

T. C.
YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

**AĞRI DAĞI ETEĞİNDEN TOPLANAN POMZA ÖRNEKLERİ ÜZERİNE
KURŞUN (II) ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ VE ORTAM
KOŞULLARININ CYY (CEVAP YÜZEYİ YÖNTEMİ) İLE OPTİMİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN: Dilara ÖZTÜRK
DANIŞMAN : Yrd. Doç. Dr. Tekin ŞAHAN

VAN-2013

T. C.
YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

**AĞRI DAĞI ETEĞİNDEN TOPLANAN POMZA ÖRNEKLERİ ÜZERİNE
KURŞUN (II) ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ VE ORTAM
KOŞULLARININ CYY (CEVAP YÜZEYİ YÖNTEMİ) İLE OPTİMİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN: Dilara ÖZTÜRK

VAN-2013

KABUL VE ONAY SAYFASI

Kimya Anabilim Dalı Fizikokimya Bilim Dalı'nda Yrd. Doç. Dr. Tekin ŞAHAN danışmanlığında, Dilara ÖZTÜRK tarafından hazırlanan “Ağrı Dağı Eteğinden Toplanan Pomza Örnekleri Üzerine Kurşun(II) Adsorpsiyonunun İncelenmesi ve Ortam Koşullarının CYY (Cevap Yüzeyi Yöntemi) ile Optimizasyonu” isimli bu çalışma Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili hükümleri gereğince 25/02/2013 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile başarılı bulunmuş ve Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Yrd. Doç. Dr. Tekin ŞAHAN (Danışman)

İmza:

Üye: Yrd. Doç. Dr. Zeki YALÇINKAYA

İmza:

Üye: Yrd. Doç. Dr. Ali SAVRAN

İmza:

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu' nun 08/03/2013Tarih ve 2013/7-II sayılı kararı ile onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

ÖZET

AĞRI DAĞI ETEĞİNDEN TOPLANAN POMZA ÖRNEKLERİ ÜZERİNE KURŞUN (II) ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ VE ORTAM KOŞULLARININ CYY (CEVAP YÜZEYİ YÖNTEMİ) İLE OPTİMİZASYONU

ÖZTÜRK, Dilara
Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı
Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Tekin ŞAHAN
Nisan 2013, 81 sayfa

Bu çalışmada; atık sularda bulunan kurşun iyonlarının doğal pomza adsorbenti üzerine adsorpsiyonu ve adsorpsiyon koşullarının optimizasyonu amaçlanmıştır. İlk olarak; pomzanın kimyasal yapısını ve yüzey özelliklerini incelemek için Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDX) ve (Brunauer-Emmett-Teller) BET analizleri yapılarak sonuçlar değerlendirilmiştir. Optimizasyon için üç aşamalı Cevap Yüzeyi Yöntemi (CYY) kullanılmıştır. İlk aşamada; Fraksiyonel Faktöriyel Dizayn (FFD) ile adsorpsiyonu etkileyen en önemli parametreler tespit edilmiş, ikinci aşamada ise; FFD ile belirlenen en etkili parametrelerin optimumuna yakın aralıkları Steepest Ascent (En dik artış) metodu ile tahmin edilmiştir. Optimizasyonun son aşamasında ise; Merkezi Kompozit Tasarım (MKT) ile bu parametrelerin optimizasyonu sağlanmıştır. En etkili üç parametrenin optimum değerleri $C_0=84.30$ mg/L, $pH=5.75$ ve Sıcaklık= 41 °C olarak belirlenmiştir. Bu koşullarda adsorplanan Pb(II) miktarı 7.59 mg Pb(II)/g adsorbent ve adsorpsiyon verimi %90.04 olarak bulunmuştur.

Optimizasyon aşamasından sonra; sonuçlar en çok bilinen adsorpsiyon izoterm modellerine ve kinetik denklemlerine uygulanmıştır. Adsorpsiyon denge bilgilerinin Langmuir izoterm modeline ve kinetiğinin ise Pseudo ikinci derece hız eşitliğine uyduğu gözlenmiştir. Ayrıca termodinamik parametreler hesaplanarak adsorpsiyonun endotermik karakterli olduğu görülmüştür. Daha sonra çok metalli atık sulardan yarışmalı adsorpsiyon gerçekleştirilerek pomzanın diğer metal iyonlarına olan afinitesi belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Pomza, Cevap Yüzeyi Yöntemi, Pb(II)

ABSTRACT

INVESTIGATION OF LEAD (II) ADSORPTION ONTO PUMICE SAMPLES COLLECTED AT THE FOOT OF MOUNT AĞRI AND OPTIMIZATION OF ADSORPTION CONDITIONS BY RSM (RESPONSE SURFACE METHODOLOGY)

ÖZTÜRK, Dilara

Post- Graduate Thesis, Chemistry Department

Thesis Supervisor: Assist. Prof. Tekin ŞAHAN

April 2013, 81 pages

This study aimed to adsorption onto natural pumice of lead ions in the waste water and to optimize the conditions of adsorption. Firstly, to examine the surface properties and the chemical structure of pumice, EDX and BET analyses were performed and the results were evaluated. Response Surface Methodology consisting of three stages were used to optimization. In the first stage; the most effective parameters affecting adsorption were determined by Fractional Factorial Design (FFD), in the second stage; near optimum ranges of the most effective parameters which are determined by FFD were predicted by the Steepest Ascent method. In the final stage of optimization; these parameters were optimized by Central Composite Design (CCD). The optimum ranges of three most effective parameters were determined as $C_0=84.30$ mg/L, pH=5.75 and temperature=41 °C. In these optimum conditions, the amount of adsorbed Pb(II) and yield of adsorption were found to be 7.59 mg Pb(II)/g adsorbent and %90.04, respectively. After optimization stage, the results were applied to the most common adsorption isotherm models and kinetic equations. The Langmuir isotherm model agreed well with the equilibrium data and kinetic of adsorption fitted the pseudo second order kinetic equation. Additionally, by calculating the thermodynamic parameters, it was observed that the mechanism of adsorption was endothermic. Then, by performing competitive adsorption of multi-metal wastewater affinity to different metal ions of pumice were determined.

Key Words: Adsorption, Pumice, Response Surface Methodology, Pb(II)

ÖNSÖZ

Çalışmalarım boyunca her türlü desteği ve imkânı sağlayarak beni motive eden, bilgi ve önerilerinden faydalandığım ve bundan sonraki yaşantımda da bilgisine her zaman ihtiyaç duyacağım danışman hocam, Sayın Yrd. Doç. Dr. Tekin ŞAHAN' a;

Her konuda bilgi ve engin tecrübelerini benden esirgemeyen, laboratuvar çalışmalarım için hiçbir fedakârlıktan kaçınmayan, yardımları ve katkılarıyla beni yönlendiren sayın hocam Prof. Dr. Nahit AKTAŞ' a;

BET ve EDX analizlerinde yardımlarını esirgemeyen; Hacettepe Üniversitesi'nden Prof. Dr. Abdülkerim KARABAKAN hocamız' a;

Bilgi ve fikirlerine danıştığım, beni daima destekleyen arkadaşlarım Uzman Erhan ÖZTÜRK ve Aybek YİĞİT'e;

Yüksek lisans eğitimimin her aşamasında yanımda olan, laboratuvar çalışmalarımda beni geç saatlere kadar bekleyen, sonsuz sabır ve desteği için eşim Metin ÖZTÜRK'e;

Eğitimim için teşvik ve takdirleriyle daima yanımda olan, hiçbir konuda fedakârlıktan kaçınmayarak bugünlere gelmemi sağlayan, her türlü sevincimi ve sıkıntımı benimle paylaşarak hayatımı anlamlı kılan değerli Anneme, Babama ve canım Ablama sonsuz teşekkürler.

Bu çalışmayı 2012-FBE-YL038 no'lu proje ile destekleyen Yüzüncü Yıl Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Başkanlığı'na teşekkür ederiz.

Dilara ÖZTÜRK

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	iii
ÖN SÖZ	v
İÇİNDEKİLER	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
EKLER DİZİNİ	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xv
1. GİRİŞ	1
1.1. Ağır Metaller ve Etkileri	3
1.2. Kurşun	3
1.2.1. Kurşun kaynakları ve kirliliği	5
1.2.2. Kurşun kirliliğinin toksisitesi ve sağlık üzerine etkileri	6
1.2.3. Kurşun giderim yöntemleri	7
1.3. Yarışmalı Adsorpsiyon	9
1.3.1. Çalışılan metaller hakkında genel bilgi	10
1.4. Kullanılan Adsorbent (pomza) Hakkında Genel Bilgi	11
1.5. Deney Sistemlerinin Optimizasyonu ve Cevap Yüzeyi Yöntemi (CYY)	13
1.5.1. Deneysel verilerden matematiksel model geliştirme	13
1.6. Kullanılan Kinetik, Termodinamik ve İzoterm Denklemleri	16
1.6.1. Adsorpsiyon Kinetiği	16
1.6.2. Adsorpsiyon Termodinamiği	17
1.6.3. Adsorpsiyon İzotermi	18
2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ	23
3. MATERYAL VE METOD	29
3.1. Materyal	29
3.1.1. Kullanılan araç ve gereçler	29

3.1.2. Kullanılan materyal ve kimyasallar	29
3.2. Metot	30
3.2.1. Deneysel çalışmalar	30
3.2.2. Uygun adsorbentin belirlenmesi ve hazırlanması	30
3.2.2.1. Adsorbentin özelliklerinin incelenmesi	31
3.3. Adsorpsiyon Çalışmaları	32
3.3.1. Metal çözeltileri	32
3.3.2. Metal analizi	32
3.4. Deneysel Dizayn ve Optimizasyon	33
3.4.1. FFD ile adsorpsiyonu etkileyen en önemli parametrelerin belirlenmesi	33
3.4.2. En dik artış (Steepest Ascent)	36
3.4.3. Merkezi kompozit tasarım (MKT)	37
3.4.4. Sonuçların optimizasyonu	39
4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA	41
4.1. Adsorpsiyon Koşullarının Optimizasyonu	41
4.1.1. FFD deneyleri ve sonuçları	41
4.1.2. En dik artış (Steepest Ascent) deneyleri ve sonuçları	44
4.1.3. MKT deneyleri ve sonuçları	45
4.1.4. Optimizasyon	52
4.2. Adsorpsiyon Kinetiğinin İncelenmesi	54
4.3. Adsorpsiyon Termodinamiğinin İncelenmesi	57
4.4. Sonuçların İzoterm Denklemlerine Uygulanması	59
4.5. Yarışmalı Adsorpsiyon Sonuçlarının Değerlendirilmesi	61
5. GENEL SONUÇLAR	65
KAYNAKLAR	67
EKLER	79
ÖZ GEÇMİŞ	81

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 1.1. Pomzanın ham ve işlenmiş görüntüsü	12
Şekil 3.1. Pomzanın doğal ve adsorbent olarak hazırlanmış görüntüsü	31
Şekil 4.1. Teorik olarak hesaplanan değerlere karşı gözlenen (deneysel) değerlerin dağılımı	48
Şekil 4.2. Sabit pH değerinde (5.80) C_0 ve sıcaklığın Pb(II) adsorpsiyonuna etkisi	49
Şekil 4.3. Sabit sıcaklıkta (41 °C) C_0 ve pH'nın Pb(II) adsorpsiyonuna etkisi	51
Şekil 4.4. Sabit C_0 ' da (82.50) pH ve sıcaklığın Pb(II) adsorpsiyonuna etkisi	51
Şekil 4.5. Pseudo birinci derece kinetik eğrisi	55
Şekil 4.6. Pseudo ikinci derece kinetik eğrisi	56
Şekil 4.7. Elovich kinetik eğrisi	56
Şekil 4.8. $1/T$ 'ye karşı $\ln K_c$ eğrisi	58
Şekil 4.9. a-Langmuir, b-Freundlich, c-Dubinin-Raduskevich ve d-Temkin izotermeleri (T= 41 °C, Adsorbent mik. = 10 g/L, pH=5.75, K.Hızı=650 rpm)	60
Şekil 4.10. Çok metalli atık sulardan adsorplanan ağır metal miktarları (mg/g)	62
Şekil 4.11. Çok metalli atık sulardan adsorplanan ağır metallerin % adsorpsiyonu	63

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 1.1. Kurşunun fiziksel ve kimyasal özellikleri	4
Çizelge 1.2. Çalışılan metallerin bazı kimyasal özellikleri	11
Çizelge 3.1. FFD ile incelenen parametreler ve düzeyleri	35
Çizelge 3.2. Adsorpsiyonu etkileyen değişkenlerin elenmesi için FFD tarafından önerilen deney programı	35
Çizelge 3.3. En dik artış deney programı	36
Çizelge 3.4. MKT için değişkenlerin kodlu ve kodsuz değerleri	38
Çizelge 3.5. MKT için önerilen deney programı	39
Çizelge 4.1. FFD deneyleri ve sonuçları	42
Çizelge 4.2. FFD regresyon analiz sonuçları	43
Çizelge 4.3. En dik artış deneyleri ve sonuçları	44
Çizelge 4.4. MKT deneyleri ve sonuçları	46
Çizelge 4.5. MKT için regresyon analiz sonuçları	47
Çizelge 4.6. Literatürden alınan değişik adsorbentler üzerine Pb(II) adsorpsiyonu	54
Çizelge 4.7. Kinetik model verileri ile deneysel ve hesaplanan Q_e değerlerinin Karşılaştırılması ($C_0=84.30$ mg/L, Adsorbent Mik.= 10 g/L, pH=5.75, Kar.Hızı= 650 rpm)	57
Çizelge 4.8. Termodinamik parametreler ($C_0=84.30$ mg/L, Adsorbent Mik.= 10 g/L, pH=5.75, Kar.Hızı= 650 rpm)	59
Çizelge 4.9. İzoterm sabitleri ($T=41$ °C, Adsorbent Mik.=10 g/L, pH=5.75, Kar.Hızı=650 rpm)	61

EKLER DİZİNİ

		Sayfa
EK1	Fraksiyonel Faktoriyel Dizayn İstatistiksel Verileri	79
EK2	Merkezi Kompozit Tasarım İstatistiksel Verileri	80

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

°C	Santigrat derece sıcaklığı
T	Mutlak sıcaklık (K)
L	Litre
ml	Mililitre
mg	Miligram
g	Gram
µm	Mikrometre
C _o	Başlangıç derişimi
J	Joule
kJ	Kilojoule
mmol	Milimol
dak	Dakika
nm	Nanometre
%	Yüzde
E	Aktivasyon enerjisi
Å	ångström (10 ⁻¹⁰ m)
k	Hız sabiti
ΔH	Entalpi değişimi
ΔG	Serbest entalpi değişimi
ΔS	Entropi değişimi
N	Deney sayısı
n ^o	Merkezdeki deney sayısı
R	İdeal gaz sabiti (J/mol.K)
R ²	Regresyon kararlılık indeksi
X	Kodlu değişken
β _i	Regresyon katsayısı
ξ _i	Bağımsız değişken
ε	Deneysel hata
DF	Serbestlik derecesi

Kısaltmalar

AAS	Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi
ppm	Part Per Milion (Milyonda Bir)
rpm	Rotation Per Minute (Dakikada Dönme)
FFD	Fraksiyonel Faktöriyel Dizayn
CYY	Cevap Yüzeyi Yöntemi
MKT	Merkezi Kompozit Tasarım
RSM	Response Surface Methodology
BET	Brunauer-Emmett-Teller
D-R	Dubinin-Radushkevich
MLD	Minimal Letal Doz
WHO	World Health Organization
KOI	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
EDX	Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy

1.GİRİŞ

Endüstri ve teknoloji alanındaki hızlı büyüme ve dünya nüfusundaki artış ekosistemdeki ağır metal kirliliğini arttırmaktadır. Metal iyonları; içme suyu, sulama suyu, endüstriyel atık su gibi çeşitli sulu ortamlarda bulunmakta ve yaşam organizmalarında birikerek ekotoksikolojik bir risk yaratmaktadır. Kurşun da bu ağır metaller arasında en zararlılarından biridir. Kurşun, yer kabuğunda eser miktarda bileşikleri halinde bulunmaktadır. Bu bileşiklerin madencilik faaliyetleri ile çıkarılması, arıtımı, üretimi ve geri kazanımı sırasında açığa çıkan kurşun havada, suda ve toprak yüzeyinde birikmektedir (Casas ve Sordo, 2006). Bu doğrultuda insan ve hayvanlara yansıyan kurşun yoğunluğu da giderek artmaktadır.

Kirletilmiş topraklarda kurşun, civa, arsenik, krom, kadmiyum, bakır ve çinko en çok bulunan ağır metallerdir (Yarlagadda ve ark., 1995). Kurşun yerkürede 15 g/ton miktarında, yer kabuğunun yaklaşık 16 km derinliğinde %0.002 oranında bulunur. Element halindeki kurşun doğada nadir olarak bulunur, genellikle kükürt ve oksijen elementleri ile kurşun bileşikleri halinde bulunmaktadır. Doğada en çok bulunan kurşun mineralleri galen (PbS), anglezit (PbSO₄) ve serüsit (PbCO₃)' tir (Kitman, 2000).

Endüstride kurşunun en çok bilinen kullanım alanları akü ve pil imalatı olup, yeraltı haberleşme kablolarının izolasyonunda, yapı ve inşaat sektöründe, çatı sistemlerinde kullanılmaktadır. Ayrıca elektrik iletkenliği düşük olduğu için kabloların kaplanmasında, X-ray cihazlarının ve nükleer reaktörlerin radyasyonundan korumak amacıyla kaplanmasında da sıkça kullanılmaktadır.

İnorganik bir metal olan kurşun, içme suyunun dağıtımını için kullanılan borulardan ve lehimlerden suya karışmaktadır. Borulardaki kurşunun korozyonu ile suya karışması içerisinde bulunduğu ortamın özelliklerine göre değişirken, içme suyu gibi yumuşak ve asidik sularda çözünme miktarı oldukça yüksektir. Kurşun çevresel faktörler, doğal süreçler ve en önemlisi insan aktiviteleri sonucu içme suyunu kirletmekte ve özellikle sinir sistemine, beyne ve böbreklere zarar vermektedir (Tchobanoglous ve Burton, 1991). Yüksek oranda kurşuna maruz kalan kişilerde tansiyon yükselmesi, baş ağrısı, kas ağrısı, sinirsel bozukluklar, kilo kaybı, adale bitkinliği, anemi, kanser ve ölüme sebep olan böbrek ve beyin hasarlarına

rastlanmaktadır. Hamilelerde dūşūklere ve erkeklerde kısırlılıęa sebep olduęu gözlenmiřtir (Kaye, 1960).

Gerek dünyada, gerek ūlkemizde su kaynaklarının hızla yetersiz kalması sebebiyle, alternatif kaynak arayışına gidilmekte, bu kapsamda özellikle yeraltı sularından ya da ağır metallerle kirlenmiş diğer su kaynaklarından su temini gündeme gelmektedir. Dünyada yüzeysel ve yeraltı sularında kurşun kirliliğinin olduğu ūlkeler içinde; Çin, Peru, Kosova, Nijerya, Dominik Cumhuriyeti, Rusya ve Türkiye gibi ūlkeler yer almaktadır. Ancak dünya ekosistemini etkileyen kurşun sorunu üzerine henüz etkili ve ekonomik giderim metodunun ne olduğu konusunda görüş birliği mevcut olmamakla birlikte kurşun ve diğer ağır metallerin uzaklaştırılması için adsorpsiyon, filtrasyon, kimyasal çökelme, ters osmoz, çözücü ekstraksiyonu ve membran teknikleri gibi metotlar sıkça kullanılan yöntemlerdir (Güneren, 2010; Kayman, 2009; şahan, 2010). Adsorbentler üzerine adsorpsiyon, ağır metallerin sulu ortamlardan uzaklaştırılması için en uygun ve en ekonomik yöntemdir. Fakat kullanılan materyalin kolay elde edilebilir olması, bol miktarda bulunması, ekonomik olması ve atıklarının çevreye zararlı olmaması son derece önemlidir. İdeal bir adsorbent, adsorbata kimyasal ilgisi olan, adsorpsiyon kapasitesi ve adsorpsiyon hızı yüksek, ekonomik ve tekrar kullanılabilir olmalıdır. Bu özelliklere paralel olarak doğada bulunan jeo-malzemeler ekonomik açıdan potansiyel adsorbentlerdir. Pomza bu özelliklere sahip olması nedeniyle son zamanlarda büyük ilgi çekmektedir (Asgari ve ark., 2012; Kitis ve ark., 2007; Panuccio ve ark., 2009; Tözüm, 2009; Turan ve ark., 2011; Yavuz ve ark., 2008). Doğal mineraller, doğada büyük rezervler halinde bulunup, işletilmesi diğer madenlere göre daha kolay ve ucuzdur. ūlkemiz büyük rezerv potansiyeline sahip olmasına rağmen, tespit edilen zuhurların rezervleri, kullanım alanları ve teknolojik özellikleri tam olarak araştırılmamıştır. Bu kapsamda Türkiye de yapılan çalışmaların sınırlı olduğu da dikkate alınarak, kurşunun sulardan pomza ile giderilebilirliğinin deneysel olarak araştırılması ve ortam koşullarının CYY ile optimizasyonu; ayrıca Pb(II) adsorpsiyonunun termodinamik ve kinetik özellikleri açısından incelenmesi bu çalışmada konu alınmıştır.

1.1. Ağır Metaller ve Etkileri

Ağır metaller günümüzde en zararlı çevre kirleticileri arasında yer almakla birlikte yer kabuğunda doğal olarak bulunan bileşiklerdir. Bozulmaz ve yok edilemezler. Küçük bir miktara kadar vücudumuza gıdalar, içme suyu ve hava yolu ile girerler. İz elementler gibi bazı ağır metaller (örneğin bakır, kurşun, selenyum, çinko) insan vücudunun metabolizmasını sürdürmek için elzemdirler. Bununla birlikte yüksek derişimlerde toksik olabilirler. Ağır metaller, çok çeşitli kaynaklardan ortaya çıkabilmeleri, yaygın kirlenme nedeni oluşturmaları, çevre koşullarına dayanıklı olmaları, daima biyolojik sistemlere yönelik etki göstermeleri ve kolaylıkla besin zincirine girerek canlılarda artan yoğunluklarda birikebilmeleri nedeniyle diğer kimyasal kirleticiler arasında ayrı bir önem taşırlar (Baş ve Demet, 1992). Eser miktarda bile toksik etki yapabilen bu metaller arasında en önemli grubu kurşun (Pb), gümüş (Ag), bakır (Cu), arsenik (As), kadmiyum (Cd), çinko (Zn), krom (Cr), mangan (Mn), civa (Hg), selenyum (Se), nikel (Ni), vanadyum (V) gibi elementler oluşturmaktadır.

1.2. Kurşun

Kurşun ilk çağlardan beri kullanılan az sayıdaki elementlerden biridir. İlk zamanlar, gümüşle aynı cevherden elde edildiği için beraber tanınmıştır. Kurşunu M.Ö. 3000 yıllarında mısırlılar kullanmışlardır. Mısır'da eski Mısır Medeniyetine ait kurşun borular bulunmuş ve kurşun lehimlerin çeşitli kullanım alanlarının olduğu saptanmıştır. Eski yerleşim merkezlerinden olan ve Çanakkale'ye yakın bulunan Abidos'ta ki bir kurşun heykel, M.Ö. 3000 civarına aittir. M.Ö. 1100'de Finikelilerin, İspanya'nın Atlantik kıyısındaki kolonilerinde, önemli miktarda kurşun ve altın kullandıkları tespit edilmiştir. Ayrıca Finikeliler, Kıbrıs'taki ve Ege Denizi adalarındaki kurşun yataklarını da işletmişlerdir. Altıncı yüzyılda Atina yakınlarında keşfedilen kurşun yatağı, Atina'nın belli başlı gelir kaynağını teşkil etmiştir. Bu ocaklar M.S. ikinci yüzyıla kadar çalışmıştır. Daha sonra ilk elde etme işlemi sırasında değerlendirilmeyen cevher, tekrar muamele edilerek gümüş elde edilmiştir.

Romalılar zamanında kurşunun kıymetini ilk anlayan Sezar olmuştur. Kurşun levhalar yanında 3 m' lik su boruları yaptırmıştır. Borular, levhaların eklenmesiyle elde edilmiştir. Kurşun zehirlenmesinden haberleri olmadığı ve daha uygun madde bulunamadığı için Romalılar da eski yunanlılar gibi su dağıtım sistemlerini kurşun borulardan meydana getirmişlerdir. Kurşun borular, günümüzde kanalizasyon borusu olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

Tarihte en çok bilinen kurşun zehirlenmesi vakası ünlü müzisyen Ludwig Van Beethoven' nın ölümüdür. ABD Argonne Sağlık ve Araştırma Enstitüsü, ünlü müzisyenin kurşun zehirlenmesinden öldüğünü ortaya çıkarmıştır. Ölümünden sonra saklanan saçları üzerinde yapılan incelemeler sonucu Beethoven'ın saçlarında normal bir insanda bulunandan yüz kat daha fazla kurşun olduğu tespit edilmiştir.

Dönemsel zehirlenme ise ilk kez botanikçi Nicander' in bünyesinde rastlanan, karın ağrısı ve inmeye yol açan kurşun zehirlenmesi ile ortaya çıkmıştır. Ayrıca Portre tasarımları ile ünlü Francisco Goya' dan, Vincent Van Gogh ve Caravaggio' ya kadar birçok ustanın resimlerinde kullandıkları boyaların içinde bulunan kurşundan ötürü zehirlendiği belirtilmiştir.

Kimyasal olarak, kurşun metalik özelliğe sahip bir elementtir. Fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 1.1'de gösterilen kurşun, periyodik cetvelde IVA grubunda karbon, silisyum ve kalay ile birlikte bulunur.

Çizelge 1.1. Kurşunun fiziksel ve kimyasal özellikleri (Wikipedi, 2013)

Sembol	Pb
Atom numarası	82
Atom Ağırlığı (g/mol)	207.2
Atom Çapı (pm)	181
Yoğunluk (g /cm ³)	11.34
Fiziksel Hali	Katı
Erime Noktası (°C)	327.46
Kaynama Noktası (°C)	1749
İyonlaşma Enerjisi (kJ / mol)	715.6
Elektronegativite (Pauling skalası)	2.33
Doğada en çok bulunan kararlı izotopları	²⁰⁴ Pb, ²⁰⁸ Pb, ²⁰⁶ Pb, ²⁰⁷ Pb
Yükseltgenme seviyeleri	4+, 2+

1.2.1 Kurşun kaynakları ve kirliliği

Kurşun, hava, su ve topraktan, solunumla veya besinlere karışarak, biyolojik sistemlere giren zehirleyici özelliklere sahip bir metal olup, yer kabuğunda eser miktarda bileşikleri halinde bulunmaktadır. Bu bileşiklerin madencilik faaliyetleri ile çıkarılması, sanayi ve endüstride kullanılabilir hale getirilmesi aşamalarında ekosistemin döngüsüne girmektedir.

Atmosferdeki kurşunun en önemli kaynağı akaryakıtta katılan kurşun tetraetil veya tetrametil kurşundur. Bu nedenle kurşun birinci derecede atmosfer kirleticisidir. Atmosferde bulunan kurşun toprakta ve bitkilerde birikmektedir. Özellikle endüstriyel alanlarda ve şehir merkezlerine yakın yerlerde yetişen yiyecekler; tahıllar, baklagiller, bahçe meyveleri ve et ürünlerinde normal seviyelerin üzerinde kurşun bulunmaktadır. Ayrıca kömür, yağ ve atıkların yakılması sonucu atmosfere yayılan kurşun küçük parçacıklar halinde uzun süre hareket edebilmekte ve yağmurla tekrar yeryüzüne inerek çevreye yayılmaktadır (Dezuane, 1997; Fawell ve ark., 2003; Harrison ve Laxen, 1984; Thompson ve ark., 2007). Bu şartlarda atmosfere atılan kurşun miktarı yıllık yaklaşık 0.6 milyon ton seviyelerine ulaşmaktadır (Casas ve Sordo, 2006; Güney ve ark., 2001).

Kozmetik malzemelerde bulunan birçok pigment ve diğer ana maddeler de kurşun bulundurlar. Diğer taraftan sigara ve böcek ilaçları da kurşun kaynakları arasında sayılabilirler (Şahin, 2006).

Ayrıca kurşunun endüstriyel alanda kullanımı ile açığa çıkan atık suların herhangi bir işlem uygulamadan çevreye bırakılması doğal su kaynaklarındaki kurşun kirliliğini artırmaktadır. Kurşun; akü ve pil fabrikaları, petrol rafinerileri, boya, fotoğraf malzemeleri ve patlayıcı sanayisinde çokça kullanılan hammaddelerdendir (Erdoğan, 2006). Özellikle akü ve pil fabrikaları, petrol rafinerileri ve boya endüstrisi atık sularında istenmeyen oranlarda kurşun kirliliği söz konusudur. Pil fabrikası atık sularında (5.66 mg/L), asidik kurşun maden drenajlarında (0.02-2.5 mg/L), tetraetil kurşun üreten fabrikaların atık sularında (120-150 mg/L) organik ve inorganik kurşun kirliliğine rastlanmaktadır.

Dünya kurşun rezervinin 100 milyon ton civarında olduğu ve bu rezerve sahip ülkelerin başında Avustralya, ABD, Kazakistan, Kanada ve Çin'in geldiği bilinmektedir. Dünyadaki toplam kurşun üretimi 6 milyon ton civarında olup bunun

yaklaşık 3 milyon tonu doğal minerallerden geri kalanı ise hurda atıklardan oluşmaktadır. Türkiye' nin kurşun rezervlerinin 0,8 milyon ton olduğu tahmin edilmektedir. Türkiye' de kurşun rezervleri Karadeniz Bölgesi, Keban ve Batı Anadolu Bölgelerinde bulunmaktadır. Bu cevher işleme tesislerinin kapasitesi 100-150 ton/gün' dür. Yıllık ortalama kurşun üretim miktarı da 30 bin ton civarındadır. Ayrıca yılda 18-20 bin ton kurşun metali ithalatı yapılmaktadır (Güney ve ark., 2001).

1.2.2. Kurşun kirliliğinin toksisitesi ve sağlık üzerine etkileri

Kurşunun insan sağlığını tehdit eden bir madde olduğu uzun süredir bilinmektedir. Kurşunun zehirleyici etkisi partikül büyüklüğüne, vücuda giriş şekline ve vücut sıvısında çözünabilirliğine bağlıdır. Kurşun zehirlenmesi yüzyıllardır bilinmekte olup ilk nörotoksikologlardan Dioscorides M.Ö II. yüzyılda ‘‘Kurşun zihni bulandırır’’ demiştir. Aynı dönemde yaşamış Nicander ise kurşun zehirlenmesinin kolik ağrılara, konstipasyona, kansızlığa ve sinir parazililerine yol açtığını açıklamıştır (Tüzün, 2007). Kurşun sis, duman, buhar ve toz şeklinde solunum yoluyla; su, içecek, yiyecek şeklinde ağız yoluyla; organik kurşun bileşikler ise deri yolu ile alınmaktadır (Bütün, 2006).

Dünya Sağlık Örgütü'nün (WHO) standartlarına göre içme sularındaki kurşun için izin verilen sınır değeri 0.01 mg/L dir (WHO, 2008). Yaklaşık 68 kg' lık bir insanın kurşunun suda çözülebilir tuzlarından zehirlenmesi için Minimal Letal Dozu (MLD) 10 g iken kurşun tetraetil den zehirlenmesi için MLD 100 mg' dır (Kaye, 1960). Ancak kurşun zehirlenmesine karşı her vücut aynı reaksiyonu vermeyebilir, kurşuna olan duyarlılık kişiden kişiye değişir; öldürücü olabilen dozların bazı kişileri hiç etkilemediği bilinmektedir. Duyarlı kişilerde 1 mg kurşun bile zehirlenme yapabilir. Zehirlenme, ya bir kerede alınan yüksek dozda kurşundan (akut zehirlenmesi) ya da küçük dozların art arda alınmasından (kronik ya da süregin zehirlenmesi) kaynaklanır. Zehirlenmenin ilk semptomları ağızda metalik tat, mide-bağırsak tahrişi, bulantı, kusma, karın ağrısı, ishal, halsizlik ve iştahsızlıktır. Akut olaylarda kabızlık, karın ağrısı, davranış değişikliği, bilinç kaybı, hiperaktivite, koma, ataksi ve konvulziyon görülebilir (Homan ve ark.,1998). Kronik zehirlenme belirtileri ise kilo kaybı, şiddetli kolik, anemi, böbrek ve

akciğer hasarı, merkezi sinir sistemi bozuklukları, sarılık, kabızlık, koma ve ölümdür (Kaye, 1960).

Kurşun kolay işlenebilen, yaygın bir metal olması ve ergime derecesinin düşük olması (327.5 °C) nedeniyle iş yaşamında yaygın olarak kullanılmaktadır. Son 20 yılda yapılan çalışmalar, mesleki maruziyetler sonucu oluşan deri kanserinde artış olduğunu göstermiştir (Klassen ve ark., 1986; Mertz, 1986). Saç ve tırnak, deri ile kıyaslandığında kurşun konsantrasyonunun en yüksek olduğu bölgelerdir.

1.2.3. Kurşun giderim yöntemleri

Son zamanlarda uluslararası standartlarda kurşun limitlerinin azaltılması ile yeraltı ve yüzey sularında bulunabilen kurşunun giderilmesi önem kazanmıştır. Bir kurşun giderim teknolojisini değerlendirmeden önce, detaylı su analiz değerleri ölçülerek, arıtmadan sonra oluşacak suyun karakteri ile ilgili de çalışmalar yapıp, verilerin sağlanması yapılmalıdır.

Farklı türlerinin gösterdiği farklı yüzey özellikleri ve çözünürlük değişimlerine bağlı olarak birçok giderim yöntemi geliştirilmiştir. Bunlar başlıca; kimyasal çöktürme, iyon değiştirme, elektrodializ ile ters osmoz (Hiperfiltrasyon) ve adsorpsiyondur.

Kimyasal çöktürme: Metal tuzları ile koagülasyon ve çöktürme prosesi, ağır metal giderimi amacıyla en yaygın kullanılan metottur. Koagülant kullanımı sonrasında oluşan metal hidroksitler flokları oluştururken diğer floklarla bütünleşmeye başlarlar. Flokların oluşumu ve çökeltme süreci içerisinde çözünebilir metal türleri fiziksel olarak bu prosese dâhil olur (Fujimoto, 2001).

Kimyasal çöktürme işlemi kompleks bir arıtma prosesidir ve yüksek miktarlarda çamur oluşur. Ayrıca yüksek kurşun konsantrasyonlarında çamurun uzaklaştırılması oldukça zor ve pahalı olmaktadır

İyon değiştirme: Çözünmeyen bir değiştirme materyaline bağlanmış bir iyon türünün, çözeltideki aynı yükte farklı iyonla yer değiştirmesine dayanan bir prosesdir (Tchobanoglous ve Burton, 1991). Bu proseste, seyreltik çözeltilerden metal iyonları bir iyon değişim reçinesinde elektrostatik kuvvetlerle tutulan iyonlarla yer değiştirir. Bu

yöntemin dezavantajı ise yüksek maliyetli olması ve belirli iyonları kısmen uzaklaştırmasıdır.

Ters osmoz (Hiperfiltrasyon): Çözeltideki çözülmüş tuzları yüksek basınçta yarı geçirgen bir zar kullanarak filtre eden proseslerdir (Tchobanoglous ve Burton, 1991). Ters osmoz ve nanofiltrasyon gibi yüksek basınçlı membranlar çözülmüş kurşunun giderimi için uygun gözenek büyüklüğüne sahiptirler. Ancak yüksek osmotik basınç farklılığı ve yüksek maliyeti ters osmoz ve nanofiltrasyon uygulamalarını sınırlandırmaktadır.

Elektrodiyaliz: Yarı geçirgen iyon-seçici membran kullanarak çözeltinin iyonik komponentlerinin ayrılmasına dayanan bir prosestir (Tchobanoglous ve Burton, 1991). Bu proseste, iyonik bileşikler (ağır metaller) yarı geçirgen iyon seçici bir membran kullanılarak ayrılır. İki elektrot arasına bir elektriksel potansiyelin uygulanması nispeten elektrotlara doğru anyon ve katyonların göç etmesine neden olur. Fakat bu yöntemin dezavantajı pahalı bir proses olmasıdır. Aynı zamanda proseste oluşan metal hidroksitleri membranı tıkayabilir.

Adsorpsiyon: Ağır metal atıklarını içeren sularda, geleneksel metotlar için fazla kararlı olan kirleticilerin giderme veriminin düşük ve maliyetinin yüksek olmasından dolayı adsorpsiyon teknikleri son yıllarda ilgi görmektedir. Adsorpsiyon ekonomik olarak makul bir yöntemdir ve yüksek kalitede arıtma sağlar.

Adsorpsiyon, maddenin sınır yüzeyinde moleküller arasındaki kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından ileri gelmektedir (Glasstone ve Lewis, 1970). Yoğunlaşan gazların, bir katı yüzey tarafından tutulduğu uzun yıllardan beri bilinmektedir. Fontana 1777 yılında kalsine edilmiş olan odun kömürünün, çeşitli gazları kendi hacminin bir kaç katı kadar miktarı adsorplayabildiğini ifade etmiştir. Aynı yıllarda Scheele odun kömürünün ısıtıldığında havayı açığa çıkardığını ve soğutulduğunda tekrar adsorplandığını deneysel olarak kaydetmiştir (Teker, 2000). Saussure de 1814 yılında her katının bir adsorpsiyon gücü olduğunu ispat etmiştir. Adsorpsiyon terimi 1881 yılında Kaiser tarafından önerilmiştir. Adsorpsiyon, katı madde yüzeyine gazların nüfuz etmesi olarak tanımlanmıştır. Adsorpsiyon için kullanılan katı maddeye adsorbent, katı madde tarafından tutulan maddeye ise adsorbat denir. Adsorbat atom, iyon ya da moleküllerinin, adsorbent yüzeyinde yer alan aktif merkezlere tutunması adsorpsiyon olarak adlandırılırken, tutunan adsorbatların yüzeyden ayrılması desorpsiyon olarak

tanımlanmaktadır. Gözenekli bir katı madde ile temas ettirilen çözeltinin konsantrasyonu azaldığında adsorpsiyon meydana gelir. Buna karşın konsantrasyon arttığında desorpsiyon meydana gelir. Yüzeydeki konsantrasyon değişmesi artış halinde ise buna pozitif adsorpsiyon, azalış halinde ise negatif adsorpsiyon denir.

Adsorpsiyon dayandığı kuvvetlerin tabiatına bağlı olarak kimyasal ve fiziksel adsorpsiyon olmak üzere ikiye ayrılır. Kimyasal adsorpsiyonda, adsorplanan moleküllerle adsorbentin yüzey molekülleri ya da atomları arasındaki bir reaksiyon ileri gelir. Adsorplanmış moleküller tek tabaka kalınlığındadır ve adsorpsiyon tek yönlüdür. Adsorpsiyon miktarı hem adsorbentin hem de adsorplanan maddenin bir karakteristiğidir (Berkem ve ark., 1994). Fiziksel adsorpsiyonda ise kuvvetler, moleküller arasındaki Van der Waals kuvvetleridir. Fiziksel adsorpsiyon halinde bir denge durumu söz konusudur ve olay çift yönlüdür. Bununla beraber bazı şartlar altında bu 2 tip adsorpsiyon türü aynı anda meydana gelebilir ve aralarında kesin bir sınır yoktur (Berkem ve ark., 1994; Glasstone ve Lewis, 1970).

1.3. Yarışmalı Adsorpsiyon

Birden fazla metalin bir arada bulunduğu bir çözeltide tüm metallerin aynı adsorbente adsorpsiyonu olarak tanımlanır. Bu adsorpsiyonda metallerin adsorbente olan afiniteleri sınırlayıcı bir etkidir. Afinitesi yüksek olan metal adsorbente daha fazla adsorplanır. Atık sular genellikle birden fazla metal iyonu içerirler. Bir metalin yanında başka metal iyonlarının varlığında, toplam metal iyonu konsantrasyonu artar, dolayısıyla bağlanma siteleri için yarışan metallerin türü ve adsorbentin özelliği önemli bir rol oynar.

Bu çalışmada Cd(II), Pb(II), Cu(II), Mn(II), Zn(II) metallerinin yarışmalı adsorpsiyonu incelenmiştir. Bunun için endüstriyel bir atık su örneği (Sabit derişimde (80 mg/L) Cd(II), Pb(II), Cu(II), Mn(II), Zn(II)) simüle edildi. Daha sonra adsorbent ile sıcaklık ayarlı magnetik karıştırılmalı su banyosunda muamele edildi. Adsorbent derişimi 10 g/l olarak ayarlandı. Farklı zamanlarda numuneler alınarak süzöldü ve süzöntü derişimi AAS ile belirlendikten sonra adsorpsiyon yüzdesi hesaplanarak sonuçlar değerlendirildi.

1.3.1 Çalışılan metaller hakkında genel bilgi

Kadmiyum, gümüş beyazlığında, elektrik, seramik, pil ve akü sanayisinde kullanılan yumuşakça, kanserojen, toksik bir ağır metaldir. Kadmiyumun en önemli kullanılışı çelik kaplamacılığındadır. Düşük erime noktalı lehim yapımında, çeşitli döküm alaşımların yapımında kullanılır. Kadmiyum veya kadmiyum bileşiklerinin ağız veya teneffüs yolu ile alınmasında zehirlenme meydana gelir. Kadmiyum kaplı kaplarda yiyecek veya içecek alınması, sanayide çalışan işçilerin teneffüs yolu ile kadmiyum alması zehirlenmeye yol açabilir. Belirtileri bulantı, kusma, ishal ve bitkinlik meydana getirmesidir. Teneffüs yolu ile alındığında akciğerlerde iltihaplara yol açar (Demet ve Baş, 1992).

Bakır, metalik kahve renkte, 1B geçiş grubu elementidir. Gümüşten sonra en iyi iletken metal bakırdır. En yaygın kullanım alanları; elektrik ve elektronik sanayi, ulaşım sanayi, kuyumculuk, kimya, boya sanayi ve inşaat sanayidir. Bakır aynı zamanda doğal olarak bitki ve hayvanlarda da bulunan, insanlar ve diğer bütün canlılar için, temel bir elementtir Ancak yüksek dozları öldürücü olabilmektedir. En çok karaciğer, böbrek, mide, akciğer, barsak, kalp, beyin ve adrenal bezde birikim yapar. Zehirlenme Belirtileri kusma, ishal, mide bulantısı ve kramplara sebep olmaktadır.

Mangan, grimsi metal renkte, sert ve kırılğan bir metaldir. Periyodik tablonun 7-B grubunda yer alır. Çeliğin dayanımını geliştiren bir alaşım elementidir. Bu özelliği içinde bulunan karbon miktarına bağlıdır. Vücutta protein sentezlenmesinde, sindirimde ve besinlerden enerji üretilmesinde görev alan önemli minerallerin içinde bulunan etkili bir elementtir. Eksikliğinde sürekli yorgunluk, hafıza problemleri, kısırlık, kilo kaybı, özellikle çocuklarda ve bebeklerde büyüme geriliği gibi belirtiler görülür. Mangan bitkiler için de çok önemli bir elementtir ve günümüz modern tarım sektöründe vazgeçilmez bir gübre içeriğidir. Mangan; çelik, boya, seramik, linolyum, sabun ve pil yapımında kullanılmaktadır. Manganez zehirlenmesi en çok madencilerde görülür Aşırı maruziyet karaciğer sirozuna, nörolojik bozukluklara ve zihinsel semptomlara yol açar.

Çinko, mavimsi beyaz renkli parlak bir metaldir. Demir levha kaplama, bronz, pirinç gibi alaşımlarda, kuru pillerde, ev aletlerinde, yapı malzemelerinde ve otomobil ekipmanlarında kullanılır. Çinko zehirlenmesi genellikle galvanizlenmiş tencere ve tava

gibi aletlerden yiyecek ve içeceklere bu kaplardan çinkonun bulaşması ve tüketilmesiyle olur. Karın ağrısı, bulantı ve kusma ilk belirtileridir.

Kurşun, mavimsi beyaz renkte, kullanılmakta olan en eski metallere biridir. Genellikle akü imalatında, kablo izolasyonunda, mühimmat yapımında, alaşımlarda ve inşaat sektöründe kullanılır. Akut zehirlenmelerde; kabızlık, karın ağrısı, davranış değişikliği, bilinç kaybı, hiperaktivite, koma, ataksi ve konvulziyon görülebilir (Homan ve ark.,1998). Kronik zehirlenme belirtileri ise kilo kaybı, şiddetli kolik, anemi, böbrek ve akciğer hasarı, merkezi sinir sistemi bozuklukları, sarılık, kabızlık, koma ve ölümdür (Kaye, 1960).

Yukarıda bahsi geçen metallere bazı kimyasal özellikleri Çizelge 1.2’ de verilmiştir.

Çizelge 1.2. Çalışılan metallere bazı kimyasal özellikleri

Metal	Sembol	Atom Numarası	Atom Ağırlığı(g/mol)	Erime Nok.(K)	Kaynama Nok.(K)	Elektronegatiflik (pauling skalası)
Kadmiyum	Cd	48	112.411	594.1	1038	1.69
Bakır	Cu	29	63.546	1357.77	3200	1.90
Mangan	Mn	25	54.93	1519	2334	1.55
Çinko	Zn	30	65.38	692.68	1180	1.65
Kurşun	Pb	82	207.2	600.61	2022	2.33

1.4. Kullanılan adsorbent (Pomza) hakkında genel bilgi

Ponza veya Pomza adı İtalyancadan gelir. Değişik dillerde farklı adlandırılır. Fransızca “Ponce”, İngilizcede orta taneli olanlarına “Pumice”, doğal olarak ince taneli olanlarına “Pumicite” denir. Almandada ise, iri taneli olanlarına “Bimstein”, küçük taneli olanlarına “Bims” adı verilir. Türkçe de ise “Sünger taşı”, “Köpük taşı”, “Topuk taşı” gibi adlarla bilinmektedir (Çevikbaş ve İlgin, 1997).

Pomza, boşluklu, süngerimsi, volkanik olaylar neticesinde oluşmuş, fiziksel ve kimyasal etkenlere karşı dayanıklı, gözenekli camsı volkanik bir kayadır (Gündüz ve ark., 1998). Oluşumu sırasında, bünyesindeki gazların (flor, klor, su buharı), ani olarak bünyeyi terk etmesi ve ani soğuması nedeniyle, makro ölçekten mikro ölçeye kadar sayısız gözenek içerir. Gözenekler arası genelde (özellikle mikro gözenekler) bağlantısız boşluktur. İçerdiği gözeneklerin, her biri diğerinden camsı bir zarla yalıtılmıştır. Pomzanın fazlaca gözenekliliğinden dolayı, ısı ve ses geçirgenliği oldukça düşüktür. Sertliği Mohs skalasına göre 5-6' dır. Bünyesinde kristal suyu yoktur.

Pomza taşları son yıllarda ülkemizde çeşitli sanayi dallarının kurulup gelişmesine paralel olarak aranılan bir endüstriyel hammadde olarak güncellik kazanmaya başlamıştır. Pomza, başlıca hafif yapı malzemesi, çimento üretimi, filtre malzemesi, saat sektöründe, tekstil sektöründe, tarım sektöründe, kimya sektöründe aşındırıcı ve parlaticı olarak endüstride geniş bir alanda kullanılmaktadır. Ülkemizde ise çoğunlukla kot giysilerin ağartılması ve hafif yapı malzemesi olarak briket imalinde uygulama alanı bulmuştur (Kuşçu ve Gedikoğlu, 1990). Ayrıca tarım ilaçları ve kibrit sanayinde, gübre sanayinde (gübrenin topaklanmasının önlenmesinde), diş macunlarında ve dişçilikte (parlatma keki ve tozu), temizlik ve deterjan sanayisinde (katkı malzemesi) ve özel tip boyalarda kullanılmaktadır. Şekil 1.1' de pomzanın ham ve kozmetik sektöründe kullanılan bir görüntüsü verilmektedir.



Şekil 1.1. Pomzanın ham ve işlenmiş görüntüsü.

Son yıllarda pomzanın çevre kirliliğini önleyici olarak kullanımı üzerine yapılan bilimsel araştırmalar (Catalfamo ve ark., 2006; Panuccio ve ark., 2009; Tözüm, 2009) yoğunluk kazanmıştır.

1.5. Deney Sistemlerinin Optimizasyonu ve Cevap Yüzeyi Yöntemi (CYY)

Endüstriyel boyutlarda bir işletmenin tasarlanması, beraberinde büyük problemler de getirmektedir. Bu sorunların başında, kurulacak olan sistemin en uygun şartlarda çalıştırılması, istenen kalitede ürünün elde edilmesi ve en ekonomik maliyetin sağlanması gelir. Kimyasal teknolojiler açısından bakıldığında bir işletmede istenen kalitede ve verimde ürün elde edilmesi için pH, sıcaklık, derişim vb. gibi ayarlanabilen parametreler büyük önem teşkil etmektedir. Bu parametrelerin optimum değerlerinin belirlenmesi için birçok ön deney yapmak gerekmektedir. Bu deneyler zaman, materyal ve maliyet giderimini artırmaktadır. Kimyasal bir reaksiyonda; eğer reaksiyon mekanizması hakkında yeteri kadar bilgi var ise, bu durumda başlangıç reaksiyon şartları ve sonuç arasında bir mekanistik model kurulabilir (Hwang ve Hansen, 1997). Biyoteknolojik çalışmalarda, örneğin; atık suların biyolojik olarak arıtılmasında veya mikrobiyal çoğalma gibi işlemlerde bir model kurmak için yeteri kadar temel bilgi yoktur. Bu durumda, deneysel modeller ve istatistiksel analiz metotları önemli rol oynar. Ortam koşullarının optimizasyonu, verimi artırma ve maliyetini düşürme bakımından büyük avantajlar sağlar. Bu metotların etkin kullanımı ile prosesin kontrol edilmesi kolaydır. Bu metodların başında CYY gelmektedir (Myers ve Montgomery, 2002; Şahan, 2008).

1.5.1. Deneysel verilerden matematiksel model geliştirme

CYY hem endüstriyel hem de bilimsel çalışmalarda araştırmacılar tarafından sıkça kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntem matematiksel ve istatistiksel verileri bir arada değerlendiren bir algoritmaya sahiptir. Endüstriyel alanda birçok kullanım alanı olmakla beraber, literatür çalışmalarında optimum deney şartlarını belirlemede son zamanlarda sıkça kullanılmaktadır (Aktaş, 2005; Can ve ark., 2006; Türkyılmaz, 2011; Su ve ark., 2009; Şahan, 2010).

Deneysel çalışmada, istenen cevap (bağımlı değişken, y) sistem içerisinde kontrol edilebilen parametrelere bağlıdır. Çoğu CYY probleminde, bağımsız değişken ile cevap arasındaki ilişki bilinmemektedir. CYY' nin uygulanmasındaki ilk basamak

cevap (bağımlı değişken) ile sistem parametreleri arasında bir model tasarlamaktır. Tasarlanan yaklaşım modeli, sistemde bağımsız değişkenlerin değiştirilmesi ile elde edilen sonuçlardan üretilmektedir. Bu sonuçlar, istatistiksel tekniklerin birleşiminden oluşan çoklu regresyonla analiz edilerek bir sonuç model oluşturulur. Regresyon ve korelasyon analizleri, optimum deney koşullarını belirlemede kullanılan istatistiksel yöntemlerdir. Sonuç olarak oluşturulan model, proses değişkenlerini içeren ve deney sonuçlarını temsil eden matematiksel bir ifadedir. Seçilen bağımsız değişkenlerin aralığına bağlı olarak, geliştirilen model düşük ya da yüksek dereceli bir polinom şeklinde oluşabilir. Eğer istenen cevap, bağımsız değişkenlerin değişimi ile doğrusal değişiyorsa, model 1. dereceden bir polinom olur. Aşağıdaki eşitlik doğrusal bir modeli temsil etmektedir (Myers ve Montgomery, 2002).

$$y = \beta_0 + \beta_1 \zeta_1 + \beta_2 \zeta_2 + \beta_3 \zeta_3 + \dots + \beta_k \zeta_k + \varepsilon \quad (1.1)$$

Burada;

y : Cevap (bağımlı değişken)

β_i : Regresyon katsayısı

ζ_i : Bağımsız değişken

ε ; Deneysel hata

olarak tanımlanır. Eşitlik 1.1 de bağımsız değişkenler (ζ_i) doğal birimleri cinsinden verilmiştir. Birçok CYY' de uygun olan bu doğal değişkenler kodlanmış formlarında da kullanılır. Aşağıdaki eşitlikler doğal değişkenlerin kodlanmış formlara dönüşümlerini göstermektedir.

$$\text{Kodlanmış form } (X_i) = \frac{\zeta_i - \zeta_i^0}{\Delta \zeta_i} \quad (1.2)$$

$$\Delta \zeta_i = \zeta_i^{\max} - \zeta_i^{\min} \quad (1.3)$$

$$\zeta_i^0 = \frac{(\zeta_i^{\max} + \zeta_i^{\min})}{2} \quad (1.4)$$

Eşitlik 1.1 kodlanmış formda yazılırsa,

$$y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \dots + \beta_k X_k + \varepsilon \quad \text{olur.}$$

Boyutsuz koordinat sisteminde en yüksek kodlu seviye (+1), en düşük kodlu seviye (-1) ve merkez nokta ise 0 ile gösterilir. Eğer istenen cevap, sistemde değiştirilen bağımsız değişkenlere göre bir kavislenme içeriyorsa bu durumda cevap fonksiyonunu iyi bir uyum için daha yüksek dereceden ifade etmek gerekir. Aynı zamanda bağımsız parametrelerin içsel etkileşimleri de istenen cevap üzerinde etkili olabilir. Bu durumda matematiksel modeli tanımlarken, bağımsız değişkenlerin doğrusal terimlerini, yüksek dereceden terimlerini ve iç etkileşim terimlerini göz önünde bulundurmak gerekir. Bu model quadratik model olarak ifade edilir. Cevabın ikinci dereceden ve iç etkileşimlerin olduğu k sayıdaki bağımsız değişkenli bir quadratik model Eşitlik 1.5 de verilmektedir.

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 + \sum \sum_{i < j}^k \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon \quad (1.5)$$

Deneysel tasarım yapılırken kaç tane deneyin yapılacağı aşağıdaki eşitliklere göre belirlenir.

$$N = 2^k + 2k + n^0 \quad k < 5 \quad (1.6a)$$

$$N = 2^{k-1} + 2k + n^0 \quad k > 5 \quad (1.6b)$$

Bu eşitliklerde;

N : Deney sayısını

n^0 : Merkezdeki deney sayısı

k : Bağımsız değişken sayısını göstermektedir

CYY sayesinde endüstriyel bir işletmenin çalışma parametreleri optimize edilebilir ve böylelikle geleneksel yöntemlerle harcanan kimyasal madde, iş gücü, zaman ve enerji gibi önemli parametrelerden kazanç sağlanabilir. CYY endüstriyel işletmelerde, inşaat sektöründe, mimari tasarımlarda kısacası model ve tasarımın kullanıldığı çoğu proseste uygulanabilir.

1.6. Adsorpsiyon Kinetiği, Termodinamiği ve İzotermi

1.6.1 Adsorpsiyon kinetiği

Adsorpsiyon prosesini karakterize eden mekanizmanın ne tür bir rol oynadığını belirlemek için ileri sürülen çeşitli kinetik modeller vardır. Bu çalışmada Pseudo 1. ve 2. derece kinetik eşitlikler ile Elovich eşitliği kullanılmıştır.

Pseudo birinci dereceden hız eşitliği: Genel olarak aşağıdaki gibi ifade edilir (Lagergren,1898).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (1.7)$$

(1.7) eşitliğinin q_t , 0' dan q_t ' ye, zaman ise 0' dan t ' ye integrali alınarak düzenlenirse aşağıdaki eşitlik elde edilir ve eşitlik (1.8)' e dönüşür.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303}t \quad (1.8)$$

Burada;

q_e ve q_t : Denge ve t zamanında adsorbe edilen metal iyonu miktarı (mg/g)

k_1 : Birinci derece adsorpsiyon hız sabiti (dak^{-1})

olarak tanımlanır. t ' ye karşı $\log(q_e - q_t)$ grafiğinin eğim ve kaymasından k_1 ve q_e bulunur.

Pseudo ikinci dereceden hız eşitliği: Genel olarak, aşağıdaki gibi ifade edilir (Lagergren, 1898).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (1.9)$$

Burada ;

k_2 : İkinci derece adsorpsiyon hız sabitidir (g/mg.dak).

Eşitlik 1.9' un sınır değerleri arasında integrali alınarak lineer forma dönüştürülürse;

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (1.10)$$

eşitliği elde edilir. t' ye karşı $\frac{t}{q_t}$ grafiği çizilirse eğim ve kaymadan k_2 ve q_e hesaplanabilir.

Elovich hız eşitliği: Denklem aşağıdaki gibi ifade edilir (Elovich ve Larinov, 1962).

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \cdot e^{-\beta \cdot q_t} \quad (1.11)$$

Bu eşitliğin sınır değerleri arasında integrali alındığında ise lineer haldeki Elovich hız eşitliği elde edilmiş olur. Bu durum, eşitlik (1.12) de gösterilmiştir.

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln \alpha \beta + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (1.12)$$

Burada; α , başlangıç adsorpsiyon hızı (mg/g.dak), β ise yüzey alanının büyüklüğü ve kimyasal adsorpsiyonun aktivasyon enerjisi ile ilişkilendirilmiş sabit bir parametredir (g/mg). $\ln t$ 'ye karşı q_t grafiğinin eğim ve kaymasından bu sabitler bulunabilir.

Adsorpsiyon prosesinin kinetik eşitliklerden hangisine uyduğu çizilen grafiklerin doğrusallığı yani R^2 ile belirlenir. En yüksek R^2 ye sahip olan grafiğin eşitliği pomza üzerine Pb(II) adsorpsiyonu kinetiğinin uyduğu eşitliktir.

1.6.2. Adsorpsiyon termodinamiği

Pb(II) iyonunun adsorpsiyonu için bazı termodinamik parametreler (ΔG^0 , ΔH^0 ve ΔS^0 gibi) aşağıdaki eşitlik kullanılarak belirlendi.

$$K_C = \frac{C_A}{C_S}$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_C$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0$$

$$\ln K_C = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (\text{Tunalı ve ark., 2006}). \quad (1.13)$$

Burada;

K_C : Denge sabiti

C_A : Dengede adsorbe edilen metal iyonu miktarı (mol/L)

C_S : Dengede çözültide kalan (adsorbe edilmeyen) metal iyonu miktarı (mol/L)

olarak tanımlanır (C_A ve C_S , deneysel veriler kullanılarak bulundu). $\frac{1}{T}$ 'ye karşı $\ln K_C$ grafiği çizilirse eğim ve kaymadan ΔH^0 ve ΔS^0 bulunur.

1.6.3. Adsorpsiyon izotermi

Adsorpsiyon izotermi sabit sıcaklıkta ve dengede metal konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak metal adsorpsiyonunu tanımlar. Bu çalışmada aşağıda belirtilen izoterm eşitlikleri metal adsorpsiyonu için uygulanmış ve hangi denklemin en çok uyum sağladığı tespit edilmeye çalışılmıştır. İzoterm denklemlerinin grafiğe geçirilmesi ve korelasyon katsayılarının (R^2) hesaplanması için Excel programı kullanılmıştır.

Sabit sıcaklıkta adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı ya da denge konsantrasyonu arasındaki bağıntıya adsorpsiyon izotermi denir. Literatürde çok sayıda adsorpsiyon izotermi vardır. Bu izotermi; Brouner, Emet ve Teller beş sınıfta toplamıştır. Bu izotermi; I. tipine kimyasal adsorpsiyonda rastlanır, fiziksel adsorpsiyonda ise her beş tipe de rastlanır (Glassstone ve Lewis, 1970). Çalışmamızda en çok bilinen izotermi; Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich izoterm eşitlikleri kullanılmıştır.

Langmuir izotermi: Yüzey düzleminde göç etmeyen adsorbat ile adsorpsiyon enerjileri özdeş olan sınırlı sayıda adsorpsiyon bölgesi içeren bir yüzey üzerine adsorpsiyonun tek tabakalı olduğunu varsayar (Langmuir, 1918). Gazların katı yüzeyinde adsorpsiyonu ile

ilgili ilk kantitatif teorik bağıntı Langmuir tarafından önerilmiştir. Langmuir' in bu teorik yaklaşımı şu hususları kabul etmiştir

- Adsorplanmış olan gaz mono molekülerdir.
- Adsorpsiyon dengesi bir dinamik dengedir, yani bir dt zamanı içinde adsorplanan gazın miktarı, katı yüzeyden ayrılan gazın miktarına eşittir.
- Adsorpsiyon hızı, gazın basıncı ve katının örtülmemiş yüzeyiyle; desorpsiyon hızı da, daha önce bir mono moleküler tabaka tarafından örtülmüş yüzey ile orantılıdır.
- Adsorplanmış moleküller disosiye değildir, disosasyon halinde teori genelleştirilebilir.

Langmuir denklemi;

$$Q_e = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (1.14)$$

eşitliği ile verilir.

Burada;

Q_e (mg/g) : Denge halinde adsorbent tarafından adsorplanan adsorbatın konsantrasyonu

C_e (mg/L) : Denge halinde çözültideki adsorbatın konsantrasyonu

K_L (L/mg), q_{max} (mg/g) : Langmuir sabitleri

olarak adlandırılır. Bunlardan K_L adsorbatın adsorplanabilirliğini, q_{max} ise adsorbentin tek tabaka kapasitesini tanımlar. Bu sabitlerin değerleri (1.15) eşitliği ile verilen lineer Langmuir izoterminin grafiğinden belirlenir.

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{q_{max} K_L} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad (1.15)$$

Bunun için C_e ile C_e/Q_e arasında grafik çizilir ve bir doğru elde edilir. Doğrunun eğimi ve kaymasından q_{max} ve K_L bulunur.

Langmuir izotermi 1. ve 2. tip izotermi açıklar, ayrıca çözültilere uygulandığında ise olumlu sonuçlar vermektedir (Panday ve ark., 1985).

Ayrıca Langmuir izoterm verilerinden boyutsuz ayırma faktörü olan R_L bulunabilir, R_L adsorpsiyon sisteminin uygun olup olmadığı ile ilgili deneycinin tahminde bulunmasını sağlar (Ma ve ark., 2012). R_L aşağıdaki eşitlikteki gibi tanımlanır;

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (1.16)$$

Burada;

C_0 (mg/L) : En yüksek başlangıç metal iyonu derişimi

K_L (L/mg) : Langmuir izoterm sabiti

olarak tanımlanır.

Eşitlikten elde edilen sonuca göre;

$R_L > 1$ ise adsorpsiyon uygun değildir

$R_L = 1$ ise lineerdir

$0 < R_L < 1$ ise adsorpsiyon uygundur

$R_L = 0$ ise adsorpsiyon tersinmezdir.

Freundlich izotermi: Freundlich izotermi heterojen yüzeylerde dengeyi tanımlar ve adsorplanan madde miktarının çözeltideki konsantrasyon ile artmasından dolayı da tek tabaka kapasitesi varsaymaz (Freundlich, 1906).

Freundlich denklemi;

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (1.17)$$

şeklindedir.

Burada; K_F (L/g) ve n (birimsiz) Freundlich sabitleri, sırasıyla adsorbent kapasitesi ve heterojenlik faktörüdür. K_F ve n sabitlerini bulmak için (1.17) eşitliğinin logaritması alınır ve (1.18) eşitliği ile verilen lineer Freundlich izotermi elde edilir.

$$\ln Q_e = \ln K_F + 1/n \ln C_e \quad (1.18)$$

$\ln C_e$ ile $\ln Q_e$ arasında çizilen grafikten elde edilen doğrunun eğimi $1/n'$ i ve ordinatı kestiği nokta ise $\ln K_F'$ yi verir.

Temkin izotermi: Temkin adsorpsiyon izotermi, adsorbat-adsorbat etkileşimlerinin adsorpsiyon üzerindeki dolaylı olan etkilerini ifade eden bir adsorpsiyon izotermdir. Temkin izotermine göre, tabakadaki bütün moleküllerin adsorpsiyon ısısı lineer olarak azalmaktadır. Temkin izotermi genel olarak eşitlik (1.19) da gösterilmiştir (Temkin ve Pyzhev, 1940).

$$Q_e = \frac{RT}{b} \ln(AC_e) \quad (1.19)$$

Temkin izoterminin doğrusal hale getirilmiş şekli de eşitlik (1.20) de verilmiştir.

$$Q_e = \frac{RT}{b} \ln A + \frac{RT}{b} \ln C_e \quad (1.20)$$

Burada RT/b yerine B yazılır ve A ile B sabitleri ve $\ln C_e'$ ye karşı Q_e' nin grafiğinden bulunur.

Burada;

R : Gaz sabiti ($J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

T : Ortamın sıcaklığıdır (K)

Dubinin-Radushkevich izotermi: Dubinin-Radushkevich adsorpsiyon izotermi, yüksek derecede dikdörtgensel izotermler veren sistemleri analiz etmek için önerilmiş bir adsorpsiyon izotermdir (Dubinin ve Radushkevich, 1947). Bu izoterm;

$$Q_e = q_m e^{-B_D \varepsilon^2} \quad (1.21)$$

eşitliği ile ifade edilir ve bu bağıntının lineer şekli eşitlik (1.22) ile verilir.

$$\ln Q_e = \ln q_m - B_D \varepsilon^2 \quad (1.22)$$

Burada, q_m (mg/g) Dubinin-Radushkevich tek tabaka kapasitesi, B_D (mg^2/J^2) adsorpsiyon enerjisi ile ilgili sabit ve ε ise denge konsantrasyonu ile ilişkilendirilen poloni potansiyelidir (Hasany ve Chaudhary, 1996) ve aşağıdaki eşitlikle tanımlanır.

$$\varepsilon = R T \ln \left(\frac{1}{C_e} + 1 \right) \quad (1.23)$$

Burada; R gaz sabiti(J/mol K), T sıcaklık (K) olarak tanımlanır. ε^2 ye karşı $\ln Q_e$ grafiğinden q_m ve B_D hesaplanabilir.

B_D (mg^2/J^2) sabiti adsorpsiyon enerjisini (E) bulmamızda yardımcı olur. Adsorpsiyon enerjisi adsorpsiyon mekanizmasının fiziksel ya da kimyasal karakterli olduğu hakkında bilgi verir. E değeri aşağıdaki eşitlikle hesaplanabilir.

$$E = \frac{1}{\sqrt{2B_D}} \quad (1.24)$$

E'nin değeri 8–16 kJ/mol arasında ise adsorpsiyon mekanizması kimyasal iyon değişimidir. Bu değer 8 kJ/mol'den küçükse adsorpsiyon prosesi fizikseldir (Tunalı ve ark., 2006).

2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ

Gupta ve ark., (2001) kırmızı çamurdan elde ettikleri adsorbent ile kurşun ve krom iyonlarının adsorpsiyonunu gerçekleştirdikleri çalışmalarında, adsorpsiyon prosesine etki eden pH değerinin, tanecik boyutunun ve sıcaklığın etkisini incelemiştir. Çalışmada belirli bir değere kadar pH arttıkça her iki metal için adsorpsiyon yüzdesi de artmıştır. Maksimum metal adsorpsiyonunun kurşun ve krom iyonları için sırasıyla pH=4 ve pH=2 değerlerinde gerçekleştiği tespit edilmiştir. Farklı partikül boyutları ile yapılan denemelerde partikül boyutunun küçülmesi ile adsorbent yüzey alanının arttığı ve dolayısıyla adsorpsiyon miktarının da arttığı gözlenmiştir. Diğer bir parametre olan sıcaklığın etkisi de incelenerek sıcaklık artışı ile adsorpsiyonun azaldığı ve adsorpsiyonun ekzotermik olduğu tespit edilmiştir.

Türkman ve ark., (2001) tarafından yapılan bir çalışmada yeryüzünde bol bulunan doğal zeolitler kullanılarak Pb(II) giderimi incelenmiştir. Çalışmada aktive edilmiş ve aktive edilmemiş olmak üzere farklı özellikte iki zeolit kullanılmıştır. Deneysel çalışmalar doğal zeolitlerin kurşun gideriminde yüksek giderme verimi sağladığını göstermiştir. Aktive edilmiş zeolit, aktive edilmemiş zeolite göre 5 ve 10 dakika karıştırma süreleri için %11-15 daha yüksek Pb(II) giderimi sağlamıştır. Deney başlangıcından 10 dak. sonra aktive edilmiş zeolit, 45 dak. sonra ise aktive edilmemiş zeolit ile %95 Pb(II) giderimi elde edilmiştir.

Sekar ve ark., (2004) Hindistan cevizi kabuklarından elde ettikleri aktif karbon üzerine Pb(II) adsorpsiyonunu çalışıp; adsorpsiyon süresinin, başlangıç kurşun iyonu derişiminin, adsorbentin tanecik boyutunun ve miktarının, pH değerinin ve sıcaklığın adsorpsiyon üzerine etkisini incelemiştir. Beş farklı başlangıç kurşun iyon derişimi ile yapılan deneyler sonucunda adsorpsiyonun dengeye ulaştığı süre 2 saat olarak belirlenmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi pH 4.5 değerinde elde edilmiş ve tanecik boyutu 75 µm' den 850 µm' ye arttığında adsorpsiyon yüzdesinin azaldığı görülmüştür. Çalışmada kinetik model ve adsorpsiyon izotermi (Langmuir, Freundlich ve Temkin) çalışılmıştır. Ayrıca sıcaklığın etkisi incelenerek adsorpsiyon prosesinin endotermik olduğu tespit edilmiştir.

Erdem ve Özverdi (2005) tarafından yapılan bir çalışmada; siderit ile sulu çözeltilerden kurşun giderilebilirliği araştırılmış ve adsorpsiyon pH, adsorbent dozu, başlangıç metal konsantrasyonu ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak incelenmiştir. 50 mg/L başlangıç konsantrasyonuna sahip kurşun çözeltisinde, 25°C’ de, 10 g/L siderit dozu ile pH 2.97’de, 180 dak. temas süresi sonunda %99.6 maksimum giderim elde edilmiştir. Sideritin adsorpsiyon kapasitesinin 25, 35 ve 45°C sıcaklıklarda sırasıyla 10.32, 12.45 ve 14.06 mg Pb(II)/g siderit olduğu belirlenmiştir.

Özer (2007), sülfürik asitle modifiye edilmiş buğday kepeği üzerine Pb(II) adsorpsiyonunu ve ortam parametrelerinin adsorpsiyona etkilerini incelemiştir. Yapılan çalışmalar neticesinde: adsorpsiyon veriminin pH ya bağlı olduğunu tespit ederek verimin en yüksek olduğu pH değerini 6.00 olarak belirlemiştir. Bu pH değerinde optimum adsorpsiyon koşulları başlangıç iyon derişimi 100 mg/L, temas süresi 2 saat, ve sıcaklık 25 °C olarak belirlenmiştir. Bu koşullarda yapılan deney sonucu adsorpsiyon yüzdesi %82.8 olarak tespit edilmiştir. Adsorpsiyon prosesinin Langmuir İzoterm modeline uygun olduğu belirlenmiş ayrıca yapılan kinetik çalışmalarla adsorpsiyonun ikinci derece hız modeline uygun olduğu gözlemlenmiştir. Yapılan termodinamik analizlerle prosesin endotermik olduğu belirlenmiştir.

Singh ve ark., (2008) demirhindi olarak bilinen bir ağaç türü olan Tamarin tahtalarından elde ettikleri aktif karbon ile Pb(II) adsorpsiyonunu incelemiştir. Çalışmalarında adsorpsiyon süresinin, başlangıç kurşun iyon konsantrasyonunun, pH değerinin ve adsorbent miktarının adsorpsiyon üzerine etkisini gözlemlemiştir. Çalışmada, 1.20 mg/L derişiminde aktif karbon ve pH sı 6.50 olan üç farklı derişimdeki (10, 20 ve 30 mg/L) Pb(II) çözeltileri kullanılarak optimum adsorpsiyon süresi 40 dak. olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon ilk 15 dakika çok hızlı artarken zamanla sabitlenmiştir. Başlangıç kurşun iyonunun düşük derişimlerinde ve yüksek adsorbent miktarında adsorpsiyon veriminin arttığı tespit edilmiştir. Langmuir ve Freundlich izotermelerinden maksimum adsorpsiyon kapasitesi 134.22 mg/g olarak bulunmuş ve literatürdeki diğer adsorbentlerin kapasiteleri ile karşılaştırılmıştır.

Doğal materyallerin adsorpsiyonda kullanımının son yıllarda arttığı gözlenmiştir. Chaari ve ark., (2008) farklı koşullarda kalsine ettikleri Tunus killlerinden elde ettikleri adsorbent ile kurşun iyonlarının adsorpsiyonunu gerçekleştirdikleri çalışmalarında, adsorpsiyon süresinin, başlangıç kurşun iyon derişiminin, adsorbent

miktarı ve pH değerinin adsorpsiyon sürecinde etkisini incelemiştir. Optimum adsorpsiyon süresi 20 dak. olarak belirlenmiştir. pH değerinin 1-4.5 olduğu aralıkta adsorpsiyon yüzdesi pH artışı ile artarken; 4.5-6 değerleri arasında yavaşça azalmakta olduğu ve pH 6.5 değerinden sonra Pb(II) iyonlarının çöktüğü belirlenmiştir. Sıcaklığın 298K' den 313K' e artması ile maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 25 mg/g' dan 25.44 mg/g' a yükseldiği gözlenmiştir.

Karataş (2012), yaptığı çalışmada doğal zeolitik tüf kullanarak bazı parametrelerin (adsorbent dozu, temas süresi, ortam pH' sı, başlangıç kurşun derişimi ve sıcaklık) adsorpsiyon üzerine etkilerini incelemiştir. Artan adsorbent dozu ile adsorpsiyonun arttığını gözlemleyerek optimum dozu 10 mg/L olarak belirlemiştir. Adsorpsiyonun %93 ünün ilk 25 dakikada gerçekleştiğini ve 120. dakikada %94 verimle dengeye ulaştığını belirterek 25 ile 120 dakika arasında adsorpsiyon sitelerinin dolduğunu bu sebeple dengeye ulaştığını belirtmiştir. pH nın etkisinin adsorbent üzerindeki yüzey yüküyle ilgili olduğunu açıklayarak düşük pH değerlerinde (2-6) adsorbent yüzeyindeki pozitif yük yoğunluğunun arttığını ve artı yüklü metal iyonları ile yüzey arasında elektrostatik itme sonucu adsorpsiyonun düşük olduğunu, yüksek pH değerlerinde (pH>7) ise adsorbent yüzeyindeki negatif yük yoğunluğunun arttığını ve pozitif yüklü metal iyonlarının yüzeydeki sitelere bağlanması sonucu adsorpsiyonun yüksek pH larda daha iyi olduğunu gözlemlemiştir. Ayrıca adsorpsiyonun 2. derece reaksiyon kinetiğine ve Langmuir modeline uyduğu tespit edilmiştir.

Pehlivan ve ark., (2008) şeker pancarı küspesinden elde ettikleri aktif karbon ile kurşun ve kadmiyum iyonlarının adsorpsiyonunu inceledikleri çalışmada, başlangıç kurşun iyon derişiminin, temas süresinin, adsorbent dozunun ve pH değerinin adsorpsiyona etkisini incelemiştir. pH=5 değerine kadar kurşun adsorpsiyonunun arttığı, pH=5' den sonra ise yavaşça azaldığı gözlenmiştir. Adsorbent miktarı arttıkça kadmiyum iyon adsorpsiyonunun arttığı belirgin bir şekilde gözlenirken kurşun iyon adsorpsiyonunun bir miktar arttığı sonrasında sabit kaldığı gözlenmiştir. Langmuir, Scatchard ve Freundlich izotermi ile açıklanan adsorpsiyon çalışmasında maksimum adsorpsiyon kapasitesi 43.5 mg/g olarak tespit edilmiştir

Tekir (2006), tarafından yapılan bir çalışmada, fındık zurufundan ZnCl₂ aktivasyonu ile 700 °C azot atmosferinde hazırlanan aktif karbon kullanılarak Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının sulu çözeltilerinden adsorpsiyonla uzaklaştırılmasına pH, aktif karbon

miktarı, temas yüzeyi ve konsantrasyonun etkisi araştırılmıştır. Maksimum giderme veriminin, 30 ppm lik başlangıç konsantrasyonuna sahip bakır ve kurşun çözeltilerinde 0.3g/25 mL adsorbent dozu ile, pH 6.7–7’de, 60 dak. temas süresi sonunda Cu(II) için %93.17 ve Pb(II) için %97.93 olduğu gözlenmiştir

Türkyılmaz (2011), kurşun iyonlarının mordenit kullanılarak kesikli adsorpsiyon prosesi ile gideriminin CYY ile optimizasyonunu incelemiştir. Adsorpsiyona etki eden en önemli parametreleri; Box Behnken metodunu kullanarak önem sırasına göre başlangıç iyon derişimi, sıcaklık ve temas süresi olarak belirlemiştir. CYY ile sıcaklık, temas süresi ve başlangıç kurşun derişimi sırasıyla 49.91 °C, 87.15 dak. ve 10 mg/L olarak bulunmuştur. Bu koşullarda adsorpsiyon veriminin %84.00 olduğu belirtilmiştir. Ayrıca adsorpsiyonun Freundlich izoterm modeline uyduğu ve termodinamik incelemeler sonucu adsorpsiyonun endotermik olduğu tespit edilmiştir.

Pomzanın endüstriyel alanda birçok sektörde kullanımı söz konusu iken adsorpsiyonda kullanımı son zamanlarda yaygınlaşmaya başlamıştır. Akbal (2005), yaptığı çalışmada Nevşehir ve Kayseri bölgelerinden temin edilen pomza materyali kullanarak sulu çözeltilerden metilen mavisi adsorpsiyonunu araştırmıştır. Ayrıca; adsorbent dozu, başlangıç boya konsantrasyonu ve temas süresi de çalışılmıştır. Batch sistemli deney sonuçlarına göre, adsorbent dozu ve temas süresinin artması ve başlangıç boya konsantrasyonunun azalması sonucunda giderimin arttığı gözlenmiştir. Ayrıca; adsorpsiyonun Freundlich izoterm modeline ve pseudo ikinci derece kinetik eşitliğine uyduğu tespit edilmiştir. Bu çalışmada pomza materyalinin düşük maliyetli ve bol bulunabilir bir adsorbent olduğu belirtilmiştir.

Pomzanın kullanıldığı diğer bir çalışma Catalfamo ve ark., (2006) tarafından yapılmıştır. Adsorbent olarak pomzanın iki adımlı ekstraksiyon işlemine tabi tutulması sonucu ekstrakte olmadan kalan kalıntısının, atık sulardan ağır metal gideriminde adsorbent olarak kullanımı incelenmiştir. Deneyler batch sistemde yürütülmüş olup, içerisinde 6 metalik katyon (Cu^{+2} , Ni^{+2} , Zn^{+2} , Cd^{+2} , Pb^{+2} ve Cr^{+3})’nun bulunduğu çözelti laboratuvar ortamında hazırlanmıştır. Deney sonuçlarına göre, 1 g adsorbent kullanılarak, gram adsorbent başına 100-500 mg iyonun adsorplandığı ve ağır metal derişimlerinin resmi limitlerin altına indirildiği tespit edilmiştir.

Tözüm (2009) de doğal bir materyal olan pomza materyalini kullanarak kimyasal oksijen ihtiyacı içeren (KOI) (64640 mg/L) zeytin endüstrisi atık sularından,

ham pomza ve hexadecyltrimethyl ammonium bromide ile modifiye edilmiş (HDTMA) pomza kullanarak KOI giderimini araştırmıştır. Deneysel çalışmalar ham pomzanın, HDTMA pomzadan daha yüksek bir adsorplama kapasitesine sahip olduğunu göstermiştir. Kesikli kinetik çalışmalar adsorbent dozu, temas süresi, pH gibi değişen deneysel şartlar altında yürütülmüştür. Organik madde adsorpsiyonu (KOI), temas süresinin artmasıyla artmış, kullanılan adsorbent miktarının artmasıyla azalmıştır. Ham pomzanın maksimum adsorpsiyon kapasitesine ise 5 saatte ulaşılmıştır. Pomzanın değişik boyutlarda giderimi de araştırılmış olup küçük tane boyutlu pomza, büyük tane boyutlu pomzadan daha iyi bir giderim verimi sağlamıştır. Küçük ve büyük partikül boyutu için, 15 dakikalık temas süresi sırasındaki KOI giderimi sırasıyla %80 ve %70 olarak bulunmuştur.

Deney koşullarının optimizasyonu iş gücü ve zaman tasarrufu açısından önemli bir yere sahiptir. Can ve ark., (2006) çalışmalarında *Pinus sylvestris* cone biyoması üzerine nikel biyosorpsiyonunu incelemişler ve nikel uzaklaştırma verimini optimize etmek için CYY' yi kullanmışlardır. Nikelin başlangıç konsantrasyonu, ortam pH sı ve biyomas miktarı gibi parametreleri kullanmışlardır. Sonuç olarak; optimum biyomas konsantrasyonu 18.8 g/L, optimum nikel konsantrasyonu 11.175 g/mL ve optimum pH 6.17 olarak bulunmuştur.

Şahan ve ark., (2010) yaptıkları çalışmada adsorbent olarak *trametes versicolor* mantarı kullanarak sulu ortamlardan Cu(II) uzaklaştırılması ve biyosorpsiyon koşullarının CYY ile optimize edilmesini araştırmışlardır. Optimizasyon işleminde ilk olarak biyosorpsiyon koşullarını en çok etkileyen parametreler, Plackett-Burman tasarım ile pH, sıcaklık, başlangıç metal iyonu konsantrasyonu olarak belirlenmiştir. Daha sonra optimum biyosorpsiyon şartlarının belirlenmesi için sırasıyla Steepest Ascent ve Merkezi Kompozit Tasarım (MKT) adımları uygulanmıştır. Deney istatistiklerine göre, optimum şartlar pH 5.51, sıcaklık 20.13 °C ve başlangıç metal iyonu konsantrasyonu 60.98 mg/L olarak belirlenmiştir.

Su ve ark., (2009) reaktif mavisi 4 adlı membran prosese papain enzimi adsorpsiyonunu ve ortam koşullarının CYY ile optimize edilmesini çalışmışlardır. Papain enzimi *Carica papain* adlı bitkinin meyvelerinin ekstresinden elde edilen protein çözücü bir enzimdir. Bu enzimin adsorpsiyon yöntemi ile geri kazanımı çalışılmış ve optimizasyon programı kullanılarak pH, sıcaklık ve başlangıç papain konsantrasyonu

gibi parametrelerin adsorpsiyona tekli ve kombinasyonlu etkileri araştırılmıştır. Deneysel sonuçlara göre optimum adsorpsiyon koşulları; pH 7.05, sıcaklık 39 °C ve başlangıç papain konsantrasyonu 11 mg/L olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon kapasitesi ise 120 dak. temas süresinde 27.85 mg/g olarak kaydedilmiştir. Adsorpsiyon işlemi sonrasında enzimin geri kazanımı için pH 9.0 da 1.0 M NaCl çözeltisi kullanılarak papain' in %85' inden fazlası desorbe edilmiştir.

Yukarıda verilen literatürlerden de anlaşılacağı üzere, yapılan bu çalışmanın; kullanılan adsorbentin lokal olarak orijinal ve daha önce adsorpsiyon çalışmalarında hiç kullanılmamış olması ayrıca optimizasyon için uygulanan yöntemlerin (FFD, En dik artış ve MKT) son yıllarda artan bir öneme sahip olması bakımından literatüre önemli katkılar sağlayacağı düşünülmektedir. Kullanılan materyalin doğada bol bulunur ve ucuz maliyetli olması da çalışmayı ayrıca önemli kılmaktadır. Bu açıdan düşünülürse pomza adsorbenti endüstriyel kullanımlar için de önemli bir potansiyele sahiptir.

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan araç ve gereçler

Sıcaklık Kontrollü Magnetik karıştırılmalı su banyosu (Variomag telesystem H+P)

pH metre (WTW, masa üstü)

Hassas terazi (Precisa, XB220A)

Etüv (Memmert)

Saf su cihazı (Bidistile, GFL 2108)

Buzdolabı

Whatman filtre kâğıdı No:42

Değirmen, Elek

Numune saklama kapları

Desikatör

AAS (Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi) (THERMO Solar AA Series spektrometer)

EDX (Energy-dispersive X-ray spectroscopy) (Oxford -X- Supreme EDX-Analyzer)

BET Yüzeysel analiz (Brunauer-Emmett-Teller) (Quantachrome Automated Pore-size Analyzer)

Cam malzeme; erlen, beher, balon joje, mikro pipet, mezür, cam huni, magnet, spatül, petri kabı

3.1.2. Kullanılan materyal ve kimyasallar

Adsorbent olarak Ağrı Dağı eteklerinden toplanmış pomza örnekleri kullanıldı. Kimyasal madde olarak aşağıdaki maddeler kullanıldı.

$Pb(NO_3)_2$ (%99 saflıkta), HNO_3 , $NaOH$, C_2H_5OH ve deiyonize su.

3.2. Metot

3.2.1. Deneysel çalışmalar

Bu çalışmanın ilk amacı, suni olarak hazırlanmış tekli atık sulardan Pb(II) metalinin adsorpsiyon ile uzaklaştırılması ve ortam koşullarının CYY ile optimizasyonunun gerçekleştirilmesidir. Bu amaç için ağır metal iyonunun önce laboratuvar ortamında suni çözeltileri hazırlanmış ve optimizasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir.

Tez kapsamında yapılan çalışmaları 9 temel grup altında toplamak mümkündür.

- 1- Adsorpsiyon çalışmaları için uygun materyalin belirlenmesi ve hazırlanması
- 2- Adsorbentin özelliklerinin incelenmesi (BET ve EDX analizleri)
- 3- Adsorpsiyon için çalışılacak parametrelerin belirlenmesi ve en etkili parametrelerin belirlenmesi için FFD deneylerinin gerçekleştirilmesi
- 4- Ortam koşullarını etkileyen en önemli parametreler belirlendikten sonra en dik artış deneyleri ile optimuma en yakın parametre aralıklarının belirlenmesi
- 5- MKT deneyleri ile optimizasyonun gerçekleştirilmesi
- 6- Kinetik eşitliklerin uygulanması
- 7- Termodinamik parametrelerin incelenmesi
- 8- Bazı adsorpsiyon izoterm denklemlerinin değerlendirilerek en uyumlu denklemlerin belirlenmesi
- 9- Çok metalli sulu çözeltilerden yarışmalı adsorpsiyon ve sonuçların değerlendirilmesi

3.2.2. Uygun adsorbentin belirlenmesi ve hazırlanması

Tez çalışmalarında kullanılacak adsorbentin belirlenmesi için yapılan literatür çalışmalarında yüzey özelliklerinden ve porozlu yapısı sebebi ile yüksek adsorplama kapasitesinden dolayı pomza materyali seçilmiştir. Bu materyal; son zamanlarda kullanılmaya başlanması ve pomza üzerine kurşun adsorpsiyonunun henüz etkili bir şekilde çalışılmamış olması yönüyle ilgi çekmiştir. Ayrıca Ağrı dağı eteklerinden

toplanan pomzanın adsorpsiyon çalışmalarında daha önce hiç kullanılmamış olması materyalin seçiminde büyük rol oynamıştır. Bu amaçla Ağrı dağı eteklerinden toplanan pomzanın adsorbent olarak hazırlanması için; pomzalar bidistile su ile birkaç kez yıkanarak safsızlıklar (pomza olmayan kum ve toprak parçaları v.b) ve kirlilikler uzaklaştırıldı (yıkama suyunun rengi berrak olana kadar). Daha sonra bir petri kabı içinde yaklaşık 150°C de 24 saat bir etüvde kurutuldu. Kurutulan pomza parçaları steril edilmiş bir değirmenle toz haline getirildi ve 120, 150 ve 180 µm' lik eleklerden geçirildi. Daha sonra bir ön işlem olmaksızın adsorpsiyon çalışmalarında kullanılmak üzere desikatörde muhafaza edildi. Şekil 3.1' de kullanılan materyalin doğal görüntüsü ve adsorbent olarak hazırlanmış görüntüsü verilmektedir.



Şekil 3.1. Pomzanın doğal ve adsorbent olarak hazırlanmış görüntüsü

3.2.2.1. Adsorbentin özelliklerinin incelenmesi

Adsorbentin por hacmi, por çapı ve BET yüzey alanı sırasıyla 0.007976 cm³/g, 185.86 Å ve 2.33 m²/g olarak micromeritics Gemini VI 2385C marka BET cihazı ile analiz edilerek belirlendi.

Kullanılan pomzanın elementel bileşiminin tayini için EDX (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy) analizi gerçekleştirildi. Sonuçlara göre Ağrı Dağı eteklerinden toplanan pomza; SiO₂: %70.90; Al₂O₃: %16.70; MgO: %1.4; Na₂O: %3.9; CaO: %5.20; K₂O: %2.00 içermektedir.

BET ve EDX analizleri Hacettepe Üniversitesi Kimya Bölümü laboratuvarının imkânları kullanılarak yapılmıştır.

3.3. Adsorpsiyon Çalışmaları

Adsorpsiyon çalışmalarında; sabit hacimde (100 ml) istenilen derişim ve pH' ya ayarlanmış metal çözeltileri 250 ml lik erlenlerde hazırlandı. Daha sonra 120, 150 ve 180 µm partikül boyutunda hazırlanmış adsorbentten 1 gram bu çözeltilere ilave edilerek istenilen sıcaklığa ayarlanmış bir magnetik karıştırılmalı su banyosunda magnet yardımıyla istenilen karıştırma hızında ve sürede karıştırıldı. Bu sürenin sonunda çözelti alınarak Whatman filtre kâğıdıyla süzme işlemi yapıldı. (Bütün çalışmalarda adsorbent miktarı sabit tutuldu).

3.3.1. Metal çözeltileri

Bu çalışmada kullanılan Pb(II) iyonunun 1000 mg/L (ppm)' lik stok çözeltisi için %99 saflıktaki Pb(NO₃)₂ kullanıldı. Çalışılmak istenen konsantrasyonlar bu çözeltiden seyreltilerek hazırlandı. Çözeltilerin pH sı ise 0.1 M HNO₃ ve 0.1 M NaOH kullanılarak istenilen değere ayarlandı.

3.3.2. Metal analizi

Filtre edilen çözeltideki adsorbe edilmeyen ağır metal iyonlarının konsantrasyonu Alevli Atomik Adsorpsiyon Spektrofotometresi (AAS) kullanılarak belirlendi. Adsorbentin gramı başına adsorbe edilen metal iyonu miktarı (mg metal/g adsorbent) aşağıdaki genel eşitlik kullanılarak hesaplandı (Tunalı ve Akar, 2006).

$$Q_e = \frac{(C_i - C_e)V}{m} \quad (3.1)$$

Burada;

Q_e : Dengede adsorbentin gramı başına adsorpladığı metal iyonu (mg metal/g adsorbent)

C_i : Çözeltinin başlangıç metal iyonu konsantrasyonu (mg/L)

C_e : Çözeltinin son metal iyonu konsantrasyonu (mg/L)

V : Çözeltinin hacmi (L)

m : Çözeltiye ilave edilen adsorbentin miktarı (g)

olarak tanımlanır. Filtrasyon işleminden sonra kullanılan filtre kâğıdı ve erlen birkaç kez 0.1 M HNO₃ ile yıkanarak, yıkama suyundaki Pb(II) miktarı AAS' de analiz edildi ve 0.0001 mg/L olarak tespit edildi. Filtre kâğıdı ve erlende kalan adsorplanmamış Pb(II) miktarı çok düşük olduğu için bu değer hesaplamalarda ihmal edildi.

3.4. Deneysel Dizayn ve Optimizasyon

Deneysel çalışmaların optimizasyonu için bütün istatistiksel analizler, Design-Expert 8.0.7.1 deneme versiyonu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çok basamaklı optimizasyon prosedürü kullanılmıştır.

İlk aşama olarak; Pb(II) adsorpsiyonu için belirlenen parametrelerin adsorpsiyon üzerine etkileri tespit edilip en etkili parametrelerin belirlenmesi işlemi gerçekleştirildi. Bunun için Dizayn-Expert programında bulunan FFD (Fraksiyonel Faktöriyel Dizayn) kullanılmıştır.

Daha sonra belirlenen en etkili parametrelerin optimuma yakın aralıklarının belirlenmesi için Steepest Ascent (En dik Artış) metoduyla bazı deneyler yapılmıştır.

Son aşamada ise MKT(Merkezi kompozit tasarım) kullanılarak optimuma yakın aralıkları belirlenen parametrelerin optimizasyonu gerçekleştirilmiştir.

3.4.1. FFD ile adsorpsiyonu etkileyen en önemli parametrelerin belirlenmesi

FFD, deneysel bir sistemde seçilen herhangi bir bağımlı parametre üzerinde (aranan cevap üzerinde) sistemdeki diğer bağımsız parametrelerin her birinin tek başına ve diğer parametrelerle birlikte cevaba olan etkilerini veren bir bağımsız değişken elimine yöntemidir. FFD istatistiksel bir yöntem olup x^{n-k} ile gösterilebilir.

Burada;

x : araştırılan her bir faktör seviyesinin sayısı

n : araştırılan faktörlerin sayısı

k : kullanılan kesrin büyüklüğü

olarak tanımlanır. Parametre ve seviye sayısının artması durumunda deney sayısı ile zaman, iş gücü, kimyasal ve teknolojik sarfiyat arttığı için deneysel maliyetleri en az düzeyde tutabilmek amacıyla kesirli faktoriyel dizayn yöntemleri kullanılır. FFD ile deneysel maliyetlerden sağlanan tasarruf ihmal edilemeyecek seviyelerdedir. Kodlanmış değerlere göre regresyon eşitliği aşağıdaki gibi gösterilebilir.

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i \quad (3.2)$$

Burada;

Y : Yanıt (Adsorplanan miktar, mg/g)

β_0 : Model kayması

β_i : Lineer katsayı

X_i : Bağımsız değişkenlerin düzeyi

olarak tanımlanır. Pb(II) adsorpsiyonunu etkileyen en önemli parametrelerin belirlenmesi için 2 seviyeli (2^{6-2}) FFD yöntemi kullanıldı. Programın verdiği 16 deney (2^{6-2}) ve deneysel hatayı belirlemek için tekrarlanan 5 merkez deney ile birlikte toplam 21 deney gerçekleştirildi. Adsorpsiyonu etkileyen parametreler başlangıç metal iyonu derişimi (C_0 , mg/L), pH, sıcaklık ($^{\circ}C$), karıştırma süresi (dak.), partikül boyutu (μm) ve karıştırma hızı (rpm) olarak belirlendi.

Her değişken yüksek(+) ve düşük(-) olmak üzere iki düzeyde belirlendi. Her bir deney kolonu yüksek, orta ve düşük değerler içermektedir. FFD ile etkileri incelenen parametreler ve düzeyleri Çizelge 3.1' de verilmektedir.

Çizelge 3.1. FFD ile incelenen parametreler ve düzeyleri

Parametre No	Parametre	Düşük düzey(-1)	Yüksek düzey(+1)
X ₁	Baş. Pb(II) der. (C ₀ , mg/L)	5	100
X ₂	pH	2	6
X ₃	Sıcaklık (°C)	25	45
X ₄	Karıştırma süresi (dak.)	10	120
X ₅	Partikül boyutu (µm)	120	180
X ₆	Karıştırma hızı (rpm)	150	650

Değişkenlerin eliminasyonu için FFD tarafından önerilen deney programı Çizelge 3.2' de verilmektedir.

Çizelge 3.2. Adsorpsiyonu etkileyen değişkenlerin elenmesi için FFD tarafından önerilen deney programı

Deney No	C ₀ (X ₁ , mg/L)	pH (X ₂)	Sıcaklık (X ₃ , °C)	Kar. Süresi (X ₄ , dak.)	Part. Boyutu (X ₅ , µm)	Kar. Hızı (X ₆ , rpm)
1	52.50	4	35	65	150	400
2	5.00	6	25	10	180	650
3	100	2	45	120	120	150
4	52.50	4	35	65	150	400
5	5.00	6	45	10	120	150
6	100	6	25	10	120	650
7	100	2	45	10	120	650
8	5.00	2	25	120	120	650
9	100	6	25	120	120	150
10	5.00	6	25	120	180	150
11	5.00	6	45	120	120	650
12	52.50	4	35	65	150	400
13	100	2	25	120	180	650
14	52.50	4	35	65	150	400
15	100	6	45	120	180	650
16	5.00	2	25	10	120	150
17	52.50	4	35	65	150	400
18	5.00	2	45	120	180	150
19	100	6	45	10	180	150
20	5.00	2	45	10	180	650
21	100	2	25	10	180	150

3.4.2. En dik artış (Steepest Ascent)

En dik artış metodu optimum yanıtta doğru yanıtta artışın yönü boyunca arka arkaya deneylerin yapılarak sonuçların alındığı bir prosedürdür. En dik artışın yönü yanıtın en hızlı artışı yönündedir. Genellikle en dik artış deneylerinde bu parametrelerin başlama noktası belirlenirken, FFD ile tespit edilen aralıkların düşük veya orta değerleri alınabilir (Şahan, 2008). Ortam koşullarını etkileyen en önemli parametrelerin başlama noktasını bu şekilde belirledikten sonra bu parametrelerin yanıtını artı yönde etkilediği yol boyunca kaçır birim değişeceğine değişken eleme yönteminde (FFD) bulunan birinci derece model eşitliğinin regresyon katsayıları ile karar verebiliriz. Gerçek adım boyutu aynı zamanda proses bilgilerine veya diğer pratik bilgilere bağlı olarak deneyci tarafından belirlenir. Deneyler yanıtta hiçbir artış gözlenmeyinceye kadar (en dik artış yolu boyunca) gerçekleştirilir. Sonuç olarak deneyci optimuma yakın bir noktaya ulaşacaktır. Sonraki aşamalarda optimum noktaları tam olarak bulabilmek için optimizasyon prosesi gerçekleştirilir (Aktaş ve ark., 2006; Montgomery, 1996). Bu bilgiler doğrultusunda FFD ile elde edilen birinci derece eşitlikten faydalanılarak en dik artış deneyleri yapıldı. En dik artış deneyleri optimum noktanın hangi değerlere yakın olduğu konusunda bilgi vererek optimizasyon adımında daha spesifik değerler elde etmede deneyciye fikir vermektedir. En dik artış deney programı Çizelge 3.3' te verilmektedir.

Çizelge 3.3. En dik artış deney programı

Deney No	C ₀ (mg/L)	pH	Sıcaklık (°C)
Merkez nokta	52.50	4.00	35
Değişim	+5	+0.30	+1
1	57.50	4.30	36
2	62.50	4.60	37
3	67.50	4.90	38
4	72.50	5.20	39
5	77.50	5.50	40
6	82.50	5.80	41
7	87.50	6.10	42
8	92.50	6.40	43

3.4.3. Merkezi kompozit tasarım (MKT)

MKT, CYY içerisinde bulunan ve en çok kullanılan istatistiksel optimizasyon yöntemidir (Şahan, 2008). MKT üç kısma ayrılabilir. Bunlar iki düzey noktalar, aksiyal noktalar (iki düzey ötesi, α) ve merkez noktalarıdır. Yöntemin iki düzey (faktöriyel) noktaları, bir faktörün +1 veya -1 yani en yüksek veya en düşük düzeylerinden oluşur. Aksiyal noktalar, deneycinin belirlediği iki düzey noktalarının daha da ötesinde olan program tarafından Eşitlik 3.3 ile belirlenen $+\alpha$ ve $-\alpha$ değerlerdir. Program bu yolla deneycinin belirlediği düzeyleri genişleterek hatayı azaltmayı amaçlamaktadır.

$$\alpha = 2^{k/4} \quad (k = \text{çalışılan bağımsız değişken sayısı}) \quad (3.3)$$

Merkez noktalar ise; deneysel hatayı tahmin etmek için tekrar edilen noktalarıdır. Parametrelerin iki düzey (faktöriyel) noktalarının orta noktalarıdır. Sonuç olarak MKT' de her bir parametrenin beş düzeyi vardır. Bunlar +1 ve -1 ile ifade edilen faktöriyel noktalar, $+\alpha$ ve $-\alpha$ ile ifade edilen aksiyal noktalar, 0 olarak ifade edilen merkez noktalarıdır. MKT, Dizayn-Expert 8.0.7.1 deneme versiyonu kullanılarak uygulandı. Üç değişkenli deneylerin toplam sayısı 20 olarak tespit edildi ($= 2k + 2^k + 6$ formülüne göre hesaplandı).

Burada k ; değişkenlerin sayısı olarak ifade edilir. Hatayı tespit etmek için değişkenlerin merkez noktasında toplam 6 deney yapıldı. Optimizasyon prosedüründe yanıt lineer veya kuadratik olarak seçilen değişkenlerle ilgili olabilir. Bir kuadratik model eşitliği aşağıdaki gibi verilebilir (Aktaş, 2005).

$$\hat{y} = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{j=i+1}^k \beta_{ij} X_i X_j \quad (3.4)$$

Burada;

\hat{y} : Yanıt (Adsorplanan miktar, mg/g)

β_0 : Sabit katsayı

X_i : Çalışılan değişkenler

β_i : Lineer katsayı

β_{ii} : Quadratik katsayı

β_{ij} : İnteraksiyon katsayısı

k : Parametre sayısı

olarak tanımlanır. Yanıt ve değişkenler arasındaki etkileşimi elde etmek için ANOVA testi içeren Design-Expert 8.0.7.1 programı kullanılarak Eşitlik 3.4 elde edildi. Modelin uygunluğu belirlenen R^2 ile ifade edildi ve istatistiksel önemi, aynı programda bulunan F testi ile incelendi. F testi iki ölçüm takımının kesinliğini karşılaştırmak için basit bir methodur. Numuneler, rastgele hata kaynaklarının aynı olduğunun kabul edilebileceği kadar birbirine benzediği sürece, veri takımlarının aynı numuneden elde edilmesine gerek yoktur. F testi null hipotezine dayanır ve bu yüzden kesinliklerin aynı olduğunu kabul eder (Şahan, 2008). İki ölçümün varyanslarının oranı olarak tanımlanan F büyüklüğü, iki ölçüm takımının kesinlikleri arasında bir fark yok ise, hesaplanır ve F' nin beklenen maksimum değeri (belirli bir olasılık seviyesinde) ile karşılaştırılır. Deneysel F değeri, olasılık tablolarından bulunan kritik değeri geçerse, iki standart sapmanın aynı olduğu null hipotezinin sorgulanması için istatistiksel bir dayanak vardır. F testi iki sorunun cevabının aranmasında kullanılır. Bunlardan birincisi; metot A' nın metot B' den daha kesin olup olmadığının araştırılmasında ve ikincisi ise, iki metodun kesinlikleri arasında bir fark olup olmadığının anlaşılmasındadır. Üç değişken ile optimizasyon deneylerinde değişkenlerin kodlu ve kodsuz değerleri ile MKT için önerilen deney programı Çizelge 3.4 ve 3.5'te verilmektedir.

Çizelge 3. 4. MKT için değişkenlerin kodlu ve kodsuz değerleri

Değişkenler	Kodlu değerler				
	- α	-1	0	1	+ α
C_0 (X_1) (mg/L)	74.09	77.50	82.50	87.50	90.91
pH (X_2)	5.30	5.50	5.80	6.10	6.30
Sıcaklık (X_3) (°C)	37.64	39.00	41.00	43.00	44.36

Çizelge 3.5. MKT için önerilen deney programı

Deney No	C_0 (mg/L, X_1)	pH (X_2)	Sıcaklık ($^{\circ}C$, X_3)
1	87.50(+1)	5.50(-1)	43.00(+1)
2	82.50(0)	5.80(0)	41.00(0)
3	82.50(0)	5.80(0)	41.00(0)
4	82.50(0)	6.30(+ α)	41.00(0)
5	82.50(0)	5.80(0)	37.64(- α)
6	82.50(0)	5.30(- α)	41.00(0)
7	87.50(+1)	5.50(-1)	39.00(-1)
8	87.50(+1)	6.10(+1)	43.00(+1)
9	77.50(-1)	6.10(+1)	43.00(+1)
10	77.50(-1)	6.10(+1)	39.00(-1)
11	82.50(0)	5.80(0)	41.00(0)
12	77.50(-1)	5.50(-1)	43.00(+1)
13	82.50(0)	5.80(0)	41.00(0)
14	90.91(+ α)	5.80(0)	41.00(0)
15	82.50(0)	5.80(0)	41.00(0)
16	77.50(-1)	5.50(-1)	39.00(-1)
17	82.50(0)	5.80(0)	41.00(0)
18	74.09(- α)	5.80(0)	41.00(0)
19	82.50(0)	5.80(0)	44.36(+ α)
20	87.50(+1)	6.10(+1)	39.00(-1)

3.4.4. Sonuçların optimizasyonu

Bu bölümde cevap yüzeyin yapısını karakterize eden ve çalışılan parametrelerin $X_1(C_0)$, $X_2(pH)$ ve $X_3(Sıc.)$ deney koşullarının optimum noktalarının nasıl bulunacağına değinilecektir. Bunun için sadece MKT' de bulunan quadratik model eşitliği yeterlidir.

CYY' de elde edilen grafikler optimizasyon için önemli bir rol oynar. Cevap yüzeyi analizi için bilgisayar yazılımı kullanan düzgün grafikleri üreterek bir deneyci genellikle yüzeyin şeklini karakterize edebilir ve mantıklı bir tahminle optimum noktayı

tain edebilir (Aktaş, 2005; Montgomery, 1996). Optimum (sabit) noktanın (X_s) tayini için genel bir matematiksel çözüm elde edebiliriz. Matris yöntemiyle ikinci derece (kuadratik) modeli yazarak, aşağıdaki bağıntıya sahip olabiliriz.

$$y = \beta_0 + x'b + x'Bx$$

$$X_s = \begin{bmatrix} X_1 \\ X_2 \\ \vdots \\ X_k \end{bmatrix} \quad b = \begin{bmatrix} \beta_1 \\ \beta_2 \\ \vdots \\ \beta_k \end{bmatrix} \quad B = \begin{bmatrix} \beta_{11} & \beta_{12}/2 & \beta_{1k}/2 \\ - & \beta_{22} & \beta_{2k}/2 \\ \text{Simetri} & - & \beta_{kk} \end{bmatrix}$$

Burada;

b : Birinci derece regresyon katsayılarının bir vektörü

B : Ana diyagonal bileşenlerinin kuadratik (kare) katsayılarından (β_{ii}) ve diyagonal dışı bileşenlerinin interaksiyon kuadratik katsayılarının ($\beta_{ij}, i \neq j$) yarısından oluştuğu simetrik matris

olarak tanımlanır. Burada x bileşenlerine göre y nin türevi alınır ve sıfıra eşitlenirse;

$$\frac{\partial y}{\partial x} = b + 2Bx = 0$$

eşitliği elde edilir. Optimum nokta bu eşitlikten veya

$$X_s = -\frac{1}{2} B^{-1}b \quad (3.5)$$

eşitliğinin çözümünden bulunabilir. Buradan bulunan değerler en iyi yanıtı veren değerlerdir ve deneylerle doğrulanmalıdır.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. Adsorpsiyon Koşullarının Optimizasyonu

Pb(II) adsorpsiyon koşullarının optimizasyonu üç adımda gerçekleştirilmiştir. İlk adımda; FFD deneyleri gerçekleştirilerek Pb(II) adsorpsiyonunu etkileyen en etkili parametreler belirlenmiştir. İkinci adımda Steepest Ascent (en dik artış/azalış) deneyleri gerçekleştirilerek FFD ile belirlenen etkin parametrelerin optimuma yakın aralıkları tespit edilmiştir. Son adımda ise; MKT deneyleri gerçekleştirilmiş ve en iyi yanıtın alındığı noktalar belirlenmiştir.

4.1.1. FFD deneyleri ve sonuçları

Pb(II) adsorpsiyonunu etkilediği kararlaştırılan başlangıç Pb(II) derişimi (mg/L), pH, sıcaklık (°C), temas süresi (dak.), partikül boyutu (μm) ve karıştırma hızı (rpm) bağımsız değişkenlerinin Pb(II) adsorpsiyonuna olan etkileri Design Expert 8.0.7.1 deneme versiyonunda bulunan FFD kullanılarak analiz edildi. FFD'nin önerdiği deney programı ve sonuçlar Çizelge 4.1.'de verilmektedir.

Çizelge 4.1. FFD deneyleri ve sonuçları

Deney No	C₀ (X₁, mg/L)	pH (X₂)	Sıcaklık (X₃, °C)	Temas süresi (X₄, dak.)	Par. Boyutu (X₅, µm)	K.Hızı (X₆, rpm)	Adsorplanan miktar (mg Pb(II)/g)
1	52.50	4	35	65	150	400	3.25
2	5.00	6	25	10	180	650	0.29
3	100	2	45	120	120	150	1.50
4	52.50	4	35	65	150	400	3.20
5	5.00	6	45	10	120	150	0.37
6	100	6	25	10	120	650	5.10
7	100	2	45	10	120	650	0.70
8	5.00	2	25	120	120	650	0.00
9	100	6	25	120	120	150	5.70
10	5.00	6	25	120	180	150	0.31
11	5.00	6	45	120	120	650	0.42
12	52.50	4	35	65	150	400	3.51
13	100	2	25	120	180	650	0.11
14	52.50	4	35	65	150	400	3.52
15	100	6	45	120	180	650	6.90
16	5.00	2	25	10	120	150	0.00
17	52.50	4	35	65	150	400	3.30
18	5.00	2	45	120	180	150	1.25
19	100	6	45	10	180	150	6.50
20	5.00	2	45	10	180	650	1.01
21	100	2	25	10	180	150	0.00

Elde edilen veriler programa girildikten sonra sistem tarafından verilen regresyon analizlerinin sonuçları da Çizelge 4.2' de verilmiştir.

Çizelge 4.2. FFD regresyon analiz sonuçları

Kaynak	Kareler Toplamı	DF	F-Değeri	p-Değeri	Etki Seviyesi (%)
Model	150.52	6	4.89	0.0080	99.20 (Önemli)
X₁ (C ₀ ,mg/L)	75.56	1	14.74	0.0020	99.80
X₂ (pH)	70.17	1	13.69	0.0027	99.73
X₃ (Sıcaklık,°C)	4.01	1	0.78	0.3927	60.73
X₄ (Kar. Süresi, dak.)	8.55.10 ⁻³	1	1.66.10 ⁻³	0.9680	3.20
X₅ (Par. Boyutu, µm)	0.77	1	0.15	0.7046	29.54
X₆ (Kar. hızı, rpm)	3.05.10 ⁻⁴	1	5.96.10 ⁻⁵	0.9940	0.60

Regresyon analizlerinin sonuçları incelendiğinde adsorpsiyonu etkileyen en önemli parametrelerin minimum %60 etkinlik seviyesi olarak düşünüldüğünde C₀, pH ve sıcaklık olduğu görülmektedir. p-değerlerine bakıldığında bu parametrelerin yüzde sapma değerlerinin diğer parametrelere nispeten daha düşük olduğu açıktır. Düşük p değeri, parametrenin gerçek ve önemli olduğunu göstermektedir (Şahan, 2008). p değeri parametre katsayılarının önemini incelemek için bir veri olarak kullanılır (Levin ve ark., 2005). Etki düzeyinin başlangıç derişimi için %99.80, pH için %99.73 ve sıcaklık için ise %60.73 olduğu Çizelge 4.2.' de görülmektedir. Model için verilen 0,0080' lik p değeri, %99.20' lik etki seviyesinde verilen modelin cevap üzerinde önemli ve geçerli olduğu anlamına gelir. FFD den elde edilen birinci derece regresyon eşitliği aşağıda verilmiştir.

$$\begin{aligned}
 \text{Adsorbe edilen Pb(II) miktarı(mg/g)} = & -6.38 + 0.05[\mathbf{X}_1] + 1.05[\mathbf{X}_2] + 0.05[\mathbf{X}_3] + 4.20\text{E-} \\
 & 004[\mathbf{X}_4] + 7.31\text{E-}003[\mathbf{X}_5] + 1.75\text{E-}005[\mathbf{X}_6]
 \end{aligned}
 \tag{4.1}$$

Cevap üzerine etki eden en önemli 3 parametrenin (C₀ (**X₁**), pH (**X₂**) ve sıcaklık (**X₃**)) belirlenmesinden sonra bu parametrelerin optimuma yakın aralıkları en dik artış yöntemi uygulanarak belirlendi.

4.1.2. En dik artış (Steepest Ascent) deneyleri ve sonuçları

FFD den elde edilen regresyon eşitliğindeki (Eşitlik 4.1) katsayılar kullanılarak seçilen en etkili değişkenlerin hangi yönde ve hangi büyüklükte olacağı en dik artış adımı ile belirlenmiştir. Bu adımda değişkenlerin hangi boyutta ilerleyeceği merkez noktaya olan yakınlığa göre belirleneceği gibi deneycinin tecrübeleri ile de belirlenebilir. En dik artış deneyleri ve sonuçları Çizelge 4.3' te verilmiştir.

Çizelge 4.3. En dik artış deneyleri ve sonuçları

	C₀ (mg/L)	pH	Sıcaklık (C)	Ads. Miktar (mg Pb(II)/g)
Merkez nokta	52.50	4.00	35	5.25
Değişim	+5	+0.30	+1	-
Deney 1	57.50	4.30	36	5.47
Deney 2	62.50	4.60	37	5.85
Deney 3	67.50	4.90	38	6.12
Deney 4	72.50	5.20	39	6.83
Deney 5	77.50	5.50	40	7.03
Deney 6	82.50	5.80	41	7.59
Deney 7	87.50	6.10	42	7.52
Deney 8	92.50	6.40	43	7.25

Çizelge 4.3' teki deney sonuçlarına bakıldığında optimuma yakın değerler 6. deneyde görülmektedir. Bu deneye kadar yapılan deneylerde adsorplanan miktar artmakta ve sonrasında çok fazla değişmemektedir. Maksimum yanıtın alındığı nokta 6 nolu deney olduğuna göre optimuma yakın aralıklar C₀ için 77.50-87.50 mg/L, pH için 5.50-6.10, sıcaklık için 40-42 °C olarak belirlenebilir. Bundan sonraki aşama bu üç parametrenin optimum aralıklarında MKT deneylerinin yapılması ve deney koşullarının optimizasyonunun gerçekleştirilmesidir.

4.1.3. MKT deneyleri ve sonuçları

FFD ile adsorpsiyonu etkileyen en önemli parametreler C_0 , pH ve sıcaklık olarak belirlenerek en dik artış deneyleri ile yanıtın optimuma yakın aralıkları tespit edildi. Bu parametrelerin optimizasyonu için üç değişkenli bir MKT uygulandı. Adsorplanan Pb(II) miktarı yanıt olarak alındı. En dik artış deneylerinin sonuçlarına göre belirlenen optimuma yakın aralıklar MKT deneylerinin en yüksek ve en düşük parametre değerleri olarak girildi. MKT deneyleri ve sonuçları Çizelge 4.4' te verilmiştir.

Çizelge 4.4. MKT deneyleri ve sonuçları

Deney No	C ₀ (mg/L, X ₁)	pH (X ₂)	Sıcaklık (°C, X ₃)	Gözlenen Yanıt (mg Pb(II) /g)	Prog. Taraf. Hesap. Yanıt (mg Pb(II) /g)	ε (y ₀ -y _p)
1	87.50(+1)	5.50(-1)	43.00(+1)	6.75	6.87	-0.12
2	82.50(0)	5.80(0)	41.00(0)	7.35	7.42	-0.07
3	82.50(0)	5.80(0)	41.00(0)	7.38	7.42	-0.04
4	82.50(0)	6.30(+α)	41.00(0)	6.40	6.05	0.35
5	82.50(0)	5.80(0)	37.64(-α)	7.08	6.74	0.34
6	82.50(0)	5.30(-α)	41.00(0)	6.53	6.27	0.26
7	87.50(+1)	5.50(-1)	39.00(-1)	6.90	7.04	-0.14
8	87.50(+1)	6.10(+1)	43.00(+1)	6.28	6.42	-0.14
9	77.50(-1)	6.10(+1)	43.00(+1)	6.35	6.64	-0.29
10	77.50(-1)	6.10(+1)	39.00(-1)	5.94	6.25	-0.31
11	82.50(0)	5.80(0)	41.00(0)	7.38	7.42	-0.04
12	77.50(-1)	5.50(-1)	43.00(+1)	5.88	6.12	-0.24
13	82.50(0)	5.80(0)	41.00(0)	7.40	7.42	-0.02
14	90.91(+α)	5.80(0)	41.00(0)	7.00	6.85	0.15
15	82.50(0)	5.80(0)	41.00(0)	7.45	7.42	0.03
16	77.50(-1)	5.50(-1)	39.00(-1)	5.78	6.07	-0.29
17	82.50(0)	5.80(0)	41.00(0)	7.48	7.42	0.06
18	74.09(-α)	5.80(0)	41.00(0)	6.68	6.22	0.46
19	82.50(0)	5.80(0)	44.36(+α)	7.20	6.93	0.27
20	87.50(+1)	6.10(+1)	39.00(-1)	6.05	6.24	-0.19

*ε=Deneysel hata, y₀, y_p gözlenen ve tahmin edilen yanıt

Sonuçların uyumluluğu Çizelge 4.5’ te gösterilen regresyon analizi ile değerlendirildi. Sonuçlara göre önerilen modelde $p(0,0057)<0.05$ olduğu görülmektedir. Bu da önerilen model eşitliğinin istatistiksel olarak yaklaşık %99.50 güven aralığında önemli olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.5. MKT için regresyon analiz sonuçları

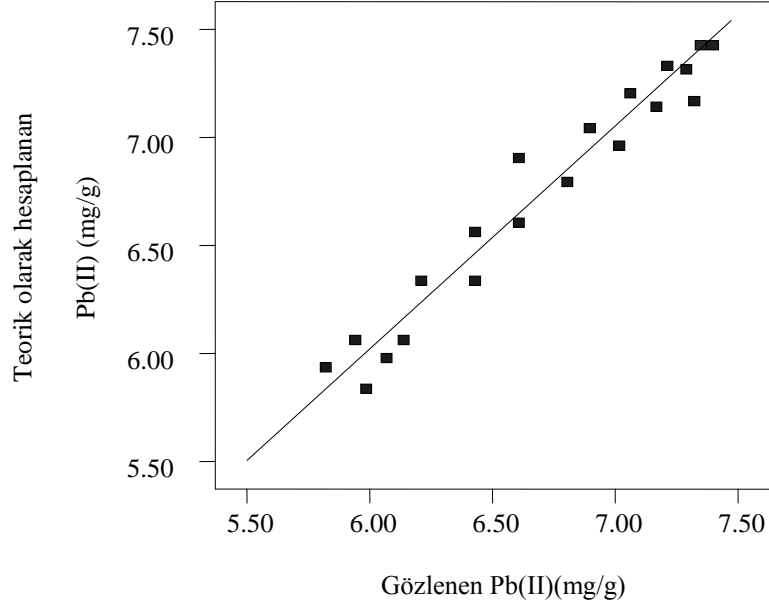
Kaynak	Kareler toplamı	DF	F-Değeri	p-Değeri	
Model(Quadratic)	5.36	9	5.77	0.0057	Önemli
X ₁	0.48	1	4.68	0.0558	
X ₂	0.060	1	0.59	0.4618	
X ₃	0.046	1	0.44	0.5199	
X ₁ X ₂	0.48	1	4.61	0.0575	
X ₁ X ₃	0.023	1	0.22	0.6462	
X ₂ X ₃	0.060	1	0.58	0.4652	
X ₁ ²	1.42	1	13.75	0.0041	
X ₂ ²	2.87	1	27.83	0.0004	
X ₃ ²	0.62	1	6.03	0.0340	

$$R^2=0.84$$

Regresyon analizinden sonra Pb(II) adsorpsiyonunu C₀, pH ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak veren quadratik model eşitliği (model tarafından önerilen) gerçek ve kodlu değerleri için Eşitlik 4.2 ve 4.3’ te verilmiştir.

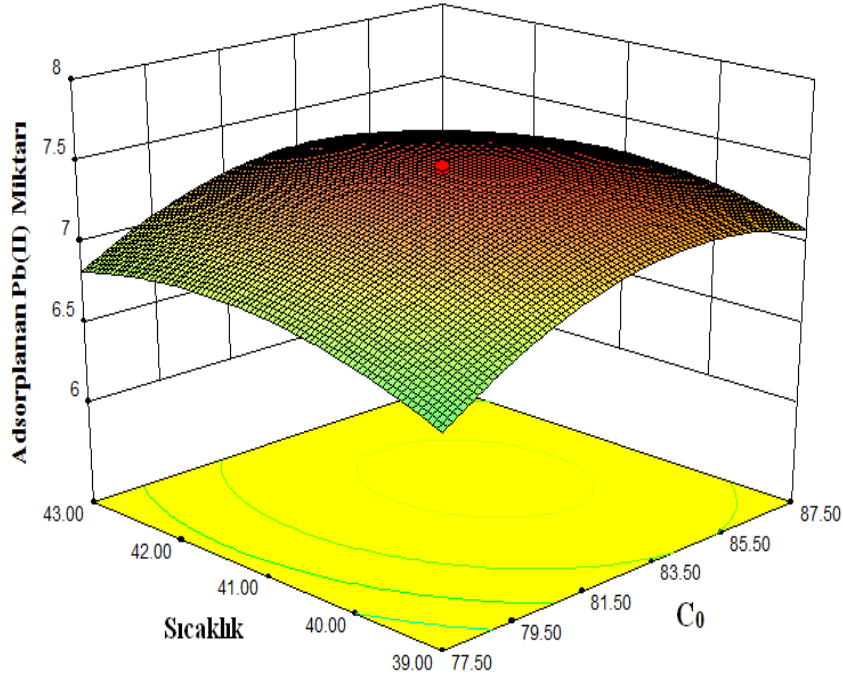
$$\begin{aligned} \text{Adsorplanan Pb(II) Mik. (mg/g)(Gerçek değerler)} = & -396.96601 + 3.27188[\text{Co}] + \\ & 64.83068[\text{pH}] + 3.89821[\text{Sıcaklık}] - 0.16250[\text{Co}][\text{pH}] - \\ & 5.375\text{E-}003[\text{Co}][\text{Sıcaklık}] + 0.14375[\text{pH}][\text{Sıcaklık}] - \\ & 0.012554[\text{Co}]^2 - 4.96034[\text{pH}]^2 - 0.051946[\text{Sıcaklık}]^2 \end{aligned} \quad (4.2)$$

$$\begin{aligned} \text{Adsorplanan Pb(II) Mik. (mg/g)(Kodlu Değerler)} = & +7.42 + 0.19[\text{X}_1] - 0.067[\text{X}_2] + \\ & 0.058[\text{X}_3] - 0.24[\text{X}_1][\text{X}_2] - 0.054[\text{X}_1][\text{X}_3] + 0.086[\text{X}_2][\text{X}_3] - \\ & 0.31[\text{X}_1]^2 - 0.45[\text{X}_2]^2 - 0.21[\text{X}_3]^2 \end{aligned} \quad (4.3)$$



Şekil 4.1. Teorik olarak hesaplanan değerlere karşı gözlenen (deneysel) değerlerin dağılımı

Şekil 4.1. model tarafından teorik olarak hesaplanan değerlere karşı gözlenen (deneysel) değerlerin ilişkisini göstermektedir. Deneysel verilerle modelden hesaplanan değerlerin uyumlu olduğu görülmektedir.



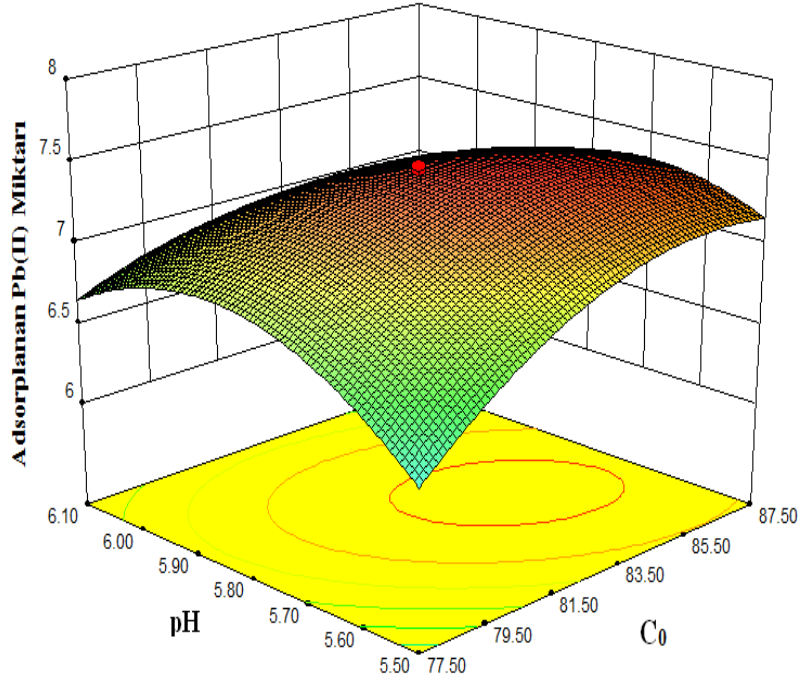
Şekil 4.2. Sabit pH değerinde (5.80) C_0 ve sıcaklığın Pb(II) adsorpsiyonuna etkisi

Şekil 4.2, C_0 ve sıcaklığın pomzanın adsorpsiyon kapasitesine etkisini göstermektedir. Şekilden de görüleceği üzere sıcaklık adsorpsiyon üzerine pozitif bir etki yapmaktadır. Adsorpsiyon kapasitesi sıcaklık 39 dan 41°C' ye yükselirken artmaktadır, adsorpsiyonun maksimum değerinin ise yaklaşık 41 °C olduğu görülmektedir. Raji ve Anirudhan (1997), artan sıcaklıkla adsorpsiyonun artmasının adsorbent yüzeyindeki porların açılması ve böylelikle metal adsorpsiyonunun artması sebebiyle olabileceğini açıklamışlardır. Mittal ve ark., (2005) ise çalışmalarında endotermik bir adsorpsiyon prosesinde sıcaklığın artmasıyla büyük metal moleküllerinin hareketliliklerinin arttığını ve moleküllerin adsorbent yüzeye çarparak adsorpsiyonun sıcaklıkla arttığını belirtmişlerdir. Bir başka görüş ise; artan sıcaklığın adsorbentin iç yapısında şişmeye sebep olduğu ve böylece metal iyonlarının bu açılmış gözeneklere daha fazla nüfuz ederek adsorpsiyonun artmasına sebep olabileceğidir (Özer ve ark., 2004). Benzer gözlemler daha önceki literatürlerde de rapor edilmiştir (Bütün, 2006; Papandreou ve ark., 2011; Sethu ve ark., 2010; Shi ve ark., 2009). Düşük derişimlerde yüzey aktif sitelerin çözeltideki metal iyonlarına oranı yüksektir böylece bütün metal iyonları aktif sitelerle etkileşmekte ve adsorbe olmaktadır.

Şekilden C_0 ' ın 77.50' den 83.50 mg/L' ye yükselmesiyle adsorpsiyon kapasitesinin de hızlı bir şekilde arttığı ve adsorpsiyonun maksimum olduğu noktanın ise yaklaşık 84.00 mg/L olduğu görülmektedir. C_0 , 83.50 ile 85.50 mg/L arasında iken yüzey aktif siteler metal iyonlarına doymuştur ve adsorpsiyon dengededir. Bu faz dereceli adsorpsiyon aşamasıdır, C_0 arttıkça adsorpsiyon kapasitesinin artış hızı da yavaşça artmaktadır ve daha sonra metal alımı dengeye ulaşmaktadır. C_0 , 85.50 den 87.50' ye yükseldiğinde adsorbent yüzeyindeki porlar daha fazla metal alımına yetersiz kalmakta ve adsorbe olamayan iyonlar süspansiyon halinde çözeltide bulunmaktadır. Benzer sonuçlar Jiang ve ark., (2009) tarafından da gözlenmiştir.

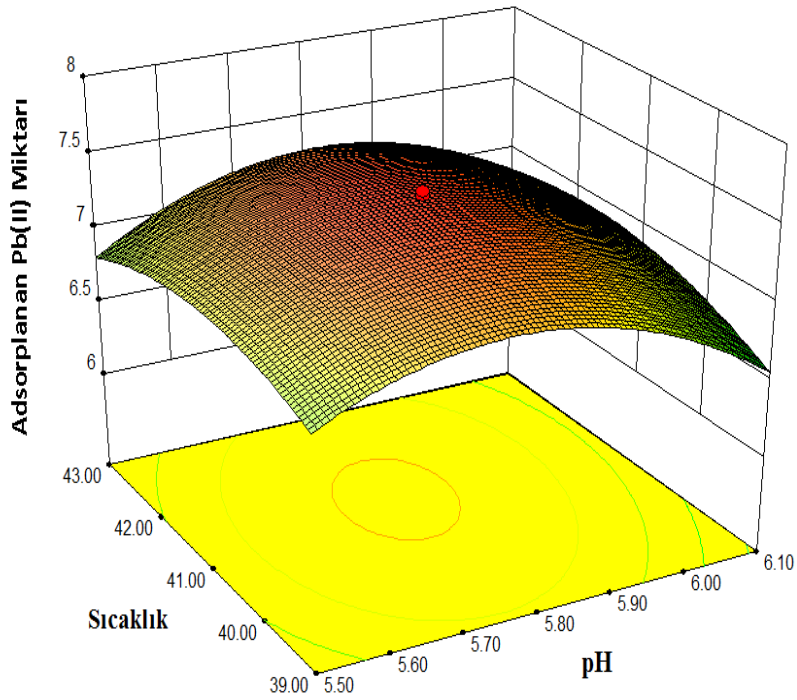
Şekil 4.3. ortam pH' sının ve C_0 ' ın adsorpsiyon üzerine etkisini açıklamaktadır. Şekilden de görüleceği üzere pH 5.50' den 5.80' e yükselirken adsorpsiyon kapasitesi hızla artmaktadır ancak daha yüksek pH değerlerinde adsorpsiyonun düştüğü gözlenmektedir. pH değeri arttıkça metal bağlama sitelerinin deprotonlaşması sebebiyle adsorbent yüzeyindeki negatif yük artar. Bu sebeple adsorpsiyon artmaktadır. Benzer yorumlar Anirudhan ve Sreekumari (2011) tarafından da yapılmıştır. Artan pH değeri ile adsorpsiyonun artması durumunu Anirudhan ve Sreekumari (2011) aynı fonksiyonel gruplar için metal katyonları ile protonlar arasındaki rekabetin azalması ile açıklamışlardır. Yüksek pH değerlerindeki adsorpsiyon mekanizması eşitlik 4.4 ve 4.5' te gösterilmiştir (Sarı ve ark., 2007a). Düşük pH değerlerinde (2.00-4.00) adsorbent yüzeyindeki pozitif yük yoğunluğunun artması sebebiyle adsorbent ile metal iyonları (M^{2+} : Pb^{2+}) arasında elektrostatik itme gerçekleşir ve kenar gruplar pozitif yük ($Si-OH_2^+$) ile yüklendiği için adsorbent yüzeyine pozitif yüklü metal iyonları tutunamaz ve düşük adsorpsiyon gözlenir (Sarı ve ark., 2007a). Bu mekanizma eşitlik 4.6 ile gösterilmiştir.





Şekil 4.3. Sabit sıcaklıkta (41 °C) C_0 ve pH'nın Pb(II) adsorpsiyonuna etkisi

Sıcaklık ve ortam pH'sının Pb(II) adsorpsiyonuna etkileri Şekil 4.4' te gösterilmiştir.



Şekil 4.4. Sabit C_0 ' da (82.50) pH ve sıcaklığın Pb(II) adsorpsiyonuna etkisi

4.1.4. Optimizasyon

Optimizasyon prosedüründe proses maliyeti oldukça önemlidir bu sebeple maliyetin düşük, sonucun maksimum olduğu proses araştırılmalıdır. İstenilen düzeyde ve kalitede verimin alınabilmesi için, proses parametrelerinin (pH, sıcaklık, zaman v.s.) optimum seviyede belirlenmesi gerekir bu da birçok deney yapmayı gerektirdiği gibi zaman, işgücü ve maliyeti arttırmaktadır. Laboratuvar şartlarında kullanılan kimyasallar göz ardı edilebilecek düzeyde olsa da endüstriyel boyutlarda düşünüldüğünde iş gücü, enerji, zaman ve kimyasal sarfiyat da oldukça yüksek olacaktır. Bu nedenle optimizasyon prosedüründe seçilen aralıklar ve yapılan deneyler zaman ve maliyet açısından ekonomik olmalıdır.

Parametrelerin optimizasyonunda MKT den elde edilen grafikleri doğru yorumlamak oldukça önemlidir. pH değerindeki küçük bir artma ya da azalma yanıtı önemli ölçüde değiştirmiştir (bk. Şekil 4.3). Bu nedenle optimizasyon için pH, 5.50-6.10 aralığında seçilmiştir. pH 6.10' dan daha yüksek değerlerde, Pb iyonlarının hidroksitleri şeklinde çökmesi gözlemlendiği için bu değer yukarısında çalışılmamıştır. Seçilen bu aralık olası bir atık suyun pH değerine yakındır.

Başlangıç metal iyonu derişimi adsorpsiyon prosesinde en etkili parametrelerden biridir. Bu sebeple aralıklar maksimum yanıtın alındığı noktayı belirleyebilecek şekilde FFD ve en dik artış adımlarından elde edilen bilgi ışında 77.50-87.50 mg/L olarak belirlenmiştir.

Sıcaklık FFD' den de belirlendiği üzere adsorpsiyonu etkileyen üçüncü önemli parametredir. Sıcaklıktaki bir birimlik artış pH' nın aksine yanıtı önemli ölçüde değiştirmez bu sebeple en dik artış adımında tecrübe edilen bilgiler doğrultusunda sıcaklık aralığı 39-43 °C olarak belirlenmiştir.

Parametrelerin optimum değerlerinin belirlenmesi amacıyla model tarafından önerilen gerçek değerler için model eşitliğinden yola çıkılarak matematiksel olarak daha önce belirttiğimiz matris yöntemiyle optimum koşullar bulunabilir (Myers ve Montgomery, 2002). Bunun için eşitlik 3.5 kullanılmıştır. Pb(II) adsorpsiyonu için MKT tarafından önerilen model eşitliği daha önce eşitlik (4.2) de verilmiştir.

Bu eşitlik yardımıyla **b** ve **B** matrislerini oluşturursak;

$$X_s (\text{Stationary points}) = \begin{bmatrix} X_1(C_0) \\ X_2(\text{pH}) \\ X_3(\text{Sıcaklık}) \end{bmatrix}, \quad b = \begin{bmatrix} 3.27188 \\ 64.83068 \\ 3.89821 \end{bmatrix}$$

$$B = \begin{bmatrix} -0.012554 & -0.16250/2 & -5.375E - 003/2 \\ -0.16250/2 & -4.96034 & 0.14375/2 \\ -5.375E - 003/2 & 0.14375/2 & -0.051946 \end{bmatrix}$$

matrisleri meydana gelir (Montgomery, 1996).

$X_s = \frac{1}{2} s B^{-1} b$ (Eşitlik 3.5) eşitliğinden değerleri yerine koyarak gerekli işlemleri yaparsak optimum noktaları tespit ederiz.

$$X_s = -1/2 \begin{bmatrix} -91.49377959 & 1.599249794 & 6.941956592 \\ 1.599380012 & -0.23367972 & -0.405999792 \\ 6.950943392 & -0.406146995 & -20.17200744 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 3.27 \\ 4.83 \\ 3.90 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 84.30 \\ 5.75 \\ 41.11 \end{bmatrix}$$

Eşitlikten elde edilen optimum noktalar aşağıdaki gibi belirlendi.

$C_0 = 84.30 \text{ mg/L}$

$\text{pH} = 5.75$

$\text{Sıcaklık} = 41.11 \text{ }^\circ\text{C}$

Bu optimum noktalarda teorik olarak hesaplanan adsorbe edilen Pb (II) miktarı ve adsorpsiyon verimi aşağıda olduğu gibidir.

Optimum adsorbe edilen mik. (Q_e)=7.46 mg/g

Adsorpsiyon verimi (%)= 88.49

Ayrıca bu optimum noktalarda yapılan deneylerle teorik olarak hesaplanan (adsorplanan mik. ve adsorpsiyon verimi) değerlere yakın sonuçlar bulunarak doğrulanmıştır. Deneysel olarak bulunan değerler aşağıda olduğu gibidir.

Optimum adsorbe edilen mik. (Q_e)=7.59mg/g

Adsorpsiyon verimi (%)= 90.04

olarak bulunmuştur. Çizelge 4.6' da literatürde çalışılan diğer adsorbentler ile pomza arasında kurşun adsorpsiyonunun bir kıyaslaması verilmiştir. Çizelge incelendiğinde bu çalışmada kullanılan pomzanın sulu ortamlardan Pb(II) adsorpsiyonu için iyi ve kullanılabilir bir adsorbent olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.6. Literatürden alınan değişik adsorbentler üzerine Pb(II) adsorpsiyonu

Adsorbent	Pb(II) Adsorpsiyonu (mg/g)	Referans
Poli 2-hidroksietil metakrilat	3.04	Moradi ve ark., 2009
Akçaağaç talaşı	3.19	Yu ve ark., 2001
Serisit	4.70	Tiwari ve ark., 2007
Pirinç kabuğu	8.60	Zulkali ve ark., 2006
Purolite C100	9.64	Abo-Farhaa ve ark., 2009
Granül aktif karbon	10.77	Machida ve ark., 2005
Zeolitic tüf	15.79	Karataş, 2012
Modifiye edilmiş /modifiye edilmemiş kaolinit kili	20 / 4.20	Jiang ve ark., 2009
Tespah ağacı keki (NOC)	30	Rao ve Khan, 2007
Kemik tozu	55.30	Abdel-Halim ve ark., 2003
Aktif karbon (palmiye kabuğu)	95.20	Issabayeva ve ark., 2006
Pomza	7.59	Bu çalışma

4.2. Adsorpsiyon Kinetiğinin İncelenmesi

Adsorpsiyon, sıvı ortamdan adsorbent üzerine iyonun kütle transferini içeren fizikokimyasal bir prosestir. Adsorpsiyon kinetiği, proses verimi için önemli olan adsorpsiyon mekanizması hakkında bilgi verir. Kinetik çalışmalar katı-sıvı ara yüzeyinde metal adsorpsiyonunun zamanla değişimini kontrol eder. Adsorpsiyon kinetiğinin anlaşılması ile etkin adsorbat- temas süresi yani alıkoyma süresi bulunur

Adsorpsiyon kinetiği için üç temel kinetik model kullanıldı. En iyi uyumu veren eşitlik regresyon katsayısına (R^2) bakılarak belirlendi.

Adsorpsiyon kinetiğinin incelenmesi için farklı zaman aralıklarında ($C_0= 84.30$ mg/L, Adsorbent mik.= 10 g/L, pH= 5.75, Kar. Hızı= 650 rpm) adsorpsiyon verileri kullanıldı.

Pseudo birinci derece kinetik model için;

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (4.7)$$

eşitliğine göre t ' ye karşı $\log (q_e - q_t)$ grafiği çizilerek incelemeler yapıldı.

Pseudo ikinci derece kinetik model için;

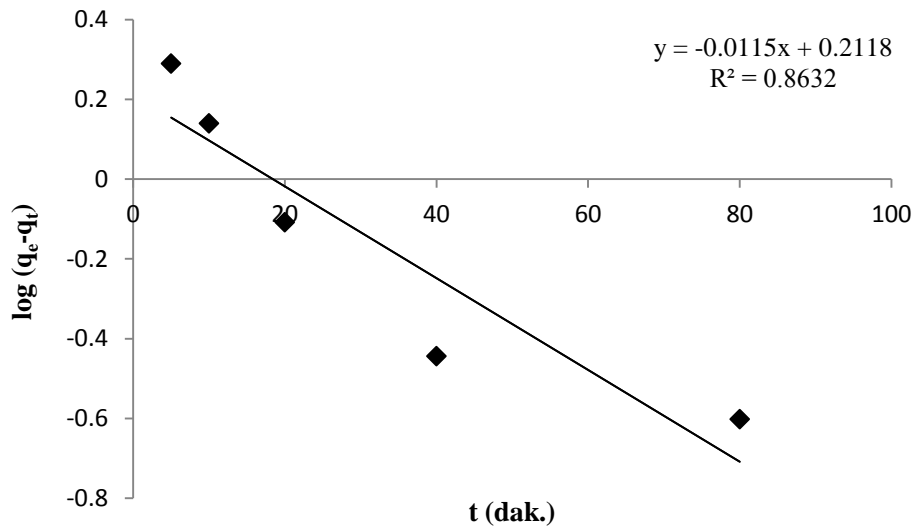
$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (4.8)$$

eşitliğe göre t ' ye karşı $\frac{t}{q_t}$ grafiği çizilerek incelemeler yapıldı.

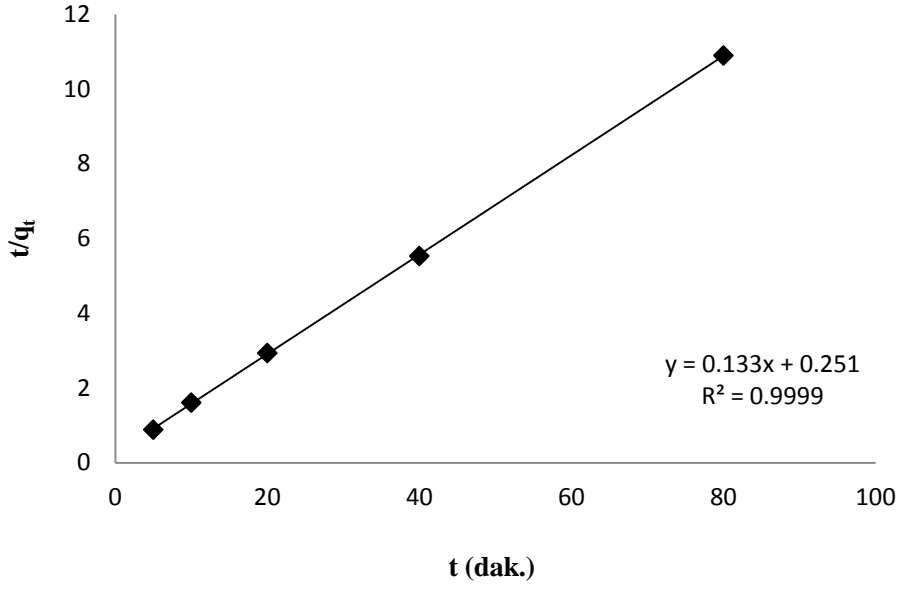
Elovich kinetik modeli için;

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln \alpha \beta + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (4.9)$$

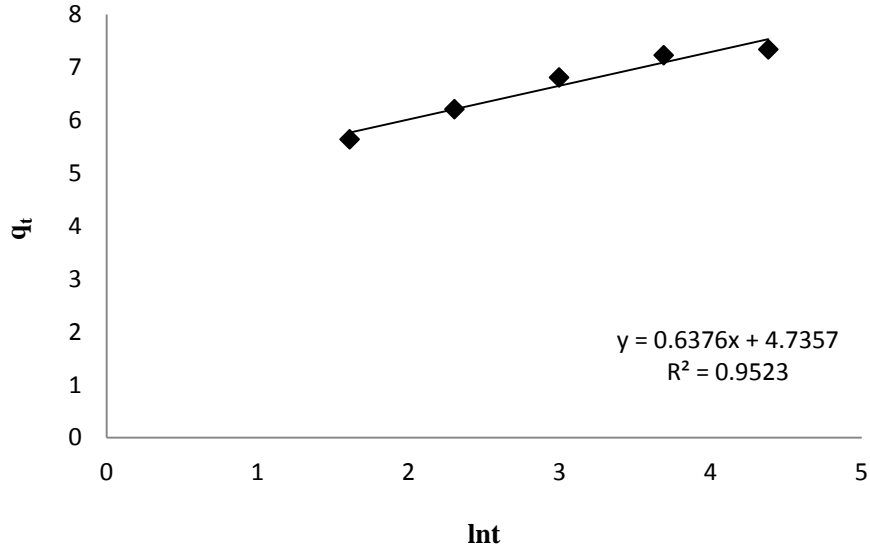
eşitliğe göre $\ln t$ ' ye karşı q_t grafiği çizilerek incelemeler yapıldı. Grafik ve sonuçlar, Şekil 4.5, 4.6, 4.7 ve Çizelge 4.7 de verilmiştir.



Şekil 4.5. Pseudo birinci derece kinetik eğrisi



Şekil 4.6. Pseudo ikinci derece kinetik eğrisi



Şekil 4. 7. Elovich kinetik eğrisi

Çizelge 4.7. Kinetik model verileri ile deneysel ve hesaplanan Q_e değerlerinin karşılaştırılması ($C_0= 84.30$ mg/L, Adsorbent mik.= 10 g/L, pH= 5.75, Kar. Hızı= 650 rpm)

T(K)	Q_e (Deney.) (mg/g)	Pseudo-birinci derece			Pseudo-ikinci derece			Elovich kinetik		
		kinetik model			kinetik model			α	β	R^2
		$(Q_e)_{hesap.}$ (mg/g)	k_1 (1/dak.)	R^2	$(Q_e)_{hesap.}$ (mg/g)	k_2 (g/mg dak.)	R^2	(mg/g dak.)	(g/mg)	
314	7.59	1.63	0.03	0.86	7.52	0.07	0.99	1681.4	0.64	0.95

Çizelge 4.7'deki değerlere bakıldığında ikinci derece kinetik modelden elde edilen korelasyon katsayıları oldukça yüksektir. Bu kinetik modelden hesaplanan Q_e değerleri deneysel olarak bulunan Q_e değerleri ile iyi uyum göstermektedir. Bu nedenle adsorpsiyon sistemi ikinci derece kinetik modele daha uyumludur. Daha önceki çalışmalarda da benzer sonuçlar bulunmuştur (Ghassabzadeh ve ark., 2010; Hussain ve ark., 2009; Mathialagan ve Viaraghavan, 2002; Sarı ve Tuzen, 2009).

4.3. Adsorpsiyon Termodinamiğinin İncelenmesi

Termodinamik bir fiziksel veya kimyasal dönüşüm sırasında sistemin iç enerji, entalpi, entropi ve serbest enerji değerlerini tayin eder ve bunların reaksiyon şartlarına bağlılığını inceler. Kimyasal reaksiyonlara eşlik eden termal olayların ve reaksiyona giren maddelerin termal özelliklerinin, özellikle entropi ve entalpinin incelenmesi reaksiyonların istemliliği hakkında genel bir kriter ortaya koymamıza ve denge hakkında bilgi edinmemize yardımcı olur.

Adsorpsiyon için bazı termodinamik parametreler (ΔG° ; ΔH° ve ΔS° gibi) Eşitlik 4.13 kullanılarak belirlenmiştir.

$$K_C = \frac{C_A}{C_S} \quad (4.10)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_C \quad (4.11)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (4.12)$$

Eşitlik lineer hale dönüştürülürse;

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (4.13)$$

Burada;

K_C : Denge sabiti

C_A : Denge de adsorbe edilen metal iyonu miktarı

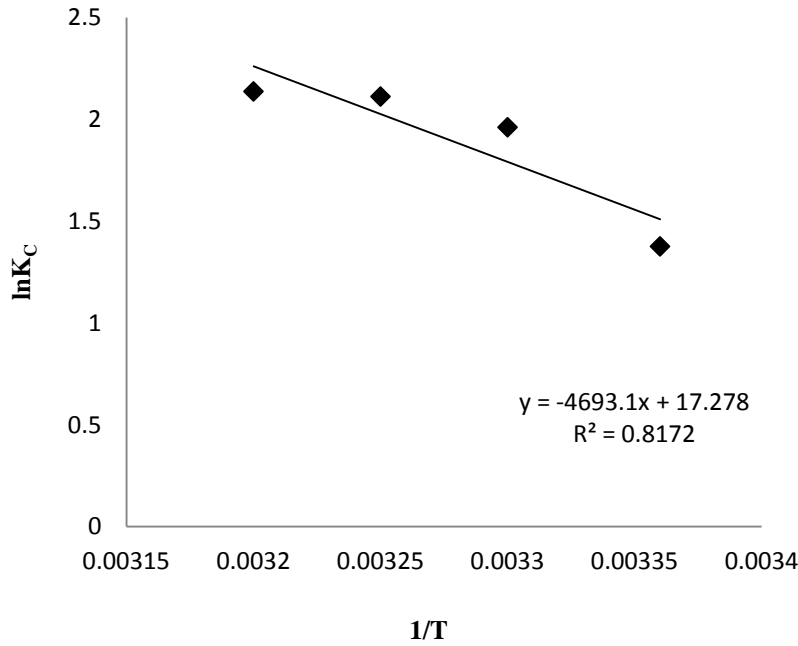
C_S : Denge de çözültide kalan (adsorbe edilmeyen) miktar . (C_A ve C_S , deneysel değerler kullanılarak bulundu)

ΔG° : Serbest entalpi değişimi (kJ/mol)

ΔH° : Entalpi değişimi (kJ/mol)

ΔS° : Entropi değişimi ($J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

olarak tanımlanır. $1/T$ ' ye karşı $\ln K_c$ grafiği çizilerek eğim ve kaymadan ΔH° ve ΔS° bulundu. Grafik ve sonuçlar Şekil 4.8 ve Çizelge 4.8' de verilmiştir.



Şekil 4.8. $1/T$ ' ye karşı $\ln K_c$ eğrisi

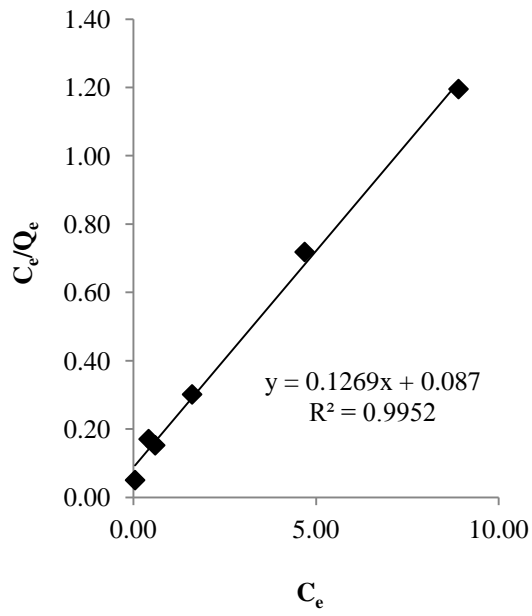
Çizelge 4.8. Termodinamik parametreler ($C_0= 84.30$ mg/L, Adsorbent mik. 10g/L, pH= 5.75, K.Hızı= 650rpm).

T(K)	lnKc	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol K)
298	1.38	-3.79		
303	1.96	-4.51	39.02	143.65
308	2.11	-5.23		
313	2.14	-5.94		

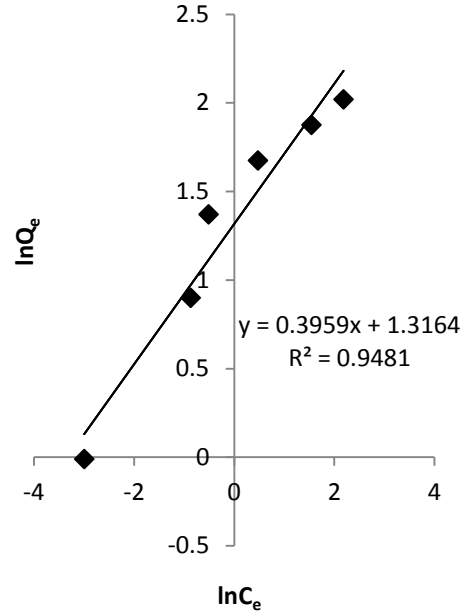
Çizelge 4.8'deki sonuçlara bakıldığında ΔH° nin pozitif değerde olduğu gözükmemektedir (Bulut ve Baysal, 2006; Sarı ve ark., 2007b). Bu da adsorpsiyonun endotermik özellikte olduğunu ifade eder. Negatif ΔG° değeri adsorpsiyonun termodinamik olarak kendiliğinden gerçekleştiğine ve artan sıcaklıkla ΔG° değerindeki azalma adsorpsiyonun yüksek sıcaklıklarda daha uygulanabilir olduğuna işaret eder. Pozitif ΔS° değeri ise katı/çözelti ara yüzeyindeki rastlantısallığın arttığını ve söz konusu metal iyonları için adsorbentten afinitesini gösterir. Ayrıca pozitif ΔS° değeri metal iyonlarının ve adsorbentten bazı yapısal değişikliklerine işaret etmektedir (Ajmal ve ark., 2003).

4.4. Sonuçların İzoterm Denklemlerine Uygulanması

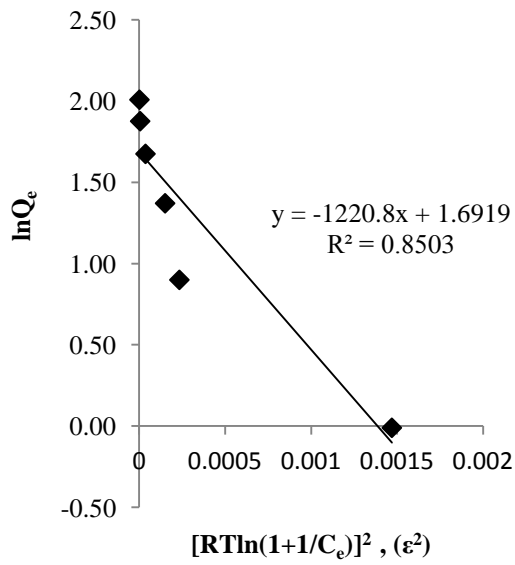
Adsorpsiyon dengesi, adsorpsiyon izotermi olarak bilinen bağlantılarla ifade edilir. Adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon sistemlerinin dizaynı için oldukça önemlidir. Genel olarak adsorpsiyon izotermi adsorbentten, adsorbat ile nasıl etkileştiğini tarif eder. Pb(II) adsorpsiyonu için dört farklı adsorpsiyon izoterm denklemleri (Langmuir, Freundlich, Dubinin–Radushkevich ve Temkin) uygulanmıştır. Bu dört denklemin lineer eğrileri Şekil 4.9'da, elde edilen izoterm sabitleri ve korelasyon katsayıları Çizelge 4.9'da verilmiştir.



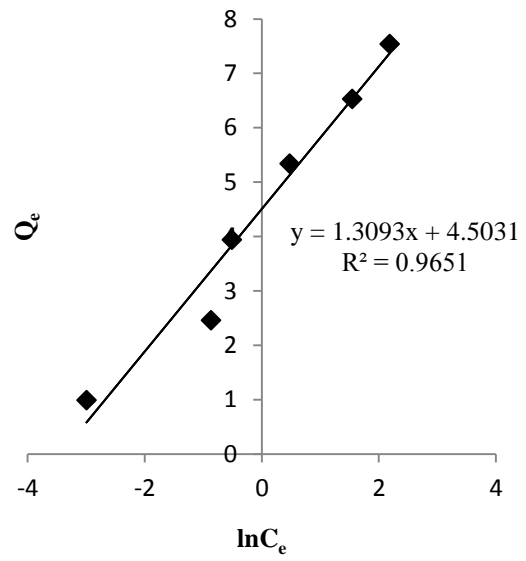
(a)



(b)



(c)



(d)

Şekil 4.9. a-Langmuir, b-Freundlich, c-Dubinin- Radushkevich ve d-Temkin izotermeleri (T=41°C, Adsorbent Mik.= 10 g/L, pH= 5.75, K.hızı=650rpm).

Çizelge 4.9. İzoterm sabitleri (T=41 °C, Adsorbent Mik.= 10 g/L, pH= 5.75, K.hızı= 650 rpm).

	Langmuir	Freundlich	Dubinin- Radushkevich	Temkin			
q_{max} (mg/g)	7.98	n	2.53	q_m (mg/g)	5.43	B_T	1.31
K_L (L/mg)	1.41	K_f	3.73	B_D (mg ² /J ²)	1220.8	A_T (L/mg)	31.17
R_L	0.01			E (kJ/mol)	4.19		
R^2	0.99	R^2	0.95	R^2	0.85	R^2	0.97

Çizelge 4.9' daki korelasyon katsayılarına bakıldığı zaman Langmuir ve Temkin denklemlerinin diğerlerine göre daha uyumlu olduğu görülmektedir. Langmuir parametrelerinden K_L değeri kullanılarak bulunan boyutsuz ayırma faktörü olan R_L değeri ise 0.01 olarak bulunmuştur. Bu sonuç adsorpsiyon prosesinin favori olduğunu göstermektedir (Yahaya ve ark., 2009).

Dubinin-Radushkevich izoterm denkleminde hesaplanan E değeri ise 4.19 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Bu bilgilere göre adsorpsiyon prosesinin mekanizmasının fiziksel olduğu söylenebilir.

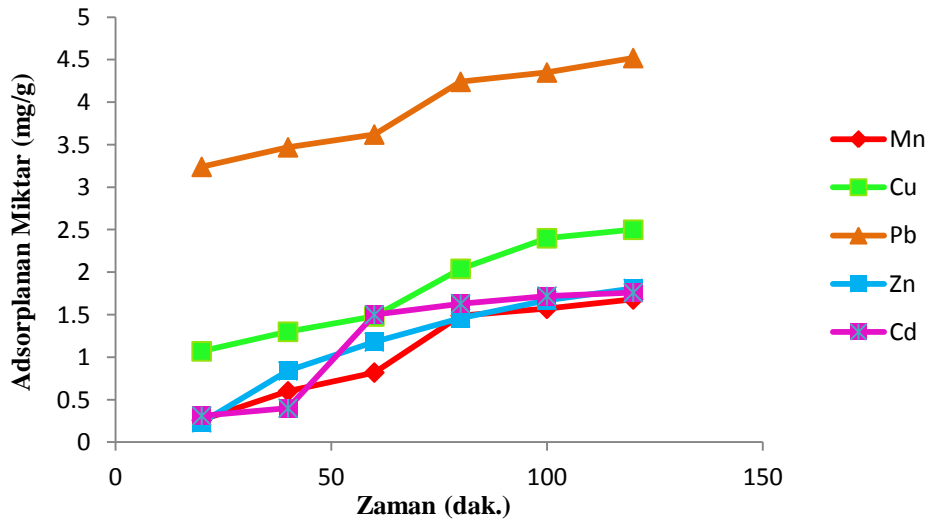
4.5. Yarışmalı Adsorpsiyon Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Tekli çözeltilerden Pb(II) adsorpsiyonu için pomzanın uygun bir adsorbent olduğu şimdiye kadar yapılan çalışmalardan anlaşılmıştır. Ancak metal iyonlarının bir arada olduğu çözeltilerden adsorbente olan ilgisi ve adsorplanma miktarı önemlidir. Endüstriyel atık suların birden fazla metal iyonu içerdiği göz önünde bulundurularak laboratuvar ortamında endüstriyel atık sulara benzer çok metalli çözeltilerden adsorpsiyon çalışılmıştır. Bu çalışma metal iyonlarının bir arada olduğu çözeltilerden Pb(II) iyonunun başka metal iyonlarının varlığında adsorplanmasının, tekli çözeltilerden adsorplanan miktarına göre nasıl değiştiğini görmek ve adsorbentin adsorplama kapasitesini incelemek açısından önemlidir.

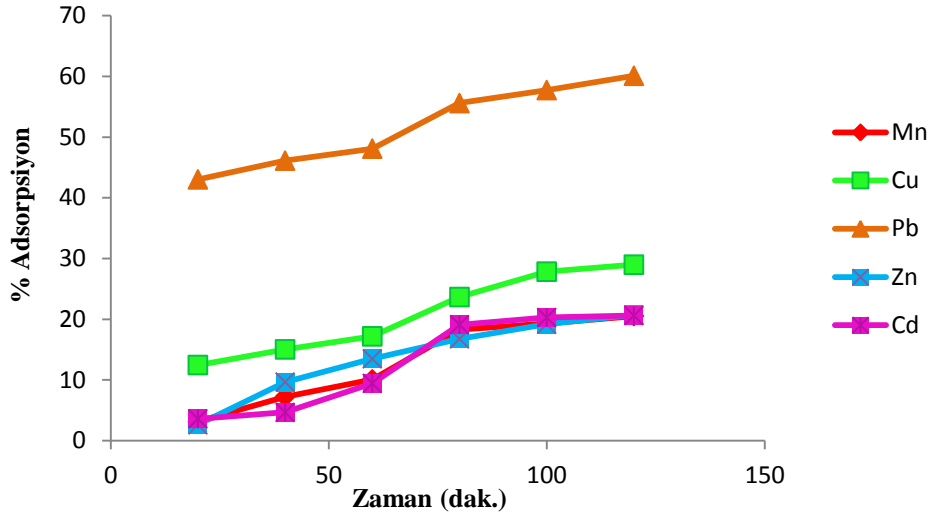
Bunun için sabit derişimde (80 mg/L) Mn, Pb, Cu, Zn ve Cd içeren suni bir atık su örneği hazırlandı. Daha sonra pomza ile sıcaklık ayarlı magnetik karıştırılmalı su banyosunda muamele edildi. Pomza derişimi önceki çalışmalarda olduğu gibi 10 g/l olarak sabit tutuldu.

Farklı zaman aralıklarında (20, 40, 60, 80, 100,120 dak.) numuneler alınarak süzöldü ve süzöntü derişimleri AAS ile belirlenerek gerekli hesaplamalardan sonra adsorpsiyon miktarları ve yüzdesi hesaplandı. Sonuçlar Şekil 4.10 ve Şekil 4.11’ de verilmektedir.

Adsorpsiyon çalışmaları yaklaşık 25 °C ve pH 5.75 de gerçekleştirildi. Yapılan literatür çalışmalarında; Pb(II), Cd(II), Cu(II), Zn(II) iyonlarının farklı adsorbentlerle adsorpsiyonunun optimum pH değerleri yaklaşık olarak 5.50-6.50 aralığında olduğu görölmüştür (Anirudhan ve Sreekumari, 2011; Arpa ve ark., 2000; Bhattacharya ve ark., 2006; Ghassabzadeh ve ark., 2010; Meng ve ark., 2009; Ozdes ve ark., 2011; Pelleri ve ark., 2012). Bu sebeple bu iyonların, çok metalli suni atık sulardan yarışmalı adsorpsiyonu için çalışılan pH değeri uygundur.



Şekil 4.10. Çok metalli atık sulardan adsorplanan ağır metal miktarları (mg/g)



Şekil 4.11. Çok metalli atık sulardan adsorplanan metallerin % adsorpsiyonu

Şekil 4.10 zamanla adsorplanan metal iyonu miktarını vermektedir. Şekilden de görüldüğü gibi zamanla adsorplanan miktar artmış ve yaklaşık 100 dakika sonra ise fazla bir artış görülmemiştir. Adsorbent, üzerindeki aktif siteler metal iyonlarının bağlanmasıyla doygunluğa ulaşmıştır. Bu sebeple adsorbe edilen miktarlar fazla değişmemiştir.

Adsorbentin adsorlayacağı iyon tercihi büyük ölçüde metal iyonlarının elektronik, iyon yükü ve iyonik çap gibi özelliklerine bağlıdır. Adsorpsiyon afinitesindeki farklılık atomların elektronegatifliklerindeki farklılıklardan da açıklanabilir (Bueno ve ark., 2008).

Pb(II) iyonunun diğer metallere göre çok daha yüksek oranda adsorplandığı görülmektedir. Bu da kurşun iyonunun diğer metallere göre elektronegativitesinin daha yüksek, atom yarıçapının ise daha düşük olmasıyla açıklanabilir (Chakravarty ve ark., 2010). Ayrıca daha küçük iyon yarıçapına sahip olan metallerin yüzeye tutunmasının büyük olanlarına oranla daha yüksek olduğu benzer çalışmalar tarafından da bildirilmiştir (Al-Rub ve ark., 2006; Jang ve ark., 2005; Sağ ve ark., 2002).

Şekil 4.10 dan görüleceği üzere dengede adsorplanan metal miktarı (mg/g) sıralamasının $Pb^{+2} > Cu^{+2} > Cd^{+2} \approx Zn^{+2} > Mn^{+2}$ olduğu; Şekil 4.11'den ise dengede yüzde adsorpsiyonda metallerin adsorpsiyon sırasının $Pb^{+2} > Cu^{+2} > Cd^{+2} \approx Zn^{+2} > Mn^{+2}$ olduğu görülmektedir.

Bulunan ağır metal giderim yüzdeleri (dengede) yaklaşık olarak; Pb %60.12, Cu %28.99, Cd %20.62, Zn%20.60, Mn%20.52 olarak tespit edilmiştir.

Bu metal iyonlarının elektronegativite sıralaması $Pb^{+2} > Cu^{+2} > Cd^{+2} > Zn^{+2} > Mn^{+2}$ şeklindedir (bkz. Çizelge 1.2). Her iki grafikte de elde edilen sonuçların elektronegativite sıralaması düşünülürse birbiriyle uyumlu olduğu gözükmektedir.

Bütün bu sonuçları dikkate alarak; pomzanın birçok endüstriyel atık sulardan ağır metal giderimi için uygun ve kullanılabilir olduğunu söyleyebiliriz. Ayrıca pomzanın doğal bir adsorbent olması, doğada bol bulunur olması ve ekonomik olması bu adsorbentin önemini göstermektedir. Bu çalışmanın bundan sonraki birçok araştırmalara ışık tutacağı kanaatini taşımaktayız.

5. GENEL SONUÇLAR

Yapılan çalışmalar sonucu elde edilen verileri özet olarak aşağıdaki gibi sıralayabiliriz.

- 1- Ağrı Dağı eteklerinden toplanan pomza örnekleri adsorbent olarak hazırlanmıştır.
- 2- Pomzanın yüzey özelliklerinin ve kimyasal yapısının belirlenmesi amacıyla BET ve EDX analizleri yapılmıştır. Adsorbentin por hacmi, por çapı ve BET yüzey alanı sırasıyla $0.007976 \text{ cm}^3/\text{g}$, 185.86 \AA ve $2.33 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak hesaplanmıştır. EDX analizi sonucuna göre Ağrı Dağı eteklerinden toplanan pomzanın; SiO_2 : %70.90; Al_2O_3 : %16.70; MgO :%1.4; Na_2O :3.9; CaO :5.20; K_2O :2.00 içerdiği tespit edilmiştir.
- 3- Adsorpsiyon prosesinde kullanılan parametreler, başlangıç metal iyonu derişimi (C_0), pH, sıcaklık, temas süresi, partikül boyutu ve karıştırma hızı olarak tespit edilmiştir.
- 4- FFD kullanılarak adsorpsiyonu etkileyen en önemli parametreler (etki sırasına göre) başlangıç metal iyonu derişimi (C_0), pH ve sıcaklık olarak belirlenmiştir.
- 5- Belirlenen bu parametrelerin optimuma yakın aralıklarının tespiti için FFD programı tarafından verilen eşitliğin yardımıyla En dik artış (Steepest ascent) deneyleri gerçekleştirilmiştir.
- 6- Optimizasyon için optimuma yakın parametre aralıkları MKT programında kullanılmış ve program tarafından öngörülen deneyler gerçekleştirilmiştir. Deneyler sonucu optimum koşullar $C_0= 84.30 \text{ mg/L}$, $\text{pH}= 5.75$, Sıcaklık = $41.11 \text{ }^\circ\text{C}$ olarak belirlenmiştir. Bu optimum noktalarda yapılan deney sonucu; optimum adsorbe edilen mik, (Q_e)= 7.59 mg/g , adsorpsiyon verimi (%)= 90.04 olarak bulunmuştur.
- 7- Elde edilen veriler kinetik eşitliklere uygulanarak adsorpsiyon kinetiğinin Pseudo ikinci derece hız modeline uyduğu tespit edilmiştir.

- 8- Termodinamik parametreler hesaplanarak adsorpsiyonun endotermik karakterli olduğu tespit edilmiştir.
- 9- Daha sonra MKT deneylerinden elde edilen optimum şartlardaki veriler dört izoterm modeline (Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich ve Temkin) uygulanmıştır. Adsorpsiyon denge bilgilerinin Langmuir izoterm modeline daha iyi uyduğu tespit edilmiştir.
- 10- Son olarak Pb(II) iyonunun da içinde bulunduğu çok metalli bir atık su örneği hazırlanarak pomzanın adsorpsiyon kapasitesi ve metal iyonlarının adsorbente olan afiniteleri incelenmiştir. Bulunan ağır metal giderim yüzdeleri (dengede) yaklaşık olarak; Pb %60.12, Cu %28.99, Cd %20.62, Zn%20.60, Mn%20.52 olarak tespit edilmiştir.

KAYNAKLAR

- Abdel-Halim, S.H., Shehata, A.M.A., El-Shahat, M.F., 2003. Removal of lead ions from industrial wastewater by different types of natural materials. *Water Research*, **37**: 1678–1683.
- Abo-Farhaa, S.A., Abdel-Aala, A.Y., Ashourb, I.A., Garamona, S.E., 2009. Removal of some heavy metal cations by synthetic resin Purolite C100. *Journal of Hazardous Materials*, **169**: 190–194.
- Ajmal, M. , Rao, R.A.K., Anwar, S., Ahmad, J., Ahmad, R., 2003. Adsorption studies on rice husk: removal and recovery of Cd(II) from wastewater. *Bioresource Technology*, **86**: 147–149.
- Akbal, F., 2005. Adsorption of dyes from aqueous solution onto pumice powder. *Colloid and Interface Science*, **286**: 455-458.
- Aktaş, N., 2005. Optimization of biopolymerization rate by response surface methodology (RSM). *Enzyme and Microbial Technology*, **37**: 441-447.
- Aktaş, N., Boyacı, I.H., Mutlu, M., Tanyolaç, A., 2006. Maximization of biological treatment efficiency of whey wastewater using response surface methodology. *Bioresource Technology*, **97**: 2252-2259.
- Al-Rub, F.A.A., El-Naas, M.H., Al-Marzouqi, A.M., 2006. Biosorption of copper on *Chlorella vulgaris* from single, binary and ternary metal aqueous solutions. *Process. Biochem.* **41**: 457–464.
- Anirudhan, T.S., Sreekumari, S.S., 2011. Adsorptive removal of heavy metal ions from industrial effluents using activated carbon derived from waste coconut buttons. *Journal of Environmental Science*, **23**: 1989-1998.

- Arpa, Ç., Başıymaz, E., Bektaş, S., Genç, Ö., Yürüm, Y., 2000. Cation exchange properties of low rank Turkish coals: removal of Hg, Cd and Pb from waste water. *Fuel Processing Technology*, **68**: 111–120.
- Asgari, G., Roshani, B., Ghanizadeh, G., 2012. The investigation of kinetic and isotherm of fluoride adsorption onto functionalize pumice stone. *Journal of Hazardous Materials*, **217-218**: 123-132.
- Baş, A.L., Demet, Ö., 1992. Çevresel Toksikoloji Yönünden Bazı Ağır Metaller. *Ekoloji*, **5**: 42-46.
- Berkem, A.R., Baykut, S., Berkem, M.L., 1994. *Fizikokimya*. İ.Ü. Basımevi, İstanbul.404.
- Bhattacharya, A.K., Mandal, S.N., Das, S.K., 2006. Adsorption of Zn(II) from aqueous solution by using different adsorbents. *Chemical Engineering Journal*, **123**: 43–51.
- Bueno, B.Y.M., Torem, M.L., Molina, F., De Mesquita, L.M.S., 2008. Biosorption of lead(II), chromium(III) and copper(II) by *R. opacus*: Equilibrium and kinetic studies. *Minerals Engineering*. **21**: 65–75.
- Bulut, Y., Baysal, Z., 2006. Removal of Pb(II) from wastewater using wheat bran. *Journal of Environmental Management*, **78**: 107-113.
- Bütün, M., 2006. *Sulardaki Kurşun İyonunun Dolgulu Kolonda Atkestanesi ile Adsorpsiyonu* (Yüksek Lisans Tezi). Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Can, M.Y., Kaya, Y., Algur, O.F., 2006. Response surface optimization of the removal of nickel from aqueous solution by cone biomass of *Pinus sylvestris*. *Bioresource Technology*, **97**: 1761–1765.

- Catalfamo, P., Arrigo, I., Primerano, P., Corigliano, F., 2006. Efficiency of a zeolitized pumice waste as a lowcost heavy metals adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*, **134**: 140–143.
- Casas, J.S., Sordo, J., 2006. *Lead: chemistry, analytical aspects, environmental impact and health effects*. 1st Ed., Elsevier, The Netherlands
- Chaari, I., Fakhfakh, E., Chakroun, S., Bouzid, J., Boujelben, N., Feki, M., Rocha F., Jamoussi, F., 2008. Lead removal from aqueous solutions by a Tunisian smectitic clay. *Journal of Hazardous Materials*, **156**: 545–551.
- Chakravarty, S., Mohanty, A., Nag Sudha, T., Upadhyay, A.K., Konar, J., Sircar, J.K., Madhukar, A., Gupta, K.K., 2010,. Removal of Pb(II) ions from aqueous solution by adsorption using bael leaves (*Aegle marmelos*). *Journal of Hazardous Materials*, **173**: 205-509.
- Çevikbas, A., İlğün, F., 1997. Türkiye Pomza Yataklarının Jeolojisi ve Ekonomisi. **I. Isparta Pomza Sempozyumu**. 26-28 Haziran, Isparta. 13-18.
- DeZuane, J., 1997. *Handbook of Drinking Water Quality*, 2nd Ed., John Wiley & Sons, Canada, 72-85.
- Dubinin, M.M., Radushkevich, L.V., 1947. Equation of the characteristic curve of activated charcoal. *Chemisches Zentralblatt*, **1**: 875.
- Elovich, S.Y., Larionov, O.G., 1962. *Theory of adsorption from solutions of non electrolytes on solid (I) equation adsorption from solutions and the analysis of its simplest form (II), verification of the equation of adsorption isotherm from solutions*. *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Otd. Khim. Nauk*, 209-216.
- Erdem, M., Ozverdi, A., 2005. Lead adsorption from aqueous solution onto siderite. *Separation and Purification Technology*, **42**: 259–264.

- Erdoğan, Ö., 2006. *Alüminyumun ve Kurşunun Birlikte Spektrofotometrik Tayinleri* (Yüksek Lisans Tezi). Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Fawell, J.K., Lund, U., Mintz, B., Galal-Gorchev, H., Helmer, R., Bonnefoy, X., Espinoza, O., Sheffer, M. 2003. *Lead in Drinking-Water: Background Document for Development of WHO Guidelines for Drinking-Water Quality*, World Health Organization, Switzerland.
- Freundlich, H., 1906. Adsorption in solutions. *Phys. Chem.* **57**: 384–410.
- Fujimoto M., 2001. *The Removal of arsenic from drinking water by Carbon adsorption* (MS Thesis). Michigan State University, Michigan.
- Ghassabzadeh, H., Torab-Mostaedi, M., Mohaddespour, A., Maragheh, M.G., Ahmadi, S.J., Zaheri, P., 2010. Characterizations of Co (II) and Pb (II) removal process from aqueous solutions using expanded perlite. *Desalination*, **261**: 73–79.
- Glasstone, S., Lewis, D., 1970. *Elements of Physical Chemistry*. 2nd Edition. Macmillan Co. Ltd, London. 609.
- Gupta, V.K., Gupta, M., Sharma, S., 2001. Process development for the removal of lead and chromium from aqueous solutions using red mud an aluminium industry waste. *Water Research*, **35(5)**:1125–1134.
- Gündüz, L., Sarıışık, A., Tozaçan, B., Davraz, M., Uğur, İ., Çankıran, O., *Pomza Teknolojisi*, Cilt II, s.206, Haziran-1998, ISPARTA.
- Güneren, E., 2010. *Sulu Çözeltideki Kurşun ve Bakır İyonlarının Bentonit ile Adsorpsiyonu* (Yüksek Lisans Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Güney, A., Yüce, A.E., Sirkeci, A.A., Subaşı, T., 2001. *Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Metal Madenler Alt Komisyonu Kurşun-Çinko-*

Kadmiyum Çalışma Grubu Raporu, Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Ankara, ISBN 975-19-2858-3.

Harrison, R.M., Laxen, D.P.H., 1984. *Lead Pollution: Causes and Control*, 2nd Ed., Cambridge University Press, Britain.

Hasany, S.M, Chaudhary M.H., 1996. Sorption potential of hare river sand for the removal of antimony from acidic aqueous solution. *Applied Radiation and Isotopes*, **47**: 467.

Homan, C.S., Brogan, G.X., Orava, R.S., 1998. *Lead Toxicity “Emergency Toxicology”*. 2 nd Ed. Lippincot-Raven, USA, 363-378.

Hussain, M.A., Salleh, A., Milow, P., 2009. Characterization of the Adsorption of the Lead(II) by the Nonliving Biomass *Spirogyra neglecta* (Hasall) Kützing . *American Journal of Biochemistry and Biotechnology*, **5(2)**: 75-83.

Hwang, S., Hansen, C.L., 1997. Modeling and optimization in anaerobic bioconversion of complex substrates to acetic and butyric acids. *Biotechnology and Bioengineering*, **54**: 451-460.

Issabayeva, G., Aroua, M.K., Sulaiman, N.M.N., 2006. Removal of lead from aqueous solutions on palm shell activated carbon. *Bioresource Technology*, **97**: 2350–2355.

Jang, A., Seo, Y., Bishop, P.L., 2005. The removal of heavy metals in urban runoff by sorption on mulch. *Environmental Pollution*, **133**: 117–127.

Jiang, M., Wang, Q., Jin, X., Chen, Z., 2009. Removal of Pb(II) from aqueous solution using modified and unmodified kaolinite clay. *Journal of Hazardous Materials*, **170**: 332- 339.

Karataş, M., 2012. Removal of Pb(II) from water by natural zeolitic tuff: Kinetics and Thermodynamics. *Journal of Hazardous Materials*, **199-200**: 383-389.

- Kaye, S., 1960. Lead Poisoning. *Virginia Medical Monthly*, **87**: 31-32.
- Kayman, E., 2009. *Sulu Çözeltilerdeki Kurşun İyonlarının Kestane Kabuğu ve Kayısı Çekirdeğinden Üretilen Aktif Karbonlar ile Adsorpsiyonu* (Yüksek Lisans Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Kitman, J. L. “*The Secret History of Lead*”, The Nation, 2000.
- Kitis, M., Kaplan, S.S., Karakaya, E., Yigit, N.O., Civelekoglu, G., 2007. Adsorption of natural organic matter from waters by iron coated pumice. *Chemosphere*, **66(1)**: 130-138.
- Klassen, C.D., Amdur, M.O., Doull, J., 1986. *Toxicology*. 3th Ed. Macmillan Publishing Company, Newyork, USA.
- Kuşcu, M., Gedikoğlu, A., 1990. Isparta Gölcük Yöresi pomza yataklarının jeolojik konumu. *Türkiye Jeo. Müh. Dergisi*, **37**: 69 – 78.
- Lagergren, S., 1898. *Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe*. Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens, Handlingar, pp. 1-39.
- Langmuir, I., 1918. Adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.*, **40**:1361–1403.
- Levin, L., Forchiassin, F., Viale, A., 2005. Ligninolytic enzyme production and dye decolorization by *Trametes trogii*: application of the Plackett–Burman experimental design to evaluate nutritional requirements. *Process Biochemistry*, **40**: 1381–1387.
- Ma, X., Li, L., Yang, L., Su, C., Wang, K., Yuan, S., Zhou, J., 2012. Adsorption of heavy metal ions using hierarchical CaCO₃–maltose meso/macroporous hybridmaterials: Adsorption isotherms and kinetic studies. *Journal of Hazardous Materials*. **209– 210**: 467–477.

- Machida, M., Aikawa, M., Tatsumoto, H., 2005. Prediction of simultaneous adsorption of Cu(II) and Pb(II) onto activated carbon by conventional Langmuir type equations. *Journal of Hazardous Materials*, **120**: 271-275.
- Mathialagan, T., Viraraghavan, T., 2002. Adsorption of cadmium from aqueous solutions by perlite. *Journal of Hazardous Materials*, B **94**: 291– 303.
- Meng, Y.T., Zheng, Y.M., Zhang, L.M., He, J.Z., 2009. Biogenic Mn oxides for effective adsorption of Cd from aquatic environment. *Environmental Pollution*, **157**: 2577–2583.
- Mertz, W., 1986. *Trace elements in human and animal nutrition*. 5th Ed. Academic press, Inc, USA.
- Mittal, A., Krishnan, L., Gupta, V.K., 2005. Removal and recovery of malachite green from wastewater using agricultural waste material, de-oiled soya. *Sep. Purif. Technol.*, **43**: 125-133.
- Montgomery, D.C., 1996. *Design and Analysis of Experiments* (Ed. John Wiley and Sons). 4th Ed. New York.
- Moradi, O., Aghaie, M., Zare, K., Monajjemi, M., Aghaie, H., 2009. The study of adsorption characteristics Cu²⁺ and Pb²⁺ ions onto PHEMA and P(MMA-HEMA) surfaces from aqueous single solution. *Journal of Hazardous Materials*, **170**: 673–679.
- Myers, R.H., Montgomery, D.C., 2002. *Response Surface Methodology* (Ed.: John Wiley and Sons), 2nd Ed. New York.
- Özdes, D., Duran, C., Şenturk, H.B., 2011. Adsorptive removal of Cd(II) and Pb(II) ions from aqueous solutions by using Turkish illitic clay. *Journal of Environmental Management*, **92**: 3082-3090
- Özer, A., 2007. Removal of Pb(II) ions from aqueous solutions by sulphuric acid-treated wheat bran. *Journal of Hazardous Materials*, **141**: 753-761.

- Özer, A., Özer, D., Özer, A. (2004). The adsorption of copper(II) ions on to dehydrated wheat bran (DWB): determination of the equilibrium and thermodynamic parameters. *Process Biochemistry*, **39**: 2183–2191.
- Panday, K.K., Prasad, G., Singh, V.N., 1985. Copper(II) removal from aqueous solutions by fly ash. *Water Research*, **19**: 869–873.
- Panuccio, M.R., Sorgona, A., Rizzo, M., Cacco, G., 2009. Cadmium adsorption on vermiculite, zeolite and pumice: Batch experimental studies, *Journal of Environmental Management*, **90**: 364-374.
- Papandreou, A.D., Stournaras, C.J., Panias, D., Paspaliaris, I., 2011. Adsorption of Pb(II), Zn(II) and Cr(III) on coal fly ash porous pellets. *Minerals Engineering*, **24**: 1495-1501.
- Pehlivan, E., Yanik, B.H., Ahmetli, G., Pehlivan, M., 2008. Equilibrium isotherm studies for the uptake of cadmium and lead ions onto sugar beet pulp. *Bioresource Technology*, **99**(9): 3520-3527.
- Pellera, F.M., Giannis, A., Kalderis, D., Anastasiadou, K., Stegmann, R., Wang, J.Y., Gidarakos, E., 2012. Adsorption of Cu(II) ions from aqueous solutions on biochars prepared from agricultural by-products. *Journal of Environmental Management*, **96**: 35-42.
- Raji, C., Anirudhan, T.S., 1997. Chromium(VI) adsorption by sawdust: kinetics and equilibrium. *Indian Journal of Chemical Technology*, **4**: 228–236.
- Rao, R.A.K., Khan, M.A., 2007. Removal and recovery of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) ions from single and multimetal systems by batch and column operation on neem oil cake (NOC). *Separation and Purification Technology*, **57**: 394–402.
- Sağ, Y., Akeael, B., Kutsal, T., 2002. Ternary biosorption equilibria of Cr(VI), Cu(II) and Cd(II) on *Rhizopus arrhizus*. *Sep. Sci. Technol.* **37**(2): 279–309.

- Şahan, T., 2008. *Atık sularıda bulunan bazı ağır metallerin biyosorpsiyon ile uzaklaştırılması ve biyosorpsiyon koşullarının optimizasyonu* (Doktora tezi). YYÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.
- Şahan, T., Ceylan, H., Şahiner, N., Aktaş, N., 2010. Optimization of removal conditions of copper ions from aqueous solutions by *Trametes versicolor*. *Bioresource Technology*, **101(12)**: 4520-4526.
- Şahin, A., 2006. *Farklı adsorbanların Ağır Metal İyonlarını Tutma Kapasitelerinin Karşılaştırılması* (Yüksek Lisans Tezi). Celal Bayar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Manisa.
- Sarı, A., Tuzen, M., 2009. Kinetic and equilibrium studies of biosorption of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solution by macrofungus (*Amanita rubescens*) biomass. *Journal of Hazardous Materials*, **164**: 1004-1011.
- Sarı, A., Tuzen, M., Cıtak, D., Soylak, M., 2007a. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of adsorption of Pb(II) from aqueous solution onto Turkish kaolinite clay. *Journal of Hazardous Materials*, **149**: 283–291.
- Sarı, A., Tuzen, M., Cıtak, D., Soylak, M., 2007b. Adsorption characteristics of Cu(II) and Pb(II) onto expanded perlite from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, **148**: 387–394.
- Sekar, M., Sakthi, V., Rengaraj, S., 2004. Kinetics and equilibrium adsorption study of lead(II) on activated carbon prepared from coconut shell. *Journal of Colloid and Interface Science*, **79**: 307–313.
- Sethu, V. S., Goey, K. S., Iffah, F. R., Khoo, C. M. and Andresen, J. M., 2010. Adsorption Characteristics of Cu (II) Ions In Aqueous Solutions Using *Mangifera Indica* (Mango) Leaf Biosorbents. *Journal of Environmental Research and Development*, **5(2)**: 262-278.

- Singh, C.K., Sahu, J.N., Mahalik, K.K., Mohanty, C.R., Mohan, B.R, Meikap, B.C., 2008. Studies on the removal of Pb(II) from wastewater by activated carbon developed from Tamarind wood activated with sulphuric acid. *Journal of Hazardous Materials*, **153**: 221-228.
- Shi, T., Jia, S., Chen, Y., Wen, Y., Dua, C., Guo, H., Wang, Z., 2009. Adsorption of Pb(II), Cr(III), Cu(II), Cd(II) and Ni(II) onto a vanadium mine tailing from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, **169**: 838-846.
- Su, S., Nie, H., Zhu, L., Chen, T., 2009. Optimization of adsorption conditions of papain on dye affinity membrane using response surface methodology. *Bioresource Technology*, **100(8)**: 2336–2340.
- Teker, M., 2000. Adsorpsiyon ve Yüzey Kimyası, *Yüksek Lisans Ders Notları*.
- Tekir, O., 2006. *Fındık Zurufundan Aktif Karbon Eldesi ve Bazı Ağır Metal iyonlarının Adsorpsiyonu*(Yüksek Lisans Tezi). Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- Temkin, M.J., Pyzhev, V., 1940. Acta Pysiochim. *USSR Journal*, **12**: 217.
- Tchobanoglous, G., Burton, F.L, 1991. *Wasterwater Engineering; Treatment, Disposal and reuse*. 3rd Ed. McGraw-Hill, Inc. Singapore: 756-759.
- Thompson, T., Fawell, J., Kunikane, S., Jackson, D., Appleyard, S., Callen, P., Bartram, J., Kingston, P., 2007. *Chemical Safety of Drinking-Water: Assessing Priorities for Risk Management* World Health Organization, Switzerland.
- Tiwari, D., Kim, H., Lee, S., 2007. Removal behavior of sericite for Cu(II) and Pb(II) from aqueous solutions: Batch and column studies. *Separation and Purification Technology*, **57**: 11-16.
- Tözüm, S., 2009. *Pomza ile Zeytin Atıksularından(Karasu) Adsorpsiyonla Kirleticilerin Giderimi* (Yük.lis.Tezi). S.D.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.

- Tunalı, S., Akar, T., 2006. Zn(II) biosorption properties of *Botrytis cinerea* biomass. ***Journal of Hazardous Materials*, 131**: 137-145.
- Tunalı, S., Akar, T., Özcan, A.S., Kıran, İ., Özcan, A., 2006. Equilibrium and kinetics of biosorption of lead(II) from aqueous solutions by *Cephalosporium aphidicola*. ***Separation and Purification Technology*, 47**: 105-112.
- Turan, N.G., Mesci, B., Ozgonenel, O., 2011. The use of artificial neural networks (ANN) for modeling of adsorption of Cu(II) from industrial leachate by pumice. ***Chemical Engineering Journal*, 171(3)**: 1091-1097.
- Türkyılmaz, H., 2011. ***Kurşun İyonlarının Kesikli Adsorpsiyon Prosesi İle Gideriminin Cevap Yüzey Yöntemiyle Optimizasyonu*** (Yüksek Lisans Tezi). SDÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- Türkman, A., Aslan, S., Ege, İ., 2001, Doğal zeolitlerle atıksulardan kurşun giderimi. ***DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, 3(2)**: 13-19.
- Tüzün, D., 2007. ***Kurşuna Maruz Kalan İşçilerin Tedavisinde Kullanılan Şelator Ajanların Değerlendirilmesi*** (Yüksek Lisans Tezi). Hacettepe üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Vikipedi, 2013. (<http://tr.wikipedia.org/wiki/Kur%C5%9Fun>)
- Yahaya, Y.A., Mat Don, M., Bhatia, S., 2009. Biosorption of copper (II) onto immobilized cells of *Pycnoporus sanguineus* from aqueous solution: Equilibrium and kinetic studies. ***Journal of Hazardous Materials*, 161(1)**: 189-95.
- Yarlagadda, P.S., Matsumoto, M.R., Van Benschoten, J.E., Kathuria, A. 1995. Characteristics of heavy metals in contaminated soils. ***Journal of Environmental Engineering*, 121**: 277-288.

- Yavuz, M., Gode, F., Pehlivan, E., Ozmert, S., Sharma, Y.C., 2008. An economic removal of Cu^{2+} and Cr^{3+} on the new adsorbents: Pumice and polyacrylonitrile/pumice composite. **Chemical Engineering Journal**, **137(3)**: 453-461.
- Yu, B., Zhang, Y., Shukla, A., Shukla, S.S., Dorris, K.L., 2001. The removal of heavy metals from aqueous solutions by sawdust adsorption removal of lead and comparison of its adsorption with copper. *Journal of Hazardous Materials*, **B84**: 83–94.
- Zulkali, M.M.D., Ahmad, A.L., Norulakmal, N.H., 2006. *Oryza sativa L.* husk as heavy metal adsorbent: optimization with lead as model solution. *Bioresource Technology*, **97**: 21–25.
- World Health Organization, 2008. *Guidelines For Drinking-Water Quality*. 3th Ed., Geneva, Switzerland, ISBN-978-92-4-154761-1, Sf. 193-194.

EKLER

EK 1. Fraksiyonel Faktoriyel Dizayn istatistiksel verileri

(Design-Expert 8.0.7.1 Orijinal çıktısı)

Response: Adsorplanan Pb(II) miktarı

ANOVA for selected factorial model Analysis of variance table [Partial sum of squares]

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F
Model	150.52	6	25.09	3.62	0.0222
significant					
A-Co	75.56	1	75.56	10.90	0.0052
B-pH	70.17	1	70.17	10.13	0.0067
C-Sıcaklık	4.01	1	4.01	0.58	0.4596
D-K.Süresi	8.552E-003	1	8.552E-003	1.234E-003	0.9725
E-P.boyutu	0.77	1	0.77	0.11	0.7438
F-K.Hızı	3.054E-004	1	3.054E-004	4.407E-005	0.9948
Residual	97.02	14	6.93		
Lack of Fit	97.02	10	9.70	57069.56	< 0.0001
significant					
Pure Error	6.800E-004	4	1.700E-004		
Cor Total	247.54	20			

The Model F-value of 3.62 implies the model is significant. There is only a 2.22% chance that a "Model F-Value" this large could occur due to noise.

Values of "Prob > F" less than 0.0500 indicate model terms are significant. In this case A, B are significant model terms.

Values greater than 0.1000 indicate the model terms are not significant.

If there are many insignificant model terms (not counting those required to support hierarchy), model reduction may improve your model.

EK 2. Merkezi kompozit tasarım istatistiksel verileri

(Design-Expert 8.0.7.1 Orijinal çıktısı)

Response: Adsorplanan Pb(II) miktarı

ANOVA for Response Surface Quadratic Model Analysis of variance table [Partial sum of squares]

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F
Model	5.36	9	0.60	5.77	0.0057
significant					
<i>A-Co</i>	0.48	1	0.48	4.68	0.0558
<i>B-pH</i>	0.060	1	0.060	0.59	0.4618
<i>C-Sıcaklık</i>	0.046	1	0.046	0.44	0.5199
<i>AB</i>	0.48	1	0.48	4.61	0.0575
<i>AC</i>	0.023	1	0.023	0.22	0.6462
<i>BC</i>	0.060	1	0.060	0.58	0.4652
<i>A²</i>	1.42	1	1.42	13.75	0.0041
<i>B²</i>	2.87	1	2.87	27.83	0.0004
<i>C²</i>	0.62	1	0.62	6.03	0.0340
Residual	1.03	10	0.10		
<i>Lack of Fit</i>	1.02	5	0.20	85.49	< 0.0001
significant					
<i>Pure Error</i>	0.012	5	2.387E-003		
Cor Total	6.39	19			

The Model F-value of 5.77 implies the model is significant. There is only a 0.57% chance that a "Model F-Value" this large could occur due to noise.

Values of "Prob > F" less than 0.0500 indicate model terms are significant.

In this case A², B², C² are significant model terms.

Values greater than 0.1000 indicate the model terms are not significant.

If there are many insignificant model terms (not counting those required to support hierarchy), model reduction may improve your model.

ÖZ GEÇMİŞ

Yazar 1986 yılında Van'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Van'da tamamladıktan sonra 2004 yılında Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği bölümünde lisans öğrenimine başladı. 2009 yılında mezun oldu ve 2010 yılında Yüzüncü yıl Üniversitesi Kimya Bölümü Fizikokimya bilim dalında yüksek lisansa başladı. 2013 yılında yüksek lisansını bitirdi. Halen Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği bölümünde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır.