

**SULU ÇÖZELTİLERDEN Cu(II) VE Pb(II)
İYONLARININ LİMON KABUĞU VE
KÖMÜRLEŞMİŞ LİMON KABUĞUYLA
ADSORPSİYONU**

Hatice ŞAHİN ÖZLİ

**Y. Lisans Tezi
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Yrd. Doç. Dr. Saliha ERENTÜRK**

**2010
Her hakkı saklıdır**

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Y. LİSANS TEZİ

**SULU ÇÖZELTİLERDEN Cu(II) ve Pb(II) İYONLARININ
LİMON KABUĞU ve KÖMÜRLEŞMİŞ LİMON KABUĞUYLA
ADSORPSİYONU**

Hatice ŞAHİN ÖZLİ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ERZURUM

2010

Her hakkı saklıdır

Yrd. Doç. Dr. Saliha ERENTÜRK danışmanlığında **Hatice ŞAHİN ÖZLİ** tarafından hazırlanan bu çalışma 09/ 07 / 2010 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Yrd. Doç. Dr. Saliha ERENTÜRK

İmza : 

Üye : Doç. Dr. Emine MALKOÇ

İmza : 

Üye : Yrd. Doç. Dr. Fatih DEMİR

İmza : 

Yukarıdaki sonucu onaylarım

(imza)

.....

Enstitü Müdürü

ÖZET

Y. Lisans Tezi

SULU ÇÖZELTİLERDEN Cu(II) ve Pb(II) İYONLARININ LİMON KABUĞU VE KÖMÜRLEŞMİŞ LİMON KABUĞUYLA ADSORPSİYONU

Hatice ŞAHİN ÖZLİ

Atatürk Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Saliha ERENTÜRK

Kesikli sistemde, yağı giderilmiş ve kömürleştirilmiş limon kabuklarıyla, ikili metal karışımını içeren sulu çözeltideki Kurşun ve Bakır iyonlarının adsorpsiyonuna sıcaklık, pH, başlangıç adsorbat derişimi, katı/sıvı oranı, karıştırma hızı ve adsorpsiyon sürecinin izoterm ve kinetik modeller ile uyumunun incelendiği bu çalışmada, her iki metal iyonu da Langmuir ve Freundlich izotermine uymuştur. Langmuir izotermine göre 6 g/L katı miktarı, 25°C ve 200 rpm için adsorpsiyon kapasiteleri limon kabuğu için $Cu^{+2}= 20$ mg/g, $Pb^{+2}=17.92$ mg/g ve kömürleşmiş limon kabuğu için $Cu^{+2}= 55.86$ mg/g $Pb^{+2}=20.92$ mg/g bulunmuştur. Değerler sonucunda bakır ve kurşun iyonlarının her iki adsorban tarafından gideriminin uygun ve spontane olduğu görülmektedir. Adsorpsiyon kinetiği açısından inceleme yapılmış ve her iki metal iyonu ve her iki adsorban için, yalancı ikinci mertebeye uyduğu gözlenmiştir.

2010, 64 sayfa

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Bakır, Kinetik, Kurşun, İzoterm

ABSTRACT

Ph. D. Thesis

THE ADSORPTION OF COPPER(II) AND LEAD(II) IONS FROM AQUEOUS SOLUTIONS WITH LEMON PEEL AND CARBONIZED LEMON PEEL

Hatice ŞAHİN ÖZLİ

Atatürk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemical Engineering

Supervisor: Assoc. Yrd. Doç. Dr. Saliha ERENTÜRK

The binary adsorption characteristics of Cu(II) and Pb(II) mixtures onto lemon peel (LP) and carbonized lemon peel (CLP) from aqueous solution were investigated with respect to the changes in pH of solution, adsorbent dosage, contact time, stirring speed and temperature of solution. For the adsorption of both metal ions, both the Langmuir isotherm and Freundlich isotherm models are fitted to equilibrium data. Using the Langmuir model equation, adsorption capacity of LP was found to be 20mg/g and 17.92 mg/g for Cu(II) and Pb(II) ions, respectively. Also adsorption capacity of CLP was found to be 55.86 mg/g and 20.92 mg/g for Cu(II) and Pb(II) ions, respectively. These parameters showed that the adsorption of Cu(II) and Pb(II) ions onto (LP) and (CLP) was feasible and spontaneous. Experimental data were also evaluated in terms of kinetic characteristics of adsorption and it was found that adsorption process for both metal ions and for both adsorbent followed well pseudo-second-order kinetics.

2010, 64 page

Keywords: Adsorption, copper, isotherm, kinetics, lead,

TEŞEKKÜR

Y. Lisans tezi olarak sunduğum bu alışma Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakóltesi Kimya Mühendisliği Bölümü laboratuvarlarında yürütölmüştür.

Yüksek Lisans eğitimim süresince ve araştırmanın planlanması, yürütölmesi ve değerlendirilmesinde yol gösteren, beni bilgileri ve tecrübeleriyle destekleyen, sabrından hiç ödün vermeyen danışman hocam, Sayın Yrd. Doç. Dr. Saliha ERENTÖRK'e, çalışmamda gösterdiği her türlü destekten dolayı dolayı teşekkürü bir borç bilir, minnettarlığımı sunarım.

Ayrıca çalışmam sırasında yardımlarını gördüğüm Kimya Mühendisliği Bölümünün bütün öğretim üyeleri ve Sayın Arş. Gör. Eda KELEş, Sayın Arş. Gör. Bircan KÖSE, Sayın Arş. Gör. Feray BAKAN, Sayın Arş. Gör. Nesibe ORT'a, yazım aşamasındaki desteğinden dolayı iç arkadaşım Sayın Yük. Gıda Müh. Mahmut ADIGÖZEL'e teşekkürlerimi sunarım.

Y. Lisans tezimin gerçekleştiği dönemde beni sabırla destekleyen sevgili eşim, kızlarım (Helin-Sezin), ablalarım ve kardeşim Necmettin şahin'e sonsuz sevgilerimi ve teşekkürlerimi borç bilirim.

Hatice şAHİN ÖZLİ

Temmuz 2010

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
SİMGELER DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	vii
1. GİRİŞ	1
2. KURUMSAL TEMELLER VE KAYNAK ÖZETLERİ	2
2.1. Su kirliliği ve önemi	2
2.1.1. Atık sular, özellikleri, sınıflandırılması ve arıtılması	3
2.2. Ağır Metaller	5
2.2.1. Sularda Ağır Metal kirliliği ve zararları	8
2.2.2. Kurşunun Fiziksel – Kimyasal Özellikleri ve etkileri	9
2.2.3. Bakırın fiziksel-kimyasal özellikleri ve etkileri	10
2.3. Sulu ortamlardan Ağır Metallerin uzaklaştırılması	11
2.4. Adsorpsiyon hakkında genel bilgiler	11
2.4.1. Adsorpsiyon oluşumu	12
2.4.2. Adsorpsiyon türleri	13
2.4.2.a. Fiziksel Adsorpsiyon (Van Der Walls Adsorpsiyonu)	13
2.4.2.b. Kimyasal Adsorpsiyon	14
2.4.2.c. Değişim Adsorpsiyonu	15
2.4.3. Adsorpsiyon İzotermi	15
2.4.3.a. Freundlich İzotermi	16
2.4.3.b. Langmuir İzotermi	17
2.4.4. Adsorpsiyonu etkileyen faktörler	19
2.4.4.a. Adsorbatın yapısının etkisi	19
2.4.4.b. Adsorbanın yapısının etkisi	19
2.4.4.c. pH'nin etkisi	20

2.4.4.d. Sıcaklığın etkisi	20
2.4.4.e. Yarışan iyonların varlığının etkisi	20
2.4.4.f. Temas süresinin etkisi	21
2.4.5. Adsorpsiyon Kinetikleri	21
2.4.5.a. Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Modeli	21
2.4.5.b. Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Modeli	22
2.4.5.c. Partikül İçi Difüzyon Modeli	22
2.4.6. Adsorpsiyon Termodinamiği	23
2.5. KAYNAK ÖZETLERİ	25
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	29
3.1. Kullanılan kimyasal maddeler	29
3.2. Kullanılan araç ve gereçler	29
3.3. Adsorbanların hazırlanışı	30
3.3.1. Yağı Giderilmiş Limon Kabuğu (HLK)	30
3.3.2. Kömürleştirilmiş Limon Kabuğu (KLK)	30
3.4. Kullanılan çözeltiler	30
3.5. Adsorpsiyon Deneyleri	31
4. ARAŞTIRMA BULGULARI.....	32
4.1. Adsorban miktarının Adsorpsiyona etkisinin incelenmesi	32
4.2. Sıcaklığın Adsorpsiyona etkisinin incelenmesi	37
4.3. pH'ın Adsorpsiyon üzerine etkisinin incelenmesi	41
4.4. Konsantrasyonun Adsorpsiyon üzerine etkisinin incelenmesi.....	45
4.5. Karıştırma hızının Adsorpsiyon üzerine etkisinin incelenmesi	50
4.6. Adsorpsiyon İzotermi	53
4.7. Adsorpsiyon Kinetikleri	55
5. TARTIŞMA ve SONUÇ	57
KAYNAKLAR	59
ÖZGEÇMİŞ	65

SİMGELER DİZİNİ

C	Konsantrasyon (mg/L)
C _e	Ağır metal çözeltisinin denge (çıkış) konsantrasyonu (mg/L)
C _o	Ağır metal çözeltisinin başlangıç konsantrasyonu (mg/L)
K _F	Freundlich izoterm sabiti
K _L	Langmuir izoterm sabiti
m	Adsorben miktarı (g)
n	Freundlich izoterm sabiti
pH	Çözeltideki hidrojen iyonu molar derişiminin eksi logaritması
Pb	Kurşun
R	İdeal gaz sabiti, 8,314 Jmol ⁻¹ K ⁻¹
R ²	Regresyon katsayısı
Rpm	Dakikadaki devir sayısı
t	Zaman (dak.)
T	Sıcaklık (°C)
V	Numune hacmi (mL)
q _e	Adsorplanan ağır metal miktarı (mg/g)
q _L	Langmuir izoterm sabiti
%Ads	Adsorplanan ağır metal miktarı (%)

Kısaltmalar

AAS	Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi
BET	Brunauer-Emmet-Teller
EPA	Environmental Pollution Agency (Çevresel Kirlilik Ajansı)
HLK	Yağı Giderilmiş Limon Kabuğu
KLK	Kömürleştirilmiş Limon Kabuğu
L	Litre
USPHS	United States Public Health Service (Birleşik Devletler Toplum Sağlık Servisi)

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Su Gereksiniminin Karşılanması İle Su Kirliliği Arasındaki İlişki	3
Şekil 4.1. Adsorban (HLK) miktarının Cu^{+2} Adsorpsiyonuna etkisi	33
Şekil 4.2. Adsorban (HLK) miktarının Pb^{+2} Adsorpsiyonuna etkisi	34
Şekil 4.3. Adsorban (KLK) miktarının Cu^{+2} Adsorpsiyonuna etkisi	35
Şekil 4.4. Adsorban (KLK) miktarının Pb^{+2} Adsorpsiyonuna etkisi	36
Şekil 4.5. HLK ile Cu^{+2} Adsorpsiyonuna Sıcaklığın etkisi.....	38
Şekil 4.6. HLK ile Pb^{+2} Adsorpsiyonuna Sıcaklığın etkisi	39
Şekil 4.7. KLK ile Cu^{+2} Adsorpsiyonuna Sıcaklığın etkisi.....	40
Şekil 4.8. KLK ile Pb^{+2} Adsorpsiyonuna Sıcaklığın etkisi	41
Şekil 4.9. HLK ile Cu^{+2} Adsorpsiyonuna pH'ın etkisi.....	42
Şekil 4.10. HLK ile Pb^{+2} Adsorpsiyonuna pH'ın etkisi	43
Şekil 4.11. KLK ile Cu^{+2} Adsorpsiyonuna pH'ın etkisi.....	44
Şekil 4.12. KLK ile Pb^{+2} Adsorpsiyonuna pH'ın etkisi	45
Şekil 4.13. HLK ile Cu^{+2} Adsorpsiyonunda Konsantrasyonun etkisi	46
Şekil 4.14. HLK ile Pb^{+2} Adsorpsiyonunda Konsantrasyonun etkisi	47
Şekil 4.15. KLK ile Cu^{+2} Adsorpsiyonunda Konsantrasyonun etkisi	48
Şekil 4.16. KLK ile Pb^{+2} Adsorpsiyonunda Konsantrasyonun etkisi	49
Şekil 4.17. HLK ile Cu^{+2} Adsorpsiyonuna Karıştırma hızının etkisi	50
Şekil 4.18. KLK ile Cu^{+2} Adsorpsiyonuna Karıştırma hızının etkisi.....	51
Şekil 4.19. HLK ile Pb^{+2} Adsorpsiyonuna Karıştırma hızının etkisi	51
Şekil 4.20. KLK ile Pb^{+2} Adsorpsiyonuna Karıştırma hızının etkisi	52

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Ağır Metallerin vücuttaki sistem ve organlar üzerindeki etkileri	6
Çizelge 2.2. Ağır Metal İyonlarının içme suyu, sulama suyu ve metal endüstrisi direkt deşarjlarına ilişkin standartlar	7
Çizelge 2.3. Dağılma Sabiti ve Elverişlilik İlkesi	18
Çizelge 4.1. Adsorban (HLK) Miktarının Cu^{+2} Adsorpsiyonuna Etkisi	33
Çizelge 4.2. Adsorban (HLK) Miktarının Pb^{+2} Adsorpsiyonuna Etkisi	34
Çizelge 4.3. Adsorban (KLK) Miktarının Cu^{+2} Adsorpsiyonuna Etkisi	35
Çizelge 4.4. Adsorban (KLK) Miktarının Pb^{+2} Adsorpsiyonuna Etkisi	36
Çizelge 4.5. HLK ile Cu^{+2} Adsorpsiyonuna Sıcaklığın Etkisi	37
Çizelge 4.6. HLK ile Pb^{+2} Adsorpsiyonuna Sıcaklığın Etkisi	38
Çizelge 4.7. KLK ile Cu^{+2} Adsorpsiyonuna Sıcaklığın Etkisi	39
Çizelge 4.8. KLK ile Pb^{+2} Adsorpsiyonuna Sıcaklığın Etkisi	40
Çizelge 4.9. HLK ile Cu^{+2} Adsorpsiyonuna pH'nin Etkisi	42
Çizelge 4.10. HLK ile Pb^{+2} Adsorpsiyonuna pH'nin Etkisi	43
Çizelge 4.11. KLK ile Cu^{+2} Adsorpsiyonuna pH'nin Etkisi	44
Çizelge 4.12. KLK ile Pb^{+2} Adsorpsiyonuna pH'nin Etkisi	45
Çizelge 4.13. HLK ile Cu^{+2} Adsorpsiyonu Üzerine Konsantrasyonun Etkisi	46
Çizelge 4.14. HLK ile Pb^{+2} Adsorpsiyonu Üzerine Konsantrasyonun Etkisi	47
Çizelge 4.15. KLK ile Cu^{+2} Adsorpsiyonu Üzerine Konsantrasyonun Etkisi	48
Çizelge 4.16. KLK ile Pb^{+2} Adsorpsiyonu Üzerine Konsantrasyonun Etkisi	49
Çizelge 4.17. Karıştırma hızının Cu^{+2} ve Pb^{+2} Adsorpsiyonunun Üzerine Etkisi	50
Çizelge 4.18. HLK ve KLK ile Pb^{+2} Gideriminde Langmuir ve Freundlich İzotermi	54
Çizelge 4.19. HLK ve KLK ile Cu^{+2} Gideriminde Langmuir ve Freundlich İzotermi	55
Çizelge 4.20. Pb^{+2} ve Cu^{+2} Adsorpsiyonunda HLK ve KLK üzerinde Yalancı Birinci Mertebe Kinetik Değerleri	56
Çizelge 4.21. Pb^{+2} ve Cu^{+2} Adsorpsiyonunda HLK ve KLK üzerinde Yalancı Birinci Mertebe Kinetik sonuçları	56

1.GİRİŞ

Teknolojik gelişmeler ve sanayileşme bir yandan insanların yaşamlarını daha rahat sürdürmesine katkıda bulunurken, diğer yandan önemli çevre problemlerinin ortaya çıkmasına neden olmaktadır. Hızlı sanayileşme, nüfus artışı ve yeterli atık arıtma tesislerinin bulunmayışı sonucu oluşan çevre kirliliği tüm dünyada olduğu gibi artan boyutlarıyla ülkemizde de önemini iyice hissettirmeye başlamıştır (Özer 1996 ve Uzun 2001)

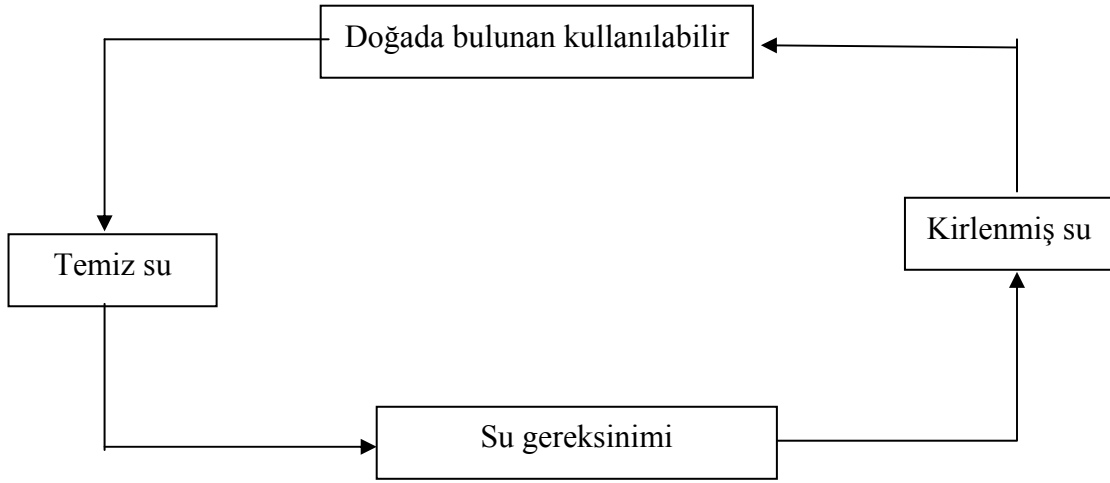
Endüstrinin esas amacı üretim yapmak, çok sayıda ve çeşitte ürünü üretmektir. Endüstrinin gaz, sıvı ve katı atıklarını toplayıp arıtmak için “arıtma tesisi” kurup işletmesi, endüstrinin asıl amacı ile çelişmekte ve sanayiye ek bir maliyet getirmektedir. Bu ekonomik maliyetin sanayiye minimum düzeyde etkilemesini sağlayabilmek için getirilecek önlem teknolojilerinin çok iyi bir şekilde belirlenmesi gereklidir. Her sanayinin üretim türü, üretim miktarı ve üretim teknolojisi değişik olduğundan, atık sularının kalitatif ve kantitatif özellikleri de büyük farklılıklar göstermektedir. Bu nedenle arıtım teknolojilerinin belirlenmesinde ve seçeneklerin ortaya konulmasında, her endüstrinin ayrı ayrı ele alınması gerekmektedir. Her endüstriyel proses, doğal su sistemlerine zararlı olabilecek atıklar verir. Deşarj edilen suyun kalitesi ve miktarı, bu atıkların çevredeki zararları hakkında fikir verir; fakat sonuçların hesaplanması güçtür. Bu nedenle atık suların fabrika içinde kontrolü ve planlanması gerekmektedir. Geri kazanma, geri devir gibi alternatiflerin değerlendirilmesinden sonra geri kalan ve çalışmanın amacı da, ağır metal içeren suların maksimum verimle ve en az maliyetle arıtımını sağlamaktır.

2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ÖZETLERİ

2.1. Su kirliliği ve önemi

Yeryüzündeki sular güneşin sağladığı enerji ile bir döngü içinde bulunur. Bu döngüye "hidrolojik çevrim" adı verilir. İnsanlar, yaşamsal ve ekonomik gereksinimleri için, suyu bu döngüden alırlar ve kullandıktan sonra tekrar aynı döngüye (Şekil 2.1) iade ederler. Bu işlemler sırasında suya karışan maddeler suların fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklerini değiştirerek "su kirliliği" olarak adlandırılan olguyu ortaya çıkarırlar. Artan nüfus ve gelişen endüstrileşme sonucunda yoğunlaşan su kullanımı, su kirliliğini hızlandıran bir etken olarak karşımıza çıkar. Bu nedenle mevcut su potansiyelimizin bilinmesinde yarar vardır (Yalçın 1995).

Toplam su miktarının %97,6'sı denizlerdeki tuzlu sudur ve bu sular insanların gereksinimlerini karşılamak açısından uygun niteliğe sahip değildir. Karalardaki suyun ancak %10 kadarı kullanılabilir tatlı su potansiyelini oluşturmaktadır. Bu miktar yeryüzündeki toplam su miktarının %0,3'ü kadardır. Günümüzde insanlığın toplam su gereksinmesi yılda 5500 km³ olarak hesaplanmaktadır. Bu gereksinme yeryüzündeki tüm akarsularda bir anda bulunan suyun üç katı olmakla beraber, yeraltı suyu ile birlikte karşılanabileceği anlaşılmaktadır. Bu sonuç gelecekte artacak olan su gereksinmesinin karşılanmasının giderek daha büyük boyutlarda sorunlar yaratacağını ortaya koymaktadır (Alpar 1967).



Şekil 2.1. Su Gereksiniminin Karşlanması ile Su Kirliliği Arasındaki İlişki (Özer 2000)

2.1.1. Atıksular, özellikleri, sınıflandırılması ve arıtılması

Endüstride ve kentlerde kullanıldıktan sonra atılan suya atıksu denir. Su kirliliği S.K.K.Y'de; “Su kaynağının kimyasal, fiziksel, bakteriyolojik, radyoaktif ve ekolojik yönlerinin olumsuz yönde değişmesi şeklinde gözlenen ve doğrudan veya dolaylı yoldan biyolojik kaynaklarda, insan sağlığında, su kalitesinde ve suyun diğer amaçlarla kullanılmasında engelleyici bozulmalar yaratacak madde veya enerji atıklarının suya boşaltılması” şeklinde tanımlanmıştır.0

Sular, fiziksel, kimyasal ve/veya biyolojik kirlilik gösterebilir. Suyun fiziksel özelliklerinin değişmesi (renk, koku, tat, saflık vs.) fiziksel kirliliğe neden olurken, ağır metaller ve inorganik atıklar atıksularda kimyasal kirlilik yapar.

Kimyasal kirleticiler özelliklerine göre üç sınıfta toplanabilir (Ülküseven 1993).

Bozulmadan kalanlar: Klorür gibi inorganik bileşiklerde zamanla parçalanma görülmez. Derişimleri alıcı suda zamanla artarken yağmur suyu ile azalır.

Değişebilenler: Biyolojik olarak parçalanabilen organik kirleticilerdir. Mikroorganizmalar tarafından parçalanarak inorganik kararlı maddelere dönüşürler.

Kalıcılar: Zamanla biyolojik birikime yol açan civa, arsenik, kadmiyum, krom, kurşun, bakır gibi metaller, tarım ilaçları gibi organik maddeler ve uzun yarı ömürlü radyoaktif maddelerdir.

Atıksu arıtımında temel amaç, suyun kirlilik derecesinin kullanım yerine göre istenilen düzeye indirilmesidir. Atık suları arıtmak için çeşitli yöntemler uygulanmaktadır. Bunlar başlıca; mekaniksel arıtma, fizikokimyasal arıtma ve biyokimyasal arıtmadır (Yalçın 1995). Bunlardan fiziksel arıtmada, flotasyon işlemi ile yüzebilen ya da çöktürme işlemiyle çöktürülebilen tanecikler ayrılır; kimyasal arıtmada çözünmüş ya da koloidal boyuttaki tanecikler pıhtılaştırılıp yumaklaştırılarak çökebilir hale getirilir; biyolojik arıtmada ise çözünmüş maddeler kısmen biyolojik kütlelerin bir araya gelerek oluşturduğu kolay çökebilir yumaklara, kısmen de mikroorganizmaların enerji ihtiyaçları için yaptıkları solunum sırasında çıkan gazlara ve diğer stabilize olmuş ürünlere dönüşebilmektedir. Atıksuların kalitesini arttırmak ve kimyasal ve biyolojik yöntemlerle giderilemeyen kirliliğe neden olan maddeleri uzaklaştırmak için ileri arıtma teknikleri uygulanır. Atıksu arıtımında maliyeti azaltmak, maksimum verimi elde etmek amacıyla kimyasal ve biyolojik işlemlerden önce atıksu, fiziksel (mekanik) işlemlere tabi tutulur. Mekanik arıtma olarak isimlendirilen ve genellikle ızgara, kum tutucu ve ön çökeltme ünitelerinden meydana gelen ön işlemlerden sonra, biyolojik ve/veya kimyasal arıtma uygulanabilir. Biyolojik ya da kimyasal arıtmada oluşan yumaklar daha sonrasında mekanik işlemlerle uzaklaştırılır (Eroğlu 2002 ve Baruth 2005).

2.2. Ağır Metaller

Çeşitli endüstriyel faaliyetler sonucunda meydana gelen atıksularda bazen eser miktarda bazen de yüksek konsantrasyonda ağır metaller bulunur. Metallerin büyük bir kısmı alıcı ortamlardaki canlı yaşam üzerinde, tür ve konsantrasyonlarına bağlı olarak toksik etki yaparlar. Eser miktarda bile zararlı olabilen bu maddeler arasında en önemli grubu ağır metaller diye adlandırılan Sb, Ag, As, Be, Cd, Cu, Pb, Mn, Hg, Ni, Se, U, V ve Zn gibi elementler oluşturur. Özellikle kadmiyum, cıva, krom ve kurşun gibi ağır metaller, besin zinciriyle girdikleri canlı bünyesinden doğal fizyolojik mekanizmalarla atılamadıkları için bünyede birikir ve belirli sınır konsantrasyonların aşılması halinde toksik etki yaparlar. Bu birikim sonucunda suda yaşayan canlılar ölebilir. Hatta, bünyelerinde ağır metal bulunan su ürünleriyle beslenen insanların sağlığı ve hayatı da tehlikeye girebilir. Bu nedenle ağır metal içeren atıksular alıcı ortama verilmeden önce arıtım işlemlerine tabi tutulurlar. Ağır metallerin vücuttaki sistem ve organlar üzerindeki etkileri çizelge 2.1’de verilmiştir

Özgül ağırlıkları 5’ten yüksek olan metallere ağır metaller denir. Ağır metaller kimyasal özellikleri yönünden diğer metallere elektropozitif karakterlerinin daha zayıf ve oksijene karşı olan ilgilerinin daha az olması ile ayrılırlar. Kuvvetli asitlerin ağır metallerle oluşturdukları tuzlar suda kolayca çözünürler.

Geçiş metalleri bazı karakteristik özellikleri yönünden temel grup elementlerinden ayrılır. Ayırıcı genel özellikler aşağıdaki şekilde sıralanabilir.

1. Her geçiş metali çoğunlukla birden fazla farklı değerlikte bulunabilir.
2. Bileşikleri genellikle renklidir.
3. Bileşiklerinin çoğu paramanyetiktir.
4. Metal iyonları değişik molekül veya iyonlarla kompleks bileşikler veya iyonlar oluşturabilir.
5. Metalin kendisi veya bileşikleri çoğunlukla katalitik etki gösterir.

Çizelge 2.1. Ağır Metallerin Vücuttaki Sistem ve Organlar Üzerindeki Etkileri

Ağır Metaller	Sistem/Organ	Ağır Metal Etkisi
Hg Pb	Merkezi Sinir Sistemi	Beyinde tahribat Nörolojik fonksiyonların azalması
Cd	Böbrek	Glomerular tahribat
Hg As	Üretim Sistemleri	Çocuk düşürme
Pb Cd As	Kan Dolaşımı	Kan hücresi üretim azalması Anemi
Cd Cu As Hg Zn	Solunum Sistemi	Anfizem Bronşit Solunum yolu iltihabı Akut zehirlenmeler
Hg Cu	Beyin	Deformasyon
As	Karaciğer	Siroz
Cd	Akciğer	Kanser
As	Cilt	Kanser
Cd Se Zn	İskelet Sistemi	Osteomoloji Dişlerde çürüme Adele, eklem ağrıları
Cd As	Kromozom	Kromozom bozuklukları

Çevre kirliliğine neden olan ağır metal kaynaklarını beş grupta toplamak mümkündür. Bunlar; Jeolojik değişimlerle ağır metallerin su kaynaklarına geçmesi, metal ve bileşiklerinin üretim prosesleri, metal ve metal bileşiklerinin kullanılması, katı atık ve çöp barajlarından metallerin çözünerek sızması ve ağır metal içeren insan ve hayvan atıklarıdır (Forstner and Wittmann 1981).

Ağır metaller tabiatta büyük ölçüde sülfür, oksit, karbonat ve silikat mineralleri şeklinde bulunurlar. Bu tabii mineraller genellikle suda çözünmezler, ancak kar ve yağmur suları, yeraltı suları ve havanın etkisi ile çok yavaş bir şekilde çözünerek alıcı ortamdaki metal konsantrasyonlarının yükselmesine sebep olurlar. Çözünmüş karbondioksit içeren yağmur sularının da peridotit gibi alkali kayalara tesir ederek bazı metallerin

çözünmesine ve yeraltı sularına geçmesine neden olduğu belirtilmiştir (Dean *et al* 1972).

İçme ve yüzey sularında bulunan ağır metallerden kaynaklanan zararları en aza indirmek amacı ile bazı kuruluşlar tarafından bu metallerin sularda bulunabilecek konsantrasyonlarına belli sınırlamalar getirilmiştir (Çizelge 2.2). İçme suları için kalite standartları ilk defa 1914 yılında geliştirilmiştir. Nüfus artışı ve hızlı sanayileşmenin sonucu olarak içme suyu kaynağı olan yüzey sularında kirliliğin artması, 1960 yılında yüzey suları için de gerekli standartların geliştirilmesini zorunlu kılmıştır.

Çizelge 2.2. Ağır Metal İyonlarının İçme Suyu, Sulama Suyu ve Metal Endüstrisi Direkt Deşarjlarına İlişkin Standartlar (İleri 2000)

Metal	Maksimum Konsantrasyon (mg/L)		
	SKKY (Metal Endüstri Direkt Deşarj)	SKKY Teknik Usuller Tebliği(Sulama Suyu)	TSE 266 (İçme Kullanma Suyu)
Gümüş	0,1	0,1	0,05
Kadmiyum	0,5	0,01	0,01
Krom	0,5	0,1	0,01
Bakır	3,0	2,0	1,0
Civa	0,05	0,01	0,01
Nikel	0,3	0,5	0,5
Kurşun	2,0	5,0	0,5
Çinko	5,0	2,0	5,0

2.2.1. Sularda Ağır Metal Kirliliği Ve Zararları

Ağır metal kirliliği içeren sular, biyolojik oksijen ihtiyacı (BOI) düşük, genellikle asidik, suda yaşayan ve bu suyu kullanan canlıları öldürücü nitelikte ve çoğunlukla da inorganik karakterli sulardır.

Metal kirliliği içeren atıksu kaynakları birkaç grupta incelenebilir. Maden ocakları ve işletmeleri bunlardan biridir. Madenin drenaj suları çok çeşitli karakterlerde olup cevherin özelliğine göre değişirler. Örneğin; bir bakır madeninden çıkan sular fazlaca demir ve bakır içerirler.

Ağır metaller sularda hidrate iyonlar şeklinde bulunabildiği gibi birçok organik ve inorganik maddelerle kompleks teşkil etmiş olarak da bulunabilirler. Ağır metallerin sularda değişik şekillerde bulunması toksisitesinin de değişik olmasına sebep olur.

Metal kirliliğine sebep olan diğer bir grup, kirlilik ve zehirlilik potansiyeline sahip olan çeşitli kimya endüstrilerinin atıksularıdır. Metal kaplama sanayi, otomotiv, kağıt, tekstil, cam, elektrik ve elektronik malzemeler, mutfak ve ev eşyaları ve boya endüstrileri atıksuları bu grubun içinde yer alır. Bu tür suların ve diğer zehirli maddelerden bir veya birkaçını ihtiva eden kullanılmış suların alıcı sulara verilmesi, bu su ortamındaki organizmalar için zehirleyici tesir yapar ve ortamdaki canlı hayatını tehlikeye sokar.

Bakır karbonat, nitrat, sülfat, klorit, amonyak ve hidroksitle kompleksler oluşturur. Etilendiamin, amonyak ve pridin gibi nötral ligandlar bakırla güçlü kompleksler oluşturur. Bakır kükürtle, suda çözünmeyen ve oldukça stabil sülfürler oluşturur. Doğal sularda hümik maddeler toplam bakırın % 90'ından daha fazlası ile kompleks oluştururken deniz suyunda yalnızca %10'u ile kompleks oluşturur (Mantoura *etal* 1978).

Partiküller nehirlerle taşınan bakırın %12-97'sini içerir. Yılda yaklaşık 6.3×10^6 ton bakır nehirlerden okyanusa taşınır. Bunun sadece %1'i çözünür formdadır. % 85'i

partiküler kristal halinde, %6'sı metal hidroksit şeklinde, %4.5'i organiklerle kompleks oluşturmuş halde ve %3.5'i ise süspanse katılar üzerine adsorbe olmuş durumdadır.

Sularda rastlanan ağır metal kirliliğinin önemli bir kısmını da kurşun oluşturur. Kurşunun doğal sulardaki davranışı inorganik ve organik ligandlarla kompleks oluşturması ve çökmesi şeklindedir. Kurşunun mobilite derecesi oluşan kompleksin fizikokimyasal durumuna bağlıdır.

2.2.2. Kurşunun Fiziksel - Kimyasal Özellikleri ve Etkileri

Kurşun mavimsi beyaz, gümüşümsü gri bir metaldir. Taze kesildiğinde oldukça parlaktır. Kuru havada değişikliğe uğramaz, nemli havada ise bir oksit filmi sonradan oluşup daha sonra beyaz renkli bazik kurşun karbonata dönüşür. Çok yumuşaktır, çok kolay işlenebilir, kolayca eritilebilir, rulo edilebilir, dökülebilir ve kolayca parça koparılabilir. (Saltabaş 2001).

Atom numarası	: 82
Atom ağırlığı	: 207.20
Elektron dağılımı	: [Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ²
Yoğunluğu, g/cm ³	: 11.34
Erime noktası, °C	: 327.4
Kaynama noktası, °C	: 1751
Değerliği	: +2, +4
Kristal yapısı	: Kübik
Elektrik iletkenliği (Ag 100 kabul edilerek)	: 7.68
Sertlik, Mohs	: 1.5
İzotopları	: Pb ²⁰⁴ (%1.40), Pb ²⁰⁶ (%25.2) Pb ²⁰⁷ (%21.7), Pb ²⁰⁸ (%51.7)

Dünya Sağlık Örgütü'nün (WHO) standartlarına göre içme sularındaki kurşun için 1963'te izin verilen sınır değer 0,05 mg/L iken 2003 yılında bu değer 0,02 mg/L'ye

düşürülmüştür. Ülkemizde TS-266 standardına göre, içme sularında kabul edilebilir kurşun sınır değeri 0.01 mg/L'dir. EPA standartlarına göre içme sularındaki kurşun derişiminin sınır değeri 0,015 mg/L iken havadaki kurşun derişiminin sınır değeri 1,5 mg/L'dir.

İnsan vücudundaki toplam kurşun miktarı tahmini ortalama olarak 125-200 mg civarındadır ve normal koşullarda insan vücudu normal fonksiyonlarla günde 1-2 mg kadar kurşunu atabilme yeteneğine sahiptir. Besin yoluyla alınan kurşun miktarı günlük 0,15-0,5 mg/L aralığında değişmektedir. Yetişkinlerde kandaki kurşunun sınır değeri 25 mg/L'dir (Sarkar 2002).

Endüstriyel atık sulardaki kurşun derişimi 200-500 mg/L arasında değişmektedir. Ancak su kalite standartlarına göre bu sulardaki kurşun iyonu derişimi 0,05-0,1 mg/L seviyesinde olmalıdır (Özer vd 2008). Kurşun derişiminin 0,1 mg/L'den fazla olması sularda yaşayan canlılar için zehirli etki oluşturur.

2.2.3. Bakırın Fiziksel - Kimyasal Özellikleri ve Etkileri

Bakır, soğuk HCl ya da seyreltik H₂SO₄ ile çok yavaş, seyreltik HNO₃, sıcak konsantre H₂SO₄ ve HBr ile hızlı reaksiyon verir. Amonyakta yavaş çözüdür. Suda çözünen bakır tuzları NaOH ile mavi-yeşil bir çökelti verir.

Atom numarası	: 29
Atom ağırlığı	: 63,546
Elektron dağılımı	: [Ar]3d ¹⁰ 4s ¹
Yoğunluğu, g/cm ³	: 8,95
Erime noktası, °C	: 1.083
Kaynama noktası, °C	: 2.595
Değerliği	: +1, +2
Kristal yapısı	: Yüzey merkezli kübik

Tabii İzotopları	: 63(%69,09), 65(%30,91)
Suni Radyoaktif izotopları	: 58-62, 66-68

Metalik haldeki bakırın yutulmasının toksik etkisi yoktur. Mineral tuzları ve özellikle çözünebilir nitelikteki tuzlar zehirlenmelere yol açarlar. Bakır tuzlarıyla akut zehirlenmeler yaşanabilir ve bakır sülfatın ağızdan alınmasıyla bazen ölümler bile gerçekleşebilir. Oral akut zehirlenmelerinde bakırın toksik etkisi nedeniyle kısa sürede mavi-yeşil renkte kusma ve şiddetli bağırsak hastalığı bulguları oluşarak vücut ısısının çok azalmasının görülmesiyle şekillenir. 0,5 ppm algler için, 3-4 ppm balıklar için öldürücü dozdur. Kara hayvanları için öldürücü etkisi yoktur ancak beyinlerinde hasar yaratır. Tedavisinde, potasyum ferrosiyanür (0,05 g/L) solüsyonu ile mide yıkanır. Serum ve kan değişimi tedavisi uygulanır (Siegel 2002).

2.3. Sulu Ortamlardan Ağır Metallerin Uzaklaştırılması

Ağır metaller sulu ortamlarda bulunuş şekillerine bağlı olarak farklı ayırma ve arıtım prosesleriyle arıtılırlar. Bu amaçla en fazla kimyasal çöktürme, sementasyon, solvent ekstraksiyonu, ters osmoz, adsorpsiyon ve iyon değiştirme gibi yöntemler uygulanmaktadır. Uygulanacak giderme işlemi ağır metalin organik ve inorganik yapısına bağlı olduğu kadar, sulu ortamdaki konsantrasyonuna, ayırma amacına ve ayrılacak metalin değerine bağlı olarak da farklılıklar gösterebilmektedir. Arıtmaya tabi tutulan katı atıkların içerdiği metaller genellikle inorganik bileşikleri halindedir. Biz burada konumuzla ilgili olan adsorpsiyon üzerinde duracağız.

2.4. Adsorpsiyon Hakkında Genel Bilgiler

Katı veya akışkanlar içinde moleküller her yönden çekildikleri için, bu çekim kuvvetleri dengededir. Oysa, fazlar arası yüzeyde, moleküllere etki eden çekim kuvvetleri farklılık göstermektedir. Bu yüzden malzemenin derişimi ara yüzeye yakın bölgede ara yüzeyi oluşturan fazlar içerisindeki yığın derişiminden farklıdır.

Dolayısıyla katı yüzeylerine değmekte olan gazlar, sıvılar veya bunların içerisinde çözünmüş olan maddeler bu yüzeyler tarafından tutulur. Katı yüzeyindeki atom ve moleküllerin etkileşim kuvvetlerinden dolayı adsorpsiyon katı yüzeyinde meydana gelir. Yüzey tarafından tutunan, gaz veya sıvı olabilir. Adsorpsiyon, malzemelerin derişiminin ara yüzeyde (katı yüzeyinde) yığın derişimine göre artışı şeklinde tanımlanabilir. Yüzeyde tutunan malzemeye adsorplanan madde ve üzerinde adsorpsiyonun gerçekleştiği katıya adsorban ismi verilmektedir.

2.4.1. Adsorpsiyon Oluşumu

Çözelti içindeki maddelerin adsorpsiyonu çözücü-çözünen-katı ilişkisine bağlıdır. Adsorpsiyon için en önemli etkilerden biri çözünenin liyofobik-hidrofobik (çözücünden-sudan hoşlanmama) karakteri veya çözünenin katı faza daha fazla geçme meyilidir. Adsorpsiyon genellikle bu iki kuvvetin birada bulunmasının sonucudur. Her iki kuvveti de etkileyen faktörler vardır.

Liyofobik karakteri etkileyen faktörler aşağıdaki gibi sıralanabilir: Maddenin çözünürlüğü,maddenin hidrofilik veya hidrofobik yapıya sahip olması,maddenin amfoterik-çözünürlük karakterine sahip olması.

Katı faza geçme yatkınlığını etkileyen faktörler ise şöyle sıralanabilir: Adsorben ile sıvı içindeki çözünmüş madde arasındaki elektriksel çekim kuvveti,fiziksel çekim kuvvetleri,kimyasal yapı.

Hidrofilik yapıdaki madde sıvının içinde kalmaya meyillidir; bu yüzden adsorpsiyonu zordur. Hidrofobik yapıdaki madde ise suda kalmaya meyilli olmadığı için adsorbe olması kolaydır. Eğer madde amfoterik çözünürlüğe sahip ise hidrofobik kısmı sıvının ara yüzeyinde adsorplanacak, hidrofilik kısmı ise sıvıda kalacaktır (Sarıkaya 2000).

2.4.2. Adsorpsiyon Türleri

Bir çözeltilde bulunan adsorbatın adsorban tarafından adsorplanması işlemi başlıca 4 aşamada gerçekleşmektedir:

Gaz ya da sıvı fazda bulunan adsorbat, adsorbanı kapsayan bir film tabakası sınırına doğru difüze olur (bulk solution transport).

Film tabakasına gelen adsorben buradaki durgun kısımdan geçerek adsorbentın gözeneklerine doğru ilerler (film mass transfer/ boundary layer diffusion).

Adsorbanın gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerler (intraparticle diffusion).

En son olarak da adsorbenin adsorbentın gözenek yüzeyine tutunması meydana gelir (sorption).

Bazı kaynaklara göre 2. ve 3. basamakların çok hızlı gerçekleşmelerinden dolayı her iki basamağı tek basamakta göstermek mümkündür. Buna göre ilk basamak makrotaşınım, ikinci ve üçüncü basamaklar mikrotaşınım, son basamak ise sorpsiyon ismini almaktadır. Adsorbanın yüzeyinde yer alan merkezlerde yüzey fonksiyonel gruplarının elektronlarını adsorbat molekülleri ile paylaşmaları ya da moleküllerle etkileşimi sonucu adsorpsiyon gerçekleşir. Sorpsiyon terimi, çoğunlukla fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun bir arada gerçekleşmesi ve birbirlerinden zor ayırt edilebilmeleri dolayısıyla kullanılır (Mckay 1996).

2.4.2.a. Fiziksel Adsorpsiyon (Van der Walls Adsorpsiyonu)

Adsorbe edilen malzeme zayıf Van der Walls kuvvetleri yardımı ile yüzeyde tutulmaktadır. İşlem tersinirdir ve işlem şartlarının değiştirilmesi ile adsorbe edilen

malzeme kolaylıkla yüzeyden uzaklaştırılabilir. Fiziksel adsorpsiyon ekzotermik bir olaydır. Adsorbe edilen molekül başına yaklaşık 10.000 kalori gibi düşük bir adsorpsiyon ısı ile karakterize edilir. Fiziksel adsorpsiyon işleminin tersine, yüzeyde derişimin azalmasını gösteren “negatif adsorpsiyon” ile de sıkça karşılaşmaktadır. Bu işlem “desorpsiyon” olarak isimlendirilmektedir. Genellikle yüzey serbest enerjisinde artışa neden olan bileşenler veya işlem şartları (adsorbe edilen, T, P, derişim) negatif adsorpsiyona yol açar. Her iki türlü yüzey olayları (yüzey derişimi artışı ve azalması) “sorpsiyon” terimi ile ifade edilmektedir.

2.4.2.b. Kimyasal Adsorpsiyon

Adsorplanan taneciklerin, adsorplanan yüzeyine rastlayan atomlar tarafından kimyasal bağ ile tutunması ile oluşan adsorpsiyon şeklidir. Kimyasal bağın dayanıklılığı farklılıklar göstermektedir. Bununla beraber oluşan bağlar fiziksel adsorpsiyondaki bağlardan kuvvetlidir. Kimyasal adsorpsiyon genellikle katı katalizörlü reaksiyon sistemlerinde karşılaşılır. Adsorpsiyon enerjisi adsorbe edilenin molü başına 20.000–100.000 kalori arasındadır. Olayın ekzotermik ve endotermik olmasına bağlı olarak bu değer, kimyasal reaksiyonlardaki reaksiyon ısı ile yaklaşık aynı değerdedir. Kıyaslama yapıldığında; kimyasal adsorpsiyon yalnızca bir tabakalı olabildiği halde, fiziksel Adsorpsiyon bir tabakalı veya çok tabakalı olabilir. Fiziksel adsorpsiyon genellikle tersinir bir olaydır. İşlem şartlarının (derişim, P, T vb.) değiştirilmesi ile desorpsiyon meydana gelirken kimyasal adsorpsiyon, kuvvetli bağ oluşumu söz konusu olduğu için tersinmez bir işlemdir. Fiziksel adsorpsiyon genellikle sıcaklık yükseltilmesi ile azaldığı halde, kimyasal adsorpsiyon, adsorpsiyonun ekzotermik veya endotermik olmasına ve aktivasyon enerjisine bağlı olarak sıcaklık yükseltilmesi ile artış veya azalma gösterebilir.

Fiziksel adsorpsiyon (özellikle düşük derişim aralıklarında ayırmanın gerekli olduğu durumlarda) önemli endüstriyel ayırma işlemlerinin temelini teşkil etmektedir. Belirli katıların karışım içerisinde bazı malzemeleri seçici olarak adsorbe edebilme özelliği ayırma işleminin temel prensibidir. Su buharının havadan veya diğer gazlardan

uzaklaştırılması, endüstriyel gaz karışımı içerisindeki karbondioksit, kükürtdioksit gibi safsızlıkların giderilmesi, gaz ve sıvı karışımlardan istenmeyen kokuların uzaklaştırılması, şeker çözeltisinin renginin giderilmesi, organik sıvılar içerisinde çözünen suyun uzaklaştırılması endüstriyel uygulamalar arasında yer alan tipik örneklerdir. Kimyasal adsorpsiyon ile özellikle katı katalizör uygulamalarında önemli bir yer tutmaktadır.

2.4.2.c. Değişim Adsorpsiyonu

Değişim adsorpsiyonu, elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisiyle iyonların yüklü bölgelere tutunmasını ifade eder. İyon değişimi bu sınıfa dahil edilebilir. Burada, zıt elektrik yüklerine sahip olan adsorbent ile adsorben yüzeyinin birbirini çekmesi önem kazanmaktadır. Elektrik yükü fazla olan iyonla ve küçük çaplı iyonlar daha iyi adsorbe olurlar (Sarıkaya 2000).

2.4.3. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon, adsorban yüzeyinde biriken madde konsantrasyonu ve çözeltide kalan madde konsantrasyonu arasında denge kuruluncaya kadar devam eder. Dengenin kurulmasında adsorpsiyon hızının desorpsiyon hızına eşit olması gerekmektedir. Matematiksel olarak sabit sıcaklıkta adsorban tarafından adsorplanan madde ile denge konsantrasyonu arasındaki ilişki adsorpsiyon izotermi ile açıklanmaktadır. Gazların adsorpsiyonunda konsantrasyon birimi olarak kısmi basınç ya da mol yüzdesi kullanılırken, çözeltilerde ise konsantrasyon birimi olarak mg/L veya ppm birimleri kullanılır. Zaman içerisinde Jaeger ve Erdös tarafından oluşturulan genel bir formülden yola çıkarak, birçok araştırmacı deneysel çalışmaları sonrasında farklı izoterm denklemleri ortaya koymuşlardır. En genel kullanım gören izoterm: Freundlich, Langmuir ve BET (Brauner, Emmet, Teller)'dir.

2.4.3.a. Freundlich İzotermi

Freundlich izotermi, belli bir miktar adsorban tarafından adsorplanan madde miktarının başlangıçta hızla artacağı, belli bir süre sonra, adsorban yüzeyinin doygunluğa ulaşmasıyla daha yavaş bir artış göstereceği esasına dayanmaktadır. Freundlich izoterminde adsorpsiyon dengesi şu bağıntı ile ifade edilir;

$$q_e = \frac{x}{m} = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}}$$

Burada,

q_e : Birim adsorben üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g),

m : Adsorban miktarı (g),

x : m kütlesi tarafından adsorplanan adsorben miktarı,

C_e : Adsorpsiyon sonrasında çözültide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L),

K_F : Deneysel olarak hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi,

n : Deneysel olarak hesaplanan adsorpsiyon yoğunluğudur.

K_F ve n her deney için farklı değerlere sahiptir. Bunlara *Freundlich sabitleri* denir. Freundlich izoterm denkleminde eşitliğin her iki yanını logaritmasının alınarak doğrusal hale getirilmesiyle aşağıdaki eşitlik elde edilir;

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

$\log q_e$ 'nin $\log C_e$ 'ye karşı değişiminin grafiğe dökülmesiyle Freundlich sabitleri bulunur. Grafikten elde edilen doğrunun y eksenini kestiği nokta $\log K_F$ 'yi ve eğimi $1/n$ 'i verir. $1/n$ heterojenite faktörüdür ve 0-1 aralığında değerler alır. Yüzey ne kadar

heterojen ise, $1/n$ değeri o kadar sifıra yakın olur. Bu izotermin doğruluğu, heterojen adsorpsiyon sistemlerinde Langmuir izoterminde göre daha iyidir.

2.4.3.b. Langmuir İzotermi

Langmuir bağıntısına göre adsorban yüzeyi enerji açısından benzerdir. Atom veya moleküller, adsorplayıcı yüzeyinde aktif merkezler tarafından tutulur ve oluşan film monomoleküler kabul edilir. Irving Langmuir tarafından oluşturulan bu bağıntıda kabul edilen varsayımlar şöyledir: Adsorpsiyon, yüzeyde monomoleküler yani tek bir tabaka üzerinde gerçekleşir. Adsorpsiyon dengesi dinamik bir dengedir; belli bir zaman aralığında adsorplanan madde miktarı, yüzeyden ayrılan madde miktarına eşittir. Adsorpsiyon hızı, adsorplanan maddenin konsantrasyonu ve adsorbanın örtülmemiş yüzeyiyle doğru orantılıdır. Aslında bütün adsorban yüzey alanları aktif olmamasına rağmen alanların ortalama etkisi kullanılır; bu anlamda bütün yüzeyin aynı adsorpsiyon etkisine sahip olduğu kabul edilir. Adsorplanan moleküller arasında bir girişim yoktur.

Bu izotermi açıklayan birçok kaynak vardır; kaynaklardaki terimsel ifadeler farklılık göstermelerine rağmen işaret ettikleri sonuç aynıdır.

$$q_e = \frac{K_L * C_e}{1 + a_L * C_e}$$

$$q_e = \frac{Q_{max} * a_L * C_e}{1 + a_L * C_e}$$

Burada;

C_e ; Adsorpsiyon sonrası çözeltilde kalan madde konsantrasyonu (mg/L)

q_e ; Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)

K_L ; Adsorbanın adsorptivitesine bağlı Langmuir sabiti (L/g)

a_L ; Adsorpsiyon enerjisine bağlı Langmuir sabiti (L/mg)

Q_{\max} (K_L/a_L); Tek tabakalı adsorpsiyon kapasitesini göstermektedir (mg/g),

İlk eşitlikteki Langmuir sabitlerinin bulunabilmesi için, bağıntının doğrusallaştırılması gerekir

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L} + \frac{a_L}{K_L} * C_e$$

C_e/q_e değerinin, C_e değerine göre değişimin grafiğe dökülmesiyle ortaya çıkan doğrunun eğimi a_L/K_L sabitini, kesim noktası ise $1/K_L$ sabitini verir. Burada K_L , denge sabiti olup, K_L/a_L oranı teorik doygunluk kapasitesini ifade eder. Özellikle tek tabakalı adsorpsiyonun meydana geldiği heterojen adsorpsiyon sistemlerinde bu izoterm denge durumunu net olarak açıklayamaz. Adsorpsiyonun elverişliliğini bulmak için boyutsuz R_L (dağılma) sabiti hesaplanır ve bu sabitin 0 ile 1 arasında değerler alması elverişlilik durumunun sağlandığına işaret eder. Tablo 2.4, dağılma sabiti ve elverişlilik ilkesi arasındaki bağıntıyı göstermektedir.

$$R_L = \frac{1}{1 + a_L * C_0}$$

a_L ; Langmuir sabiti (L/mg)

C_0 ; maddenin çözültideki başlangıç derişimi (mg/L)

Çizelge 2.3. Dağılma Sabiti ve Elverişlilik İlkesi

Dağılma Sabit Değerleri	İzoterm Tipi
$R_L > 1$	Elverişli olmayan
$R_L = 1$	Lineer
$0 < R_L < 1$	Elverişli
$R_L = 0$	Tersinmez

2.4.4. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

2.4.4.a. Adsorbatın Yapısının Etkisi

Adsorpsiyonu olayında en önemli etkenlerden biri adsorpsiyon dengesini kontrol eden adsorbatın çözünürlüğüdür. Maddenin adsorpsiyonun gerçekleştiği ortamdaki çözünürlüğü ile maddenin adsorpsiyonu arasında ters bir ilişki vardır. Adsorpsiyon, adsorban-çözücü arasındaki bağların kırılmasına bağlı olarak gerçekleşir. Yani; çözünürlük ne kadar büyükse adsorbat-çözelti arasındaki bağ o kadar kuvvetli olur, adsorpsiyon miktarı azalır. Adsorbatın molekül büyüklüğü de adsorpsiyonu etkiler. Adsorbat moleküllerinin, adsorban gözeneklerine göre büyük olması gözeneklerin tıkanmasına ve bu gözeneklerdeki aktif merkezlerin işlev görememesine neden olabilir. Bu durumda adsorpsiyon azalır. Adsorpsiyona etki eden diğer bir özellik ise adsorbat iyonizasyonudur. Su ve atıksu bileşiklerinin çoğu iyonik halde bulunurlar. İyonize olmuş maddeler nötral maddelere göre daha az adsorbe olmaktadır. Adsorbatın polaritesi de adsorpsiyon üzerinde etkilidir. Polar bir adsorban, polar olmayan bir çözelti içerisindeki polar bir maddeyi daha kuvvetli şekilde adsorplar.

2.4.4.b. Adsorbanın Yapısının Etkisi

Adsorpsiyon bir yüzey olayı olduğu için adsorbentin en önemli özelliği yüzey alanıdır. Her katı madde adsorban olabilir; ancak adsorbanın yüzey yapısı adsorpsiyon kapasitesini değiştirmektedir. Uygun adsorban, yüzey alanı geniş ve boşluklu yapıya sahip maddedir. Gözeneklilik arttıkça adsorpsiyon da artış gösterir. Adsorbanın yüzey alanını tahmin etmek kolay olmadığından adsorbanın birim ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı alınır. Adsorpsiyona etki eden diğer önemli bir özellik de adsorban parçacık boyutudur. Birçok çalışma parçacık boyutunun azalması ile adsorpsiyon kapasitesinin arttığını göstermektedir.

2.4.4.c. pH'in Etkisi

Birbiri ile temas eden iki fazdan sıvı olanın asidik, bazik veya nötral olması adsorpsiyonu etkileyen faktörlerden biridir. Çözünmüş maddenin pH'ı iyonlaşma derecesini ve iyon yüklerini etkiler; dolayısıyla adsorban yüzeyinde elektriksel çekim kuvvetinin değişmesine neden olur. Her iyonun maksimum adsorplandığı pH değeri ya da değerler aralığı vardır. Katyonik metal iyonlarının adsorplanması ancak spesifik pH değerlerinde olurken, anyonik iyonların adsorpsiyonu genelde düşük pH değerlerinde gerçekleşir.

2.4.4.d. Sıcaklığın Etkisi

Sıcaklık adsorpsiyonda önemli bir etkidir. Genellikle adsorpsiyon reaksiyonları ekzotermik reaksiyonlardır. Adsorpsiyon miktarı genellikle azalan sıcaklıkla artış gösterir. Sıcaklıktaki küçük değişimler adsorpsiyon olayını çok etkilemez. Normal sıcaklık değişimleri ise su ve atıksu arıtımında adsorpsiyon işleminde çok küçük etkilere yol açar.

2.4.4.e. Yarışan İyonların Varlığının Etkisi

Adsorpsiyon, içinde birden fazla çözünmüş madde bulunan su veya atıksu arıtımında kullanılır. Bu farklı maddelerin adsorpsiyon davranışlarında 3 ihtimal söz konusudur:

- a) Birbirinden etkilenmeyebilirler, böylece tek tek olduklarındaki adsorpsiyon davranışını gösterebilirler,
- b) Adsorpsiyon hızı yüksek olan maddeler adsorbentin yüzeyini önceden kapladığından diğerinin adsorpsiyon davranışını engelleyici konuma geçebilir,

c) Birlikte iken, tek tek olduklarından daha iyi bir adsorpsiyon kapasitesine ulaşabilirler. Karışım halindeki ağır metaller adsorplanacak yüzeye doğru bir yarış içindedirler, her biri farklı yüzeylere yönelir ve yarış adsorplanacak uygun yüzey bulunamadığında sona erer. Metallerin cinsine göre yarışan metallerin adsorplanma öncelik sırası değişir.

2.4.4.f. Temas Süresinin Etkisi

Adsorban ile çözeltinin temas süresi önemlidir. Adsorban, etrafını çevreleyen sıvı filmdeki maddeyi hızla adsorplar. İlk temas anında adsorpsiyon hızı yüksektir. Süre ilerledikçe adsorpsiyon hızında azalma görülür. Adsorpsiyon proseslerinde adsorban ve adsorbata ait optimum sürenin bulunması, özellikle bu adsorbat karakterine sahip endüstriyel atıksuyun arıtılmasında önemlidir.

2.4.5. Adsorpsiyon Kinetikleri

2.4.5.a. Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Modeli

Yalancı birinci dereceden kinetik modeli genel olarak aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \text{ eşitliğinin integrali alındığında ise, eşitlik;}$$

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2,303} t \text{ ye dönüşür.}$$

Bu eşitlikte q_e ve q_t değerleri denge konumunda ve t zamanında adsorplanan maddeyi ifade etmektedir (mg/g). k_1 ise; hız sabitidir (1/dak).

2.4.5.b. Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Modeli

Yalancı ikinci dereceden kimyasal sorpsiyon kinetik modeli, aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$$

Bu eşitlik ise sınır değerlerle birlikte integre edildiğinde aşağıdaki eşitliğe ulaşılır.

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + k_2 t$$

İntegre edilmiş olan bu eşitlikteki k_2 ; yalancı ikinci dereceden hız sabitidir (g/mg.min). Eşitliğin lineer duruma getirilmesi ile, aşağıdaki eşitlikler elde edilir.

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

$$h = k_2 q_e^2$$

En son eşitlikteki h ise ; başlangıç sorpsiyon hızını ifade etmektedir (mg/g.min).

2.4.5.c. Partikül İçi Difüzyon Modeli

Partikül içi difüzyon hız eşitliği, kademeli denge sistemlerindeki hız değişimini açıklamak maksadı ile ileri sürülen bir hız eşitliğidir. Genel olarak başlangıç hızı şöyle gösterilir.

$$q_t = f\left(t^{\frac{1}{2}}\right)$$

Bu eşitlik bir hız sabiti yardımı ile partikül içi difüzyon modeline uyumlu hale getirilir

$$q_t = k_i t^{\frac{1}{2}}$$

Bu eşitlikteki k_i ; partikül içi difüzyon hız sabitini ifade etmektedir ($\text{mg/g.dak}^{1/2}$).

2.4.6. Adsorpsiyon Termodinamiği

Termodinamik bir fiziksel veya kimyasal dönüşüm sırasında sistemin iç enerji, entalpi, entropi ve serbest enerji değerlerini tayin eder ve bunların reaksiyon şartlarına bağlılığını inceler. Kimyasal reaksiyonlara eşlik eden termal olayların ve reaksiyona giren maddelerin termal özelliklerinin, özellikle entropi ve entalpinin incelenmesi reaksiyonların istemliliği hakkında genel bir kriter ortaya koymamıza ve denge hakkında bilgi edinmemize yardımcı olur. Bir maddenin yapısında depoladığı her türlü enerjinin toplamına “ısı kapsamı” ya da “entalpi” denir ve ΔH° ile simgelenir. Fiziksel bir sistemdeki düzensizliğin ölçüsünü Entropi ifade eder. Bir diğer deyişle sistemde içe dönüştürülemeyen enerjinin miktarıdır ve ΔS° ile simgelenir. Denge halinin ve istemliliğin derecesini ifade etmek için kullanılan en uygun termodinamik hal fonksiyonu serbest enerji olarak kabul edilir.

Genel olarak bir sistem en düşük enerjiye ve en yüksek entropiye ulaşma eğilimindedir. Bundan dolayı negatif ΔH° (ısı açığa çıkar) ve pozitif ΔS° (entropi artar) değerine sahip bir reaksiyon, ürünlerinin oluşumu yönünde ilerler. ΔH° değeri pozitif ve ΔS° değeri pozitif ise, reaksiyon istemlidir. ΔH° değeri pozitif ve ΔS° değeri negatif ise reaksiyon istemsizdir. Sabit basınç altında gerçekleştirilen bir reaksiyonun entalpisi (ΔH°), adsorpladığı ısıya eşittir. Standart entalpi değişimi, reaksiyonda girenlerin ve

ürünlerinin tamamının standart hallerinde buldukları zaman adsorplanan ısıya eşittir. Bu durumda reaksiyon oluşurken reaksiyona girenler ısı adsorpluyorsa, ΔH° pozitifdir. ΔH° pozitif ise reaksiyon endotermiktir. ΔH° negatif ise reaksiyon ekzotermiktir. Bir reaksiyonun itici gücü, Gibbs serbest enerjisi ΔG° ile ifade edilir. Negatif ΔG° değerlerinde prosesin mümkün olduğunu ve reaksiyonun doğal olarak kendiliğinden gerçekleştiğini ifade etmektedir, yani tepkime ekzotermiktir. Eğer bunun tersi bir durum söz konusu ise reaksiyon endotermiktir.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

ΔG° :Gibbs serbest enerjisi (kJ/mol)

ΔH° : Entalpi değışimi (kJ/mol)

ΔS° : Entropi değışimi (kJ/mol K)

T: Mutlak sıcaklık (Kelvin)

Belirli bir sıcaklıkta yapılan adsorpsiyon işleminin Gibbs serbest enerji değeri denge sabiti olan K_c ile $\Delta G = -RT \ln K_c$ hesaplanır. Daha sonra $\ln K_c$ ile $1/T$ 'ye karşılık çizilen doğrunun eğimi ve kesim noktasından ΔH° ve ΔS° hesaplanabilir. R= Gaz sabiti (8,314 J/mol K)

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT}$$

2.5. KAYNAK ÖZETLERİ

Ağır metallerin adsorpsiyonunda en fazla kullanılan ve en etkin olan adsorban aktif karbondur. Son zamanlarda yapılan adsorpsiyon çalışmalarında tarımsal ürünler, atıkları ve bunlardan elde aktif kömürler, endüstriyel yan ürünler ile biosorbentler gibi organik esaslı maddelerin adsorbent olarak kullanılması giderek önem kazanmaktadır. Sulu çözeltilerden Cu^{+2} , Pb^{+2} giderilmesinde araştırılan adsorbenleri de karbon esaslı maddelerden elde edilen aktif karbon, uçucu kül, tarımsal ürünler ile atıkları, demir esaslı maddeler ve killer olarak sınıflandırmak mümkündür. Yapılan bazı çalışmalar aşağıdaki şekilde özetlenebilir.

Özer vd (1996), kurşun(II) iyonlarının *R. arrhizus*'a Adsorpsiyonunda, başlangıç kurşun(II) iyon konsantrasyonlarının artırılması sonucu Adsorpsiyonun gerçekleşebilmesi için gerekli olan konsantrasyon farkının artışı ile hızların artmakta olduğunu ve belli bir konsantrasyondan sonra mikroorganizma yüzeyinin metal iyonlarınca doygunluğa erişmesiyle yaklaşık olarak sabitleştiğini belirtmektedirler.

Süner vd (2002), termik santral uçucu küllerinin Cr (VI) iyonlarının adsorpsiyonda kullanılabilirliğinin araştırılması için yapılan çalışmada % 60 verim sağlanmış; Adsorpsiyonda sıcaklığın ve pH'ın etkili olmadığı belirtilmiştir.

Chiron *etal* (2003), aşılı silika ile 20°C'de yaptıkları deneyler sonucunda Pb^{+2} ve Cu^{+2} gideriminde etkin bir adsorban olduğunu, Cu^{+2} 'nin Adsorpsiyon oranının Pb^{+2} den yüksek olduğunu belirtmişlerdir.

Sekar vd (2004) tarafından yapılan bir çalışmada ise, Hindistan cevizi kabuğundan hazırlanan aktif karbon üzerine kurşun adsorpsiyonu incelenmiştir. Çalışmada 10 ile 50 mg/L başlangıç konsantrasyonuna sahip kurşun çözeltisinden 50 ml alınarak 10-100 mg arasında değişen miktarlarda adsorban ilave edilerek 2 saat boyunca işleme tabi tutulduğu belirtilmiştir. 50 mg/L kurşun konsantrasyonunda 1g/L adsorbent dozu ile %

76,9'luk kurşun uzaklaştırma verimi elde edildiği ifade edilmiştir. pH 4,5'ta aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesinin 26.50 mg/g olarak bulunduğu ifade edilmiştir.

Feng *etal* (2004) asidik maden drenaj sularından Cu^{+2} ve Pb^{+2} iyonlarını uzaklaştırmak amacıyla adsorban olarak birer metalurjik yan ürün olan demir ve çelik cürufunu kullanmışlardır. Çalışma sonucunda demir cürufunun çelik cürufundan daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu bulunmuştur. 200 mg/L çözelti konsantrasyonu, 2 g/L adsorban dozu ve 24 saatlik temas süresinde, demir cürufu için pH 3,5-8,5 arasında ve çelik cürufu için pH 5,2-8,5 arasında adsorpsiyonda artış gözlenmiştir. Ayrıca 2 g/L adsorban dozu, 200 mg/L çözelti konsantrasyonu ve pH 5,5'te, çelik cürufunda adsorpsiyon dengesine 1 saatte, demir cürufunda ise ancak 24 saatte ulaşılabildiği ifade edilmiştir. Cu^{+2} 'nin demir cürufu üzerindeki doygunluk kapasitesinin 88,50 mg/g, çelik cürufu için ise 16,21 mg/g olduğu, Pb^{+2} 'nin ise demir cürufu üzerinde 95,24 mg/g, çelik cürufu üzerinde ise 32,26 mg/g olduğu tespit edilmiştir.

Ganji *etal* (2005), Atık sudan $\text{H}_2\text{O}_2/\text{MgCl}_2$ 'lü *Azolla filiculoides*' in biyosorpsiyonla Pb^{+2} , Cd, Cu ve Zn giderimi konusunda yapılan çalışmada, $\text{Pb} > \text{Cd} > \text{Cu} > \text{Zn}$ giderme sırasıyla %90'lara varan verim elde edilmiştir.

Kılıç vd (2005), sıcaklığın artmasıyla biyosorpsiyon kapasitesinde azalma gözlemlenmesinin nedenini, kimyasal olaylarla metallerin bağlanacağı bölgelerin yüksek sıcaklarda zarar görmesine bağlamışlardır.

Alimohamadi *et al* (2005), *R. Arrhizus* ile tekli ve ikli sistemde Cu^{+2} ve Pb^{+2} gideriminde pH'ın çok etkili olduğunu söylemişlerdir.

Machida *etal* (2005), tekli ve çoklu sistemde aktif karbonla Pb^{+2} ve Cu^{+2} giderimini incelemiş, Langmuir izotermine uygunluğunu açıklamışlardır.

Machida *etal* (2005), yaptıkları çalışmada ise ağır metal içeren kirli suları temsil eden, yalnız bir metali ve her iki metali içeren sulu çözeltilerden Cu(II) ve Pb(II)'nin aktif karbon üzerine adsorpsiyonu incelenmiştir. Çalışmada başlangıç konsantrasyonu 0,05-0,3 mmol/l arasında olan çözeltiler kullanıldığı ifade edilmiştir. 2 g/L adsorban dozu, 20°C sıcaklıkta, pH 6'da Pb(II) adsorpsiyon sabitinin Cu(II) adsorpsiyon sabitinden 1,8 kat daha büyük olduğu belirtilmiştir

Qin *etal* (2006), Danish ve Heilongjiang turba ile yarışmalı Adsorpsiyonla Pb⁺², Cu⁺² ve Cd giderim çalışmasında, tekli, ikili ve üçlü çalışmalar yapılmış; en yüksek verimi Danish turbayla elde etmiştir. Yarışmalı Adsorpsiyonda Pb⁺² > Cu⁺² > Cd⁺² sonucuna ulaşmıştır.

Sarı vd (2007), sulu ortamdan kaolinit kille Pb⁺² Adsorpsiyonunda 30.dakika optimum temas süresi seçilmiş; 20°C de maximum giderim sonucu alınmıştır. Sıcaklık arttıkça giderim %'si düşmüştür. Maksimum adsorpsiyon %98, %95, %90 ve %80 sırasıyla 20, 30, 40, ve 50°C sıcaklıklarda elde etmişler ve ara yüzeyde sıcaklık artışıyla desorpsiyon olmasından kaynaklandığını belirtmişlerdir. Bu sonuca dayanarak, kaolinit kil üzerine Pb⁺² adsorpsiyonunun doğada ekzotermik olduğunu belirtip, başka deneyler için optimum sıcaklığı 20°C almışlardır.

Kumar (2008), alg ile yaptıkları ikili sistemde Pb⁺² ve Cu⁺² giderim çalışmasında izotermleri belirlemişlerdir.

Wang *etal* (2008), tekli ve çoklu sistemde yaptıkları deney sonucunda Pb⁺², Cu⁺² ve humik asidin (HA) gideriminde doğal zeolitin kullanılabilirliği araştırılmış; tekli sistemde Adsorpsiyon kapasiteleri Pb⁺² > HA > C olarak bulunmuştur. HA + Pb⁺² yarışmalı Adsorpsiyon kapasitesinin HA + Cu⁺² den daha iyi olduğunu belirtmişlerdir.

Wankası and Tarwou (2008), nipa hurmasını (*Nypa fruticans* Wurmb) biosorbent olarak kullanarak sulu ortamdan Pb⁺² ve Cu⁺² gideriminde pH'ın etkisini incelemişler ve 5 olarak bulmuşlardır.

Ngah *etal* (2009), yaptıkları çalışmada CTPP (Chitosan tripoly phosphate) adsorban olarak kullanarak yüksek oranda Cu^{+2} ve Pb^{+2} gidermişlerdir.

Pandey *etal* (2009), zeoliteNaX'in Cu^{+2} iyonlarını gidermede etkili bir adsorban olduğunu açıklamışlardır. Endotermik ve spontane bir mekanizmasının olduğunu belirtmişlerdir.

Chen *etal* (2009), sulu ortamda yaptıkları amidoximated bacterial cellulose'la Pb^{+2} ve Cu^{+2} Adsorpsiyon çalışmasında en iyi pH aralığının 5 olduğunu ve sıcaklık arttıkça Adsorpsiyonun azaldığını tespit etmişler ve Pb^{+2} 'un %90, Cu^{+2} 'in %70 giderildiğini söylemişlerdir.

Vagheti *etal* (2009), pecan ceviz kabuğunun biosorbent olarak kullanarak sulu ortamdan Cu^{+2} , Pb^{+2} ve Mn^{+2} giderim çalışmasında maximum Adsorpsiyon kapasitelerini Cu^{+2} , Mn^{+2} ve Pb^{+2} için 1.35, 1.78 ve 0.946mmol g^{-1} elde etmişlerdir.

Wahi *etal* (2009), meyve kabuklarından elde ettikleri aktif karbonla Hg, Pb^{+2} ve Cu^{+2} gideriminde başarılı olmuşlardır.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

Bu çalışmada, limon kabuğu ve karbonize edilmiş limon kabuğunun Cu^{+2} ve Pb^{+2} ikili metal karışımını içeren sulu çözeltilerden Cu^{+2} ve Pb^{+2} nin eş zamanlı adsorpsiyonu ile giderimi için kullanılabilirliği kesikli bir sistemde araştırılmıştır. Adsorpsiyon deneyleri için laboratuvar ortamında ağır metal içeren çözeltiler hazırlanmıştır. Ağır metallerin bu organik kökenli adsorbanlarla gideriminde adsorban madde miktarı, temas süresi, pH ve çözelti konsantrasyonu gibi parametrelerin etkisi incelenmiştir. Ağır metallerin analizinde Shimadzu AA-670 AAS Atomik Adsorpsiyon Spektrofotometre cihazı kullanılmıştır.

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Analitik saflıkta Merck $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pb}^{+2} (\text{NO}_3)_2$, NaOH ve HCl., n-hekzan

3.2. Kullanılan Araç ve Gereçler

Çalkalayıcı –Edmund Bühler GmbH

pH Metre (InoLab WTW Series pH 720)

Hassas Terazı (Scaltec, GERMANY, SPB+2 42, SN SPB+2 42-90908239)

Analitik Terazı: PRECISA XB 220A

Etüv: Heraeus D-6450 Hanau

3.3. Adsorbanların Hazırlanışı

Bu çalışmada kullanılan adsorbanların elde edilmesi amacıyla, saf suyla yıkanan limon kabukları parçalarına ayrılmıştır. Bu şekilde hazırlanan numunelerden doğal adsorbanlar oluşturmak için aşağıdaki işlemler uygulanmıştır.

3.3.1. Yağı Giderilmiş Limon Kabuğu (HLK)

Marketten temin edilen limonların suları sıkılmış, kalan posa kabuklarıyla parçalayıcıda parçalanmıştır. Parçalanmış limon kabukları n-hekzan ile ekstrakte edilerek yağdan arındırılmış, daha sonra saf su ile yıkanmıştır. Fazla suyunun giderilmesi amacı ile havlu peçete üzerinde bekletilmiş ve sonra 80°C'de 8 saat etüvde kurutulmuştur. Kurutulan kabuklar havanda dövülerek, 40 meshlik elekten geçirilmiştir.

3.3.2. Kömürleştirilmiş Limon Kabuğu (KLK)

Limon kabukları n-hekzanda bekletilerek yağdan arındırılmış ve saf su ile yıkanmıştır. Fazla suyu havlu peçete ile giderilen kabuklar etüvde 80°C' de 8 saat kurutularak 400 °C'lik fırında inert ortamda 3 saat karbonize edilmiş, havanda dövülerek 70 meshlik elekten geçirilmiştir..

3.4. Kullanılan Çözeltiler

Kurşun Çözeltisi: 1000 mg/L'lik stok Pb^{+2} çözeltisi hazırlamak için 1,60 g olarak tartılan $Pb(NO_3)_2$, 1L'lik balon-jojede saf su ile çalkalanarak çözüldükten sonra yavaş yavaş su ilavesi ile hacmine tamamlanmıştır. Deneylerde, stok çözeltilerden seyreltme yapılarak hazırlanan yeni çözeltiler kullanılmıştır.

Bakır Çözeltisi: 1000 mg/L'lik stok Cu^{+2} çözeltisi hazırlamak için 3,80 g olarak tartılan $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ 1L'lik balonjojede saf su ile çalkalanarak çözüldükten sonra yavaş

yavaş su ilavesi ile hacmine tamamlanmıştır. Deneylerde, stok çözeltilerden seyreltme yapılarak hazırlanan yeni çözeltiler kullanılmıştır.

3.5. Adsorpsiyon Deneyleri

Denemeler sabit sıcaklık ayarlı çalkalayıcıda kesikli olarak gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyonu etkileyen parametrelerden başlangıç metal iyonu konsantrasyonu, katı/sıvı oranı, çözelti PH'sı, karıştırma hızı ve sıcaklığın etkisi incelenmiştir. Her iki metal için ayrı ayrı hazırlanan 25, 50, 75, 100 ppm'lik çözeltilerden 1:1 oranında karıştırılarak 200 ml'lik çözeltiler hazırlanmış ve 250 ml'lik erlene koyulmuştur. Her bir erlene belirlenen miktarda katı adsorban ilave edildikten sonra hızı ve sıcaklığı ayarlanan çalkalayıcıya yerleştirilmiş ve 5-10-20-30-60-90. dakikalarda numuneler alınmış, süzgeç kağıdından süzöldükten sonra metal analizi Atomik Adsorpsiyon cihazında gerçekleştirilmiştir. Bir parametrenin etkisi incelenirken diğerleri sabit tutulmuştur. Denemeler her iki adsorban için ayrı ayrı ve eş zamanlı gerçekleştirilmiştir.

Adsorbat çözeltilisinin adsorpsiyon öncesi ve sonrasındaki kurşun ve bakır iyonu derişimleri kullanılarak aşağıdaki eşitlikten, % Adsorpsiyon hesaplanmıştır:

$$\% \text{ Ads(giderim)} = \frac{C_o - C_e}{C_o} * 100$$

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

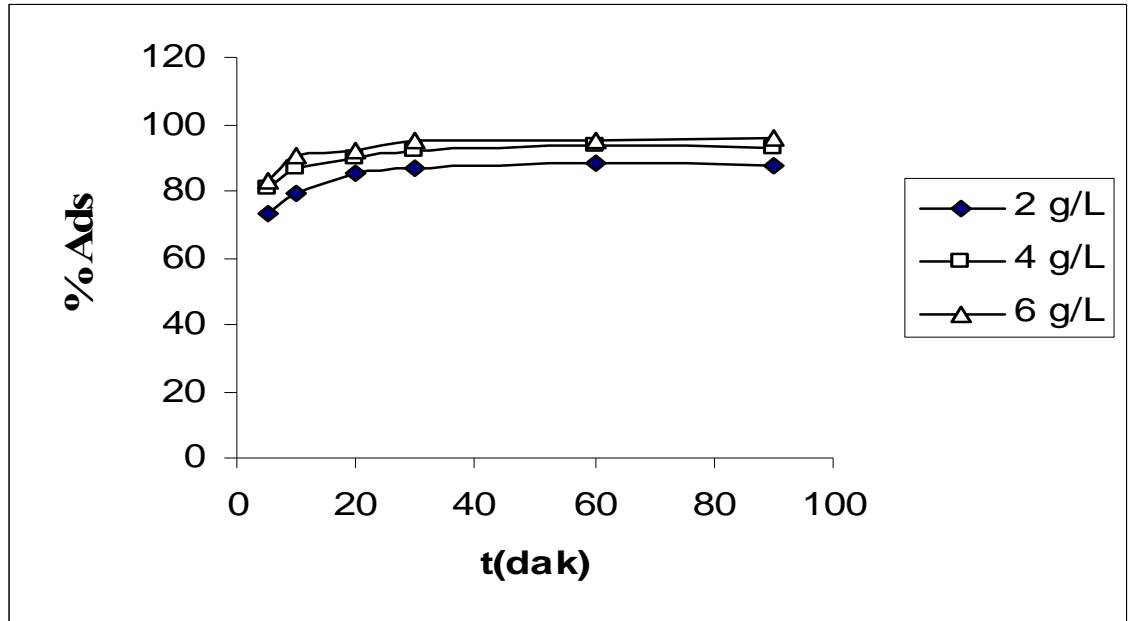
Bu çalışmada, adsorpsiyon proseslerinde önemli olan çözeltilere ait parametrelerden pH, sıcaklık, karıştırma hızı ve adsorbata ait özelliklerin adsorpsiyon kapasitesini ne yönde etkilediği ve kullanılan adsorbantın uygunluğu ikili metal sisteminde araştırılmıştır. Literatürde yer alan araştırmalar göz önüne alınarak, etkisi incelenecek parametrelerden pH değeri, 2, 4, 6 ve 7 adsorpsiyon sıcaklığı ise 25°C, 35°C ve 45°C olarak seçilmiştir. Adsorbant olarak 100, 75, 50 ve 25 ppm'lik Pb⁺² ve Cu⁺² içeren çözeltiler 1:1 oranında karıştırılarak 200 ml'lik ikili metal içeren çözeltilerden iki seri hazırlanmıştır; hazırlanan çözeltilere 0.4g/200ml-0.8g/200ml-1.2g/200ml olacak şekilde yağı giderilmiş limon kabuğu (HLK) ve kömürleştirilmiş limon kabuğu (KLK) ilave edilerek ayrı ayrı denemeler gerçekleştirilmiştir. Deneylerde, iki farklı adsorbant için eş zamanlı yürütülen çalışmalarda öncelikle sıcaklık, karıştırma hızı, katı/sıvı oranı ve pH değerlerini sabit tutarak farklı başlangıç iyon konsantrasyonları için denge adsorpsiyon süreleri belirlenmiştir. Daha sonra, belirlenen süre sabit tutularak sabit başlangıç iyon derişimlerinde, pH ve sıcaklığın etkisinin incelenmesi şeklinde planlanmış ve bu plana göre yürütülmüştür.

4.1. Adsorbant Miktarının Adsorpsiyona Etkisinin İncelenmesi

Cu⁺² ve Pb⁺² metallerin giderimi için 2 ayrı işlem görmüş limon kabukları adsorbant olarak kullanılmıştır. 50ppm'lik çözeltilerden 1:1 oranında karıştırılarak hazırlanan 200 ml'lik metal karışımına 0.4-0.8 ve 1,2 gram adsorbantlar ilave edilmiştir. Deneyler 25°C'de, 200 rpm'de, kendi pH'sında gerçekleştirilmiş, zamana bağlı alınan numunelerde iki metal için AAS'da analiz gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 4.1 Adsorban (HLK) Miktarının Cu^{+2} Adsorpsiyonuna Etkisi (Karıştırma hızı: 200 rpm, Co:50 mg/L, T:25° C)

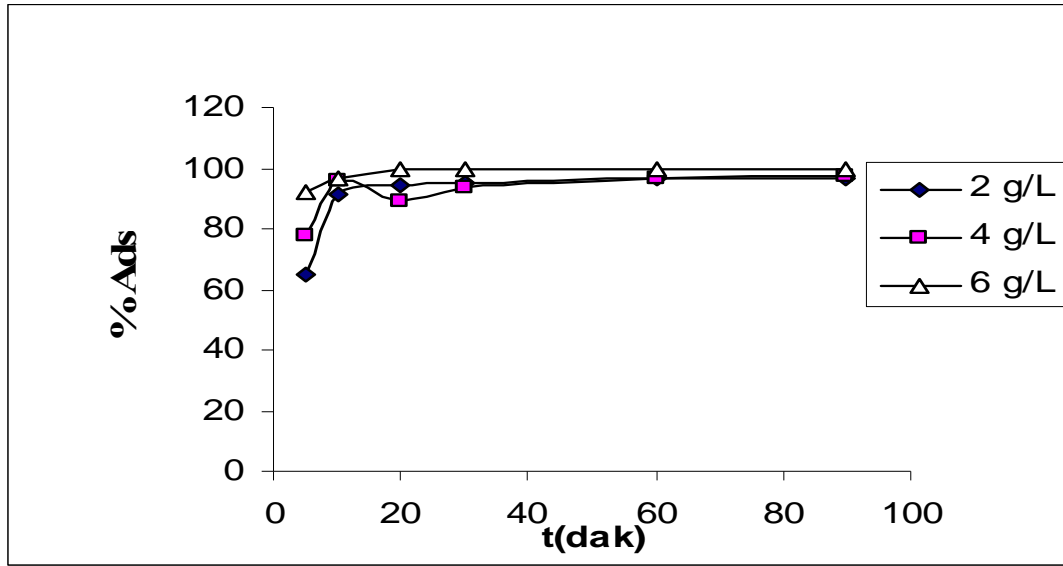
Zaman(dk)	% Adsorpsiyon		
	2 g/L	4 g/L	6 g/L
5	72,84	80,914	82,668
10	79,06	86,868	90,248
20	85,094	89,672	92,336
30	86,756	92,406	95,422
60	88,302	93,416	95
90	87,834	93,198	95,84



Şekil 4.1 Adsorban (HLK) Miktarının Cu^{+2} Adsorpsiyonuna Etkisi

Çizelge 4.2 Adsorban (HLK) Miktarının Pb^{+2} Adsorpsiyonuna Etkisi (Karıştırma hızı: 200 rpm, Co:50 mg/L, T:25° C)

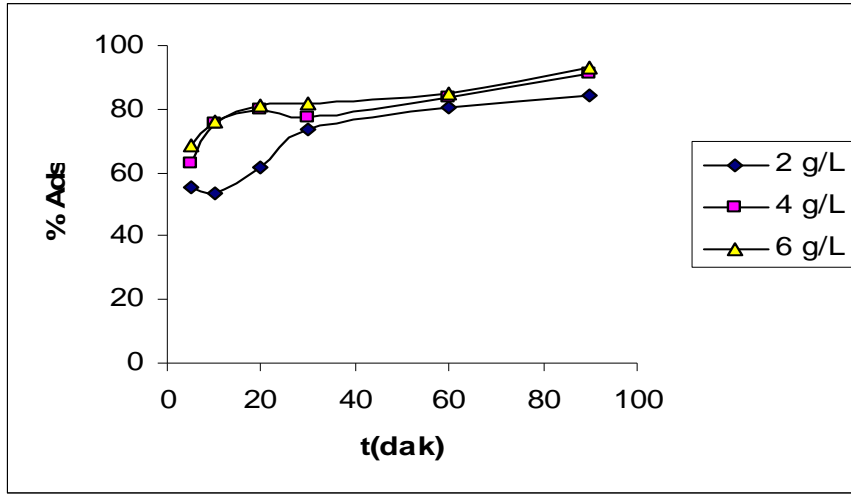
Zaman(dk)	% Adsorpsiyon		
	2 g/L	4 g/L	6 g/L
5	64,68	77,96	92,02
10	91,004	95,536	96,674
20	94,458	89,244	99,426
30	94,762	93,91	99,5
60	96,372	96,818	100
90	96,434	97,102	100



Şekil 4.2 Adsorban (HLK) Miktarının Pb^{+2} Adsorpsiyonuna Etkisi

Çizelge 4.3 Adsorban (KLK) Miktarının Cu^{+2} Adsorpsiyonuna Etkisi (Karıştırma hızı: 200 rpm, Co:50mg/L, T:25°)

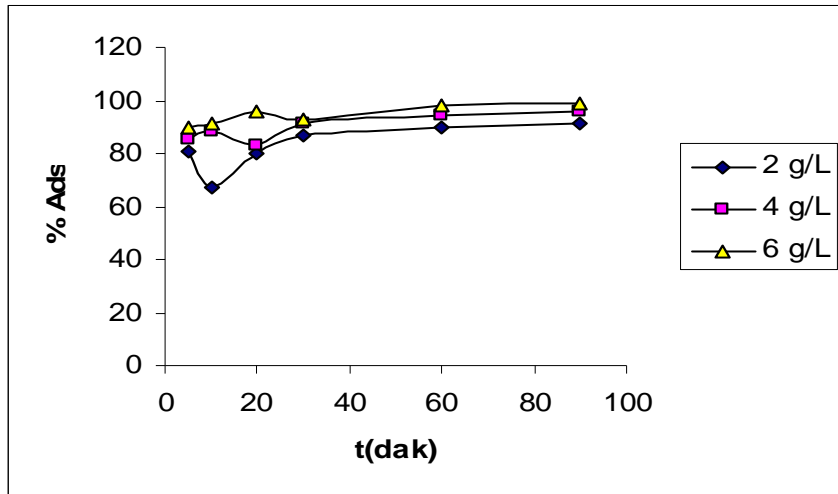
Zaman(dk)	% Adsorpsiyon		
	2 g/L	4 g/L	6 g/L
5	55,36	62,68	68,798
10	53,22	75,36	76,348
20	61,7	79,68	81,432
30	73,48	77,5	81,492
60	80,48	83,88	85,176
90	84,25	91,34	92,8



Şekil 4.3 Adsorban (KLK) Miktarının Cu^{+2} Adsorpsiyonuna Etkisi

Çizelge 4.4 Adsorban (KLK) Miktarının Pb^{+2} Adsorpsiyonuna Etkisi (Karıştırma hızı: 200 rpm, Co:50 mg/L, T:25° C)

Zaman(dk)	% Adsorpsiyon		
	2 g/L	4 g/L	6 g/L
5	81	85,58	89,448
10	67,34	88,04	91,376
20	79,68	82,68	95,748
30	87	91,02	92,68
60	90,1	94,28	97,88
90	91	96	98,728



Şekil 4.4 Adsorban (KLK) Miktarının Pb^{+2} Adsorpsiyonuna Etkisi

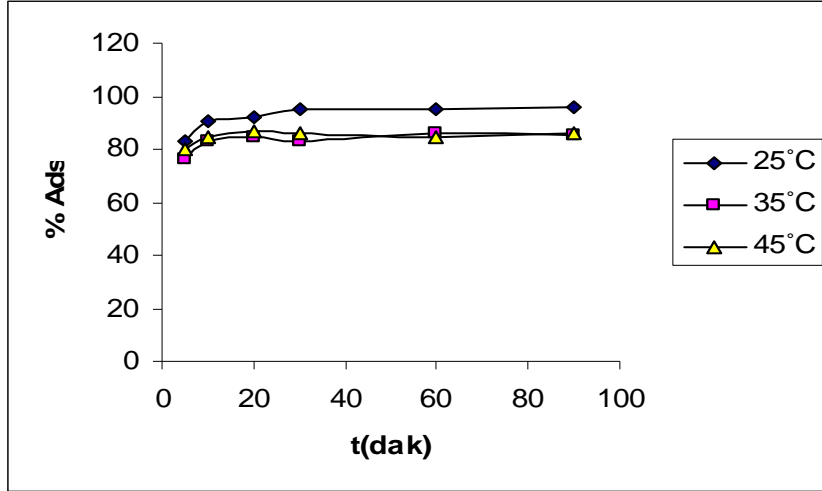
Her iki adsorban için katı miktarı 2g/L'den 4g/L'ye artırılması ile adsorpsiyon verimi artmıştır. Buna karşılık 4g/L'den 6g/L'ye artırmanın verimi oldukça az etkilediği görülmüştür. Buna göre 4g/L'den fazla adsorban kullanmak gereksizdir.

4.2. Sıcaklığın Adsorpsiyona Etkisinin İncelenmesi

Uygun adsorban miktarı belirlendikten sonra, her bir metalin yağı giderilmiş ve kömürleştirilmiş adsorbanlar ile gideriminde sıcaklığın etkisi incelenmiştir. Her bir metalin her bir adsorban tarafından adsorplanması işlemine erlenlere 200 mL metal çözeltisi ve 1,2 g adsorban ilavesi ile deneyler 25-35-45 °C'de ve 200 rpm'de yapılmıştır. Belirli zaman aralıklarında alınan 10 ml çözeltilerden metal iyonları konsantrasyonu AAS'de okunmuştur.

Çizelge 4.5 HLK ile Cu^{+2} Adsorpsiyonuna Sıcaklığın Etkisi (Karıştırma hızı:200 rpm Co:50 mg/L,Adsorban:6g/L)

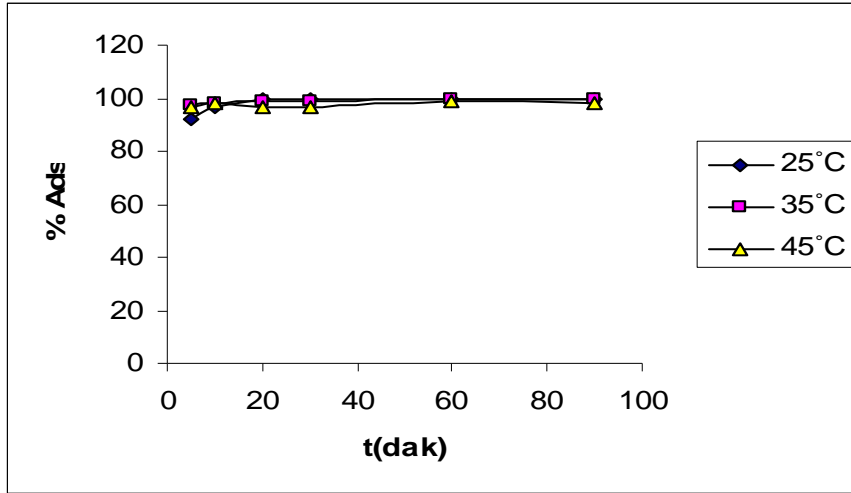
Zaman(dk)	% Adsorpsiyon		
	25°C	35°C	45°C
5	82,668	76,12	80,082
10	90,248	83,296	84,17
20	92,336	84,716	86,97
30	95,422	83,046	86,366
60	95	86,352	84,682
90	95,84	85,5	85,954



Şekil 4.5 HLK ile Cu²⁺ Adsorpsiyonuna Sıcaklığın Etkisi

Çizelge 4.6 HLK ile Pb²⁺ Adsorpsiyonuna Sıcaklığın Etkisi (Karıştırma hızı 200 rppm
Co: 50 mg/L, Adsorban:6 g/L)

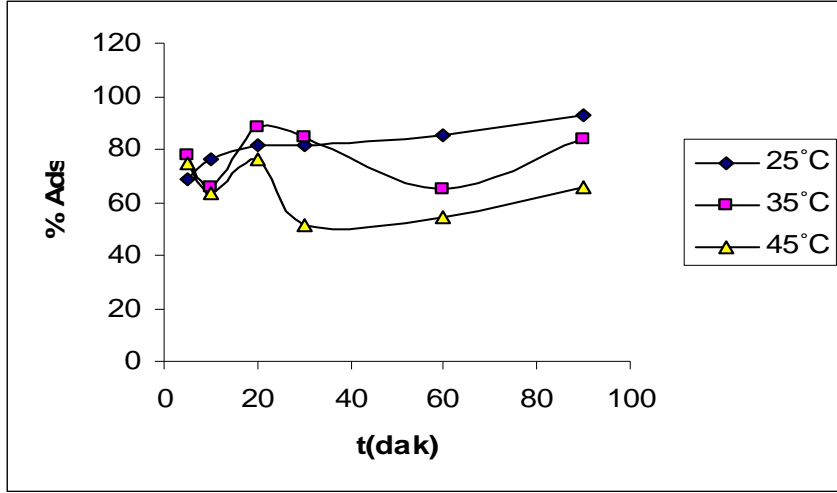
Zaman(dk)	% Adsorpsiyon		
	25°C	35°C	45°C
5	92,02	97,136	96,976
10	96,674	98,36	97,79
20	99,426	98,846	96,478
30	99,5	99	96,924
60	100	99,5	98,67
90	100	100	97,968



Şekil 4.6 HLK ile Pb²⁺ Adsorpsiyonuna Sıcaklığın Etkisi

Çizelge 4.7 KLK ile Cu²⁺ Adsorpsiyonuna Sıcaklığın Etkisi (Karıştırma hızı:200 rpm
Co: 50 mg/L,Adsorban:6 g/L)

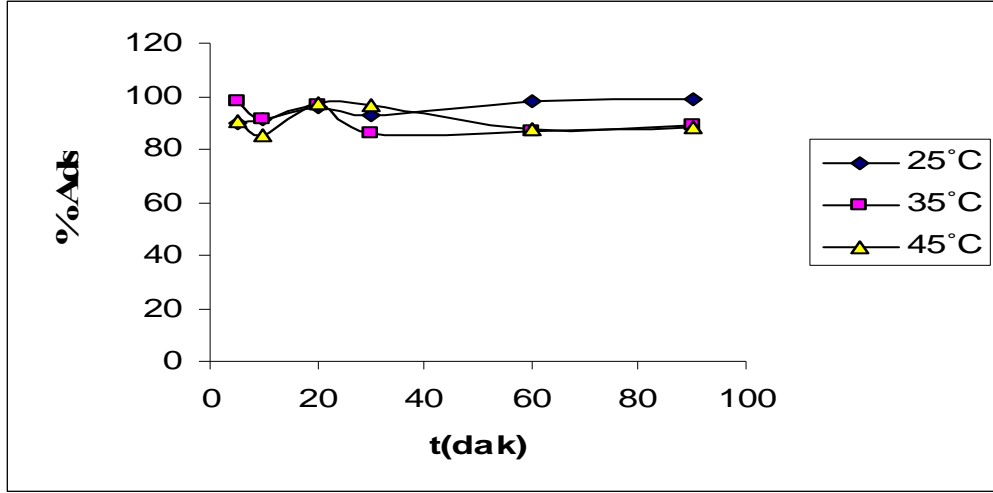
Zaman(dk)	% Adsorpsiyon		
	25°C	35°C	45°C
5	68,798	77,74	75
10	76,348	65,76	63,34
20	81,432	88,508	75,86
30	81,492	84,554	51,46
60	85,176	64,6	54,62
90	92,8	83,418	65,74



Şekil 4.7 KLC ile Cu²⁺ Adsorpsiyonuna Sıcaklığın Etkisi

Çizelge 4.8 KLC ile Pb²⁺ Adsorpsiyonuna Sıcaklığın Etkisi (Karıştırma hızı:200 rppm, Co: 50 mg/L, Adsorban:6 g/L)

Zaman(dk)	% Adsorpsiyon		
	25°C	35°C	45°C
5	89,448	97,872	90,59
10	91,376	91,22	85,164
20	95,748	96,52	97,084
30	92,68	86,156	96,492
60	97,88	86,98	87,636
90	98,728	89,214	88,1



Şekil 4.8 KLC ile Pb^{+2} Adsorpsiyonuna Sıcaklığın Etkisi

Yapılan bir dizi deneysel çalışma sonucunda 25-45°C sıcaklık aralığında yapılan deneylerde en yüksek adsorpsiyon verimi her iki adsorban için 25°C’de elde edilmiştir. Sıcaklığın artışı verimin düşüşüne neden olmuştur. Bu da adsorpsiyonun fiziksel olduğu ihtimalini kuvvetlendirmektedir

4.3. pH’ın adsorpsiyon üzerine etkisinin incelenmesi

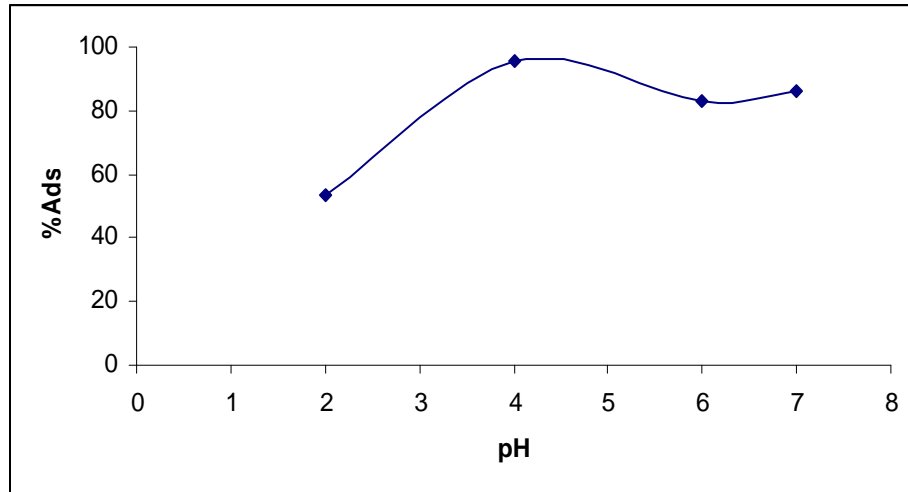
Adsorpsiyon ortamının pH değeri adsorpsiyon sürecini kontrol eden önemli parametrelerden biridir. Sıvı fazdan katı faza gerçekleşen adsorpsiyon işlemlerinde ortamdaki uzaklaştırılmak istenen adsorbat moleküllerinin iyonik karakteri ve adsorbanın yüzey fonksiyonel grupları ortam pH değerinden önemli ölçüde etkilenmektedir. Özellikle metallerin sıvı ortamdaki adsorpsiyonunda çözeltinin pH değerindeki değişiklik, ortamdaki metal iyonlarında hidroliz, çökme, redoks reaksiyonları ve kompleks bileşikler oluşturma gibi etkilere sebep olabilmektedir.

Çözelti pH değerindeki değişikliğin adsorpsiyon sürecine etkisini ve adsorbat çözeltisinden kurşun iyonlarının giderilmesinde optimum pH değerini belirlemek için; her metal ve adsorban ikilisi (HLK ve KLC) için, adsorpsiyon işlemi pH 2-4-6-7 aralığında yapılmıştır. Çözeltilerin pH değerleri NaOH ve HCl ile ayarlanmıştır. pH

değerleri 2-4-6-7 arasında ayarlanan metal çözeltilerinden 200 rpm'de 50 ppm Cu^{+2} ve 50 ppm Pb^{+2} çözeltilerinden 100'er mL ile her bir adsorbandan 1,2'şer g alınarak 250 mL'lik erlenlerde, oda sıcaklığında ($T=25^{\circ}\text{C}$) 5, 10, 20, 30, 60 ve 90 dakika karıştırılmıştır. Her süre için alınan 10 ml çözeltilerin metal iyonları konsantrasyonu AAS'de okunmuştur.

Çizelge 4.9 HLK ile Cu^{+2} Adsorpsiyonuna pH'ın Etkisi (Co:50 mg/L,Karıştırma hızı 200 rpm ve T: 25 °C, Adsorban:6g/L)

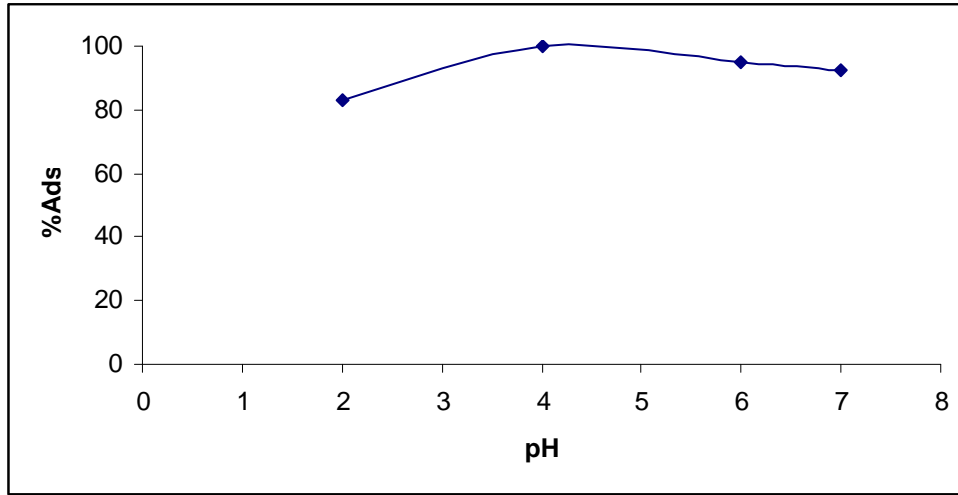
pH	% Adsorpsiyon
2	53,22
4	95,84
6	83,186
7	85,96



Şekil 4.9 HLK ile Cu^{+2} Adsorpsiyonuna pH'ın Etkisi

Çizelge 4.10 HLK ile Pb^{+2} Adsorpsiyonuna pH'ın Etkisi (Co:50 mg/L, Karıştırma hızı 200 rpm ve T:25 °C, Adsorban: 6g/L)

pH	% Adsorpsiyon
2	83,09
4	100
6	95
7	92,4

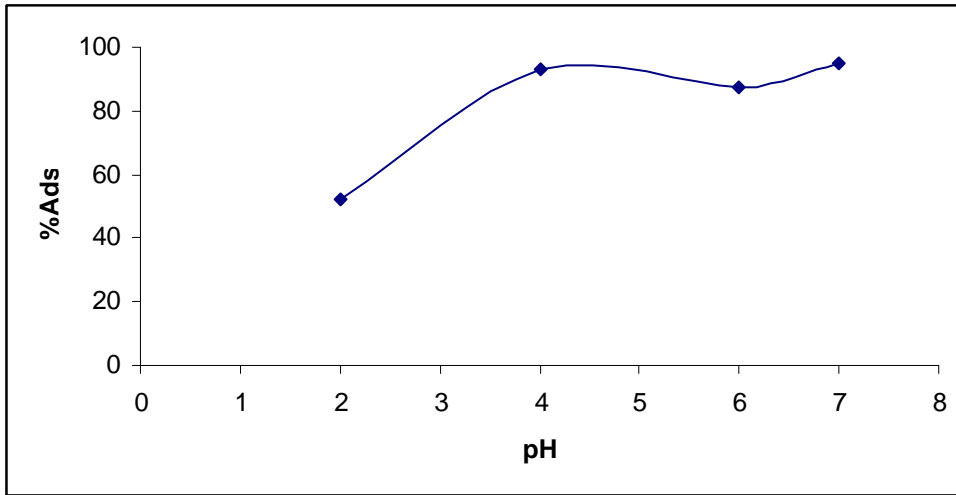


Şekil 4.10 HLK ile Pb^{+2} Adsorpsiyonuna pH'ın Etkisi

HLK ile Pb^{+2} ve Cu^{+2} adsorpsiyonunda en iyi giderim çözeltilerin kendi pH'sı olan pH=4'te elde edilmiştir.

Çizelge 4.11 KLK ile Cu^{+2} Adsorpsiyonuna pH'ın Etkisi (Co:50 mg/L, Karıştırma hızı 200 rpm ve T:25 °C, Adsorban: 6g/L)

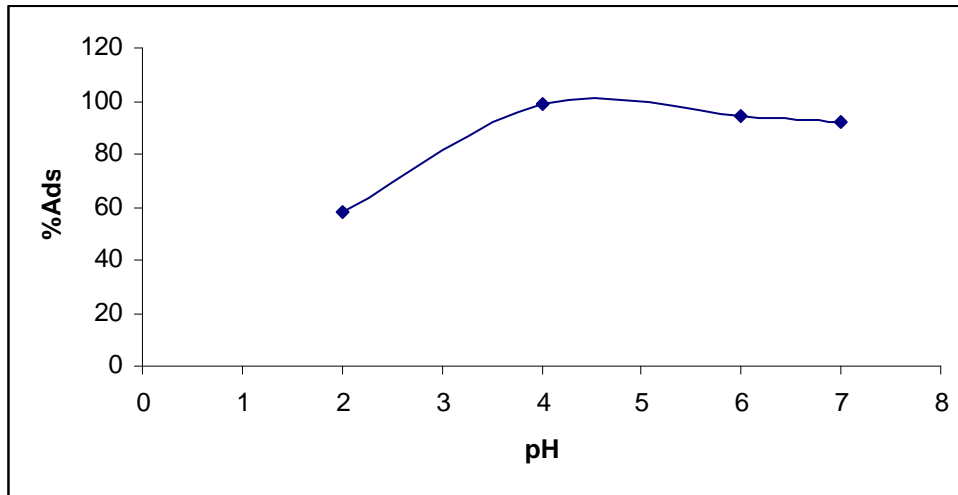
pH	% Adsorpsiyon
2	52
4	92,8
6	87,23
7	95



Şekil 4.11 KLK ile Cu^{+2} Adsorpsiyonuna pH'ın Etkisi

Çizelge 4.12 KLK ile Pb^{+2} Adsorpsiyonuna pH'ın Etkisi (Co:50 mg/L, Karıştırma hızı 200 rpm ve T: 5 °C, Adsorban:6g/L)

pH	% Adsorpsiyon
2	57,96
4	98,728
6	94,5
7	92,13



Şekil 4.12 KLK ile Pb^{+2} Adsorpsiyonuna pH'ın Etkisi

Kömürleştirilmiş limon kabuğunda kendi pH değeri 3,8-4 aralığında tespit edilmiştir. KLK ile yapılan çalışmalarda en iyi adsorpsiyonun Pb^{+2} için pH'nın 4, Cu^{+2} için 4 ve 7 olduğu gözlenmiştir.

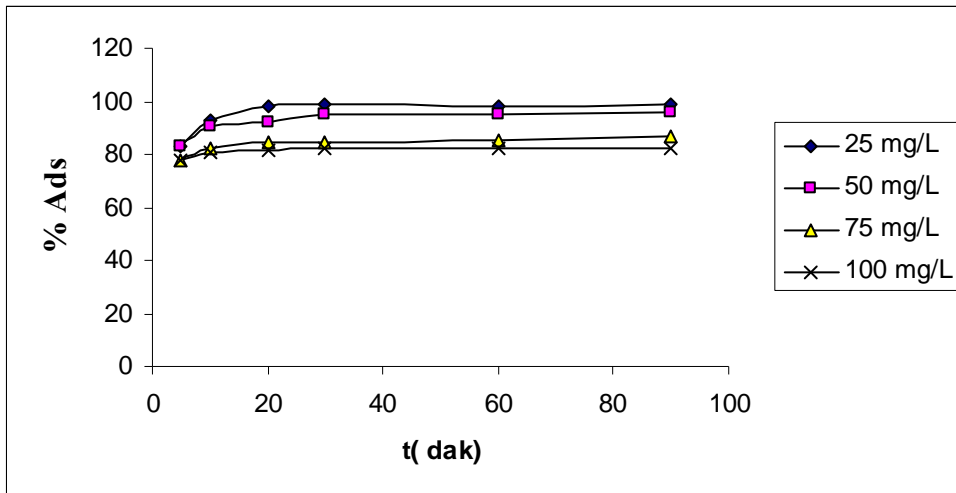
4.4. Konsantrasyonun adsorpsiyon üzerine etkisinin incelenmesi

Hazırlanan stok çözeltilerden saf su ile seyreltmeler yapılarak her bir metal için 100, 75, 50 ve 25 mg/L'lik çözeltiler hazırlanmıştır ve 1:1 oranında karıştırılmıştır. Karıştırılan

bu farklı konsantrasyonlardaki çözeltilere her bir adsorbandan (HLK ve KLK) eşit miktarlarda eklenerek oda sıcaklığında, 90 dakika 200 rpm'de karıştırılmıştır. Daha sonra çözeltilerin konsantrasyonları AAS'de okunmuştur.

Çizelge 4.13 HLK ile Cu^{+2} Adsorpsiyonuna Konsantrasyonun Etkisi (Karıştırma hızı: 200 rpm, pH: 4, T:25 °C, katı/sıvı; 6g/L)

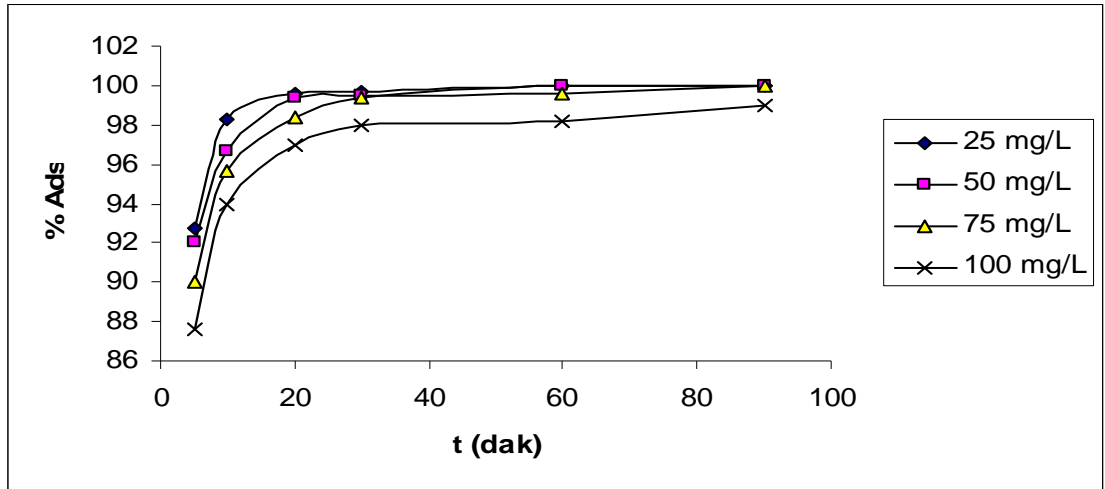
Zaman(dk)	% Adsorpsiyon			
	25 mg/L	50 mg/L	75 mg/L	100 mg/L
5	83	82,66	78,06	77,86
10	93	90,24	82,54	80,9
20	98	92,33	84,17	81,44
30	98,6	95,42	84,29	81,98
60	98,2	95	85	81,91
90	99	95,84	87	81,97



Şekil 4.13. HLK ile Cu^{+2} Adsorpsiyonuna Konsantrasyonun Etkisi

Çizelge 4.14. HLK ile Pb^{+2} Adsorpsiyonuna Konsantrasyonun Etkisi (Karıştırma hızı:200 rpm, pH: 4 ve T:25 °C, katı/sıvı;6g/L)

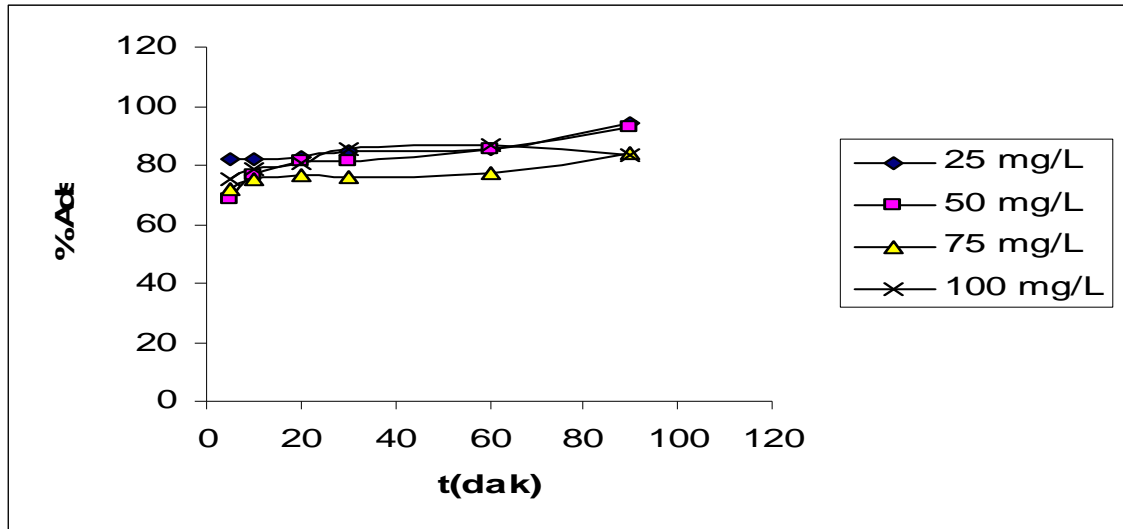
Zaman(dk)	% Adsorpsiyon			
	25 mg/L	50 mg/L	75 mg/L	100 mg/L
5	92,78	92,02	90	87,59
10	98,29	96,67	95,66	94
20	99,6	99,43	98,39	97
30	99,7	99,5	99,4	98,02
60	100	100	99,63	98,2
90	100	100	100	99



Şekil 4.14 HLK ile Pb^{+2} Adsorpsiyonuna Konsantrasyonun Etkisi

Çizelge 4.15. KLK ile Cu^{+2} Adsorpsiyonunda Konsantrasyonun Etkisi (Karıştırma hızı:200 rpm, pH: 4 ve T:25 °C, katı/sıvı: 6g/L)

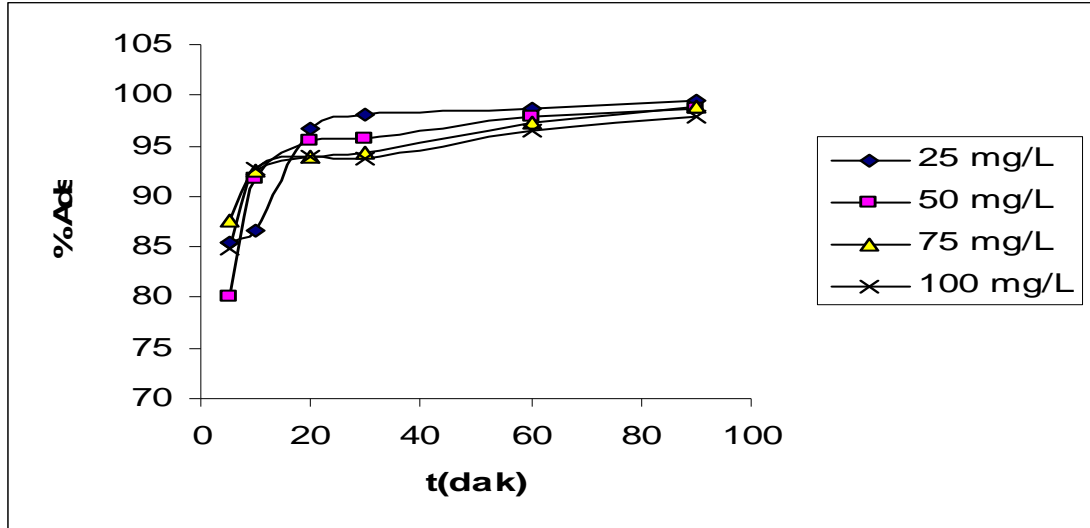
Zaman(dk)	% Adsorpsiyon			
	25 mg/L	50 mg/L	75 mg/L	100 mg/L
5	82	68,798	71,86667	75,33
10	82,3	76,348	75,12	78,38
20	83	81,432	76,30667	80,37
30	84,5	81,492	75,92	85,38
60	85,7	85,176	77,52	86,5
90	94,3	92,8	84	83,22



Şekil 4.15 KLK ile Cu^{+2} Adsorpsiyonunda Konsantrasyonun Etkisi

Çizelge 4.16 KLK ile Pb^{+2} Adsorpsiyonuna Konsantrasyonun Etkisi (Karıştırma hızı:200 rpm, pH: 4 ve T:25 °C, katı/sıvı: 6g/L)

Zaman(dk)	% Adsorpsiyon			
	25 mg/L	50 mg/L	75 mg/L	100 mg/L
5	85,36	80,168	87,66667	84,84
10	86,68	91,668	92,45333	92,75
20	96,68	95,6	94	93,9
30	98	95,7	94,3	93,7
60	98,6	97,88	97,2	96,5
90	99,5	98,728	98,952	97,8



Şekil 4.16 KLK ile Pb^{+2} Adsorpsiyonuna Konsantrasyonun Etkisi

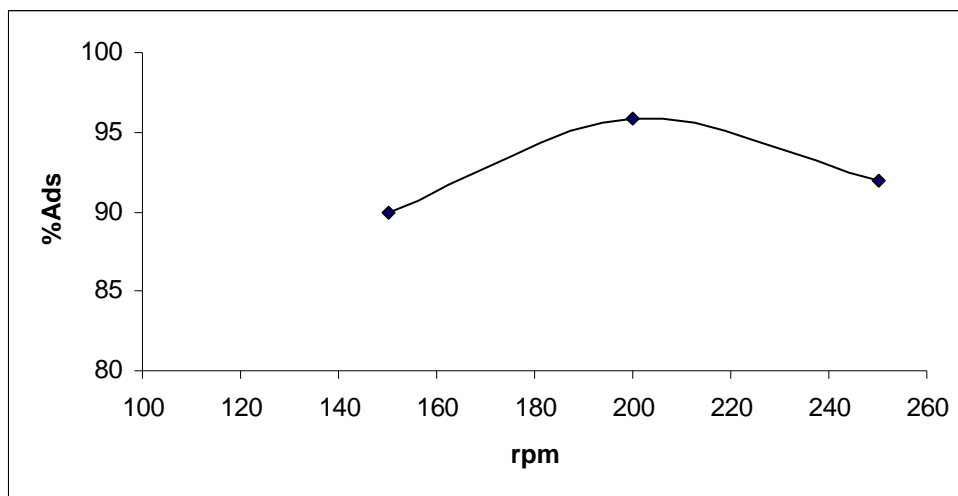
Yapılan çalışmalar gösterdi ki, düşük konsantrasyonlarda adsorpsiyon daha etkin bir şekilde gerçekleşmektedir.

4.5. Karıştırma Hızının Adsorpsiyon Üzerine Etkisinin İncelenmesi

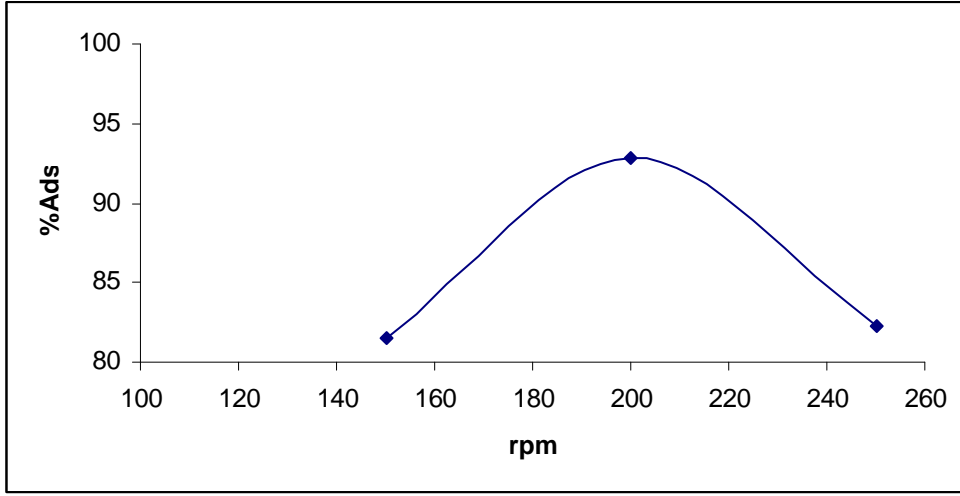
Her metal iyonu için hazırlanan 50 mg/L'lik çözeltilerden eşit hacimlerde karıştırılarak yeni çözelti hazırlanmıştır. Bu çözeltiler 1,2 g adsorban (HLK ve KLK) ile temas ettirilmiştir. Belirli zaman aralıklarında alınan numuneler 150, 200, 250 rpm'de (devir/dakika) 5-10-20-30-60 ve 90 dakika çalkalanmış, her süre sonunda alınan 10'ar ml çözeltilerin konsantrasyonları AAS'de okunmuştur.

Çizelge 4.17 Karıştırma Hızının Cu^{+2} ve Pb^{+2} Adsorpsiyonu Üzerine Etkisi Co: 50 mg/L ,pH: 4 ve T: 25 °C

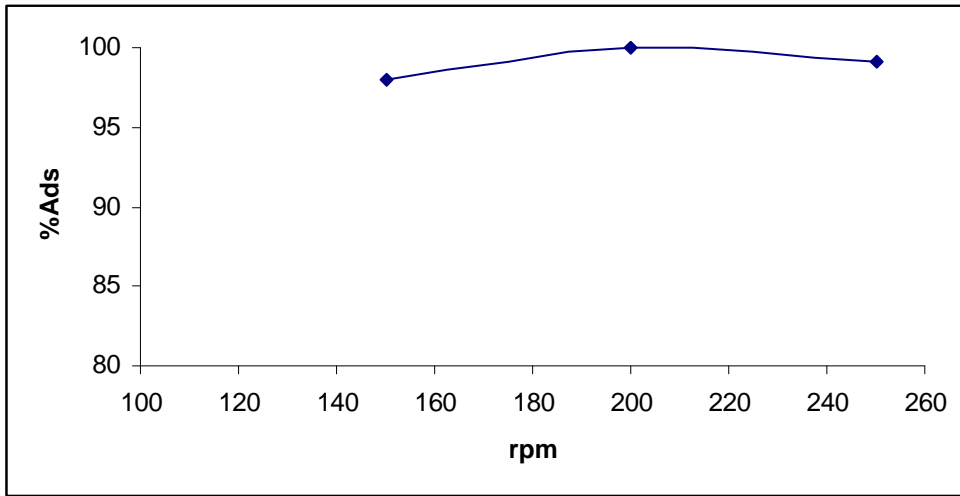
Adsorban	% Adsorpsiyon		
	150 rpm	200 rpm	250 rpm
HLK'da Cu^{+2}	89,94	95,84	92
KLK'da Cu^{+2}	81,51	92,8	82,316
HLK'da Pb^{+2}	98	100	99,24
KLK'da Pb^{+2}	92,49	98,728	98,628



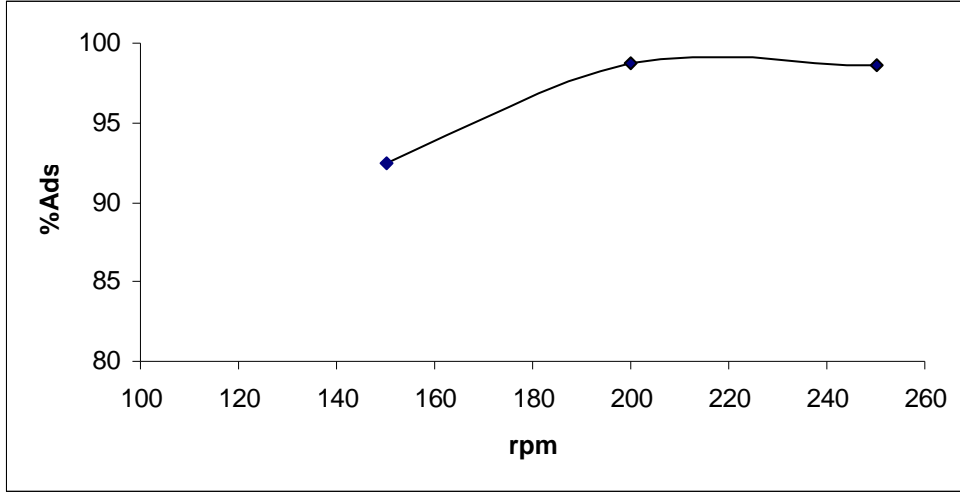
Şekil 4.17 HLK ile Cu^{+2} Adsorpsiyonuna Karıştırma Hızının Etkisi



Şekil 4.18 KLK ile Cu²⁺ Adsorpsiyonuna Karıştırma Hızının Etkisi



Şekil 4.19 HLK ile Pb²⁺ Adsorpsiyonuna Karıştırma Hızının Etkisi



Şekil 4.20 KLC ile Pb^{+2} Adsorpsiyonuna Karıştırma Hızının Etkisi

Çizelge 5.17 de görüldüğü gibi değişen karıştırma hızlarında adsorblanan Cu^{+2} ve Pb^{+2} miktarında önemli bir değişiklik olmamıştır. 200 rpm'lik karıştırma hızı uygun görülmüş ve bütün deneylere bu hızda çalışılmıştır.

4.6. Adsorpsiyon İzotermleri

Başlangıç konsantrasyonları farklı olan Cu^{+2} ve Pb^{+2} çözeltilerinin, HLK ve KKK için optimize edilen şartlarda deneyler yapılmış; elde edilen veriler Langmuir ve Freundlich izotermlerine uygulanmıştır.

$$q_e = \frac{V(C_o - C_e)}{m}$$

q_e : Adsorplanan Pb^{+2} miktarı (mg/g),

m : Adsorban miktarı (1000 mg),

V : Numune hacmi (100 mL),

C_o : Pb^{+2} çözeltisi başlangıç konsantrasyonu (mg/L),

C_e : Denge (çıkış) konsantrasyonu (mg/L)

Çizelge 4.18 HLK ve KLK İle Pb^{+2} Gideriminde Freundlich ve Langmuir İzotermleri

Adsorban	Miktar (g/L)	Freundlich Sabitleri			Langmuir Sabitleri				
		k	n	R^2	q_m	b	R^2	$R_{L(ppm)}$	
HLK	6	11,29	2,61	0,95	17,92	2,595	0,99	R ₂₅	0,02
								R ₅₀	0,01
								R ₇₅	0,01
								R ₁₀₀	0,003
HLK	4	10,28	3,18	0,98	23,14	0,87	0,95	R ₂₅	0,04
								R ₅₀	0,02
								R ₇₅	0,01
								R ₁₀₀	0,01
HLK	2	17,53	2,77	0,97	47,39	0,58	0,97	R ₂₅	0,06
								R ₅₀	0,03
								R ₇₅	0,02
								R ₁₀₀	0,01
KLK	6	11,57	2,05	0,95	20,92	1,49	0,93	R ₂₅	0,03
								R ₅₀	0,01
								R ₇₅	0,01
								R ₁₀₀	0,01
KLK	4	22,13	1,67	0,99	72,99	0,48	0,94	R ₂₅	0,08
								R ₅₀	0,04
								R ₇₅	0,03
								R ₁₀₀	0,02
KLK	2	29,58	5,04	0,82	51,28	1,54	0,99	R ₂₅	0,03
								R ₅₀	0,01
								R ₇₅	0,01
								R ₁₀₀	0,01

Çizelge 4.19 HLK ve KLK ile Cu^{+2} Gideriminde Freundlich ve Langmuir İzotermleri

Adsorban	Miktar (g/L)	Freundlich Sabitleri			Langmuir Sabitleri				
		k	n	R^2	q_m	b	R^2	$R_L(\text{ppm})$	
HLK	6	2,73	1,72	0,98	20	0,12	0,99	R_{25}	0,25
								R_{50}	0,14
								R_{75}	0,1
								R_{100}	0,07
KLK	6	1,23	1,15	0,99	55,86	0,019	0,99	R_{25}	0,67
								R_{50}	0,51
								R_{75}	0,41
								R_{100}	0,34
KLK	4	1,97	1,43	0,98	40,16	0,03	0,79	R_{25}	0,57
								R_{50}	0,4
								R_{75}	0,3
								R_{100}	0,25
KLK	2	4,12	1,33	0,99	90,09	0,03	0,98	R_{25}	0,57
								R_{50}	0,4
								R_{75}	0,3
								R_{100}	0,25

HLK ve KLK ile Pb^{+2} ve Cu^{+2} gideriminde regresyon (R^2) katsayılarına ve R_L değerlerine bakıldığında her iki izoterme de uygun olduğu görülmektedir.

4.7. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon prosesinin kinetiği 25°C sıcaklıkta ve 6'şar gram HLK ve KLK için; 25-50-75-100 ppm konsantrasyonları için birinci derece kinetik model, ikinci derece kinetik model, Lagergren kinetik modeli (yalancı birinci mertebe), yalancı ikinci mertebe kinetik modeli hesaplanmıştır. Sonuçlar Çizelge 5.14 'te görüldüğü üzere yalancı ikinci mertebe kinetik modele uyum göstermiştir.

Çizelge 4.20 Pb⁺² ve Cu⁺² Adsorpsiyonunda HLK ve KLK Üzerinde Yalancı İkinci Mertebeden Kinetik Değerleri

Metal İyonu	t (dak)	HLK				KLK			
		t/q _t (dak/mg/g)							
		25	50	75	100	25	50	75	100
Pb ⁺²	5	5,17	0,65	0,44	0,34	1,40	0,6	0,45	0,35
	10	2,44	1,24	0,83	0,63	2,76	1,30	0,86	0,64
	20	4,81	2,41	1,62	1,24	4,96	2,51	1,70	1,27
	30	7,22	3,61	2,41	1,83	7,34	3,76	2,54	1,92
	60	14,4	7,2	4,81	3,66	14,60	7,35	4,93	3,73
	90	7,26	10,8	7,2	5,45	21,70	10,94	7,27	5,52
Cu ⁺²	5	1,54	0,77	0,51	0,38	1,46	0,87	0,55	0,39
	10	2,69	1,41	0,96	0,74	2,91	1,57	1,06	0,76
	20	5,23	2,81	1,90	1,47	5,78	2,94	2,09	1,49
	30	7,88	4,18	2,84	2,19	8,52	4,41	3,16	2,10
	60	15,78	8,31	5,64	4,39	16,80	8,45	6,19	4,16
	90	23,45	12	8,27	6,58	25,11	12,67	8,57	6,48

Çizelge 4.21 Pb⁺² ve Cu⁺² Adsorpsiyonunda HLK ve KLK Üzerinde Yalancı İkinci Mertebeden Kinetik Sonuçları

Metal İyonu	Adsorbent Miktarı (g/L)	HLK			KLK		
		R ²	q _e	K	R ²	q _e	K

Pb ⁺²	6	1	8,37	0,35	0,999	4,195	0,22
Cu ⁺²	6	0,999	3,85	0,48	1	3,60	0,50

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Yağı giderilmiş ve kömürleştirilmiş limon kabuklarıyla, sulu çözeltideki Kurşun ve Bakır iyonlarının adsorpsiyonuna sıcaklık, pH, başlangıç adsorbat derişimi, katı/sıvı oranının, karıştırma hızının etkisinin ve ayrıca adsorpsiyon sürecinin izoterm modelleri ve kinetik modeller ile uyumunun incelendiği bu çalışmada elde edilen genel sonuçlar aşağıdaki şekilde sıralanabilir:

- Farklı sıcaklık ve pH değerlerinde gerçekleştirilen kesikli adsorpsiyon deneyleri ile kurşun ve bakır iyonlarının giderilmesinde optimum süre, yağı giderilmiş limon kabuğu (HLK) için 30 dk, kömürleştirilmiş limon kabuğu (KLK) için ise, 60 dk olarak belirlenmiştir. HLK'da hem Kurşun hem de Bakır giderimi verimi KLK'dan daima daha yüksektir. Kullanılan her iki adsorban için Kurşun giderim yüzdesi bütün denemelerde Bakır giderim yüzdesinden daha fazladır.
- Adsorbat çözeltilisinin pH değerinin Kurşun ve Bakır iyonlarının adsorpsiyonu sürecinde önemli bir parametre olduğu ve pH=2-7 aralığında yapılan çalışmalarda her iki adsorban için adsorpsiyon kapasitesinin 2'den 4'e doğru arttığı 4'ten sonra azaldığı ve çözeltilinin kendi pH'sı olan 4 değerinde en iyi tutunmanın gerçekleştirilebileceği tespit edilmiştir.
- Her iki adsorban için, 25°C, 35°C ve 45°C sıcaklık değerlerinde gerçekleştirilen adsorpsiyon deneyleri sonrasında HLK'da gideriminde en iyi adsorpsiyon 25°C de gözlenirken, sıcaklığın 35°C ve 45°C olması adsorpsiyon verimini bir miktar azaltmış olduğundan bu iki sıcaklık için adsorpsiyon verimi yaklaşık olarak aynıdır. HLK'da kurşun gideriminde sıcaklığın etkisi ihmal edilecek kadar düşüktür. KLK'da hem Bakır hem de Kurşun gideriminde sıcaklığın artışı verimi azaltmış 25°C de adsorpsiyon verimi yüksek iken 35°C ve 45°C için sıcaklığın etkisi gözlenmemiştir. Genel olarak sıcaklığın adsorpsiyon üzerine fazla bir etkisinin olmadığı tespit edilmiştir. Bu da adsorpsiyonun fiziksel olduğu ihtimalini kuvvetlendirmektedir. Sıcaklık ve pH'ın etkisinin fazla olmaması, hem çözeltiliyi ısıtma maliyetinden hem de pH ayarlamasına gerek

bırakmamasından dolayı prosesin endüstriyel açıdan kolay uygulanabilirliğini ortaya koymaktadır. Adsorban miktarı arttıkça adsorpsiyonun arttığı gözlenmiştir.

- Adsorpsiyon öncesindeki adsorbat çözeltisindeki kurşun ve bakır iyonları derişiminin adsorpsiyon süreci üzerinde oldukça etkili bir parametre olduğu belirlenmiştir. Artan kurşun ve bakır iyonu derişimiyle birlikte adsorpsiyon kapasitesinin arttığı ve her iki adsorban için en yüksek adsorpsiyon kapasitesi değerinin pH= 4'de ve 25°C sıcaklıkta elde edildiği belirlenmiştir.

- Her iki adsorban için adsorpsiyon denge durumunda elde edilen deneysel sonuçlardan türetilen Freundlich ve Langmuir izoterm modellerine ait R^2 değerleri incelendiğinde, adsorpsiyon sürecinin Freundlich ve Langmuir modelleri ile uyumlu olduğu belirlenmiştir. Fakat izoterm modellerinden hesaplanarak bulunan adsorpsiyon kapasiteleri ile deneysel değerler kıyaslandığında tüm deney koşullarında sisteme en uygun modelin Langmuir izoterm modeli olduğu saptanmıştır.

- Adsorpsiyon mekanizmasında hız belirleyen adımın tespit edilmesi için zamanla adsorpsiyon kapasitesinin değişimi incelenmiş ve her iki adsorban için elde edilen deneysel sonuçların yalancı ikinci mertebe kinetik modelle uyumlu olduğu belirlenmiştir. Yalancı ikinci mertebe kinetik modelden hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi değerleri ile deneysel olarak elde edilen değerlerin uyumlu olması, adsorpsiyon mekanizmasının hız belirleyen adımının kimyasal etkileşimlerle adsorpsiyon olduğunu göstermiştir.

- Sonuç olarak 6 g/L katı miktarı, 25°C ve 200 rpm için Adsorpsiyon kapasiteleri limon kabuğu için $Cu^{+2}= 20\text{mg/g}$, $Pb^{+2}=17.92$ ve kömürleşmiş limon kabuğu için $Cu^{+2}= 55.86$ mg/g $Pb^{+2}=20.92$ mg/g belirlenmiştir. Yapılan çalışma sonucunda limon kabuğu ve kömürleşmiş limon kabuğunun Pb^{+2} ve Cu^{+2} gideriminde adsorben olarak kullanılabileceği tespit edilmiştir.

KAYNAKLAR

- Adriano, D. C. 2001. Trace Elements in Terrestrial Environments Biogeochemistry, Bioavailability, and Risks of Metals, Verlag Berlin Heidelberg, New York.
- Ahmet Sarı, Mustafa Tuzen, Demirhan Cıtaç and Mustafa Soylak Adsorption characteristics of Cu(II) and Pb(II) onto expanded perlite from aqueous solution department of chemistry, Gaziosmanpaşa University, 60250 Tokat, Turkey (2007).
- Ahmet Sarı vd Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of adsorption of Pb(II) from aqueous solution onto Turkish kaolinite clay Journal of Hazardous Materials 149 (2007) 283–291.
- Alpar, Saffet Rıza, “Sınai Kimya Analiz Metodları”, Yayın No: 78, 3. Baskı, İstanbul Üniversitesi Yayınları, İstanbul(1967).
- Anonim, Türkiye'nin Çevre Sorunları, 5. Baskı, Türkiye Çevre Sorunları Vakfı, Önder Matbaası(1991).
- Antonio Teixeira de Matos, Liovando Marciano da Costa, Júlio Cesar Lima Neve, Competitive adsorption of zinc, cadmium, copper, and lead in three highly-weathered Brazilian soils (2000) (2939 – 2958).
- B.M.W.P.K. Amarasinghe, R.A. Williams Tea waste as a low cost adsorbent for the removal of Cu and Pb from wastewater Chemical Engineering Journal (2007) 132 299–309
- B.M.W.P.K. Amarasinghe and R.A. Williams Tea waste as a low cost adsorbent for the removal of Cu and Pb from wastewater Department of Chemical and Process Engineering, University of Moratuwa, Sri Lanka (2007).
- Baruth, E. E. Water Treatment Plant Desing, McGraw-Hill (2005).
- Basta, N. T. Tabata M. A. Effect of Cropping Systems on Adsorption of Metals By Soils: III. Competitive Adsorption1 Soil Science (1992).
- Bekman, A.R. Anorganik Kimya, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları (1946).
- Casas, S.C. and Sordo, J. *Lead Chemistry, Analytical Aspects, Environmental Impact and Health Effects*, Elsevier (2006).
- Chau, Y.K. ve Shiomi, M.T. Complexing Properties Of Nitritotriacetic Acid In The Lake Enviroment. Water, Air, And Soil Pollution, (1972) 1: 149-164.
- Çubukçu, H. E. Krom(VI), Bakır(II), Demir(II) iyonlarının tek ve çok bileşenli metal sistemlerinde *R. arrhizus*'la biyosorpsiyonunun sürekli karıştırmalı kaplarda incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 95 s (1998).
- Dean, J.G. Bosqui, F.L. ve Lanoeutte, K.H., , Removing Heavy Metals From Wastewater, Environmental Science And Techonology, (1972) 6 518-522.
- Dhananjay Kumar, Alpana Singh, J.P. Gaur, Mono-component versus binary isotherm models for Cu(II) and Pb(II) sorption from binary metal solution by the green alga *Pithophora oedogonia* Bioresource Technology 99 (2008) 8280–8287.
- Eroğlu, V., 2002. Atıksuların tasfiyesi, su vakfı yayınları, İstanbul.

- Fei Qin , Bei Wen , Xiao-Quan Shan , Ya-Ning Xie ^c, Tao Liu ^c, Shu-Zhen Zhang ^a, Shahamat U. Khan , Mechanisms of competitive adsorption of Pb, Cu, and Cd on peat *Environmental Pollution* 144 (2006) 669-680.
- Fei Qin vd. (2006), Mechanisms of competitive adsorption of Pb, Cu, and Cd on peat *Environmental Pollution* 144, 669-680.
- Fei Qin, Bei Wen, Xiao-Quan Shan, Ya-Ning Xie^c, Tao Liu^c, Shu-Zhen Zhang^a and Shahamat U. Khan Mechanisms of competitive adsorption of Pb, Cu, and Cd on peat Department of Biology, College of Art and Science, Beijing Union University, Beijing 100049, China (2006).
- Feng, D., Van Deventer, J. S. J., Aldrich C., 2004, Removal Of Pollutants From Acid Mine Wastewater Using Metallurgical By-Product Slags, *Separation And Purification Technology*.
- Forstner, U. ve Wittmann, G. T. W., 1983, *Metal Pollution in the Aquatic Environment*, 340- 343, Springer Verlag Corporation, Berlin.
- Francesca Beolchini, Francesca Pagnanelli, Luigi Toro and Francesco Vegliò Continuous biosorption of copper and lead in single and binary systems using *Sphaerotilus natans* cells confined by a membrane: experimental validation of dynamic models (2004).
- Freeman, H.M., 1998 *Standard Handbook of Hazardous Waste Treatment and Disposal*, McGraw-Hill.
- Gardiner, J., 1974, The Chemistry Of Cadmium In Natural Water. I. A Study Of Cadmium Complex Formation Using The Cadmium Specific Ion Electrode. *Water Research*, 8: 23-30.
- Gökçay, C.F., Sağ, Y., 1992. Endüstriyel Uygulamalar. Kimya Mühendisleri Odası Endüstriyel Atıksu Arıtımı Teknik Okulu, Ankara, 27 Nisan-1 Mayıs, 1992, Endüstriyel Atıksu Arıtımı, 271-327, Türkiye.
- Guerra, D.L., Lemos, V.P., Angelica, R.S. and Airoidi, C., 2008. The modified clay performance in adsorption process of Pb²⁺ ions from aqueous phase- Thermodynamic study, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 322, 79–86.
- Guo, W., Zhang and Shan, X., 2008. Adsorption of metal ions on lignin, *Journal of Hazardous Materials*, 151, 134–142.
- Gupta, V.K. and Rastogi, A., 2008. Biosorption of lead(II) from aqueous solutions by non-living algal biomass : *Oedogonium* sp. and *Nostoc* sp.—A comparative study, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 64, 170–178.
- Gürel, L., 2005. Akü sanayi atıksularından kurşunun emülsiyon sıvı membran tekniği kullanılarak giderilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, 144 s.
- Hammer, M.J., 1986, *Water And Wastewater Technology*, 2th Ed., John Wiley and Sons, newyork.
- Hart, B.T., ve Davies, S.H.R., 1981. Trace Metal Speciation In The Fresh Water And stuarine Regions Of Yarra River, Victoria. *Euarine, Coastal And Shelf Science*, 12: 353-374.
- Huang, Y.H., Hsueh, C.L., Huang, P.C., Su, L.C. and Chen, C.Y., 2007. Adsorption thermodynamic and kinetic studies of Pb(II) removal from water onto a versatile Al₂O₃-supported iron oxide, *Separation and Purification Technology*, 55,23–29.

- J. Paul Chen ;Lin Wang , Characterization of A Ca-Alginate Based Ion-Exchange Resin And Its Applications In Lead, Copper, And Zinc Removal (2001)(3617-3637).
- Jackson, E., 1986, Hydrometallurgical Extraction and Reclamation, John Wiley and Sons, NewYork.
- Julio C.P. Vagheti vd. (2009), Pecan nutshell as biosorbent to remove Cu(II), Mn(II) and Pb(II) from aqueous solutions, Journal of Hazardous Materials 162 270–280.
- Julio C.P. Vagheti, Eder C. Lima, Betina Royer, Bruna M. da Cunha, Natali F. Cardoso ,Jorge L. Brasil, Silvio L.P. Dias(2009); Pecan nutshell as biosorbent to remove Cu(II), Mn(II) and Pb(II) from aqueous solutions Journal of Hazardous Materials 162 270–280.
- Karine Flogeac, Emmanuel Guillon and Michel Aplincourt Competitive sorption of metal ions onto a north-eastern France soil. Isotherms and XAFS studies GRECI (Groupe de Recherche En Chimie Inorganique), France (2007).
- Keleş Eda (2008), Kimyasal Bileşimli Farklı Üç Fosfat Kayası İle Kurşun(II) İyonunun Adsorpsiyonu Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Kumbur, H., Özsoy, H. D., Özer, Z., Demiray, H. ve Misci, O., 2005. Pamuk Kozasının Adsorbent Olarak Kullanımı ile Sulu Çözeltilerden Cu(II) İyonlarının Gideriminin Araştırılması, 6. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi, İTÜ, İstanbul, 24-26 Kasım, S. 308-313.
- Küçükgül, E.Y. ve Kutlu, S., 2006. Single Adsorpsiyon of Cupper and Zinc From An Aqueous Solution Onto Activated Carbon, *DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, 8(2), 21-30.
- Li, W., Zhang, L., Peng, J., Li, N., Zhang, S. and Guo, S., 2008. Tobacco stems as a low cost adsorbent for the removal of Pb(II) from wastewater: Equilibrium and kinetic studies, *Industrial Crops and Products*, 28, 294–302.
- Lin, C-J., Chang, J-E., 2000, Effect of fly ash characteristics on the removal Cu(II) from aqueous solution, *Chemosphere* 44, 1185-1192.
- Lu Lv, Mei Peng Hor, Fabing Su and X.S. Zhao Competitive adsorption of Pb²⁺, Cu²⁺, and Cd²⁺ ions on microporous titanosilicate ETS-10 Department of Chemical and Biomolecular Engineering (2005).
- M. Taghi ganji, 1M. Khosravi and R. Rakhshae (2005), Biosorption of Pb, Cd, Cu and Zn from the wastewater by treated *Azolla filiculoides* with H₂O₂/MgCl₂ International Journal of Environmental Science & Technology Vol. 1, No. 4, pp. 265-271, Winter.
- Machida, M., Aikawa, M., Tatsumoto, H., 2005, Prediction of simultaneous adsorption of Cu(II) and Pb(II) onto activated carbon by conventional Langmuir type equations, Journal of Hazardous Materials B120, 271–275.
- Mantoura, R.F.C., A. Dickson, ve J.P. Riley, 1978, The Complexation Of Metals With Humic Materials İn Natural Waters. Estuarine And Coastal Marina Science, 6: 387-408.
- Marinela Panayotova, Borislav Velikov Kinetics of Heavy Metal ions Removal by use of Natural Zeolite. Journal of Environmental Science and Health. Part A: Environmental Science and Engineering (2002)(139-147).
- McKay, G. 1996. Use of Asorbents for the Removal of Pollutants from Wastewaters, CRC Press, USA.

- Mehrorang Ghaedi, Farshid Ahmadi and Ardeshir Shokrollahi Simultaneous preconcentration and determination of copper, nickel, cobalt and lead ions content by flame atomic absorption spectrometry , (2006).
- Motoi Machida, Masami Aikawa, Hideki Tatsumoto Prediction of simultaneous adsorption of Cu(II) and Pb(II) onto activated carbon by conventional Langmuir type equations Journal of Hazardous Materials B120 (2005) 271–275.
- Motoi Machida, Masami Aikawa, Hideki Tatsumoto Prediction of simultaneous adsorption of Cu(II) and Pb(II) onto activated carbon by conventional Langmuir type equations Journal of Hazardous Materials B120 (2005) 271–275.
- Motoi Machida (2005), Prediction of simultaneous adsorption of Cu(II) and Pb(II) onto activated carbon by conventional Langmuir type equations Journal of Hazardous Materials B120 271–275.
- Mozhgan Alimohamadi, Giti Abolhamd, Alireza Keshtkar, Pb(II) and Cu(II) biosorption on *Rhizopus arrhizus* modeling mono- and multi-component systems Minerals Engineering 18 (2005) 1325–1330.
- Mozhgan Alimohamadi vd. (2005), Pb(II) and Cu(II) biosorption on *Rhizopus arrhizus* modeling mono- and multi-component systems, Minerals Engineering 18 1325–1330.
- Mustafa Soylak and Mustafa Tuzen Coprecipitation of gold(III), palladium(II) and lead(II) for their flame atomic absorption spectrometric determinations Erciyes University, Faculty of Art and Science Kayseri, Turkey (2007).
- Nathalie Chiron, Richard Guilet, Eric Deydier (2003), Adsorption of Cu(II) and Pb(II) onto a grafted silica: isotherms and kinetic models Water Research 37 3079–3086.
- Nosier S.A. ve Salam S.A. 2000, Removal of lead ions from wastewater by cementation on a gas-sparged zinc cylinder, Separation and Purification Technology, 18 93–101.
- Özacar, M. Şengil, İ.A. and Türkmenler, H. 2008. Equilibrium and kinetic data and adsorption mechanism for adsorption of lead onto valonia tannin resin, *Chemical Engineering Journal*, 143, 32–42.
- Özer, A. Ekiz, H.İ. Özer, D. Kutsal, T. ve Çağlar, A. 1996. Kurşun (II) iyonlarının kesikli reaktörde *Rhizopus arrhizus*'a adsorpsiyonu, *Ekoloji ve Çevre Dergisi*, 21, 27- 31.
- Özer, Derya (2000), “Sulardaki Krom Kirliliğinin Dolgulu Kolonlarda Giderilmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Pankaj Pandey, S S Sambhi, S K Sharma, Surinder Singh(2009), Batch Adsorption Studies for the Removal of Cu(II) Ions by ZeoliteNaX from Aqueous Stream Proceedings of the World Congress on Engineering and Computer Science 2009 Vol IWCECS 2009, October 20-22, 2009, San Francisco, USA.
- Rafeah Wahi vd. (2009), Removal of Mercury, Lead and Copper from Aqueous Solution by Activated Carbon of Palm Oil Empty Fruit Bunch World Applied Sciences Journal 5 (Special Issue for Environment): 84-91.
- Rafeah Wahi, Zainab Ngaini and Veronica Usun Jok, Removal of Mercury, Lead and Copper from Aqueous Solution by Activated Carbon of Palm Oil Empty Fruit Bunch World Applied Sciences Journal 5 (Special Issue for Environment): 84-91, 2009.

- Ruthven, D.M., 1984, Principles of Adsorption and Adsorption Processes, Jhon Wiley and Sons, New York.
- S.K. Papageorgiou, E.P. Kouvelos+++ and F.K. Katsaros Calcium alginate beads from *Laminaria digitata* for the removal of Cu^{+2} and Cd^{+2} from dilute aqueous metal solutions ^aInstitute of Physical ChemistryGreece (2008).
- Sağ, Y., Özer, D. ve Kutsal T., 1995. A comparative study of the biosorption of lead(II) ions to *Z. ramigera* and *R. arrhizus*. Process Biochemistry, 30/2, 169-174.
- Saltabaş, Ö., 1998. Ağır metallerin cansız biyokütle ile uzaklaştırılmasına etki eden faktörler. Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 137 s.
- Sarıkaya, Y., 1993, Fizikokimya, 633-653, Gazi Büro Kitapevi, Ankara.
- Sarıkaya, Y., 2000. Fizikokimya, Gazi Kitapevi, Ankara.
- Sarkar, B., 2002. *Heavy Metals in the Environment*, Marcel Dekker Inc., New York.
- Sekar, M., Sakthi, V., Rengaraj S., 2004, Kinetics and equilibrium adsorption study of lead(II) onto activated carbon prepared from coconut shell, Journal of Colloid and Interface Science 279, 307–313.
- Shaobin Wang , T. Terdkiatburana, M.O. Tad'e (2008), Adsorption of Cu(II), Pb(II) and humic acid on natural zeolite tuff in single and binary systems Separation and Purification Technology 62 (2008) 64–70.
- Shiyan Chen vd. (2009), Kinetic and thermodynamic studies of adsorption of Cu^{2+} and Pb^{2+} onto amidoximated bacterial cellulose, Polym. Bull. 63:283–297 DOI 10.1007/s00289-009-0088-1.
- Shiyan Chen Æ Wei Shen Æ Feng Yu Æ Huaping Wang, Kinetic and thermodynamic studies of adsorption of Cu^{2+} and Pb^{2+} onto amidoximated bacterial cellulose Polym. Bull. (2009) 63:283–297.
- Siegel, F. R., 2002. Environmental Geochemistry of Potential Toxic Metals, Verlag Berlin Heidelberg, New York.
- Sittig, M., 1973, Pollutant Removal Handbook, Noyes Data Corporation, London, England.
- Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, 2004. Yayımlandığı Resmi Gazete Tarihi: 31 Aralık Cuma 2004, Sayı: 25687.
- Süner Ümmühan, A. Yüksel, Y. Mesut, K. Kursun, Termik Santral Uçucu Küllerinin Cr (VI) İyonlarının Adsorbsiyonunda Kullanılabilirliğinin Araştırılması.
- Şengül, F., 1989. Endüstriyel Atıksuların Özellikleri ve Arıtılması. İzmir, 476.
- Şengül, F., 1989. Endüstriyel Atıksuların Özellikleri ve Arıtılması. İzmir, 476.
- Şengül, F., Türkman, A., ve Filibeli, A., 1986, A Case study on chromium wastes treatment, environmental management for developing countries, preprints of third symp., Envitek, İstanbul.
- Tunalı, N.K., Özkar, S., 1999, Anorganik Kimya, Gazi Kitabevi Tic. Ltd. Şti.
- U.S. Department of Health and Human Services, 2007. *Toxicological Profile for Lead*, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry.
- U.S. Department of Health and Human Services, 2007. *Toxicological Profile for Lead*, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry.
- Ucun, H., 2001. Sarı Çam (*Pinus sylvestris*) kozalağı biyoması kullanılarak atıksulardaki ağır metallerin biyosorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.

- Ülküseven, Nurten, (1993), “Kirlenmiş Sulardan Killerle Ağır Metal İyonlarının Giderilmesi”, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Ülküseven, Nurten, (1993), “Kirlenmiş Sulardan Killerle Ağır Metal İyonlarının Giderilmesi”, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- W.S. Wan Ngah, S. Fatinathan (2009), Adsorption characterization of Pb(II) and Cu(II) ions onto chitosan-tripolyphosphate beads: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies *Journal of Environmental Management* 91, 958–969.
- Wankası, D ve Tarwou, T (2008), Studies on the Effect pH on the Sorption of Pb(II) and Cu(II) ions from Aqueous Media by Nipa Palm (*Nypa fruticans Wurmb*) *J. Appl. Sci. Environ. Manage.* vol. 12(4) 87 – 94
- Weber, W.J., 1972. *Physicochemical Processes: For Water Quality Control*, Wiley Interscience, NY. pp.199-255.
- Wentz, C.A., 1989. *Hazardous Waste Management*, 152-153, McGraw-Hill Co., New York.
- Wilson, A.L., 1976. Concentrations Of Trace Metals In River Waters, A review. Technical Report No: 16, Water Research Centre, Medmenhan Laboratory And Stevenage Laboratory, U.K.
- Xue Song Wang, Lei He, Hai Qiong Hu, and Jin Wang, Effect of Temperature on the Pb (II) Removal from Single Aqueous Solutions by a Locally Natural Mordenite: Equilibrium and Kinetic Modeling *Separation Science and Technology*, 43: 908–922.
- Y.Sağ, A. Kaya and T. Kutsal, Lead copper and zinc bisorption from Monday, biocomponent systems modelled by emrical Freundlich isotjerm *March* 13, Springer Link Date 2000, 338-341.
- Yalçın, Hayri, (1995), “Su Teknolojileri”, Gazi Üniversitesi Mühendislik- Mimarlık Yayınları, Ankara.
- Yalçın, Hayri, (1995), “Su Teknolojileri”, Gazi Üniversitesi Mühendislik- Mimarlık Yayınları, Ankara.
- Yalçuk, A., 1999. Sürekli karıştırmalı reaktörlerde *Rhizopus arrhizus* ile çoklu metal karışımlarında yarışmalı biyosorpsiyonun incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 167 s.
- Yurtsever, M. and Şengil, I.A., 2009. Biosorption of Pb(II) ions by modified quebracho tannin resin, *Journal of Hazardous Materials*, 163, 58–64

ÖZGEÇMİŞ

Hatice ŞAHİN ÖZLİ, 28.06.1968'de Şanlıurfa'da doğdu. Lise öğrenimine kadar olan kısmı Şanlıurfa'da tamamladıktan sonra, Fırat Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği bölümünü 1991-1995 yılları arasında tamamladı. Uzun süre emniyet kemerleri üreten firmada şeflik yaptı. Evli ve iki kız çocuk annesidir. 2008 yılında başladığı Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Temel İşlemler ve Termodinamik Ana Bilim Dalındaki yüksek lisansını tamamladı. Adana Hıfzısıhha Enstitüsü Müdürlüğünde görev yapmaktadır.