

T.C.
ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
DOKTORA TEZİ

BALIK KEMİKLERİ KULLANILARAK
SULU ORTAMDAN
AĞIR METALLERİN GİDERİMİ
Bayram KIZILKAYA
Su Ürünleri Anabilim Dalı
Tezin Sunulduğu Tarih: 03/02/2011

Tez Danışmanı
Prof. Dr. A. Adem TEKİNAY

ÇANAKKALE

DOKTORA TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

Bayram KIZILKAYA tarafından **Prof. Dr. A. Adem TEKİNAY** yönetiminde hazırlanan “**Balık Kemikleri Kullanılarak Sulu Ortamdan Ağır Metallerin Giderimi**” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. A. Adem TEKİNAY

Danışman

Prof. Dr. İsmet KAYA

Doç.Dr. Murat YİĞİT

Jüri Üyesi

Jüri Üyesi

Yrd. Doç. Dr. Musa BULUT

Yrd. Doç. Dr. Derya GÜROY

Jüri Üyesi

Jüri Üyesi

Sıra No:.....

Tez Savunma Tarihi: 03/02/2011

Prof. Dr. İsmail TARHAN

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

Hazırlanan bu Doktora tezi ÇOMÜ-BAP tarafından 2010-16 no’lu projeden desteklenmiştir.

İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI

Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belirttiğimi beyan ederim.

Bayram KIZILKAYA

TEŞEKKÜR

Öğrencilik hayatım boyunca benden destek, ilgi ve hoşgörüsünü esirgemeyen, bu çalışmanın her safhasında bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım Sayın Hocam Prof. Dr. A. Adem TEKİNAY'a hayat boyu saygı ve şükranlarımı sunarım.

Benim bu durumlara gelmemde büyük emeği olan Aileme ve özellikle ağabeyime çok teşekkür ederim.

Çalışmalarım süresince bana yardımcı olan ikinci danışman hocam Doç.Dr. Yusuf DİLGİN, arkadaşım Hasan Basri ORMANCI ve maddelerimin FT-IR ölçümlerini polimer analiz laboratuvarında yapılmasına sağlayan Prof.Dr. İsmet KAYA'ya teşekkür ederim.

Okul hayatım boyunca benden manevi desteğini eksik etmeyen biricik eşim Aslı KIZILKAYA'ya en içten duygularıyla teşekkür ederim.

Bayram KIZILKAYA

SİMGELER VE KISALTMALAR

HAP	Hidroksiapatit
q_e	adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı
C₀	Çözeltinin başlangıç madde konsantrasyonu
C_e	Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan madde konsantrasyonu
V	Çözeltinin hacmi
B.E.T	Brunaver, Emmett, Teller izotermi
Q_{max}	Adsorbanın maksimum adsorplama kapasitesi
b	Langmuir denge sabiti bağlı
R_L	Langmuir adsorpsiyon izoterminin elverişlilik faktörü
n	Freundlich adsorpsiyon şiddeti
K_F	Freundlich adsorban kapasitesi
C_s	Çözeltideki adsorbatın doyumluk konsantrasyonu
q_e	Birim adsorbent üzerine adsorplanan madde miktarı
q_t	Birim zaman üzerine adsorplanan madde miktarı
q_{e,cal}	Teorik birim adsorbent üzerine adsorplanan madde miktarı
k₁	Lagergen yalancı birinci dereceden hız sabiti
k₂	Yalancı ikinci dereceden hız sabiti
h_i	Başlanıç metal adsorpsiyon hızı
K_w	Weber-Morris partikül için difüzyon sabiti
D_w	Difüzyon katsayısı
π	Pi sayısı
d	Ortalama partikül çapı
D_i	Difüzyon katsayısı
ΔG⁰	Standart Gibbs serbest enerji değişimi
ΔH⁰	Standart Entalpi değişimi
ΔS⁰	Standart Entropi değişimi
T	Sıcaklık
R	İdeal gaz sabiti
E_a	Arrhenius aktivasyon enerjisi
A	Arrhenius faktörü
K_{HB}	Baz temizlenmiş Hamsi kemiği
K_{SB}	Baz ile temizlenmiş Sardalya kemiği

K_{KB}	Baz ile temizlenmiş Kupez kemiği
K_{LB}	Baz ile temizlenmiş Lüfer kemiği
K_{ÇB}	Baz ile temizlenmiş Çipura kemiği
K_{KS}	Su ile temizlenmiş Kupez kemiği
K_{KA}	Asit ile temizlenmiş Kupez kemiği
K_{KP}	Peroksit ile temizlenmiş Kupez kemiği
K_{KE}	Etil Alkol ile temizlenmiş Kupez kemiği
K_{KH}	Hekzan ile temizlenmiş Kupez kemiği
K_{KB-Cu}	Bakır adsorplamış K _{HB} kemiği
K_{KB-Cr}	Krom adsorplamış K _{HB} kemiği
K_{KB-Co}	Kobalt adsorplamış K _{HB} kemiği
K_{KB-Ni}	Nikel adsorplamış K _{HB} kemiği
K_{KB-Cd}	Kadmiyum adsorplamış K _{HB} kemiği
K_{KB-Pb}	Kurşun adsorplamış K _{HB} kemiği
ICP-AES	İndiktüflenerek Eşleşmiş Plazma-Atomik Emisyon Spektroskopisi
FT-IR	Fourier transform infrared spektroskopisi
ATR	Attenuated Total Reflectance
IC	İyon Kromotografisi
TGA	Termal Gravimetrik Analiz
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
EDX	Enerji Dağıtıcılı X-ray Spektroskopisi
XRD	X-Işınları Kırınım Cihazı
d	Dakika
s	Saat
NaOH	Sodyum hidroksit

ÖZET

BALIK KEMİKLERİ KULLANILARAK SULU ORTAMDAN AĞIR METALLERİN GİDERİMİ

Bayram KIZILKAYA

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Su Ürünleri Anabilim Dalı Doktora Tezi

Danışman: Prof. Dr. A. Adem TEKİNAY

03/02/2011, 96

Bu çalışmada, doğal nitelikli, ucuz, etkili ve sanayi atığı olarak ortaya çıkan balık kemiklerini kullanarak sulu çözeltilerden bakır, krom, kobalt, nikel, kadmiyum ve kurşun iyonlarının giderimi ve adsorpsiyonu araştırıldı. Metal iyonlarının adsorpsiyon ve giderimi için hamsi (*Engraulis encrasicolus*, L., 1758), sardalya (*Sardine pilchardus*, W., 1792), kupez (*Boops boops*, L., 1758), lüfer (*Pomatomus saltatrix*, L., 1766) ve çipura (*Sparus aurata*, L., 1758) balıkları kullanıldı. Yağ asitleri ve diğer safsızlıkları gidermek için balık kemikleri nitrik asit, sodyum hidroksit, hekzan, alkol, hidrojen peroksit ve su ile muamele edildi. pH, etkileşim zamanı, metal konsantrasyonu, sıcaklık, temizleme yöntemi, balık türleri, karıştırma hızı ve adsorban miktarına bağlı olarak balık kemiğinin giderim etkinliği araştırıldı. Cu^{+2} , Cr^{+3} , Co^{+2} , Ni^{+2} , Cd^{+2} ve Pb^{+2} iyonlarının optimum şartlarda adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 150,7, 114,6, 83,7, 58,8, 131,6 ve 323,6 mg/gr olarak bulundu ($P < 0,05$). Adsorpsiyon kinetiğinin ikinci dereceden olduğu belirlendi. Bakır, kobalt, nikel, kadmiyum ve kurşun katyonlarının derişimi Langmuir, kromun ise Freundlich izotermine uygun olduğu belirlendi. Adsorpsiyon mekanizmasının uygulanabilirliği için E_a , ΔG , ΔH ve ΔS gibi termodinamik parametreleri hesaplandı. ΔH pozitif bulunarak adsorpsiyonların endotermik olduğu belirlendi. Weber-Morris ve Urano-Tachikawa difüzyon modelleri deneysel verilere uygulandı. Çalışma sonunda elde edilen verilere göre balık kemiklerinin sulu çözeltilerden ağır metalleri gidermek için etkili bir sorbent olarak kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

Anahtar sözcükler: Ağır Metal, Hidroksiapatit, Balık Kemiği, Adsorpsiyon

ABSTRACT

THE REMOVAL OF HEAVY METALS FROM AQUEOUS SOLUTION USING FISH BONES

Bayram KIZILKAYA

Çanakkale Onsekiz Mart University

Graduate School

Fisheries Science Thesis, Ph. D.

Advisor: Prof. Dr. A. Adem TEKİNAY

03/02/2011, 96

In this study, the adsorption and removal of copper, chromium, cobalt, nickel, cadmium and lead ions from aqueous solutions were investigated using fish bones which are of natural origin, cost-effective and industrial by-product waste. Pretreated fish bones obtained from engraulis European anchovy (*Engraulis encrasicolus*, L., 1758), European pilchard (*Sardine pilchardus*, W., 1792), bogue (*Boops boops*, L., 1758), bluefish (*Pomatomus saltatrix*, L., 1766) and gilthead seabream (*Sparus aurata*, L., 1758) were used for the adsorption and removal of metal ions. In order to remove fatty acids and other contaminants, the fish bones were pretreated with nitric acid, sodium hydroxide, hexane, alcohol, hydrogen peroxide and water. The removal efficiency of fish bones were investigated as a function of pH, contact time, initial metal concentration, temperature, cleaning process, fish species, mixing rate and adsorbent dose. The maximum adsorption capacity of Cu^{+2} , Cr^{+3} , Co^{+2} , Ni^{+2} , Cd^{+2} and Pb^{+2} was 150.7, 114.6, 83.7, 58.8, 131.6 and 323.6 mg/g, respectively at optimum conditions ($P < 0.05$). The kinetic results of adsorption obeyed a pseudo second-order model. Copper, cobalt, nickel, cadmium and lead adsorption fitted the Langmuir isotherm, while chromium adsorption fitted the Freundlich adsorption isotherms. Thermodynamic parameters such as E_a , ΔG , ΔH and ΔS were calculated to determine the feasibility of the adsorption mechanism. ΔH value was found to be positive indicating that the adsorption mechanism of all metals was endothermic. Weber-Morris and Urano-Tachikawa diffusion models were also applied to the experimental equilibrium data. It was concluded that fish bones can be effectively used as a sorbent for the removal of heavy metals from aqueous solutions.

Keywords: Heavy Metal, Hydroxyapatite, Fish Bone, Adsorption

İÇERİK

	Sayfa
TEZ SINAV SONUÇ BELGESİ.....	ii
İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI.....	iii
TEŞEKKÜR.....	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	v
ÖZET.....	vii
ABSTRACT.....	viii
BÖLÜM 1 –GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2 -ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	3
2.1. Hidroksi Apatit Hakkında Genel Bilgiler.....	3
2.2. Adsorpsiyon.....	7
2.2.1. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler.....	7
2.2.1.1. Yüzey Alanının Etkisi.....	7
2.2.1.2. Gözenek Büyüklüğü.....	7
2.2.1.3. Safsızlıkların Etkisi.....	8
2.2.1.4. pH'nın Etkisi.....	8
2.2.1.5. Sıcaklığın Etkisi	8
2.2.1.6. İyon Yükü.....	8
2.2.1.7. Adsorbatın Çözünürlüğü.....	8
2.2.1.8. Adsorbatın Molekül Büyüklüğü.....	9
2.2.1.9. Partikül Boyutu.....	9
2.2.2. Adsorpsiyon Çeşitleri.....	10
2.2.2.1. Fiziksel Adsorpsiyon.....	10
2.2.2.2. Kimyasal Adsorpsiyon.....	10
2.2.2.3. Değişim (Exchange) Adsorpsiyonu.....	11
2.2.3. Adsorpsiyon Dengesi ve Adsorpsiyon İzotermi.....	12
2.2.3.1. Adsorpsiyon İzotermi.....	13
2.2.3.1.1. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi.....	13
2.2.3.1.2. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi.....	15
2.2.3.1.3. BET (Brunaur-Emmet-Teller) Adsorpsiyon İzotermi..	16
2.2.3.2. Adsorpsiyon Kinetiği.....	17
2.2.3.3. Adsorpsiyon Termodinamiği.....	20

BÖLÜM 3- MATERYAL VE YÖNTEM.....	24
3.1. Materyal.....	24
3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	24
3.1.2. Kullanılan Aletler.....	24
3.1.3. Balık Kemiklerinin Temini.....	25
3.2. Yöntem.....	25
3.2.1. Balık Kemiklerinin Hazırlanması.....	25
3.2.2. Adsorpsiyon Deneyleri.....	26
3.2.2.1. Temizleme Yöntemi Etkisi.....	27
3.2.2.2. Balık Türü Etkisi.....	27
3.2.2.3. Zaman Etkisi.....	27
3.2.2.4. Sıcaklığın Etkisi.....	27
3.2.2.5. Adsorban Miktarının Etkisi.....	28
3.2.2.6. Karıştırma Hızının Etkisi.....	28
3.2.2.7. pH'ın Etkisi.....	28
3.2.2.8. Çözelti Konsantrasyonunun Etkisi.....	29
3.2.3. Desorpsiyon.....	29
3.2.4. Çoklu Metal İyon Karışımlarının Adsorpsiyonu.....	30
3.2.5. İstatistik Analiz.....	30
BÖLÜM 4- ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	31
4.1. Balık Kemiklerinin Yapı Analizleri ve Karakterizasyonu.....	31
4.1.1. Balık Kemiklerinin Mineral ve Element Bileşimleri.....	31
4.1.2. Balık Kemiklerinin EDX Analizleri ve SEM Görüntüleri.....	32
4.1.3. Kemiklerin FT-IR Spektrumları.....	38
4.1.4. Balık Kemiklerinin TG, DTG ve DTA Analizleri.....	40
4.1.5. Balık Kemiklerinin XRD Analizleri.....	44
4.1.6. Balık Kemiklerinin Yüzey Alanı ve Gözenek Boyutu Analizleri...	45
4.1.7. Adsorpsiyon Mekanizması.....	47
4.2. Temizleme Yönteminin Adsopsiyona Etkisi.....	51
4.3. Balık Türlerinin Adsopsiyona Etkisi.....	52
4.4. Karıştırma Hızının Adsopsiyona Etkisi.....	53
4.5. Adsorban Miktarının Adsopsiyona Etkisi.....	53
4.6. Cu⁺² iyonlarının Adsorpsiyonu.....	54

4.6.1. Konsantrasyonun Etkisi.....	54
4.6.2. Sıcaklığın Etkisi.....	55
4.6.3. pH'ın Etkisi.....	56
4.6.4. Denge Zamanı.....	57
4.7. Cr ⁺³ iyonlarının Adsorpsiyonu.....	59
4.7.1. Konsantrasyonun Etkisi.....	59
4.7.2. Sıcaklığın Etkisi.....	60
4.7.3. pH'ın Etkisi.....	61
4.7.4. Denge Zamanı.....	62
4.8. Co ⁺² iyonlarının Adsorpsiyonu.....	64
4.8.1. Konsantrasyonun Etkisi.....	64
4.8.2. Sıcaklığın Etkisi.....	65
4.8.3. pH'ın Etkisi.....	66
4.8.4. Denge Zamanı.....	67
4.9. Ni ⁺² iyonlarının Adsorpsiyonu.....	69
4.9.1. Konsantrasyonun Etkisi.....	69
4.9.2. Sıcaklığın Etkisi.....	70
4.9.3. pH'ın Etkisi.....	71
4.9.4. Denge Zamanı.....	72
4.10. Cd ⁺² iyonlarının Adsorpsiyonu.....	74
4.10.1. Konsantrasyonun Etkisi.....	74
4.10.2. Sıcaklığın Etkisi.....	75
4.10.3. pH'ın Etkisi.....	76
4.10.4. Denge Zamanı.....	77
4.11. Pb ⁺² iyonlarının Adsorpsiyonu.....	79
4.11.1. Konsantrasyonun Etkisi.....	79
4.11.2. Sıcaklığın Etkisi.....	80
4.11.3. pH'ın Etkisi.....	81
4.11.4. Denge Zamanı.....	82
4.12. Metallerin Desorpsiyonu.....	84
4.13. Çoklu Metal İyon Karışımlarının Adsorpsiyonu.....	84
BÖLÜM 5 - SONUÇ VE ÖNERİLER.....	86
KAYNAKLAR.....	90

Ekler.....	I
Çizelgeler.....	XIII
Şekiller.....	XVI
Özgeçmiş.....	XIX

BÖLÜM 1**GİRİŞ**

Endüstriyel işlem ve ürünlerde metal kullanımına paralel olarak artan ağır metal kirliliği, her geçen gün insan sağlığını daha çok tehdit etmektedir. Endüstriyel atıklar arasında özel bir yeri olan ağır metal iyonlarının (nikel, demir, bakır, çinko, kobalt, mangan, uranyum, kadmiyum, civa, kurşun, arsenik, vb) biyolojik bozunma ile zararsız ürünlere dönüşmesi söz konusu değildir. Ekolojik çevrim ile toprak ve sudan canlı organizmalara geçen ağır metaller deri hastalıklarından sinir sistemi ve boşaltım sistemi hastalıklarına, kan hastalıklarından kansere (akciğer, karaciğer, böbrek vb.) kadar çok ciddi sağlık problemlerine yol açmaktadır. Bu nedenle ağır metallerin çevre sularından ve endüstriyel atık sulardan uzaklaştırılması ve geri kazanımı zorunlu hale gelmiştir (Atalay, 2007). Sulardaki en önemli kirleticilerden biri olan ağır metaller bitkilere ve hayvanlara geçmektedir. İnsanların besin olarak hem bitkisel hem de hayvansal ürünleri kullanması sonucu çevreye atılan ağır metallerin insan vücudunda birikmesine neden olmaktadır. Günümüzde içilebilir su kaynaklarının azalması, kirlenmenin canlılık için önemli bir tehlike haline gelmesine neden olmaktadır (Tekir, 2006).

Ağır metal, fiziksel özellik açısından yoğunluğu 5 g/cm^3 'den daha yüksek olan metalik özellik gösteren elementlerden oluşan, açık ve tam bir tanımlaması yapılmamış olan grupta bulunan elementlere verilen isimdir. Bu grubun içinde geçiş metalleri, bazı yarı metaller, lantanitler ve aktinitler bulunmakta ve kurşun, kadmiyum, krom, demir, kobalt, bakır, nikel, civa ve çinko olmak üzere 60'tan fazla metal bulunmaktadır. Bu elementler yerkürede genellikle karbonat, oksit, silikat ve sülfür olarak bulunmaktadır (Kahvecioğlu, 2004; Atalay, 2007).

Son yıllarda kontrolsüz sanayileşmeden dolayı ağır metal konsantrasyonu sürekli olarak yükselmektedir. Organik atıkların aksine ağır metaller bozunmadıkları için tehlikelidirler. Ağır metaller su kaynaklarına, çeşitli endüstriyel atıklar veya asit yağmurlarının toprak bileşiminde bulunan ağır metalleri çözmesi ile ırmak, göl ve yeraltı sularına ulaşmasıyla geçmektedir. Su kaynaklarına karışan ağır metaller seyrelerek kısmen karbonat, sülfat, sülfür olarak katı bileşik oluşturarak su tabanına çökmekte ve bölgede zenginleşmektedir. Sediment tabakasının adsorpsiyon kapasitesi sınırlı olduğundan dolayı suların ağır metal konsantrasyonu sürekli olarak yükselmektedir (Kahvecioğlu, 2004).

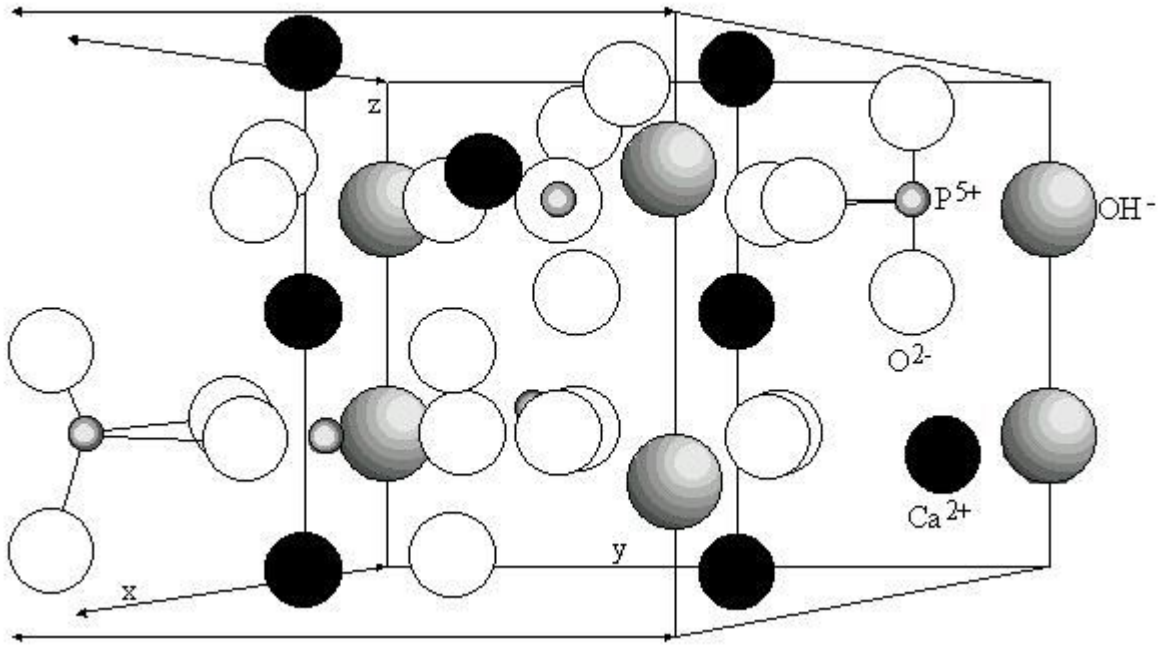
Ağır metal kirliliğini gidermek için kimyasal çöktürme, elektrokimyasal, membran filtrasyonu, iyon değişimi, çözücü ekstraksiyonu ve adsorpsiyon gibi yöntemler kullanılmaktadır (Bailey ve ark., 1999; Cheung ve ark., 2001). Bu yöntemler içerisinde iyon değişimi, elektrokimyasal, kimyasal çöktürme, membran prosesleri ve çözücü ekstraksiyonu düşük metal içeriğine sahip su ve atık su kaynakları için pahalı ve yetersiz kalmaktadır. Su ve atık su kaynaklarından ağır metal iyonlarının giderilmesinde düşük maliyet ve etkili yöntem olarak adsorpsiyon prosesi gösterilebilir (Cheung ve ark., 2001; Sabah ve Çelik, 2006). Son yıllarda ağır metal giderimi için aktif karbon yerine ucuz, etkin, kolay bulunabilen, doğal nitelikli kaynaklar ve çeşitli endüstriyel yan ürünler kullanılmakta ve araştırılmaktadır. Ağır metal giderimi için kullanılacak düşük maliyetli ve doğal adsorbanlara örnek olarak (Bailey ve ark., 1999; Tekir, 2006; Bilgin ve Balkaya, 2003);

- Lignin
- Kitin-Kitosan
- Ölü Biyolojik kütleler
- Deniz yosunları-Algler-Alginatlar
- Zeolit
- Aliminyum oksit
- Çamur
- Uçucu Küller
- Fındık Zürüfu
- Modifiye yün ve benzeri doğal materyaller verilebilir.

BÖLÜM 2 ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. Hidroksi Apatit Hakkında Genel Bilgiler

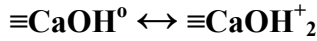
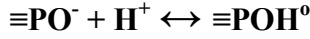
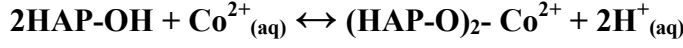
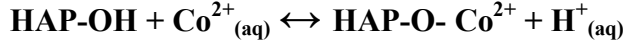
Kemiklerin % 30'u organik bileşim olan lifli protein ve kollojenden, geri kalan % 70'lik kısmı ise inorganik hidroksiapatit $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (HAP)'tan oluşmaktadır (Şekil 1) (Narasaraju ve Phebe, 1996; Dimovic ve ark., 2009). Genellikle HAP, su içerisinde düşük çözünürlüğü, indirgeme ve yükseltgemedede yüksek kararlılığı, yüksek yüzey alanı ve iyi tamponlama kapasitesinden dolayı ağır metaller için sorbent olarak uygulanabilir olduğu bulunmuştur. HAP yoluyla temel katyonların giderim mekanizması HAP'ın yüzeyinde apatitin kalsiyum iyonlarının iyon değişimi ile olmaktadır (Banat ve ark., 2000; Ozawa ve ark., 2003; Smiciklas ve ark., 2006; Dimovic ve ark., 2009). Kemikler biyojenik apatit kaynağı olması nedeniyle sentetik HAP'lara göre daha düşük maliyetli alternatif adsorban kaynaklardır.



Şekil 1. Kalsiyum Hidroksi Apatitin(HAP) kristal yapısı (Taş, 1997)

Smiciklas ve ark. (2006), hidroksiapatit kullanarak su ortamında Co^{2+} (Kobalt) iyon giderimini çalışmışlardır. Adsorpsiyonun pH, sıcaklık, konsantrasyon ve zamana bağlı değişimlerini incelemişlerdir. Adsorpsiyon mekanizmasını HAP'ın yüzeyinde mevcut olan $-\text{OH}$ grubunun H^+ ile Co^{2+} iyonunun değişimi ile olduğunu açıklamışlardır ve Şekil 2.1.2.'de mekanizma gösterilmiştir. Çözelti pH'ının artması ile yüzeyde bulunan $\equiv\text{PO}^-$ ve

$\equiv\text{CaOH}^0$ gruplarının protonlanması ile çözeltinin son pH'nın artmasına sebep olduğunu açıklamışlardır (Şekil 2). Yaptıkları çalışmada sentetik HAP'ın 20.19 mg/gr Co^{+2} adsorpsiyon yaptığını bulmuşlardır ve diğer adsorbanlar ile karşılaştırmışlardır (Çizelge 1).



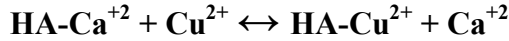
Şekil 2. HAP yüzeyinde Co^{+2} iyonunun iyon değişim ve pH'nın etki mekanizması

Çizelge 1. Farklı sorbentlerin Co^{+2} sorpsiyon kapasitesinin karşılaştırılması

Sorbent	Sorpsiyon Kapasitesi (mg/gr)	Referans
Yeşil deniz algleri	46,1	Vijayaraghavan ve ark. (2005)
Anerobik granül çamurlar	12,34	Hullebusch ve ark. (2005)
IRN77	86,17	Rengaraj ve Moon (2002)
SKN1	69,44	Rengaraj ve Moon (2002)
Aktif karbon	13,88	Demirbaş (2003)
Doğal vermikülit	49,49	Fonseca ve ark. (2005)
Doğal zeolitler	14,38	Erdem ve ark. (2004)
Kaolonitler	0,919	Yavuz ve ark. (2003)
Yengeç Kabukları	20,47	Vijayaraghavan ve ark. (2005b)
Sentetik HAP	17,67	Suzuki ve ark. (1982)
Sentetik HAP	20,19	Smiciklas ve ark. (2006)

Janga ve ark. (2008), poliakrilamit/Hidroksiapatit (PAA/HAP) kompozit hidrojelini kullanarak Pb (Kurşun) iyonlarını iyon değişimi ile giderimini çalışmışlardır. % 30, 50 ve 70 HAP kullanmışlar ve hidrojellerin şişme kapasitelerini % 1147, 501 ve 222 olarak bulmuşlardır. Bu oranlardaki PAA/HAP kompozit hidrojelleri Pb gideriminin Langmiur modeline göre hesaplanan q_{max} değerleri 123, 178 ve 209 (mg/gr) olarak bulunmuştur.

Corami ve ark. (2008), sentetik hidroksiapatit kullanarak su ortamında Cu^{+2} (Bakır) giderimini genişletilmiş X-ray adsorpsiyon ince yapı spektroskopisi (EXAFS) analizi yapılmıştır. Adsorpsiyon mekanizması, HAP'ın yüzeyinde mevcut olan $-\text{OH}$ grubunun H^+ ile Cu^{+2} iyonunun değişimi ve HAP'ın mevcut yapısında bulunan Ca^{+2} (Kalsiyum) ile Cu^{+2} iyonunun değişimi ile olduğunu açıklamışlardır (Şekil 3).



Şekil 3. Sentetik HAP'ın Cu^{+2} iyonu ile iyon değişimi

Dimovic ve ark. (2009), Co^{+2} giderimi için farklı sıcaklıklarda işlem uygulanmış hayvan kemiklerini karşılaştırmışlardır. Kemikler, H_2O_2 ve $400-1000^\circ\text{C}$ kimyasal ve ısısal işleme tabi tutulmuştur. Elde edilen örnekler Co^{+2} çözeltisi ile etkileştirilmiş ve adsorpsiyon kapasiteleri karşılaştırılmıştır. Adsorpsiyon 24 saat içerisinde dengeye ulaşmıştır. Sorpsiyon kapasiteleri 0,078 ile 0,495 mmol/g arasında değişmiştir. Adsorpsiyonun Ca^{+2} ile Co^{+2} arasında iyon değişimi ile olduğu ve pseudo-second-order hız denklemine ve Langmiur izoterm denklemine uyduğunu belirlemiştir. Elde edilen sonuçlar, düşük maliyetli sorbentler ile karşılaştırmışlardır (Çizelge 2).

Çizelge 2. Düşük maliyetli farklı sorbentlerin Co^{+2} sorpsiyon kapasitesinin (Sorp. Kap.) karşılaştırılması

Sorbent	Sorp. Kap. (mmol/g)	Referans
Anerobik granül çamurlar	0,209	Hullebusch ve ark. (2005)
Hindistan cevizi lifi	0,218	Parab ve ark. (2008)
Su yosunları	0,35	Vijayaraghavan ve ark. (2005c)
Aktif karbon	0,236	Demirbaş (2003)
Tobermorit	0,178	Coleman ve ark. (2006)
Doğal zeolitler	0,244	Erdem ve ark. (2004)
Kaolonitler	0,016	Yavuz ve ark. (2003)
Hidratlı mangan dioksit	0,210-0,682	Motl ve ark. (1999)
Sentetik HAP	0,343	Smiciklas ve ark. (2006)
İşlenmiş hayvan kemikleri	0,078-0,495	Dimovic ve ark. (2009)

Banat ve ark. (2000), kasaplardan temin ettikleri hayvan kemiklerini kullanarak su ortamından Zn (Çinko) giderimini araştırmışlardır. Hayvan kemiklerinin su ortamından Zn iyonunu giderdiğini ve pH, metal konsantrasyonu ve sıcaklığın artması ile sorpsiyonun arttığını bulmuşlardır. Bunun yanında partikül boyutunun azalması ile Zn sorpsiyonunun da arttığı belirlenmiştir. Adsorpsiyonun izotermi, ΔG ve ΔS değerleri hesaplanmıştır (Çizelge 3).

Çizelge 3. Hayvan kemiklerinin farklı sıcaklıklarda Zn sorpsiyonunun Langmiur ve termodinamik parametreleri (Banat ve ark. 2000)

Sıcaklık (°C)	K_L (mmol/g)	b (mmol/l)	ΔG (kJ/mol)	ΔS (kJ/mol K)
20	0,181	3,676	3,17	356,0
30	0,191	18,056	7,29	330,72
40	0,187	106,8	12,16	304,61
50	0,210	172,8	13,84	290,0

Chojnacka (2005) yaptığı çalışmada, hayvan kemiklerini kullanarak Cr (III) (Krom) iyonu adsorpsiyonu ve kinetik incelemesini yapmıştır. Kemiklerin 29-194 mg/gr arasında Cr(III) temizlediğini bulmuşlardır. Sorpsiyon kapasitesinin en yüksek 50 °C ve pH 5'te olduğunu bulmuşlardır. Sorpsiyonun pseudo-second-order hız denkleminde ve Langmiur izoterm denkleminde uyduğunu belirlemiştir.

Alasbeb ve ark. (1999), kasaplardan temin ettikleri hayvan kemiklerini kullanarak Cu^{+2} ve Ni^{+2} (Nikel) iyonlarının giderimini çalışmışlardır. Başlangıç pH'nın artması ile sorpsiyon kapasitesinin arttığını ve Freundlich izotermine uyduğunu belirlemiştir. Adsorpsiyon olayının iyon değişimi ile olduğunu değişimin Ca^{+2} , K^+ (Potasyum), H^+ (Hidrojen) ile Cu^{+2} ve Ni^{+2} metal katyonları arasında olduğunu belirlemiştir (Çizelge 4).

Çizelge 4. Cu^{+2} ve Ni^{+2} metal katyonları ile Ca^{+2} , K^+ ve H^+ ile iyon değişim miktarı (başlangıç konsantrasyonu 38 mg/L (her iki metal için), kemik/çözelti oranı 4 mg/mL)(Alasbeb ve ark. 1999)

	Bağlanan Metal (miliequivalent/L)		Açığa çıkan Katyon miktarı (miliequivalent/L)			$R_{b/r}$
	Cu^{+2}	Ni^{+2}	Ca^{+2}	K^+	H^+	
Cu^{+2}	1,083	-	1,297	0,332	0,098	0,627
Ni^{+2}	-	0,382	0,888	0,103	0,0	0,328

* $R_{b/r}$: Tutulan metal ile açığa çıkan metal oranı

Zhu ve ark. (2008), sentetik hidroksiapatit kullanarak sulu ortamdan Cd^{+2} (Kadminyum) iyonunun giderimini çalışmışlardır. Cd sorpsiyonu farklı zaman, başlangıç konsantrasyonu, HAP miktarı ve pH aralıklarında incelemişlerdir. Sorpsiyonun pseudo-second-order hız denkleminde uyduğunu belirlemişler ve sorpsiyon izotermine uygunluğunu araştırmışlardır. Langmiur izoterm kapasitesine göre 260,42 mg/gr olarak belirlenmiştir. Sorpsiyon pH 5-8 arasında çalışılmış ve pH'ın artması ile adsorpsiyon kapasitesinin arttığı belirlenmiştir.

2.2. Adsorpsiyon

Gaz, sıvı faz veya herhangi bir çözeltide bulunan çözünmüş maddelere ait molekül, atom veya iyonların bir maddenin yüzeyine tutunması olayına adsorpsiyon denir. Desorpsiyon, yüzeyde tutunan maddelerin ayrılmasıdır. Adsorplanan maddeye adsorbat, adsorplayan maddeye de adsorban adı verilir (Tekir, 2006). Adsorpsiyon, atık su ve su kaynaklarının temizlenmesinde yaygın olarak kullanılan etkin bir yöntemdir. Özellikle ağır metal gideriminde yüksek veriminden dolayı tercih edilmektedir (Çırakoğlu, 2008).

2.2.1. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

Adsorpsiyonu etkileyen birçok faktör bulunmaktadır. Bunlardan bazıları, adsorbanın yüzey alanı, gözenek büyüklüğü, ortamda bulunan safsızlıklar, adsorbatın çözünürlüğü, pH, sıcaklık, iyon yükü ve adsorbanın partikül boyutu olarak sıralanabilir (Atalay, 2007; Çırakoğlu, 2008). Adsorpsiyonu etkileyen faktörler aşağıda açıklanmıştır:

2.2.1.1. Yüzey Alanının Etkisi

Adsorpsiyon, adsorbanın yüzeyinde gerçekleşen bir olay olup, özgül yüzey alanıyla doğru orantılıdır. Özgül yüzey alanı, toplam yüzey alanının adsorpsiyona uygun olan bölümü şeklinde tanımlanabilir. Adsorban partikül boyutunun küçük, yüzey alanının geniş ve gözenekli yapıda olması adsorpsiyonun kapasitesini arttırmaktadır (Atalay, 2007).

2.2.1.2. Gözenek Büyüklüğü

Adsorbanın üzerinde bulunan gözeneklerin büyümesi; adsorbat moleküllerinin bu gözeneklere tutunabilme oranlarının artması yani adsorpsiyon kapasitesinin artması anlamına gelmektedir (Çırakoğlu, 2008).

2.2.1.3. Safsızlıkların Etkisi

Adsorpsiyonun gerçekleştiği ortamda mevcut olabilecek diğer safsızlıklar adsorpsiyonu doğrudan etkileyebilmektedir. Bu safsızlıklar, adsorbanın kimyasal ve fiziksel özelliklerini büyük ölçüde değiştirdiği için adsorplanan madde miktarı da değişebilmektedir (Atalay, 2007).

2.2.1.4. pH'nın Etkisi

Bazı adsorbanların özellikle iyon değiştiricilerin yapılarında iyonlaşabilen asidik gruplar bulunmaktadır. pH'nın artması ile yapıdaki bu gruplar daha çok iyonlaşmakta ve çözeltiyle olan etkileşimleri artmaktadır. Bu sebeple pH'nın yükselmesi ile iyonlaşan asidik grupların yerine daha fazla metal iyonun bağlanması ile adsorpsiyon kapasitesi artmaktadır (Atalay, 2007). Ortamın pH'ı adsorbanın etkin olan asidik ya da bazik konjuge yapısını protoliz ya da iyonlaşma derecelerini etkileyerek adsorpsiyonun kapasitesinin azalmasına sebep olabilmektedir. Düşük pH'larda adsorban yüzeyinin pozitif (+) yüklenmesi ihtimali nedeniyle adsorban yüzeyi negatif yüklü iyonların adsorpsiyonuna uygun hale gelebilmektedir. pH'nın yüksek olduğu durumlarda ise pozitif yüklü iyon veya maddelerin adsorpsiyon kapasitesinin artması beklenir (Bıyıkoğlu, 2005; Atalay, 2007).

2.2.1.5. Sıcaklığın Etkisi

Adsorpsiyon, genel olarak ekzotermik (ısıveren) tepkimeler olduğu için sıcaklığın düşmesi ile adsorpsiyon miktarı artmaktadır (Atalay, 2007). Ekzotermik tepkime sonucunda ortaya çıkan ısının genellikle fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma mertebesinde, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal reaksiyon ısısı mertebesinde olduğu bilinmektedir (Çırakoğlu, 2008).

2.2.1.6. İyon Yükü

Bir adsorban yüzeyi ile bir adsorbat aynı iyon yüküne sahip ise, elektrostatik etkileşimlerden dolayı birbirlerini iteceklerdir. Bu nedenden dolayı adsorbatın, adsorban yüzeyine bağlanmasını yani adsorpsiyonu zorlaştıracaktır (Çırakoğlu, 2008).

2.2.1.7. Adsorbatın Çözünürlüğü

Genel olarak bir çözeltideki maddenin adsorpsiyonu, bu maddenin adsorpsiyonunun gerçekleştiği ortamdaki çözünürlüğü ile ters orantılıdır. Çözücü-çözünen bağı ne kadar güçlü olursa adsorpsiyon kapasitesi o kadar düşük olmaktadır. Bu durumda adsorbatın

çözeltiden ayrılması zorlaşacağından, adsorpsiyon miktarının düşmesine neden olabilir (Çırakoğlu, 2008). Polar olan bir maddenin, polar bir adsorban tarafından polar olmayan bir çözelti içerisinde daha kuvvetli bir şekilde adsorblanması örnek verilebilir (Atalay, 2007).

2.2.1.8. Adsorbatın Molekül Büyüklüğü

Adsorpsiyon difüzyon ile meydana geliyorsa ve adsorbatın molekül kütlesi ne kadar küçükse sorpsiyon genellikle daha hızlı olur. Molekül büyümesi ile adsorbatın gözeneklere adsorpsiyonu zorlaşır veya daha yavaşlar. Bu nedenden dolayı molekül büyüklüğünün azalması demek adsorpsiyonun artması anlamına gelmektedir (Çırakoğlu, 2008).

2.2.1.9. Partikül Boyutu

Yüzey alanını etkileyen faktörlerden biri olan partikül boyutu azaldıkça adsorpsiyon kapasitesi doğru orantılı olarak artmakta olup Çizelge 5’de partikül boyutuna bağlı bağlı iyon değişim kapasitesi sunulmuştur. Adsorpsiyon yüzeyde gerçekleşen bir olay olduğundan adsorbanın yüzey alanı ile adsorpsiyon doğru orantılıdır.

Çizelge 5. Partikül boyutunun kalolinitin katyon değişim kapasitesine etkisi (Harmon ve Fraulini, 1940; Harland, 1994)

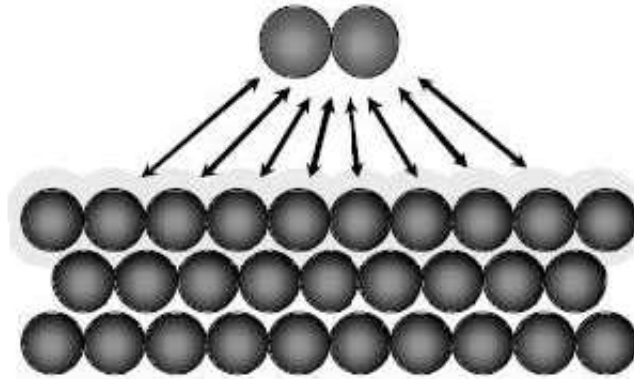
Partikül Boyutu (μm)	İyon Değişim Kapasitesi (eq kg^{-1})
10-20	0,024
5-10	0,026
2-4	0,036
0.5-1	0,038
0.25-0.5	0,039
0.1-0.25	0,054
0.05-0.1	0,094

2.2.2. Adsorpsiyon Çeşitleri

Adsorpsiyon, tutunma kuvvetlerinin yapısına ve adsorplanan iyon veya moleküllerin kimyasal karakterine bağlı olarak üç farklı süreçte gerçekleşebilmektedir (Wang ve ark., 1972; Özkan, 2005) .

2.2.2.1. Fiziksel Adsorpsiyon

Bir adsorban yüzeyi ile atom, molekül ya da iyonların Van Der Waals v.b. kuvvetler yardımıyla birbirine bağlanması ile meydana gelen adsorpsiyon çeşididir (Şekil 4). Adsorpsiyon ısısı düşük olup, en fazla 10 Kkalmol^{-1} seviyesindedir (Özkan, 2005). Adsorpsiyon kapasitesi sıcaklık yükseldikçe azalmaktadır. Fiziksel adsorpsiyon tek tabakalı (monomoleküler) ya da multimoleküler olabilmektedir (Romero ve ark., 2001; Özkan, 2005). Bu tür adsorpsiyonlarda, adsorbe olan madde veya iyon adsorban yüzeyinde belirli bir yere bağlı olmayıp, yüzey üzerinde hareketli durumdadırlar. Adsorbat, adsorbanın yüzeyinde birikir ve gevşek bir tabaka oluşturur. (Çırakoğlu, 2008).

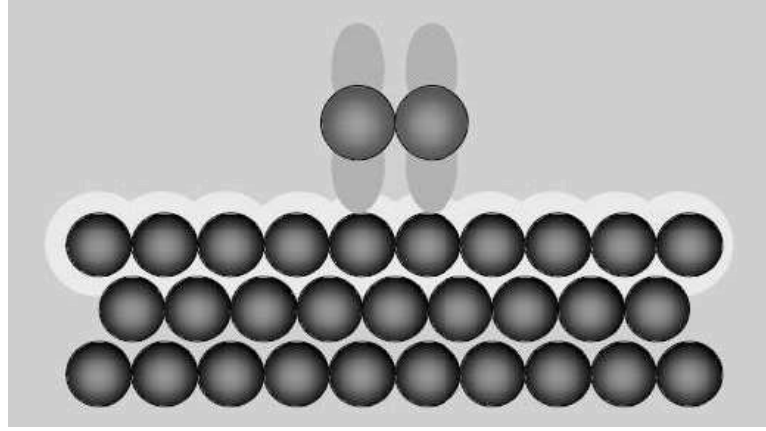


Şekil 4. Bir adsorbatın adsorban yüzey üzerine fiziksel adsorpsiyonunun temsili gösterimi (Çırakoğlu, 2008)

2.2.2.2. Kimyasal Adsorpsiyon

Yüzey moleküllerinin sahip oldukları yük kuvvetleri ile adsorban yüzeyinde adsorplanan iyon veya molekül tabakasıyla bir kimyasal etkileşim oluşturmasından kaynaklanmaktadır (Şekil 5). Kimyasal adsorpsiyon sırasında moleküller ile adsorban yüzeyi arasında kimyasal bir bağ oluşmakta ve genelliklede kovalent bağ olduğu görülmektedir (Romero ve ark., 2001; Özkan, 2005). Bu tür sorpsiyon olaylarında adsorpsiyon ısısı $>10 \text{ Kkalmol}^{-1}$ olmasından dolayı, kimyasal adsorpsiyon yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. Kimyasal adsorpsiyon, adsorbanın tüm yüzeyinde değil,

sadece aktif bölgelerde tutulan tek tabaka şeklinde kendini göstermektedir. Kimyasal adsorpsiyon olayı tersinmez olarak gerçekleşmektedir (Özkan, 2005).



Şekil 5. Bir adsorbatın adsorban yüzey üzerine kimyasal adsorpsiyonunun temsili gösterimi (Çırakoğlu, 2008)

Kimyasal ve Fiziksel adsorpsiyonun arasındaki belirgin farklar bulunmakta olup Çizelge 6’da sunulmuştur.

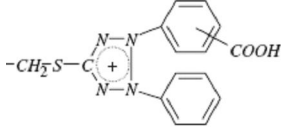
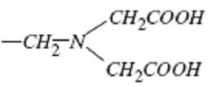
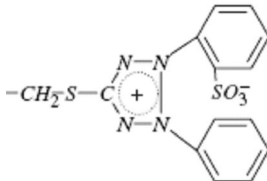
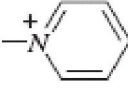
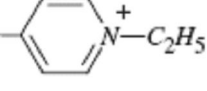
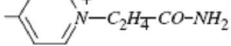
Çizelge 6. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki farklar

Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal Adsorpsiyon
Zayıf van der waals etkileşimleri etkilidir	Daha kuvvetli kimyasal bağlar vardır
Tersinir	Tersinmez
Adsorbe olan molekül, yüzey üzerinde hareketli bir konumdadır	Adsorban molekülleri yüzey üzerinde hareket etmezler
Aktivasyon enerjisi gerekmez	Aktivasyon enerjisi gerekir
Sıcaklık ile azalır	Sıcaklık ile artar

2.2.2.3. Değişim (Exchange) Adsorpsiyonu

Değişim adsorpsiyonu; bir molekül veya maddenin iyonlarının adsorban yüzeyde yüklü alanlara doğru elektrostatik çekimi sonucu yüzeyde birikmesi olarak tanımlanabilir (Şencan, 2001; Yılmaz, 2007). İyon değişimi de bu sınıfa dâhil edilmektedir. Bu tür adsorpsiyonlarda, zıt yüklere sahip olan adsorbat ile adsorban yüzeyinin birbirlerini çekmesi önemlidir (Çizelge 7). Yükü fazla olan iyonlar ve küçük çaplı iyonlar daha iyi adsorbe olmaktadır (Kayacan, 2007; Çırakoğlu, 2008).

Çizelge 7. İyon değişimi sağlayan fonksiyonlu gruplar (Zagorodni, 2007)

Negatif yüklü gruplar	Pozitif yüklü gruplar	Amfoterik (Bipolar)	Çelat Gruplar
-SO ₃ ⁻	-N ⁺ (CH ₃) ₃		
-COOH	-N ⁺ (CH ₃) ₃ C ₂ H ₅		
-C ₄ H ₆ OH	-N ⁺ (CH ₃) ₂ C ₂ H ₄ OH		
-AsO ₃ ⁻	-P ⁺ (C ₄ H ₉) ₃		
-PO ₄ ⁻²			
-HPO ₂ ⁻			
-SH			
-SeO ₃ ⁻			

2.2.3. Adsorpsiyon Dengesi ve Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon prosesinin anlaşılması için oldukça önemlidir. Adsorpsiyon izotermi adsorbantın, adsorbat ile nasıl etkileştiğini tarif etmektedir ve bu nedenle adsorbantların optimizasyonları için önemli ve gereklidir (Çırakoğlu, 2008). Adsorpsiyon olayı bir denge reaksiyonu olduğundan, adsorbant yüzeyinde biriken madde miktarı ve çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu arasında bir denge oluşuna kadar devam etmektedir (Çırakoğlu, 2008). Adsorpsiyon dengeye ulaştıktan sonra, adsorplanan maddenin çözelti ortamındaki derişimi sabit kalmaktadır. Gaz adsorpsiyonlarında genellikle mol yüzdesi veya kısmi basınç kullanılmaktadır. Çözelti ortamındaki adsorpsiyonlar için mg/L, mmol/L, ppm ve vb. konsantrasyon birimleri olarak kullanılmaktadır (Çakmak, 2004; Kayacan, 2007; Çırakoğlu, 2008). En genel kullanılan izotermier Freundlich ve Langmuir denklemleridir (Aksu ve ark., 1999; NG ve ark., 2003; Çırakoğlu, 2008). Adsorpsiyon izotermi su ve atık sularda bulunan kirleticiler için adsorpsiyon davranışlarının tanımlamasında yaygın olarak kullanılmaktadır. Adsorpsiyon izotermi, sabit sıcaklıkta adsorbantın birim ağırlığının adsorbladığı madde miktarı ile su ve atık suda kalan adsorbat miktarı arasındaki ilişkiyi gösteren eğrilerdir (Yılmaz, 2007). Genel olarak adsorbantın birim ağırlığında adsorblanan madde miktarı, ortamda bulunan adsorbatın derişimi ile artmaktadır. Sabit ortam kuşullarında, q_e (birim adsorbant üzerinde

biriken madde miktarı) ile C_e (çözeltideki adsorbatın denge konsantrasyonu) arasındaki denge bağıntıları adsorpsiyon izotermelerini tanımlamaktadır (Yılmaz, 2007).

Adsorpsiyon miktarı q_e , gram (g) adsorban başına adsorplanan adsorbatın miligram (mg) olarak belirlenir ve birimi **mg/gr**'dir. Adsorpsiyon miktarı aşağıdaki denklem ile hesaplanmaktadır (Kayacan, 2007):

$$q_e = V \times (C_o - C_e) / 1000$$

q_e : Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/gr)

C_o : Çözeltinin başlangıç madde konsantrasyonu (mg/L)

C_e : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan madde konsantrasyonu (mg/L)

V : Çözeltinin hacmi (mL)

Adsorpsiyonlarda, q_e değerinin büyük olması, adsorbanın adsorplama kapasitesinin büyük olması anlamına gelmektedir (Kayacan, 2007). Genel olarak aşağıda sıralanan adsorpsiyon izotermi kullanılmaktadır (Yılmaz, 2007).

- ✓ Langmuir izotermi
- ✓ Freundlich izotermi
- ✓ B.E.T. (Brunaver, Emmett, Teller) izotermi

2.2.3.1. Adsorpsiyon İzotermi

2.2.3.1.1. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

Langmuir izotermi, üç temel kabul üzerine oturtulmuş basit ve fiziksel olarak mantıklı bir adsorpsiyon izafiyeti olarak tanımlanabilir (Kayacan, 2007; Çırakoğlu, 2008). Langmuir adsorpsiyonunda, birim yüzeye çarpan moleküllerin hızı derişim ile doğru orantılıdır. Buradan, moleküllerin adsorban yüzeyinde adsorpsiyon hızı, serbest yüzey kesrine ve adsorplanan madde konsantrasyonuna bağlıdır (Langmuir, 1916; Yılmaz, 2007).

1. Adsorpsiyon, tek tabaka şeklinde oluşur ve adsorban yüzeyine bağlanan moleküllerin hareket etmediği doygun bir tabaka oluşturduğu andaki adsorpsiyondur (Yılmaz, 2007). Adsorpsiyonda adsorban yüzeyi tek tabakalı kaplanmadan daha öteye gitmediği kabul edilmektedir (Kayacan, 2007; Çırakoğlu, 2008).

2. Adsorbentin tüm yüzey gözenekleri eşittir ve en fazla bir adet adsorbat molekülü için yerleşime elverişlidir. Böylece meydana gelen tabaka bir molekül kalınlığında olduğu kabul edilmektedir (Kayacan, 2007; Çırakoğlu, 2008).
3. Adsorbentin yüzeyinde, tüm adsorpsiyon alanları adsorbat iyonlarına karşı eşit miktarda çekim kuvveti uygulanır ve adsorbe olan bir molekül bitişik alandaki bir başka molekülle herhangi bir etkileşim içinde olmadığı kabul edilmektedir. Yani bir molekülün gözeneğe bağlanması, komşu gözeneğin bir molekül tarafından doldurulup doldurulmadığından bağımsızdır (Kayacan, 2007; Çırakoğlu, 2008).

Adsorpsiyon homojen yüzeylere uygulanır ve adsorbent üzerindeki aynı enerjiye sahip sabit sayıda aktif bölge mevcut olup, aktivasyon enerjisi sabittir. Adsorpsiyon hızı adsorplanan maddenin derişimi ve adsorbentin örtülmemiş yüzeyi ile doğru orantılı olup, adsorplanan moleküller arasında bir girişimin yokluğu varsayımlarına dayandırılmıştır (Langmuir, 1916; Kobya, 2004; Allen ve ark., 2004; Ho ve ark., 2005; Jumasiah ve ark., 2005; Yılmaz, 2007).

Langmuir modelini ifade eden denklem olarak aşağıda verilen lineer eşitlik kullanılmaktadır. Adsorpsiyon çalışmalarından elde edilen deneysel verilere göre (C_e/q_e) değerlerine karşı C_e değerleri arasında çizilen doğrudan yararlanarak Langmuir izoterm sabitleri Q_{max} ve b sabitleri hesaplanmaktadır (Langmuir I., 1918; Özyay ve ark., 2009; Gubbuk ve ark., 2009; Yılmaz, 2007; Kayacan, 2007).

$$C_e/q_e = C_e/Q_{max} + 1/Q_{max} \cdot b \quad (2.2.3.1.1.1.)$$

C_e : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L)

q_e : Birim adsorbent üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/gr)

Q_{max} : Adsorbentin maksimum adsorplama kapasitesi (mg/gr)

b : Langmuir denge sabiti bağlı (L/mg)

C_e / q_e 'nin C_e 'ye karşı çizilen grafikte düz çizginin eğimi Q_{max} 'i ve y eksenini kestiği nokta da b sabitini vermektedir.

Langmuir adsorpsiyon izoterminin elverişliliğini bulmak için boyutsuz sabit ayırma faktörü (R_L) sabiti hesaplanır ve bu sabitin 0 ile 1 arasında değerler alması adsorpsiyona elverişlilik durumunun sağlandığına işaret eder. R_L değeri aşağıdaki denklem ile hesaplanır (Kayacan, 2007; Çırakoğlu, 2008).

$$R_L = 1 / (1 + b \cdot C_0)$$

(2.2.3.1.1.2.)

R_L Değerleri**İzoterm Tipi**

RL > 1	Elverişli Olmayan
RL = 1	Lineer
0 < RL < 1	Elverişli
RL = 0	Tersinmez

Langmuir izoterminde adsorpsiyon, adsorbatın başlangıç konsantrasyonunun artması ile birlikte lineer olarak artmaktadır. Maksimum doyma noktasında, yüzey tek tabaka ile kaplanmakta ve yüzeye adsorbe olmuş adsorbent miktarı sabit kalmaktadır. Adsorpsiyon hızı adsorbat konsantrasyonu ve yüzey üzerinde bulunan aktif noktalar ile doğru orantılıdır. Desorpsiyon hızı ise yüzeyde adsorplanmış adsorbat miktarı ile doğru orantılıdır (Çırakoğlu, 2008).

2.2.3.1.2. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon izoterm eşitliklerinden bir diğeri de Freundlich adsorpsiyon eşitliği olup, uzun zamandan beri yaygın olarak kullanılmaktadır. Freundlich izotermi de Langmuir izoterminden yola çıkılarak, bazı varsayımlar ve gelişimler yapılarak matematiksel olarak ifade edilmiştir. Freundlich'e göre bir adsorbanın yüzeyi üzerinde bulunan adsorpsiyon alanları heterojendir, yani farklı türdeki adsorpsiyon alanlarından teşkil edilmiştir (Kayacan, 2007; Çırakoğlu, 2008). Freundlich izotermi heterojen yüzeylerde dengeyi tanımlar ve adsorplanan madde miktarı çözeltideki konsantrasyon ile artmasından dolayı da tek tabaka kapasitesi olarak varsayılmamaktadır (Temkin ve Pyzhev, 1940; Özacar ve Şengil, 2003; Çırakoğlu, 2008)

Freundlich eşitliği aşağıdaki şekilde tanımlanmaktadır (Freundlich, 1906; Yılmaz, 2007; Kayacan, 2007; Çırakoğlu, 2008; Gubbuk ve ark., 2009):

$$\ln q_e = \ln K_F + (1/n) \ln C_e$$

(2.2.3.1.2.1.)

C_e: Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L)

q_e: Birim adsorbent üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/gr)

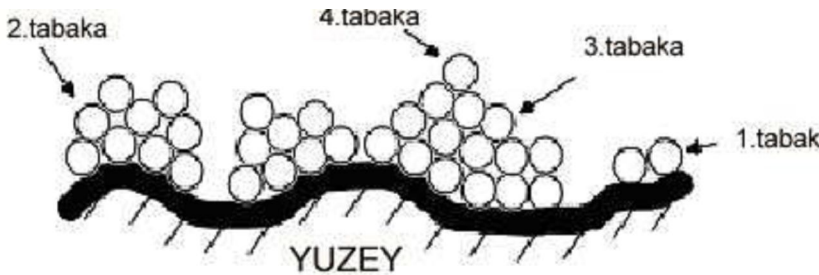
n: Adsorpsiyon şiddeti (birimsiz)

K_F: Adsorban kapasitesi (L/gr)

$\log q_e$ 'nin $\log C_e$ 'ye karşı değişiminin grafiğe dökülmesiyle doğrusal bir eğri elde edilerek K_F ve n sabitleri bulunur. Grafikten elde edilen doğrunun y eksenini kesim noktası $\log K_F$ 'yi ve eğimi ise $1/n$ 'i vermektedir. Genellikle n değerlerinin 1-10 arasında olması iyi bir adsorpsiyon olduğunun bir göstergesidir. $1/n$ değeri, heterojenite faktörüdür ve 0-1 aralığında değerler alır. Yüzey ne kadar heterojense, $1/n$ değeri o kadar sıfıra yakın olur (Kayacan, 2007). Bu izotermin doğruluğu, heterojen adsorpsiyon sistemlerinde Langmuir izoterminde göre daha iyidir (Kayacan, 2007). K_F değeri adsorpsiyonun kesin bir ifadesidir. Adsorbat ile adsorban arasındaki ilişkinin gücünü göstermektedir. K_F 'nin yüksek değerlere sahip olması adsorban ile adsorplanan maddenin birbirlerine yakınlığının oldukça yüksek olduğunun göstergesidir (Kayacan, 2007). Freundlich denkleminin yüksek basınçlarda veya yüksek derişimlerde doğru sonuç vermediği bilinmektedir. Freundlich izoterm teorisinde çözelti derişimleri değiştikçe adsorbanın bilinen kütlesi üzerinde adsorplanan iyon ya da molekül miktarının, ilgili iyon ya da molekülün çözeltideki derişimine oranının değişeceği öngörülmektedir (Brown ve ark., 2000; Özkan, 2005).

2.2.3.1.3. BET (Brunaur-Emmet-Teller) Adsorpsiyon İzotermi

Bu adsorpsiyon izoterminde göre moleküller adsorbanın yüzeyine birden fazla tabaka halinde adsorbe olmaktadır. BET adsorpsiyon izotermi Langmuir denkleminde olduğu gibi adsorbat yüzeyinin üniform olduğunu kabul etmektedir (Kayacan, 2007). Şekil 6'da bu izoterme ait temsili bir şekil sunulmuştur. Bir adsorpsiyon alanındaki adsorpsiyon, komşu alandaki adsorpsiyona etki etmez. Buna ilaveten adsorpsiyon enerjisinin birinci tabakayı tuttuğu kabul edilmiştir. Fakat adsorbatın yoğunlaşma enerjisi birinci tabakaya ilave yeni tabakaların oluşmasına imkân tanımaktadır (Kayacan, 2007).



Şekil 6. BET izoterminin şekil olarak gösterimi (Kayacan, 2007)

BET denklemi aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir (İleri ve ark., 1993; Kayacan, 2007).

$$C/(C_s-C)q_e = 1/K \cdot Q_{max} + [(K-1)/K \cdot Q_{max}] \cdot (C/C_s) \quad (2.2.3.1.3.1)$$

C: Denge halinde bulunan çözeltildeki adsorbat konsantrasyonu (mg/L)

C_s: Çözeltideki adsorbatın doygunluk konsantrasyonu (mg/L)

q_e: Birim adsorbent üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/gr)

K: Çözelti ve adsorban yüzeyi arasındaki enerji etkileşimini ifade eden sabit (birimsiz)

Q_{max}: Birim adsorban üzerine adsorplanan maksimum madde miktarı (mg/gr)

C/C_s'nin C/(C_s-C)q_e'ye karşı değişiminin grafiğe dökülmesiyle doğrusal bir eğri elde edilerek K ve Q_{max} sabitleri bulunur. Grafikten elde edilen doğrunun y eksenini kesim noktası K'yı ve eğimi ise Q_{max}'i vermektedir.

2.2.3.2. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon mekanizmasının aydınlatılması ve buna bağlı olarak dizaynedilecek süreçler için deneysel verilerin yorumlanması oldukça önemlidir. Bunun için de olayın hız belirleme basamağının bulunması gereklidir. Adsorpsiyon kinetiğinin anlaşılması ile etkin adsorbat-adsorban temas süresi yani tutunma süresi bulunur. Kinetik, adsorpsiyon işleminin hızına etki eden adsorpsiyon basamaklarının anlaşılması için önemli bir adımdır. Bir çözeltide bulunan maddenin adsorban tarafından adsorplanması işleminde 4 ana basamak bulunmaktadır (Kayacan, 2007):

1. Sıvı veya gaz olarak bulunan bir molekül veya madde, adsorbanı kaplayan bir film tabakası sınırına doğru difüze olur. Bu basamak, adsorpsiyon sırasında belirli bir hareketlilik (karıştırma) olduğu için çoğunlukla ihmal edilmektedir (Kayacan, 2007).

2. Film tabakasına ulaşan molekül veya madde burada mevcut durgun kısımdan geçerek adsorbanın gözeneklerine doğru ilerlemektedir (Kayacan, 2007).

3. Daha sonra adsorban yüzeyinde mevcut gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerlemektedir (Kayacan, 2007).

4. Son olarak da adsorbatın adsorbanın gözenek yüzeyinde tutunması meydana gelmektedir (Kayacan, 2007).

Adsorpsiyon kinetik verilerin analizinde kullanılan en yaygın kinetik modeller olarak Lagergren kinetik modeli (yalancı birinci dereceden kinetik model), yalancı ikinci dereceden kinetik model ve Difüzyon modelleri (partikül içi difüzyon) kullanılmıştır.

En yaygın kullanılan adsorpsiyon kinetiklerinden biri olan Lagergen kinetik modeli aşağıdaki gibi ifade edilmektedir (Cheung ve ark., 2000; El-Sikaily ve ark., 2007; Yılmaz, 2007; Chairat ve ark., 2008).

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_{e,cal} - k_1 \cdot t \quad (2.2.3.2.1.)$$

q_e : Birim adsorbent üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/gr)

q_t : Birim zaman üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/gr)

$q_{e,cal}$: Teorik birim adsorbent üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/gr)

k_1 : Lagergen yalancı birinci dereceden hız sabiti (saat⁻¹)

Bu ifade 1. dereceden hız ifadesidir. $\ln(q_e - q_t)$ 'nin t 'ye karşı değişiminin grafiğe dökülmesiyle doğrusal bir eğri elde edilerek k_1 ve $q_{e,cal}$ sabitleri bulunur. Grafikten elde edilen doğrunun y eksenini kesim noktası $q_{e,cal}$ 'i ve eğimi ise k_1 'i vermektedir.

Adsorpsiyon analizinde kullanılan diğer bir kinetik model, yalancı ikinci dereceden kinetik modeldir ve aşağıdaki gibi tanımlanır (Smiciklas ve ark., 2007; Yılmaz, 2007; Şeker ve ark., 2008).

$$t/q_t = 1/k_2 \cdot q_{e,cal}^2 + t/q_{e,cal} \quad (2.2.3.2.2.)$$

t : Herhangi bir andaki adsorpsiyonun zamanı

q_t : Birim zaman üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/gr)

$q_{e,cal}$: Teorik birim adsorbent üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/gr)

k_2 : Yalancı ikinci dereceden hız sabiti (gr/mg.saad)

Bu ifade 2. dereceden hız ifadesidir. t/q_t 'nin t 'ye karşı değişiminin grafiğe dökülmesiyle doğrusal bir eğri elde edilerek k_2 ve $q_{e,cal}$ sabitleri bulunur. Grafikten elde edilen doğrunun y eksenini kesim noktası k_2 'i ve eğimi ise $q_{e,cal}$ 'i vermektedir.

Ayrıca yalancı 2. dereceden hız sabiti kullanılarak h_i sabiti bulunmuş olup aşağıdaki denklem ile hesaplanmıştır.(Chiou ve Li, 2003; Chairat ve ark., 2008).

$$h_i = k_2 q_{e,cal}^2 \quad (2.2.3.2.3.)$$

h_i : Başlanıç metal adsorpsiyon hızı (mg/gr.saat)

Difüzyonun yürütücü kuvveti adsorpsiyon süresince oldukça önemlidir. Adsorpsiyon kinetiğinin anlaşılmasında farklı difüzyon modelleride yaygın olarak kullanılmaktadır. Weber-Morris and Urano-Tachikawa difüzyon modellemelerine örnek verilebilir.

Weber-Morris difüzyon modeli aşağıdaki gibi tanımlanmıştır. (El-Sikaily ve ark., 2007; Greluk ve Hubicki, 2009; Hameed ve ark., 2009).

$$q_t = Kw \cdot t^{0.5} + C \quad (2.2.3.2.4.)$$

q_t : Birim zaman üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/gr)

Kw : Weber-Morris partikül için difüzyon sabiti ($mg \cdot g^{-1} h^{-0.5}$)

C : Sabit

q_t 'nin $t^{0.5}$ 'ye karşı değişiminin grafiğe dökülmesiyle doğrusal bir eğri elde edilerek Kw ve C sabitleri bulunur. Grafikten elde edilen doğrunun y eksenini kesim noktası C 'i ve eğimi ise Kw 'i vermektedir.

Weber-Morris difüzyon modelinden elde edilen Kw sabiti kullanılarak aşağıdaki denklem ile difüzyon katsayısı Dw hesaplanmıştır. (Selatnia ve ark., 2004; Freitas ve ark., 2008).

$$Dw = (\pi/8640)(dKw/ q_e)^2 \quad (2.2.3.2.5.)$$

Dw : Difüzyon katsayısı ($m^2 h^{-1}$)

π : Pi sayısı (3,14)

d : Ortalama partikül çapı (m)

q_e : Birim adsorbent üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/gr)

Urano-Tachikawa difüzyon modeli aşağıdaki gibi tanımlanmaktadır. (El-Sikaily ve ark., 2007; Greluk ve Hubicki, 2009; Hameed ve ark., 2009).

$$-\log[1-(q_t/q_e)^2]=4\pi^2D_i t / 2.3d^2 \quad (2.2.3.2.6.)$$

q_e : Birim adsorbent üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/gr)

q_t : Birim zaman üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/gr)

D_i : Difüzyon katsayısı (m^2min^{-1})

t : Herhangi bir andaki adsorpsiyonun zamanı (saat)

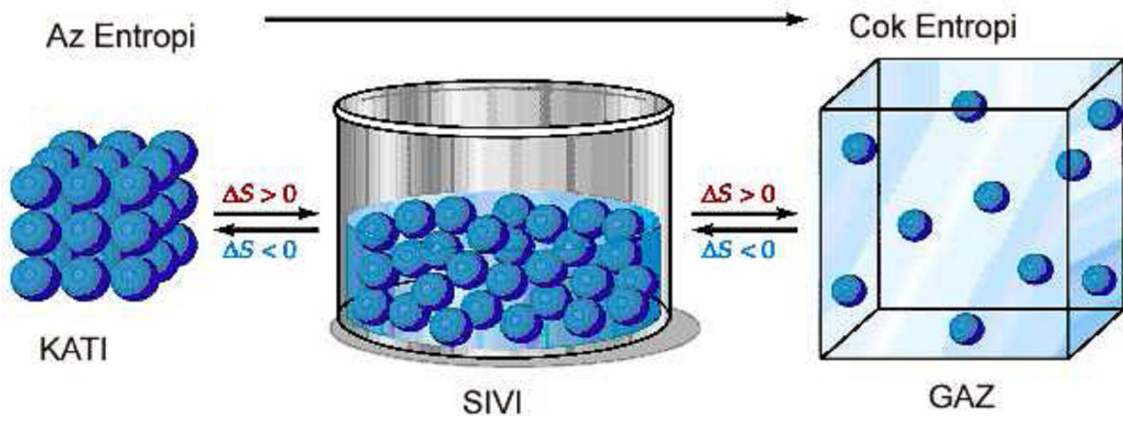
$-\log[1-(q_t/q_e)^2]$ 'nin t 'ye karşı değişiminin grafiğe dökülmesiyle bir eğri elde edilerek D_i sabiti hesaplanır.

2.2.3.3. Adsorpsiyon Termodinamiği

Termodinamik, “thermo” (sıcaklık) ve “dynamic” (değişim) kelimelerinden türemiş olup, sıcaklık değişimi anlamına gelen bir sözcüktür (Kayacan, 2007). Doğadaki en önemli olgulardan olan tüm değişim ve dönüşümlere eşlik eden enerjidir. Meydana gelen her türlü hareket ve kimyasal reaksiyon sırasında enerji absorpsiyonu, enerji yayılması ve bir enerji türünün bir başka enerji türüne dönüşmektedir. Bir sistemdeki değişik enerji türleri arasındaki ilişkilerin incelenmesi, termodinamiğin konusunu meydana getirmektedir (Kayacan, 2007). Termodinamik, fiziksel veya kimyasal dönüşüm esnasında sistemin entalpi, entropi ve serbest enerji değerlerini tayin etmekte ve bunların reaksiyon şartlarına bağlılığını incelemektedir. Kimyasal reaksiyonlara meydana gelen termal olayların ve reaksiyona giren maddelerin termal özelliklerinin, özellikle entropi ve entalpinin incelenmesi, reaksiyonların istemliliği hakkında genel bir kanı ortaya koymamıza ve denge hakkında bilgi sahibi olmamıza yardımcı olmaktadır (Kayacan, 2007).

Entalpi, bir maddenin yapısında depoladığı her türlü enerjinin toplamıdır ve H ile simgelenmektedir (Kayacan, 2007). Maddelerin entalpileri ölçülemez, sadece kimyasal bir tepkimeye giren maddeler ile ürünler arasındaki fark belirlenerek hesaplanır. Kimyasal tepkimelerde, ürünlerin entalpileri toplamı ile girenlerin entalpileri toplamı arasındaki farka, tepkimenin entalpi değişimi ya da tepkime entalpisi olarak adlandırılmaktadır ve ΔH^0 ile simgelenmektedir. Standart ΔH^0 değerleri negatif veya pozitif olabilir. Böylece tepkimenin sisteme ısıveren veya ısıalan olduğu belirlenmektedir (Kayacan, 2007).

Bir sistemdeki düzensizliğin ölçüsü entropi ile tanımlanır ve ΔS^0 ile simgelenmektedir (Kayacan, 2007). Genellikle kimya ve termodinamik alanlarında dile getirilen bu kavram aynı zamanda herhangi bir bilgidaki belirsizlik ölçüsünü gösteren değer olarak geçmektedir. Termodinamikte mutlak entropiler saptanamaz, sadece entropi değişiklikleri incelenmektedir. Şekil 7’de de görüleceği üzere, sistemdeki düzensizlik arttıkça sistemin entropisi de artmaktadır. Adsorpsiyonda madde, birikim ile daha düzenli hale geçtiği için entropi azalır (Kayacan, 2007).



Şekil 7. Entropi kavramının şekil üzerinde canlandırılması (Kayacan, 2007)

Entalpi değişimi reaksiyonun kendiliğinden meydana gelip gelmeyeceği hakkında bir fikir verebilir ancak tam bir ölçüt olarak değerlendirilmemelidir. Entropi değişmesi ise bir sistemin dengede veya istemli bir dönüşümde olup olmadığını bildiren genel bir termodinamik denge kriteridir. Fakat denge halinin ve istemliliğin derecesini ifade etmek için kullanılan en uygun termodinamik hal fonksiyonu Gibbs serbest enerji olarak kabul edilmektedir (Kayacan, 2007). Buna göre, kendiliğinden meydana gelen reaksiyonlarda sistem; enerjisini minimum yaparak en kararlı hale geçmek ve entropisini en yüksek değere çıkarmak ister. Genel bir ifade ile kendiliğinden meydana gelen kimyasal reaksiyonlarda ve diğer fizikokimyasal dönüşümlerde serbest enerji azalır, yani standart ΔG^0 negatif olur. Tersinir işlemlerde veya denge halinde serbest enerjide bir değişiklik olmaz, yani ΔG^0 sıfırdır. ΔG^0 'nin pozitif olması ise, serbest enerjinin artacağı anlamına gelir. Bu ise reaksiyonun zıt yönde, yani istemsiz yönde ilerlediğini gösterir (Kayacan, 2007). ΔG^0 değerinin durumunu aşağıdaki gibi özetleyebiliriz:

$\Delta G^0 < 0$ ise reaksiyon kendiliğinden oluşur

$\Delta G^0 = 0$ sistem dengededir

$\Delta G^0 > 0$ ise reaksiyon kendiliğinden oluşmaz

Sonuç olarak, enerjinin tamamı “entalpi (H)”, kullanılabilen enerji “serbest enerji (G)” ve kullanılmayan enerji de “entropi (S)” ile sistemin sıcaklığının (T) çarpımıdır ve aşağıdaki denklem ile hesaplanır (Aksu Z., 2002; Chiou ve Li, 2003; Aravindhan ve ark., 2007; Kayacan, 2007):

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 \quad (2.2.3.3.1.)$$

ΔG^0 : Standart Gibbs serbest enerji değişimi (kJ/mol)

ΔH^0 : Standart Entalpi değişimi (kJ/mol)

ΔS^0 : Standart Entropi değişimi (kJ/mol K)

T: Sıcaklık (Kelvin)

Belirli bir sıcaklıkta yapılan adsorpsiyon işleminin Gibbs serbest enerjisini bulmak için öncelikle aşağıda verilen adsorpsiyon denge sabiti (K_c) değeri hesaplanır:

$$K_c = C_a / C_e \quad (2.2.3.3.2.)$$

K_c : Adsorpsiyon denge sabiti

C_a : Adsorbantın birim kütlesinde tutulan madde miktarı (mg/gr)

C_e : Adsorpsiyon sonrası çözültide kalan boyar madde konsantrasyonu (mg/L)

Aşağıda verilen denklem kullanılarak, $\ln K_c$ değerinin $1/T$ değerine karşı grafiğe geçirilmesiyle (Van't Hoff) oluşan doğrunun eğimi ΔH^0 'ı ve kesim noktası da ΔS^0 'ı verecektir (Chiou ve Li, 2003; Aravindhan ve ark., 2007; Aksu Z., 2002).

$$\ln K_c = \Delta S^0 / R - \Delta H^0 / RT \quad (2.2.3.3.3.)$$

R: İdeal gaz sabiti (J/mol K)

ΔH^0 'ın pozitif değerleri adsorpsiyonun endotermik, ΔG^0 'nin negatif değerleri adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu göstermektedir. ΔS^0 'nin pozitif değerleri ise katı/çözelti ara yüzeyindeki rastlantısallığın artışını göstermektedir.

Aşağıda verilen denklem kullanılarak Arrhenius aktivasyon enerjisi hesaplanır (Chairat ve ark., 2008):

$$\ln k = \ln A - E_a/RT \quad (2.2.3.3.4.)$$

k: Reaksiyon hız sabiti sabiti

E_a : Arrhenius aktivasyon enerjisi (kJ/mol)

T: Sıcaklık (Kelvin)

A: Arrhenius faktörü

R: İdeal gaz sabiti (J/mol K)

$\ln k$ 'nin $1/T$ 'ye karşı değişiminin grafiğe dökülmesiyle doğrusal bir eğri elde edilerek E_a ve A sabitleri bulunur. Grafikten elde edilen doğrunun y eksenini kesim noktası A'yı, eğimi ise E_a 'yı vermektedir.

BÖLÜM 3

MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan metal tuzları bakır (II) klorür di hidrat ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), krom (III) klorür hekza hidrat ($\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), kobalt (II) klorür hekza hidrat ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), nikel (II) klorür hekza hidrat ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), kadmiyum klorür 2,5 hidrat ($\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$), kurşun (II) nitrat ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$), Acros, Merck ve Fluka firmalarından tedarik edildiği gibi kullanılmıştır.

Etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), hekzan (C_6H_{14}), nitrik asit (HNO_3), hidrojen peroksit (H_2O_2), sodyum hidroksit (NaOH) ve sodyum klorür (NaCl) Merck firmasından tedarik edildiği şekliyle kullanılmıştır.

3.1.2. Kullanılan Aletler

İndüklenmiş Eşleşmiş Plazma Atomik Emisyon Spektrometresi (ICP-AES), Varian Libery II Series-Axial, Karbon-Kükürt Analizatörü, LECO SC-144DR, İyon Kromotografisi (IC), Shimadzu LC-20AD SP pompalar, SIL- 10AP Autosampler, SCL-10A vp sistem denetleyicisi, CDD-10A sp iletkenlik dedektörü, CTO-20AC sp kolon fırını ve LC solution (version: 1.23 sp1) yazılım, pH metre, Consort-C864 (Belgium) multi, Saf Su Cihazı, TKA Genpure-Pasific, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi, Merkez Laboratuvarı, ÇANAKKALE.

Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi (AAS), Shimadzu AA-6300, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Su Ürünleri Fakültesi, Yem ve Gıda Analiz Laboratuvarı, ÇANAKKALE.

Termal Gravimetrik Analiz (TGA), Diferansiyel Termal Analiz (DTA), Perkin Elmer-Diamond, Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM), Enerji Dağıtıcılı X-ray Spektroskopisi (EDX), Phillips XL-30S FEG, Yüzey Alanı Ölçüm Cihazı, Micromeritics-Gemini V, X-Işınları Kırınım Cihazı (XRD), Phillips X'Pert Pro, İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Malzeme Araştırma Merkezi, İZMİR.

İnfrared (FT-IR) Spektrometresi, Perkin Elmer, Spectrum One-ATR, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Polimer Araştırma Laboratuvarı, ÇANAKKALE.

Stereo Mikroskop, BEL (4.5x objective zoom), Dijital Kamera (3.0 MP, S/N: T3002894), Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Coğrafya Bölümü, Jeomorfolojik Analiz Laboratuvarı, ÇANAKKALE.

Kurutma işlemleri için Memmert marka etüv, karıştırma ve ısıtma işlemleri için Wisestir marka manyetik karıştırıcılı ısıtıcı, tartımlar için Sartorius TE214S markalı elektronik terazi, deney düzenekleri ve cam malzemeler, Su Ürünleri Fakültesi/Yem-Gıda Analiz Laboratuvarı ve Merkez Laboratuvarı, ÇANAKKALE.

3.1.3. Balık Kemiklerinin Temini

Bu çalışmada kullanılan balık kemikleri balık hallerinden ve Su Ürünleri Fakültesinden temin edilmiştir. Balık kemikleri olarak hamsi (*Engraulis encrasicolus*, Linnaeus, 1758), sardalya (*Sardine pilchardus*, Walbaum, 1792), kupez (*Boops boops*, Linnaeus, 1758), lüfer (*Pomatomus saltatrix*, Linnaeus, 1766) ve çipura (*Sparus aurata*, Linnaeus, 1758) kullanılmış ve sırasıyla **K_H**, **K_S**, **K_K**, **K_L** ve **K_Ç** olarak adlandırılmıştır.

3.2. Yöntem

3.2.1. Balık Kemiklerinin Hazırlanması

Adsorban olarak kullanılacak olan balık kemikleri öncelikle kemikler etlerden ayrılarak daha sonra çeşme suyu altında yıkanmıştır. Balık kemiklerinin temizlenmesinde altı farklı temizleme yöntemi uygulanmış olup temizleme yöntemlerinin adsorpsiyon kapasitelerine etkisini belirlemek amacıyla farklı yöntemlerle temizlenen balık kemikleri birbirleriyle karşılaştırılmıştır. Temizleme yöntemin etkisini belirleme amacıyla, temin edilen en fazla balık olan kupez balığının kemikleri seçilerek gösterge sorbent olarak kullanılmıştır. Tüm balık kemiklerine altı çeşit yöntem uygulamak yerine, temizleme yönteminde en fazla adsorpsiyon kapasitesine sahip yöntem seçilerek diğer balık kemiklerine uygulanmıştır. Kullanılan temizleme yöntemleri aşağıdaki gibi sıralanıp tanımlanmıştır.

Balık kemikleri;

1. Destile su ile üç defa 60 °C’de iki saat karıştırıldı ve temizlenen balık kemikleri **K_{KS}** olarak adlandırıldı.

2. 10⁻³ M NHO₃ (Nitrik Asit) ile oda sıcaklığında (25 °C) iki saat karıştırıldı ve bu işlem üç kez tekrarlandı. Daha sonra kemikler destile su ile yıkandı ve **K_{KA}** olarak adlandırıldı.

3. % 0,5'lik H₂O₂ (Hidrojen Peroksit) ile oda sıcaklığında (25 °C) iki saat karıştırıldı ve bu işlem üç kez tekrarlandı. Daha sonra kemikler destile su ile yıkandı ve **K_{KP}** olarak adlandırıldı.

4. Etanol ile oda sıcaklığında iki saat karıştırıldı ve bu işlem üç kez tekrarlandı. Daha sonra kemikler destile su ile yıkandı ve **K_{KE}** olarak adlandırıldı.

5. Hekzan ile oda sıcaklığında iki saat karıştırıldı ve bu işlem üç kez tekrarlandı. Daha sonra kemikler destile su ile yıkandı ve **K_{KH}** olarak adlandırıldı.

6. 0,1 M NaOH ile oda 60 °C'de iki saat karıştırıldı ve bu işlem üç kez tekrarlandı. Daha sonra kemikler destile su ile yıkandı ve **K_{KB}** olarak adlandırıldı.

Elde edilen tüm balık kemikleri etüvde 40 °C'de kurutuldu ve havanda >200 µm olacak şekilde öğütüldü.

3.2.2. Adsorpsiyon Deneyleri

Adsorpsiyon deneyleri CuCl₂, CrCl₃, CoCl₂, NiCl₂, CdCl₂ ve Pb(NO₃)₂ metal tuzlarının sulu çözeltilerinde içerisinde ve kemikler metal çözeltiler ile etkileştirilerek gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon çalışmaları manyetik karıştırıcı-ısıtıcı ile 100 ml erlenlerde sabit sıcaklıklarda yapılmıştır. Deneyler oda sıcaklığında (20±1 °C) ve 0,4 gr adsorbana karşılık 100 ml (1/250 adsorban/çözelti) metal çözeltisi ortamında ve 200 rpm karıştırma hızında, 30 saat adsorpsiyon etkileşim zamanı içerisinde yapılmıştır. Adsorpsiyon süresince farklı zaman aralıklarında çözelti ortamından örnek alındı ve süzgeç kâğıdından süzülerek ICP-AES ile çözeltilerde değişen metal miktarı ölçülmüştür.

Balık kemiklerinin metal adsorpsiyon miktarının maksimum olduğu en uygun şartları belirlemek amacıyla aşağıda verilen parametrelere bağlı adsorpsiyon değişimleri incelenmiştir.

- Temizleme yönteminin etkisi
- Balık türünün etkisi
- Zamanın etkisi
- Sıcaklığın etkisi
- Adsorban miktarının etkisi
- Karıştırma hızının etkisi
- pH'ın etkisi
- Çözelti konsantrasyonunun etkisi

3.2.2.1. Temizleme Yönteminin Etkisi

Balık kemiklerine altı çeşit temizleme yöntemi uygulanmış ve en iyi adsorpsiyon kapasitesine sahip yöntem araştırılmıştır. Bu amaçla gösterge sorbent olarak kupez balığı kemiği ve metal iyonu olarak ise Cu^{+2} metali kullanılmıştır. Temizleme yöntemi uygulanan K_{KS} , K_{KA} , K_{KP} , K_{KB} , K_{KE} ve K_{KH} balık kemikleri, 0,4 gr alınarak 100 ml 500 mg/L Cu^{+2} çözeltisi ile oda sıcaklığında (20 ± 1 °C), 200 rpm karıştırma hızı ve pH 4,5'te 30 saat etkileştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar birbiri içerisinde karşılaştırılmıştır.

3.2.2.2. Balık Türü Etkisi

Bu çalışmada farklı balık türlerine ait kemiklerin metal gideriminde etkisinin olup olmadığı araştırılmıştır. Bu amaçla hamsi, sardalya, kupez, lüfer ve çipura olmak üzere beş çeşit balık türü seçilmiştir. Kemikler sodyum hidroksit temizleme yöntemi (en iyi adsorpsiyon kapasitesine sahip olması nedeniyle) ile temizlenmiş ve sırasıyla K_{HB} , K_{SB} , K_{KB} , K_{LB} ve K_{CB} olarak adlandırılmıştır. Balık türlerine ait kemiklerin adsorpsiyona etkisini belirlemek amacıyla deneylerde Cu^{+2} metal iyonu (en etkin) kullanılmıştır. Balık kemikleri 0,4 g alınarak 100 ml 500 mg/L Cu^{+2} çözeltisi ile oda sıcaklığında (20 ± 1 °C), 200 rpm karıştırma hızı ve pH 4,5'te 30 saat etkileştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar birbiri içerisinde karşılaştırılmıştır. Bu çalışmada diğer tüm adsorpsiyon deneylerinde model sorbent olarak K_{KB} kullanılmıştır.

3.2.2.3. Zaman Etkisi

Zamanın adsorpsiyon miktarına etkisini belirlemek amacıyla, deneysel çalışmalarda farklı zaman aralıklarında (15 d (dakika), 30 d, 1 s (saat), 3 s, 5 s, 8 s, 10 s, 12 s, 15 s, 24 s, 30 s) çözelti ortamından örnek alınarak ICP-AES ile çözeltide değişen metal miktarı ölçülmüş ve zamana karşı adsorpsiyon değişimi belirlenmiştir. Deney sonuçlarından elde edilen veriler kullanılarak zamana bağlı adsorpsiyon değişiminin kinetik hız ve difüzyon sabitlerinin hesaplanmasında kullanılmıştır.

3.2.2.4. Sıcaklığın Etkisi

Sıcaklığın adsorpsiyon kapasitesine etkisini belirlemek amacıyla farklı sıcaklıklarda sabit çözelti konsantrasyon ve pH'larda K_{KB} kemiği Cu^{+2} , Cr^{+3} , Co^{+2} , Ni^{+2} , Cd^{+2} ve Pb^{+2} çözeltileri ile etkileştirilmiştir. Deneyler 20, 30, 40 ve 50 °C sıcaklıklarda 100 ml (1/250 adsorban/çözelti) metal çözeltisi ile 200 rpm karıştırma hızında ve çözelti pH'ları her bir metal için en iyi adsorpsiyonun gerçekleştiği çözelti ortamında yapılmıştır. Elde edilen

sonuçlar birbiri içerisinde karşılaştırılmış ve termodinamik hesaplamalar için kullanılmıştır.

3.2.2.5. Adsorban Miktarının Etkisi

Adsorpsiyon kapasitesinin en iyi olduğu adsorban miktarını belirlemek için K_{KB} kemiği farklı miktarlarda 100 ml 500 mg/L çözeltisi ile oda sıcaklığında (20 ± 1 °C), pH 4,5 Cu^{+2} çözeltisi ortamında 30 saat etkileştirilmiştir. Adsorban / Çözelti miktarı aşağıdaki oranlarda gerçekleştirilmiştir:

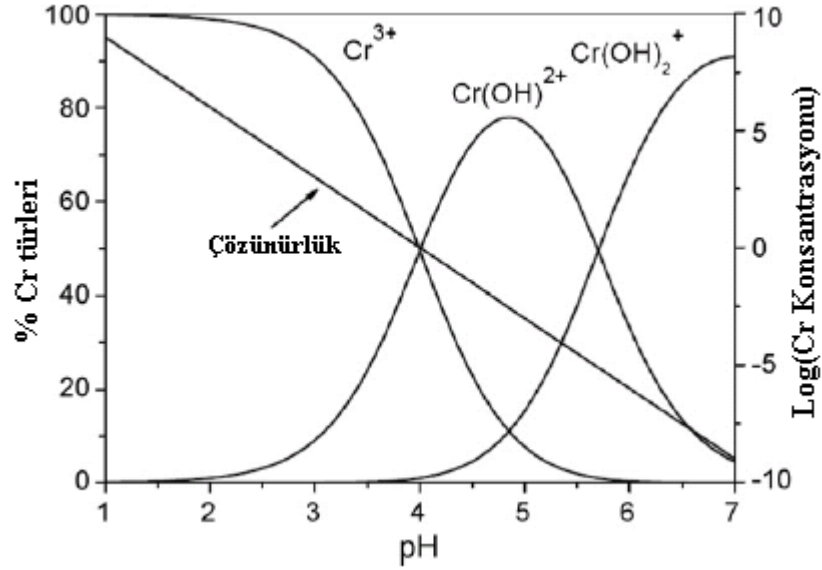
- 0,2 gr balık kemiği 100 ml Cu^{+2} çözeltisi (1/500)
- 0,4 gr balık kemiği 100 ml Cu^{+2} çözeltisi (1/250)
- 0,8 gr balık kemiği 100 ml Cu^{+2} çözeltisi (1/125)
- 1,6 gr balık kemiği 100 ml Cu^{+2} çözeltisi (1/62.5)

3.2.2.6. Karıştırma Hızının Etkisi

Karıştırma hızının adsorpsiyon miktarına etkisini belirlemek amacıyla 100, 200, 300 ve 500 rpm karıştırma hızlarında 0,4 g K_{KB} kemiği 100 ml 500 mg/L Cu^{+2} çözeltisi ile oda sıcaklığında (20 ± 1 °C) ve pH 4,5'te 30 saat etkileştirilmiştir ve elde edilen sonuçlar karşılaştırılmıştır.

3.2.2.7. pH'in Etkisi

Adsorpsiyon miktarına pH'in etkisini belirlemek için değişik pH aralıklarında kemiklerin adsorpsiyon kapasiteleri ölçülmüştür. Bu amaçla 100 ml farklı pH'larda 500 mg/L Cu^{+2} , 230 mg/L Cr^{+3} , 430 mg/L Co^{+2} , 450 mg/L Ni^{+2} , 500 mg/L Cd^{+2} ve 780 mg/L Pb^{+2} çözeltileri ile 0,4 gr K_{KB} kemiği oda sıcaklığı (20 ± 1 °C) ve 200 rpm karıştırma hızında 30 saat etkileştirilmiştir. Çözelti pH'ları seyreltik NaOH ve HNO_3 ile ayarlanmıştır. Cr^{+3} 'ün pH 4'ten sonra krom hidroksit oluşturması sebebiyle pH 3 ve 3,5'te çalışılmıştır. Cr^{+3} iyonunun su ortamında pH'a bağlı krom türlerinin dağılımı Şekil 8'de verilmiştir (Wu ve ark., 2008). Bazı metaller yüksek konsantrasyonlarda metal hidroksitleri şeklinde çökmektedir. Örnek olarak Cu^{+2} 'nin yüksek konsantrasyonda pH 6'dan sonra $Cu(OH)_2$ oluşturması sebebi ile Cu^{+2} için pH 3, 4, 4,5 ve 5'de çalışıldı. Co^{+2} , Pb^{+2} , Cd^{+2} ve Ni^{+2} çözeltileri için ise pH 3, 4, 5, 5,5 ve 6 'da çalışılmıştır.



Şekil 8. Cr⁺³ çözünürlük limiti ve çözelti pH'ına bağlı krom türlerinin dağılımı

3.2.2.8. Çözelti Konsantrasyonunun Etkisi

Adsorpsiyonun meydana geldiği çözelti ortamında mevcut metal konsantrasyonunun adsorpsiyon kapasitesine etkisini belirlemek amacıyla Cu⁺², Co⁺², Cd⁺², Cr⁺³, Ni⁺² ve Pb⁺² metalleri farklı konsantrasyonlarda K_{KB} kemiği ile etkileştirilmiştir. Her bir metalin adsorpsiyon kapasitesine bağlı olarak 50 ile 2000 mg/L metal konsantrasyonu aralığında çalışılmıştır. Deneyler oda sıcaklığında (20±1 °C) 100 ml (1/250 adsorban/çözelti) metal çözeltisi ile 200 rpm karıştırma hızında ve çözelti pH'ları her bir metal için en iyi adsorpsiyonun gerçekleştiği çözelti ortamında yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar birbiri içerisinde karşılaştırılarak Langmuir ve Freundlich izoterm hesaplamaları için kullanılmıştır.

3.2.3. Desorpsiyon

Desorpsiyon çalışmaları için deneysel çalışmalarda belirlenen adsorpsiyon miktarı en yüksek konsantrasyonlarda K_{KB} kemiği metal çözeltileri ile etkileştirilmiştir. Her bir metalin adsorpsiyon kapasitesine bağlı olarak yaklaşık 1000 ile 2000 mg/L metal konsantrasyonu aralığında adsorpsiyon yapılmıştır. Böylece K_{KB} kemiği için gram başına en fazla adsorplanan Cu⁺², Cr⁺³, Co⁺², Ni⁺², Cd⁺² ve Pb⁺² metalleri elde edilmiştir. Deneyler oda sıcaklığında (20±1 °C) 100 ml (1/250 adsorban/çözelti) metal çözeltisi ile 200 rpm karıştırma hızında ve çözelti pH'ları her bir metal için en iyi adsorpsiyonun gerçekleştiği çözelti ortamında yapılmıştır.

Desorpsiyon deneyleri farklı çözelti ortamlarında gerçekleştirildi. Deneyler oda sıcaklığında (20 ± 1 °C), 1/50 adsorban/çözelti oranı ve 200 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir. En fazla adsorpsiyon miktarına sahip K_{KB-Cu} , K_{KB-Cr} , K_{KB-Co} , K_{KB-Ni} , K_{KB-Cd} ve K_{KB-Pb} kemikleri pH 2, pH 4, pH 4+0,1 M NaCl ve pH 4+0,01 M NaCl çözeltileri ile 12 saat etkileştirilmiştir. Daha sonra ICP-AES ile çözeltilerde mevcut metal iyonları ölçüldü ve desorpsiyon miktarları belirlenmiştir.

3.2.4. Çoklu Metal İyon Karışımlarının Adsorpsiyonu

Çözelti ortamında çoklu metal iyonlarının adsorpsiyon kapasitelerini belirlemek amacıyla aynı çözelti ortamında 100 mg/L konsantrasyonlarda Cu^{+2} , Co^{+2} , Cd^{+2} , Cr^{+3} , Ni^{+2} ve Pb^{+2} metalleri K_{KB} kemiği ile etkileştirilmiştir. Deneyler oda sıcaklığında (20 ± 1 °C) 100 ml (1/250 adsorban/çözelti) metal çözeltisi ile 200 rpm karıştırma hızında ve 3,5 çözelti pH'da (Cr iyonlarının çökmemesi için) yapılmıştır.

3.2.5. İstatistiksel Analiz

Tanımlayıcı istatistikler (ortalama ve standart sapma), farklı konsantrasyon ve sıcaklıklar ile elementler arasındaki etkileşimler; Microsoft Office Excel 2007 (Seattle, USA) yazılımı kullanılarak, tek yönlü varyans analizi (ANOVA) yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Denemeler 3 tekerrürlü olarak yapılmış olup, elde edilen bulguların önemlilik dereceleri $P < 0,05$ olarak test edilmiştir (Zar, 1999).

BÖLÜM 4**ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA****4.1. Balık Kemiklerinin Yapı Analizleri ve Karakterizasyonu****4.1.1. Balık Kemiklerinin Mineral ve Element Bileşimleri**

Farklı temizleme yöntemleri ile temizlenmiş balık kemiklerinin Ca, P, C, S, Na ve Mg % bileşimleri Çizelge 8’de verilmiştir. Ca, P, Na ve Mg analizleri ICP-AES cihazı, carbon (C) ve kükürt (S) miktarı karbon-kükürt analiz cihazı yardımıyla yapılmıştır. Çizelge 8’e göre kalsiyum ve fosfor miktarı en fazla K_{KB} kemiğinde % 28,72 Ca ve 13,58 P olarak belirlenmiştir. K_{KS} , K_{KA} ve K_{KP} kemiklerinde Ca-P miktarının diğer kemiklere göre düşük olduğu görülmüştür. K_{KS} , K_{KA} ve K_{KP} kemiklerinin karbon içeriğine bakıldığında yaklaşık sırasıyla % 25,41, 24,28 ve 23,68 olarak saptanmıştır. Bu sonuçlara dayanarak K_{KS} , K_{KA} ve K_{KP} kemikleri için karbon içeriğinin yüksek Ca-P miktarının düşük olması balık yağlarından kaynaklanan yağ asitleri olduğu söylenebilir. K_{KH} ve K_{KE} kemiklerine ait Ca ve P miktarının K_{KB} ’göre düşük olduğu ve karbon miktarının yine nispeten K_{KB} ’göre yüksek olduğu belirlenmiştir. HAP miktarının ve Ca/P oranının en yüksek K_{KB} kemiğine ait olduğu görülmüştür. Kemikler içerisindeki HAP miktarı kalsiyum miktarına göre hesaplanmıştır. Çizelge 8’e göre toplam yüzdenin yaklaşık olarak % 50 düşük olmasının nedeni HAP yapısında mevcut oksijenin (O) hesaba katılmamasına bağlanabilir.

Çizelge 8. K_{KS} , K_{KA} , K_{KP} , K_{KH} , K_{KE} ve K_{KB} kemiklerinin element kompozisyonu

Element (%)	K_{KS}	K_{KA}	K_{KP}	K_{KH}	K_{KE}	K_{KB}	Cihaz
Ca	12,41	13,85	15,62	24,13	25,35	28,72	ICP-AES
P	6,73	7,34	8,17	11,22	12,44	13,58	ICP-AES
Na	0,12	0,3	0,4	0,75	0,79	0,93	ICP-AES
Mg	0,11	0,12	0,15	0,43	0,46	0,51	ICP-AES
K	0,04	0,05	0,04	0,13	0,14	0,17	ICP-AES
C	25,41	24,28	23,68	16,37	15,30	10,65	C-S Analizörü
S	0,12	0,11	0,12	0,16	0,10	0,04	C-S Analizörü
Toplam %	44,94	46,05	48,18	54,41	54,58	54,60	
Tahmini HAP %	32±0,4	36±0,4	41±0,5	65±0,7	66±0,7	72±0,9	
Ca/P mol oranı	1,42	1,45	1,47	1,52	1,57	1,63	

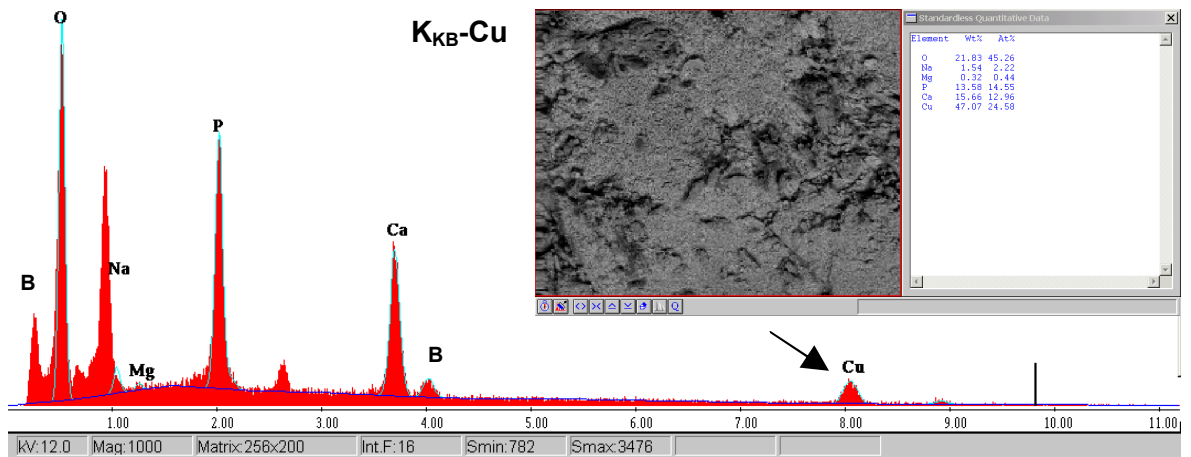
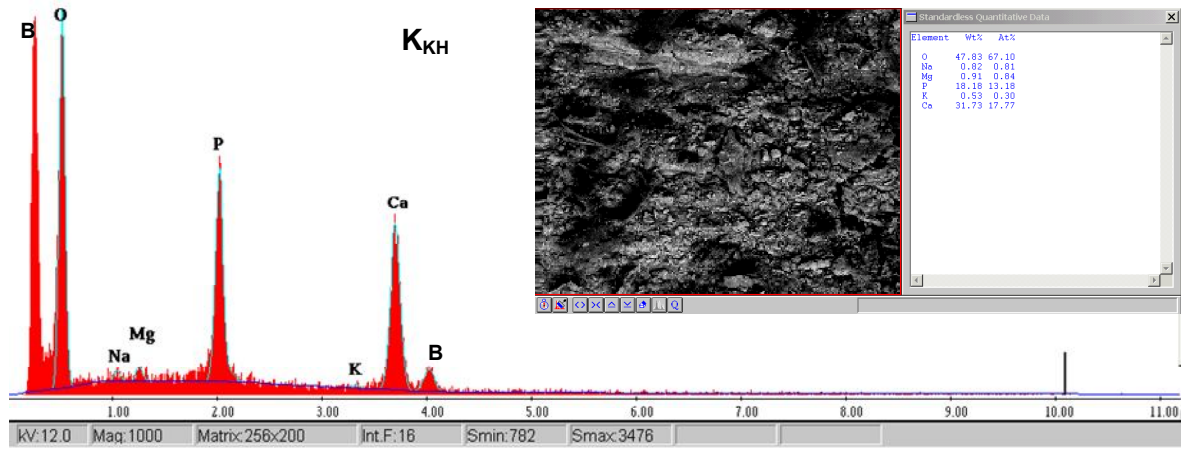
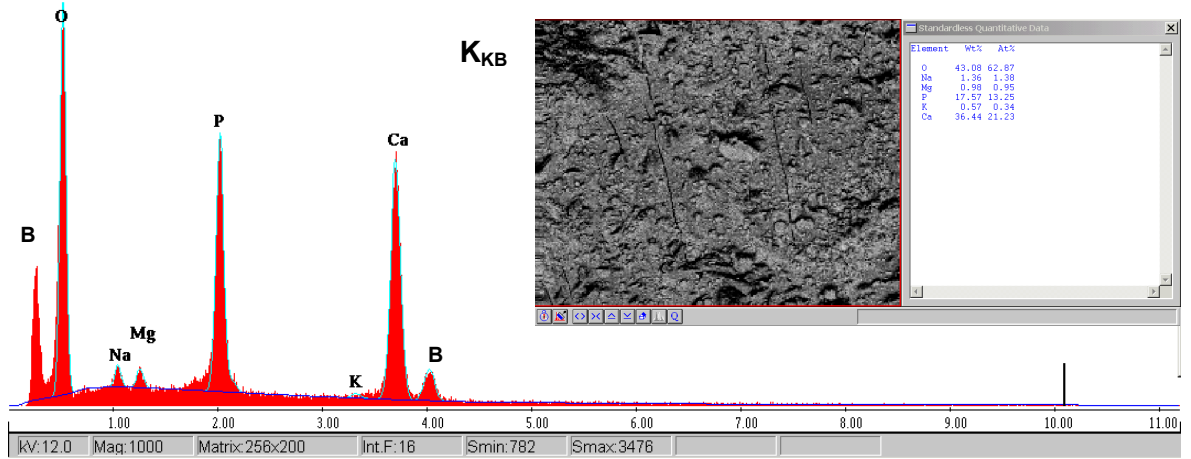
% : Kütüce Yüzde

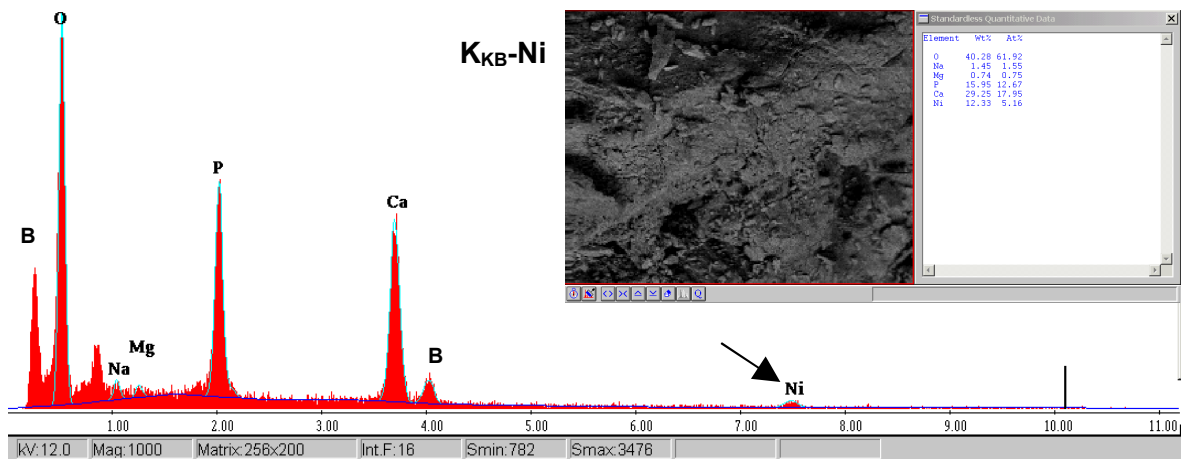
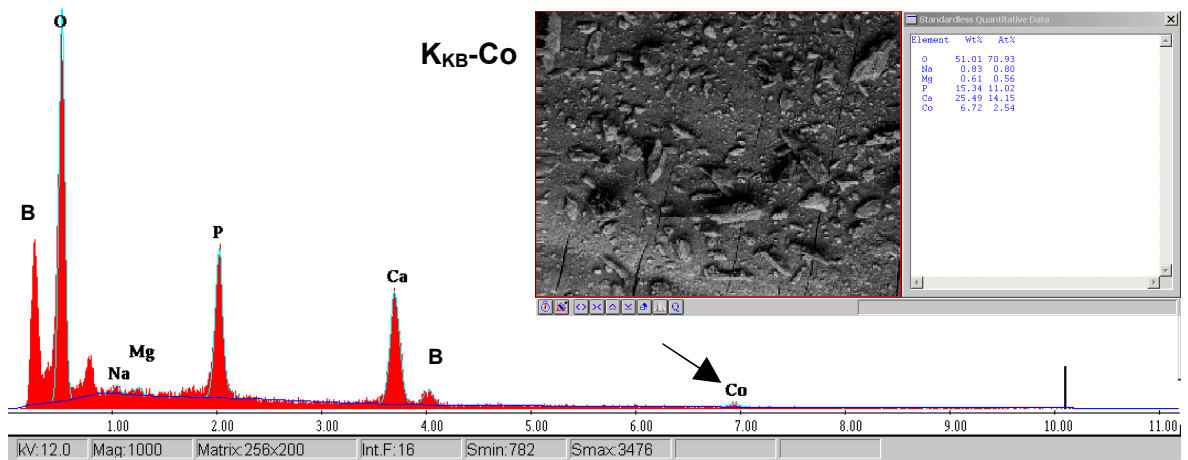
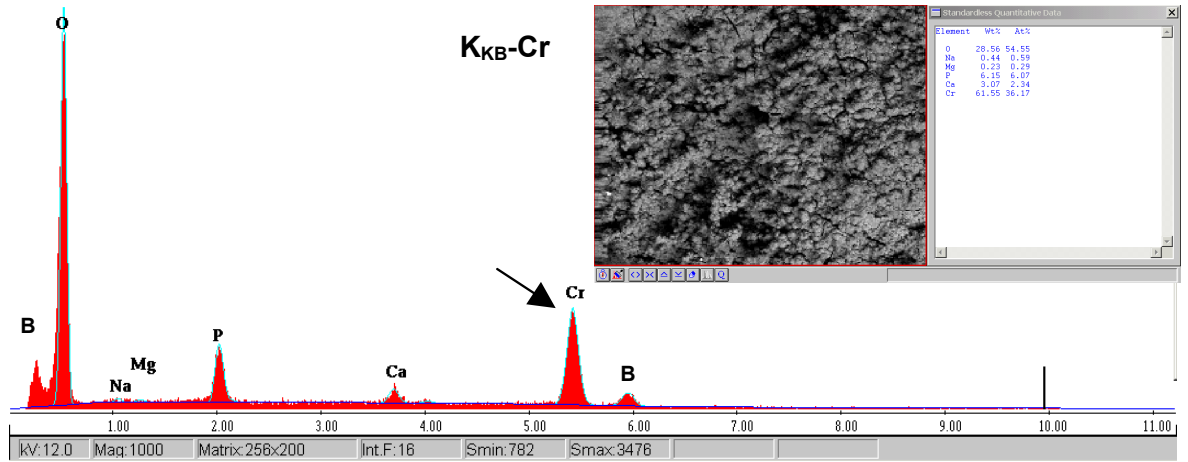
4.1.2. Balık Kemiklerinin EDX Analizleri ve SEM Görüntüleri

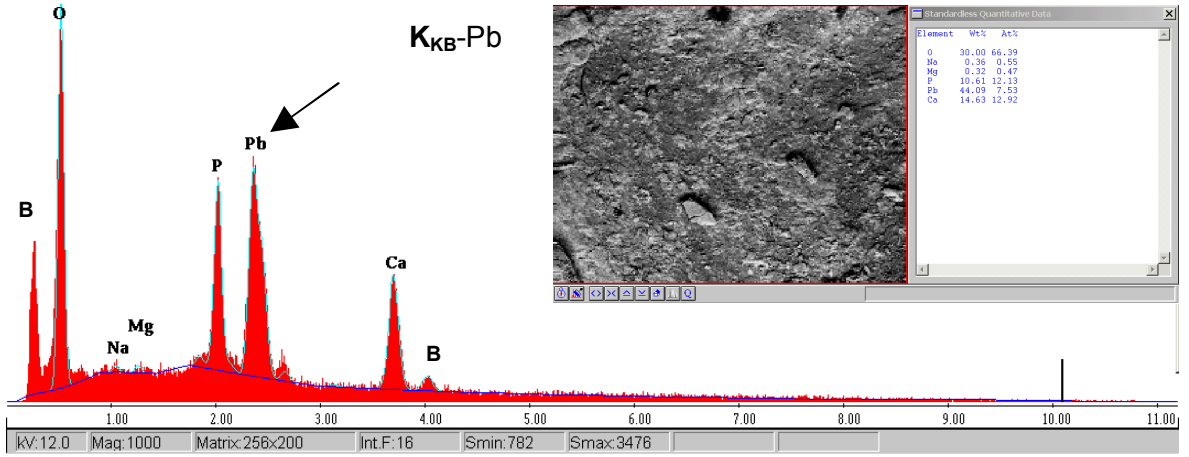
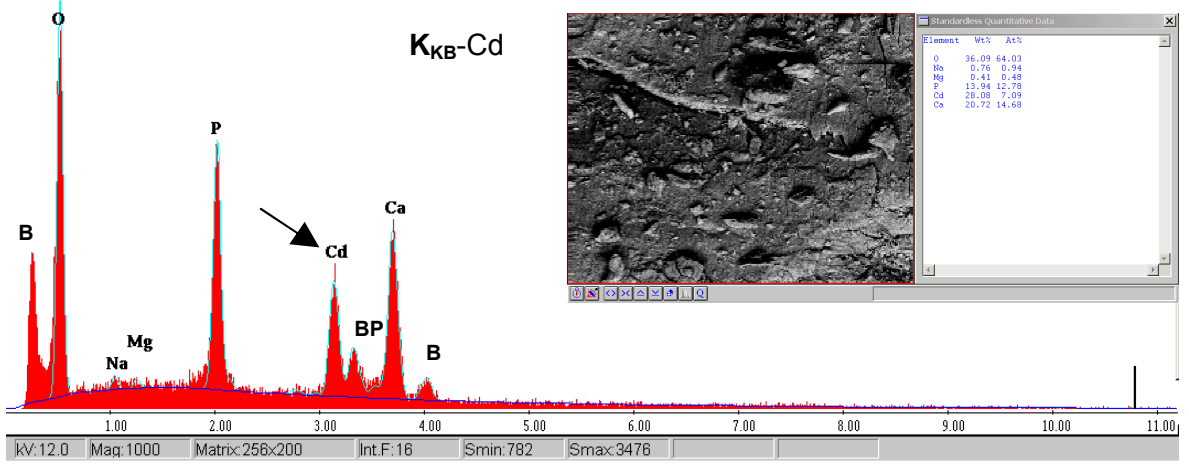
SEM cihazının EDX dedektörü ile kemik örneklerinin elementel içeriği nicel ve nitel olarak bulunmuştur. Analiz sonuçları Çizelge 9’da ve EDX analizine ait spektrumlar da Şekil 9’da verilmiştir. Kemik örneklerinin EDX analizlerinde, elektron mikroskobunun odaklandığı bölgenin elementel analizi yapılmakta olup Şekil 9’da her spektruma ait SEM görüntüsü verilmiştir. Kemik partiküllerinin yüzey alanları elementel içerik bakımından heterojen yüzey olarak tanımlanabilir. Bu nedenle elektron mikroskobunun odaklandığı bölge kemik partikülünün çok küçük bir bölümü olduğundan EDX analizinden elde edilen elementel içeriğinde sapmalar olabilmektedir. Çizelge 9’a göre K_{KH} ve K_{KB} ’nin kalsiyum yüzdesi 31,73 ve 36,44, fosfor yüzdesi 18,18 ve 17,57 olarak belirlenmiştir. K_{KH} ve K_{KB} için Ca/P oranları sırayla 1,34 ve 1,60 olarak hesaplanmıştır. K_{KH} ’nin Ca/P oranının Çizelge 8’de 1,52’ye karşılık Çizelge 9’a göre 1,34 olarak düşük çıkmasının nedeni, yukarıda açıklanan kemik yüzeyinin heterojen elementel içeriğe sahip olmasına bağlanabilir. K_{KB} için Ca/P oranı, EDX ve ICAP-AES analizleri ile hesaplanan değerlerin birbirine çok yakın olduğu belirlenmiştir. K_{KB} kemiğine adsorplanmış metal iyonlarının EDX analiz sonuçları Çizelge 9’da kütlece yüzde olarak verilmiştir. Her bir metalin adsorpsiyon sonrasında kemik yüzeyindeki kütlece varlığı EDX analizinde görülmektedir. Şekil 9’daki spektrumların da metal bandlarının varlığı kemik yüzeyinde adsorpsiyonun net olarak olduğunun bir göstergesidir.

Çizelge 9. K_{KH} , K_{KB} , K_{KB-Cu} , K_{KB-Cr} , K_{KB-Co} , K_{KB-Ni} , K_{KB-Cd} ve K_{KB-Pb} kemiklerine ait SEM-EDX analiz sonuçları ve Ca/P mol oranları

Element (%)	K_{KH}	K_{KB}	K_{KB-Cu}	K_{KB-Cr}	K_{KB-Co}	K_{KB-Ni}	K_{KB-Cd}	K_{KB-Pb}
Ca	31,73	36,44	15,66	3,07	25,49	29,25	20,72	14,63
P	18,18	17,57	13,58	6,15	15,34	15,95	13,94	10,61
Na	0,82	1,36	1,54	0,44	0,83	1,45	0,76	0,36
Mg	0,91	0,98	0,32	0,23	0,61	0,74	0,41	0,32
O	47,83	43,08	21,83	28,56	51,01	40,28	36,09	30,00
Cu	-	-	47,07	-	-	-	-	-
Cr	-	-	-	61,55	-	-	-	-
Co	-	-	-	-	6,72	-	-	-
Ni	-	-	-	-	-	12,33	-	-
Cd	-	-	-	-	-	-	28,08	-
Pb	-	-	-	-	-	-	-	44,09
Toplam %	100	100	100	100	100	100	100	100
Ca/P mol oranı	1,34	1,60	0,89	0,38	1,28	1,41	1,14	1,06



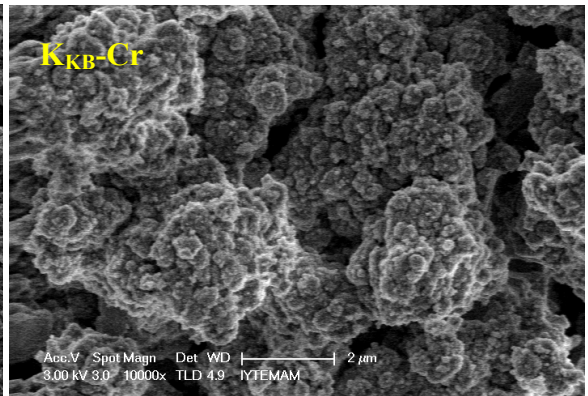
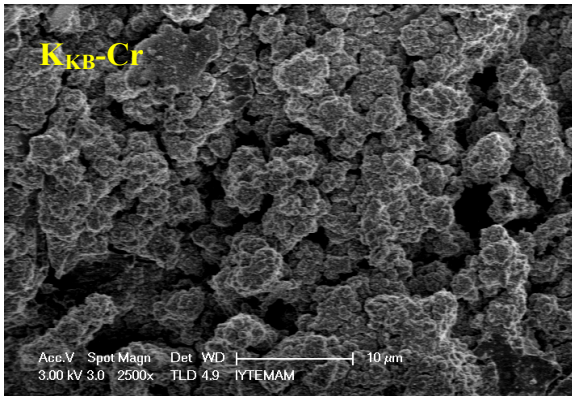
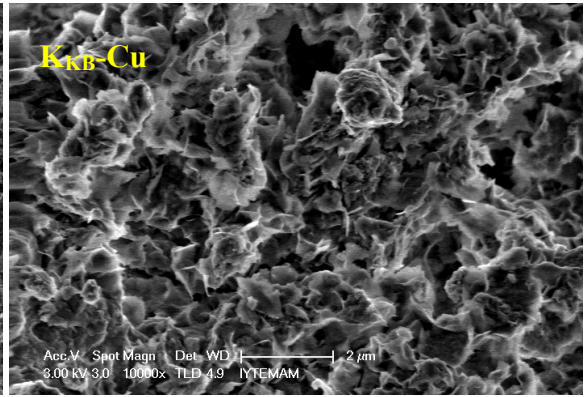
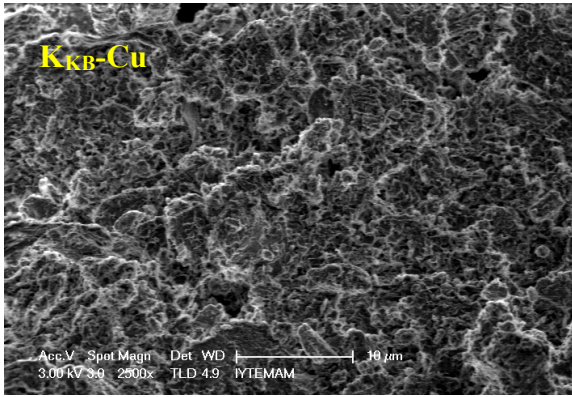
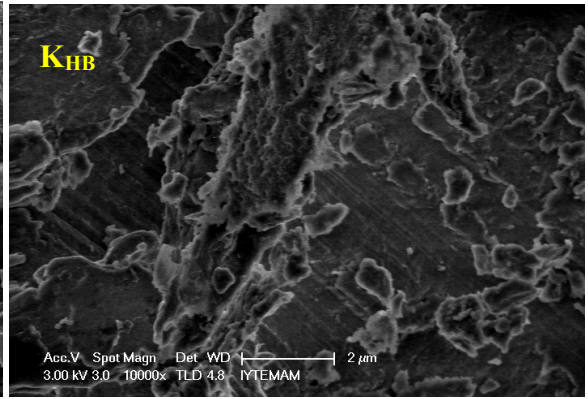
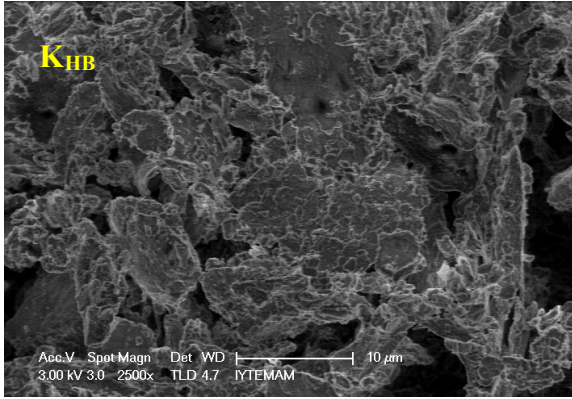
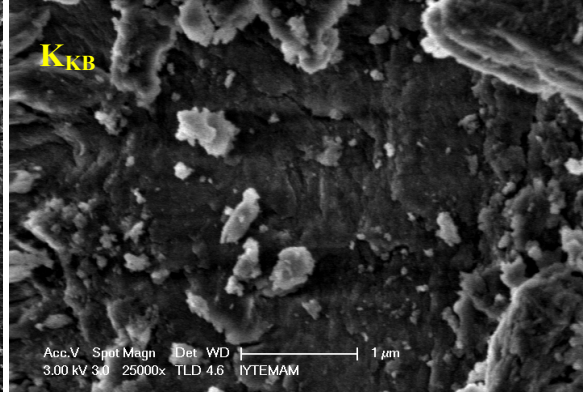
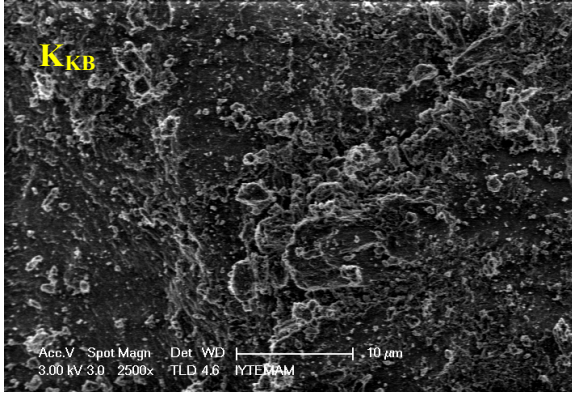


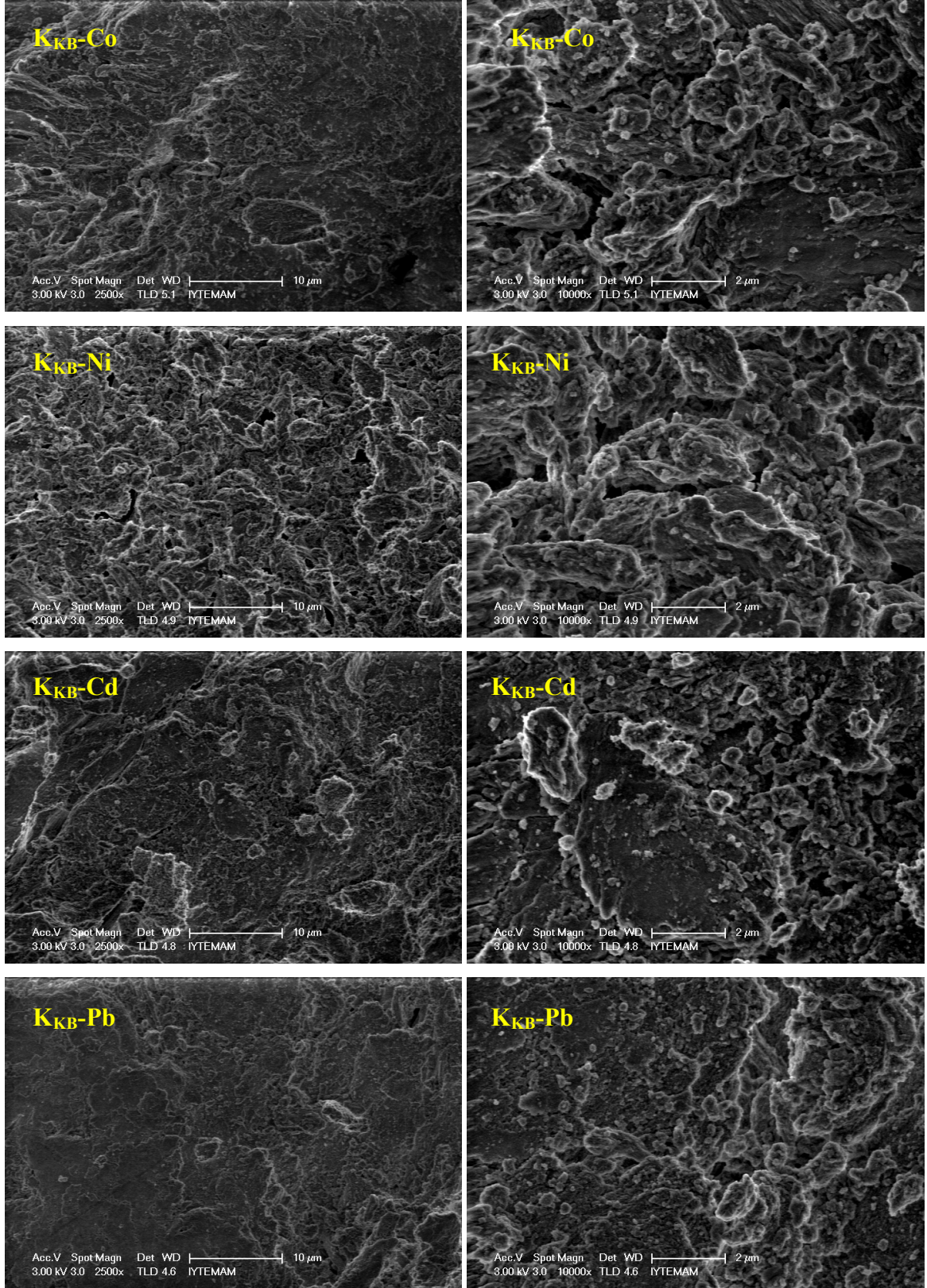


B: Bilinmeyen Pik

Şekil 9. K_{KB}, K_{KH}, K_{KB-Cu}, K_{KB-Cr}, K_{KB-Co}, K_{KB-Ni}, K_{KB-Cd} ve K_{KB-Pb} kemiklerine ait SEM-EDX Spektrumları

K_{KB}, K_{KH}, K_{KB-Cu}, K_{KB-Cr}, K_{KB-Co}, K_{KB-Ni}, K_{KB-Cd} ve K_{KB-Pb} kemiklerine ait 10 ve 2 µm'lik SEM görüntüleri Şekil 10'da sunulmuştur. K_{KB} ve K_{KH} 2 µm'lik SEM görüntülerinde yüzeyler düzgün bir yapıya sahiptir. K_{KB}'nin metal adsorpsiyonundan sonra özellikle Cu ve Cr metallerinin kemik yüzeyini değiştirdiği açık bir şekilde görülmektedir. Kemik yüzeyindeki bu değişim Şekil 20'de verilen reaksiyon mekanizmasından kaynaklandığı söylenebilir. K_{KB}'nin yüzeyinde mevcut bulunan (HAP)-ONa'nın tek değerlikli Na⁺ iyonu yerine geçen iki değerlikli Cu⁺² iyonunun geçmesi ile (HAP-O)-Cu-(O-HAP) oluşmaktadır. Bu iyon değişimi mekanizması ile 1 µm'den çok daha düşük HAP partikülleri kemik yüzeyine tutunarak yüzeyin farklılaşmasını sağlamaktadır. Co, Ni, Cd ve Pb adsorpsiyonlarından sonra kemik yüzeyinde değişmelerin olduğu görülmüştür.



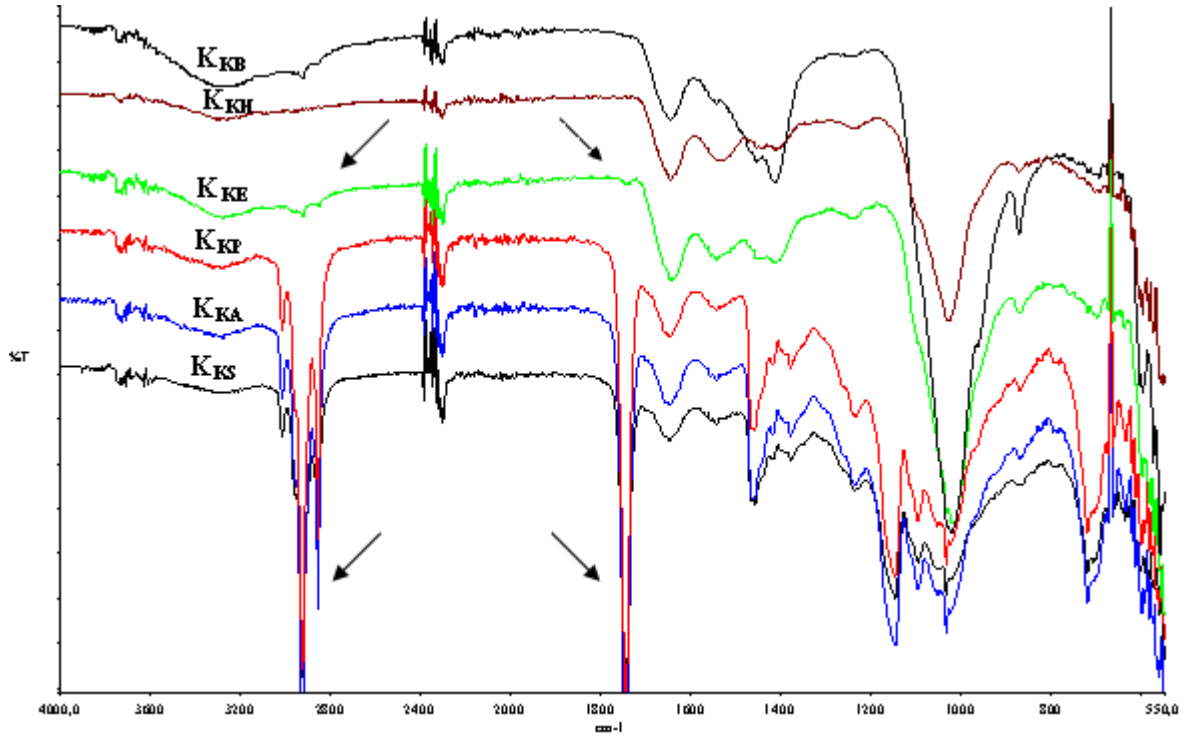


Şekil 10. K_{KB}, K_{HB}, K_{KB}-Cu, K_{KB}-Cr, K_{KB}-Co, K_{KB}-Ni, K_{KB}-Cd ve K_{KB}-Pb kemiklerine ait SEM görüntüleri (10-2 µm)

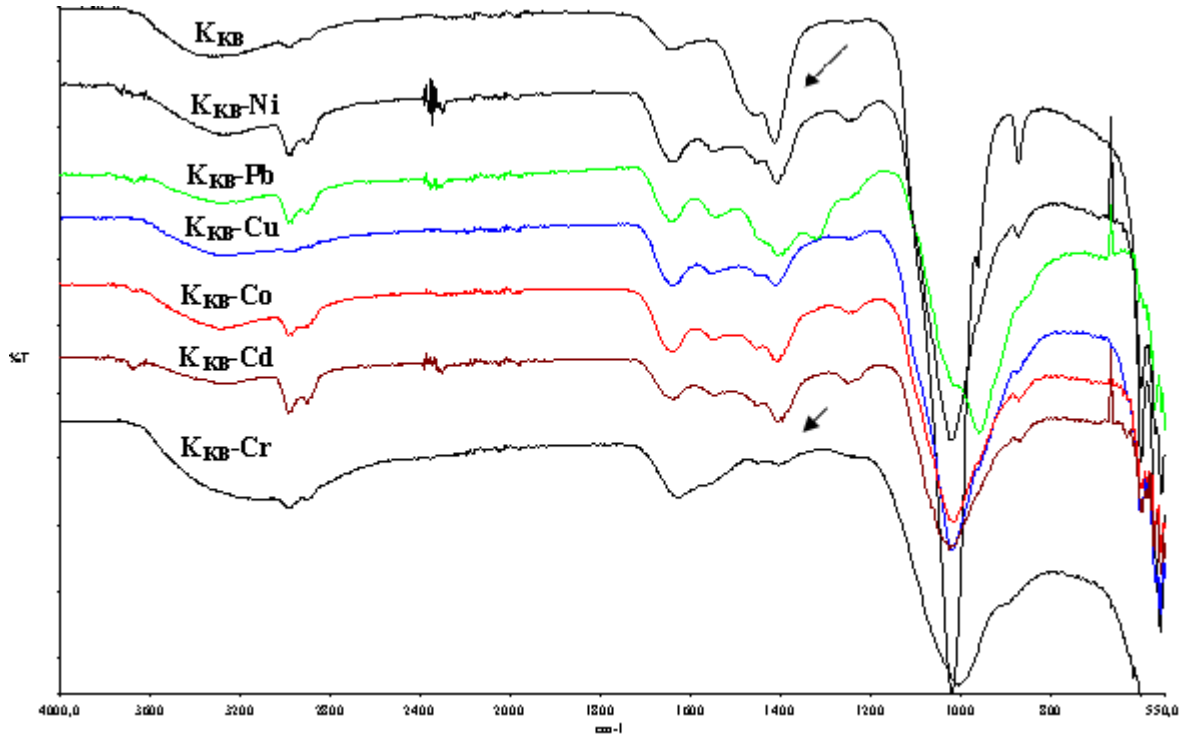
4.1.3. Kemiklerin FT-IR Spektrumları

Balık kemiklerinin FT-IR analizlerine ait spektrumlar Şekil 11 ve Şekil 12’de verilmiştir. Farklı yöntemlerle temizlenmiş K_{KS} , K_{KA} , K_{KP} , K_{KE} , K_{KH} ve K_{KB} kemiklerinin Çizelge 10’daki FT-IR verileri incelendiğinde HAP’in mevcut yapısında bulunan -OH grubuna ait karakteristik titreşim pikleri zayıf olarak sırasıyla 3329, 3337, 3342, 3319, 3316 ve 3322 cm^{-1} ’de gözlenmiştir. Bunun yanı sıra kemiklerin ana yapısında bulunan PO_4^{-3} grubunun ait titreşim bandları 1033, 1035, 1030, 1031, 1017 ve 1021 cm^{-1} ’de gözlenmiştir. Tüm balık kemiklerinde 1410 ve 1450 cm^{-1} ’deki bandlar CO_3^{-2} gruplarına ait olduğu belirlenmiştir. Bu piklerle birlikte K_{KS} , K_{KA} ve K_{KP} kemiklerine ait 2920 ve 2980 cm^{-1} ’deki piklerin alifatik $-CH_2$ gruplarına ait titreşim bandları olduğu görülmüştür. Bunun yanı sıra spektrumun 1743 cm^{-1} ’deki piklerin karbonil gruplarına ($-C=O$) ait titreşim bandları olduğu saptanmıştır. Spektrumun 2900 cm^{-1} ’deki alifatik- CH_2 ve 1740 cm^{-1} ’deki karbonil gruplarının K_{KE} , K_{KH} ve K_{KB} kemiklerinde olmadığı belirlenmiştir. Alifatik $-CH_2$ ve karbonil gruplarına ait piklerin yağ asitlerinden ileri geldiği söylenebilir. Bu piklerin K_{KS} , K_{KA} ve K_{KP} kemiklerinde görülmesinin nedeni kemiklerde bulunan yağların arınmaması olarak değerlendirilebilir.

K_{KB-Cr} , K_{KB-Cd} , K_{KB-Co} , K_{KB-Cu} , K_{KB-Pb} , K_{KB-Ni} ve K_{KB} kemiklerine ait FT-IR spektrumları Şekil 12’de, deneysel veriler ise Çizelge 10’da verilmiştir. K_{KB} kemiğinin metal adsorpsiyonundan sonra 1090 ve 1040 cm^{-1} ’de PO_4^{-3} gruplarına ait titreşim bandlarının şiddetlerinde azalmanın olduğu, 1410 ve 1450 cm^{-1} bandlarına ait CO_3^{-2} gruplarının bandlarında da belirgin bir azalmanın olduğu görülmüştür. Metal bağlarına ait bandların 550 cm^{-1} ve daha düşük bandlarda görülmesi nedeniyle bu bölgede net bir yorum yapılamamıştır. Bu piklerle birlikte K_{KB-Cd} , K_{KB-Co} , K_{KB-Pb} ve K_{KB-Ni} kemiklerine ait 2920 ve 2980 cm^{-1} ’deki zayıf piklerin alifatik $-CH_2$ gruplarına ait titreşim bandları olduğu belirlenmiştir. Bu alifatik piklerin K_{KB} kemiğine göre daha belirgin hale gelmesinin nedeni olarak kullanılan kimyasal, deney düzenekleri veya adsorpsiyon işlemleri sonrasında kaynaklanabilecek organik kaynaklı safsızlıkların bulaşması olarak değerlendirildi. Çizelge 10’da tüm balık kemiklerine ait 1640 ve 1540 cm^{-1} ’deki pikler imin ($-C=N-$) bandına ait olduğu belirlenmiştir.



Şekil 11. K_{KS}, K_{KA}, K_{KP}, K_{KE}, K_{KH} ve K_{KB} kemikleri için FT-IR Spektrumları



Şekil 12. K_{KB}-Cr, K_{KB}-Cd, K_{KB}-Co, K_{KB}-Cu, K_{KB}-Pb, K_{KB}-Ni ve K_{KB} kemikleri için FT-IR Spektrumları

Çizelge 10. Balık Kemikleri için FT-IR verileri

Bileşik	-OH (cm ⁻¹)	A-CH ₂ (cm ⁻¹)	-C=O (cm ⁻¹)	İmin (-C=N-)	CO ₃ ⁻² (cm ⁻¹)	PO ₄ ⁻³ (cm ⁻¹)
K _{KS}	3329, 1235	2923, 2853	1744	1646	1456, 1419, 876	1033
K _{KA}	3337, 1238	2924, 2855	1743	1645	1457, 1419, 868	1035
K _{KP}	3342, 1223	2923, 2853	1743	1645	1457, 1417, 868	1030
K _{KH}	3319, 1255	-	-	1644	1442, 1411, 872	1031
K _{KE}	3316, 1237	-	-	1642	1442, 1411, 872	1017
K _{KB}	3322, 1244	-	-	1644	1452, 1413, 872	1021
K _{KB-Cu}	3279, 1244	-	-	1642	1452, 1413, 876	1023
K _{KB-Cr}	3233, 1250	2985, 2886	-	1630	1450, 1409, 888	1008
K _{KB-Co}	3308, 1246	2977, 2895	-	1640	1454, 1409, 872	1023
K _{KB-Ni}	3300, 1244	2977, 2894	-	1638	1454, 1407, 874	1023
K _{KB-Cd}	3287, 1250	2977, 2886	-	1642	1452, 1411, 868	1025
K _{KB-Pb}	3275, 1248	2985, 2886	-	1644	1448, 1398	965

4.1.4. Balık Kemiklerinin TG, DTG ve DTA Analizleri

Balık kemikleri ve metal adsorpsiyonlarına ait TG, DTG ve DTA eğrileri sırasıyla Şekil 13, 14 ve 15'te verilmiştir. K_{KB}, K_{KB-Cu}, K_{KB-Cr}, K_{KB-Co}, K_{KB-Ni}, K_{KB-Cd} ve K_{KB-Pb}'ye ait TG spektrumları incelendiğinde termal bozunmaların 170 ile 240 °C sıcaklıklar arasında başladığı gözlenmiştir.

K_{KB} kemiğine ait termal analiz verileri Çizelge 11'de verilmiştir. K_{KB}'nin TG eğrisi incelendiğinde termal bozunmanın başladığı sıcaklık 211 °C, % 10, % 20 ve % 25 kütle kaybının gözlemlendiği sıcaklıklar sırasıyla 328 °C, 422 °C ve 508 °C olarak belirlenmiştir. 800 °C'deki toplam kütle kaybının % 30,12 olduğu yani % 69,88'inin kalıntı olarak kaldığı gözlenmiştir. DTG eğrisine göre bozunmanın tek adımda gerçekleştiği ve maksimum bozunma sıcaklık (T_{max.}) değeri 352 °C olarak gözlenmiştir. Bozunmanın gerçekleştiği 211 °C ve 601 °C sıcaklık arasındaki maddenin kütesinin yaklaşık % 28'ini kaybettiği gözlenmiştir. DTA eğrisi incelendi zaman K_{KB} kemiğinin bozunması esnasında 397 °C'de ekzotermik pik gözlenmiştir.

K_{KB-Cu} kemiğine ait termal analiz verileri Çizelge 11'de verilmiştir. K_{KB-Cu}'nun TG eğrisi incelendiğinde termal bozunmanın başladığı sıcaklık 169 °C, % 10, % 20 ve % 25 kütle kaybının gözlemlendiği sıcaklıklar sırasıyla 261 °C, 380 °C ve 523 °C olarak

belirlenmiştir. 800 °C'deki toplam kütle kaybının % 29,27 olduğu yani % 70,73'ünün kalıntı olarak kaldığı gözlenmiştir. DTG eğrisine göre bozunmanın tek adımda gerçekleştiği ve maksimum bozunma sıcaklık (T_{max}) değeri 267 °C olarak gözlenmiştir. Bozunmanın gerçekleştiği 169 °C ve 458 °C sıcaklık arasındaki maddenin kütesinin yaklaşık % 24'ünü kaybettiği belirlenmiştir. DTA eğrisi incelendi zaman K_{KB} -Cu kemiğinin bozunması esnasında 256 °C'de ekzotermik pik gözlenmiştir.

K_{KB} -Cr kemiğine ait termal analiz verileri Çizelge 11'de verilmiştir. K_{KB} -Cr'nin TG eğrisi incelendiğinde termal bozunmanın başladığı sıcaklık 217 °C, % 10, % 20 ve % 25 kütle kaybının gözleendiği sıcaklıklar sırasıyla 293 °C, 391 °C ve 470 °C olarak belirlenmiştir. 800 °C'deki toplam kütle kaybının % 32,95 olduğu yani % 67,05'inin kalıntı olarak kaldığı gözlenmiştir. DTG eğrisine göre bozunmanın tek adımda gerçekleştiği ve maksimum bozunma sıcaklık (T_{max}) değeri 345 °C olarak gözlenmiştir. Bozunmanın gerçekleştiği 217 °C ve 517 °C sıcaklık arasındaki maddenin kütesinin yaklaşık % 27'sini kaybettiği belirlenmiştir. DTA eğrisi incelendi zaman K_{KB} -Cr kemiğinin bozunması esnasında 385 °C'de ekzotermik pik gözlenmiştir.

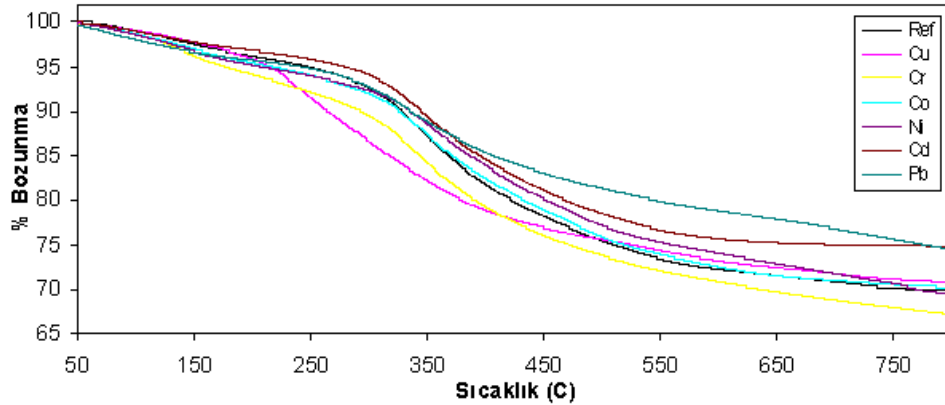
K_{KB} -Co kemiğine ait termal analiz verileri Çizelge 11'de verilmiştir. K_{KB} -Co'nun TG eğrisi incelendiğinde termal bozunmanın başladığı sıcaklık 220 °C, % 10, % 20 ve % 25 kütle kaybının gözleendiği sıcaklıklar sırasıyla 326 °C, 433 °C ve 517 °C olarak belirlenmiştir. 800 °C'deki toplam kütle kaybının % 29,82 olduğu yani % 70,18'inin kalıntı olarak kaldığı gözlenmiştir. DTG eğrisine göre bozunmanın tek adımda gerçekleştiği ve maksimum bozunma sıcaklık (T_{max}) değeri 363 °C olarak gözlenmiştir. Bozunmanın gerçekleştiği 220 °C ve 573 °C sıcaklık arasındaki maddenin kütesinin yaklaşık % 27'sini kaybettiği belirlenmiştir. DTA eğrisi incelendi zaman K_{KB} -Co kemiğinin bozunması esnasında 396 °C'de ekzotermik pik gözlenmiştir.

K_{KB} -Ni kemiğine ait termal analiz verileri Çizelge 11'de verilmiştir. K_{KB} -Ni'nin TG eğrisi incelendiğinde termal bozunmanın başladığı sıcaklık 237 °C, % 10, % 20 ve % 25 kütle kaybının gözleendiği sıcaklıklar sırasıyla 235 °C, 452 °C ve 558 °C olarak belirlenmiştir. 800 °C'deki toplam kütle kaybının % 30,48 olduğu yani % 69,52'sinin kalıntı olarak kaldığı gözlenmiştir. DTG eğrisine göre bozunmanın tek adımda gerçekleştiği ve maksimum bozunma sıcaklık (T_{max}) değeri 379 °C olarak gözlenmiştir. Bozunmanın gerçekleştiği 237 °C ve 565 °C sıcaklık arasındaki maddenin kütesinin yaklaşık % 25'ini kaybettiği belirlenmiştir. DTA eğrisi incelendi zaman K_{KB} -Ni kemiğinin bozunması esnasında 402, 754 ve 798 °C'de ekzotermik pik gözlenmiştir.

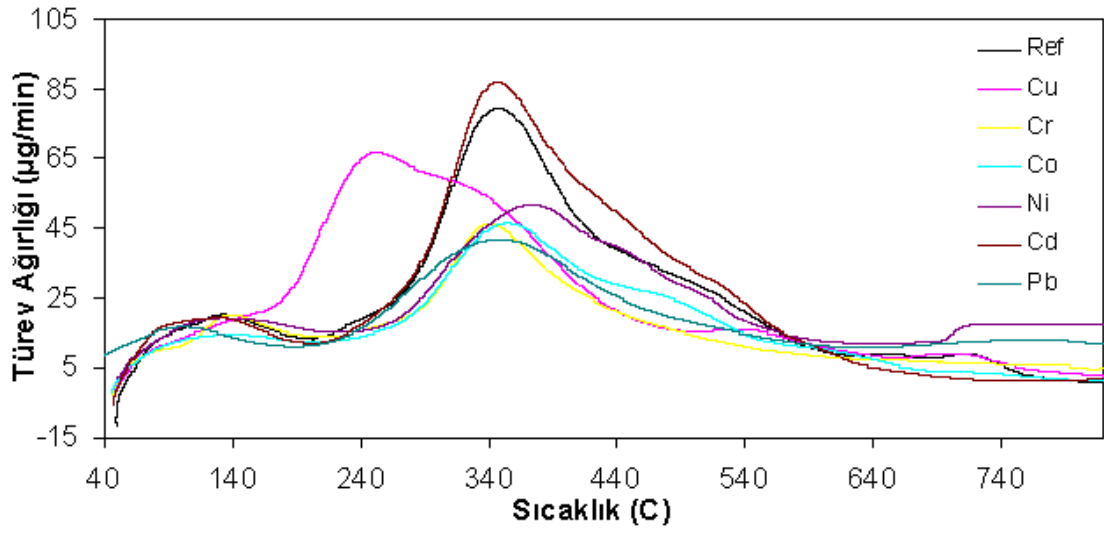
K_{KB} -Cd kemiğine ait termal analiz verileri Çizelge 11’de verilmiştir. K_{KB} -Cd’nin TG eğrisi incelendiğinde termal bozunmanın başladığı sıcaklık 213 °C, % 10, % 20 ve % 25 kütle kaybının gözleendiği sıcaklıklar sırasıyla 345 °C, 468 °C ve 694 °C olarak belirlenmiştir. 800 °C’deki toplam kütle kaybının % 25,23 olduğu yani % 74,77’sinin kalıntı olarak kaldığı gözlenmiştir. DTG eğrisine göre bozunmanın tek adımda gerçekleştiği ve maksimum bozunma sıcaklık (T_{max}) değeri 351 °C olarak saptanmıştır. Bozunmanın gerçekleştiği 217 °C ve 576 °C sıcaklık arasındaki maddenin kütlelerinin yaklaşık % 24’ünü kaybettiği belirlenmiştir. DTA eğrisi incelendi zaman K_{KB} -Cd kemiğinin bozunması esnasında 387 °C’de ekzotermik pik gözlenmiştir.

K_{KB} -Pb kemiğine ait termal analiz verileri Çizelge 11’de verilmiştir. K_{KB} -Pb’nin TG eğrisi incelendiğinde termal bozunmanın başladığı sıcaklık 207 °C, % 10, % 20 ve % 25 kütle kaybının gözleendiği sıcaklıklar sırasıyla 336 °C, 545 °C ve 775 °C olarak belirlenmiştir. 800 °C’deki toplam kütle kaybının % 25,45 olduğu yani % 74,55’inin kalıntı olarak kaldığı gözlenmiştir. DTG eğrisine göre bozunmanın tek adımda gerçekleştiği ve maksimum bozunma sıcaklık (T_{max}) değeri 354 °C olarak gözlenmiştir. Bozunmanın gerçekleştiği 207 °C ve 558 °C sıcaklık arasındaki maddenin kütlelerinin yaklaşık % 21’ini kaybettiği belirlenmiştir. DTA eğrisi incelendi zaman K_{KB} -Pb kemiğinin bozunması esnasında 390 °C’de ekzotermik pik gözlenmiştir.

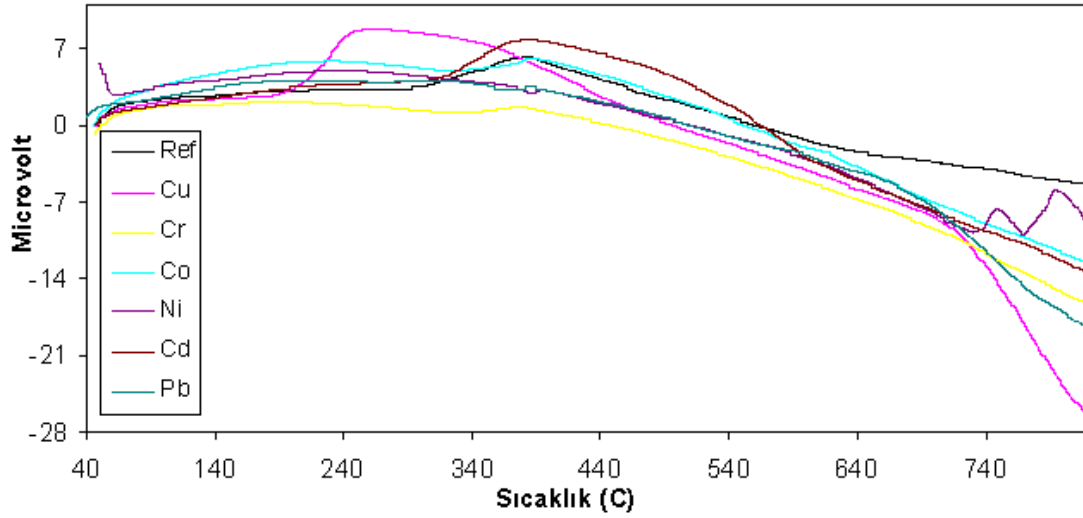
Kemik örneklerinin termal bozunma verileri değerlendirildiğinde en düşük kalıntı miktarına sahip kemik örneğinin kadminyum adsorplanmış K_{KB} -Cd olduğu belirlenmiştir. K_{KB} -Cd kemiğinin termal bozunmada en düşük kalıntı miktarına sahip olması, yapısında bulunan kadminyum elementinin molekül ağırlığının kurşun hariç diğer elementlere göre yüksek olması sonucu termal bozunmada en düşük kalıntı miktarına sahip olması şeklinde açıklanabilir.



Şekil 13. K_{KB} , K_{KB} -Cu, K_{KB} -Cr, K_{KB} -Co, K_{KB} -Ni K_{KB} -Cd ve K_{KB} -Pb kemiklerine ait TG eğrileri



Şekil 14. K_{KB} , K_{KB-Cu} , K_{KB-Cr} , K_{KB-Co} , K_{KB-Ni} , K_{KB-Cd} ve K_{KB-Pb} kemiklerine ait DTG eğrileri



Şekil 15. K_{KB} , K_{KB-Cu} , K_{KB-Cr} , K_{KB-Co} , K_{KB-Ni} , K_{KB-Cd} ve K_{KB-Pb} kemiklerine ait DTA eğrileri

Çizelge 11. K_{KB} , K_{KB-Cu} , K_{KB-Cr} , K_{KB-Co} , K_{KB-Ni} K_{KB-Cd} ve K_{KB-Pb} kemiklerine ait termal analiz verileri

	TGA						DTA	
	BBS ¹ (°C)	MBS ² (°C)	%25 BS ³ (°C)	%20 BS ³ (°C)	%10 BS ³ (°C)	800°C'deki KM ⁴ (%)	Ekzo.	Endo.
K_{KB}	211	352	508	422	328	69,88	392	-
K_{KB-Cu}	169	267	523	380	261	70,73	256	-
K_{KB-Cr}	217	345	470	391	293	67,05	385	-
K_{KB-Co}	220	363	517	433	326	70,18	396	-
K_{KB-Ni}	237	379	558	452	335	69,52	402, 754, 798	-
K_{KB-Cd}	213	351	694	468	345	74,77	387	-
K_{KB-Pb}	207	354	775	545	336	74,55	390	-

BBS¹: Bozunmaya Başlama Sıcaklığı; MBS²: Maksimum Bozunma Sıcaklığı; BS³: Bozunma Sıcaklığı; KM⁴: Kalıntı Miktarı; Ekzo.: Ekzotermik; Endo.: Endotermik.

4.1.5. Balık Kemiklerinin XRD Analizleri

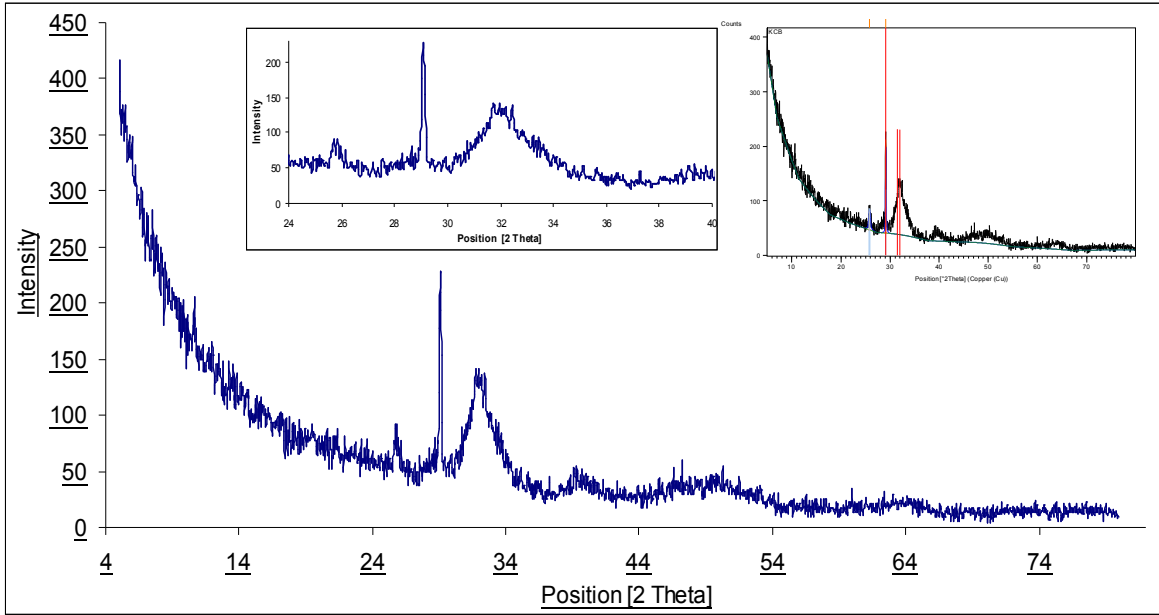
XRD spekturumu Şekil 16'da verilmiştir. Balık kemikleri içerisinde adsorpsiyon deneylerinde kullanılan K_{KB} 'nin XRD analizi ve pattern tanımlaması yapılmıştır. XRD tarama pozisyonu 5,0167 [^o2Th.]'de başlanmış ve 79,9597 [^o2Th.]'de sonlandırılmıştır. K_{KB} kemiğine ait 25,80 ve 29,10 [^o2Th.] pozisyonunda iki adet pik belirlenmiş ve orijinal pik listesi sonuçları Çizelge 12'de verilmiştir. K_{KB} 'ye ait pattern orijinal analiz sonucu Çizelge 13'de verilmiştir. XRD pattern tanımlaması sonucunda, kimyasal formülü $Ca_2P_2O_7$ olan kalsiyum fosfat olarak belirlenmiştir.

Çizelge 12. K_{KB} kemiğine ait XRD pik listesi

Pos. [^o 2Th.]	Height [cts]	FWHM [^o 2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
25,8022	33,78	0,3897	3,45296	19,67
29,1016	171,74	0,1299	3,06855	100,00

Çizelge 13. K_{KB} kemiğine ait XRD pattern sonucu

Visible	Ref. Code	Score	Compound Name	Displacement [^o 2Th.]	Scale Factor	Chemical Formula
*	00-003-0605	64	\hat{a} - $Ca_2 P_2 O_7$	-0,454	0,923	$Ca_2 P_2 O_7$



Şekil 16. K_{KB} kemiğine ait XRD spektrumu

4.1.6. Balık Kemiklerinin Yüzey Alanı ve Gözenek Boyutu Analizleri

Adsorpsiyon ve giderim deneylerinde K_{KB} kemiği model sorbent olarak kullanılması nedeniyle K_{KB}'nin yüzey analizi yapılmıştır. Yüzey alanı ölçüm cihazı ile Brunauer, Emmet ve Teller (BET) metoduyla 77 K'deki (-196 °C) sıvı azot ortamında, azot (N₂) gazı adsorpsiyonu tekniğine dayalı olarak yüzey alanı ve gözeneklilik ölçümü yapılmıştır. Adsorplanan gazın hacmi kullanılarak aşağıda listelenen parametreler cihaz ile otomatik olarak hesaplanabilmektedir;

- ✓ Tek Nokta Spesifik Yüzey Alanı (BET metodu ile)
- ✓ Çok Noktalı Spesifik Yüzey Alanı (BET metodu ile)
- ✓ Langmiur Spesifik Yüzey Alanı
- ✓ Gözenek Boyutu Dağılımı (BJH metodu ile)
- ✓ Gözenek ve Mikrogözenek Hacmi

Çizelgelerde verilen tüm sonuçlar BET yüzey analizi cihazında elde edilen orijinal veri sonuçlarıdır. Çizelge 14'de farklı yöntemlerle hesaplanan yüzey alanları verilmiştir. En yüksek ve en düşük yüzey alanı sırasıyla Langmiur 101,60 m²/gr ve BET 13,45 m²/gr olarak belirlenmiştir. Yüzey alanları içerisinde en yaygın olarak BET yüzey alanı kullanılmaktadır. Farklı yöntemlerle hesaplanmış gözenek hacimleri Çizelge 15'de verilmiş ve t-plot mikrogözenek hacmi 7,0×10⁻⁵ cm³/gr olarak belirlenmiştir. Çizelge 16'da BET ve BJH (Barrett, Joyner, Hallenda) adsorpsiyonlarına ait ortalama gözenek genişlikleri verilmiş ve sırasıyla 26,58 ve 43,58 Å (Amstron) olarak belirlenmiştir. Çizelge

17’de yüzey alanlarının hesaplanmasında kullanılan izoterm sabitleri verilmiştir. Şekil 17’de ise K_{KB} ’nin yüzey alanının hesaplanması için kullanılan farklı izotermeler sunulmuştur. t-plot eğrisi Harkins and Jura’nın kalınlık denklemi kullanılarak hesaplanmış ve denklem 4.1.6.1.’de gösterilmiştir. İzoterm lineer, basınca bağlı (p/p^0) adsorplanmış azot miktarının grafiğe geçilmesi ile elde edilmiştir.

$$t = [13,99 / (0,034 - \log(p/p^0))]^{0,5} \quad (4.1.6.1)$$

t: İstatiksel kalınlık

Çizelge 14. K_{KB} ait farklı yöntemlerle hesaplanmış yüzey alanlarının listesi

	BET	Langmiur	SPSA ¹	t-Plot	BJH ²
Yüzey Alanı (m ² /gr)	13,45	101,60	27,72	28,06	25,97

SPSA¹: p/p^0 (0.3)’de Tek noktali Yüzey Alanı

BJH²: 17.000 ve 3000.000 Å Genişlik Arasındaki Gözeneklerin BJH (Barrett, Joyner, Hallenda) Adsorpsiyon Birikimli Yüzey Alanı

Çizelge 15. K_{KB} ait farklı yöntemlerle hesaplanmış gözenek hacimleri

	SPAV ¹	t-plot mikrogözenek	BJH ²
Gözenek Hacmi (cm ³ /g)	$8,94 \times 10^{-3}$	$7,0 \times 10^{-5}$	$2,83 \times 10^{-2}$

SPAV¹: p/p^0 (0.05)’de 14.76 Å’dan daha az Gözeneklerin Tek Nokta Adsorpsiyonun Toplam Gözenek Hacmi

BJH²: 17.000 ve 3000.000 Å genişlik Arasındaki Gözeneklerin BJH Adsorpsiyon Birikimli Hacmi

Çizelge 16. K_{KB} ait farklı yöntemlerle hesaplanmış ortalama gözenek genişlikleri

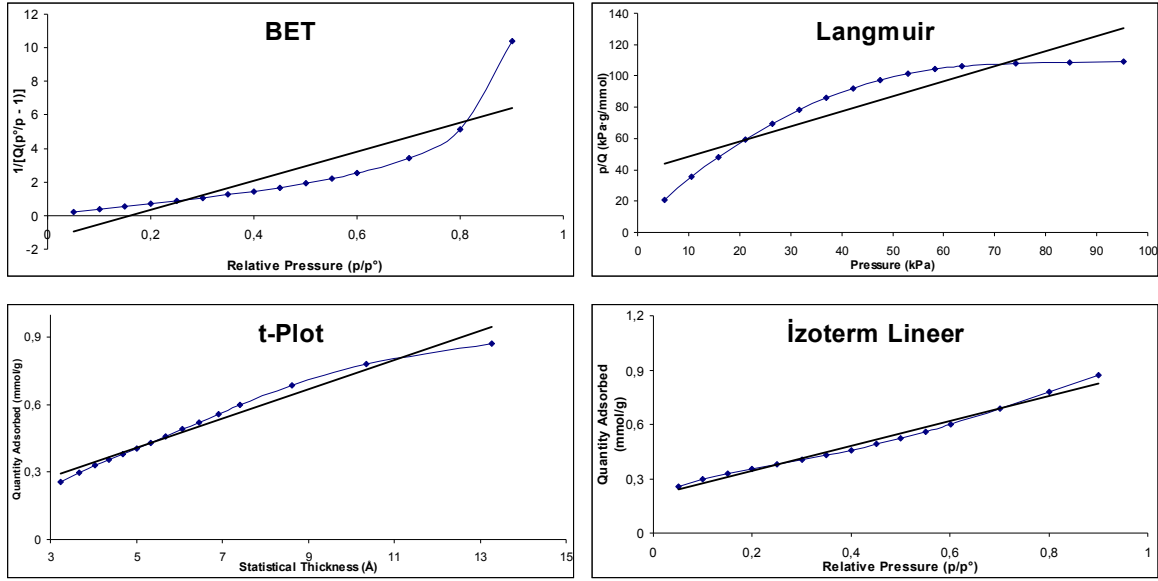
	BET ile Adsorpsiyonu (4V/A)	BJH Adsorpsiyonu (4V/A)
Ortalama Gözenek Genişliği (Å)	26,58	43,58

Çizelge 17. Yüzey alanlarının hesaplanmasında kullanılan izotermelere ait sabitler

	BET Yüzey Alanı	Langmiur Yüzey Alanı	t-Plot
Eğim	8,63 gr/mmol	0,96 gr/mmol	0,081 mmol/gr Å
Kesim Nok.	-1,38 gr/mmol	38,86 kPa.gr/mmol	0,002 mmol/gr
C	-5,23	-	-
b	-	0,0247 1/kPa	-
Qm	0,137 mmol/gr	1,04 mmol/gr	-
R ²	0,853	0,901	0,999
MCSA ¹	0,162 nm ²	0,162 nm ²	-
DCF ²	-	-	0,00154

MCSA¹: Moleküler Kesit alanı

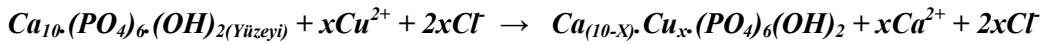
DCF²: Yoğunluk Değişim Katsayısı



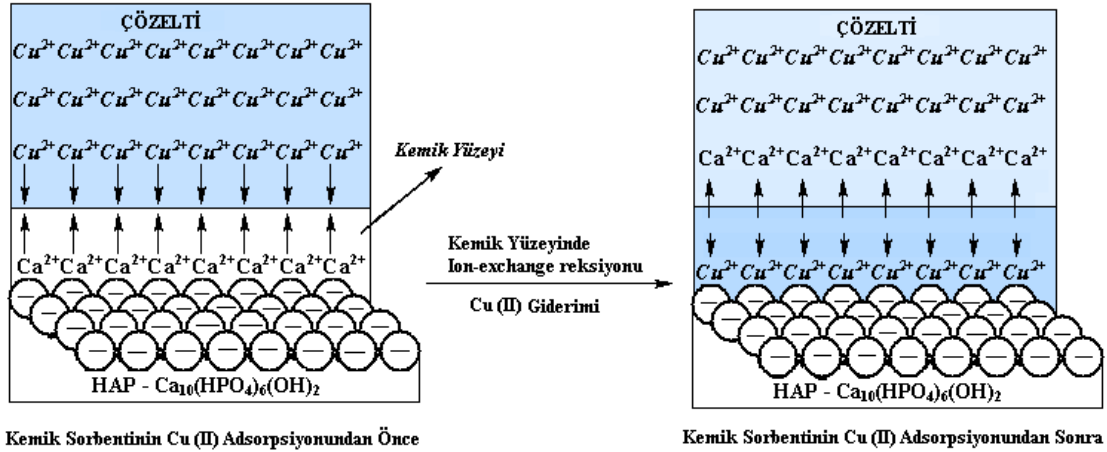
Şekil 17. K_{KB} için yüzey alanın hesaplanması için kullanılan farklı izotermeler

4.1.7. Adsorpsiyon Mekanizması

Çözelti ortamında metal ile Ca^{+2} iyonları arasında iyon değişiminin temsili olarak Cu^{+2} ile Şekil 18 ve Şekil 19’da gösterilmiştir. K_{KB} ’nin Cu^{+2} ’nün adsorpsiyunu sırasında karşıt iyon olan Cl^- (Klor) iyonlarının zamana bağlı değişimi İyon Kromatografisi ile ölçülmüş ve Şekil 21’de verilmiştir. Cl^- iyonlarında herhangi bir azalmanın olmadığı, çözelti ortamında sabit kaldığı belirlenmiştir. İyon değişiminin sadece çözeltide mevcut metal iyonu ile Ca^{+2} arasında olduğu görülmüştür. Kemik yüzeyinde metal iyonlarının adsorpsiyonu ve iyon değişimi iki farklı mekanizma ile meydana geldiği tespit edilmiştir. Birinci mekanizma olarak, eşdeğer metal katyonuna karşılık eşdeğer kalsiyum iyonununun açığa çıktığı belirlenmiştir.

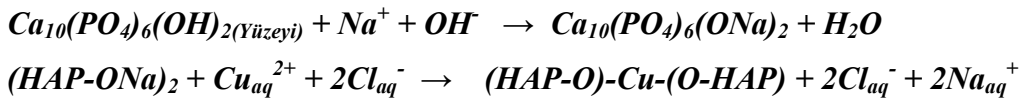


Şekil 18. Kemik yüzeyinde Cu^{+2} ile Ca^{+2} iyonları arasında iyon değişimi

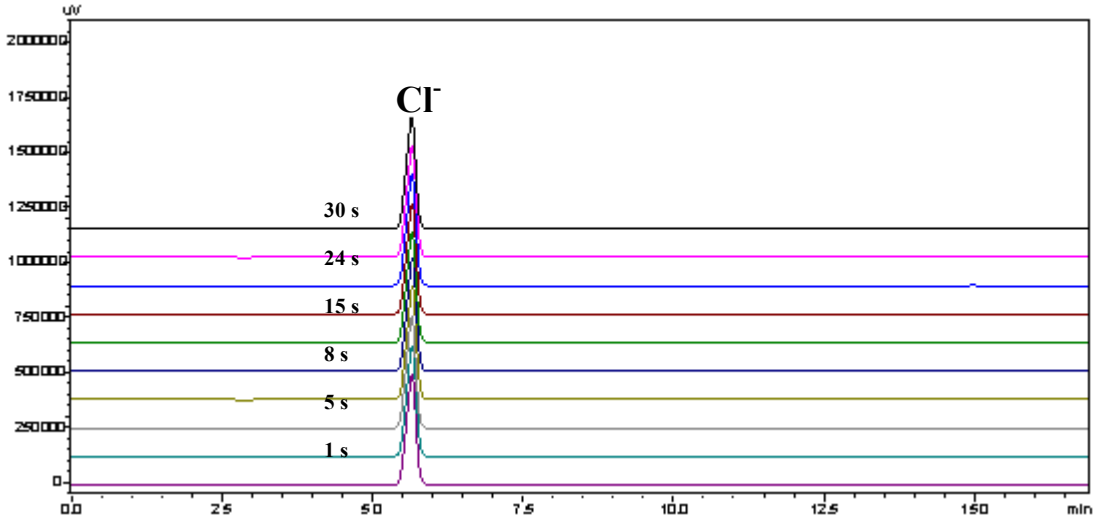


Şekil 19. Balık kemiklerinin su ortamında Cu⁺² iyonlarının adsorpsiyonu

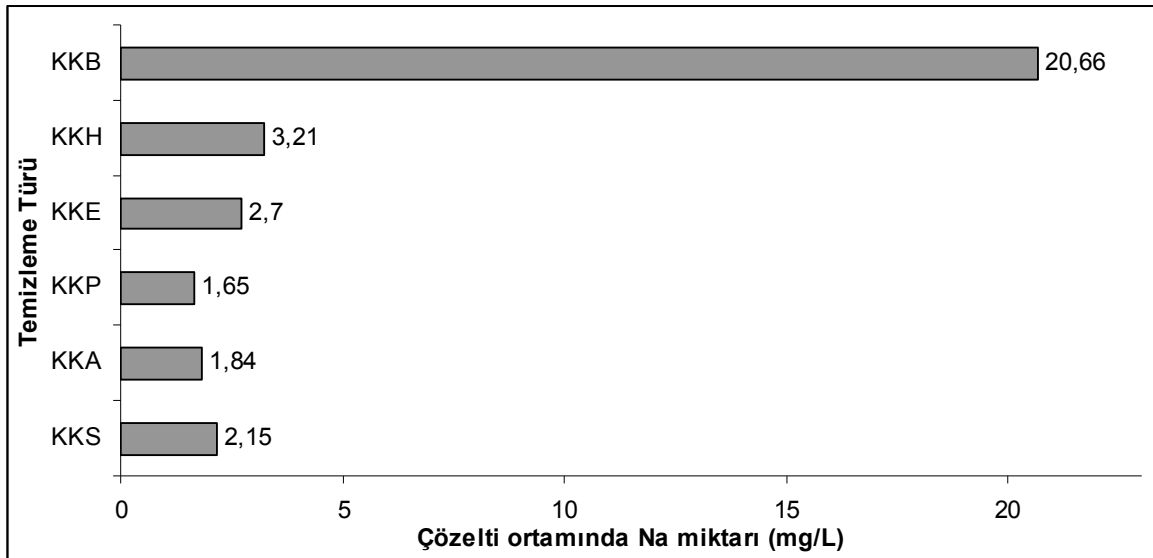
Adsorpsiyon sonunda çözelti ortamına en fazla sodyum iyonu veren kemik türünün K_{KB} olduğu tespit edilmiş ve K_{KS}, K_{KA}, K_{KP}, K_{KE}, K_{KH} ve K_{KB} kemiklerinin adsorpsiyon sonunda çözelti ortamında mevcut sodyum iyonlarının miktarı Şekil 22’de verilmiştir. Şekil 22’ye göre elde edilen deneysel veriler, Şekil 20’de verilen iyon değişiminde açıklanan ikinci reaksiyon mekanizmasını desteklediği görülmüştür. İyon değişiminde ikinci mekanizma olarak, K_{KB}’nin temizlenmesi sırasında alkali ortamda mevcut sodyum iyonları ile kemik yüzeyinde mevcut –OH (hidroksil) gruplarından proton çekilmesi ile –ONa grupları oluşmaktadır. Kemik yüzeyinde oluşan –ONa grubundaki sodyum ile çözelti ortamında mevcut bakır iyonları ile arasında iyon değişimin olduğu tespit edilmiş ve reaksiyon mekanizmaları Şekil 20’de sunulmuştur. Alkali temizleme yapılan K_{KB} ile diğer yöntemlerle temizlemiş K_{KS}, K_{KA}, K_{KP}, K_{KE} ve K_{KH} kemiklerinin Cu⁺² iyonunun adsorpsiyonu sırasında çözelti ortamında Na⁺ iyonlarının değişimi ICP-AES ile belirlenmiştir.



Şekil 20. Kemik yüzeyininin alkali temizleme reaksiyonu etkisi ve Na⁺ ile Cu⁺² iyonları arasında iyon değişimi



Şekil 21. K_{KB}'nin İyon Kromatografisi ile Cl⁻ iyonlarının zamana bağlı değişimi

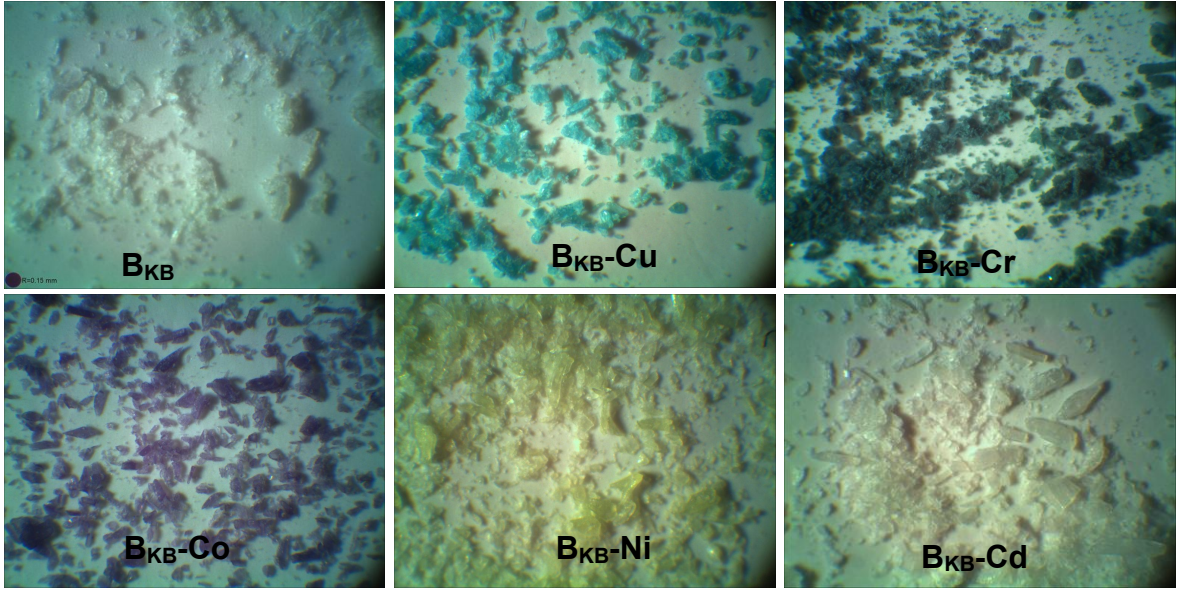


Şekil 22. K_{KS}, K_{KA}, K_{KP}, K_{KE}, K_{KH} ve K_{KB} kemiklerinin Cu⁺² adsorpsiyonu sonunda çözelti ortamında mevcut Na⁺ iyonlarının miktarı (mg/L)(C₀: 508 mg/L, pH: 4,5, T:20 °C)

Şekil 23'de Cu⁺², Cr⁺³, Co⁺² ve Ni⁺² çözeltilerinde K_{KB} kemiğinin adsorpsiyon sırasında her metalin kendine özgü rengini aldığı görülmektedir. Şekil 24'de K_{KB}, K_{KB}-Cu, K_{KB}-Cr, K_{KB}-Co, K_{KB}-Ni ve K_{KB}-Cd kemiklerine ait mikroskop görüntüleri verilmiştir. Beyaz renkte olan balık kemiği Cu⁺², Cr⁺³, Co⁺² ve Ni⁺² çözeltilerinde adsorpsiyon sırasında sırasıyla mavi, yeşil, kırmızı ve sarı renklerine dönüştüğü belirlenmiştir. Kadmiyum ve kurşun iyonlarının çözelti rengi beyaz olduğundan adsorpsiyon sonrasında kemik renginde değişme gözlenmemiştir. Bu sonuçlar balık kemiğinin metal adsorpsiyonu sonunda temizlenen metal hakkında bir bilgi verdiği söylenebilir.



Şekil 23. Cu^{+2} , Cr^{+3} , Co^{+2} ve Ni^{+2} çözeltilerinde K_{KB} kemiğinin adsorpsiyonu



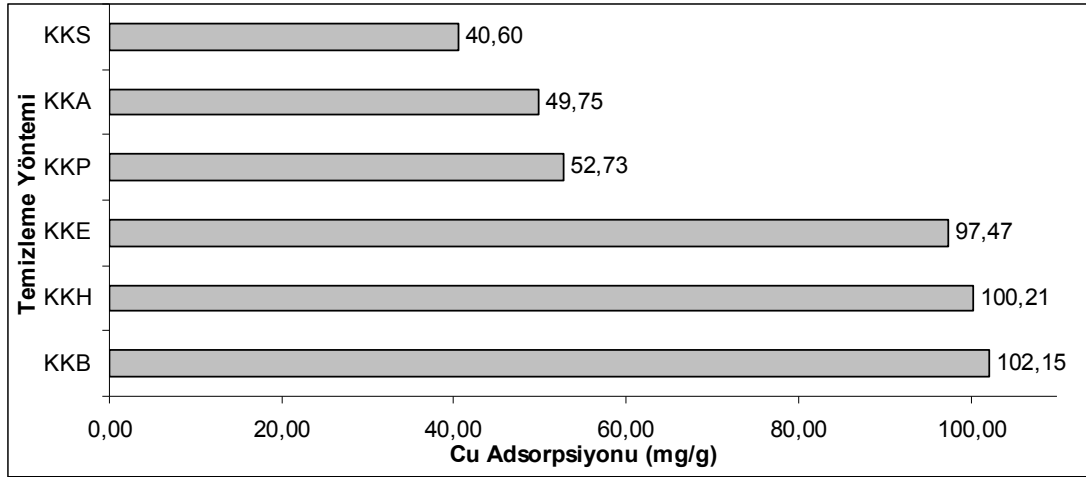
Şekil 24. K_{KB} , $\text{K}_{\text{KB-Cu}}$, $\text{K}_{\text{KB-Cr}}$, $\text{K}_{\text{KB-Co}}$, $\text{K}_{\text{KB-Ni}}$ ve $\text{K}_{\text{KB-Cd}}$ kemiklerinin mikroskop görüntüsü

4.2. Temizleme Yönteminin Adsopsiyona Etkisi

Kupez balığına ait balık kemikleri farklı yöntemlerle temizlenmiştir (Şekil 25). Kemikler içerisinde NaOH, Hekzan ve Etanol ile temizlenen kemik tozlarının beyaz; H₂O, H₂O₂ ve NHO₃ ile temizlenen kemiklerin ise sarı renkte olduğu belirlenmiştir. H₂O, NHO₃ ve H₂O₂ ile temizlenen K_{KS}, K_{KA} ve K_{KP} kemiklerinin balık yağlarından arınmadığı gözlenmiştir. K_{KS}, K_{KA}, K_{KP}, K_{KE}, K_{KH} ve K_{KB} kemikleri 500 mg/L Cu⁺² çözeltisi ile oda sıcaklığında (20±1 °C) 30 saat etkileştirilmiş ve sonuçlar Şekil 26’da verilmiştir. K_{KB}, K_{KH} ve K_{KE} kemiklerinin Cu⁺² iyonları gideriminin en iyi olduğu ve adsorpsiyon miktarları sırasıyla 97,47, 100,21 ve 102,15 mg/gr olarak belirlenmiştir. K_{KS}, K_{KA} ve K_{KP} kemiklerinin metal adsorpsiyonununun zayıf olduğu ve 40,60, 49,75 ve 52,73 olarak belirlenmiştir. NaOH ile temizlenen balık kemiğinin adsorpsiyon kapasitesi ve ekonomik olmasından dolayı tüm deneylerde bazik temizleme yöntemi ve K_{KB} kullanılmıştır.



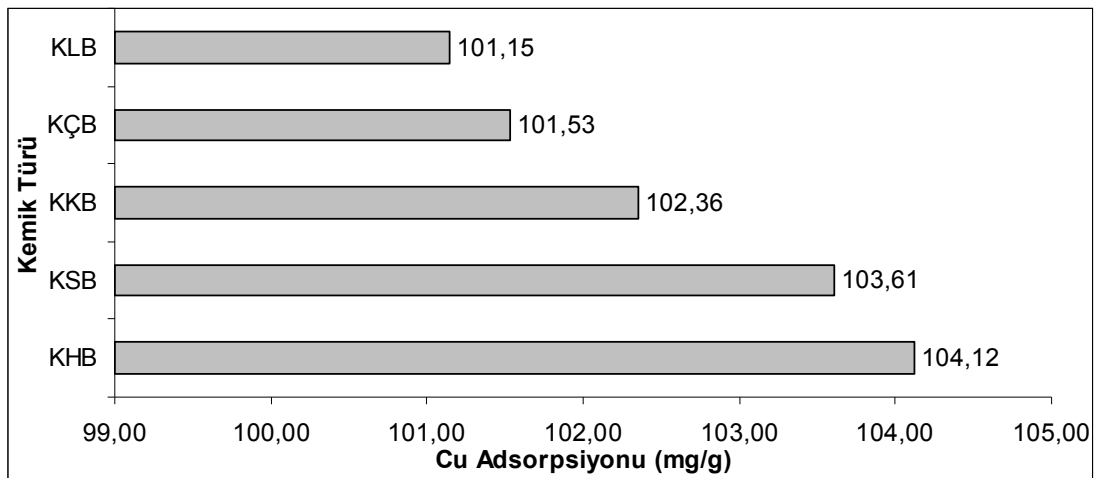
Şekil 25. Farklı çözücülerle (H₂O, H₂O₂, NHO₃, NaOH, Hekzan, Etanol) temizlenmiş balık kemikleri



Şekil 26. K_{KS} , K_{KA} , K_{KP} , K_{KE} , K_{KH} ve K_{KB} kemiklerinin Cu^{+2} adsorpsiyonu (C_0 : 505 mg/L, pH: 4,5, T: T:20 °C)

4.3. Balık Türlerinin Adsorpsiyona Etkisi

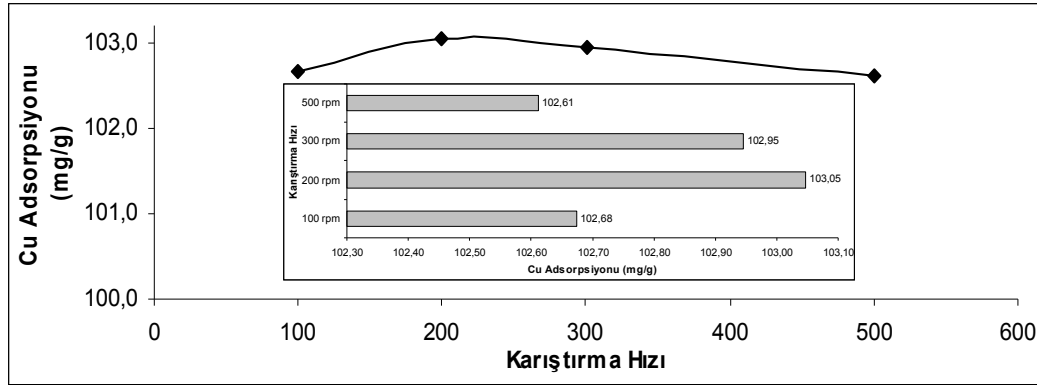
Hamsi (K_{HB}), sardalya (K_{SB}), kupez (K_{KB}), çipura ($K_{ÇB}$) ve lüfer (K_{LB}) balıklardan elde edilen kemikler 500 mg/L Cu^{+2} çözeltisi ile etkileştirilmiş ve sonuçlar Şekil 27’de gösterilmiştir. K_{HB} , K_{SB} , K_{KB} , $K_{ÇB}$ ve K_{LB} kemiklerin adsorpsiyon miktarlarının birbirine yakın olduğu ve sırasıyla $101,15 \pm 2,06$, $101,53 \pm 2,22$, $102,36 \pm 2,14$, $103,61 \pm 2,18$ ve $104,12 \pm 2,19$ mg/gr olarak belirlenmiştir. En iyi adsorpsiyon miktarı hamsi balığından elde edilmiştir. Balık türünün büyüklüğüne bağlı olarak adsorpsiyonda çok az bir azalmanın olduğu belirlenmiştir. Bu çalışmada kupez balığının fazla temin edilmesinden dolayı diğer balık türlerini temsilen tüm deneysel çalışmalarda K_{KB} kemiği kullanılmıştır.



Şekil 27. K_{HB} , K_{SB} , K_{KB} , $K_{ÇB}$ ve K_{LB} kemiklerinin Cu^{+2} iyonları ile adsorpsiyonu (C_0 : 507 mg/L, pH: 4,5, T: T:20 °C)

4.4. Karıştırma Hızının Adsopsiyona Etkisi

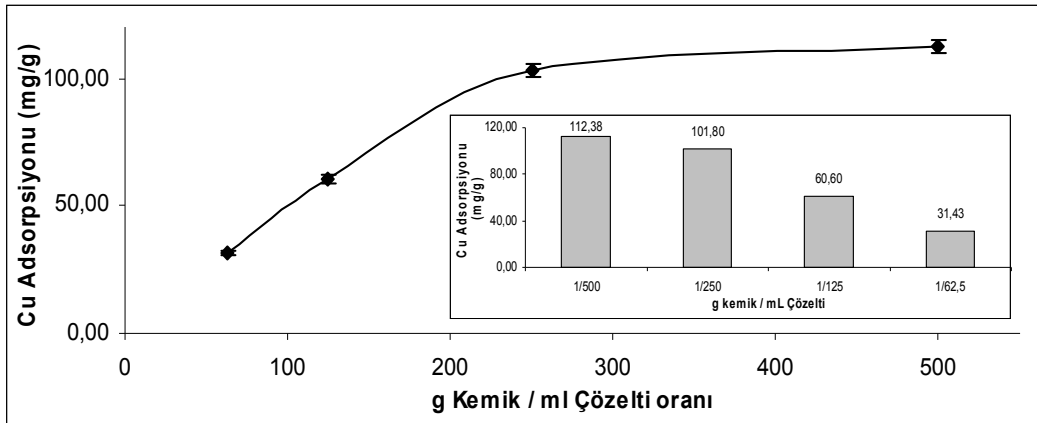
K_{KB} kemiği 100, 200, 300 ve 500 rpm karıştırma hızlarında 500 mg/L Cu^{+2} çözeltisi ile etkileştirilmiş ve sonuçlar Şekil 28’de gösterilmiştir. 100, 200, 300 ve 500 rpm karıştırma hızlarının adsorpsiyon miktarları sırasıyla 102,68±2,08, 103,05±2,14, 102,95±2,14, 102,61±2,24 mg/gr olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon miktarı en fazla 200 rpm karıştırma hızında olduğu belirlenmiştir. Bu çalışmada 200 rpm karıştırma hızının uygun olması nedeniyle yapılan tüm adsorpsiyon deneyleri bu hızda gerçekleştirilmiştir.



Şekil 28. Karıştırma hızının adsorpsiyona etkisi (C_0 : 506 mg/L, pH: 4,5, T: 20 °C)

4.5. Adsorban Miktarının Adsopsiyona Etkisi

K_{KB} kemiği 1/62,5, 1/125, 1/250 ve 1/500 adsorban/çözelti oranı kullanılarak 500 mg/L Cu^{+2} çözeltisi ile etkileştirilmiş ve sonuçlar Şekil 29’da gösterilmiştir. Adsorpsiyon miktarları sırasıyla 112,38±2,73, 101,80±2,14, 60,60±1,61 ve 31,43±1,12 mg/gr olarak bulunmuştur. En yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olan 1/500 oranının bulunmasına karşın standart sapmanın yüksek ve adsorpsiyon farklılıklarının saptanması sırasında bazı zorlukların olmasından dolayı en uygun oranın 1/250 olduğu belirlenmiştir.



Şekil 29. Adsorban miktarının adsorpsiyona etkisi (C_0 : 502 mg/L, pH: 4,5, T: 20 °C)

4.6. Cu⁺² iyonlarının Adsorpsiyonu**4.6.1. Konsantrasyonun Etkisi**

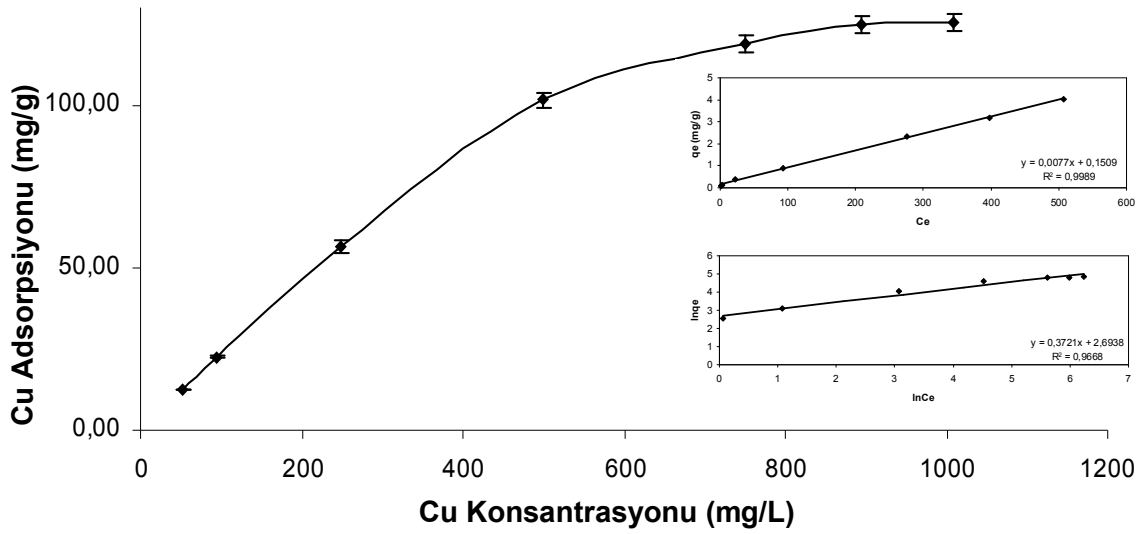
Cu⁺² konsantrasyonunun adsorpsiyona etkisi Şekil 30’da gösterilmiştir. Çözelti ortamında Cu⁺² iyonları miktarının adsorpsiyon kapasitesine etkisini belirlemek amacıyla yaklaşık 50 ile 1000 mg/L arasındaki farklı konsantrasyonlarda Cu⁺² çözeltileri K_{KB} kemiği ile etkileştirilmiştir. Cu⁺² iyonlarının konsantrasyonu arttıkça adsorpsiyon miktarının arttığı tespit edilmiştir. Adsorpsiyon 1009,8 mg Cu⁺²/L’de doymuş olup, adsorpsiyon kapasitesi 125,67±2,62 mg/gr olarak belirlenmiş ve deneysel sonuçlar Çizelge 18’de verilmiştir. En yüksek giderim yüzdesi 51,37 mg/L’de % 97,94 olarak hesaplanmıştır. Deneysel veriler Langmuir ve Freundlich izotermine uygulanmış (Şekil 30) ve sonuçlar Çizelge 19’da verilmiştir. Langmuir ve Freundlich izotermi için R² sırasıyla 0,999 ve 0,967 olarak belirlenmiştir. Korelasyon katsayısına dayanarak deney sonuçlarının en iyi Langmuir izotermine (R²=0,998) uyduğu söylenebilir. R_L değeri 0,94 olarak hesaplanmıştır. Uygulanan istatistiksel analizler sonucunda Cu (II) iyon konsantrasyonu arttıkça balık kemiğinin tuttuğu miktar artışının istatistiksel olarak önemli olduğu tespit edilmiştir (P<0,05).

Çizelge 18. Cu⁺²,nin konsantrasyona bağlı adsorpsiyon verileri

Cu ²⁺	Konsantrasyon (mg/L)						
	pH 4,5, 20 °C	51,37	93,43	247,71	498,43	750,52	895,27
q _{e.exp} (mg/gr)	12,58	22,62	56,63	101,51	118,82	124,53	125,67
	±0,20	±0,43	±1,74	±2,17	±2,36	±2,58	±2,62
% Giderim	97,94	96,85	91,28	81,47	63,33	55,64	49,78
q _{e.exp} (mmol/gr)	0,198	0,356	0,890	1,598	1,870	1,960	1,978

Çizelge 19. Cu⁺² için Langmuir ve Freundlich izoterm verileri

Cu ²⁺	Langmuir				Freundlich		
	pH 4,5, 20 ⁰ C	Q _{max} (mg/gr)	b (L/mg)	R ²	R _L	K _F (L/g)	n
	129,87	1,16×10 ⁻³	0,999	0,94	14,79	2,69	0,967



Şekil 30. Cu²⁺ konsantrasyonunun adsorpsiyon kapasitesine etkisi, Langmuir ve Freundlich izotermleri

4.6.2. Sıcaklığın Etkisi

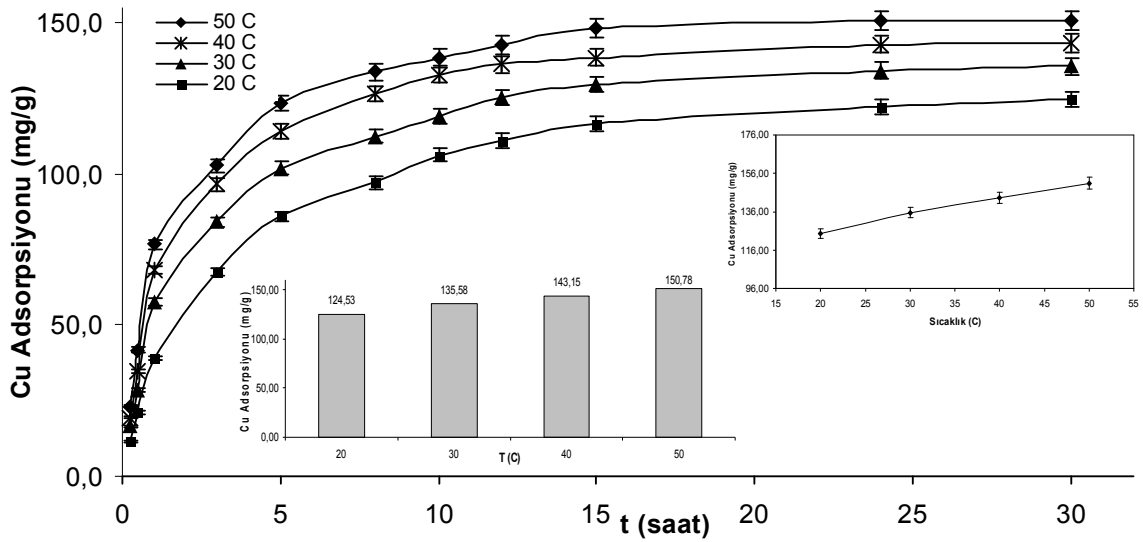
Çözelti sıcaklığının adsorpsiyon kapasitesine etkisini belirlemek amacıyla 20 ile 50 °C arası farklı sıcaklıklarda Cu²⁺ çözeltileri K_{KB} kemiği ile etkileştirilmiştir. Cu²⁺ iyonlarının adsorpsiyon kapasitesi, çözelti sıcaklığı arttıkça arttığı tespit edilmiş ve Şekil 31’de gösterilmiştir. En yüksek adsorpsiyon miktarı 50 °C’de 150,77 mg/gr olarak belirlenmiş ve deneysel sonuçlar Çizelge 20’de verilmiştir. En yüksek ve düşük yüzde giderim 50 °C’de % 67,37 ve 20 °C’de % 55,64 olarak hesaplanmıştır. Çizelge 21’de Cu²⁺ iyonlarının termodinamik hesaplamaları verilmiştir. ΔH, ΔS ve Ea sırasıyla 12,91 KJ mol⁻¹, 0,035 KJ mol⁻¹K⁻¹ ve 5,29 KJ mol⁻¹ olarak hesaplanmıştır. ΔG değeri ise sıcaklık arttıkça azaldığı belirlenmiştir. Sıcaklığın, Cu (II) adsorpsiyonuna etkisi istatistiksel olarak önemli olduğu tespit edilmiştir (P<0,05).

Çizelge 20. Cu²⁺,nin sıcaklığa bağlı adsorpsiyon verileri

pH 4,5 895 mg Cu ²⁺ /L	Sıcaklık (°C)			
	20	30	40	50
q _{e.exp} (mg/gr)	124,53±2,58	135,58±2,74	143,15±2,91	150,77±3,09
% Giderim	55,64	60,58	63,96	67,37
q _{e.exp} (mmol/gr)	1,96	2,13	2,25	2,37

Çizelge 21. Cu⁺²,nin Termodinamik verileri

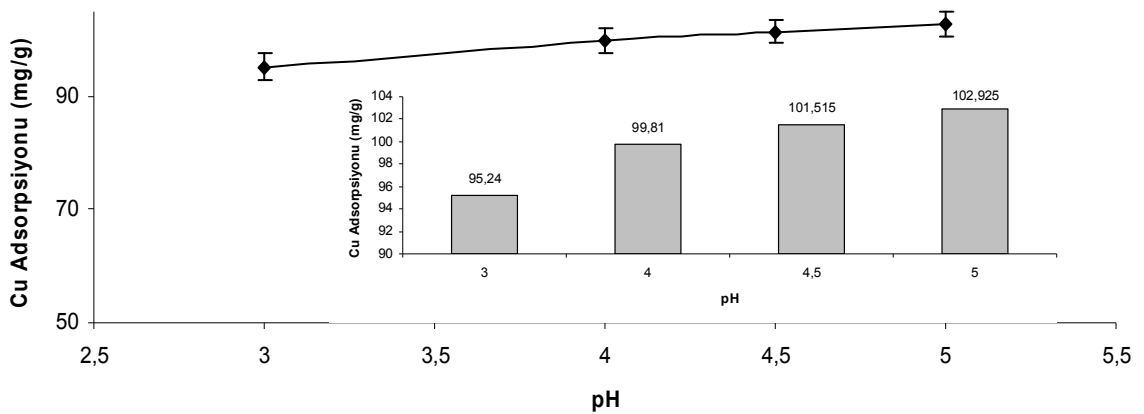
ΔH (KJ mol ⁻¹)	ΔS (KJ mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG (KJ mol ⁻¹)				Ea (KJ mol ⁻¹)
		20 °C	30 °C	40 °C	50 °C	
12,91	0,035	2,8	2,4	2,1	1,7	5,29



Şekil 31. Cu⁺² için sıcaklığın adsorpsiyona kapasitesine etkisi

4.6.3. pH’ın Etkisi

Çözelti pH’ının adsorpsiyon kapasitesine etkisini belirlemek amacıyla pH 3 ile 5 arasında Cu⁺² çözeltileri K_{KB} kemiği ile etkileştirilmiş ve deneysel sonuçlar Çizelge 22’de verilmiştir. Cu⁺² iyonlarının adsorpsiyon kapasitesi, çözelti pH’nın artması ile arttığı tespit edilmiş ve Şekil 32’de gösterilmiştir. En yüksek adsorpsiyon kapasitesi pH 5’de 101,92±2,19 mg/gr olarak belirlenmiştir.



Şekil 32. Cu⁺² için pH’ın adsorpsiyona kapasitesine etkisi

Çizelge 22. Cu⁺²,nin pH'a bağlı adsorpsiyon verileri

498 mg Cu ²⁺ /L 20 °C	pH			
	3	4	4.5	5
q _{e,exp} (mg/gr)	95,24±2,32	99,81±2,26	101,51±2,17	101,92±2,19
% Giderim	76,43	80,10	81,47	82,60
q _{e,exp} (mmol/gr)	1,49	1,57	1,59	1,61

4.6.4. Denge Zamanı

Cu⁺² iyonlarının farklı sıcaklık ve konsantrasyonlardaki deney verileri birinci ve ikinci dereceden hız sabitlerine uygulanmış (Şekil 33) ve sonuçlar Çizelge 23 ve 24'de verilmiştir. Korelasyon katsayısına dayanarak deney sonuçlarının en iyi ikinci derece hız denkleminde açıklanabileceği söylenebilir. Farklı sıcaklık ve konsantrasyonda ikinci derece hız sabitleri için R² 0,998 ile 0,999 arasındadır. Aynı şekilde farklı sıcaklık ve konsantrasyonlardaki deney verileri Urano-Tachikawa ve Weber-Morris difüzyon modellerine uygulanmış, sonuçlar Çizelge 25 ve 26'da verilmiştir. Deney verilerinin korelasyon katsayısına dayanarak en iyi difüzyon modellemesinin Urano-Tachikawa olduğu söylenebilir.

Çizelge 23. Cu⁺²,nin sıcaklığa bağlı birinci ve ikinci dereceden kinetik verileri

pH 4,5, 895 mg Cu ²⁺ /L	q _{e,exp} (mg/gr)	Birinci Derece Hız			İkinci Derece Hız			
		q _{e,theo} (mg/gr)	k ₁ (h ⁻¹)	R ²	q _{e,theo} (mg/gr)	k ₂ (gr/mg.h)	h _i (mg/gr.h)	R ²
20 °C	124,53	101,03	0,164	0,994	136,35	2,61×10 ⁻³	48,54	0,999
30 °C	135,58	99,89	0,182	0,990	144,74	3,50×10 ⁻³	73,30	0,999
40 °C	143,15	114,30	0,243	0,987	151,52	4,30×10 ⁻³	98,66	0,999
50 °C	150,78	124,39	0,261	0,984	158,57	4,58×10 ⁻³	115,13	0,998

Çizelge 24. Cu⁺²,nin konsantrasyona bağlı birinci ve ikinci dereceden kinetik verileri

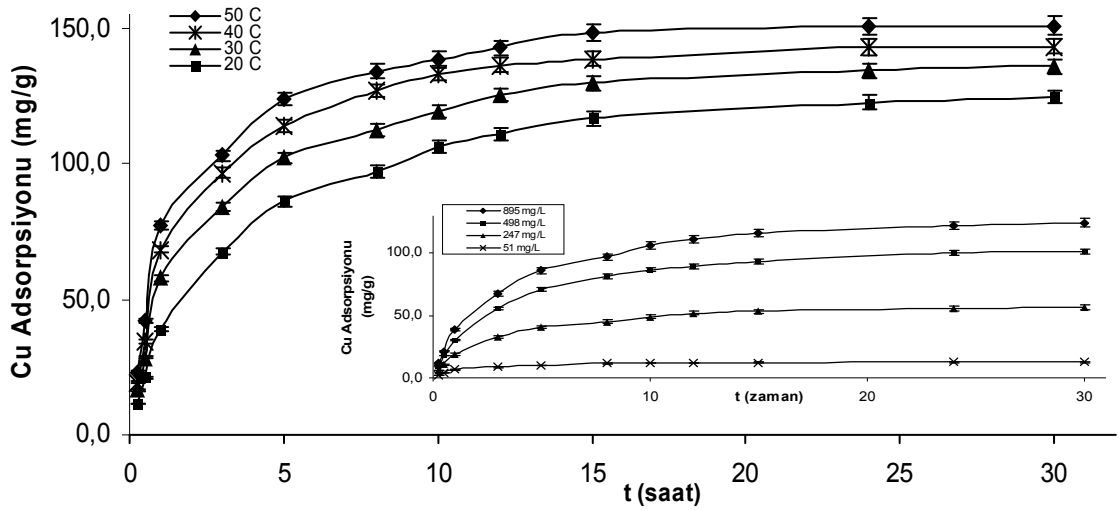
pH 4,5, 20 °C	q _{e,exp} (mg/gr)	Birinci Derece Hız			İkinci Derece Hız			
		q _{e,theo} (mg/gr)	k ₁ (h ⁻¹)	R ²	q _{e,theo} (mg/gr)	k ₂ (gr/mg.h)	h _i (mg/gr.h)	R ²
51 mg/L	12,58	7,93	0,231	0,985	13,14	6,56×10 ⁻²	11,32	0,999
247 mg/L	56,53	43,89	0,170	0,990	61,24	6,68×10 ⁻³	25,06	0,999
498 mg/L	101,52	82,52	0,163	0,991	110,88	3,23×10 ⁻³	39,74	0,999
895 mg/L	124,53	101,03	0,164	0,994	136,35	2,61×10 ⁻³	48,54	0,999

Çizelge 25. Cu²⁺,nin sıcaklığa bağlı difüzyon verileri

pH 4,5, 895 mg Cu ²⁺ /L	Urano and Tachikawa		Weber and Morris			
	Di (m ² h ⁻¹)	R ²	Kw (mg gr ⁻¹ h ^{-0.5})	C (mg/gr)	Dw (m ² h ⁻¹)	R ²
20 °C	3,39×10 ⁻¹¹	0,998	31,49	4,62	2,32×10 ⁻¹³	0,966
30 °C	4,07×10 ⁻¹¹	0,997	32,88	14,90	2,13×10 ⁻¹³	0,936
40 °C	5,63×10 ⁻¹¹	0,981	34,63	21,29	2,12×10 ⁻¹³	0,910
50 °C	6,11×10 ⁻¹¹	0,975	35,09	27,38	1,96×10 ⁻¹³	0,904

Çizelge 26. Cu²⁺,nin konsantrasyona bağlı difüzyon verileri

Cu ²⁺ pH 4,5, 20 °C	Urano and Tachikawa		Weber and Morris			
	Di (m ² h ⁻¹)	R ²	Kw (mg gr ⁻¹ h ^{-0.5})	C (mg/gr)	Dw (m ² h ⁻¹)	R ²
51 mg/L	5,38×10 ⁻¹¹	0,994	2,86	2,66	1,88×10 ⁻¹³	0,920
247 mg/L	3,73×10 ⁻¹¹	0,997	14,24	3,31	2,30×10 ⁻¹³	0,960
498 mg/L	3,53×10 ⁻¹¹	0,991	25,51	4,07	2,29×10 ⁻¹³	0,958
895 mg/L	3,39×10 ⁻¹¹	0,998	31,49	4,62	2,32×10 ⁻¹³	0,966



Şekil 33. Cu²⁺ adsorpsiyonu için zamanın sıcaklık ve konsantrasyona bağlı etkisi

4.7. Cr⁺³ iyonlarının Adsorpsiyonu**4.7.1. Konsantrasyonun Etkisi**

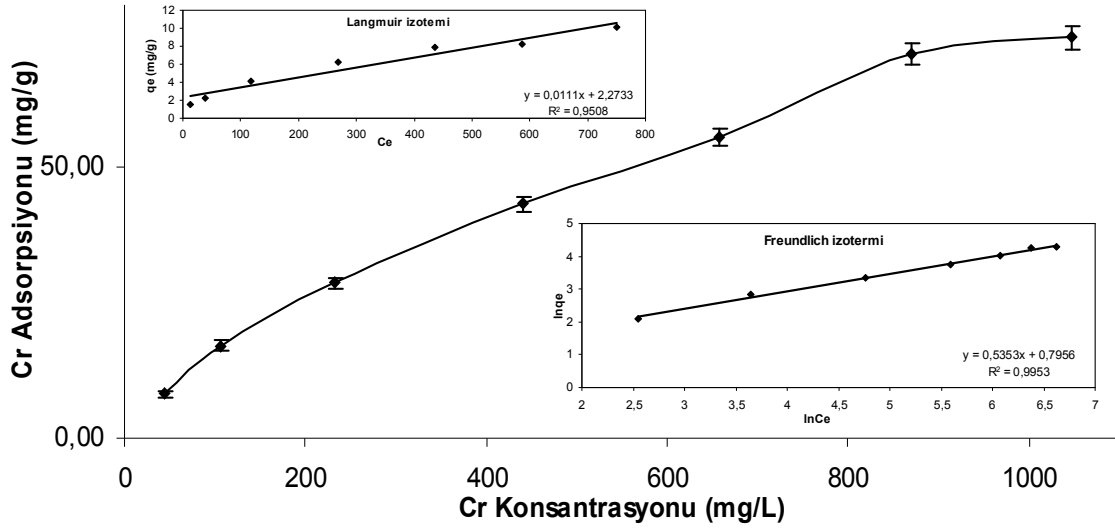
Cr⁺³ konsantrasyonunun adsorpsiyona etkisi Şekil 34’de gösterilmiştir. Çözelti ortamında krom iyonları miktarının adsorpsiyon kapasitesine etkisini belirlemek amacıyla yaklaşık 50 ile 1000 mg/L arası farklı konsantrasyonlarında Cr⁺³ çözeltileri K_{KB} kemiği ile etkileştirilmiştir. Cr⁺³ iyonlarının konsantrasyonu arttıkça adsorpsiyon miktarının arttığı tespit edilmiştir. Adsorpsiyon 1047,18 mg Cr⁺³/L’de doymuş olup, adsorpsiyon kapasitesi 74,03±2,14 mg/gr olarak belirlenmiş ve deneysel sonuçlar Çizelge 27’de verilmiştir. En yüksek giderim yüzdesi 45,31 mg/L’de % 71,72 olarak belirlenmiştir. Deneysel veriler Langmuir ve Freundlich izotermine uygulanmış (Şekil 34) ve sonuçlar Çizelge 28’de verilmiştir. Langmuir ve Freundlich izotermi için R² sırasıyla 0,951 ve 0,995 olarak belirlenmiştir. Korelasyon katsayısına dayanarak deney sonuçlarının en iyi Freundlich izotermine (R²=0,998) uyduğu söylenebilir. R_L değeri 0,46 olarak hesaplanmıştır. Uygulanan istatistiksel analizler sonucunda Cr (III) iyon konsantrasyonu arttıkça balık kemiğinin tuttuğu miktar artışının istatistiksel olarak önemli olduğu tespit edilmiştir (P<0,05).

Çizelge 27. Cr⁺³,nin konsantrasyona bağlı adsorpsiyon verileri

Cr ⁺³	Konsantrasyon (mg/L)						
	pH 3,5, 20 °C	45.31	106.56	231.36	440.83	658.17	869.88
q _{e.exp} (mg/gr)	8,12	17,10	28,61	43,23	55,57	70,82	74,03
	±0,56	±0,91	±1,14	±1,48	±1,65	±1,97	±2,14
% Giderim	71,72	64,19	49,46	39,22	33,37	32,56	28,27
q _{e.exp} (mmol/gr)	0,156	0,329	0,550	0,831	1,069	1,362	1,424

Çizelge 28. Cr⁺³ için Langmuir ve Freundlich izoterm verileri

Cr ⁺³	Langmuir				Freundlich		
	pH 3,5, 20 °C	Q _{max} (mg/gr)	b (L/mg)	R ²	R _L	K _F (L/gr)	n
	90,35	2,51×10 ⁻²	0,951	0,46	2,22	1,87	0,995



Şekil 34. Cr³⁺ konsantrasyonunun adsorpsiyon kapasitesine etkisi, Langmuir ve Freundlich izotermi

4.7.2. Sıcaklığın Etkisi

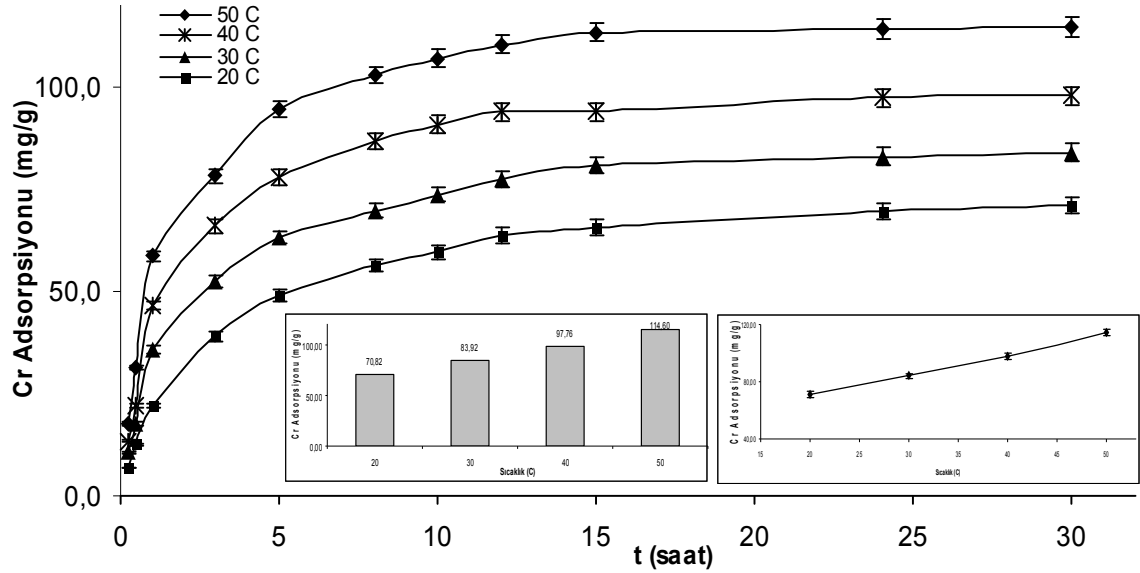
Çözelti sıcaklığının adsorpsiyon kapasitesine etkisini belirlemek amacıyla 20 ile 50 °C arası farklı sıcaklıklarda Cr³⁺ çözeltileri K_{KB} kemiği ile etkileştirilmiştir. Cr³⁺ iyonlarının adsorpsiyon kapasitesi, çözelti sıcaklığı arttıkça arttığı tespit edilmiş ve Şekil 35’de sunulmuştur. En yüksek adsorpsiyon miktarı 50 °C’de 114,60±2.35 mg/gr olarak belirlenmiş ve sonuçlar Çizelge 29’da verilmiştir. En yüksek ve düşük yüzde giderim 50 °C’de % 52,70 ve 20 °C’de % 32,56 olarak hesaplanmıştır. Çizelge 30’da Cr³⁺ iyonlarının termodinamik hesaplamaları verilmiştir. ΔH, ΔS ve E_a sırasıyla 21,76 KJ mol⁻¹, 0,057 KJ mol⁻¹K⁻¹ ve 39,63 KJ mol⁻¹ olarak hesaplanmıştır. ΔG değeri ise sıcaklık arttıkça azalmıştır. Sıcaklığın, Cr (III) adsorpsiyonuna etkisi istatistiksel olarak önemli bulunmuştur (P<0,05).

Çizelge 29. Cr³⁺,nin sıcaklığa bağlı adsorpsiyon verileri

pH 3,5, 869 mg Cr ³⁺ /L	Sıcaklık (°C)			
	20	30	40	50
q _{e.exp} (mg/gr)	70,82±1,97	83,92±2,11	97,76±2,28	114,60±2,35
% Giderim	32,56	38,59	44,95	52,70
q _{e.exp} (mmol/gr)	1,36	1,61	1,88	2,20

Çizelge 30. Cr⁺³,nin Termodinamik verileri

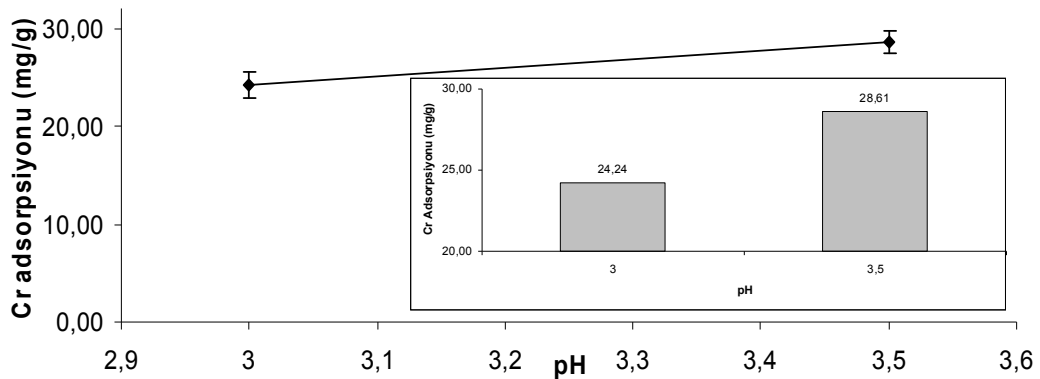
ΔH (KJ mol ⁻¹)	ΔS (KJ mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG (KJ mol ⁻¹)				Ea (KJ mol ⁻¹)
		20 °C	30 °C	40 °C	50 °C	
21,76	0,057	5,19	4,62	4,06	3,49	39,63



Şekil 35. Cr⁺³ için sıcaklığın adsorpsiyona kapasitesine etkisi

4.7.3. pH'm Etkisi

Çözelti pH'mın adsorpsiyon kapasitesine etkisini görmek amacıyla pH 3 ve 3,5'da Cr⁺³ çözeltileri K_{KB} ile etkileştirilmiş ve sonuçlar Çizelge 31'de verilmiştir. Cr⁺³ iyonlarının adsorpsiyon kapasitesi, çözelti pH'mın artması ile artmış ve Şekil 36'da sunulmuştur. En yüksek adsorpsiyon kapasitesi pH 3,5'de 28,60±1.14 mg/gr olarak belirlenmiştir.



Şekil 36. Cr⁺³ için pH'm adsorpsiyona kapasitesine etkisi

Çizelge 31. Cr⁺³,nin pH'a bağlı adsorpsiyon verileri

231 mg Cr ⁺³ /L, 20 °C	pH	
	3	3.5
q _{e.exp} (mg/gr)	24,23±1,36	28,60±1,14
% Giderim	41,90	49,46
q _{e.exp} (mmol/gr)	0,46	0,55

4.7.4. Denge Zamanı

Cr⁺³ iyonlarının farklı sıcaklık ve konsantrasyonlardaki deney verileri birinci ve ikinci dereceden hız sabitlerine uygulanmış (Şekil 37), sonuçlar Çizelge 32 ve 33'de verilmiştir. Korelasyon katsayısına dayanarak deney sonuçlarının en iyi ikinci derece hız denklemiyle açıklanabileceği söylenebilir. Farklı sıcaklık ve konsantrasyondaki ikinci derece hız sabitleri için R² 0,988 ile 0,999 arasındadır. Aynı şekilde farklı sıcaklık ve konsantrasyonlardaki deney verileri Urano-Tachikawa ve Weber-Morris difüzyon modellerine uygulanmış, sonuçlar Çizelge 34 ve 35'de verilmiştir. Deney verilerinin korelasyon katsayısına dayanarak en iyi difüzyon modellemesinin Urano-Tachikawa olduğu söylenebilir.

Çizelge 32. Cr⁺³,nin sıcaklığa bağlı birinci ve ikinci dereceden kinetik verileri

pH 3,5, 869 mg Cr ⁺³ /L	q _{e,exp} (mg/gr)	Birinci Derece Hız			İkinci Derece Hız			
		q _{e,theo} (mg/gr)	k ₁ (h ⁻¹)	R ²	q _{e,theo} (mg/gr)	k ₂ (gr/mg.h)	h _i (mg/gr.h)	R ²
20 °C	70,8	55,8	0,159	0,991	77,1	4,8×10 ⁻³	28,4	0,999
30 °C	83,9	60,8	0,180	0,986	89,4	5,7×10 ⁻³	45,9	0,999
40 °C	97,7	69,4	0,219	0,985	103,5	6,2×10 ⁻³	66,7	0,999
50 °C	114,6	79,1	0,240	0,983	120,5	6,3×10 ⁻³	91,1	0,999

Çizelge 33. Cr⁺³,nin konsantrasyona bağlı birinci ve ikinci dereceden kinetik verileri

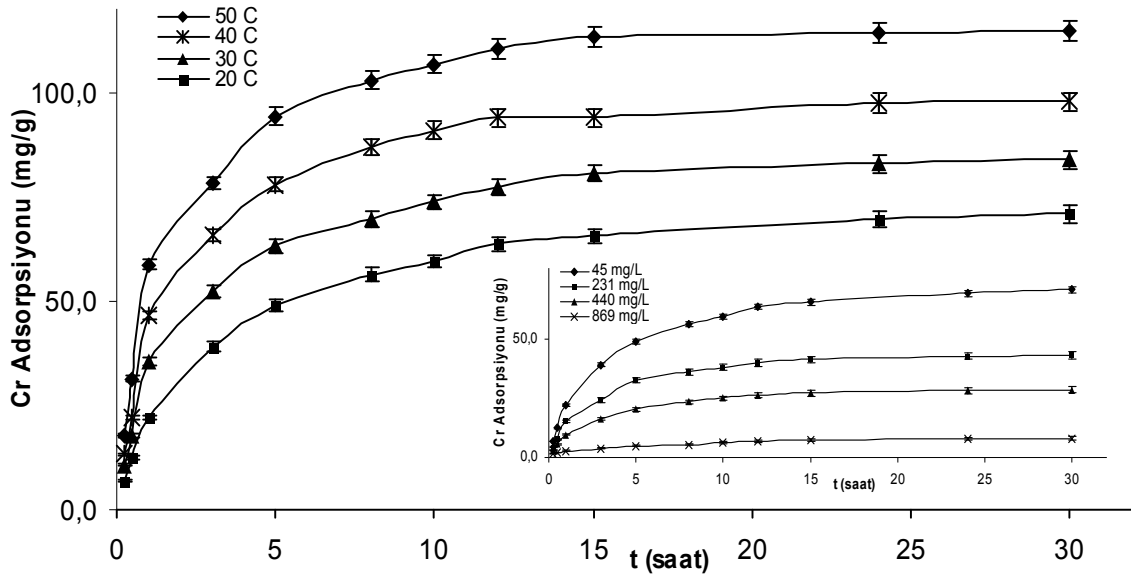
pH 3,5, 20 °C	q _{e,exp} (mg/gr)	Birinci Derece Hız			İkinci Derece Hız			
		q _{e,theo} (mg/gr)	k ₁ (h ⁻¹)	R ²	q _{e,theo} (mg/gr)	k ₂ (gr/mg.h)	h _i (mg/gr.h)	R ²
45 mg/L	8,12	6,20	0,123	0,990	8,63	4,16×10 ⁻²	3,09	0,988
231 mg/L	28,61	22,09	0,174	0,992	30,91	1,38×10 ⁻²	13,21	0,999
440 mg/L	43,23	34,43	0,191	0,993	47,00	9,01×10 ⁻³	19,92	0,999
869 mg/L	70,82	55,87	0,159	0,991	77,14	4,77×10 ⁻³	28,41	0,999

Çizelge 34. Cr⁺³,nin sıcaklığa bağlı difüzyon verileri

pH 3,5, 869 mg Cr ⁺³ /L	Urano and Tachikawa		Weber and Morris			
	Di (m ² h ⁻¹)	R ²	Kw (mg gr ⁻¹ h ^{-0.5})	C (mg/gr)	Dw (m ² h ⁻¹)	R ²
20 °C	3,4×10 ⁻¹¹	0,998	17,7	3,1	2,2×10 ⁻¹³	0,963
30 °C	4,0×10 ⁻¹¹	0,995	20,3	9,4	2,1×10 ⁻¹³	0,936
40 °C	5,0×10 ⁻¹¹	0,990	23,8	14,0	2,1×10 ⁻¹³	0,907
50 °C	5,5×10 ⁻¹¹	0,987	27,2	20,3	2,0×10 ⁻¹³	0,907

Çizelge 35. Cr⁺³,nin konsantrasyona bağlı difüzyon verileri

pH 3,5, 20 °C	Urano and Tachikawa		Weber and Morris			
	Di (m ² h ⁻¹)	R ²	Kw (mg gr ⁻¹ h ^{-0.5})	C (mg/gr)	Dw (m ² h ⁻¹)	R ²
45 mg/L	2,60×10 ⁻¹¹	0,990	1,68	0,94	1,56×10 ⁻¹³	0,991
231 mg/L	3,83×10 ⁻¹¹	0,999	7,20	1,84	2,30×10 ⁻¹³	0,961
440 mg/L	4,26×10 ⁻¹¹	0,997	11,18	2,41	2,43×10 ⁻¹³	0,950
869 mg/L	3,43×10 ⁻¹¹	0,999	17,76	3,14	2,28×10 ⁻¹³	0,963



Şekil 37. Cr⁺³ adsorpsiyonu için zamanın sıcaklık ve konsantrasyona bağlı etkisi

4.8. Co⁺² iyonlarının Adsorpsiyonu**4.8.1. Konsantrasyonun Etkisi**

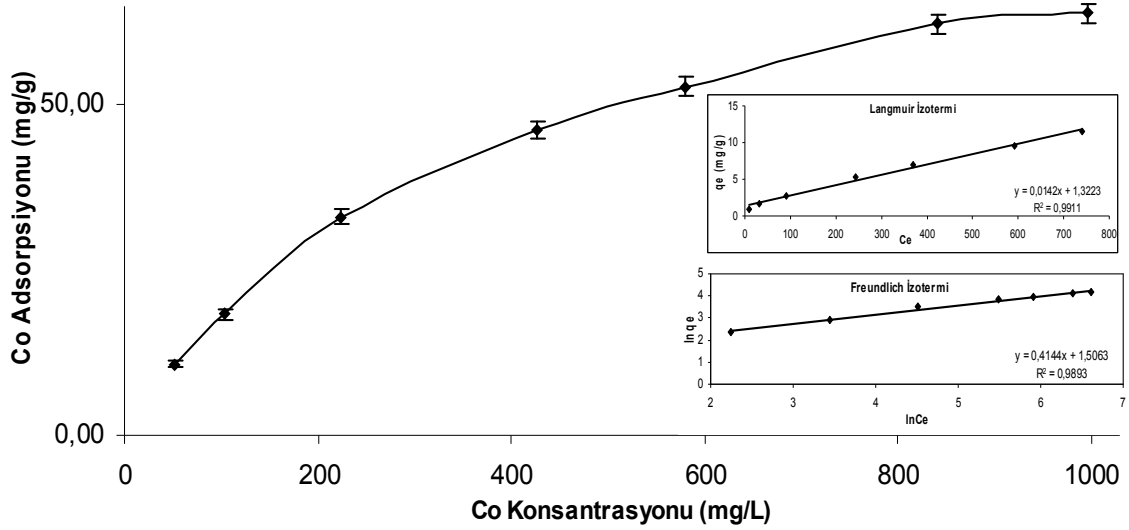
Co⁺² konsantrasyonunun adsorpsiyona etkisi Şekil 38’de gösterilmiştir. Çözelti ortamında kobalt iyonları miktarının adsorpsiyon kapasitesine etkisini belirlemek amacıyla yaklaşık 50 ile 1000 mg/L arası farklı konsantrasyonlarında Co⁺² çözeltileri K_{KB} kemiği ile etkileştirilmiştir. Co⁺² iyonlarının konsantrasyonu arttıkça adsorpsiyon miktarının arttığı tespit edilmiştir. Adsorpsiyon 996,28 mg Co⁺²/L’de doymuş olup, adsorpsiyon kapasitesi 63,91±1,45 mg/gr olarak belirlenmiş ve deneysel sonuçlar Çizelge 36’da verilmiştir. En yüksek giderim yüzdesi 52,80 mg/L’de % 82,06 olarak belirlenmiştir. Deneysel veriler Langmuir ve Freundlich izotermine uygulanmış (Şekil 38) ve sonuçlar Çizelge 37’de verilmiştir. Langmuir ve Freundlich izotermi için R² sırasıyla 0,991 ve 0,989 olarak belirlenmiştir. Korelasyon katsayısına dayanarak deney sonuçlarının en iyi Langmuir izotermine (R²=0,991) uyduğu söylenebilir. R_L değeri 0,50 olarak hesaplanmıştır. Uygulanan istatistiksel analizler sonucunda Co (II) iyon konsantrasyonu arttıkça balık kemiğinin tuttuğu miktar artışının istatistiksel olarak önemli olduğu tespit edilmiştir (P<0,05).

Çizelge 36. Co⁺²,nin konsantrasyona bağlı adsorpsiyon verileri

pH 5, 20 °C	Konsantrasyon (mg/L)						
	52.80	104.51	223.71	427.70	580.44	842.31	996.28
q _{e.exp} (mg/gr)	10,83	18,32	33,08	46,31	52,79	62,34	63,91
	±0,35	±0,83	±1,12	±1,32	±1,40	±1,45	±1,45
% Giderim	82,06	70,13	59,15	43,35	36,38	29,61	25,66
q _{e.exp} (mmol/g)	0,184	0,311	0,561	0,786	0,896	1,058	1,085

Çizelge 37. Co⁺² için Langmuir ve Freundlich izoterm verileri

pH 5, 20 °C	Langmuir				Freundlich		
	Q _{max} (mg/gr)	b (L/mg)	R ²	R _L	K _F (L/g)	n	R ²
	70,62	1,87×10 ⁻²	0,991	0,50	4,51	2,41	0,989



Şekil 38. Co⁺² konsantrasyonunun adsorpsiyon kapasitesine etkisi, Langmuir ve Freundlich izotermi

4.8.2. Sıcaklığın Etkisi

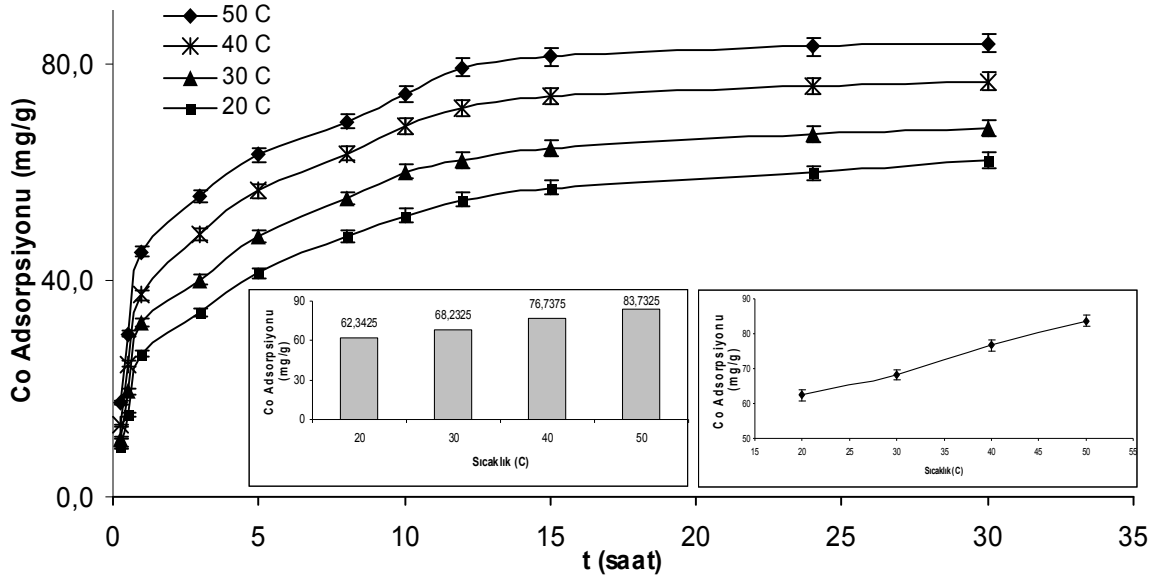
Çözelti sıcaklığının adsorpsiyon kapasitesine etkisini belirlemek amacıyla 20 ile 50 °C arası farklı sıcaklıklarda Co⁺² çözeltileri K_{KB} kemiği ile etkileştirilmiştir. Co⁺² iyonlarının adsorpsiyon kapasitesi, çözelti sıcaklığı arttıkça arttığı tespit edilmiş ve Şekil 39’da gösterilmiştir. En yüksek adsorpsiyon miktarı 50 °C’de 83,70±1,69 mg/gr olarak belirlenmiş ve sonuçlar Çizelge 38’de verilmiştir. En yüksek ve düşük yüzde giderim 50 °C’de % 39,76 ve 20 °C’de % 29,61 olarak hesaplanmıştır. Çizelge 39’da Co⁺² iyonlarının termodinamik hesaplamaları verilmiştir. ΔH, ΔS ve Ea sırasıyla 12,04 KJ mol⁻¹, 0,022 KJ mol⁻¹K⁻¹ ve 36,18 KJ mol⁻¹ olarak hesaplanmıştır. ΔG değeri ise sıcaklık arttıkça azaldığı belirlenmiştir. Sıcaklığın, Co (II) adsorpsiyonuna etkisi istatistiksel olarak önemli olduğu tespit edilmiştir (P<0,05).

Çizelge 38. Co⁺²,nin sıcaklığa bağlı adsorpsiyon verileri

pH 5, 842 mg Co ⁺² /L	Sıcaklık (°C)			
	20	30	40	50
q _{e.exp} (mg/gr)	62,34±1,45	68,23±1,54	76,73±1,63	83,70±1,69
% Giderim	29,61	32,40	36,44	39,76
q _{e.exp} (mmol/gr)	1,05	1,15	1,30	1,42

Çizelge 39. Co⁺²'nin Termodinamik verileri

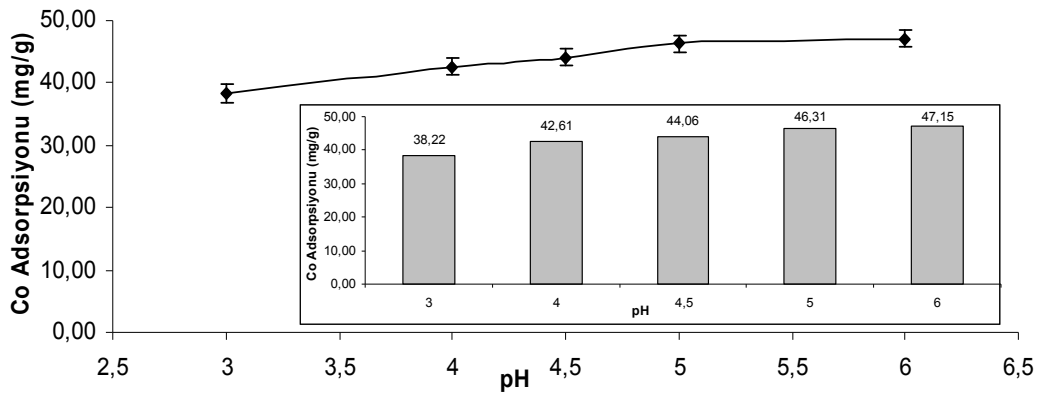
ΔH (KJ mol ⁻¹)	ΔS (KJ mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG (KJ mol ⁻¹)				Ea (KJ mol ⁻¹)
		20 °C	30 °C	40 °C	50 °C	
12,04	0,022	5,52	5,29	5,07	4,85	36,18



Şekil 39. Co⁺² için sıcaklığın adsorpsiyona kapasitesine etkisi

4.8.3. pH'm Etkisi

Çözelti pH'nın adsorpsiyon kapasitesine etkisini belirlemek amacıyla pH 3 ile 6 arasında Co⁺² çözeltileri K_{KB} kemiği ile etkileştirilmiş ve deneysel sonuçlar Çizelge 40'da verilmiştir. Co⁺² iyonlarının adsorpsiyon kapasitesi, çözelti pH'nın artması ile arttığı tespit edilmiş ve Şekil 40'da gösterilmiştir. En yüksek adsorpsiyon kapasitesi pH 6,0'da 47,15±1,33 mg/gr olarak belirlenmiştir.



Şekil 40. Co⁺² için pH'nın adsorpsiyona kapasitesine etkisi

Çizelge 40. Co⁺²,nin pH'a bağlı adsorpsiyon verileri

427 mg Co ⁺² /L 20 °C	pH				
	3	4	4.5	5	6
q _{e.exp} (mg/gr)	38,22±1,47	42,60±1,39	44,06±1,32	46,31±1,31	47,15±1,33
% Giderim	35,75	39,85	41,21	43,31	44,10
q _{e.exp} (mmol/gr)	0,64	0,72	0,74	0,78	0,80

4.8.4. Denge Zamanı

Co⁺² iyonlarının farklı sıcaklık ve konsantrasyonlardaki deney verileri birinci ve ikinci dereceden hız sabitlerine uygulanmış (Şekil 41), sonuçlar Çizelge 41 ve 42'de verilmiştir. Korelasyon katsayısına dayanarak deney sonuçlarının en iyi ikinci derece hız denklemiyle açıklanabileceği söylenebilir. Farklı sıcaklık ve konsantrasyondaki ikinci derece hız sabitleri için R² 0,994 ile 0,999 arasındadır. Aynı şekilde farklı sıcaklık ve konsantrasyonlardaki deney verileri Urano-Tachikawa ve Weber-Morris difüzyon modellerine uygulanmış, sonuçlar Çizelge 43 ve 44'de verilmiştir. Deney verilerinin korelasyon katsayısına dayanarak en iyi difüzyon modellemesinin Urano-Tachikawa olduğu söylenebilir.

Çizelge 41. Co⁺²,nin sıcaklığa bağlı birinci ve ikinci dereceden kinetik verileri

pH 5, 895 mg Co ⁺² /L	q _{e,exp} (mg/gr)	Birinci Derece Hız			İkinci Derece Hız			
		q _{e,theo} (mg/gr)	k ₁ (h ⁻¹)	R ²	q _{e,theo} (mg/gr)	k ₂ (gr/mg.h)	h _i (mg/gr.h)	R ²
20 °C	62,34	43,11	0,131	0,973	65,74	6,81×10 ⁻³	29,45	0,996
30 °C	68,23	46,45	0,159	0,984	71,85	7,62×10 ⁻³	39,36	0,998
40 °C	76,74	52,32	0,182	0,986	80,61	7,82×10 ⁻³	50,83	0,998
50 °C	83,73	57,40	0,200	0,988	87,43	8,27×10 ⁻³	63,24	0,998

Çizelge 42. Co⁺²,nin konsantrasyona bağlı birinci ve ikinci dereceden kinetik verileri

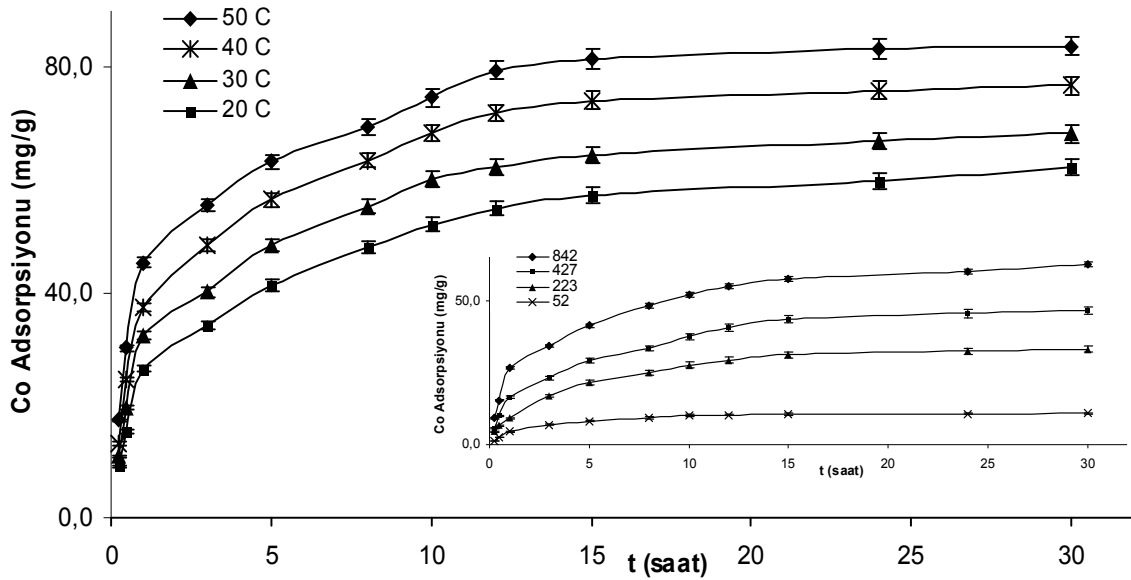
pH 5, 20 °C	q _{e,exp} (mg/gr)	Birinci Derece Hız			İkinci Derece Hız			
		q _{e,theo} (mg/gr)	k ₁ (h ⁻¹)	R ²	q _{e,theo} (mg/gr)	k ₂ (gr/mg.h)	h _i (mg/gr.h)	R ²
52 mg/L	10,83	7,87	0,212	0,983	11,57	4,86×10 ⁻²	6,52	0,999
223 mg/L	33,08	27,33	0,160	0,993	36,03	9,91×10 ⁻³	12,86	0,997
427 mg/L	46,31	38,97	0,159	0,990	50,24	7,07×10 ⁻³	17,85	0,994
842 mg/L	62,34	43,11	0,131	0,973	65,74	6,81×10 ⁻³	29,45	0,996

Çizelge 43. Co⁺²,nin sıcaklığa bağlı difüzyon verileri

pH 5, 895 mg Co ⁺² /L	Urano and Tachikawa		Weber and Morris			
	Di (m ² h ⁻¹)	R ²	Kw (mg gr ⁻¹ h ^{-0.5})	C (mg/gr)	Dw (m ² h ⁻¹)	R ²
20 °C	2,8×10 ⁻¹¹	0,990	13,78	7,77	1,77×10 ⁻¹³	0,963
30 °C	3,52×10 ⁻¹¹	0,995	15,11	10,92	1,78×10 ⁻¹³	0,949
40 °C	4,13×10 ⁻¹¹	0,991	16,91	14,21	1,76×10 ⁻¹³	0,945
50 °C	4,62×10 ⁻¹¹	0,987	17,35	19,74	1,56×10 ⁻¹³	0,931

Çizelge 44. Co⁺²,nin konsantrasyona bağlı difüzyon verileri

pH 5, 20 °C	Urano and Tachikawa		Weber and Morris			
	Di (m ² h ⁻¹)	R ²	Kw (mg gr ⁻¹ h ^{-0.5})	C (mg/gr)	Dw (m ² h ⁻¹)	R ²
52 mg/L	4,81×10 ⁻¹¹	0,991	2,73	1,15	2,31×10 ⁻¹³	0,944
223 mg/L	3,46×10 ⁻¹¹	0,992	8,11	1,50	2,18×10 ⁻¹³	0,987
427 mg/L	3,44×10 ⁻¹¹	0,982	10,82	3,13	1,98×10 ⁻¹³	0,984
842 mg/L	2,80×10 ⁻¹¹	0,990	13,78	7,77	1,77×10 ⁻¹³	0,963



Şekil 41. Co⁺² adsorpsiyonu için zamanın sıcaklık ve konsantrasyona bağlı etkisi

4.9. Ni⁺² iyonlarının Adsorpsiyonu**4.9.1. Konsantrasyonun Etkisi**

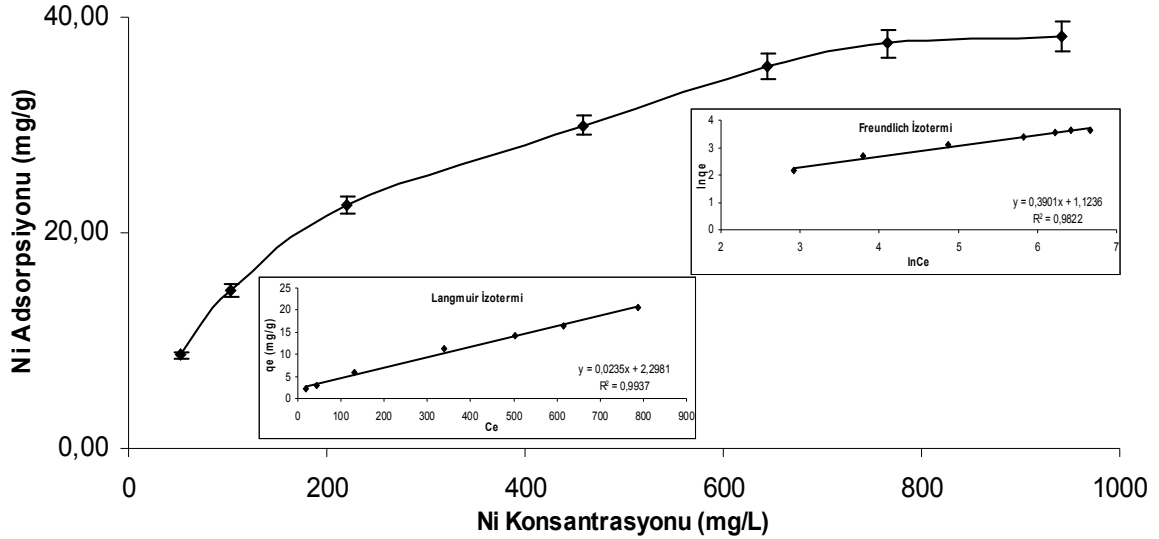
Ni⁺² konsantrasyonunun adsorpsiyona etkisi Şekil 42’de gösterilmiştir. Çözelti ortamında nikel iyonları miktarının adsorpsiyon kapasitesine etkisini belirlemek amacıyla yaklaşık 50 ile 1000 mg/L arası farklı konsantrasyonlarında Ni⁺² çözeltileri K_{KB} kemiği ile etkileştirilmiştir. Ni⁺² iyonlarının konsantrasyonu arttıkça adsorpsiyon miktarının arttığı tespit edilmiştir. Adsorpsiyon 941,28 mg Ni⁺²/L’de doymuş olup, adsorpsiyon kapasitesi 38,18±1,38 mg/gr olarak belirlenmiş ve deneysel sonuçlar Çizelge 45’de verilmiştir. En yüksek giderim yüzdesi 53,04 mg/L’de % 65,05 olarak belirlenmiştir. Deneysel veriler Langmuir ve Freundlich izotermine uygulanmış (Şekil 42) ve sonuçlar Çizelge 46’da verilmiştir. Langmuir ve Freundlich izotermi için R² sırasıyla 0,994 ve 0,982 olarak belirlenmiştir. Korelasyon katsayısına dayanarak deney sonuçlarının en iyi Langmuir izotermine (R²=0,994) uyduğu söylenebilir. R_L değeri 0,25 olarak hesaplanmıştır. Uygulanan istatistiksel analizler sonucunda Ni (II) iyon konsantrasyonu arttıkça balık kemiğinin tuttuğu miktar artışının istatistiksel olarak önemli olduğu tespit edilmiştir (P<0,05).

Çizelge 45. Ni⁺²,nin konsantrasyona bağlı adsorpsiyon verileri

pH 5, 20 °C	Konsantrasyon (mg/L)						
	53.04	103.22	221.08	459.38	643.91	764.65	941.28
q _{e.exp} (mg/gr)	8,63	14,64	22,63	29,97	35,47	37,55	38,18
	±0,28	±0,56	±0,84	±0,91	±1,21	±1,29	±1,38
% Giderim	65,05	56,72	40,94	26,09	22,03	19,64	16,22
q _{e.exp} (mmol/gr)	0,147	0,249	0,386	0,511	0,604	0,640	0,650

Çizelge 46. Ni⁺² için Langmuir ve Freundlich izoterm verileri

pH 5, 20 °C	Langmuir				Freundlich		
	Q _{max} (mg/gr)	b (L/mg)	R ²	R _L	K _F (L/g)	n	R ²
	42,49	5,41×10 ⁻²	0,994	0,25	3,08	2,56	0,982



Şekil 42. Ni⁺² konsantrasyonunun adsorpsiyon kapasitesine etkisi, Langmuir ve Freundlich izotermi

4.9.2. Sıcaklığın Etkisi

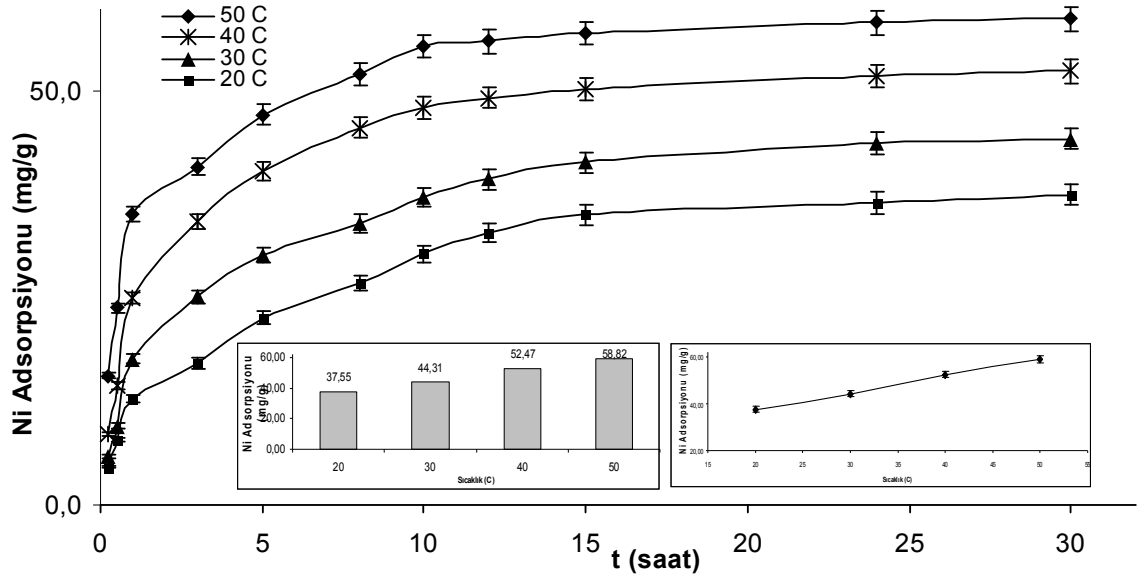
Çözelti sıcaklığının adsorpsiyon kapasitesine etkisini belirlemek amacıyla 20 ile 50 °C arası farklı sıcaklıklarda Ni⁺² çözeltileri K_{KB} kemiği ile etkileştirilmiştir. Ni⁺² iyonlarının adsorpsiyon kapasitesi, çözelti sıcaklığı arttıkça arttığı tespit edilmiş ve Şekil 43’de gösterilmiştir. En fazla adsorpsiyon miktarı 50 °C’de 58,82±1,48 mg/gr olarak belirlenmiş ve sonuçlar Çizelge 47’de verilmiştir. En yüksek ve düşük yüzde giderim 50 °C’de % 30,77 ve 20 °C’de % 19,64 olarak hesaplanmıştır. Çizelge 48’de Ni⁺² iyonlarının termodinamik hesaplamaları verilmiştir. ΔH, ΔS ve Ea sırasıyla 15,91 KJ mol⁻¹, 0,031 KJ mol⁻¹K⁻¹ ve 210,40 KJ mol⁻¹ olarak hesaplanmıştır. ΔG değeri ise sıcaklık arttıkça azaldığı belirlenmiştir. Sıcaklığın, Ni (II) adsorpsiyonuna etkisi istatistiksel olarak önemli olduğu tespit edilmiştir (P<0,05).

Çizelge 47. Ni⁺²,nin sıcaklığa bağlı adsorpsiyon verileri

pH 5, 764 mg Ni ⁺² /L	Sıcaklık (°C)			
	20	30	40	50
q _{e.exp} (mg/gr)	37,55±1,29	44,31±1,34	52,47±1,42	58,82±1,48
% Giderim	19,64	23,18	27,45	30,77
q _{e.exp} (mmol/gr)	0,639	0,754	0,893	1,00

Çizelge 48. Ni⁺²'nin Termodinamik verileri

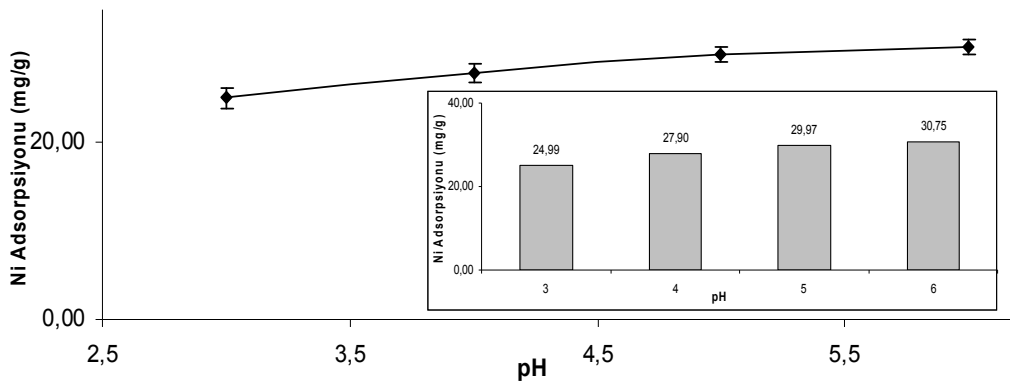
ΔH (KJ mol ⁻¹)	ΔS (KJ mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG (KJ mol ⁻¹)				Ea (KJ mol ⁻¹)
		20 °C	30 °C	40 °C	50 °C	
15,91	0,031	6,81	6,50	6,18	5,87	210,40



Şekil 43. Ni⁺² için sıcaklığın adsorpsiyona kapasitesine etkisi

4.9.3. pH'm Etkisi

Çözelti pH'nın adsorpsiyon kapasitesine etkisini belirlemek amacıyla pH 3 ile 6 arasında Ni⁺² çözeltileri K_{KB} kemiği ile etkileştirilmiş ve deneysel sonuçlar Çizelge 49'da verilmiştir. Ni⁺² iyonlarının adsorpsiyon kapasitesi, çözelti pH'nın artması ile arttığı tespit edilmiş ve Şekil 44'de gösterilmiştir. En yüksek adsorpsiyon kapasitesi pH 6,0'da 30,75±0,90 mg/gr olarak belirlenmiştir.



Şekil 44. Ni⁺² için pH'nın adsorpsiyona kapasitesine etkisi

Çizelge 49. Ni⁺²,nin pH'a bağlı adsorpsiyon verileri

459 mg Ni ⁺² /L 20 °C	pH			
	3	4	5	6
q _{e.exp} (mg/gr)	24,99±1,22	27,90±1,04	29,97±0,91	30,75±0,90
% Giderim	21,76	24,30	26,09	26,78
q _{e.exp} (mmol/gr)	0,426	0,475	0,510	0,523

4.9.4. Denge Zamanı

Ni⁺² iyonlarının farklı sıcaklık ve konsantrasyonlardaki deney verileri birinci ve ikinci dereceden hız sabitlerine uygulanmış (Şekil 45), sonuçlar Çizelge 50 ve 51’de verilmiştir. Korelasyon katsayısına dayanarak deney sonuçlarının en iyi ikinci derece hız denklemiyle açıklanabileceği söylenebilir. Farklı sıcaklık ve konsantrasyondaki ikinci derece hız sabitleri için R² 0,991 ile 0,999 arasındadır. Aynı şekilde farklı sıcaklık ve konsantrasyonlardaki deney verileri Urano-Tachikawa ve Weber-Morris difüzyon modellerine uygulanmış ve sonuçlar Çizelge 52 ve 53’de verilmiştir. Deney verilerinin korelasyon katsayısına dayanarak en iyi difüzyon modellemesinin Urano-Tachikawa olduğu söylenebilir.

Çizelge 50. Ni⁺²,nin sıcaklığa bağlı birinci ve ikinci dereceden kinetik verileri

pH 5, 764 mg Ni ⁺² /L	q _{e, exp} (mg/gr)	Birinci Derece Hız			İkinci Derece Hız			
		q _{e,theo} (mg/gr)	k ₁ (h ⁻¹)	R ²	q _{e,theo} (mg/gr)	k ₂ (gr/mg.h)	h _i (mg/gr.h)	R ²
20 °C	37,55	31,24	0,150	0,987	40,92	8,15×10 ⁻³	13,64	0,992
30 °C	44,31	35,93	0,170	0,995	47,49	8,99×10 ⁻³	20,28	0,997
40 °C	52,47	33,90	0,182	0,981	55,10	1,20×10 ⁻²	36,46	0,999
50 °C	58,82	31,76	0,188	0,974	60,71	1,61×10 ⁻²	59,44	0,999

Çizelge 51. Ni⁺²,nin konsantrasyona bağlı birinci ve ikinci dereceden kinetik verileri

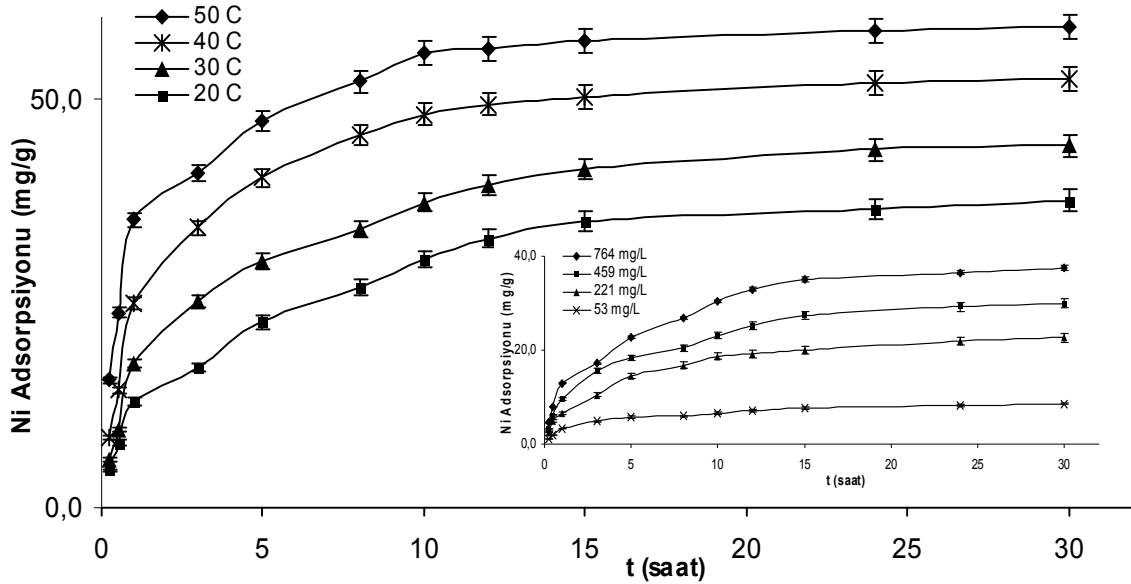
pH 5, 20 °C	q _{e, exp} (mg/gr)	Birinci Derece Hız			İkinci Derece Hız			
		q _{e,theo} (mg/gr)	k ₁ (h ⁻¹)	R ²	q _{e,theo} (mg/gr)	k ₂ (gr/mg.h)	h _i (mg/gr.h)	R ²
53 mg/L	8,63	6,56	0,126	0,983	9,12	4,13×10 ⁻²	3,43	0,991
221 mg/L	22,63	18,35	0,139	0,993	24,54	1,35×10 ⁻²	8,12	0,996
459 mg/L	29,97	25,72	0,146	0,991	32,57	9,80×10 ⁻³	10,39	0,993
764 mg/L	37,55	31,24	0,150	0,987	40,92	8,15×10 ⁻³	13,64	0,992

Çizelge 52. Ni⁺²,nin sıcaklığa bağlı difüzyon verileri

pH 5, 764 mg Ni ⁺² /L	Urano and Tachikawa		Weber and Morris			
	Di (m ² h ⁻¹)	R ²	Kw (mg gr ⁻¹ h ^{-0.5})	C (mg/gr)	Dw (m ² h ⁻¹)	R ²
20 °C	3,23×10 ⁻¹¹	0,983	8,84	2,01	2,01×10 ⁻¹³	0,990
30 °C	3,74×10 ⁻¹¹	0,988	10,27	4,47	1,95×10 ⁻¹³	0,962
40 °C	4,10×10 ⁻¹¹	0,996	12,09	8,87	1,93×10 ⁻¹³	0,927
50 °C	4,36×10 ⁻¹¹	0,987	11,49	17,72	1,38×10 ⁻¹³	0,911

Çizelge 53. Ni⁺²,nin konsantrasyona bağlı difüzyon verileri

pH 5, 20 °C	Urano and Tachikawa		Weber and Morris			
	Di (m ² h ⁻¹)	R ²	Kw (mg gr ⁻¹ h ^{-0.5})	C (mg/gr)	Dw (m ² h ⁻¹)	R ²
53 mg/L	2,67×10 ⁻¹¹	0,980	1,78	1,07	1,55×10 ⁻¹³	0,948
221 mg/L	2,94×10 ⁻¹¹	0,992	5,31	1,14	1,99×10 ⁻¹³	0,977
459 mg/L	3,12×10 ⁻¹¹	0,976	6,79	1,86	1,86×10 ⁻¹³	0,979
764 mg/L	3,23×10 ⁻¹¹	0,983	8,84	2,01	2,01×10 ⁻¹³	0,990



Şekil 45. Ni⁺² adsorpsiyonu için zamanın sıcaklık ve konsantrasyona bağlı etkisi

4.10. Cd⁺² iyonlarının Adsorpsiyonu**4.10.1. Konsantrasyonun Etkisi**

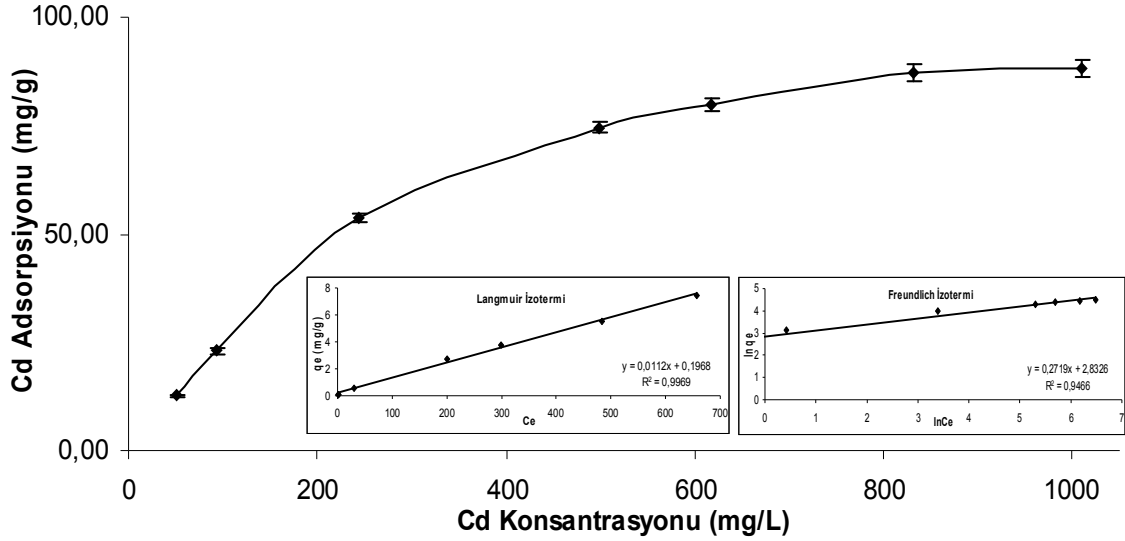
Cd⁺² konsantrasyonunun adsorpsiyona etkisi Şekil 46'de gösterilmiştir. Çözelti ortamında kadminyum iyonları miktarının adsorpsiyon kapasitesine etkisini belirlemek amacıyla yaklaşık 50 ile 1000 mg/L arası farklı konsantrasyonlarında Cd⁺² çözeltileri K_{KB} kemiği ile etkileştirilmiştir. Cd⁺² iyonlarının konsantrasyonu arttıkça adsorpsiyon miktarının arttığı tespit edilmiştir. Adsorpsiyon 1009,85 mg Cd⁺²/L'de doymuş olup, adsorpsiyon kapasitesi 88,12±1,84 mg/gr olarak belirlenmiş ve deneysel sonuçlar Çizelge 54'de verilmiştir. En yüksek giderim yüzdesi 93,43 mg/L'de % 98,37 olarak belirlenmiştir. Deneysel veriler Langmuir ve Freundlich izotermine uygulanmış (Şekil 46) ve sonuçlar Çizelge 55'de verilmiştir. Langmuir ve Freundlich izotermi için R² sırasıyla 0,997 ve 0,947 olarak belirlenmiştir. Korelasyon katsayısına dayanarak deney sonuçlarının en iyi Langmuir izotermine (R²=0,997) uyduğu söylenebilir. R_L değeri 0,898 olarak hesaplanmıştır. Uygulanan istatistiksel analizler sonucunda Cd (II) iyon konsantrasyonu arttıkça balık kemiğinin tuttuğu miktar artışının istatistiksel olarak önemli olduğu tespit edilmiştir (P<0,05).

Çizelge 54. Cd⁺²'nin konsantrasyona bağlı adsorpsiyon verileri

pH 5, 20 °C	Konsantrasyon (mg/L)						
	51.37	93.43	244.20	498.43	617.52	832.19	1009.85
q _{e.exp} (mg/gr)	12,60	22,98	53,64	74,57	79,80	87,16	88,12
	±0,22	±0,59	±0,82	±1,12	±1,54	±1,78	±1,84
% Giderim	98,13	98,37	87,86	59,84	51,69	41,90	34,90
q _{e.exp} (mmol/gr)	0,112	0,204	0,477	0,663	0,710	0,775	0,784

Çizelge 55. Cd⁺² için Langmuir ve Freundlich izoterm verileri

pH 5, 20 °C	Langmuir				Freundlich		
	Q _{max} (mg/gr)	b (L/mg)	R ²	R _L	K _F (L/gr)	n	R ²
	89,16	2,21×10 ⁻³	0,997	0,898	16,99	3,68	0,947



Şekil 46. Cd²⁺ konsantrasyonunun adsorpsiyon kapasitesine etkisi, Langmuir ve Freundlich izotermi

4.10.2. Sıcaklığın Etkisi

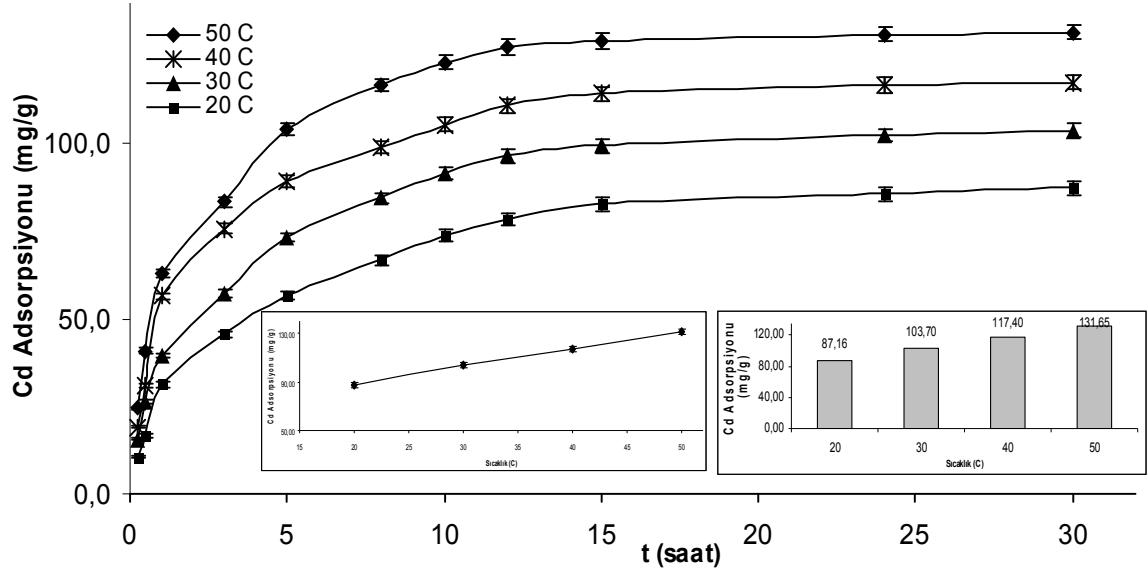
Çözelti sıcaklığının adsorpsiyon kapasitesine etkisini belirlemek amacıyla 20 ile 50 °C arası farklı sıcaklıklarda Cd²⁺ çözeltileri K_{KB} kemiği ile etkileştirilmiştir. Cd²⁺ iyonlarının adsorpsiyon kapasitesi, çözelti sıcaklığı arttıkça arttığı tespit edilmiş ve Şekil 47’de gösterilmiştir. En fazla adsorpsiyon miktarı 50 °C’de 131,65±2,19 mg/gr olarak belirlenmiş ve sonuçlar Çizelge 56’da verilmiştir. En yüksek ve düşük yüzde giderim 50 °C’de % 63,28 ve 20 °C’de % 41,90 olarak hesaplanmıştır. Çizelge 57’de Cd²⁺ iyonlarının termodinamik hesaplamaları verilmiştir. ΔH, ΔS ve Ea sırasıyla 22,66 KJ mol⁻¹, 0,063 KJ mol⁻¹K⁻¹ ve 36,08 KJ mol⁻¹ olarak hesaplanmıştır. ΔG değeri ise sıcaklık arttıkça azaldığı belirlenmiştir. Sıcaklığın, Cd (II) adsorpsiyonuna etkisi istatistiksel olarak önemli olduğu tespit edilmiştir (P<0,05).

Çizelge 56. Cd²⁺’nin sıcaklığa bağlı adsorpsiyon verileri

pH 5, 832 mg Cd ²⁺ /L	Sıcaklık (°C)			
	20	30	40	50
q _{e.exp} (mg/gr)	87,16±1,78	103,70±1,85	117,40±1,97	131,65±2,10
% Giderim	41,90	49,84	56,43	63,28
q _{e.exp} (mmol/gr)	0,775	0,922	1,044	1,171

Çizelge 57. Cd²⁺'nin Termodinamik verileri

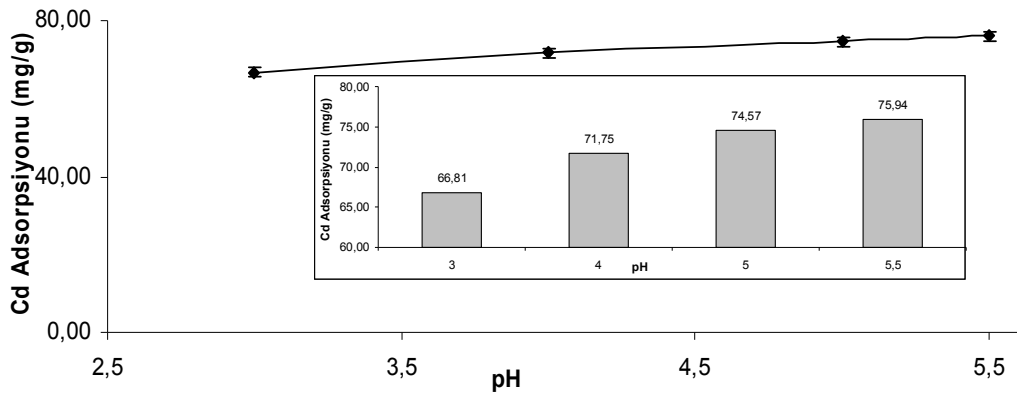
ΔH (KJ mol ⁻¹)	ΔS (KJ mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG (KJ mol ⁻¹)				Ea (KJ mol ⁻¹)
		20 °C	30 °C	40 °C	50 °C	
22,66	0,063	4,17	3,54	2,90	2,27	36,08



Şekil 47. Cd²⁺ için sıcaklığın adsorpsiyona kapasitesine etkisi

4.10.3. pH'm Etkisi

Çözelti pH'ının adsorpsiyon kapasitesine etkisini belirlemek amacıyla pH 3 ile 5,5 arasında Cd²⁺ çözeltileri K_{KB} kemiği ile etkileştirilmiş ve deneysel sonuçlar Çizelge 58'de verilmiştir. Cd²⁺ iyonlarının adsorpsiyon kapasitesi, çözelti pH'nın artması ile arttığı tespit edilmiş ve Şekil 48'de gösterilmiştir. En yüksek adsorpsiyon kapasitesi pH 5,5'da 75,94±1,11 mg/gr olarak belirlenmiştir.



Şekil 48. Cd²⁺ için pH'm adsorpsiyona kapasitesine etkisi

Çizelge 58. Cd⁺²,nin pH'a bağlı adsorpsiyon verileri

498 mg Cd ⁺² /L 20 °C	pH			
	3	4	5	5.5
q _{e.exp} (mg/gr)	66,81±1,31	71,75±1,24	74,57±1,12	75,94±1,11
% Giderim	53,61	57,58	59,84	60,95
q _{e.exp} (mmol/gr)	0,594	0,638	0,663	0,675

4.10.4. Denge Zamanı

Cd⁺² iyonlarının farklı sıcaklık ve konsantrasyonlardaki deney verileri birinci ve ikinci dereceden hız sabitlerine uygulanmış (Şekil 49), sonuçlar Çizelge 59 ve 60'da verilmiştir. Korelasyon katsayısına dayanarak deney sonuçlarının en iyi ikinci derece hız denklemiyle açıklanabileceği söylenebilir. Farklı sıcaklık ve konsantrasyondaki ikinci derece hız sabitleri için R² 0,997 ile 0,999 arasındadır. Aynı şekilde farklı sıcaklık ve konsantrasyonlardaki deney verileri Urano-Tachikawa ve Weber-Morris difüzyon modellerine uygulanmış ve sonuçlar Çizelge 61 ve 62'de verilmiştir. Deney verilerinin korelasyon katsayısına dayanarak en iyi difüzyon modellemesinin Urano-Tachikawa olduğu söylenebilir.

Çizelge 59. Cd⁺²,nin sıcaklığa bağlı birinci ve ikinci dereceden kinetik verileri

pH 5, 832 mg Cd ⁺² /L	q _{e,exp} (mg/gr)	Birinci Derece Hız			İkinci Derece Hız			
		q _{e,theo} (mg/gr)	k ₁ (h ⁻¹)	R ²	q _{e,theo} (mg/gr)	k ₂ (gr/mg.h)	h _i (mg/gr.h)	R ²
20 °C	87,16	70,28	0,164	0,988	94,62	4,00×10 ⁻³	35,83	0,997
30 °C	103,70	77,50	0,177	0,987	110,78	4,41×10 ⁻³	54,12	0,998
40 °C	117,70	83,76	0,200	0,988	123,92	5,03×10 ⁻³	77,23	0,999
50 °C	131,65	89,13	0,224	0,982	138,41	5,32×10 ⁻³	101,97	0,999

Çizelge 60. Cd⁺²,nin konsantrasyona bağlı birinci ve ikinci dereceden kinetik verileri

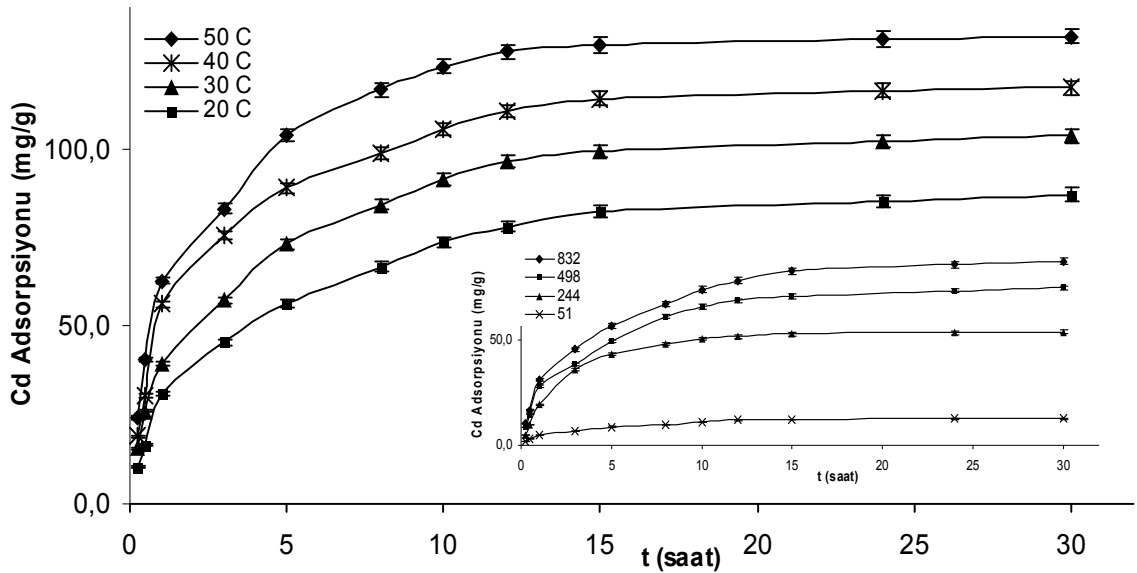
pH 5, 20 °C	q _{e,exp} (mg/gr)	Birinci Derece Hız			İkinci Derece Hız			
		q _{e,theo} (mg/gr)	k ₁ (h ⁻¹)	R ²	q _{e,theo} (mg/gr)	k ₂ (gr/mg.h)	h _i (mg/gr.h)	R ²
51 mg/L	12,60	12,76	0,241	0,982	13,63	3,25×10 ⁻²	6,05	0,997
244 mg/L	53,64	37,70	0,221	0,972	58,07	8,75×10 ⁻³	29,52	0,998
498 mg/L	74,57	57,26	0,168	0,983	80,84	5,02×10 ⁻³	32,79	0,998
832 mg/L	87,16	70,28	0,164	0,988	94,62	4,00×10 ⁻³	35,83	0,997

Çizelge 61. Cd²⁺'nin sıcaklığa bağlı difüzyon verileri

pH 5, 832 mg Cd ²⁺ /L	Urano and Tachikawa		Weber and Morris			
	Di (m ² h ⁻¹)	R ²	Kw (mg gr ⁻¹ h ^{-0.5})	C (mg/gr)	Dw (m ² h ⁻¹)	R ²
20 °C	2,79×10 ⁻¹¹	0,993	21,31	5,09	2,17×10 ⁻¹³	0,979
30 °C	3,93×10 ⁻¹¹	0,993	24,90	10,84	2,09×10 ⁻¹³	0,973
40 °C	4,55×10 ⁻¹¹	0,992	27,20	18,83	1,95×10 ⁻¹³	0,935
50 °C	5,17×10 ⁻¹¹	0,989	30,67	23,73	1,97×10 ⁻¹³	0,943

Çizelge 62. Cd²⁺'nin konsantrasyona bağlı difüzyon verileri

pH 5, 20 °C	Urano and Tachikawa		Weber and Morris			
	Di (m ² h ⁻¹)	R ²	Kw (mg gr ⁻¹ h ^{-0.5})	C (mg/gr)	Dw (m ² h ⁻¹)	R ²
51 mg/L	5,53×10 ⁻¹¹	0,961	3,08	1,09	2,17×10 ⁻¹³	0,978
244 mg/L	5,01×10 ⁻¹¹	0,986	14,49	3,64	2,65×10 ⁻¹³	0,923
498 mg/L	3,68×10 ⁻¹¹	0,992	18,70	4,42	2,28×10 ⁻¹³	0,971
832 mg/L	2,79×10 ⁻¹¹	0,993	21,31	5,09	2,17×10 ⁻¹³	0,979



Şekil 49. Cd²⁺ adsorpsiyonu için zamanın sıcaklık ve konsantrasyona bağlı etkisi

4.11. Pb⁺² iyonlarının Adsorpsiyonu**4.11.1. Konsantrasyonun Etkisi**

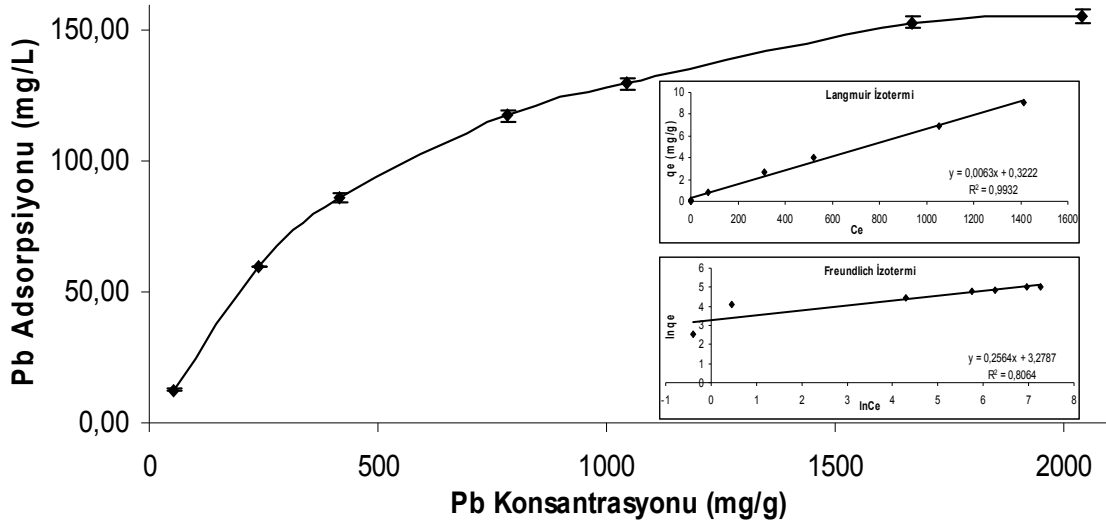
Pb⁺² konsantrasyonunun adsorpsiyona etkisi Şekil 50’de gösterilmiştir. Çözelti ortamında kurşun iyonları miktarının adsorpsiyon kapasitesine etkisini belirlemek amacıyla yaklaşık 50 ile 1000 mg/L arası farklı konsantrasyonlarında Pb⁺² çözeltileri K_{KB} kemiği ile etkileştirilmiştir. Pb⁺² iyonlarının konsantrasyonu arttıkça adsorpsiyon miktarının arttığı tespit edilmiştir. Adsorpsiyon 2036,26 mg Pb⁺²/L’de doymuş olup, adsorpsiyon kapasitesi 155,66±2.53 mg/gr olarak belirlenmiş ve deneysel sonuçlar Çizelge 63’de verilmiştir. En yüksek giderim yüzdesi 240,81 mg/L’de % 99,35 olarak belirlenmiştir. Deneysel veriler Langmuir ve Freundlich izotermine uygulanmış (Şekil 50) ve sonuçlar Çizelge 64’de verilmiştir. Langmuir ve Freundlich izotermi için R² sırasıyla 0,993 ve 0,806 olarak belirlenmiştir. Korelasyon katsayısına dayanarak deney sonuçlarının en iyi Langmuir izotermine (R²=0,993) uyduğu söylenebilir. R_L değeri 0,906 olarak hesaplanmıştır. Uygulanan istatistiksel analizler sonucunda Pb (II) iyon konsantrasyonu arttıkça balık kemiğinin tuttuğu miktar artışının istatistiksel olarak önemli olduğu tespit edilmiştir (P<0,05).

Çizelge 63. Pb⁺²,nin konsantrasyona bağlı adsorpsiyon verileri

pH 5, 20 °C	Konsantrasyon (mg/L)						
	50.92	240.81	417.46	782.52	1042.55	1667.09	2036.26
q _{e.exp} (mg/gr)	12,56	59,82	86,05	117,45	129,98	153,37	155,66
	±0,20	±0,23	±1,53	±1,92	±2,22	±2,46	±2,53
% Giderim	98,66	99,35	82,45	60,03	49,87	36,80	30,58
q _{e.exp} (mmol/gr)	0,061	0,289	0,415	0,567	0,627	0,740	0,751

Çizelge 64. Pb⁺² için Langmuir ve Freundlich izoterm verileri

pH 5, 20 °C	Langmuir				Freundlich		
	Q _{max} (mg/gr)	b (L/mg)	R ²	R _L	K _F (L/gr)	n	R ²
	158,51	2,03×10 ⁻³	0,993	0,906	26,54	3,90	0,806



Şekil 50. Pb⁺² konsantrasyonunun adsorpsiyon kapasitesine etkisi, Langmuir ve Freundlich izotermi

4.11.2. Sıcaklığın Etkisi

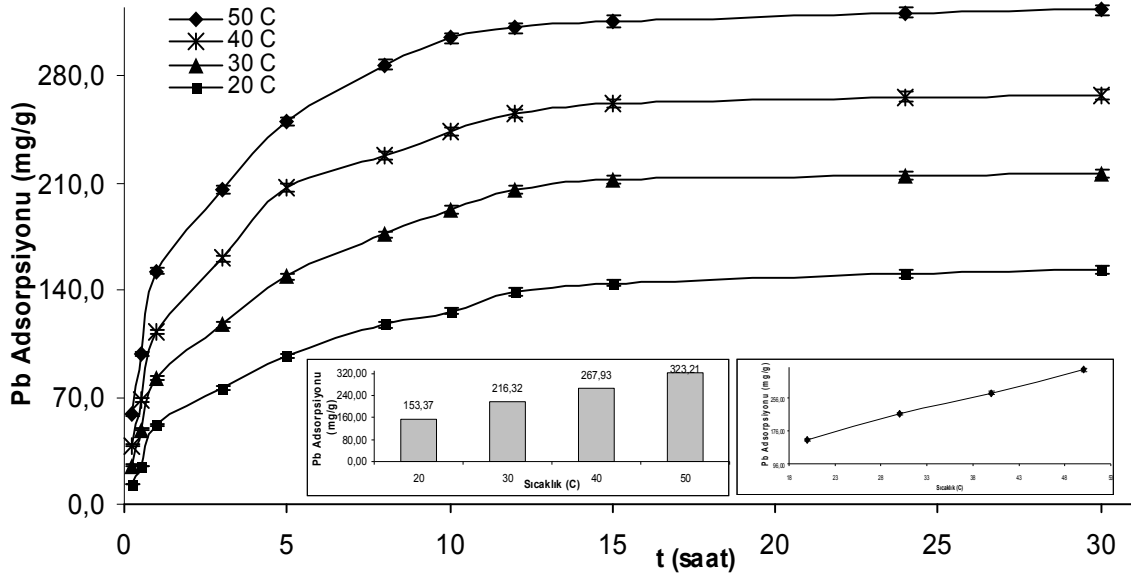
Çözelti sıcaklığının adsorpsiyon kapasitesine etkisini belirlemek amacıyla 20 ile 50 °C arası farklı sıcaklıklarda Pb⁺² çözeltileri K_{KB} kemiği ile etkileştirilmiştir. Pb⁺² iyonlarının adsorpsiyon kapasitesi, çözelti sıcaklığı arttıkça arttığı tespit edilmiş ve Şekil 51’de verilmiştir. En fazla adsorpsiyon miktarı 50 °C’de 323,21±3,65 mg/gr olarak belirlenmiş ve sonuçlar Çizelge 65’de verilmiştir. En yüksek ve düşük yüzde giderim 50 °C’de % 77,55 ve 20 °C’de % 36,80 olarak hesaplanmıştır. Çizelge 66’da Pb⁺² iyonlarının termodinamik hesaplamaları verilmiştir. ΔH, ΔS ve E_a sırasıyla 46,01 KJ mol⁻¹, 0,141 KJ mol⁻¹K⁻¹ ve 7,06 KJ mol⁻¹ olarak hesaplanmıştır. ΔG değeri ise sıcaklık arttıkça azaldığı belirlenmiştir. Sıcaklığın, Pb (II) adsorpsiyonuna etkisi istatistiksel olarak önemli olduğu tespit edilmiştir (P<0,05).

Çizelge 65. Pb⁺²,nin sıcaklığa bağlı adsorpsiyon verileri

pH 5, 1667 mg Pb ⁺² /L	Sıcaklık (°C)			
	20	30	40	50
q _{e.exp} (mg/gr)	153,37±2,53	216,32±2,90	267,93±3,24	323,21±3,65
% Giderim	36,80	51,90	64,29	77,55
q _{e.exp} (mmol/gr)	0,740	1,044	1,293	1,559

Çizelge 66. Pb⁺²,nin Termodinamik verileri

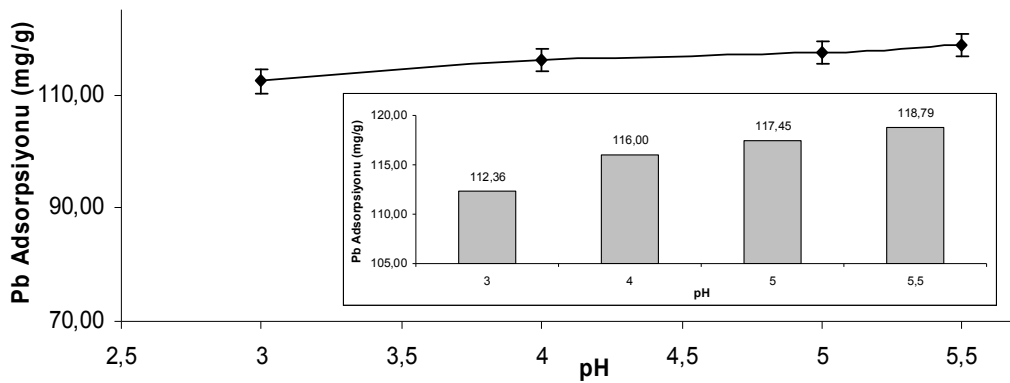
ΔH (KJ mol ⁻¹)	ΔS (KJ mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG (KJ mol ⁻¹)				Ea (KJ mol ⁻¹)
		20 °C	30 °C	40 °C	50 °C	
46,01	0,141	4,73	3,32	1,91	0,50	7,06



Şekil 51. Pb⁺² için sıcaklığın adsorpsiyon kapasitesine etkisi

4.11.3. pH'm Etkisi

Çözelti pH'ının adsorpsiyon kapasitesine etkisini belirlemek amacıyla pH 3 ile 5,5 arasında Pb⁺² çözeltileri K_{KB} kemiği ile etkileştirilmiş ve deneysel sonuçlar Çizelge 67'de verilmiştir. Pb⁺² iyonlarının adsorpsiyon kapasitesi, çözelti pH'nın artması ile arttığı tespit edilmiş ve Şekil 52'de gösterilmiştir. En yüksek adsorpsiyon kapasitesi pH 5,5'da 118,79±1,90 mg/gr olarak belirlenmiştir.



Şekil 52. Pb⁺² için pH'nın adsorpsiyon kapasitesine etkisi

Çizelge 67. Pb⁺²,nin pH'a bağlı adsorpsiyon verileri

782 mg Pb ⁺² /L 20 °C	pH			
	3	4	5	5.5
q _{e.exp} (mg/gr)	112,36±2,13	116,00±1,98	117,45±1,92	118,79±1,90
% Giderim	57,43	59,29	60,03	60,72
q _{e.exp} (mmol/gr)	0,542	0,559	0,566	0,573

4.11.4. Denge Zamanı

Pb⁺² iyonlarının farklı sıcaklık ve konsantrasyonlardaki deney verileri birinci ve ikinci dereceden hız sabitlerine uygulanmış (Şekil 53), sonuçlar Çizelge 69 ve 70’de verilmiştir. Korelasyon katsayısına dayanarak deney sonuçlarının en iyi ikinci derece hız denklemiyle açıklanabileceği söylenebilir. Farklı sıcaklık ve konsantrasyondaki ikinci derece hız sabitleri için R² 0,995 ile 0,999 arasındadır. Aynı şekilde farklı sıcaklık ve konsantrasyonlardaki deney verileri Urano-Tachikawa ve Weber-Morris difüzyon modellerine uygulanmış ve sonuçlar Çizelge 71 ve 72’de verilmiştir. Deney verilerinin korelasyon katsayısına dayanarak en iyi difüzyon modellemesinin Urano-Tachikawa olduğu söylenebilir.

Çizelge 68. Pb⁺²,nin sıcaklığa bağlı birinci ve ikinci dereceden kinetik verileri

pH 5, 1667 mg Pb ⁺² /L	q _{e, exp} (mg/gr)	Birinci Derece Hız			İkinci Derece Hız			
		q _{e,theo} (mg/gr)	k ₁ (h ⁻¹)	R ²	q _{e,theo} (mg/gr)	k ₂ (gr/mg.h)	h _i (mg/gr.h)	R ²
20 °C	153,37	135,08	0,175	0,994	170,25	1,87×10 ⁻³	54,08	0,998
30 °C	216,32	185,78	0,220	0,979	234,66	1,91×10 ⁻³	105,35	0,998
40 °C	267,93	200,81	0,214	0,986	285,31	2,02×10 ⁻³	164,71	0,999
50 °C	323,21	214,99	0,216	0,981	339,95	2,13×10 ⁻³	246,18	0,999

Çizelge 69. Pb⁺²,nin konsantrasyona bağlı birinci ve ikinci dereceden kinetik verileri

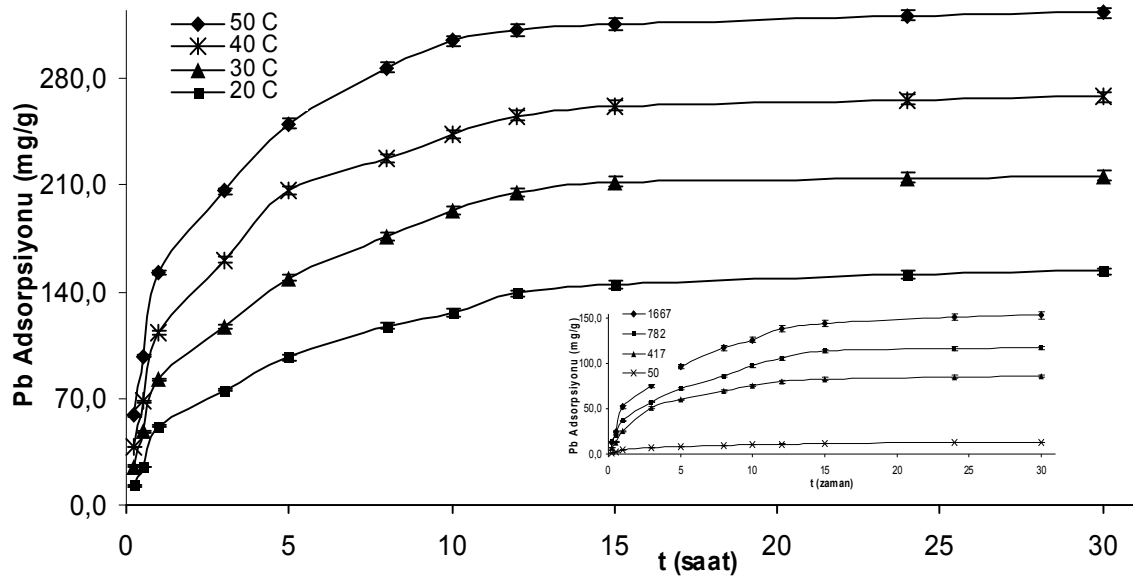
pH 5, 20 °C	q _{e, exp} (mg/gr)	Birinci Derece Hız			İkinci Derece Hız			
		q _{e,theo} (mg/gr)	k ₁ (h ⁻¹)	R ²	q _{e,theo} (mg/gr)	k ₂ (gr/mg.h)	h _i (mg/gr.h)	R ²
50 mg/L	12,56	11,64	0,188	0,974	13,55	2,87×10 ⁻²	5,26	0,995
417 mg/L	86,05	76,41	0,208	0,996	95,45	3,76×10 ⁻³	34,22	0,999
782 mg/L	117,45	114,08	0,201	0,980	129,92	2,56×10 ⁻³	43,19	0,995
1667 mg/L	153,37	135,08	0,175	0,994	170,25	1,87×10 ⁻³	54,08	0,998

Çizelge 70. Pb⁺²,nin sıcaklığa bağlı difüzyon verileri

pH 5, 1667 mg Pb ⁺² /L	Urano and Tachikawa		Weber and Morris			
	Di (m ² h ⁻¹)	R ²	Kw (mg gr ⁻¹ h ^{-0.5})	C (mg/gr)	Dw (m ² h ⁻¹)	R ²
20 °C	2,61×10 ⁻¹¹	0,991	38,93	3,32	2,34×10 ⁻¹³	0,979
30 °C	5,00×10 ⁻¹¹	0,974	55,06	15,13	2,35×10 ⁻¹³	0,976
40 °C	4,88×10 ⁻¹¹	0,990	65,83	32,47	2,19×10 ⁻¹³	0,951
50 °C	4,98×10 ⁻¹¹	0,990	75,73	56,45	1,99×10 ⁻¹³	0,943

Çizelge 71. Pb⁺²,nin konsantrasyona bağlı difüzyon verileri

pH 5, 20 °C	Urano and Tachikawa		Weber and Morris			
	Di (m ² h ⁻¹)	R ²	Kw (mg gr ⁻¹ h ^{-0.5})	C (mg/gr)	Dw (m ² h ⁻¹)	R ²
50 mg/L	4,19×10 ⁻¹¹	0,949	2,87	1,19	1,89×10 ⁻¹³	0,962
417 mg/L	4,66×10 ⁻¹¹	0,991	23,13	1,60	2,62×10 ⁻¹³	0,962
782 mg/L	4,47×10 ⁻¹¹	0,962	29,56	3,23	2,30×10 ⁻¹³	0,993
1667 mg/L	2,61×10 ⁻¹¹	0,991	38,93	3,32	2,34×10 ⁻¹³	0,979



Şekil 53. Pb⁺² adsorpsiyonu için zamanın sıcaklık ve konsantrasyona bağlı etkisi

4.12. Metallerin Desorpsiyonu

K_{KB-Cu} , K_{KB-Cr} , K_{KB-Co} , K_{KB-Ni} K_{KB-Cd} ve K_{KB-Pb} kemikleri farklı çözeltiler ile etkileştirilerek metal yüklenmiş kemiklerin desorpsiyon miktarları belirlenmiş ve sonuçlar Çizelge 72’de verilmiştir. Metal yüklenmiş kemiklerin desorpsiyonu için pH 2,0, pH 4,0, pH 6,0, 0,1 M NaCl (pH 4,0) ve 10^{-2} M NaCl (pH 4,0) çözeltileri kullanılmıştır. Çizelge 72’ye göre tüm metal yüklenmiş kemikler için en fazla desorpsiyon pH 2,0 çözeltisi olarak belirlenmiştir. K_{KB-Cu} , K_{KB-Cr} , K_{KB-Co} , K_{KB-Ni} K_{KB-Cd} ve K_{KB-Pb} kemikleri için % metal desorpsiyonu sırasıyla 21,7, 23,8, 18,4, 15,6, 19,3 ve 20,5 olarak saptanmıştır. pH 4,0 ve pH 6,0 çözeltilerinde desorpsiyon miktarının diğer çözeltilere göre düşük olduğu görülmüştür. pH 4,0’de sodyum iyonunun miktarının artması ile desorpsiyonun arttığı görülmüştür. Sonuç olarak pH’ın düşmesi ile metal desorpsiyonu ve mevcut ortamda bulunan katyonik iyonun bulunması ile desorpsiyon yüzdesinin arttığı belirlenmiştir.

Çizelge 72. K_{KB-Cu} , K_{KB-Cr} , K_{KB-Co} , K_{KB-Ni} K_{KB-Cd} ve K_{KB-Pb} kemiklerinin farklı çözeltilerdeki % desorpsiyon verileri

	pH 2,0	pH 4,0	pH 6,0	0,1 M NaCl (pH 4,0)	10^{-2} M NaCl (pH 4,0)
% Cu (K_{KB-Cu})	21,7	1,8	0,6	8,7	4,2
% Cr (K_{KB-Cr})	23,8	1,6	0,5	7,3	3,7
% Co (K_{KB-Co})	18,4	1,1	0,3	6,4	2,5
% Ni (K_{KB-Ni})	15,6	0,8	0,2	5,5	1,7
% Cd (K_{KB-Cd})	19,3	1,3	0,4	6,8	2,9
% Pb (K_{KB-Pb})	20,5	1,5	0,5	7,0	3,3

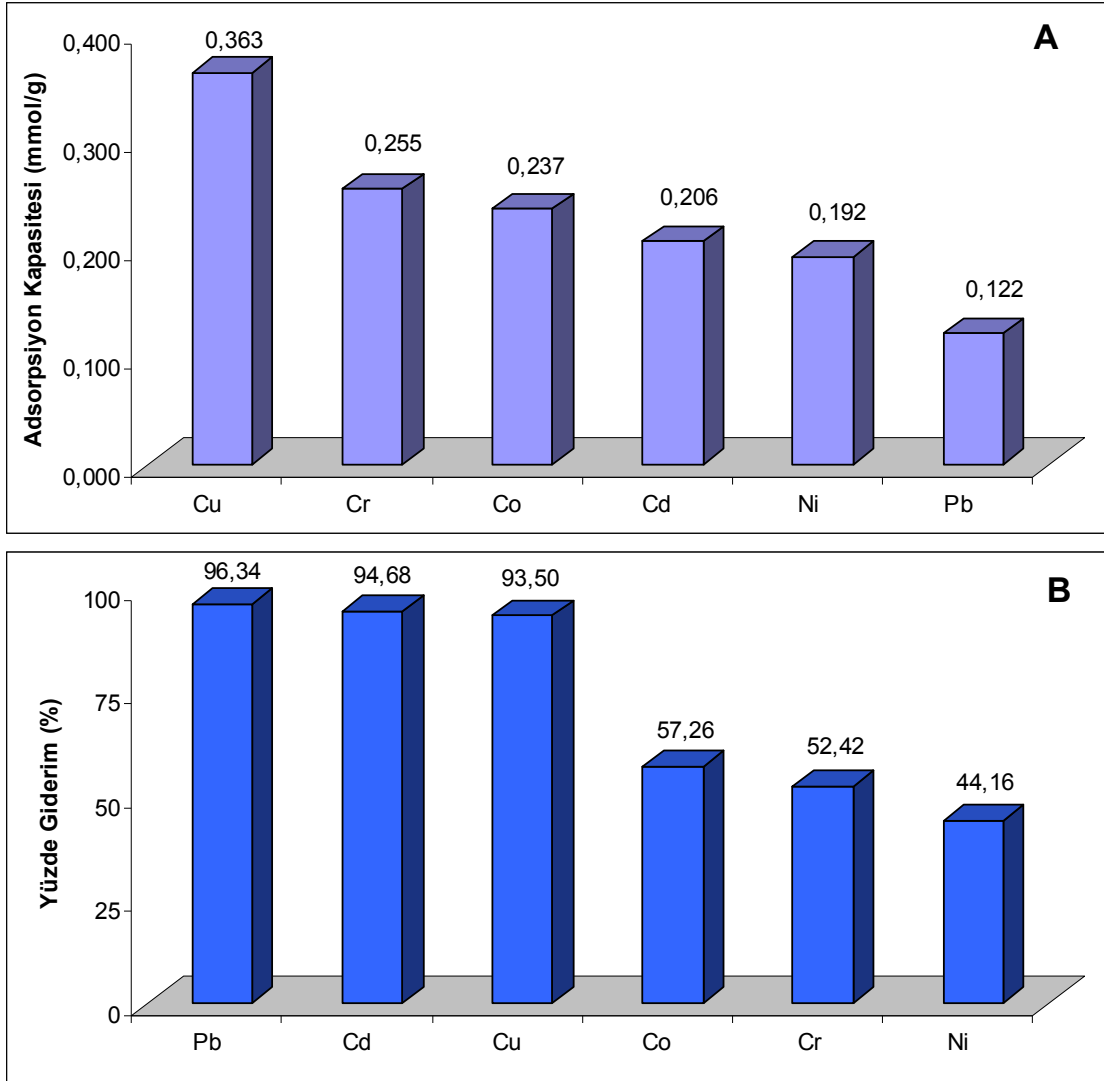
4.13. Çoklu Metal İyon Karışımlarının Adsorpsiyonu

Çözelti ortamında çoklu metal iyonlarının adsorpsiyon kapasitelerini belirlemek amacıyla 100 mg/L konsantrasyonunda metal iyonları K_{KB} kemiği ile etkileştirilmiş ve sonuçlar Çizelge 73’de verilmiştir. Şekil 54’de metal karışımlarına ait adsorpsiyonların yüzde giderim ve milimol oranları verilmiştir. Şekil 54 (A)’e göre mmol/gr olarak adsorpsiyon kapasitesi en fazla bakır metali ve en az kurşun olarak belirlendi ve metallerin kapasiteleri $Cu > Cr > Co > Cd > Ni > Pb$ olarak sıralanabilir. Kurşunun az miktarda olmasının sebebi molekül ağırlığının yüksek olmasından dolayı mol kapasitesi düşük olmasıdır. Şekil 54 (B)’e göre en yüksek giderim yüzdesi kurşun ve en az nikel metalinde

olduğu belirlenmiştir. Kurşunun giderim yüzdesinin milimol oranının tam aksine yüksek olmasının sebebi yukarıda belirtildiği gibi molekül ağırlığının yüksek olmasından dolayı diğer metallere göre daha fazla yüzde giderime sahip olmasını sağlamaktadır.

Çizelge 73. Metal iyon karışımlarının adsorpsiyon kapasiteleri

pH 3,5; 20 °C	Metal					
	Cu	Cr	Co	Ni	Cd	Pb
$q_{e.exp}$ (mg/gr)	23,05	13,27	13,96	11,30	23,21	25,23
% Giderim	93,50	52,42	57,26	44,16	94,68	96,34
$Q_{e.exp}$ (mmol/gr)	0,363	0,255	0,237	0,192	0,206	0,122



Şekil 54. Metal iyon karışımlarının adsorpsiyon A) mmol/gr ve B) % kapasiteleri

BÖLÜM 5**SONUÇ VE ÖNERİLER**

Gelişen sanayi ile endüstriyel işlem ve ürünlerde ağır metal kullanımı son yıllarda hızla artmış ve buna bağlı olarak da ağır metal kirliliğinin insanlar üzerindeki etkisi giderek tehlikeli sınırlara ulaşmıştır. Su ve atık su kaynaklarından ağır metal iyonlarının giderilmesinde düşük maliyet ve en etkili yöntem adsorpsiyon ve iyon değişimidir. Birçok doğal ve atık malzeme, sahip oldukları fizikokimyasal karakterlerden dolayı adsorban olma özelliği taşımaktadır. Bir adsorbanın hem maliyet bakımından ucuz, hem de bol bulunabilen malzeme olması tercih sebebidir.

Bu çalışmada, elde edilen balık kemiklerinden en yüksek kalsiyum oranı sodyum hidroksit ile temizlenmiş kemik olan K_{KB} 'de % 28,72 olarak bulunmuştur. İdeal HAP'ta kalsiyum fosfor oranı 1,66 en yakın kemik olarak yine K_{KB} 'de 1,63 olarak hesaplanmıştır. SEM-EDX analizlerine göre K_{KH} ve K_{KB} için Ca/P oranları 1,34 ve 160 olarak hesaplanmış ve K_{KB} için Ca/P oranı, EDX ve ICAP-AES analizleri ile hesaplanan değerlerin birbirine çok yakın olduğu bulunmuştur. K_{KS} , K_{KA} , K_{KP} , K_{KH} , K_{KE} ve K_{KB} kemiklerinin karbon içeriği sırasıyla % 25,41, 24,28, 23,68, 16,37, 15,30 ve 10,65 olarak belirlenmiştir. Kemikler içinde tahmini HAP oranı en yüksek olarak K_{KB} 'de $72 \pm 0,9$ olarak hesaplanmıştır.

Balık kemiklerinin FT-IR analizlerinde K_{KS} , K_{KA} ve K_{KP} kemiklerine ait 2920 ve 2980 cm^{-1} 'deki piklerin alifatik $-CH_2$ gruplarına, 1743 cm^{-1} 'deki piklerin karbonil gruplarına ($-C=O$) ait titreşim bandları olduğu belirlenmiştir. Alifatik $-CH_2$ ve karbonil gruplarına ait piklerin yağ asitlerinden kaynaklandığı gözlenmiştir. 2900 cm^{-1} 'deki alifatik $-CH_2$ ve 1740 cm^{-1} 'deki karbonil gruplarının K_{KE} , K_{KH} ve K_{KB} kemiklerinde olmadığı belirlenmiştir. FT-IR analizleri dayanarak en uygun temizleme yöntemleri K_{KE} , K_{KH} ve K_{KB} olarak saptanmıştır. K_{KB} kemiğinin metal adsorpsiyonundan sonra 1090 ve 1040 cm^{-1} 'de PO_4^{-3} gruplarına ait titreşim bandlarının şiddetlerinde azalma, 1410 ve 1450 cm^{-1} ait CO_3^{-2} gruplarının bandlarında da belirgin bir azalmanın olduğu gözlenmiştir.

K_{KB} kemiği ve metal adsorpsiyonundan sonra TG spektrumlarında termal bozunmaların 170 ile 240 °C sıcaklıklar arasında başladığı gözlenmiştir. Kemik örneklerinin termal bozunmalarında en düşük kalıntı miktarına sahip kadmiyum adsorplanmış K_{KB} -Cd olduğu ve 800 °C'deki kalıntı miktarı % 74,77 olarak belirlenmiştir. K_{KB} -Cd kemiğinin termal bozunmada en düşük kalıntı miktarına sahip olması, yapısında bulunan kadmiyum elementinin molekül ağırlığının kurşun hariç diğer elementlere göre

yüksek olması sonucu termal bozunmada en düşük kalıntı miktarına sahip olduğu gözlenmiştir.

K_{KB} 'nin XRD analiz ve pattern tanımlaması sonucunda, kimyasal formülü $Ca_2P_2O_7$ olan kalsiyum fosfat olarak belirlenmiştir. Deneylede kullanılan balık kemiğinin BET yüzey alanı $13,45 \text{ m}^2/\text{gr}$ olarak bulunmuştur. Tek noktalı gözenek hacmi $8,94 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{gr}$ ve ortalama gözenek genişliği (BET Adsorpsiyonu ile) $26,58 \text{ Å}$ olarak bulunmuştur.

Balık kemiklerinin temizlenmesinde en etkili ve en ucuz yöntem alkali yani bazik temizleme yönteminin olduğu belirlenmiştir. Balık türlerine ait kemiklerin adsorpsiyonda belirgin bir fark yaratmadığı gözlenmiştir. Adsorpsiyon deneylerinde 200 rpm karışma hızının ve $1/250$ (adsorban/çözelti) oranının uygun olduğu belirlenmiştir.

Metal iyonlarının adsorpsiyonunda pH değişiminin sonuçları incelendiğinde pH artışıyla % adsorpsiyonun tüm metallerde arttığı belirlenmiştir. Metal iyonlarının adsorpsiyonuna karıştırma süresinin etkisi sonuçları incelendiğinde karıştırma süresinin artmasıyla % adsorpsiyonun arttığı ve 30 saat içerisinde doygunluğa ulaştığı görülmüştür. Tüm metaller için giderimin % 90'dan fazlasının 12 saat içerisinde gerçekleştiği belirlenmiştir. Metal iyonlarına ait adsorpsiyon verileri birinci ve ikinci derece hız denkleminde uygulanarak hız sabitleri hesaplanmıştır ve tüm deney sonuçlarının en iyi ikinci derece hız denkleminde uyduğu belirlenmiştir. Farklı sıcaklık ve konsantrasyonlardaki deney verileri Urano-Tachikawa ve Weber-Morris difüzyon modellerine uygulanmış ve en iyi difüzyon modellemesinin tüm metaller için Urano-Tachikawa olduğu saptanmıştır.

Değişik konsantrasyonlardaki metal iyonlarının optimum şartlarda adsorpsiyonu sonuçları incelendiğinde konsantrasyon arttıkça % adsorpsiyonun arttığı görülmüştür. Optimum konsantrasyonlarda Cu^{+2} , Cr^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} , Cd^{+2} ve Pb^{+2} iyonlarının sırasıyla % 49,78, 28,27, 25,66, 16,22, 34,90 ve 30,58'inin adsorplandığı hesaplanmıştır.

Metal iyonlarının adsorpsiyonunda sıcaklık değişiminin sonuçları incelendiğinde sıcaklık artışıyla % adsorpsiyonun tüm metallerde arttığı belirlenmiştir. 50 °C 'de Cu^{+2} , Cr^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} , Cd^{+2} ve Pb^{+2} iyonlarının sırasıyla % 67,37, 52,70, 39,76, 30,77, 63,28 ve 77,55'inin adsorplandığı bulunmuştur. Tüm metal iyonları için adsorpsiyon olayı endotermik yani ısı alan bir reaksiyon olduğu ve ΔH değerlerinin pozitif olduğu belirlenmiştir. Adsorpsiyon olayında tüm metallerin ΔG değeri pozitif ve sıcaklık arttıkça azaldığı belirlenmiştir. ΔS entropi değerinin tüm metal adsorpsiyonlarında pozitif değer aldığı ve düzensizliğin artması yönünde eğilim gösterdikleri görülmüştür. Bunun sebebi olarak Ca iyonu ile yer değiştiren metal iyonlarının sistemde negatif yük yoğunluğunun

artmasına ve yarıçap değişmesinden dolayı entropinin pozitif yönde artmasına sebep olacağı söylenebilir.

Metal iyonlarına ait adsorpsiyon verileri Langmuir ve Freundlich izotermlerine uygulanarak izoterm sabitleri hesaplanmış ve Cr (III) iyonu hariç adsorpsiyonların Langmuir izotermine daha uygun olduğu belirlenmiştir. Cr (III) iyonunun ise Freundlich izotermine uyduğu saptanmıştır.

Uygulanan istatistiksel analizler sonucunda tüm metallerde iyon konsantrasyonu arttıkça balık kemiğinin tuttuğu miktar artışının istatistiksel olarak önemli olduğu tespit edilmiştir ($P<0.05$). Bunun yanı sıra tüm elementlerin, her bir konsantrasyon grubu içerisinde balık kemiğinin Cu^{+2} , Cr^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} , Cd^{+2} ve Pb^{+2} iyonlarının adsorpsiyonları arasında önemli derecede fark olduğu saptanmıştır ($P<0,05$). Sıcaklık artışı tüm metaller için istatistiksel olarak önemli olduğu belirlenmiştir ($P<0,05$).

Bu çalışmada ağır metallerin uzaklaştırılması için kullanılan balık kemiklerinin diğer adsorban malzemeler ile karşılaştırması Çizelge 74’de verilmiştir. Balık kemiklerinin diğer adsorbanlara göre çok üstün olduğu, etkin ve ucuz olduğu görülmektedir.

Çizelge 74. Balık kemiğinin diğer adsorbanlara karşı metal adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması

Adsorban	Cu	
	Giderim (mg/gr)	Kaynak
Balık Kemikleri	150,78	Bu çalışma
Doğal Zeolit	8,9	Erdem ve ark. (2004)
Doğal Bentonit	7,9	Karapınar ve Donat (2009)
Kaolinit	10,7	Yavuz ve ark. (2003)
Aktif Karbon	4,4	Chu ve ark. (2000)
p(AMPS) Hidrojel	100,8	Özay ve ark. (2009)
Manyetik p(AMPS) Hidrojel	105,61	Özay ve ark. (2009)

Adsorban	Cr	
	Giderim (mg/gr)	Kaynak
Balık Kemikleri	114,60	Bu çalışma
Lewatit S 100 (Reçine)	20,28	Godea ve Pehlivan (2006)
Doğal Diatomit	28,10	Gürü ve ark. (2008)
Beyaz Kum	62,50	Khamis ve ark. (2009)
p(AMPS) Hidrojel	66,83	Özay ve ark. (2009)
Manyetik p(AMPS) Hidrojel	76,87	Özay ve ark. (2009)

Adsorban	Co	
	Giderim (mg/gr)	Kaynak
Balık Kemikleri	83,73	Bu çalışma
Aktif karbon	13,88	Demirbaş (2003)
Doğal zeolitler	14,38	Erdem ve ark. (2004)
Kaolonitler	0,919	Yavuz ve ark. (2003)
Sentetik HAP	20,19	Smiciklas ve ark. (2006)
Yeşil deniz algleri	46,1	Vijayaraghav ve ark. (2005a)

Adsorban	Ni	
	Giderim (mg/gr)	Kaynak
Balık Kemikleri	58,82	Bu çalışma
Dowex HCR Reçinesi	49,56	Alyüz ve Veli (2009)
Karbon Nanotüp	49,26	Kandaha ve Meunier (2007)
Aktif Karbon	7,21	Kalavathy ve ark. (2010)
Bazalt Andezit	10,23	Shah ve ark. (2009)

Adsorban	Cd	
	Giderim (mg/gr)	Kaynak
Balık Kemikleri	131,65	Bu çalışma
Aliminyum oksit	126,58	Sen ve Sarzali (2008)
Meyve Kabuğu (Mangstan)	3,15	Zein ve ark. (2010)
Susümbülü Otu	12,60	Mahamadi ve Nharingo (2010)
Muz Kabuğu	5,71	Anwar ve ark. (2010)
p(AMPS) Hidrojel	134,65	Özay ve ark. (2009)
Manyetik p(AMPS) Hidrojel	130,96	Özay ve ark. (2009)

Adsorban	Pb	
	Giderim (mg/gr)	Kaynak
Balık Kemikleri	323,21	Bu çalışma
Meyve Kabuğu (Mangstan)	3,56	Zein ve ark. (2010)
Susümbülü Otu	26,32	Mahamadi ve Nharingo (2010)
Muz Kabuğu	2,18	Anwar ve ark. (2010)
Modifiye Bitki Atığı (Areca)	3,37	Li ve ark. (2010)
p(AMPS) Hidrojel	120,14	Özay ve ark. (2009)
Manyetik p(AMPS) Hidrojel	126,40	Özay ve ark. (2009)

Sonuç olarak, insan yaşamının sürekliliği için hayati öneme sahip olan su kaynaklarından ağır metal giderimi için ucuz, etkin, temin edilmesi kolay, bol bulunabilen ve doğal nitelikli bir materyal olan balık kemiklerinin kullanılabileceği deneysel verilerle ortaya konulmuştur. Ülkemizin üç tarafının deniz ile çevrili olması sebebiyle balık ürünlerinin üretim ve tüketimi çok geniş bir alana sahiptir. Bu doğrultuda, balık işleme ve üretimi yapan sanayi kuruluşlarında atık olarak çıkan balık kemiklerinin ağır metal kirliliğini gideriminde adsorban malzeme olarak kullanılması sağlanabilir.

KAYNAKLAR

- Aksu Z., Çalık A., Dursun A. Y. ve Demircan Z., 1999. Biosorption of Iron (III)-Cyanide Complex Anions to *Rhizopus Arrhizus*: Application Of Adsorption Isotherms. *Process Biochem.*, 34: 483-491.
- Aksu Z., 2002. Determination of The Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Parameters of The Batch Biosorption of Nickel (II) Ions onto *Chlorella Vulgaris*. *Process Biochem.*, 38: 89-99.
- Alasbeb S., Banat F. ve Mobai F., 1999. Sorption of Copper and Nickel By Spent Animal Bones. *Chemosphere*, 39 (12): 2087-2096.
- Allen S.J., Mckay G. ve Porter J.F., 2004. Adsorption Isotherm Models for Basic Dye Adsorption by Peat in Single and Binary Component Systems. *Journal of Colloid and Interface Science*, 280 (2): 322-333.
- Alyüz B. ve Veli S., 2009. Kinetics and Equilibrium Studies for The Removal of Nickel and Zinc From Aqueous Solutions by İon Exchange Resins. *Journal of Hazardous Materials*, 167: 482-488.
- Anwar J., Shafique U., Zaman W., Salman M., Dar A. ve Anwar S., 2010. Removal of Pb(II) and Cd(II) from Water by Adsorption on Peels of Banana. *Bioresource Technology*, 101: 1752-1755.
- Aravindhan R., Rao J.R. ve Nair B.U., 2007. Removal of Basic Yellow Dye From Aqueous Solution by Sorption on Green Alga *Caulerpa Scalpelliformis*. *Journal of Hazardous Materials*, 142: 68-76.
- Atalay N., 2007. Ni (II) İyonlarının Poli(2,5-Dihidro-2,5-Dimetoksi Furan) Üzerine Adsorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi. Kırıkkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kırıkkale, TÜRKİYE.
- Bailey S.E., Olin T.J., Bricka R.M. ve Adrian D.D., 1999. Review of Potentially Low-Cost Sorbents for Heavy Metals. *Water Research*, 33 (11): 2469-2479.
- Banat F., Asheh S.A. ve Mohai F., 2000. Batch Zinc Removal from Aqueous Solution Using Dried Animal Bones. *Speration and Prification Technology*, 21: 155-164.
- Bilgin A. ve Balkaya N., 2003. Atıksudan Kurşun Adsorpsiyonunda Koyun Yünü Kullanımı. *Ekoloji Dergisi*, 12 (47), 1-4.
- Bıyıkoğlu M., 2005. Cu (II) iyonlarının Poli(2,5-Dihidro-2,5-Dimetoksi Furan) Üzerine Adsorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi. Kırıkkale Üniv., Fen Bilimleri Enstitüsü, Kırıkkale, TÜRKİYE.

- Brown P.A., Gill S.A. ve Allen S.J., 2000. Metal removal from wastewater using peat. *Water Research*, 34 (16): 3907-3916.
- Chairat M., Rattanaphani S., Bremner J.B. ve Rattanaphani V., 2008. Adsorption Kinetic Study of Lac Dyeing on Cotton. *Dyes and Pigments*, 76: 435-439.
- Cheung C.W., Porter J.F. ve McKay G., 2000. Sorption kinetics for the removal of copper and zinc from effluents using bone char. *Separation and Purification Technology*, 19: 55-64.
- Cheung C.W., Porter J. F. ve McKay G., 2001. Sorption Kinetic Analysis for the Removal of Cadmium Ions from Effluents using Bone Char. *Water Research*, 35: 605-612.
- Chiou M.S. ve Li H.Y., 2003. Adsorption Behaviour of Reactive Dye In Aqueous Solution on Chemical Cross-Linked Chitosan Beads. *Chemosphere*, 50:1095-1105.
- Chu K.H. ve Hashim M.A., 2000. Adsorption of Copper (II) and EDTA-Chelated Copper(II) onto Granular Activated Carbons. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 75: 1054–1060.
- Chojnacka K., 2005. Equilibrium and Kinetic Modelling of Chromium(III) Sorption by Animal Bones. *Chemosphere*, 59: 315–320.
- Coleman N.J., Brassington D.S., Raza A. ve Mendham A.P., 2006. Sorption of Co^{2+} and Sr^{2+} by Waste-Derived 11 Tobermorite. *Waste Manage.*, 26: 260–267.
- Corami A., D'Acapito F., Mignardi S. ve Ferini V., 2008. Removal of Cu from Aqueous Solutions by Synthetic Hydroxyapatite: EXAFS Investigation. *Materials Science and Engineering B*, 149: 209–213.
- Çakmak M.E., 2004. *Adsorpsiyon Teorisi*, 17 Nisan 2010, <http://www.cevremuhendisleri.net/showthread.php?t=1558?s=>.
- Çırakoğlu S., 2008. Zn^{+2} 'nin Valeks Tanin Reçinesiyle Adsorpsiyonu ve Geri Kazanılması. Yüksek Lisans Tezi. Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, TÜRKİYE.
- Demirbaş E., 2003. Adsorption of Cobalt(II) Ions from Aqueous Solution onto Activated Carbon Prepared from Hazelnut Shells. *Adsorpt. Sci. Technol.*, 21: 951–963.
- Dimovic S., Smiciklas I., Plecas I., Antonovic D. ve Mitric M., 2009. Comparative Study of Differently Treated Animal Bones for Co^{2+} Removal. *Journal of Hazardous Materials*, 164: 279–287.
- El-Sikaily A., El Nemr A., Khaled A. ve Abdelwehab O., 2007. Removal of Toxic Chromium from Wastewater Using Green Alga *Ulva Lactuca* and its Activated Carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 148: 216–228.

- Erdem E., Karapinar N. ve Donat R., 2004. The Removal of Heavy Metal Cations by Natural Zeolites. *J. Colloid Interface Sci.* 280: 309–314.
- Fonseca D.M.G.,Oliveira D.M.M., Arakaki L.N.H., Espinola J.G.P. ve Airoidi C., 2005. Natural Vermiculite as an Exchanger Support for Heavy Cations in Aqueous Solutions. *J. Colloid Interface Sci.*, 285: 50–55.
- Freitas O.M.M., Martins R.J.E., Delerue-Matos C.M ve Boaventura R.A.R., 2008. Removal of Cd(II), Zn(II) and Pb(II) from Aqueous Solutions By Brown Marine Macro Algae: Kinetic Modeling. *J. Hazard. Mater.*, 153: 493–501.
- Freundlich H.M.F., 1906. Über Die Adsorption in Lösungen. *Z. Phys. Chem.*, 57A: 385-470.
- Godea F. ve Pehlivan E., 2006. Removal of Chromium(III) from Aqueous Solutions Using Lewatit S 100: The Effect of Ph, Time, Metal Concentration and Temperature. *Journal of Hazardous Materials*, 136: 330–337
- Greluk M. ve Hubicki Z., 2009. Sorption of SPADNS Azo Dye on Polystyrene Anion Exchangers: Equilibrium and Kinetic Studies. *Journal of Hazardous Materials*,172: 289–297.
- Gubbuk I.H., Gup R., Kara H. ve Ersoz M., 2009. Adsorption of Cu(II) Onto Silica Gel-Immobilized Schiff Base Derivative. *Desalination*, 249: 1243–1248.
- Gürü M., Venedik D. ve Murathan A., 2008. Removal of Trivalent Chromium from Water Using Low-Cost Natural Diatomite. *Journal of Hazardous Materials*, 160: 318–323.
- Hameed B.H., Salman J.M. ve Ahmad A.L., 2009. Adsorption Isotherm and Kinetic Modeling of 2,4-D Pesticide on Activated Carbon Derived from Date Stones. *J. Hazard. Mater.*, 163: 121–126.
- Harland C.E., 1994. *Ion Exchange Theory and Practice* (2nd ed.). The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK. 13.
- Harmon C.G. ve Fraulini F., 1940. *J. Am. Ceram. Soc.*, 23: 252.
- Ho Y.S., Chiu W.T. ve Wang C.C., (2005). Regression Analysis for The Sorption Isotherms of Basic Dyes on Sugarcane Dust. *Bioresource Technology*, 96(11): 1285-1291.
- Hullebusch V.E.D., Peerbolte A., Zandvoort M.H. ve Lens P.N.L., 2005. Sorption of Cobalt and Nickel on Anaerobic Granular Sludges: Isotherms and Sequential Extraction. *Chemosphere*, 58: 493–505.
- İleri R., Sümer B. ve Şengörür B., 1993. Biyosorpsiyon Kinetiği ve İzotermlerinin Araştırılması. *Çevre Dergisi*, Sayı (Nisan-Mayıs-Haziran): 7.

- Janga S.H., Jeonga Y.G., Mina B.G., Lyoob W.S. ve Leea S.C., 2008. Preparation and Lead Ion Removal Property of Hydroxyapatite/Polyacrylamide Composite Hydrogels. *Journal of Hazardous Materials*, 159: 294–299.
- Jumasiah A., Chuah T.G., Gimbon J., Choong T.S.Y. ve Azni I., (2005). Adsorption of Basic Dye onto Palm Kernel Shell Activated Carbon: Sorption Equilibrium and Kinetics Studies. *Desalination*, 186(1-3): 57-64.
- Kahvecioğlu Ö., Kartal G., Güven A. ve Timur S., 2004. Metallerin Çevresel Etkileri I. *Metallurji Dergisi*, 136: 47-53.
- Kalavathy H., Karthik B. ve Miranda L.R., 2010. Removal and Recovery of Ni and Zn from Aqueous Solution Using Activated Carbon from Hevea Brasiliensis: Batch and Column Studies. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 78: 291–302.
- Kandaha M.I. ve Meunier J.L., 2007. Removal of Nickel Ions From Water By Multi-Walled Carbon Nanotubes. *Journal of Hazardous Materials*, 146: 283–288.
- Karapınar N. ve Donat R., 2009. Adsorption Behaviour of Cu²⁺ and Cd²⁺ onto Natural Bentonite. *Desalination*, 249: 123–129.
- Kayacan S., 2007. Kömür ve Koklarla Sulu Çözeltilerden Boyar Maddelerin Uzaklaştırılması. Yüksek Lisans Tezi. Ankara Üniversitesi, Fen Bil. Ens., Ankara, TÜRKİYE.
- Khamis M., Jumean F. ve Abdo N., 2009. Speciation and Removal of Chromium from Aqueous Solution by White, Yellow and Red UAE Sand. *Journal of Hazardous Materials*, 169: 948-952.
- Koby M., 2004. Removal of Cr (VI) from Aqueous Solutions By Adsorption onto Hazelnut Shell Activated Carbon: Kinetic and Equilibrium Studies. *Bioresource Technology*, 91(3): 317-321.
- Langmuir I., 1916. The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids. *J. American Chem. Soc.*, 38: 2221–2232.
- Langmuir I., 1918. The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum. *J. Americ. Chemic. Soci.*, 40: 1361–1403.
- Li X.M., Zheng W., Wang D., Yang Q., Cao J.B., Yue X., Shen T. ve Zeng G.M., 2010. Removal of Pb (II) from Aqueous Solutions By Adsorption onto Modified Arca Waste: Kinetic and Thermodynamic Studies. *Desalination*, 258: 148–153.
- Mahamadi C. ve Nharingo T., 2010. Utilization of Water Hyacinth Weed (*Eichhornia Crassipes*) for The Removal Of Pb(II), Cd(II) and Zn(II) from Aquatic

- Environments: An Adsorption Isotherm Study. *Environmental Technology*, 31 (11): 1221–1228.
- Motl A., Sebesta F., John J. ve Kadlecova I., 1999. Sorption of Cobalt on Hydrated Manganese Dioxide, *Czech. J. Phys.*, 49: 665–671.
- Narasaraju T.S.B. ve Phebe D.E., 1996. Some physico-chemical aspects of hydroxylapatite. *J. Mater. Sci.*, 31: 1–21.
- NG J.C.Y., Cheung W.H. ve McKay G., 2003. Equilibrium Studies for The Sorption of Lead from Effluents Using Chitosan. *Chemosphere*, 52: 1021-1030.
- Ozawa M., Satake K., Suzuki R., 2003. Removal of aqueous chromium by fish bone waste originated hydroxyapatite. *J. Mater. Sci. Lett.*, 22: 513– 514.
- Özkan Y., 2005. Tanik Asitle modifiye Edilmiş Mineral Kökenli Bir Adsorban Üzerinde Bazı Ağır Metal iyonlarının Adsorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi. Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, TÜRKİYE.
- Özacar M. ve Şengil İ.A, 2003. Adsorption of Reactive Dyes on Calcined Alunite From Aqueous Solutions. *J. Hazard Mater*, 98: 211-24.
- Özay Ö., Ekici S., Baran Y., Aktas N. ve Sahiner N., 2009. Removal of Toxic Metal Ions With Magnetic Hydrogels. *Water Res.*, 43: 4403– 4411.
- Parab H., Joshi S., Shenoy N., Lali A., Sarma U.S. ve Sudersanan M., 2008. Esterified Coir Pith as an Adsorbent for the Removal of Co(II) from Aqueous Solution. *Bioresour. Technol.*, 99: 2083–2086.
- Rengaraj S. ve Moon S.H., 2002. Kinetics of Adsorption of Co(II) Removal from Water and Wastewater by Ion Exchange Resins. *Water Research*, 36: 1783–1793.
- Romero G.M.E., Williams C.J. ve Gardiner P.H.E., 2001. Study of The Mechanisms of Cadmium Biosorption by Dealginated Seaweed Waste. *Environmental Science and Technology*, 35: 3025-3030.
- Sabah E. ve Çelik M.S., 2006. Atık Sulardaki Kirleticilerin Sepiyolit İle Uzaklaştırılması, *Kibited*, 1(1): 55–72.
- Selatnia A., Bakhti M.Z, Madani A., Kertous L. ve Mansouri Y., 2004. Biosorption of Cd^{2+} from Aqueous Solution by A Naoh-Treated Bacterial Dead *Streptomyces Rimosus* Biomass. *Hydrometallurgy*, 75: 11–24.
- Sen T.K. ve Sarzali M.V., 2008. Removal of Cadmium Metal Ion (Cd^{2+}) from Its Aqueous Solution By Aluminium Oxide (Al_2O_3): A Kinetic and Equilibrium Study. *Chemical Engineering Journal*, 142: 256–262.

- Shah B.A., Shah A.V., Singh R.R. ve Patel N.B, 2009. Sorptive removal of nickel onto weathered basaltic andesite products: Kinetics and isotherms, *Journal of Environmental Science and Health Part A*, 44: 880–895
- Suzuki T., Hatsushika T. ve Miyake M., 1982. Synthetic Hydroxyapatites as Inorganic Cation Exchangers. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 78: 3605–3611.
- Smiciklas I., Dimovic S., Plecas I. ve Mitric M., 2006. Removal of Co^{2+} from Aqueous Solutions by Hydroxyapatite. *Water Research*, 40: 2267–2274.
- Smiciklas I., Dimovic S. ve Plecas I., 2007. Removal Of Cs^{1+} , Sr^{2+} and Co^{2+} from Aqueous Solutions By Adsorption on Natural Clinoptilolite. *Applied Clay Science*, 35: 139–144.
- Şeker A., Shahwan T., Eroğlu A.E., Yılmaz S., Demirel Z. ve Dalay C.M., 2008. Equilibrium, Thermodynamic and Kinetic Studies for The Biosorption of Aqueous Lead (II), Cadmium (II) and Nickel (II) Ions on *Spirulina Platensis*. *J. Hazard. Mater.*, 154: 973-980.
- Şencan S., 2001. Düşük Maliyetli Adsorbentler ile Nikel iyonu Giderimi. Yüksek Lisans Tezi. Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, TÜRKİYE.
- Taş C., (17 Haziran 1997). *Chemical Preparation of Calcium Hydroxyapatite Bioceramic Powder in Synthetic Body Fluids*.21 Ekim 2010, <http://www.cuneyttas.com/biomim.htm>
- Tekir O., 2006. Fındık Zurufundan Aktif Karbon Eldesi ve Bazı Ağır Metal İyonlarının Adsorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi. Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, TÜRKİYE.
- Temkin M.J. ve Pyzhev V., 1940. *Acta Pysiochim USSR*, 12: 217.
- Yavuz O., Altunkaynak Y. ve Guzel F., 2003. Removal of Copper, Nickel, Cobalt and Manganese from Aqueous Solution by Kaolinite. *Water Res.*, 37: 948–952.
- Yılmaz N., 2007. Doğal Kil Minareli Bentonit ile Boyar Maddelerin Adsorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi. Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Cumhuriyet Üniversitesi, Sivas, TÜRKİYE.
- Vijayaraghavan K., Jegan J., Palanivelu K. ve Velan M., 2005a. Biosorption of Copper, Cobalt and Nickel by Marine Green Alga *Ulva Reticulata* in a Packed Column. *Chemosphere*, 60: 419–426.
- Vijayaraghavan K., Thilakavathi M., Palanivelu K. ve Velan M., 2005b. Continuous Sorption of Copper and Cobalt by Crab Shell Particles in a Packed Column. *Environ. Technol.*, 26: 267–276.

- Vijayaraghavan K., Jegan J., Palanivelu K. ve Velan M., 2005c. Biosorption of Cobalt(II) and Nickel(II) by Seaweeds: Batch and Column Studies. *Sep. Purif. Technol.*, 44: 53–59.
- Zein R., Suhaili R., Earnestly F., Indrawatin ve Munaf E., 2010. Removal of Pb(II), Cd(II) and Co(II) from Aqueous Solution Using *Garcinia Mangostana* L. Fruit Shell. *Journal of Hazardous Materials*, 181: 52–56.
- Zhu R., Yu R., Yao J., Mao D., Xing C. ve Wanga D., 2008. Removal of Cd²⁺ from Aqueous Solutions By Hydroxyapatite. *Catalysis Today*, 139: 94–99.
- Zagorodni A.A., 2007. *Ion Exchange Materials Properties and Applications*. Royal Institute of Technology, Stockholm, SWEDEN. 27.
- Zar, J. H., 1999. *Biostatistical Analysis* (4th ed.), Department of Biological Sciences, Northern Illinois University.
- Wang L.K., Leonard R.P. ve Goupil D.W., 1972. Treatment of Glue Factory Wastes By Physicochemical Processes. *CAL (Cornel Aeronautical Laboratory of Cornell University) Report No: VT-3045-M-3*.
- Wu D., Sui Y., He S., Wang X., Li C. ve Kong H., 2008. Removal of Trivalent Chromium From Aqueous Solution By Zeolite Synthesized from Coal Fly Ash. *Journal of Hazardous Materials*, 155: 415–423.

EKLER

Sayfa No

Ek 1: Adsorption and removal of Cu (II) ions from aqueous solution using pretreated fish bones.....

II

Ek 1: Adsorption and removal of Cu (II) ions from aqueous solution using pretreated fish bones

Desalination 254 (2010) 37–47



Contents lists available at ScienceDirect

Desalination

journal homepage: www.elsevier.com/locate/desal



Adsorption and removal of Cu (II) ions from aqueous solution using pretreated fish bones

Bayram Kizilkaya^{a,*}, A. Adem Tekinay^b, Yusuf Dilgin^c

^a Canakkale Onsekiz Mart University, Science and Technology Application and Research Center-Central Laboratory, Canakkale, Turkey

^b Canakkale Onsekiz Mart University, Faculty of Fisheries, Canakkale, Turkey

^c Canakkale Onsekiz Mart University, Department of Chemistry, Faculty of Science and Art, 17100, Canakkale, Turkey

ARTICLE INFO

Article history:

Received 24 May 2010

Received in revised form 28 June 2010

Accepted 30 June 2010

Available online 23 July 2010

Keywords:

Fish bone

Removal

Diffusion

Kinetic

Copper

ABSTRACT

Pretreated fish bones obtained from engraulis European anchovy (*Engraulis encrasicolus*), European anchovy (*Sardine pilchardus*), bogue (*Boops boops*), bluefish (*Pomatomus saltatrix*) and gilthead seabream (*Sparus aurata*) were used as natural, cost-effective, waste sorbents for the adsorption and removal of copper from aqueous systems. The removal efficiency of the adsorbent was investigated as a function of pH, contact time, initial metal concentration, temperature, cleaning process, fish species and adsorbent dose. The maximum adsorption capacity was 150.7 mg/g at optimum conditions. The kinetic results of adsorption obeyed a pseudo-second-order model. Copper adsorption fitted the Langmuir isotherm. ΔH° value was 12.9 kJ/mol indicating that the adsorption mechanism was endothermic. The activation energy, E_a , was determined as 529 kJ/mol. Weber–Morris and Urano–Tachikawa diffusion models were also applied to experimental equilibrium data. The fish bones were effectively used as a sorbent for the removal of Cu ions from aqueous solution.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Heavy metal contamination presents a danger for living species and ecological systems. The removal of heavy metals from water resources and wastewater is important to protect human health and the environment. Various elimination methods such as chemical precipitation, ion exchange, membrane filtration, solvent extraction, phytoextraction, ultra filtration, reverse osmosis and adsorption have been used to remove heavy metals from water resources and wastewater [1,2]. The application of the adsorption procedure is a simple and low-cost method for heavy metal elimination due to its high efficiency and ease of handling. Generally, cost-effective alternative sorbents for heavy metal removal from water resources can be obtained from materials which exist abundantly in nature or arise as by-products and waste materials from various industries [2,3]. Some of the known low-cost sorbents are bark/tannin-rich materials, lignin, chitin/chitosan, dead biomass, seaweed/algae/alginate, xanthate, zeolite, clay, fly ash, peat moss, bone gelatin beads, leaf mould, moss, iron-oxide-coated sand, modified wool, and modified cotton [2]. Recently, researchers have reported that materials with biological origins, such as agricultural and animal waste, are effective and usable in the removal of heavy metals [4–6].

For example, Özçimen and Ersoy-Meriçboyu [7] used chestnut shells and grape seed-activated carbon to remove copper ions from aqueous solutions by adsorption.

Bones are composed of 30% organic compounds and 70% inorganic phase by weight. The inorganic phase consists mainly of hydroxyapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (HAP) [3,8]. HAP is an effective adsorption material because it has a high removal capacity for heavy metals by an ion exchange reaction with calcium ions on the bone surface. Animal bones, a source of biogenic apatite for heavy metal removal, have been used as a sorbent source due to their low-cost, natural abundance and efficiency [3,4,9,10]. Recently, natural and waste materials such as natural bentonite [11], natural kaolinite clay [12], pine cone powder [13], colemanite ore waste [14] and red mud [15] have been used for Cu removal.

In this study, the adsorption and removal of Cu^{2+} ions from aqueous solutions were investigated using fish bones which are of natural origin, cost-effective and industrial by-product waste. The removal efficiency of the adsorbent was investigated as a function of pH, contact time, initial metal concentration, temperature, cleaning process, fish species and adsorbent dose. In order to remove fatty acids and other contamination, the fish bones were pretreated with nitric acid, sodium hydroxide, hexane, alcohol, hydrogen peroxide and water. Langmuir and Freundlich models were used to find adsorption isotherms with the best fit to the experimental data. Weber–Morris and Urano–Tachikawa diffusion models were also applied to experimental equilibrium data. Thermodynamic parameters such as E_a , ΔG° , ΔH° and ΔS° were calculated to determine the

* Corresponding author. Tel.: +90 2862181948 1521; fax: +90 2862181948.
E-mail address: bayram342001@yahoo.com (B. Kizilkaya).

feasibility of the adsorption mechanism. Desorption studies were also carried out to demonstrate reusability of the bone sorbent.

2. Materials and methods

2.1. Preparation and pretreatment of bone sorbents

The five different fishes (*Engraulis encrasicolus*, *Sardine pilchardus*, *Boops boops*, *Pomatomus saltatrix* and *Sparus aurata*) were obtained from local fish-shops in Canakkale (Turkey). Firstly, fish bones were separated from meat and washed with hot distilled water several times. Bones of *E. encrasicolus* (European anchovy, Linnaeus, 1758), *S. pilchardus* (European pilchard, Walbaum, 1792), *B. boops* (bogue, Linnaeus, 1758), *P. saltatrix* (bluefish, Linnaeus, 1766) and *S. aurata* (gilthead seabream, Linnaeus, 1758) are denoted as B_{EE}, B_{SP}, B_{BO}, B_{PS} and B_{SA}, respectively. Six different pretreatment procedures were applied to clean the bones. In order to obtain the best cleaning procedure for the adsorption studies, B_{BO} was selected as an indicator sorbent and the adsorption capacity values were compared with each of the other fish. The cleaning procedures were conducted at solid to liquid ratio of 1:50 for 2 h and are listed below:

1. Distilled water at 60 °C and stirring rate 150 rpm, denoted as B_{BO-W}.
2. 10⁻³ M HNO₃ solution at room temperature and stirring rate 150 rpm, denoted as B_{BO-A}.
3. 0.5% H₂O₂ solution at room temperature and stirring rate 150 rpm, denoted as B_{BO-H}.
4. 0.1 M NaOH solution at 60 °C and stirring rate 150 rpm, denoted as B_{BO-N}.
5. Ethanol at room temperature and stirring rate 150 rpm, denoted as B_{BO-E}.
6. Hexane at room temperature and stirring rate 150 rpm, denoted as B_{BO-X}.

Each cleaning procedure was repeated three times. B_{EE}, B_{SP}, B_{PS} and B_{SA} were only pretreated with the fourth procedure (cleaning with NaOH solution) and obtained clean bones were denoted as B_{EE-N}, B_{SP-N}, B_{PS-N} and B_{SA-N}, respectively. All fish bones were dried in an oven at 50 °C and then milled to particle sizes between 50 and 200 µm with a mortar. B_{BO-N} was used in the following adsorption experiments.

2.2. Apparatus

FT-IR (Perkin Elmer FT-IR-Spectrum One, using ATR technique, 4000–550 cm⁻¹), SEM-EDX (Phillips XL-30S FEG), Carbon-Sulfur analyzer (LECO SC-144DR), BET analysis (Micromeritics Gemini V) and ICP-AES (Varian Liberty II Series, Sequential Series-Axial, Australia) were used for the characterization of bone sorbents. BEL stereo microscope (4.5x objective zoom) was used to photograph colored images of bone sorbents and controlled with a digital camera (3.0 MP, S/N: T3002894). The microscope was calibrated with the certified 150 and 70 µm circle diameters.

ICP-AES was used for determination of elements (Ca, Cu, K, Mg, Na and P) and controlled with Intel Pentium IV PC and Liberty ICP-Expert Sequential (version: v.30) software. The instrument was calibrated with 0.1, 1.00, 10.00 and 25.00 mg/L concentrations using ICP multi-element Standard solution VIII (Merck, 24 elements) and Na₂HPO₄. The elements Ca, Cu, K, Mg, Na and P were measured at 422.673, 324.754, 766.490, 279.553, 589.592 and 213.618 nm, respectively. Each measurement was repeated three times and then standard means were calculated. The detection limits of Cu, Na, K, Ca and P for ICP-AES analyzer are 10, 5, 30, 7 and 25 µg/L, respectively. The pHs of the metal solutions were measured with Consort-C864 (Belgium) multi pH-meter.

Ion chromatography (Shimadzu, Japan) was used to define Cl⁻ within the metal solutions. The equipment was calibrated using Shimadzu anion (P/N 228-33603-93) standard solution prepared at

different concentrations. Each measurement was repeated three times and then standard means were calculated.

The points of zero charge values (pH_{pzc}) of the fish bones were determined using 0.1 M KNO₃ in initial pH range 2–10 [16].

2.3. Digestion procedure for mineral analysis of bone sorbents by ICP-AES

In order to determine mineral contents of bone samples, a wet digestion procedure was chosen [17]. Each bone sample was digested with a composition of HNO₃/H₂O₂ (2/1) acid mixture at 110 °C for 50 min until dried and then the samples were dissolved in 50 mL of 5% nitric acid. This procedure was repeated three times for every sample. The minerals (Na, K, Ca, Mg and P) were measured with ICP-AES and then concentrations were calculated based on standard deviation after treating three replicates of every sample.

2.4. Adsorption experiments

CuCl₂·2H₂O (Merck, 99.0%) was used to prepare metal solutions. Adsorption studies were performed in 100 mL Erlenmeyer flasks containing 0.4 g bone sorbent and 100 mL aqueous Cu (II) metal ions at a fixed temperature of 20 °C and a stirring rate of 200 rpm for 30 h. The initial pH of solutions at different Cu (II) concentration (50–1000 mg/L) ranged between 3.5 and 5.0. The temperature and stirring was controlled by a water bath consisting of a glass beaker in a magnetic stirrer-heater. Dried fish bones (B_{BO-N}) were exposed to aqueous metal ions to determine their adsorption capacity values. The amount of Cu (II) (final metal concentration) was determined in the remaining metal solutions after filtration through a 0.45 µm Whatman filter by ICP-AES. All adsorption experiments were repeated three times and standard mean calculated. B_{BO-N} used in the adsorption experiments of Cu (II) is denoted as B_{BO-N-Cu}. The effect of initial concentration of metal ions, pH, contact time and temperature on the adsorption of Cu²⁺ onto B_{BO-N} was investigated. The pHs of metal solutions were adjusted with 0.1 M HNO₃ and 0.01 M NaOH.

The adsorption capacities of fish bone as milligram per gram of bone (mg/g fish bone) were calculated with Eq. (1).

$$q_t = (C_0 - C_t) \cdot V / W \quad (1)$$

C₀ is the initial concentration of metal ions (mg/L), C_t is the metal ion concentrations after adsorption time t (mg/L), V is the volume of metal ion solution (mL) and W is the weight of bone (g).

In order to determine the effect of equilibration time on the adsorption and to perform kinetic studies, 0.4 g of B_{BO-N} and 100 mL of metal solution with concentrations between 50 and 1500 mg/L were added to a glass beaker. Each mixture was stirred at different temperatures (20, 30, 40 and 50 °C) at 200 rpm for 30 h. The concentration of metal ions in the each sample obtained at different times was measured with ICP-AES. The kinetic modeling of Cu (II) adsorption using B_{BO-N} was investigated by two common models which are pseudo-first and second-order kinetic equations.

The Lagergren equation was used for the pseudo-first-order equation (Eq. (2)) of the kinetic model of the adsorption process is given by [6,18,19]:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_{e,m} - k_1 \cdot t \quad (2)$$

k₁ is the rate constant of pseudo-first-order sorption (h⁻¹), q_e and q_t are the amounts of metal adsorbed per gram of fish bone (mg/g bone) at equilibrium and any time t. The plot of ln(q_e - q_t) versus t for pseudo-first-order kinetics showed a linear relationship. The slope and intercept of ln(q_e - q_t) versus t were used to calculate the pseudo-first-order rate constant k₁ and q_{e,m}.

Eq. (3) was used for the pseudo-second-order kinetic model [20,21]:

$$t/q_t = 1/k_2 q_{e,eq}^2 + t/q_{e,eq} \quad (3)$$

k_2 (g bone/mg h) is the rate constant for pseudo-second-order adsorption. The plot of (t/q_t) versus t for pseudo-second-order kinetics showed a linear relationship. The constants $q_{e,eq}$ and k_2 values were calculated from the slopes and intercepts of t/q_t versus t plots.

The value of h_i was calculated using the k_2 rate constant obtained from pseudo-second-order kinetic data and expressed as Eq. (4):

$$h_i = k_2 q_{e,eq}^2 \quad (4)$$

h_i is the initial metal adsorption rate (mg/g bone h) [18,21]. The constants k_2 , $q_{e,eq}$ and h_i were calculated from the intercept and slope of the line obtained by plotting t/q_t against t .

The intraparticle diffusion model (IPD) of Weber and Morris has been widely applied to the analysis of adsorption kinetics [22]. Weber–Morris and Uramo–Tachikawa modeling were used to model the diffusion of Cu (II) from aqueous solution using B_{max} .

The Weber and Morris diffusion model is expressed as Eq. (5) [6,23,24]:

$$q_t = Kw t^{0.5} + C \quad (5)$$

In this equation; Kw (mg/g h^{-0.5}) is the Weber and Morris intraparticle diffusion rate constant and C is a value of intercept constant of the plot that provides information about the thickness of the boundary layer (mg/g). The value of q_t (the amount of adsorption at any time) is plotted against $t^{0.5}$ (the square root of time) to get a straight line. The intraparticle diffusion constant (Kw) was calculated from the slopes of q_t versus $t^{0.5}$ plots.

The intraparticle diffusion coefficient (Dw) was calculated using Eq. (6) [25,26]:

$$Dw = (\pi / 8640)(dKw/q_e)^2 \quad (6)$$

Dw (m²h⁻¹) is the diffusion coefficient in the solid and d (m) is the mean particle diameter.

The following Eq. (7) was used for the intraparticle diffusion model of Uramo and Tachikawa [25,27]:

$$-\log[1 - (q_t/q_e)^2] = 4\pi^2 D_i t / 2.3d^2 \quad (7)$$

D_i (m²min⁻¹) is the diffusion coefficient in the solid. D_i was calculated from the slopes of $-\log[1 - (q_t/q_e)^2]$ versus t plots.

The activation energy (E_a) for the adsorption of Cu (II) was determined using the Arrhenius equation and is expressed as Eq. (8) [18]:

$$\ln k = \ln A - E_a / RT \quad (8)$$

k is the rate constant k_2 (pseudo-second-order) which was obtained from Table 3, E_a (kJ/mol), T (K), R (kJ/mol K) and A are the Arrhenius activation energy, temperature of the adsorption medium, the gas constant and the Arrhenius factor, respectively. The activation energy E_a was calculated from the slope of the line obtained by plotting $\ln k$ against $1/T$.

The thermodynamic parameters known as Gibbs free energy (ΔG°), enthalpy (ΔH°) and entropy (ΔS°) were determined by using the following equations [21,28,29]:

$$K_c = C_a / C_e \quad (9)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (10)$$

$$\ln K_c = \Delta S^\circ / R - \Delta H^\circ / RT \quad (11)$$

K_c is the distribution coefficient for the adsorption. C_a and C_e are the amount of metal ions (mg) adsorbed on the adsorbent per liter of the solution at equilibrium time and the equilibrium concentration (mg/L) of metal ions in the solution, respectively.

The Langmuir adsorption model is based on the assumption that maximum adsorption corresponds to a saturated monolayer of solute molecules on the adsorbent surface [30–32]. The Langmuir equation is given by Eq. (12):

$$C_e / q_e = C_e / Q_{max} + 1 / Q_{max} b \quad (12)$$

C_e (mg/L) and q_e (mg/g) are the residual metal concentration in solution and the amount of the metal adsorbed on the sorbent at equilibrium, respectively. Q_{max} (mg/g) is the maximum amount of the metal ions per unit weight of sorbent and b is the Langmuir adsorption equilibrium constant related to the affinity between the sorbent and metal ions. For calculation of Langmuir adsorption equilibrium constant, the plot of (C_e/q_e) versus C_e showed a linear relationship. The constants of Q_{max} and b were calculated from the slope and intercept of the curve of (C_e/q_e) versus C_e .

To determine whether the adsorption process was favorable or unfavorable for the Langmuir adsorption, R_L was used, given in Eq. (13) [33,34]:

$$R_L = 1 / (1 + bC_0) \quad (13)$$

C_0 (mg/L) and b (L/mg) are initial metal concentration and Langmuir constant, respectively. The value of R_L indicates the shape of the isotherm to be unfavorable ($R_L > 1$), linear ($R_L = 1$), favorable ($0 < R_L < 1$) or irreversible ($R_L = 0$). The R_L values between 0 and 1 indicate favorable adsorption [23].

The Freundlich equation is applicable to heterogeneous surfaces and multi-layer adsorption. The linear form of the Freundlich equation is given by Eq. (14) [11,32]:

$$\ln q_e = \ln K_f + (1/n) \ln C_e \quad (14)$$

K_f and n are the adsorption capacity of the sorbent and adsorption intensities, respectively. For calculation of the Freundlich adsorption equilibrium constants, the plot of $\ln q_e$ versus $\ln C_e$ shows a linear relationship. The values of K_f and n are calculated from the intercept and slope of the plot of $\ln q_e$ versus $\ln C_e$.

2.5. Desorption/leaching experiments

For desorption studies, fish bone particles were firstly exposed to 1000 mg/L aqueous Cu (II) metal ions at a ratio of sorbent to volume of solution of 1:250, at 20 °C temperature and 200 rpm with magnetic stirrer-heater for 30 h. Bone residues were washed with distilled water in order to remove desorbed metal ions attached to the bone surface. The particles were then dried at 50 °C.

Desorption experiments were performed at different leaching solutions; pH 4.0 with 0.1 M and 0.01 M NaCl; and pH of 2.0, 4.0 and 6.0 without NaCl. The ratio of bone sorbent adsorbed metal ions to each leaching solution was 1:50 by volume and each was stirred at 20 °C for 12 h. The pH–NaCl solutions were prepared with distilled water and the pH was adjusted by adding HNO₃. After leaching, the solutions were filtered by the Whatman No: 42 and metal (increasing) and sodium (decreasing) concentration measurements were determined by ICP-AES.

Table 1
Element compositions and Ca/P mole ratios of different treated fish bones by ICP-AES and C-S Analyzer.

Element (wt.%)	B _{200V}	B _{200A}	B _{200P}	B _{200K}	B _{200S}	B _{200C}	Instrument
Ca	12.41	13.85	15.62	24.13	25.35	28.72	ICP-AES
P	6.73	7.34	8.17	11.22	12.44	13.58	ICP-AES
Na	0.12	0.3	0.4	0.75	0.79	0.93	ICP-AES
Mg	0.11	0.12	0.15	0.43	0.46	0.51	ICP-AES
K	0.04	0.05	0.04	0.13	0.14	0.17	ICP-AES
C	25.41	24.28	23.68	16.37	15.30	10.65	C-S Analyzer
S	0.12	0.11	0.12	0.16	0.10	0.04	C-S Analyzer
Total wt.%	44.94	46.05	48.18	54.41	54.58	54.60	
Ca/P mole ratio	1.42	1.45	1.47	1.52	1.57	1.63	

3. Results and discussion

3.1. Characterization of bone sorbents

The elemental composition of pretreated fish bones was determined by Carbon-Sulfur analyzer, ICP-AES, SEM-EDX and the obtained results are shown in Table 1 and Fig. 1. As can be seen in Table 1, the highest calcium and phosphorus contents were obtained for B_{200V}, B_{200E} and B_{200I}. The carbon amounts (wt.%) of B_{200V}, B_{200E}, B_{200I}, B_{200N}, B_{200A} and B_{200W} were found to be 10.65, 15.30, 16.37, 23.68, 24.28 and 25.41% (Table 1), respectively. The Ca/P mole ratios of B_{200V}, B_{200E}, B_{200I}, B_{200N}, B_{200A} and B_{200W} were calculated as 1.63, 1.57, 1.52, 1.47, 1.45 and 1.42, respectively. The calculated Ca/P mole ratios and carbon contents indicate that B_{200V}, B_{200E}, and B_{200I} were most receptive to the cleaning procedure. The percentages by weight of HAP in the fish bones (B_{200V}, B_{200E}, B_{200I}, B_{200N}, B_{200A} and B_{200W}) were calculated using the percentages of Ca in Table 1 and approximately determined as 32 ± 0.4, 36 ± 0.4, 41 ± 0.5, 65 ± 0.7, 66 ± 0.7 and 72 ± 0.9%, respectively. The changes of percentages by weight of HAP in the fish bones are based on the cleaning procedures. The highest and lowest sulfur amounts were found to be 0.16 and 0.04% for B_{200I} and B_{200V}. These results showed that alkaline and polar solutions are the preferred

Table 2
Element compositions and Ca/P mole ratios of fish bones by SEM-EDX.

Element (wt.%)	Ca	P	Na	Mg	K	O	Cu	Ca/P	Total wt.%
B _{200V}	36.44	17.57	1.36	0.98	0.57	48.08	–	1.60	100
B _{200V-Cu}	15.66	13.58	1.54	0.32	–	21.83	47.07	0.89	100

cleaning procedures for sulfur removal in fish bones. The B_{200V} symbolizes B₂₀₀ because it only cleans water. Therefore, the B_{200V} represents both element composition of B₂₀₀ and Ca/P ratio of the B₂₀₀ without cleaning procedure. The specific surface area of B_{200V} was determined BET method using nitrogen. BET surface area of B_{200V} was found as 13.45 m²/g. The pI's at point of zero charge values of B_{200V}, B_{200A}, B_{200N}, B_{200E}, B_{200I} and B_{200W} were found as 6.80, 6.75, 6.68, 6.89, 7.13 and 6.46 (pH_{pzc}), respectively.

Table 2 and Fig. 1 show the SEM-EDX analysis of B_{200V} and B_{200V-Cu}. The calcium and phosphorus values were found to be 36.44 and 17.57% for B_{200V} and the Ca/P mole ratio of B_{200V} was calculated as 1.60. SEM-EDX spectrums in Fig. 1 verified Cu (II) adsorption on the bone surface by ion exchange with calcium. The bones are composed of inorganic phases that range in weight between 70% and 80%. The inorganic phase consists mainly of hydroxyapatite Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ (HAP). In this study, the total wt.% values of elements such as Ca, P, Na, Mg, K, C and S are given in Table 1 with the exception of O (oxygen atom) of HAP. The fact that total wt.% in element composition is lower than 60% is associated with the lack of total wt.% of oxygen in Table 1. The amount of O is therefore measured on the basis of SEM-EDX analyses represented in Table 2.

Fig. 2 shows the FT-IR analysis of B_{200V}, B_{200E}, B_{200I}, B_{200N}, B_{200A} and B_{200W}. The bands at 3300 cm⁻¹ are assigned to –OH stretching. The peaks at 1020, 963, 600 and 558 cm⁻¹ are assigned to vibrations of –PO₄³⁻ groups. The stretching and bending modes of –CO₃²⁻ groups were attributed to peaks at 1413 cm⁻¹ and 872 cm⁻¹. The IR peaks at 2920 and 2850 cm⁻¹ are assigned to vibrations of –CH₂ aliphatic groups and at 1742 cm⁻¹ carbonyl (–CO) groups were detected in

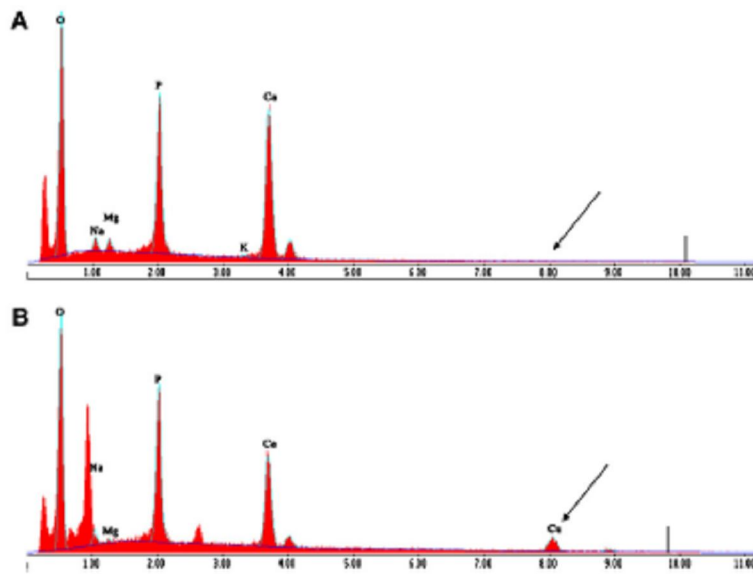


Fig. 1. SEM-EDX spectrum of A) B_{200V} and B) B_{200V-Cu}.

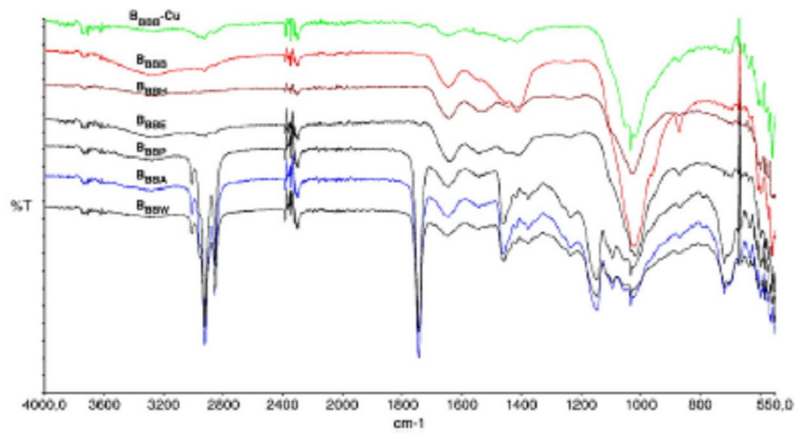
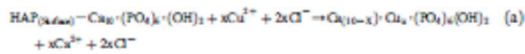


Fig. 2. FT-IR spectra of $B_{Bone-Cu}$, B_{Bone} , B_{Bone} , B_{Bone} , B_{Bone} , B_{Bone} and B_{Bone} .

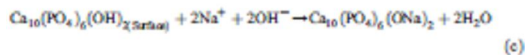
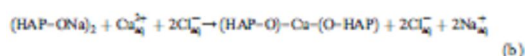
$B_{Bone-Cu}$, B_{BoneA} and B_{BoneW} . The $-PO_4^{3-}$ and $-CO_3^{2-}$ bands at 1020 and 1413 cm^{-1} were present with reduced intensity in B_{Bone} , B_{BoneA} and B_{BoneW} . The $-CH_2$ and carbonyl bands at 2920–2850 and 1742 cm^{-1} could be due to fatty acids of the fish, but were clearly visible only in the IR spectra of B_{Bone} , B_{BoneA} and B_{BoneW} . In B_{Bone} , B_{BoneA} and B_{BoneW} IR spectra, bands at 2920–2850 and 1742 cm^{-1} were completely absent. Using hexane, alcohol and alkaline solutions to clean the fish bones were more efficient in reducing the amount of the organic phase. The $-CO_3^{2-}$ band intensities at 1413 and 872 cm^{-1} of B_{Bone} reduced when the Cu (II) was adsorbed onto the surface (Fig. 2).

3.2. Adsorption mechanism

The adsorption of Cu^{2+} ions on to the fish bone surfaces can be explained by two different mechanisms. The first adsorption mechanism happened following an ion exchange reaction between metal ions in solution and Ca^{2+} ions of HAP on the bone surface [35]. This main removal mechanism is expressed by the reaction (a):



The other adsorption mechanism is expressed by the reaction (b). This reaction took place between metal ions and Na^+ ions of HAP. The reaction (c) indicates that $HAP-(ONa)_2$ is formed due to the alkali cleaning procedure (with NaOH solution) of the bone surface as follows:



The initial concentration of Cl^- ions in the solutions was not changed by the ion exchange reaction between metal ions and Ca^{2+} ions on the bone surface.

Scanning electron microscope images are useful in determining the surface and adsorption details of the bone sorbent before and after adsorption experiments. Examination of the images from SEM (Fig. 3) shows the surfaces of B_{Bone} (a) are slick and smooth. On the other hand,

the surfaces of $B_{Bone-Cu}$ (b) exhibited roughness compared to the surfaces of B_{Bone} (a). SEM images of $B_{Bone-Cu}$ clearly show that the bone surface with adsorbed Cu (II) is rough and protruding, similar to bubbles, compared with surfaces of B_{Bone} . Following the adsorption of metal ions from aqueous solutions the surfaces of bone sorbents were converted to swollen surfaces. The change in the surfaces could be

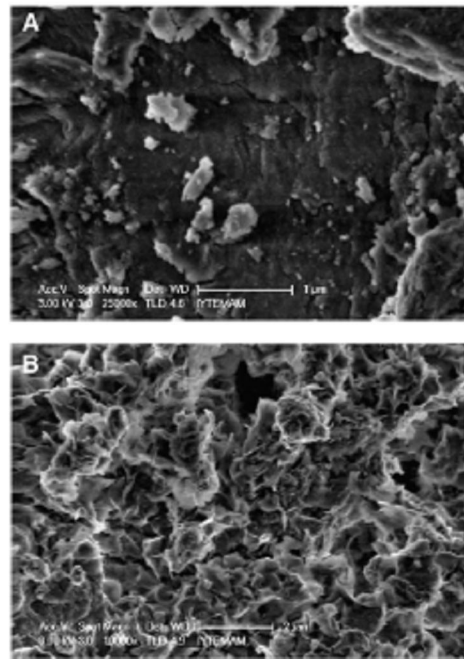


Fig. 3. SEM images (1–2 μm) of A) B_{Bone} and B) $B_{Bone-Cu}$.

explained by the reaction (b). Based on this reaction, it could be said that very small HAP particles ($<1\ \mu\text{m}$) were attached to the surfaces of bone sorbents by ion exchange between divalent Cu metal ions and $-\text{ONa}$ of HAP.

The photographic images of fish bones after each cleaning procedure (A), and the adsorption of Cu (II) (D) onto pretreated fish bones with NaOH (B_{BBB}) are shown in Fig. 4. The color of B_{BBW} , B_{BBP} and B_{BBA} is light yellow, while the color of B_{BBB} , B_{BBH} and B_{BBE} is white in these images. The microscope images of B_{BBB} (B) and $B_{\text{BBB-Cu}}$ (C) were taken with a BEL stereo microscope. These images showed that the white color of B_{BBB} changed to blue after adsorption of Cu (II). Figs. 3 and 4 provide a definitive indicator showing the removal of Cu (II) from aqueous solutions using fish bones.

3.3. Effect of fish species

In order to determine the best fish species for Cu (II) adsorption, 0.4 g of each fish bone pretreated with NaOH was added to 100 mg/L Cu (II) solution and the mixture was stirred at room temperature for 30 h at pH 4.5. After filtration of the mixture, Cu (II) was determined in the filtrate by ICP-AES. The adsorption capacities of B_{BBW} , B_{BBP} , B_{BBB} , B_{BBH} and B_{BBE} were found to be 104.1, 103.6, 102.3, 101.5 and 101.1 mg Cu/g sorbent (Fig. 5A) and calculated as 82.1%, 82.7%, 80.7%, 80.0% and 79.7%, respectively. Although the best adsorption capacity value was that of B_{BBW} , there was no important difference in adsorption capacity values between the bones of the fish species. Thus, *B. hoops* bones (B_{BBB}) were selected as a model sorbent due to its plentiful supply in the Canakkale region.

3.4. Effect of cleaning procedures

Examination of the images of pretreated fish bones (Fig. 4A) and the carbon amounts in the fish bones after each cleaning procedure show that the best result was obtained when the fish bones were pretreated with NaOH. This result was also confirmed by the FT-IR spectra of fish bones (Fig. 2). Aliphatic C-H stretching vibrations of $-\text{CH}_2$ at $2850\text{--}3010\ \text{cm}^{-1}$ and carbonyl stretching vibration at $1744\ \text{cm}^{-1}$, attributed to fatty acids in the fish bones, were observed in B_{BBW} , B_{BBP} and B_{BBA} . Thus, the cleaning of the bones with water, acids and hydrogen peroxide does not remove all of the fatty acids from fish bones. However, the C-H

and carbonyl bands were not observed in FT-IR spectra of B_{BBB} , B_{BBH} and B_{BBE} when the fish bones were pretreated with NaOH, hexane and ethanol. In order to obtain Cu (II) adsorption capacity values for each pretreated fish bone, 0.4 g fish bones were added to 100 mg/L Cu (II) solution and the mixture was stirred at room temperature for 30 h at pH 4.5. After filtration of the mixture, Cu (II) was determined in the filtrate by ICP-AES. The adsorption capacity values of B_{BBW} , B_{BBP} , B_{BBB} , B_{BBH} , B_{BBE} and B_{BBB} were found to be 40.6, 49.7, 52.7, 97.5, 100.2 and 102.1 mg Cu/g sorbent (Fig. 5B) and calculated as 31.9%, 39.1%, 41.5%, 76.7%, 78.8% and 80.3%, respectively. These results confirmed that the best adsorption capacity value was obtained for fish bones pretreated with NaOH.

3.5. Effect of sorbent amount

The effect of sorbent amount on the adsorption of Cu (II) was studied for a variety of ratios of volume of Cu (II) solution (mL) to amount of sorbent (g). The following ratios were created, 62.5, 125, 250 and 500. The mg/L Cu (II) solution and sorbent were stirred at room temperature for 30 h at pH 4.5. After filtration of the mixture, Cu (II) was determined in the filtrate by ICP-AES. Adsorption capacities of 62.5, 125, 250 and 500 ratios were found to be 31.4, 60.6, 101.8 and 112.4 mg/g (Fig. 5C) and calculated as 99.3%, 95.7%, 80.4% and 44.3%, respectively. The solid to liquid ratio 1/250 was selected as optimum value.

3.6. Effect of pH

The effect of pH on the adsorption of Cu (II) on the fish bones B_{BBB} was studied in the pH range of 3–5 at 500 mg/L of initial metal concentration. The initial pH values were adjusted by adding HNO_3 and NaOH solutions. After contact time of 30 h, the solutions were filtered by the Whatman No: 42 and final residual Cu (II) concentration in the supernatant was determined by ICP-AES; the results are shown in Fig. 6.

The initial pH of 3 was chosen as HAP, the main constituent of the fish bones, begins to dissolve at pHs lower than 3 [3,37]. The pH values higher than 5 were not studied as the precipitation of Cu (II) ions as copper hydroxides, such as $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, at high copper concentration has been observed by other researchers [7]. In this study, many kinetic, temperature, pH and time experiments were

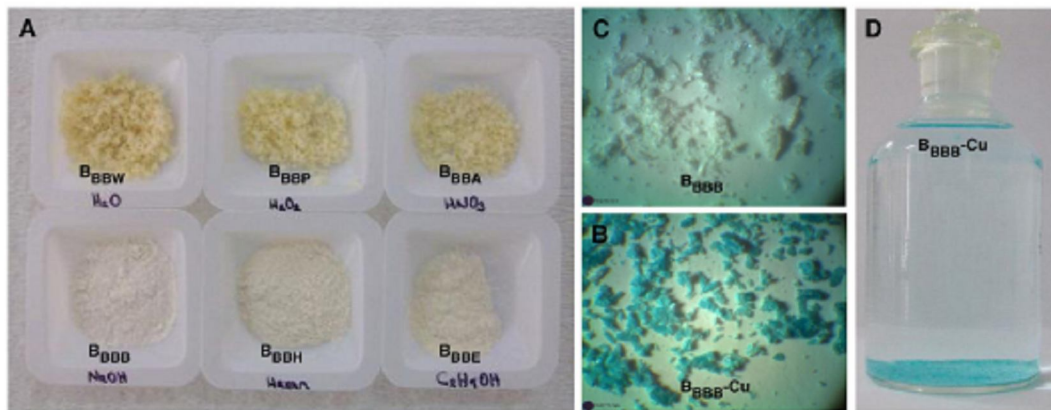


Fig. 4. The photography images of fish bones after each cleaning procedures (A), the microscope images of B_{BBB} (B) and $B_{\text{BBB-Cu}}$ (C). The adsorption of Cu (II) (D) onto pretreated fish bones with NaOH (B_{BBB}).

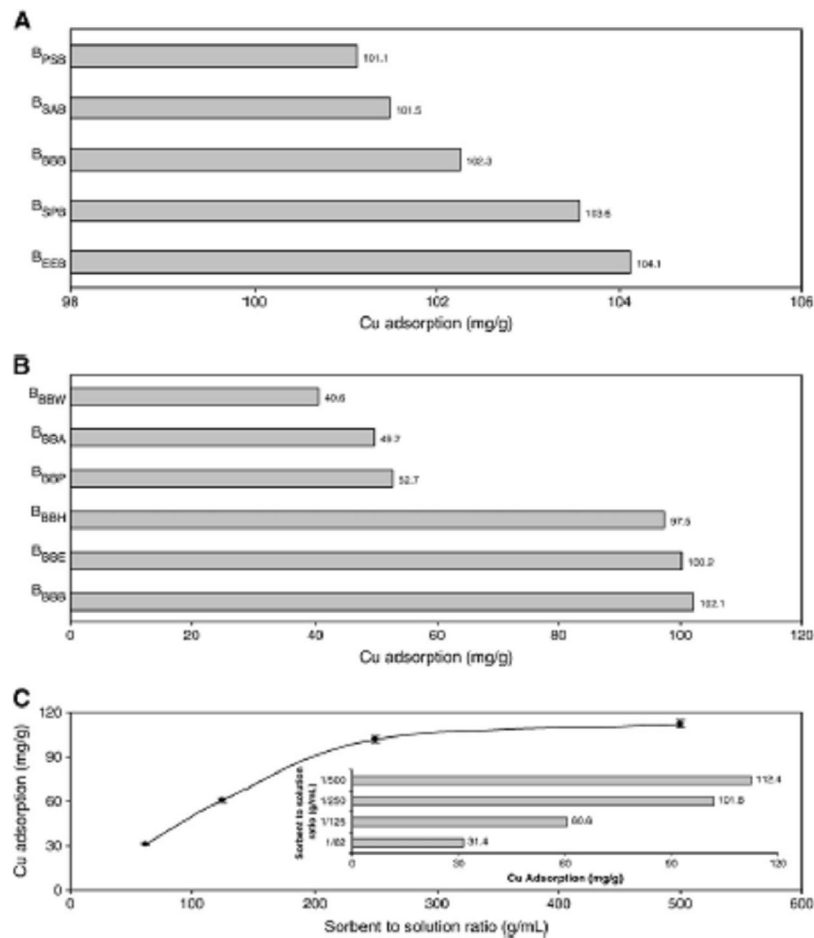


Fig. 5. The graphs obtained from the effect of fish species (A), cleaning procedures (B) and volume of Cu (II) solution to sorbent ratio (C) on the adsorption of Cu (II) (adsorption conditions: $C_0 = 500$ mg/L, pH = 4.5 and $T = 20^\circ\text{C}$).

carried out on high copper concentrations (like 895 mg/L Cu (II) solutions) and therefore, the selected pH value of 4.5 was chosen in order to prevent the formation of copper hydroxides and to get comparable results at standard pH.

Fig. 6 demonstrates that the adsorption capacity for Cu (II) increased with increasing pH. The highest adsorption capacity was found to be 102.9 (82.6%) mg/g at pH 5.0 for Cu (II). The effect of pH plays an important role on the phosphate and hydroxyl groups of HAP during the cation-exchange reaction on the bone surface. For the effect of pH, Smiciklas et al. [10] have explained that "In the range of the lower initial pH values consumption of protons from the solution by the protonation of surface $\equiv\text{PO}^-$ and $\equiv\text{CaOH}^0$ groups results in a final pH increase. The positively charged $\equiv\text{CaOH}_2^+$ and neutral $\equiv\text{POH}^0$ sites prevail on HAP surface in acidic solutions, making surface charge of HAP in this pH region positive. On the other hand, final pH decrease takes place in the range of higher initial pH due to OH^- consumption via deprotonation of surface $\equiv\text{CaOH}_2^+$ and $\equiv\text{POH}^0$ sites. Thus neutral $\equiv\text{CaOH}^0$ and negatively charged $\equiv\text{PO}^-$ species predominate in

alkaline solutions, causing HAP surface to become negatively charged in alkaline solutions". These reactions (d and e) were [10,36,37]:



At lower pH, HAP is dissolved and protons compete with metal ions for a binding site. The concentration of protons at lower pH is higher, thus more groups are bound with protons and therefore fewer groups are available for metal ions to bind with [38].

3.7. Effect of equilibration time

The kinetic data obtained from Cu (II) adsorption experiments were analyzed using the pseudo-first-order kinetic model according to Eq. (2) and the results are given in Table 3. The pseudo-first-order rate constants (k_1) for Cu (II) were found to be between 0.164 and

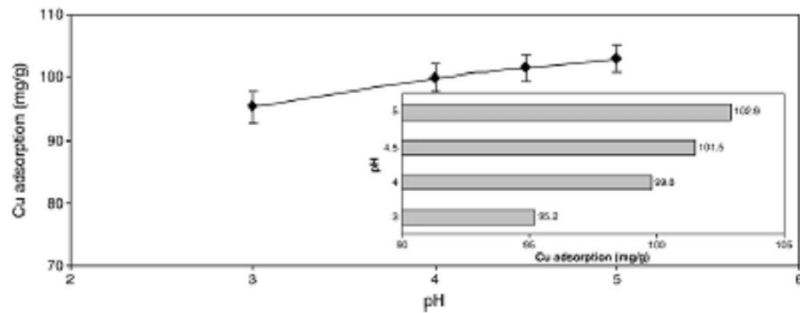


Fig. 6. The effect of pH on the adsorption of Cu ($C_0 = 895$ mg/L and $T = 20$ °C) ions.

0.261 h^{-1} at temperatures from 20 to 50 °C. Maximum rate constant k_1 was determined at a temperature of 50 °C. The smallest value of the correlation coefficient of Cu (II) was 0.984. The calculated adsorption values ($q_{e,cal}$) are not supported by the experimental data. Based on these results, the adsorption of Cu (II) using the fish bones is not likely to be a first-order reaction.

The pseudo-second-order kinetic data are given in Table 3. The experimental data showed a good compliance with the pseudo-second-order equation and the correlation coefficients for the linear plots were higher than 0.99 for all the experimental data. The rate constant (k_2) value of Cu (II) increased with increasing temperature. Similar results have been reported in the literature for different adsorbate ions [19,40,41]. The highest second-order rate constant (k_2) for Cu (II) was found to be 4.6×10^{-3} g/mg h at 50 °C. The effect of time on the adsorption capacity for Cu (II) at different temperatures is shown in Fig. 7 and the adsorption capacity values depending on temperature are in Table 3. The calculated ($q_{e,cal}$) and experimental ($q_{e,exp}$) adsorption capacities at 50 °C were found to be 158.5 and 150.7 mg/g bone. These results indicate that $q_{e,cal}$ are close to the $q_{e,exp}$. The experimental data for the adsorption kinetics of Cu (II) on fish bones fit the pseudo-second-order kinetic model. Similar kinetic applications were also determined for Co (II) removal with animal bone [3], in which the adsorption rate of Co (II) ions on the animal bones was described by a second-order rate expression, the pseudo-second-order model correlates well with the experimental data on the sorption of divalent and trivalent metal cations by synthetic HAP [42]. The data obtained separately for each of the kinetic models displayed a good compliance with the pseudo-second-order equation with a correlation coefficient constant (R^2) ranging from 0.998 to 0.999 for

Cu (II) removal, indicating that the kinetic data fitted the pseudo-second-order adsorption kinetic model.

Although the rate of 200 rpm may affect the particle size even a little, any change resulted from particle size does not cause a significant change in adsorption kinetics. The fish bones range in size between 50 μm and 200 μm , approximately. In this study, the experiments were repeated three times and standard deviations were obtained, as shown in Figs. 5–8. Thus, it was aimed to minimize the affect induced by change in particle sizes.

3.8. Determination of diffusion parameters

The values of K_w , D_w , D_s and C are given in Table 3. Generally, D_s calculated for Cu (II) according to the Urano and Tachikawa model follows the order temperatures 50 > 40 > 30 > 20 °C. The highest D_s value was found to be 6.1×10^{-11} for Cu (II) m^2h^{-1} at 50 °C. The smallest correlation coefficient of Cu (II) was found to be 0.975. The maximum K_w values according to the Weber and Morris model were found to be $35.1 \text{ mg/g h}^{-0.5}$ for Cu (II) at 50 °C. The constant C for Cu (II) increased from 4.6 to 27.3 mg/g with an increase in temperature from 20 to 50 °C. The value of the intercepts of the plot of $t^{0.5}$ versus q_e , and the constant C from Eq. (5) provides information about the boundary layer effect for the Weber and Morris model. An increase in the value of constant C indicates the abundance of solute adsorbed by the boundary effect [24]. Our results were similar from the research of Bilgili [43], who reported that while K_w decreased with increasing temperatures, C increased. D_w for Cu (II) was found to decrease from 2.3 to $1.9 \times 10^{-18} \text{ m}^2\text{h}^{-1}$ with an increase in temperatures from 20 to 50 °C except for at 40 °C. According to Greluk and Hubicki [24], if the

Table 3
Pseudo-first and second-order kinetic and diffusion constants of Cu (II).

Temperature (°C)	$q_{e,exp}$ (mg/g)	Pseudo-first-order			Pseudo-second-order			
		$q_{e,cal}$ (mg/g)	k_1 (h^{-1})	R^2	$q_{e,cal}$ (mg/g)	k_2 (g/mg h)	k_1 (mg/g h)	R^2
20 °C	124.5	101.0	0.164	0.994	136.3	2.6×10^{-3}	48.5	0.999
30 °C	135.5	99.8	0.182	0.990	144.7	3.5×10^{-3}	73.3	0.999
40 °C	143.1	114.3	0.243	0.987	151.5	4.3×10^{-3}	96.6	0.999
50 °C	150.7	124.3	0.261	0.984	158.5	4.6×10^{-3}	115.1	0.998
		Urano and Tachikawa		Weber and Morris				
		D_s (m^2h^{-1})	R^2	K_w ($\text{mg/g h}^{-0.5}$)	C (mg/g)	D_w (m^2h^{-1})	R^2	
20 °C		3.3×10^{-11}	0.998	31.4	4.6	2.3×10^{-18}	0.966	
30 °C		4.0×10^{-11}	0.997	32.8	14.9	2.1×10^{-18}	0.936	
40 °C		5.6×10^{-11}	0.981	34.6	21.2	2.1×10^{-18}	0.910	
50 °C		6.1×10^{-11}	0.975	35.1	27.3	1.9×10^{-18}	0.904	

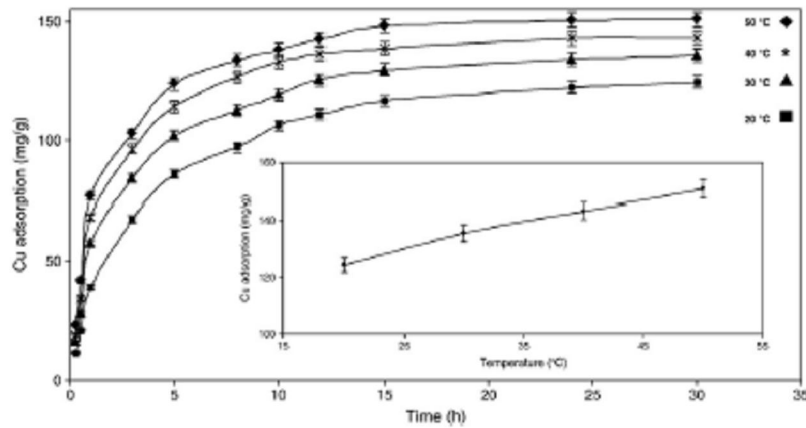


Fig. 7. The effect of contact time and temperature on the adsorption of Cu (II) (adsorption conditions: $C_0 = 895$ mg/L, pH = 4.5).

intraparticle diffusion K_w is involved in the adsorption process, then the plot of $t^{0.5}$ versus q_t would result in a linear graph and the process of intraparticle diffusion would be the controlling step if this line passed through the origin. When the data exhibit multi-linear plots which do not pass through the origin, this is indicative of some degree of boundary layer control and this further shows that intraparticle diffusion is not the only rate-controlling factor, but that other processes may control the rate of sorption [24].

The values of D_i and D_w are different from each other and the Weber and Morris model gives lower diffusion coefficients than the Urano and Tachikawa model. Table 3 shows that R^2 values and intraparticle diffusion of the Urano and Tachikawa model was better than the Weber and Morris model. Thus, we can say that the experimental data for the intraparticle diffusion model of Cu (II) on the bones fit the Urano and Tachikawa model.

3.9. Determination of thermodynamic parameters

The K_c value is used in Eq. (11) to determine the thermodynamic parameters of adsorption. T (K) and R are the solution temperature and gas constant. The constants of ΔH^0 and ΔS^0 were calculated from

the slope and intercept of van't Hoff plots of $\ln K_c$ versus $1/T$. The free energy (ΔG^0) was calculated from Eq. (10) using ΔH^0 and ΔS^0 . The results are shown in Table 4. The Gibbs free energy indicates the fundamental of spontaneity of the adsorption process. When ΔG^0 is a negative quantity, the adsorption process occurs spontaneously and a higher negative value reflects a more energetically favorable adsorption [29].

The values of E_a , ΔH^0 and ΔS^0 were found to be 52.9, 12.9 kJ/mol and 0.035 kJ/mol K (Table 4), respectively. The values of ΔG^0 for the temperatures of 20, 30, 40 and 50 °C were determined as 2.8, 2.4, 2.1 and 1.7 kJ/mol, respectively. The positive values of ΔG^0 show that the adsorption of Cu (II) ions onto the fish bone is non-spontaneous, in other words the adsorption process needs temperature to occur. The positive values of enthalpy (ΔH^0) show that the adsorption and removal of metal ions using bone sorbents are endothermic and the positive Gibbs' free energy (ΔG^0) values confirm that the adsorption process for Cu (II) ions requires temperature to proceed. The decrease in ΔG^0 with increasing temperature shows that the adsorption reaction is more favorable at higher temperatures. At high temperatures, the metal ions are readily adsorbed due to the high adsorption rate and capacity in equilibrium time. According to Şeker et al. [39], if

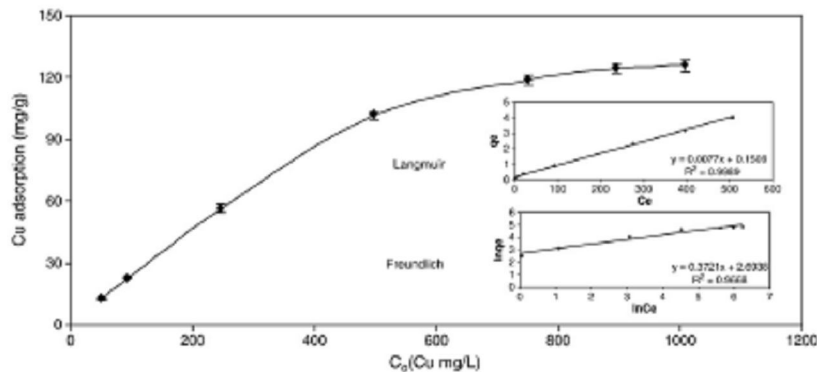


Fig. 8. Langmuir and the Freundlich isotherm of Cu (II) (A) on S_{6000} .

Table 4
Thermodynamic and adsorption isotherms constants of Cu (II)

ΔH (kJ/mol)	ΔS (kJ/mol K)	ΔG (kJ/mol)				E_a (kJ/mol)
		20 °C	30 °C	40 °C	50 °C	
12.91	0.085	2.8	2.4	2.1	1.7	52.9
Freundlich		Langmuir				
K_F	n	R^2	Q_{max} (mg/g)	b (L/mg)	R^2	R_L
14.7	2.6	0.967	129.8	1.1×10^{-3}	0.999	0.94

the value of E_a is between 8.4 and 83.7 kJ/mol, the adsorption is said to be chemical type and the rate constant changes with temperature according to the activation energy in the Arrhenius equation (Eq. (8)). Entropy has been defined as the degree of randomness of systems and ΔS° for Cu was found to be a positive value in our study. The positive values of entropy may be a result of some structural changes in the bone sorbent which result in increasing negative charge and decreased atomic radius (for Cu) during the adsorption process between the metal and Ca^{2+} ions.

3.10. Adsorption isotherms

To describe the interaction between the adsorbate and the adsorbent, adsorption isotherms are widely used and decisive in the optimum use of adsorbents [30]. Two isotherms were used to describe the experimental results for the adsorption process of Cu (II) ions on fish bone, namely the Langmuir and the Freundlich adsorption isotherms. For the adsorption isotherms of Cu (II) ions, 100 mL of various metal ion concentrations (between 50 and 1000 mg/L) was mixed with 0.4 g bone sorbent and stirred at 200 rpm for 30 h at room temperature. The results are given in Table 4.

The constants of Q_{max} , b and R^2 obtained from the Langmuir isotherm were found to be 129.8 mg/g, 1.1×10^{-3} L/mg and 0.999, respectively. The constants K_F , n and R^2 obtained from the Freundlich isotherm were found to be 14.7, 2.6 and 0.967, respectively. According to Calisir et al. [49], applicability of the isotherm equations was compared by using the correlation coefficient, R^2 . Based on the calculated correlation coefficients (R^2) for the Langmuir and Freundlich isotherms, the experimental data for the adsorption of Cu (II) on the bones fit the Langmuir isotherm model (Fig. 8). The value of R_L was found to be 0.94 (Table 4). The calculated R_L value indicated that the adsorption of Cu (II) ions on the fish bones was favorable for Cu (II) concentration. The copper removal capacities of various adsorbents given in literature were summarized in Table 5.

3.11. Desorption studies

In order to determine desorption of Cu-loaded bone sorbents, desorption experiments were performed using solutions with different pH and sodium chloride contents and the results are

Table 5
Comparison of copper removal with different adsorbents.

Adsorbents	Adsorption capacity (mg/g)	Reference
p(AA) hydrogels	100.8	30
Magnetic p(AA) composite hydrogels	105.6	30
Natural bentonite	7.9	11
Natural zeolite	8.9	44
Kaolinite	10.7	45
Cellulose	7.0	46
Peanut hull carbon	65.5	47
Activated carbon	4.4	48
pretreated fish bones	150.7	This study

Table 6
The desorption results (%) of Cu (II) at different solutions

	pH 2.0	pH 4.0	pH 6.0	0.1 M NaCl (pH 4.0)	10^{-2} M NaCl (pH 4.0)
% Cu	21.7	1.8	0.6	8.7	4.2

presented in Table 6. The highest desorption was found to be 21.7% in the solution with pH 2.0. The leaching and desorption amounts of Cu (II) were found to be highest in acidic solutions and the desorbed ratio of Cu decreased with increasing pH. The lowest desorption amount for Cu (II) was found to be 0.6% in the solution with pH 6.0.

0.1 and 0.01 M NaCl solutions contain 2300 and 230 mg/L Na^+ ions, respectively, and these solutions have concentrations enough for desorption of Cu from adsorbed copper on the surface of fish bone. Thus, when we increase the effect of pH and Na^+ ions, we determined that the copper desorption from adsorbed copper on the surface of fish bone increase, as shown clearly in Table 6. When reactions (b) and (c) are considered to be reversible, the experimental data suggest that pH and existing Na^+ ions are effective on the desorption of Cu ions. Fixing pH at 4, the highest desorption percentages were observed in sodium solutions because of the contribution of ion exchange with Na^+ ions. The Cu desorption increased with increased Na^+ ion concentration.

4. Conclusion

With a low-cost, natural origin, waste product sorbent the adsorption process is a very useful method for removal of heavy metals from an aqueous medium. Fish bones are by-product waste from the fish-processing industry. With many specific advantages such as low cost, easy availability, natural origin and high adsorption capacity, fish waste products can be used as sorbents to remove heavy metal. In this study, fish bones which exhibited high sorption capacity were used as a natural sorbent to remove copper. The adsorption capacity was investigated as a function of pH, contact time, initial metal concentration, temperature, cleaning process, fish species and adsorbent dose. Six different cleaning procedures were carried out on the bone sorbents. The maximum adsorption capacities of cleaning procedures were found to decrease in the order $B_{MW} < B_{SW} < B_{MA} < B_{SA} < B_{MI} < B_{SI}$.

The highest removal capacity for Cu (II) was obtained at pH 5.0. The experiments showed that when pH increased, an increase in the adsorption capacity of the fish bones was observed. The correlation coefficients showed that the experimental data for the adsorption of Cu fitted well to the Langmuir isotherm model and the value of R_L for Cu (II) was found to be 0.94. The kinetic data for copper fitted with a pseudo-second-order kinetic model with calculated 4.6×10^{-3} g/mg h at 50 °C. The enthalpy ΔH° of copper was calculated as 12.9 kJ/mol and the adsorption mechanism was endothermic. The activation energy, E_a of adsorption of Cu (II) was determined as 52.9 kJ/mol. The experimental results showed that the correlation coefficients of intraparticle diffusion of the Urano and Tachikawa model were better than the Weber and Morris model. Desorption/leaching experiments showed that desorption of the Cu on the bone surface exhibited very low ratios, in other words, great stability. The desorption amount of copper increased with decreasing pH and also with an increase in sodium concentration. The highest desorption amount was 21.7% at pH 2.

Acknowledgements

The authors acknowledge the Scientific Research Project Commission of Canakkale Onsekiz Mart University (Project No: 2010/16) for financial support. The authors wish to thank Prof. Dr. Ismet Kaya for his help in performing some experiments in his Polymer Research

Laboratory and the Central Laboratory of Canakkale Onsekiz Mart University.

References

- [1] R. Donat, A. Akdoğan, E. Erdem, H. Cetisli, Thermodynamics of Pb^{2+} and Ni^{2+} adsorption onto natural bentonite from aqueous solutions, *J. Colloid Interface Sci.* 286 (2005) 48–52.
- [2] S. Bailey, T.R. Olin, M.A. Dean, A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals, *Water Res.* 33 (1999) 2469–2479.
- [3] S. Dimovic, I. Smiclikas, I. Plecas, D. Antonovic, M. Mitric, Comparative study of differently treated animal bones for Co^{2+} removal, *J. Hazard. Mater.* 164 (2009) 279–287.
- [4] F. Banat, S. Al-Asheh, F. Mohal, Batch zinc removal from aqueous solution using dried animal bones, *Sep. Purif. Technol.* 21 (2000) 155–164.
- [5] S.S. Basal, S.N. Das, G.R. Chaudhary, P. Rath, Adsorption of Cr(VI) by treated weed *Sida lutea* dicultr: Kinetics and mechanism, *Adsorption* 14 (2008) 111–121.
- [6] A. El-Sikaily, A. El-Nemr, A. Khalid, O. Abdelwahab, Removal of toxic chromium from wastewater using green alga *Ulva lactuca* and its activated carbon, *J. Hazard. Mater.* 148 (2007) 216–228.
- [7] D. Özçimen, A. Eray-Merçiboza, Removal of copper from aqueous solutions by adsorption onto chestnut shell and grape-seed activated carbons, *J. Hazard. Mater.* 168 (2009) 1118–1125.
- [8] T.S.R. Natarajulu, D.E. Phebe, Some physico-chemical aspects of hydroxyapatite, *J. Mater. Sci.* 31 (1996) 1–21.
- [9] M. Ozawa, K. Satake, R. Suzuki, Removal of aqueous chromium by fish bone waste originated hydroxyapatite, *J. Mater. Sci. Lett.* 22 (2003) 513–514.
- [10] I. Smiclikas, S. Dimovic, I. Plecas, M. Mitric, Removal of Co^{2+} from aqueous solutions by hydroxyapatite, *Water Res.* 40 (2006) 2267–2274.
- [11] N. Karapinar, E. Donat, Adsorption behaviour of Cu^{2+} and Zn^{2+} onto natural bentonite, *Desalination* 249 (2009) 123–129.
- [12] M. Jiang, X. Ji, X. Lu, Z. Li, Chen, Adsorption of $Pb(II)$, $Cd(II)$, $Ni(II)$ and $Cu(II)$ onto natural kaolinite clay, *Desalination* 252 (2010) 33–39.
- [13] A.E. Olomaja, E.B. Naidoo, S.J. Modise, Dynamic studies and pseudo-second order modelling of copper(II) biosorption onto pine cone powder, *Desalination* 251 (2010) 112–122.
- [14] A. Sari, M. Tuzen, Kinetic and equilibrium studies of $Pb(II)$ and $Cd(II)$ removal from aqueous solution onto colemanite ore waste, *Desalination* 249 (2009) 260–266.
- [15] H. Nadaroglu, E. Kalkan, N. Demir, Removal of copper from aqueous solution using red mud, *Desalination* 251 (2010) 90–95.
- [16] I. Smiclikas, A. Onjia, S. Rakevic, Experimental design approach in the synthesis of hydroxyapatite by neutralization method, *Sep. Purif. Technol.* 44 (2005) 97–102.
- [17] I. Aydin, Comparison of dry, wet and microwave digestion procedures for the determination of chemical elements in wool samples in Turkey using ICP-OES technique, *Microchem. J.* 90 (2008) 82–87.
- [18] M. Chahar, S. Rattanaphani, J.B. Bremner, V. Rattanaphani, Adsorption kinetic study of lac dyeing on cotton, *Dyes Pigm.* 76 (2008) 435–439.
- [19] C.W. Cheung, J.F. Porter, G. McKay, Sorption kinetics for the removal of copper and zinc from effluents using bone char, *Sep. Purif. Technol.* 19 (2000) 55–64.
- [20] I. Smiclikas, S. Dimovic, I. Plecas, Removal of Cr^{3+} , Se^{2+} and Co^{2+} from aqueous solutions by adsorption on natural clinoptilolite, *Appl. Clay Sci.* 35 (2007) 139–144.
- [21] M.S. Chlou, H.Y. Li, Adsorption behaviour of reactive dye in aqueous solution on chemical cross-linked chitosan beads, *Chemosphere* 50 (1995) (2003) 105.
- [22] F.C. Wu, R.L. Tseng, R.S. Juang, Initial behavior of intraparticle diffusion model used in the description of adsorption kinetics, *Chem. Eng. J.* 153 (2009) 1–8.
- [23] B.H. Hameed, J.M. Salman, A.L. Ahmad, Adsorption isotherm and kinetic modelling of 2, 4-D pesticide on activated carbon derived from date stones, *J. Hazard. Mater.* 163 (2009) 121–126.
- [24] M. Grelak, Z. Hubicki, Sorption of SPADNS azo dye on polystyrene anion exchangers: equilibrium and kinetic studies, *J. Hazard. Mater.* 172 (2009) 289–297.
- [25] O.M.M. Freitas, R.J.E. Martins, C.M. Deterue-Matos, R.A.R. Boaventura, Removal of $Cd(II)$, $Zn(II)$ and $Pb(II)$ from aqueous solutions by brown marine macro algae: kinetic modelling, *J. Hazard. Mater.* 153 (2008) 493–501.
- [26] A. Selamia, M.Z. Bakhti, A. Madani, I. Kertous, Y. Mansout, Biosorption of Cd^{2+} from aqueous solution by a NaOH-treated bacterial dead *Streptomyces rimosus* biomass, *Hydrometallurgy* 75 (2004) 11–24.
- [27] K. Urano, H. Tachikawa, Process development for removal and recovery of phosphorus from wastewater by new adsorbent: 2. adsorption rates and breakthrough curves, *Ind. Eng. Chem. Res.* 30 (1991) 1897–1899.
- [28] R. Aravindhan, J.R. Rao, B.J. Nair, Removal of basic yellow dye from aqueous solution by sorption on green alga *Caulerpa scalpelliformis*, *J. Hazard. Mater.* 142 (2007) 68–76.
- [29] Z. Aksoy, Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of the batch biosorption of nickel(II) ions onto *C.Novella vulgaris*, *Process Biochem.* 38 (2002) 89–99.
- [30] O. Ozay, S. Ekkil, Y. Barana, N. Altas, N. Sahiner, Removal of toxic metal ions with magnetic hydrogels, *Water Res.* 43 (2009) 4403–4411.
- [31] I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *J. Am. Chem. Soc.* 40 (1918) 1361–1403.
- [32] I.H. Gulbuck, R. Gup, H. Kara, M. Enoz, Adsorption of $Cu(II)$ onto silica gel-immobilized Schiff base derivative, *Desalination* 249 (2009) 1243–1248.
- [33] I.A. Oke, N.O. Olankeye, S.R.A. Adewusi, Adsorption kinetics for arsenic removal from aqueous solutions by untreated powdered eggshell, *Adsorption* 14 (2008) 73–83.
- [34] S.S. Majumdar, S.K. Das, R. Chakravarty, T. Saha, T.S. Bandyopadhyay, A.K. Guha, A study on lead adsorption by *Maris maif* biomass, *Desalination* 251 (2010) 96–102.
- [35] S.H. Jung, B.G. Mina, Y.G. Jeong, W.S. Lyoo, S.C. Lee, Removal of lead ions in aqueous solution by hydroxyapatite/polyurethane composite films, *J. Hazard. Mater.* 152 (2008) 1285–1292.
- [36] L. Wu, W. Fostling, P.W. Schindler, *J. Colloid Interface Sci.* 147 (1991) 178.
- [37] R. Zhu, R. Yu, J. Yao, D. Mao, C. Xing, D. Wang, Removal of Cd^{2+} from aqueous solutions by hydroxyapatite, *Caral Today* 139 (2008) 94–99.
- [38] K. Chojnacka, Biosorption of $Cr(III)$ ions by eggshells, *J. Hazard. Mater.* B121 (2005) 167–173.
- [39] A. Şeker, T. Şahwan, A.E. Eroğlu, S. Yılmaz, Z. Demirel, M.C. Dalay, Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies for the biosorption of aqueous lead (II), cadmium (II) and nickel (II) ions on *Spirulina platensis*, *J. Hazard. Mater.* 154 (2008) 973–980.
- [40] N.K. Lazaridis, D.D. Asouhidou, Kinetics of sorptive removal of chromium (VI) from aqueous solutions by calcined Mg–Al–CO₃ hydroxalate, *Water Res.* 37 (2003) 2873–2882.
- [41] K. Chojnacka, Equilibrium and kinetic modelling of chromium(III) sorption by animal bones, *Chemosphere* 59 (2005) 315–320.
- [42] I. Smiclikas, A. Onjia, S. Rakevic, G. Javackovic, M. Mitric, Factors influencing the removal of divalent cations by hydroxyapatite, *J. Hazard. Mater.* 152 (2008) 876–884.
- [43] M.S. Bilgili, Adsorption of 4-chlorophenol from aqueous solutions by xad-4 resin: isotherm, kinetic, and thermodynamic analysis, *J. Hazard. Mater.* 137 (2006) 157–164.
- [44] E. Erdem, N. Karapinar, R. Donat, The removal of heavy metal cations by natural zeolites, *J. Colloid Interface Sci.* 280 (2004) 309–314.
- [45] O. Yavuz, Y. Altunkaynak, F. Gürel, Removal of copper, nickel, cobalt and manganese from aqueous solution by kaolinite, *Water Res.* 37 (2003) 948–952.
- [46] B. Acemioğlu, M.H. Akma, Equilibrium studies on adsorption of $Cu(II)$ from aqueous solution onto cellulose, *J. Colloid Interface Sci.* 243 (2001) 81–84.
- [47] K. Periasamy, C. Namasivayam, Removal of copper(II) by adsorption onto peanut hull carbon from water and copper plating industry wastewater, *Chemosphere* 32 (4) (1996) 769–780.
- [48] K.H. Chiu, M.A. Hashim, Adsorption of copper(II) and EDTA-chelated copper(II) onto granular activated carbons, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 75 (2000) 1054–1060.
- [49] F. Qalir, F.R. Roman, I. Alamo, O. Peñales, M.A. Atucha, S. Akman, Removal of $Cu(II)$ from aqueous solutions by recycled tire rubber, *Desalination* 249 (2009) 515–518.

ÇİZELGELER

Sayfa No

Çizelge 1. Farklı sorbentlerin Co^{+2} sorpsiyon kapasitesinin karşılaştırılması...	4
Çizelge 2. Düşük maliyetli farklı sorbentlerin Co^{+2} sorpsiyon kapasitesinin karşılaştırılması.....	5
Çizelge 3. Hayvan kemiklerinin farklı sıcaklıklarda çinko sorpsiyonunun Langmiur ve termodinamik parametreleri.....	6
Çizelge 4. Cu^{+2} ve Ni^{+2} metal katyonları ile Ca^{+2} , K^{+} ve H^{+} ile iyon değişim miktarı.....	6
Çizelge 5. Partikül boyutunun kalolinitin katyon değişim kapasitesine etkisi (Harmon and Fraulini, 1940; Harland, 1994, s. 13).....	9
Çizelge 6. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki farklar.....	11
Çizelge 7. İyon değişimi sağlayan fonksiyonlu gruplar.....	12
Çizelge 8. K_{KS} , K_{KA} , K_{KP} , K_{KH} , K_{KE} ve K_{KB} kemiklerinin element kompozisyonu	31
Çizelge 9. K_{KH} , K_{KB} , $\text{K}_{\text{KB-Cu}}$, $\text{K}_{\text{KB-Cr}}$, $\text{K}_{\text{KB-Co}}$, $\text{K}_{\text{KB-Ni}}$, $\text{K}_{\text{KB-Cd}}$ ve $\text{K}_{\text{KB-Pb}}$ kemiklerine ait SEM-EDX analiz sonuçları ve Ca/P mol oranları.....	32
Çizelge 10. Balık Kemikleri için FT-IR verileri.....	40
Çizelge 11. K_{KB} , $\text{K}_{\text{KB-Cu}}$, $\text{K}_{\text{KB-Cr}}$, $\text{K}_{\text{KB-Co}}$, $\text{K}_{\text{KB-Ni}}$ $\text{K}_{\text{KB-Cd}}$ ve $\text{K}_{\text{KB-Pb}}$ kemiklerine ait termal analiz verileri.....	44
Çizelge 12. K_{KB} kemiğine ait XRD pik listesi.....	44
Çizelge 13. K_{KB} kemiğine ait XRD pattern sonucu.....	44
Çizelge 14. K_{KB} ait farklı yöntemlerle hesaplanmış yüzey alanlarının listesi...	46
Çizelge 15. K_{KB} ait farklı yöntemlerle hesaplanmış gözenek hacimleri.....	46
Çizelge 16. K_{KB} ait farklı yöntemlerle hesaplanmış ortalama gözenek genişlikleri.....	46
Çizelge 17. Yüzey alanlarının hesaplanmasında kullanılan izotermlere ait sabitler.....	46
Çizelge 18. Cu^{+2} 'nin konsantrasyona bağlı adsorpsiyon verileri.....	54
Çizelge 19. Cu^{+2} için Langmuir ve Freundlich izoterm verileri.....	54
Çizelge 20. Cu^{+2} 'nin sıcaklığa bağlı adsorpsiyon verileri.....	55
Çizelge 21. Cu^{+2} 'nin Termodinamik verileri.....	56
Çizelge 22. Cu^{+2} 'nin pH'a bağlı adsorpsiyon verileri.....	57
Çizelge 23. Cu^{+2} 'nin sıcaklığa bağlı birinci ve ikinci dereceden kinetik verileri.....	57
Çizelge 24. Cu^{+2} 'nin konsantrasyona bağlı birinci ve ikinci dereceden kinetik verileri.....	57
Çizelge 25. Cu^{+2} 'nin sıcaklığa bağlı difüzyon verileri.....	58

Çizelge 26. Cu ⁺² ,nin konsantrasyona bağlı difüzyon verileri.....	58
Çizelge 27. Cr ⁺³ ,nin konsantrasyona bağlı adsorpsiyon verileri.....	59
Çizelge 28. Cr ⁺³ için Langmuir ve Freundlich izoterm verileri.....	59
Çizelge 29. Cr ⁺³ ,nin sıcaklığa bağlı adsorpsiyon verileri.....	60
Çizelge 30. Cr ⁺³ ,nin Termodinamik verileri.....	61
Çizelge 31. Cr ⁺³ ,nin pH'a bağlı adsorpsiyon verileri.....	62
Çizelge 32. Cr ⁺³ ,nin sıcaklığa bağlı birinci ve ikinci dereceden kinetik verileri.....	62
Çizelge 33. Cr ⁺³ ,nin konsantrasyona bağlı birinci ve ikinci dereceden kinetik verileri.....	62
Çizelge 34. Cr ⁺³ ,nin sıcaklığa bağlı difüzyon verileri.....	63
Çizelge 35. Cr ⁺³ ,nin konsantrasyona bağlı difüzyon verileri.....	63
Çizelge 36. Co ⁺² ,nin konsantrasyona bağlı adsorpsiyon verileri.....	64
Çizelge 37. Co ⁺² için Langmuir ve Freundlich izoterm verileri.....	64
Çizelge 38. Co ⁺² ,nin sıcaklığa bağlı adsorpsiyon verileri.....	65
Çizelge 39. Co ⁺² ,nin Termodinamik verileri.....	66
Çizelge 40. Co ⁺² ,nin pH'a bağlı adsorpsiyon verileri.....	67
Çizelge 41. Co ⁺² ,nin sıcaklığa bağlı birinci ve ikinci dereceden kinetik verileri.....	67
Çizelge 42. Co ⁺² ,nin konsantrasyona bağlı birinci ve ikinci dereceden kinetik verileri.....	67
Çizelge 43. Co ⁺² ,nin sıcaklığa bağlı difüzyon verileri.....	68
Çizelge 44. Co ⁺² ,nin konsantrasyona bağlı difüzyon verileri.....	68
Çizelge 45. Ni ⁺² ,nin konsantrasyona bağlı adsorpsiyon verileri.....	69
Çizelge 46. Ni ⁺² için Langmuir ve Freundlich izoterm verileri.....	69
Çizelge 47. Ni ⁺² ,nin sıcaklığa bağlı adsorpsiyon verileri.....	70
Çizelge 48. Ni ⁺² ,nin Termodinamik verileri.....	71
Çizelge 49. Ni ⁺² ,nin pH'a bağlı adsorpsiyon verileri.....	72
Çizelge 50. Ni ⁺² ,nin sıcaklığa bağlı birinci ve ikinci dereceden kinetik verileri.....	72
Çizelge 51. Ni ⁺² ,nin konsantrasyona bağlı birinci ve ikinci dereceden kinetik verileri.....	72

Çizelge 52. Ni ⁺² ,nin sıcaklığa bağlı difüzyon verileri.....	73
Çizelge 53. Ni ⁺² ,nin konsantrasyona bağlı difüzyon verileri.....	73
Çizelge 54. Cd ⁺² ,nin konsantrasyona bağlı adsorpsiyon verileri.....	74
Çizelge 55. Cd ⁺² için Langmuir ve Freundlich izoterm verileri.....	74
Çizelge 56. Cd ⁺² ,nin sıcaklığa bağlı adsorpsiyon verileri.....	75
Çizelge 57. Cd ⁺² ,nin Termodinamik verileri.....	76
Çizelge 58. Cd ⁺² ,nin pH'a bağlı adsorpsiyon verileri.....	77
Çizelge 59. Cd ⁺² ,nin sıcaklığa bağlı birinci ve ikinci dereceden kinetik verileri.....	77
Çizelge 60. Cd ⁺² ,nin konsantrasyona bağlı birinci ve ikinci dereceden kinetik verileri.....	77
Çizelge 61. Cd ⁺² ,nin sıcaklığa bağlı difüzyon verileri.....	78
Çizelge 62. Cd ⁺² ,nin konsantrasyona bağlı difüzyon verileri.....	78
Çizelge 63. Pb ⁺² ,nin konsantrasyona bağlı adsorpsiyon verileri.....	79
Çizelge 64. Pb ⁺² için Langmuir ve Freundlich izoterm verileri.....	79
Çizelge 65. Pb ⁺² ,nin sıcaklığa bağlı adsorpsiyon verileri.....	80
Çizelge 66. Pb ⁺² ,nin Termodinamik verileri.....	81
Çizelge 67. Pb ⁺² ,nin pH'a bağlı adsorpsiyon verileri.....	82
Çizelge 68. Pb ⁺² ,nin sıcaklığa bağlı birinci ve ikinci dereceden kinetik verileri.....	82
Çizelge 69. Pb ⁺² ,nin konsantrasyona bağlı birinci ve ikinci dereceden kinetik verileri.....	82
Çizelge 70. Pb ⁺² ,nin sıcaklığa bağlı difüzyon verileri.....	83
Çizelge 71. Pb ⁺² ,nin konsantrasyona bağlı difüzyon verileri.....	83
Çizelge 72. K _{KB} -Cu, K _{KB} -Cr, K _{KB} -Co, K _{KB} -Ni K _{KB} -Cd ve K _{KB} -Pb kemiklerinin farklı çözeltilerdeki % desorpsiyon verileri.....	84
Çizelge 73. Metal iyon karışımlarının adsorpsiyon kapasiteleri.....	85
Çizelge 74. Balık kemiğinin diğer adsorbanlara karşı metal adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması.....	88

ŞEKİLLER

Sayfa No

Şekil 1. Kalsiyum Hidroksi Apatitin(HAP) kristal yapısı (Taş, 1997).....	3
Şekil 2. HAP yüzeyinde Co^{+2} iyonunun iyon değişim ve pH'nın etki mekanizması.....	4
Şekil 3. Sentetik HAP'ın Cu^{+2} iyonu ile iyon değişimi.....	5
Şekil 4. Bir adsorbatın adsorban yüzey üzerine fiziksel adsorpsiyonunun temsili gösterimi (Çırakoğlu, 2008).....	10
Şekil 5. Bir adsorbatın adsorban yüzey üzerine kimyasal adsorpsiyonunun temsili gösterimi (Çırakoğlu, 2008).....	11
Şekil 6. BET izoterminin şekil olarak gösterimi (Kayacan, 2007).....	16
Şekil 7. Entropi kavramının şekil üzerinde canlandırılması (Kayacan, 2007)...	21
Şekil 8. Cr^{+3} çözünürlük limiti ve çözelti pH'ına bağlı krom türlerinin dağılımı.....	29
Şekil 9. K_{KB} , K_{KH} , K_{KB-Cu} , K_{KB-Cr} , K_{KB-Co} , K_{KB-Ni} , K_{KB-Cd} ve K_{KB-Pb} kemiklerine ait SEM-EDX Spektrumları.....	35
Şekil 10. K_{KB} , K_{HB} , K_{KB-Cu} , K_{KB-Cr} , K_{KB-Co} , K_{KB-Ni} , K_{KB-Cd} ve K_{KB-Pb} kemiklerine ait SEM görüntüleri (10-2 μm).....	37
Şekil 11. K_{KS} , K_{KA} , K_{Kp} , K_{KE} , K_{KH} ve K_{KB} kemikleri için FT-IR Spektrumları.....	39
Şekil 12. K_{KB-Cr} , K_{KB-Cd} , K_{KB-Co} , K_{KB-Cu} , K_{KB-Pb} , K_{KB-Ni} ve K_{KB} kemikleri için FT-IR Spektrumları.....	39
Şekil 13. K_{KB} , K_{KB-Cu} , K_{KB-Cr} , K_{KB-Co} , K_{KB-Ni} K_{KB-Cd} ve K_{KB-Pb} kemiklerine ait TG eğrileri.....	42
Şekil 14. K_{KB} , K_{KB-Cu} , K_{KB-Cr} , K_{KB-Co} , K_{KB-Ni} K_{KB-Cd} ve K_{KB-Pb} kemiklerine ait DTG eğrileri.....	43
Şekil 15. K_{KB} , K_{KB-Cu} , K_{KB-Cr} , K_{KB-Co} , K_{KB-Ni} K_{KB-Cd} ve K_{KB-Pb} kemiklerine ait DTA eğrileri.....	43
Şekil 16. K_{KB} kemiğine ait XRD spektrumu.....	45
Şekil 17. K_{KB} için yüzey alanın hesaplanması için kullanılan farklı izotermeler.....	47

Şekil 18. Kemik yüzeyinde Cu^{+2} ile Ca^{+2} iyonları arasında iyon değişimi.....	47
Şekil 19. Balık kemiklerinin su ortamında Cu^{+2} iyonlarının adsorpsiyonu.....	48
Şekil 20. Kemik yüzeyininin alkali temizleme reaksiyonu etkisi ve Na^+ ile Cu^{+2} iyonları arasında iyon değişimi.....	48
Şekil 21. K_{KB} 'nin İyon Kromatografisi ile Cl^- iyonlarının zamana bağlı değişimi.....	49
Şekil 22. K_{KS} , K_{KA} , K_{KP} , K_{KE} , K_{KH} ve K_{KB} kemiklerinin Cu^{+2} adsorpsiyonu sonunda çözelti ortamında mevcut Na^+ iyonlarının miktarı (mg/L) (C_0 : 508 mg/L, pH: 4,5, T:20 °C).....	49
Şekil 23. Cu^{+2} , Cr^{+3} , Co^{+2} ve Ni^{+2} çözeltilerinde K_{KB} kemiğinin adsorpsiyonu	50
Şekil 24. K_{KB} , $\text{K}_{\text{KB-Cu}}$, $\text{K}_{\text{KB-Cr}}$, $\text{K}_{\text{KB-Co}}$, $\text{K}_{\text{KB-Ni}}$ ve $\text{K}_{\text{KB-Cd}}$ kemiklerinin mikroskop görüntüsü.....	50
Şekil 25. Farklı çözücülerle (H_2O , H_2O_2 , NH_3 , NaOH , Hekzan, Etanol) temizlenmiş balık kemikleri.....	51
Şekil 26. K_{KS} , K_{KA} , K_{KP} , K_{KE} , K_{KH} ve K_{KB} kemiklerinin Cu^{+2} adsorpsiyonu (C_0 : 505 mg/L, pH: 4,5, T: T:20 °C).....	52
Şekil 27. K_{HB} , K_{SB} , K_{KB} , K_{CB} ve K_{LB} kemiklerinin Cu^{+2} iyonları ile adsorpsiyonu (C_0 : 507 mg/L, pH: 4,5, T: T:20 °C).....	52
Şekil 28. Karıştırma hızının adsorpsiyona etkisi (C_0 : 506 mg/L, pH: 4,5, T: T:20 °C).....	53
Şekil 29. Adsorban miktarının adsorpsiyona etkisi (C_0 : 502 mg/L, pH: 4,5, T: T:20 °C).....	53
Şekil 30. Cu^{+2} konsantrasyonunun adsorpsiyon kapasitesine etkisi, Langmuir ve Freundlich izotermleri.....	55
Şekil 31. Cu^{+2} için sıcaklığın adsorpsiyona kapasitesine etkisi.....	56
Şekil 32. Cu^{+2} için pH'ın adsorpsiyona kapasitesine etkisi.....	56
Şekil 33. Cu^{+2} adsorpsiyonu için zamanın sıcaklık ve konsantrasyona bağlı etkisi.....	58
Şekil 34. Cr^{+3} konsantrasyonunun adsorpsiyon kapasitesine etkisi, Langmuir ve Freundlich izotermleri.....	60

Şekil 35. Cr ⁺³ için sıcaklığın adsorpsiyona kapasitesine etkisi.....	61
Şekil 36. Cr ⁺³ için pH'ın adsorpsiyona kapasitesine etkisi.....	61
Şekil 37. Cr ⁺³ adsorpsiyonu için zamanın sıcaklık ve konsantrasyona bağlı etkisi.....	63
Şekil 38. Co ⁺² konsantrasyonunun adsorpsiyon kapasitesine etkisi, Langmuir ve Freundlich izotermleri.....	65
Şekil 39. Co ⁺² için sıcaklığın adsorpsiyona kapasitesine etkisi.....	66
Şekil 40. Co ⁺² için pH'ın adsorpsiyona kapasitesine etkisi.....	66
Şekil 41. Co ⁺² adsorpsiyonu için zamanın sıcaklık ve konsantrasyona bağlı etkisi.....	68
Şekil 42. Ni ⁺² konsantrasyonunun adsorpsiyon kapasitesine etkisi, Langmuir ve Freundlich izotermleri.....	70
Şekil 43. Ni ⁺² için sıcaklığın adsorpsiyona kapasitesine etkisi.....	71
Şekil 44. Ni ⁺² için pH'ın adsorpsiyona kapasitesine etkisi.....	71
Şekil 45. Ni ⁺² adsorpsiyonu için zamanın sıcaklık ve konsantrasyona bağlı etkisi.....	73
Şekil 46. Cd ⁺² konsantrasyonunun adsorpsiyon kapasitesine etkisi, Langmuir ve Freundlich izotermleri.....	75
Şekil 47. Cd ⁺² için sıcaklığın adsorpsiyona kapasitesine etkisi.....	76
Şekil 48. Cd ⁺² için pH'ın adsorpsiyona kapasitesine etkisi.....	76
Şekil 49. Cd ⁺² adsorpsiyonu için zamanın sıcaklık ve konsantrasyona bağlı etkisi.....	78
Şekil 50. Pb ⁺² konsantrasyonunun adsorpsiyon kapasitesine etkisi, Langmuir ve Freundlich izotermleri.....	80
Şekil 51. Pb ⁺² için sıcaklığın adsorpsiyona kapasitesine etkisi.....	81
Şekil 52. Pb ⁺² için pH'ın adsorpsiyona kapasitesine etkisi.....	81
Şekil 53. Pb ⁺² adsorpsiyonu için zamanın sıcaklık ve konsantrasyona bağlı etkisi.....	83
Şekil 54. Metal iyon karışımlarının adsorpsiyon A) mmol/g ve B) % kapasiteleri.....	85

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı: Bayram KIZILKAYA

Doğum Yeri: MALATYA

Doğum Tarihi: 06 / 06 / 1977

EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi: 1996-2000, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen-Edebiyat

Fakültesi, Kimya Bölümü, Çanakkale

Yüksek Lisans Öğrenimi: 2000-2004, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen Bilimleri

Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Çanakkale

Bildiği Yabancı Diller: İngilizce

BİLİMSEL FAALİYETLER

a) Yayınlar-SCI-Diğer

Bayram KIZILKAYA, A. Adem TEKİNAY and Yusuf DİLGİN, 2010. Adsorption and removal of Cu (II) ions from aqueous solution using pretreated fish bones. *Desalination*, 264: 37–47.

Ismet Kaya, Bayram KIZILKAYA, and Eyüp ÖZDEMİR, 2005. Synthesis, Characterization, and Thermal Degradation of Oligo-2-[(4-Chlorophenyl) Imino Methylene] Phenol and its Oligomer-Metal Complexes. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 44: 1307–1322

b) Uluslararası Bildiriler

Gülen Türker, Bayram Kızılkaya ve A.Adem Tekinay, 2008. Proximate composition, mineral and heavy metal levels in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) and *Salmo trutta*. *ICST-2008*, İzmir, S-27.

Gülen Türker, Bayram Kızılkaya ve A.Adem Tekinay, 2008. Proximate composition, mineral, antioxidant and heavy metal levels in some fish species. *ICST-2008*, İzmir, S-114.

Gülen Türker, Bayram Kızılkaya ve A.Adem Tekinay, 2008. Proximate composition, mineral and heavy metal levels of egg and larvae in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) and *Salmo trutta*. *ICST-2008*, İzmir, S-209.

c) Katıldığı Projeler

Çomü-Bap Projesi (2010/16): Balık Kemikleri Kullanarak Sulu Ortamdan Ağır Metal
Giderimi

İş Deneyimi:

Çalıştığı Kurumlar ve Yıl: Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, 2004- .

İLETİŞİM

E-posta Adresi: bayram342001@yahoo.com