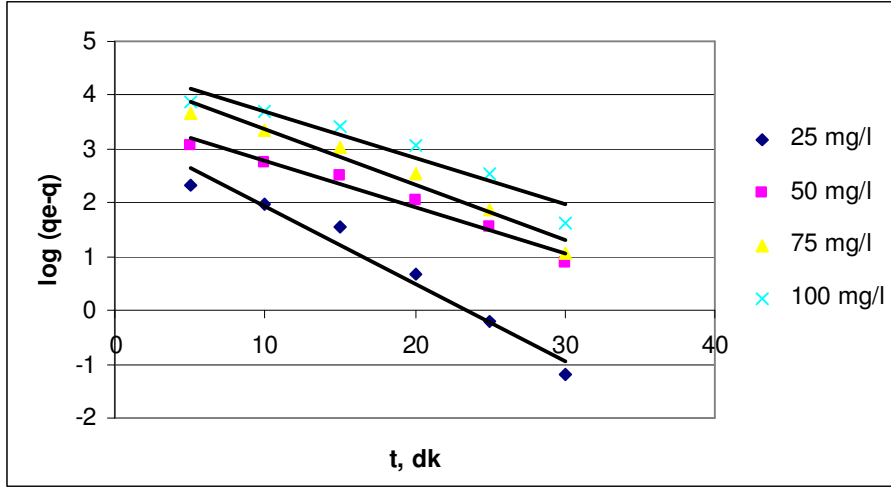
Lineer ve non lineer analizler ile her üç ağır metalin II. derece reaksiyon kinetiğine uyum sağladığı görülmektedir. Ayrıca hem lineer hemde non lineer II. derece hız sabitlerinin birbirine çok yakın değerler olduğu gözlenmiştir.

Lineer metot, yöntemin yada kinetik eğilimin doğrusal olup olmadığını kontrol etmez, bunun yerine deneysel verileri doğrusal kabul eder ve X değerleri için en uygun Y değerlerini tahmin eden doğrusal eğilim çizgisi ile eğim ve kesişim noktasını belirtir. Non lineer metot ise deneme-yanılma ve hata payı ile deneysel q_e değerine en yakın hesaplanan q_e değerini veren k sabitlerini bilgisayar çözümlenmesi ile verir. Vasanth Kumar (2006a), yaptığı çalışmada aktif karbon ile metilen mavisi adsorpsiyonunu incelemiştir. Deneysel verileri hem lineer hemde non lineer metot ile analiz etmiştir. Non lineer metodun lineer metoddan daha iyi sonuç verdiğini ve özellikle II. derece kinetik modelin hesaplamalar için daha uygun olduğunu belirtmiştir.

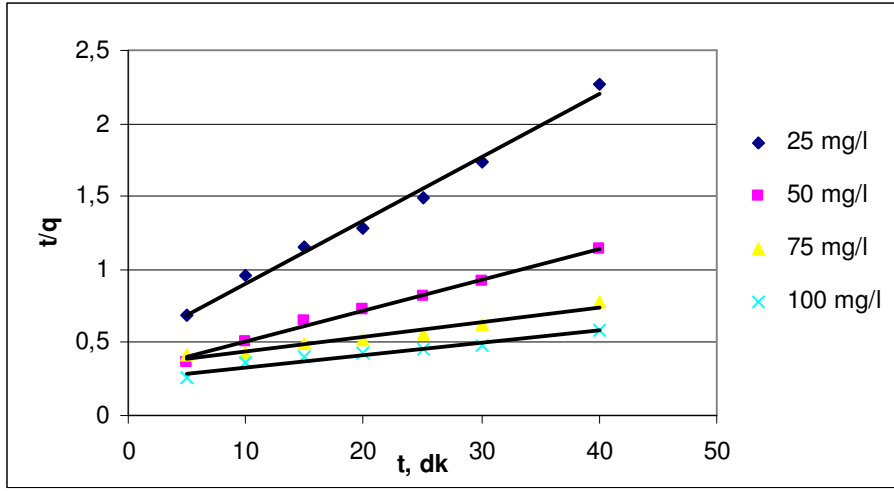
4.4.2. Farklı Başlangıç Metal Konsantrasyonları İle Kinetik Çalışması

Farklı başlangıç konsantrasyonuna sahip ağır metal çözeltilerinin adsorpsiyon kinetiğini ve kapasitesini nasıl etkilediğini belirlemek için her üç ağır metalden 4

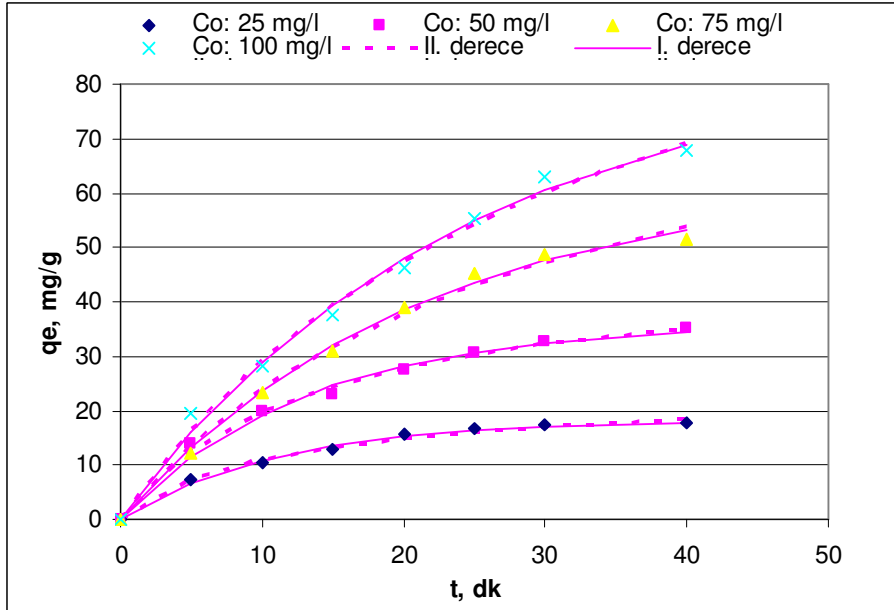
farklı başlangıç konsantrasyonu seçilerek metal konsantrasyonundaki azalmalar Cu^{2+} ve Cd^{2+} için 0-40 dk, Pb^{2+} için 0-50 dk arasında değişen temas sürelerinde optimum şartlar altında gözlemlendi. Bu deneyler ağır metal çözeltilerine 0,1 M borik asitten 0,1 ml ilave edilmesi ile tekrar edilmiştir. Elde edilen veriler lineer ve non lineer analizler ile çözümlenmiştir. Tek Cu^{2+} adsorpsiyonu için I.ve II. derece reaksiyon lineer kinetiği Şekil 4.37. ve Şekil 4.38.'de, non lineer I. ve II. derece kinetiği Şekil 4.39.'da ve bakır + borik asit adsorpsiyonu için I. ve II. derece reaksiyon lineer kinetiği Şekil 4.40. ve Şekil 4.41.'de, non lineer I. ve II. derece kinetiği Şekil 4.42.'de görülmektedir.



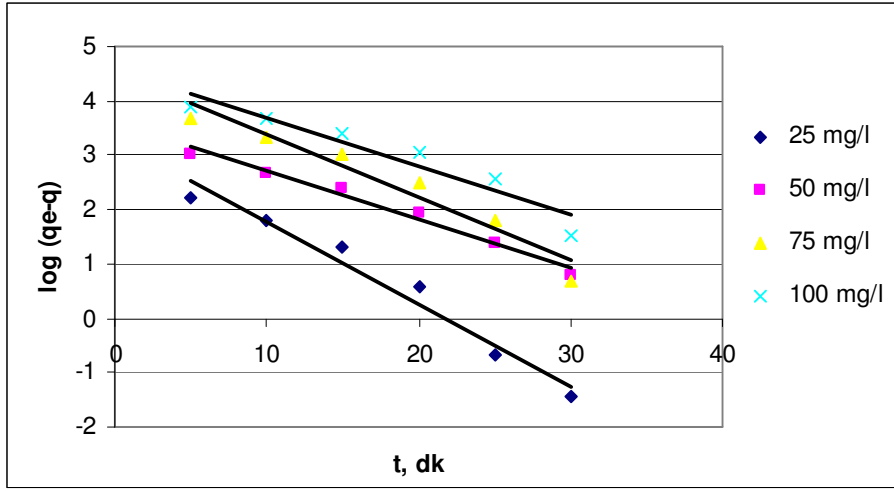
Şekil 4.37. Cu^{2+} adsorpsiyonu için lineer I. derece reaksiyon kinetiğine başlangıç konsantrasyonunun etkisi (hacim:50 ml, adsorban: 70 mg, başlangıç pH:6, karıştırma hızı:150 rpm, T: 25 °C)



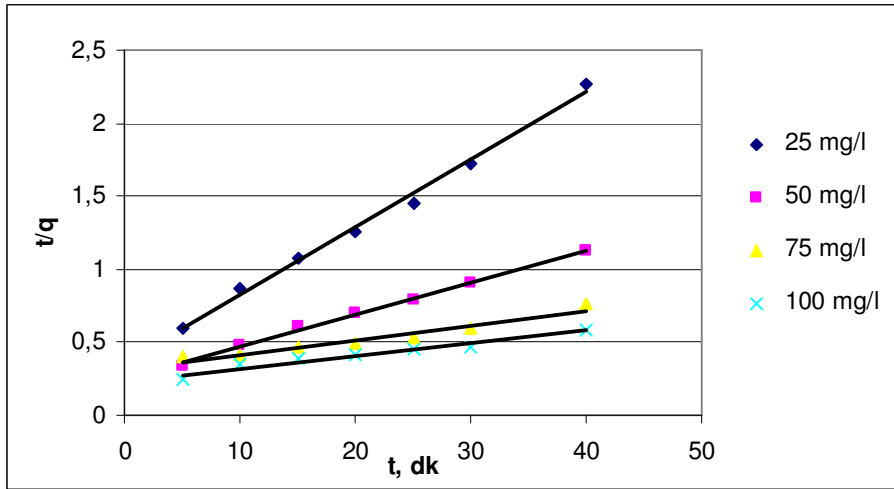
Şekil 4.38. Cu^{2+} adsorpsiyonu için lineer II. derece reaksiyon kinetiğine başlangıç konsantrasyonunun etkisi (hacim:50 ml, adsorban: 70 mg, başlangıç pH:6, karıştırma hızı:150 rpm, T: 25 °C)



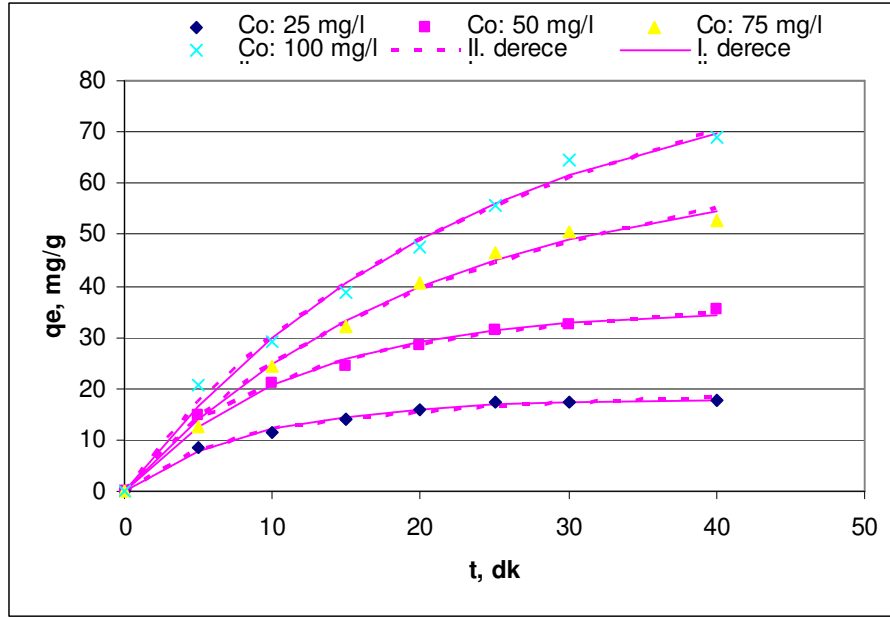
Şekil 4.39. Cu^{2+} adsorpsiyonu için non lineer I. ve II. derece reaksiyon kinetiğine başlangıç konsantrasyonunun etkisi (hacim:50 ml, adsorban: 70 mg, başlangıç pH:6, karıştırma hızı:150 rpm, T: 25 °C)



Şekil 4.40. Bakır + borik asit adsorpsiyonu için lineer I. derece reaksiyon kinetiğine başlangıç konsantrasyonunun etkisi (hacim:50 ml, adsorban: 70 mg, başlangıç pH:6, karıştırma hızı:150 rpm, T: 25 °C)

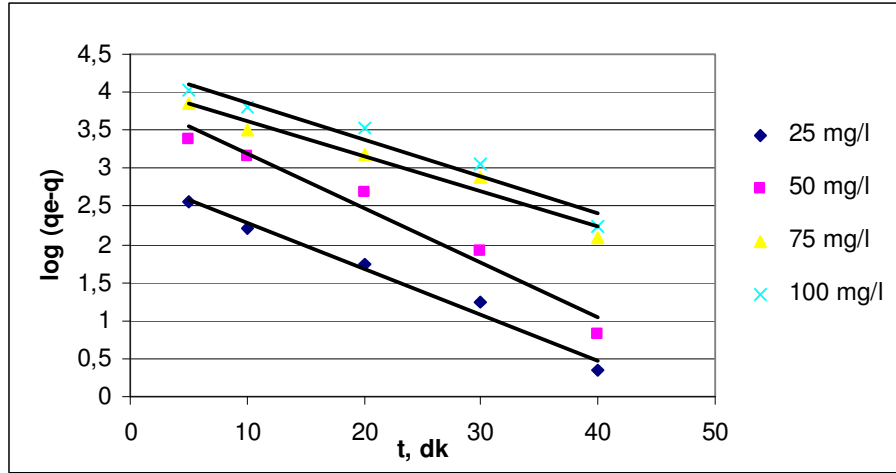


Şekil 4.41. Bakır + borik asit adsorpsiyonu için lineer II. derece reaksiyon kinetiğine başlangıç konsantrasyonunun etkisi (hacim:50 ml, adsorban: 70 mg, başlangıç pH:6, karıştırma hızı:150 rpm, T: 25 °C)

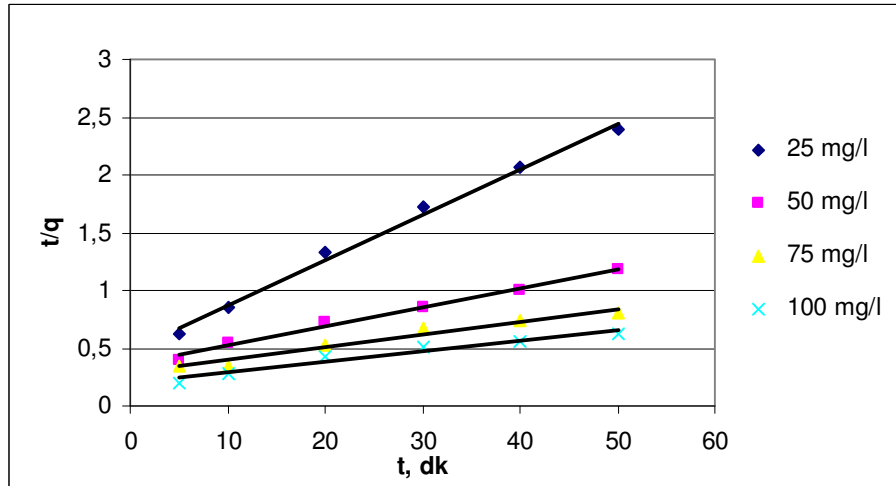


Şekil 4.42. Bakır + borik asit adsorpsiyonu için non lineer I. ve II. derece reaksiyon kinetiğine başlangıç konsantrasyonunun etkisi (hacim:50 ml, adsorban: 70 mg, başlangıç pH:6, karıştırma hızı:150 rpm, T: 25 °C)

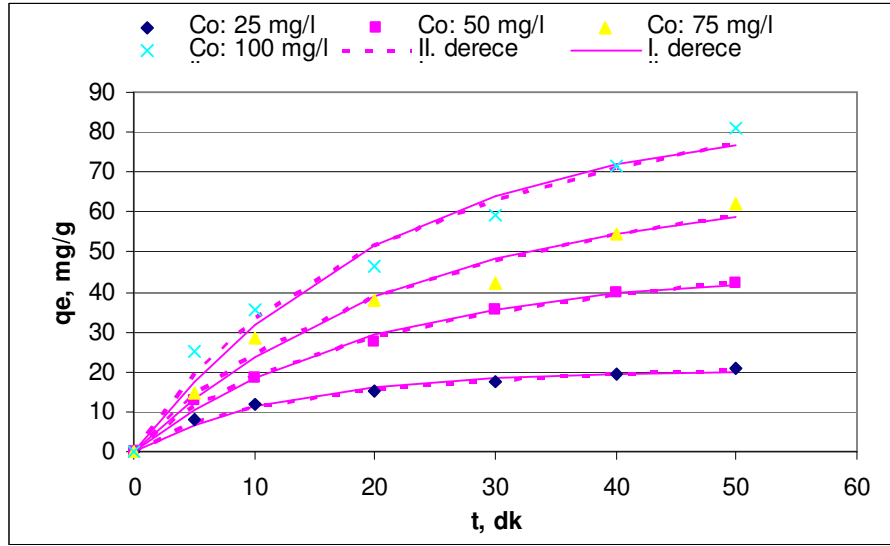
Tek Pb^{2+} adsorpsiyonu için I. ve II. derece reaksiyon lineer kinetiği Şekil 4.43. ve Şekil 4.44.'te, non lineer I. ve II. derece kinetiği Şekil 4.45.'te ve kurşun + borik asit adsorpsiyonu için I.ve II. derece reaksiyon lineer kinetiği Şekil 4.46. ve Şekil 4.47.'de, non lineer I. ve II. derece kinetiği Şekil 4.48.'de görülmektedir. Tek Cd^{2+} adsorpsiyonu için I. ve II. derece reaksiyon lineer kinetiği Şekil 4.49. ve Şekil 4.50.'de, non lineer I. ve II. derece kinetiği Şekil 4.51.'de ve kadmiyum + borik asit adsorpsiyonu için I. ve II. derece reaksiyon lineer kinetiği Şekil 4.52. ve Şekil 4.53.'te, non lineer I. ve II. derece kinetiği Şekil 4.54.'te görülmektedir.



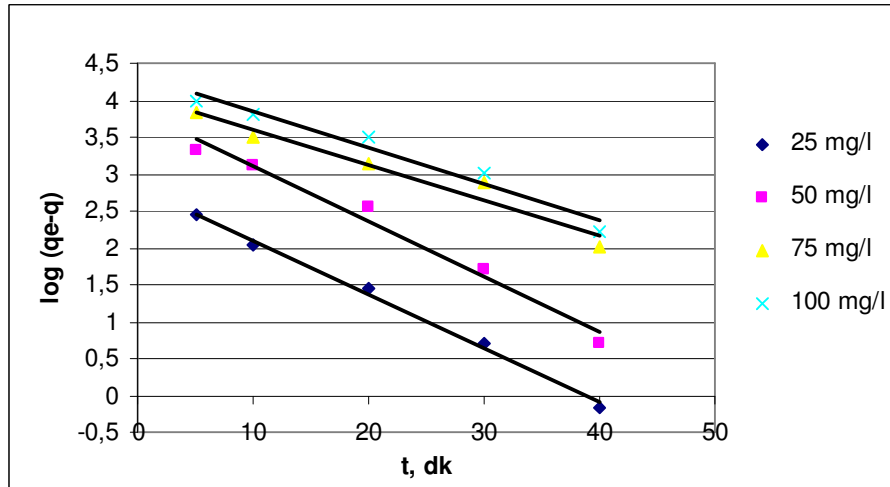
Şekil 4.43. Pb^{2+} adsorpsiyonu için lineer I. derece reaksiyon kinetiğine başlangıç konsantrasyonunun etkisi (hacim:300 ml, adsorban: 350 mg, başlangıç pH:5, karıştırma hızı:150 rpm, T: 25 °C)



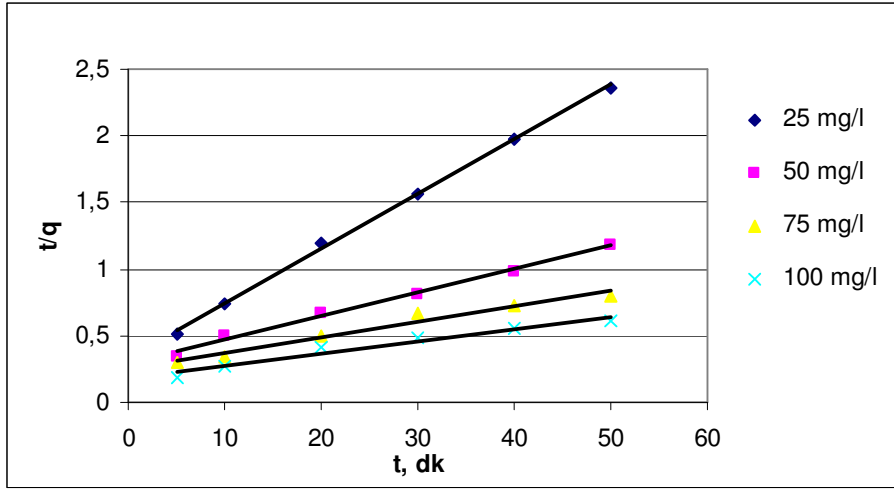
Şekil 4.44. Pb^{2+} adsorpsiyonu için lineer II. derece reaksiyon kinetiğine başlangıç konsantrasyonunun etkisi (hacim:300 ml, adsorban: 350 mg, başlangıç pH:5, karıştırma hızı:150 rpm, T: 25 °C)



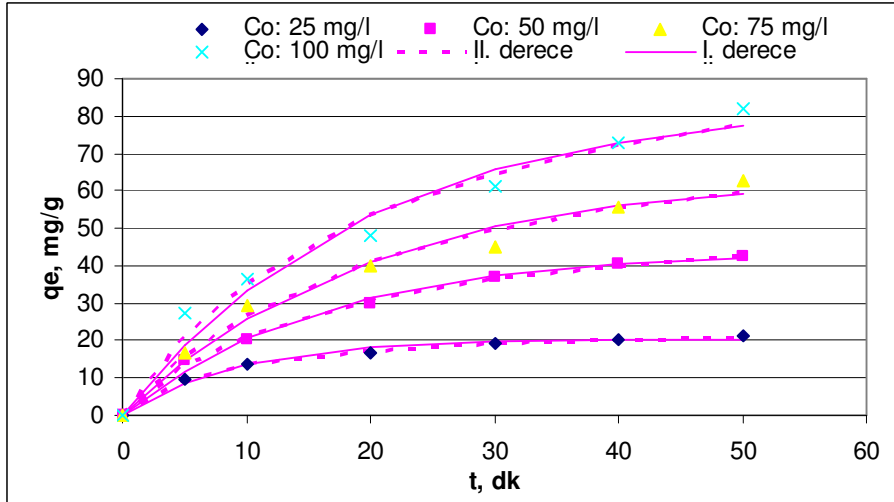
Şekil 4.45. Pb²⁺ adsorpsiyonu için non lineer I. ve II. derece reaksiyon kinetiğine başlangıç konsantrasyonunun etkisi (hacim:300 ml, adsorban: 350 mg, başlangıç pH:5, karıştırma hızı:150 rpm, T: 25 °C)



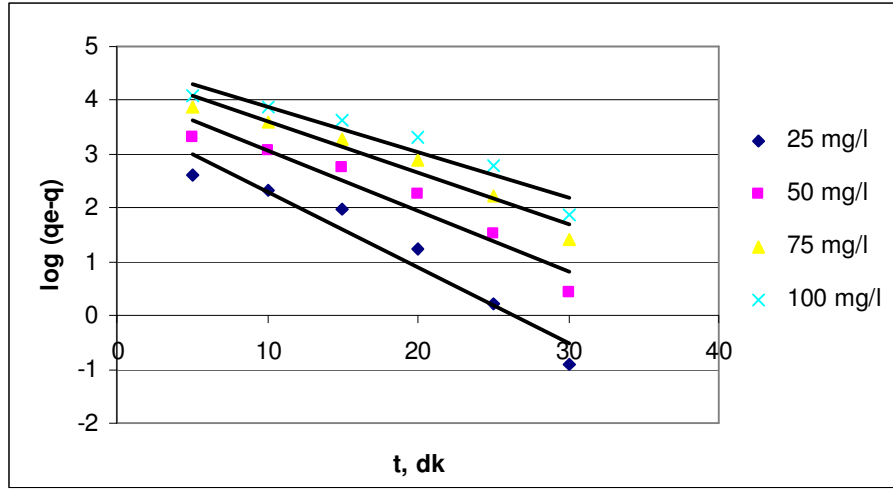
Şekil 4.46. Kurşun + borik asit adsorpsiyonu için lineer I. derece reaksiyon kinetiğine başlangıç konsantrasyonunun etkisi (hacim:300 ml, adsorban: 350 mg, başlangıç pH:5, karıştırma hızı:150 rpm, T: 25 °C)



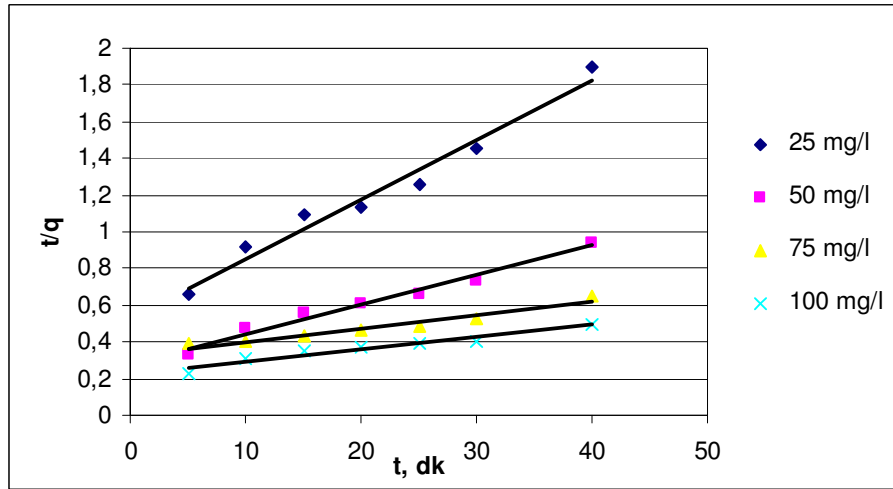
Şekil 4.47. Kurşun + borik asit adsorpsiyonu için lineer II. derece reaksiyon kinetiğine başlangıç konsantrasyonunun etkisi (hacim:300 ml, adsorban: 350 mg, başlangıç pH:5, karıştırma hızı:150 rpm, T: 25 °C)



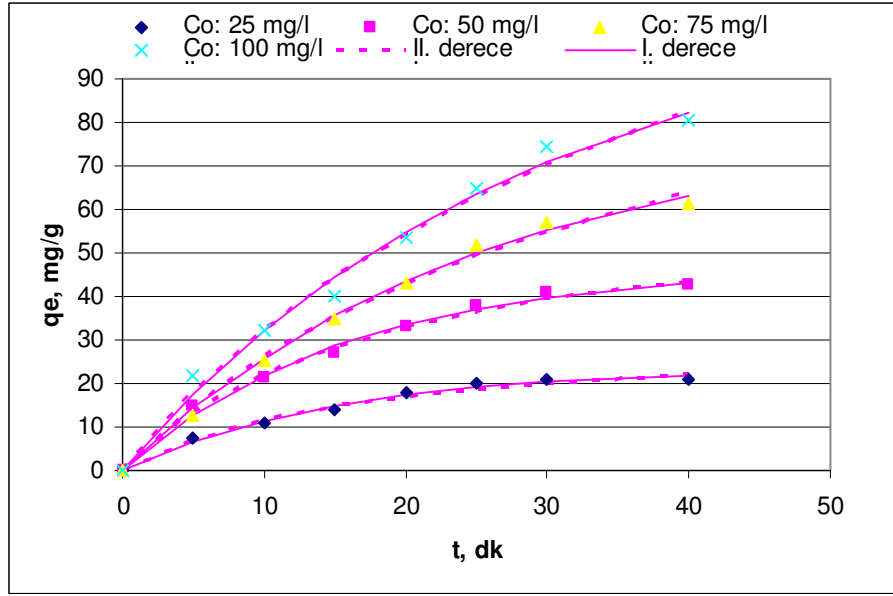
Şekil 4.48. Kurşun + borik asit adsorpsiyonu için non lineer I. ve II. derece reaksiyon kinetiğine başlangıç konsantrasyonunun etkisi (hacim:300 ml, adsorban: 350 mg, başlangıç pH:5, karıştırma hızı:150 rpm, T: 25 °C)



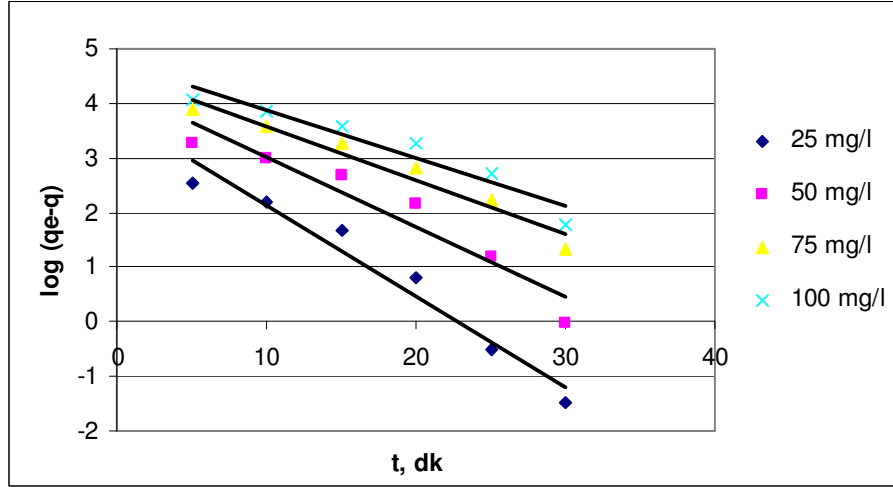
Şekil 4.49. Cd^{2+} adsorpsiyonu için lineer I. derece reaksiyon kinetiğine başlangıç konsantrasyonunun etkisi (hacim:300 ml, adsorban: 350 mg, başlangıç pH:5, karıştırma hızı:150 rpm, T: 25 °C)



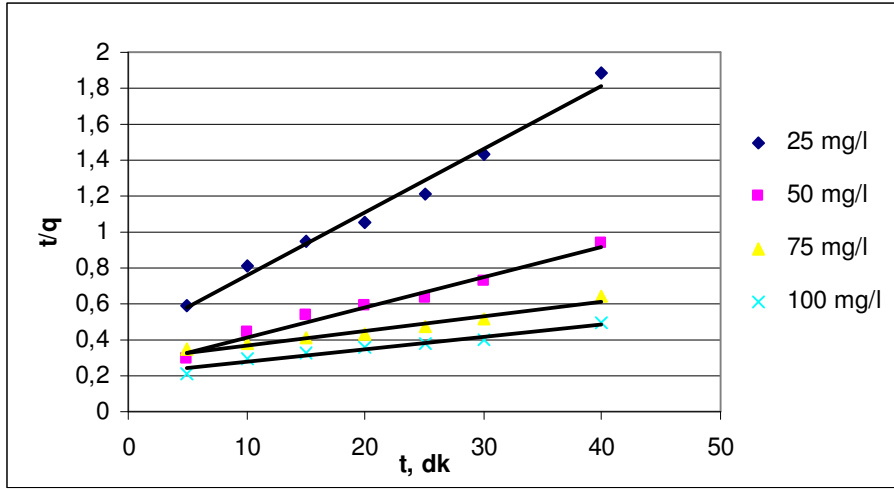
Şekil 4.50. Cd^{2+} adsorpsiyonu için lineer II. derece reaksiyon kinetiğine başlangıç konsantrasyonunun etkisi (hacim:300 ml, adsorban: 350 mg, başlangıç pH:5, karıştırma hızı:150 rpm, T: 25 °C)



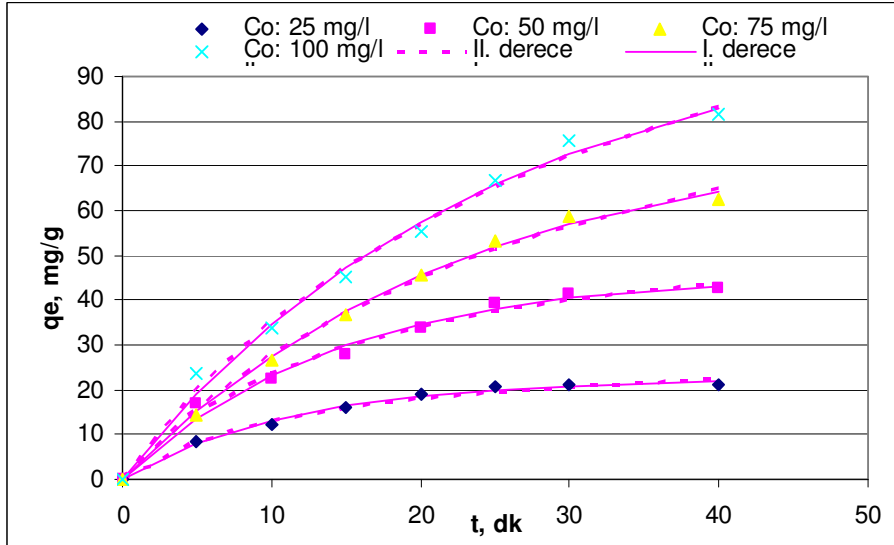
Şekil 4.51. Cd²⁺ adsorpsiyonu için non lineer I ve II. derece reaksiyon kinetiğine başlangıç konsantrasyonunun etkisi (hacim:300 ml, adsorban: 350 mg, başlangıç pH:5, karıştırma hızı:150 rpm, T: 25 °C)



Şekil 4.52. Kadmiyum + borik asit adsorpsiyonu için lineer I derece reaksiyon kinetiğine başlangıç konsantrasyonunun etkisi (hacim:300 ml, adsorban: 350 mg, başlangıç pH:5, karıştırma hızı:150 rpm, T: 25 °C)



Şekil 4.53. Kadmiyum + borik asit adsorpsiyonu için lineer II derece reaksiyon kinetiğine başlangıç konsantrasyonunun etkisi (hacim:300 ml, adsorban: 350 mg, başlangıç pH:5, karıştırma hızı:150 rpm, T: 25 °C)



Şekil 4.54. Kadmiyum + borik asit adsorpsiyonu için non lineer I. ve II derece reaksiyon kinetiğine başlangıç konsantrasyonunun etkisi (hacim:300 ml, adsorban: 350 mg, başlangıç pH:5, karıştırma hızı:150 rpm, T: 25 °C)

Cu²⁺ adsorpsiyonu için yapılan başlangıç konsantrasyonunun reaksiyon kinetiği üzerine etkisi çalışmalarında elde edilen lineer I. ve II. derece kinetik sabitleri Çizelge 4.15.'te ve non lineer kinetik sabitleri Çizelge 4.16.'da verilmiştir. Bakır + borik asit adsorpsiyonu için yapılan başlangıç konsantrasyonunun reaksiyon kinetiğinin üzerine etkisi çalışmalarında elde edilen lineer I. ve II. derece kinetik sabitleri Çizelge 4.17.'de ve non lineer kinetik sabitleri Çizelge 4.18.'de verilmiştir. Pb²⁺ adsorpsiyonu için yapılan başlangıç konsantrasyonunun reaksiyon kinetiği üzerine etkisi çalışmalarında elde edilen lineer I. ve II. derece kinetik sabitleri Çizelge 4.19.'da ve non lineer kinetik sabitleri Çizelge 4.20.'de verilmiştir. Kurşun + borik asit adsorpsiyonu için yapılan başlangıç konsantrasyonunun reaksiyon kinetiği üzerine etkisi çalışmalarında elde edilen lineer I. ve II. derece kinetik sabitleri Çizelge 4.21.'de ve non lineer kinetik sabitleri Çizelge 4.22.'de verilmiştir. Cd²⁺ adsorpsiyonu için yapılan başlangıç konsantrasyonunun reaksiyon kinetiği üzerine etkisi çalışmalarında elde edilen lineer I. ve II. derece kinetik sabitleri Çizelge 4.23.'te ve non lineer kinetik sabitleri Çizelge 4.24.'te verilmiştir. Kadmiyum + borik asit adsorpsiyonu için yapılan başlangıç konsantrasyonunun reaksiyon kinetiği üzerine etkisi çalışmalarında elde edilen lineer I. ve II. derece kinetik sabitleri Çizelge 4.25.'de ve non lineer kinetik sabitleri Çizelge 4.26.'da verilmiştir.

Çizelge 4.15. Cu²⁺ adsorpsiyonu lineer regresyon analizi ile belirlenen I. ve II. derece kinetik sabitleri (k₁:dk⁻¹, k₂:g/mg.dk, q_e:mg/g)

C _o , mg/L	Deneysel q _e	I. derece			II. derece		
		k ₁	q _e	R ²	k ₂	q _e	R ²
25	17,61	0,329	28,7	0,7216	0,00399	23,09	0,9803
50	35,23	0,195	37,31	0,7888	0,00156	46,94	0,9873
75	51,6	0,236	80,09	0,7645	0,00031	99,01	0,9851
100	67,95	0,198	93,77	0,6974	0,00028	119,04	0,9854

Çizelge 4.16. Cu^{2+} adsorpsiyonu non lineer regresyon analizi ile belirlenen I. ve II. derece kinetik sabitleri ($k_1:\text{dk}^{-1}$, $k_2:\text{g/mg.dk}$, $q_e:\text{mg/g}$)

C_o , mg/L	Deneysel q_e	Pseudo I. derece			Pseudo II. derece		
		k_1	q_e	R^2	k_2	q_e	R^2
25	17,61	0,089	18,39	0,9862	0,0037	23,58	0,993
50	35,23	0,076	36,15	0,9782	0,0015	47,27	0,9952
75	51,6	0,047	62,46	0,9931	0,00038	92,69	0,9932
100	67,95	0,041	85,12	0,9876	0,00023	127,63	0,9932

Çizelge 4.17. Bakır + borik asit adsorpsiyonu lineer regresyon analizi ile belirlenen I. ve II. derece kinetik sabitleri ($k_1:\text{dk}^{-1}$, $k_2:\text{g/mg.dk}$, $q_e:\text{mg/g}$)

C_o , mg/L	Deneysel q_e	I. derece			II. derece		
		k_1	q_e	R^2	k_2	q_e	R^2
25	17,67	0,348	26,66	0,7497	0,0059	21,64	0,9854
50	35,41	0,204	36,02	0,81	0,00155	45,45	0,9762
75	52,62	0,264	92,04	0,7401	0,000324	99,01	0,9824
100	68,99	0,204	94,66	0,6861	0,000307	117,64	0,9829

Çizelge 4.18. Bakır + borik asit adsorpsiyonu non lineer regresyon analizi ile belirlenen I. ve II. derece kinetik sabitleri ($k_1:\text{dk}^{-1}$, $k_2:\text{g/mg.dk}$, $q_e:\text{mg/g}$)

C_o , mg/L	Deneysel q_e	Pseudo I. derece			Pseudo II. derece		
		k_1	q_e	R^2	k_2	q_e	R^2
25	17,67	0,11	17,94	0,9859	0,0054	22,07	0,9958
50	35,41	0,089	35,14	0,9754	0,002	44,69	0,9966
75	52,62	0,049	63,24	0,9914	0,00039	93	0,9912
100	68,99	0,043	84,66	0,9851	0,00025	125,11	0,9922

Çizelge 4.19. Pb²⁺ adsorpsiyonu lineer regresyon analizi ile belirlenen I. ve II. derece kinetik sabitleri (k₁:dk⁻¹, k₂:g/mg.dk, q_e:mg/g)

C _o , mg/L	Deneysel q _e	I. derece			II. derece		
		k ₁	q _e	R ²	k ₂	q _e	R ²
25	20,85	0,137	17,76	0,8937	0,00327	25,31	0,9898
50	42,28	0,165	49,52	0,8107	0,00078	60,24	0,9939
75	62,28	0,106	59,09	0,8574	0,00044	89,28	0,9619
100	80,85	0,111	77,28	0,8126	0,00042	109,89	0,9593

Çizelge 4.20. Pb²⁺ adsorpsiyonu non lineer regresyon analizi ile belirlenen I. ve II. derece kinetik sabitleri (k₁:dk⁻¹, k₂:g/mg.dk, q_e:mg/g)

C _o , mg/L	Deneysel q _e	Pseudo I. derece			Pseudo II. derece		
		k ₁	q _e	R ²	k ₂	q _e	R ²
25	20,85	0,082	20,07	0,9657	0,0034	24,96	0,9958
50	42,28	0,051	45,28	0,9921	0,00072	61,62	0,9973
75	62,28	0,044	65,94	0,9544	0,00041	90,77	0,9806
100	80,85	0,046	85,11	0,9576	0,00036	114,69	0,9816

Çizelge 4.21. Kurşun + borik asit adsorpsiyonu lineer regresyon analizi ile belirlenen I. ve II. derece kinetik sabitleri (k₁:dk⁻¹, k₂:g/mg.dk, q_e:mg/g)

C _o , mg/L	Deneysel q _e	I. derece			II. derece		
		k ₁	q _e	R ²	k ₂	q _e	R ²
25	21,14	0,167	16,79	0,9045	0,00498	24,44	0,9964
50	42,47	0,182	49,46	0,7936	0,00106	56,81	0,9888
75	62,85	0,109	58,65	0,8732	0,00054	85,47	0,9732
100	81,71	0,112	76,69	0,8146	0,00046	108,69	0,9594

Çizelge 4.22. Kurşun + borik asit adsorpsiyonu non lineer regresyon analizi ile belirlenen I. ve II. derece kinetik sabitleri (k_1 :dk⁻¹, k_2 :g/mg.dk, q_e :mg/g)

C _o , mg/L	Deneysel q _e	Pseudo I. derece			Pseudo II. derece		
		k ₁	q _e	R ²	k ₂	q _e	R ²
25	21,14	0,109	20,33	0,9677	0,0052	24,21	0,9987
50	42,47	0,062	43,89	0,9853	0,00101	57,4	0,9954
75	62,85	0,0508	64,33	0,9628	0,00051	86,71	0,9868
100	81,71	0,0505	84,16	0,954	0,00041	111,79	0,9814

Çizelge 4.23. Cd²⁺ adsorpsiyonu lineer regresyon analizi ile belirlenen I. ve II. derece kinetik sabitleri (k_1 :dk⁻¹, k_2 :g/mg.dk, q_e :mg/g)

C _o , mg/L	Deneysel q _e	I. derece			II. derece		
		k ₁	q _e	R ²	k ₂	q _e	R ²
25	21,07	0,324	40,61	0,6485	0,0019	30,86	0,9715
50	42,41	0,256	64,68	0,6848	0,00089	62,5	0,9821
75	61,15	0,22	95,32	0,752	0,00015	138,88	0,9847
100	80,58	0,193	112,82	0,6753	0,00019	151,51	0,9791

Çizelge 4.24. Cd²⁺ adsorpsiyonu non lineer regresyon analizi ile belirlenen I. ve II. derece kinetik sabitleri (k_1 :dk⁻¹, k_2 :g/mg.dk, q_e :mg/g)

C _o , mg/L	Deneysel q _e	Pseudo I. derece			Pseudo II. derece		
		k ₁	q _e	R ²	k ₂	q _e	R ²
25	21,07	0,068	23,25	0,9778	0,0018	31,58	0,9877
50	42,41	0,062	46,84	0,9836	0,00082	64,32	0,9924
75	61,15	0,039	79,87	0,9928	0,00022	123,53	0,9936
100	80,58	0,034	109,89	0,9828	0,00014	170,81	0,99

Çizelge 4.25. Kadmiyum + borik asit adsorpsiyonu lineer regresyon analizi ile belirlenen I. ve II. derece kinetik sabitleri (k_1 :dk⁻¹, k_2 :g/mg.dk, q_e :mg/g)

C _o , mg/L	Deneysel q _e	I. derece			II. derece		
		k ₁	q _e	R ²	k ₂	q _e	R ²
25	21,19	0,381	43,35	0,6949	0,00309	28,32	0,9749
50	42,57	0,293	71,8	0,6415	0,00113	59,52	0,9725
75	62,53	0,226	96,49	0,7543	0,00021	126,58	0,9878
100	81,55	0,201	113,91	0,6958	0,00023	142,85	0,9859

Çizelge 4.26. Kadmiyum + borik asit adsorpsiyonu non lineer regresyon analizi ile belirlenen I. ve II. derece kinetik sabitleri (k_1 :dk⁻¹, k_2 :g/mg.dk, q_e :mg/g)

C _o , mg/L	Deneysel q _e	Pseudo I. derece			Pseudo II. derece		
		k ₁	q _e	R ²	k ₂	q _e	R ²
25	21,19	0,086	22,46	0,9859	0,0028	29,08	0,9904
50	42,57	0,0708	45,83	0,9731	0,00104	61,05	0,9893
75	62,53	0,043	78,07	0,9944	0,00026	117,94	0,9945
100	81,55	0,041	102,06	0,9875	0,00019	153,79	0,9931

Çizelgeler incelendiğinde her üç ağır metal içinde, gerek tek metal çözeltilerinde gerekse borik asitli çözeltilerde başlangıç ağır metal konsantrasyonunun artması ile adsorpsiyon kapasitesinin arttığı görülmektedir. Bunun nedeni, başlangıç konsantrasyonunun artması ile adsorban ve metal iyonları arasındaki elektriksel çekimin artmasından kaynaklanabilir. Elde edilen deneysel sonuçlar adsorban ve metal iyonlarının etkileşimi bakımından değerlendirildiğinde adsorban için prosesin hızlı olan basamağının yaklaşık olarak Cd²⁺ ve Cu²⁺ için ilk 25 dk'da tamamlandığı ve 40 dk'da dengeye ulaştığı, Pb²⁺ için ise ilk 30 dk tamamlandığı ve 50 dk'da

dengeye ulaştığı söylenebilir. Bu sonuç optimum temas süresinin belirlenmesi aşamasında elde edilen sonuçlarla benzerlik göstermiştir.

Benzer sonuçlar daha önce yapılmış literatür çalışmalarında da gözlenmiştir (Goel vd., 2005, Zhang vd., 2001, Vasanth Kumar, 2006a).

Her üç ağır metal içinde gerek tek metal zeltelerinde gerekse borik asitli çözeltelerde adsorpsiyon sonrası elde edilen veriler incelendiğinde (izelge 4.15-26) 25-100 mg/L arasında artan başlangıç konsantrasyonu ile hem lineer hem de non lineer k_1 ve k_2 değerlerinin azaldığı gözlenmiştir. Ayrıca hem lineer hemde non lineer I. derece kinetik modeline ait hız katsayılarının her bir başlangıç konsantrasyonu ve tek metal ve borik asitli zelteler için II. derece kinetik modeli ile elde edilenlerden daha büyük olduğu gözlenmiştir. Pb^{2+} , Cd^{2+} ve Cu^{2+} adsorpsiyonunda deneysel olarak hesaplanan q_e değerlerinin borik asitli çözeltelerde ve 100 mg/L başlangıç konsantrasyonunda (sıra ile 81,71 mg/g, 81,85 mg/g ve 68,99 mg/g) elde edildiği gözlenmektedir. Her üç ağır metal için temas süreleri sonunda toplam bor miktarı 0,1 mg/L olarak llmştir.

Korelasyon katsayıları incelendiğinde tek metal ve borik asitli çözeltelerde gerçekleşen adsorpsiyon olayının hem lineer hemde non lineer II. derece kinetik modeline uyum sağladığı gözlenmiştir. Ayrıca hem lineer hemde non lineer II. derece hız sabitlerinin birbirine çok yakın değerler olduğu gözlenmiştir.

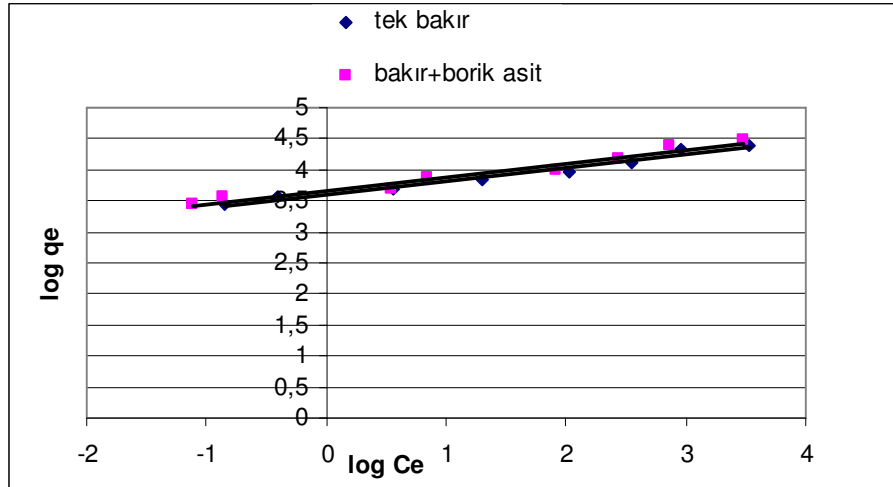
4.5. İzoterm alışmaları

Adsorban ve adsorbat arasındaki ilişki adsorpsiyon izotermi ile tanımlanır ve genellikle adsorbatın, çözeltide kalan ve adsorbe edilen miktarı arasındaki oran olarak ifade edilir (Baker ve Khalili, 2004).

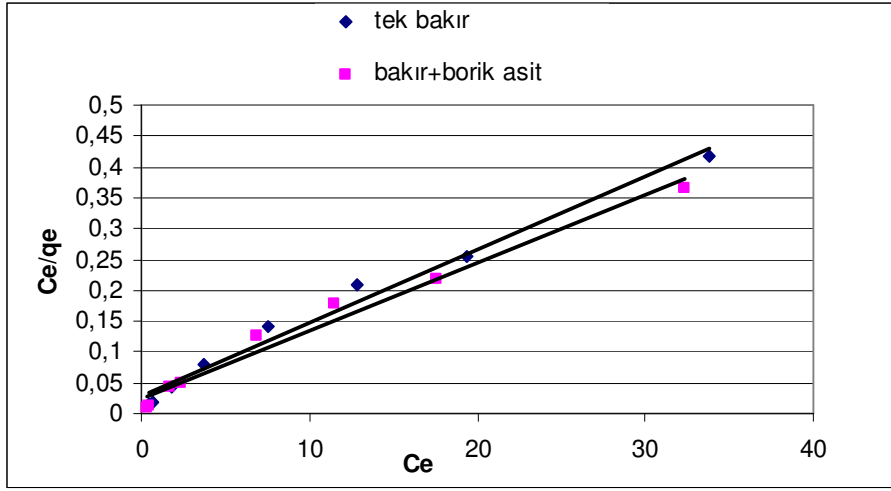
İzoterm çalışmalarında adsorban miktarı değiştirilerek ve optimum şartlar sabit tutularak deneyler gerçekleştirilmiştir. Bu deneyler ağır metal zeltelerine 0,1 M borik asitten 0,1 ml ilave edilmesi ile tekrar edilmiştir. Deneyler sonrasında elde

edilen veriler hem lineer hemde non lineer regresyon analizleri ile çözümlenen Freundlich ve Langmuir izotermi belirlenmiştir.

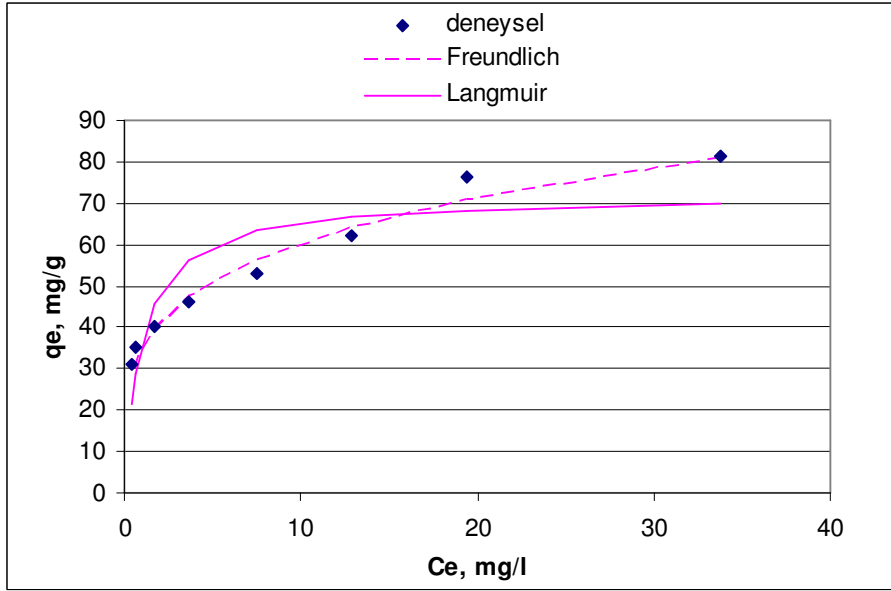
Cu^{2+} adsorpsiyonu için lineer Freundlich ve Langmuir izotermi Şekil 4.55. ve Şekil 4.56.'da, non lineer Freundlich ve Langmuir izotermi Şekil 4.57.'de ve bakır + borik asit non lineer Freundlich ve Langmuir izotermi Şekil 4.58.'de görülmektedir. Pb^{2+} adsorpsiyonu için lineer Freundlich ve Langmuir izotermi Şekil 4.59. ve Şekil 4.60.'da, non lineer Freundlich ve Langmuir izotermi Şekil 4.61.'de ve kurşun + borik asit non lineer Freundlich ve Langmuir izotermi Şekil 4.62.'de görülmektedir. Cd^{2+} adsorpsiyonu için lineer Freundlich ve Langmuir izotermi Şekil 4.63. ve Şekil 4.64.'te, non lineer Freundlich ve Langmuir izotermi Şekil 4.65.'te ve kadmiyum + borik asit non lineer Freundlich ve Langmuir izotermi Şekil 4.66.'da görülmektedir.



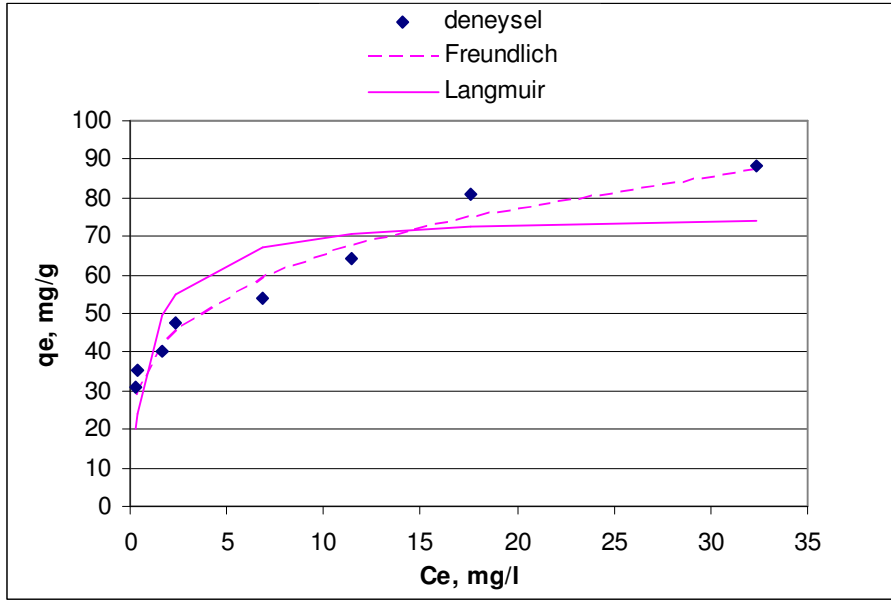
Şekil.4.55. Cu^{2+} adsorpsiyonu için lineer Freundlich izotermi (hacim:50 ml, başlangıç pH:6, karıştırma hızı:150 rpm, T: 25 °C)



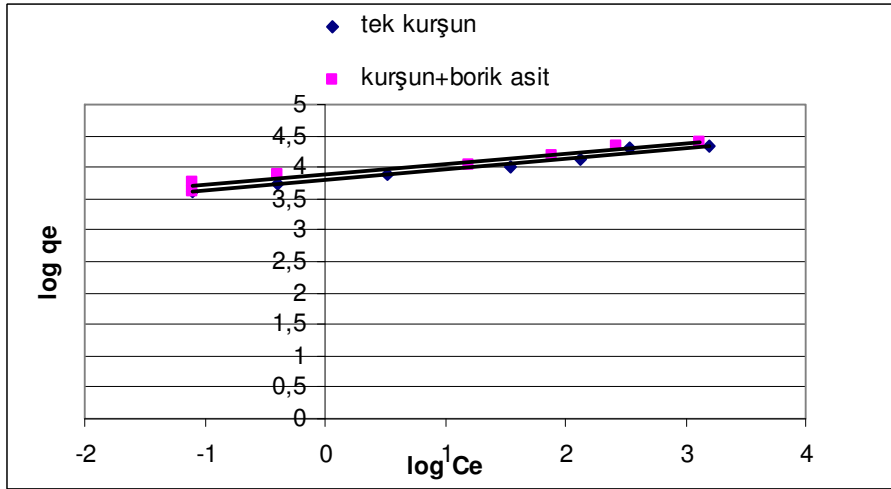
Şekil.4.56. Cu^{2+} adsorpsiyonu için lineer Langmuir izotermi (hacim:50 ml, başlangıç pH:6, karıştırma hızı:150 rpm, T: 25 °C)



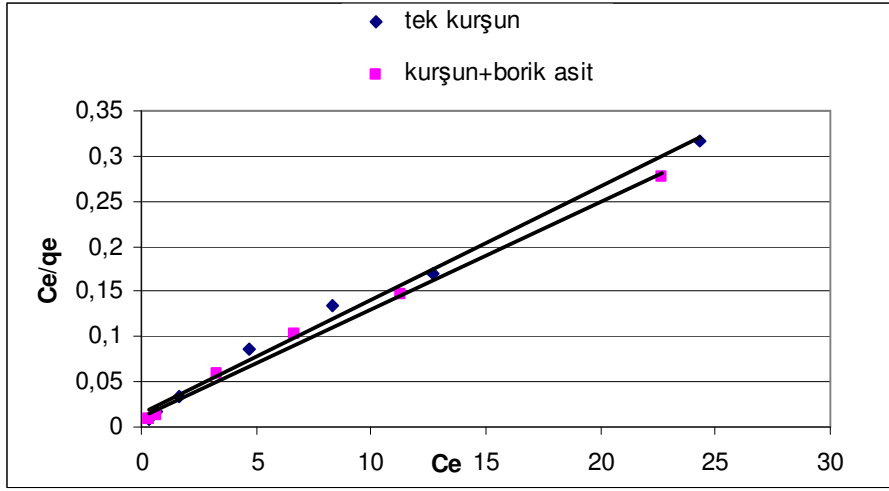
Şekil.4.57. Cu^{2+} adsorpsiyonu için non lineer Freundlich ve Langmuir izotermi (hacim:50 ml, başlangıç pH:6, karıştırma hızı:150 rpm, T: 25 °C)



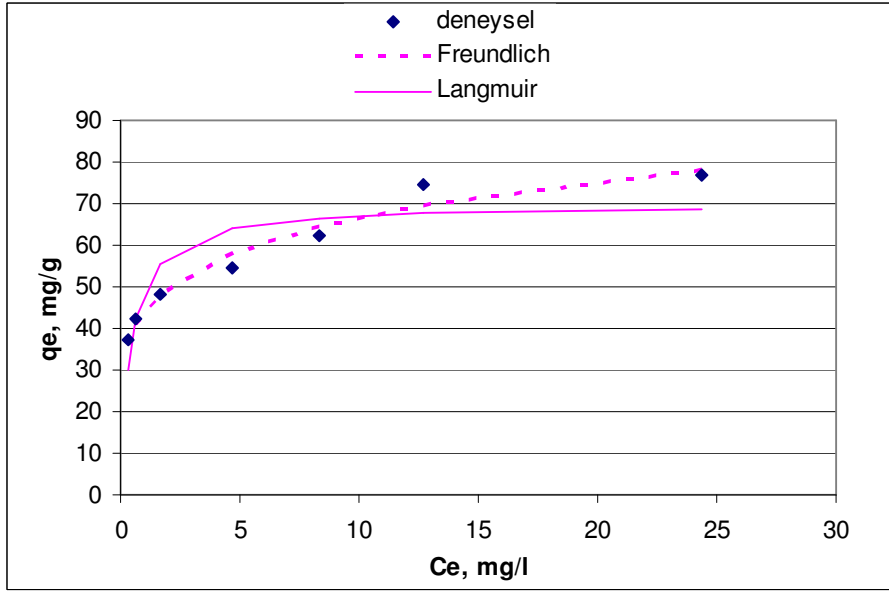
Şekil.4.58. Bakır + borik asit adsorpsiyonu için non lineer Freundlich ve Langmuir izotermi (hacim:50 ml, başlangıç pH:6, karıştırma hızı:150 rpm, T: 25 °C)



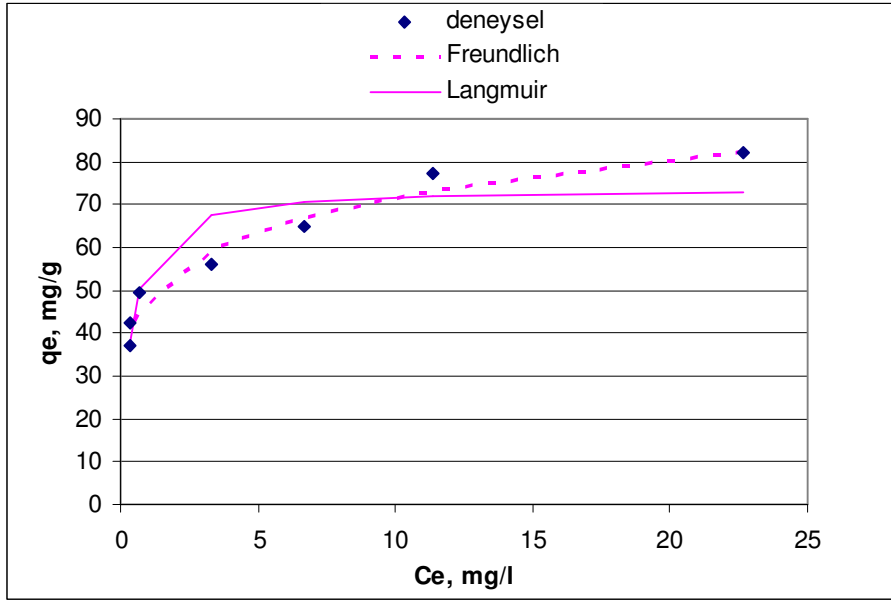
Şekil.4.59. Pb²⁺ adsorpsiyonu için lineer Freundlich izotermi (hacim:300 ml, başlangıç pH:5, karıştırma hızı:150 rpm, T: 25 °C)



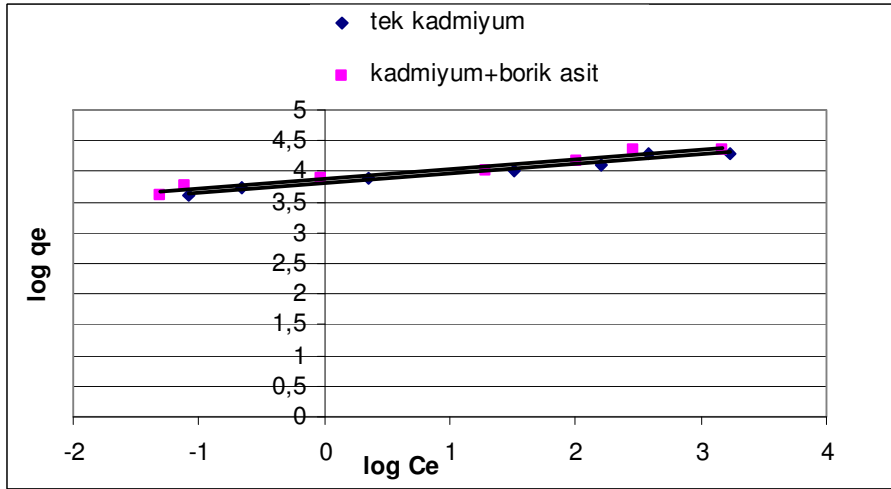
Şekil.4.60. Pb²⁺ adsorpsiyonu için lineer Langmuir izotermi (hacim:300 ml, başlangıç pH:5, karıştırma hızı:150 rpm, T: 25 °C)



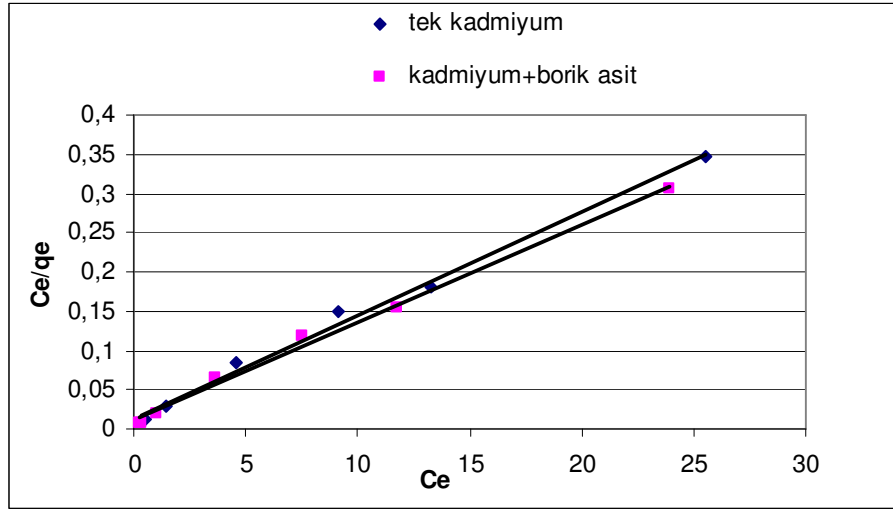
Şekil.4.61. Pb²⁺ adsorpsiyonu için non lineer Freundlich ve Langmuir izotermi (hacim:300 ml, başlangıç pH:5, karıştırma hızı:150 rpm, T: 25 °C)



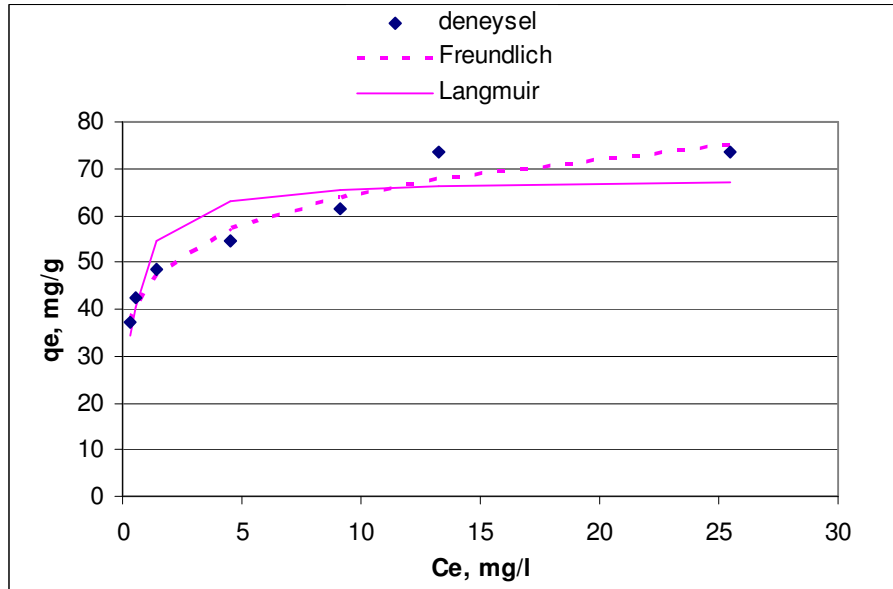
Şekil.4.62. Kurşun + borik asit adsorpsiyonu için non lineer Freundlich ve Langmuir izoterminin (hacim:300 ml, başlangıç pH:5, karıştırma hızı:150 rpm, T: 25 °C)



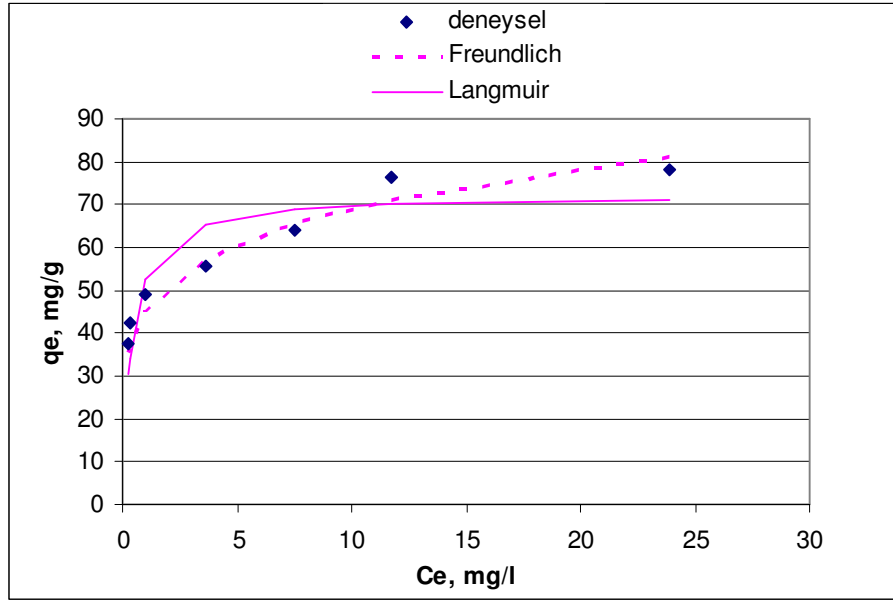
Şekil.4.63. Cd²⁺ adsorpsiyonu için lineer Freundlich izoterminin (hacim:300 ml, başlangıç pH:5, karıştırma hızı:150 rpm, T: 25 °C)



Şekil.4.64. Cd²⁺ adsorpsiyonu için lineer Langmuir izotermi (hacim:300 ml, başlangıç pH:5, karıştırma hızı:150 rpm, T: 25 °C)



Şekil.4.65. Cd²⁺ adsorpsiyonu için non lineer Freundlich ve Langmuir izotermi (hacim:300 ml, başlangıç pH:5, karıştırma hızı:150 rpm, T: 25 °C)



Şekil.4.66. Kadmiyum + borik asit adsorpsiyonu için non lineer Freundlich ve Langmuir izotermi (hacim:300 ml, başlangıç pH:5, karıştırma hızı:150 rpm, T: 25 °C)

İzoterm deneyleri sonunda elde edilen veriler lineer izoterm için Çizelge 4.27.'de ve non lineer izoterm için Çizelge 4.28.'de verilmiştir.

Adsorpsiyon izotermi, adsorbant üzerinde adsorplanan madde miktarı ile sıvı içerisinde çözünmüş halde bulunan madde miktarı arasındaki ilişkinin açıklanmasında kullanılırlar. Langmuir modeli tamamen homojen bir adsorpsiyon yüzeyi üzerinde elde edilirken, Freundlich modeli heterojen ortamlar için geçerlidir.

Çizelge 4.27. Cu^{2+} , Pb^{2+} ve Cd^{2+} adsorpsiyonlarının lineer Freundlich ve Langmuir izoterm sabitleri (q_m :mg/g, q_e :mg/g, a_L :L/mg)

Ağır metaller	Freundlich			Langmuir		
	K_F	n	R^2	q_m	a_L	R^2
Bakır	35,1315	4,551	0,9712	80,033	0,425	0,8662
Kurşun	44,5761	5,797	0,966	79,36	0,868	0,8621
Kadmiyum	45,2453	6,426	0,9575	75,15	1,099	0,8676
Bakır + borik asit	39,3029	4,559	0,9493	90,909	0,44	0,8545
Kurşun + borik asit	48,803	5,984	0,9638	83,33	1,142	0,8732
Kadmiyum + borik asit	48,0623	6,333	0,9629	80,231	1,213	0,8759

Çizelge 4.28. Cu^{2+} , Pb^{2+} ve Cd^{2+} adsorpsiyonlarının non lineer Freundlich ve Langmuir izoterm sabitleri (q_m :mg/g, q_e :mg/g, a_L :L/mg)

Ağır metaller	Freundlich			Langmuir		
	K_F	n	R^2	q_m	a_L	R^2
Bakır	34,997	4,169	0,9736	71,82	0,986	0,7752
Kurşun	44,2805	5,638	0,9663	69,88	2,298	0,7775
Kadmiyum	45,2164	6,379	0,9575	67,86	2,862	0,8091
Bakır + borik asit	37,455	4,094	0,9536	76,05	1,101	0,7458
Kurşun + borik asit	48,7815	5,937	0,9639	73,92	3,162	0,829
Kadmiyum + borik asit	45,4046	5,477	0,9633	72,22	2,681	0,8483

Her üç metalin adsorpsiyonunda adsorban miktarı arttıkça adsorpsiyon kapasitesinde azalma ve adsorpsiyon veriminde artış meydana geldiği gözlenmiştir. Bu duruma ilişkin benzer sonuçların ağır metal giderimi ile ilgili yapılmış olan birçok çalışmada elde edildiği gözlenmiştir (Goel vd., 2005; Singh vd., 2007). Adsorban miktarı artışı ile adsorpsiyon veriminin artması adsorban üzerinde metalin bağlanacağı uygun bölgelerin miktar açısından daha elverişli hale gelmesinden ileri geldiği söylenebilir.

Her üç ağır metal için regresyon katsayılarına bakıldığında hem lineer hemde non lineer metotlar için Freundlich izotermine uyum sağladığı görülmektedir. Bu durumun ağır metal giderimi ile ilgili yapılmış olan birçok çalışmada elde edildiği gözlenmiştir (Daud vd., 2007, Unuabonah vd., 2006, Sarı vd., 2007, Goel vd., 2005)

Tek metal ve borik asitli çözeltilerin adsorpsiyon sonuçlarının birbirine yakın olduğu görülmektedir. Bu durumda borik asitin her üç ağır metal giderime çok az etkisinin olduğunu ve adsorbanın borik asit varlığında adsorbe edici görevlerini devam ettirdiğini söyleyebiliriz. Her üç ağır metal için temas süreleri sonunda toplam bor miktarı 0,1 mg/L olarak ölçülmüştür.

Langmuir izotermi için hesaplanmış olan R_L değerleri Çizelge 4.29.'da verilmiştir. Hesaplanan R_L değerleri her üç ağır metal iyonlarının adsorpsiyonunun uygun bir şekilde gerçekleştiği sonucunu ortaya çıkarmaktadır.

Çizelge 4.29. Cu^{2+} , Cd^{2+} ve Pb^{2+} izotermine ait R_L değerleri

Ağır metaller	Bakır	Bakır + borik asit	Kurşun	Kurşun + borik asit	Kadmiyum	Kadmiyum +borik asit
Nonlineer R_L Değer.	0,0198	0,0178	0,0086	0,0062	0,0069	0,0074
Lineer R_L Değerleri	0,047	0,043	0,0177	0,0233	0,0178	0,0162

5. SONUÇLAR

Bu çalışmada kesikli işletim şartları altında gerçekleştirilen deneyler ile palmye kabuğu kökenli aktif karbonun Cu^{2+} , Cd^{2+} ve Pb^{2+} iyonlarını adsorplama kabiliyeti karakterize edilmeye çalışılmıştır. Bu amaç doğrultusunda yapılan çalışmalarda ağır metal giderimine etki eden deneysel parametreler ve bu parametrelerin optimum değerleri belirlemeye çalışılmıştır. Ayrıca her üç ağır metal giderimine borik asitin etkisi araştırılmıştır.

Optimum pH değerinin belirlenmesi çalışmaları sonucunda Cu^{2+} iyonları ve bakır + borik asit için optimum pH değeri 6, Cd^{2+} iyonları ve kadmiyum + borik asit için optimum pH değeri 5, Pb^{2+} iyonları ve kurşun + borik asit için optimum pH değeri 5 olarak belirlenmiştir. Bu pH değerlerinde Cu^{2+} için 45,16 mg/g, bakır + borik asit için 46,78 mg/g, Cd^{2+} için 48,44 mg/g, kadmiyum + borik asit için 49,61 mg/g, Pb^{2+} için 47,67 mg/g, kurşun + borik asit için 48,67 mg/g adsorpsiyon kapasitesi elde edilmiştir. Her üç metalin adsorpsiyonunda pH değeri artışı ile adsorpsiyon kapasitesinin arttığı gözlenmiştir.

Optimum temas süresinin belirlenmesi çalışmalarında, Cu^{2+} , bakır + borik asit, Cd^{2+} ve kadmiyum + borik asit için denge süresi 40 dk ve bu süre sonunda Cu^{2+} , bakır + borik asit, Cd^{2+} ve kadmiyum + borik asit adsorpsiyonu için elde edilen kapasite değerleri sırası ile 45.67, 46.33, 47.52 ve 48.17 mg/g olarak bulunmuştur. Pb^{2+} ve kurşun + borik asit için denge süresi 50 dk ve bu süre sonunda Pb^{2+} ve kurşun + borik asit adsorpsiyonu için elde edilen kapasite değerleri sırası ile 46.67 ve 47.67 mg/g olarak bulunmuştur.

Optimum adsorban dozu belirleme çalışmalarında adsorban dozu arttıkça adsorpsiyon sonrası çözültide kalan ağır metal miktarının azaldığı gözlenmiştir. Cd^{2+} ve Pb^{2+} için 350 mg adsorban miktarına (yani 1,167 g/L) ve Cu^{2+} için 70 mg adsorban miktarına (yani 1,4 g/L) kadar adsorpsiyon sonrası çözültide kalan ağır metal miktarındaki azalış devam etmekte fakat bu değerlerden sonra yavaşlamaktadır. Bu nedenle Cd^{2+} ve Pb^{2+} için optimum adsorban dozu 350 mg ve

Cu^{2+} için optimum adsorban dozu 70 mg olarak belirlenmiştir. Bu değerler borik asitli çözeltiler içinde geçerlidir.

Adsorpsiyon kinetiğini belirlemek için yapılan çalışmalarda gerek lineer gerekse non lineer regresyon analizleri sonuçları her üç ağır metal içinde II. derece reaksiyon kinetiği ile daha iyi açıklanmaktadır. Çözeltilere borik asitin ilavesi kinetik çalışmaları sonuçlarını etkilememiş ve tek metal çözeltileri kinetik sonuçları ile uyumlu olduğu gözlenmiştir. Optimum sıcaklığı belirlemek için 15-35 °C arasındaki değerlerde deneyler yapılmıştır. Her üç ağır metal içinde 15-25 °C arasında sıcaklık artışı ile ağır metal adsorpsiyonu artarken 30 ve 35 °C' de azalmıştır. Üç ağır metalde ve borik asitli çözeltilerde en yüksek deneysel q_e değerleri 25 °C' de elde edilmiştir. Bunun sebebinin sıcaklık artışı sonucu adsorban yüzeyi ve metal iyonları arasındaki etkileşimin zayıflaması ve adsorpsiyonun azalması olabilir. Üç ağır metal ve borik asitli çözeltilerin adsorpsiyonu için optimum sıcaklık 25 °C olarak belirlenmiştir. Farklı başlangıç konsantrasyonlarının adsorpsiyona etkisini araştırmak için 25-100 mg/L arasındaki değerlerde deneyler yapılmıştır. Her üç ağır metal içinde, gerek tek metal çözeltilerinde gerekse borik asitli çözeltilerde başlangıç ağır metal konsantrasyonunun artması ile adsorpsiyon kapasitesinin artmıştır. Bunun yanı sıra hem lineer hemde non lineer I. derece kinetik modeline ait hız katsayılarının her bir başlangıç konsantrasyonu ve tek metal ve borik asitli çözeltiler için II. derece kinetik modeli ile elde edilenlerden daha büyük olduğu gözlenmiştir. Ayrıca hem lineer hemde non lineer II. derece hız sabitlerinin birbirine çok yakın değerler olduğu gözlenmiştir. Hem lineer hem de non lineer analiz sonucunda her üç ağır metal için II. derece kinetik modeline uyum sağladığı gözlenmiştir.

İzoterm modelini belirlemek amacıyla yapılan deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen veriler lineer ve non-lineer regresyon analizleri ile Freundlich ve Langmuir izotermine uygulanmıştır. Her üç ağır metal ve borik asitli çözeltilerde Freundlich izotermine ait korelasyon katsayıları (R^2) daha büyük olduğu için, söz konusu adsorpsiyon olayının Freundlich izotermine uyum sağladığı belirlenmiştir.

Hesaplanan n ve R_L değerleri her üç ağır metal iyonlarının adsorpsiyonunun uygun bir şekilde gerçekleştiği sonucunu ortaya çıkarmaktadır.

Bütün deneysel çalışmalarda ağır metal giderimine borik asitin çok az etkisinin olduğu ve aktif karbonun borik asit varlığında adsorbe edici görevlerini devam ettirdiği gözlenmiştir. Ayrıca borik asitin aktif karbon tarafından kısmi olarak adsorblandığı belirlenmiştir.

Lineer ve non lineer analizler ile bulunan sonuçlarda, non lineer analizin sonuçları daha iyi gösterdiği belirlenmiştir.

Palmiye kabuğu kökenli aktif karbonun yüksek adsorpsiyon kapasitesi ile ağır metal giderimi için uygun bir adsorban olduğu belirlenmiştir.

6. KAYNAKLAR

- Baker, H., Khalili, F., 2004. Analysis of the removal of lead(II) from aqueous solutions by adsorption onto insolubilized humic acid: temperature and pH dependence. *Analytica Chimica Acta*, 156, 179-186.
- Başbüyük, M., Forster, C.F., 2003. An examination of adsorption characteristics of a basic dye (Maxilon red BL-N) and live activated sludge systems. *Process Biochemistry*, 38, 1311-1316.
- Beyhan, M. 2002. Atık Çamurlar ve Doğal Malzemeler İle Sulardan Florür İyonu Gideriminin Araştırılması. YÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 141s, İstanbul.
- Çebi, H., Erten, A., Türköz, S., Ayaroğlu, B.H., Entok, Z., ve Kaymak, H., 2001. Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Ankara.
- Dahiya, S., Tripathi, R.M., Hegde, A.G., 2007. Biosorption of lead and copper from aqueous solutions by pre-treated crab and arca shell biomass. *Bioresource Technology*, In Press.
- Daud, W.M.A.W., Ali, W.S.W., Sulaiman, M.Z., 2002. Effect of activation temperature on pore development in activated carbon produced from palm shell. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 78, 1-5.
- Daud, W.M.A.W., Ali, W.S.W., 2004. Comparison on pore development of activated carbon produced from palm shell and coconut shell. *Biores. Technol.* 93, 63-69.
- Daud, W.M.A.W., Yin, Y.C., Aroua, M.K., 2007. Impregnation of palm shell activated carbon with polyethyleneimine and its effects on Cd²⁺ adsorption. *Colloids and Surfaces.* 9, 1-9.
- Ersoy, B., 2000. Çeşitli katyonik yüzey aktif maddelerin klinoptilolit üzerine adsorpsiyon mekanizmalarının incelenmesi ve modifiye klinoptilolit ile sıvılardaki non-iyonik organik kirleticilerin tutulması., İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 132s, İstanbul.
- Freundlich, H.M.F., 1906. Over the adsorption in solution. *Journal of Chemical Physics*, 57, 385-470.
- Guo, G., 2002. The effect of local hydrodynamics on mass transfer in disordered porous media. Ph.D. Dissertation in Chem. Eng. Louisiana State University, USA.
- Goel, J., Kadirvelu, K., Rajagopal, C., Garg, V. K., 2005. Removal of lead(II) by adsorption using treated granular activated carbon: Batch and column studies. *Journal of Hazardous Materials*, 125, 211-220.

- Hall, K.R., Egleton, L.C., Acrivos, A., Vemeulen, T., 1966. Pore and solid diffusion kinetics in fixed bed adsorption under constant pattern conditions. *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, 5, 212-223.
- Hussein, M.Z., Tarmizi, R.S.H., Zainal, Z., Ibrahim, R., Badri, M., 1996. Preparation and characterization of active carbons from oil palm shells. *Carbon*. 34 (11), 1447–1454.
- Ho, Y.S., Wang, C.C., 2004. Pseudo-isotherms for the sorption of cadmium ion onto tree fern. *Process Biochemistry*, 39, 759-763.
- Ho, Y.S., 2006. Review of second-order models for adsorption systems. *Journal of Hazardous Materials*, B136, 681-689.
- Issabayeva, G., Aroua, M.K., Sulaiman, N.M., 2005. Removal of lead from aqueous solutions on palm shell activated carbon. *Bioresource Technology*. 97, 2350–2355.
- Karnitz, O., Gurgel L. V. A., DeMelo, J. C. P., Botaro R. V., Melo, T. M. S., Gil, R. P. F., Gil, L. F., 2006. Adsorption of heavy metal ion from aqueous single metal solution by chemically modified sugarcane bagasse. *Bioresource Technology*.
- Kılıç, M., 2004. Krom(II) ve Cıva (II) iyonlarının Biyokütle Üzerine Adsorpsiyonunun incelenmesi. S.D.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 156s, Isparta.
- Kimyaevi.org
<http://www.kimyaevi.org/merak/aktif.asp> Erişim tarihi: 23 Eylül 2006
- Kobyay, M., Demirbaş, E., Şentürk, E., İnce, M., 2005. Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from apricot Stone. *Bioresource Technology*, 96, 1518-1521.
- Lua, A.C., Guo, J., 1998. Preparation and characterization of chars from oil palm waste. *Carbon*. 36 (11), 1663–1670.
- Marani D., Macci G., Pagano M.,1995. Lead Precipitation in The Presence of Sulphate and Carbonate. Testing of Thermodynamic Predictions. *Water Research*. 29, 1085-1092.
- Letterman, R.D., 1999. *Water Quality And Treatment. A Handbook Of Community Water Supplies*. Fifth Edition. McGraw-Hill. New York.
- Palmiyemerkezi.com
<http://www.palmiyemerkezi.com/palmiyelerhak.htm#sbasi> Erişim tarihi: 23 Eylül 2006

- Papini M.P., Kahie Y.D., Troia B., Majone M., 1999. Adsorption of Lead at Variable pH Onto a Natural Porous Medium: Modeling of Batch and Column Experiments. *Environmental Science and Technology*. 33, 3357-4464.
- Sarı, A., Tuzen, M., Citak, D., Soylak, M, 2007. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of adsorption of Pb(II) from aqueous solution onto Turkish kaolinite clay. *Journal of Hazardous Materials*. 149, 283-291.
- Singh, C. K., Sahu, J. N., Mahalik, K. K., Mohanty, C. R., Raj Mohan, B., Meikap, B. C., 2007. Studies on the removal Pb(II) from wastewater by activated carbon developed from Tamarind wood activated with sulphuric acid. *Journal of Hazardous Materials*. 153, 221-228.
- Smith, J.M. (1981). *Chemical Engineering Kinetics*. McGraw-Hill. London.
- Smith H.E., Lu W., Vengris T., Binkiene R., 1996. Sorption of Heavy Metals by Lithuanian Glauconite. *Water Research*. 30, 2883-2892.
- Sublet, R., Simonnot, M., Boireau, A., Sardin, M., 2003. Selection of an adsorbent for lead removal from drinking water by a point-of-use treatment device. *Water Research*. 37, 4904-4912.
- Unuabonah, E.I., Olu-Owolabi, B.I., Adebowale, K.O., Ofomaja, A.E., 2006. Adsorption of lead and cadmium ions from aqueous solutions by tripolyphosphate-impregnated Kaolinite clay. *Colloids and Surfaces*. 292, 202-211
- Vasanth Kumar, K., 2006a. Linear and non-linear regression analysis for the sorption kinetics of methylene blue onto activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 137, 1538-1544.
- Vasanth Kumar, K., 2006b. Comparative analysis of linear and non-linear method of estimating the sorption isotherm parameters for malachite green onto activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 136, 197-202.
- Vasanth Kumar, K., Sivanesan, S., 2006a. Selection of optimum sorption kinetics: Comparison of linear and non-linear method. *Journal of Hazardous Materials*, 134, 277-279.
- Vasanth Kumar, K., Sivanesan S., 2006b. Pseudo second order kinetic models for safranin onto rice husk: Comparison of linear and non-linear regression analysis. *Process Biochemistry*, 41, 1198-1202.
- Zhang, K., Cheung, W., Valix, M., 2005. Roles of physical and chemical properties of activated carbon in the adsorption of lead ions. *Chemosphere*. 60, 1129-1140.

Weber, W. J. Jr., DiGiano, F. A. 1996. Process Dynamics In environmental Systems
John Willey and Sons Ins. New York.

World Health Organization, 1998. Boron in drinking water. Guidelines for drinking
water quality, Geneva.

Wu, C.H., 2007. Studies of the equilibrium and thermodynamics of the adsorption of
 Cu^{2+} onto as-produced and modified carbon nanotubes. Journal of Colloid
and Interface Science, 311, 338–346.

ÖZGEÇMİŞ



Adı Soyadı: Fatma BAŞTUĞ

Doğum Yeri ve Yılı: AFYON 01.01.1982

Yabancı Dili: İngilizce

Eğitim Durumu

Lise: İzmir Özel Fatih Fen Lisesi (1996 – 1999)

Lisans: Cumhuriyet Üniversitesi Çevre Mühendisliği (2000 – 2004)

Yüksek Lisans: Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı (2004 – 2008)

Yayımlar:

1. Kükreler T., Coskun S., Türe D., Baştuğ F., Beyhan M., “Recycling and Recovery Applications in EU and TURKEY ”. The Solid Waste Management and Environmental Issues Symposium at Turkey during EU TÜRKAY (2007)
2. Kükreler T., Coskun S., Türe D., Baştuğ F., Beyhan M., “Avrupa Birliği Sürecinde Türkiye’de Katı Atık Yönetim Uygulamaları ve Isparta Örneği”. Mersin Üniversitesi Ulusal Çevre Sempozyumu (2007)