İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SULU ÇÖZELTİDEKİ KURŞUN VE BAKIR İYONLARININ SEPİYOLİT İLE ADSORPSİYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ebru ARAÇ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

OCAK 2014

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SULU ÇÖZELTİDEKİ KURŞUN VE BAKIR İYONLARININ SEPİYOLİT İLE ADSORPSİYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ebru ARAÇ
(506101036)

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Ayşegül ERSOY MERİÇBOYU

OCAK 2014

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506101036 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Ebru ARAÇ**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı **"SULU ÇÖZELTİDEKİ KURŞUN VE BAKIR İYONLARININ SEPİYOLİT İLE ADSORPSİYONU"** başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı :	**Prof. Dr. Ayşegül ERSOY MERİÇBOYU** İstanbul Teknik Üniversitesi	.....
Jüri Üyeleri :	**Prof. Dr. Özgül TAŞPINAR** İstanbul Teknik Üniversitesi	.....
	Doç. Dr. Birgül BENLİ İstanbul Teknik Üniversitesi	.....

Teslim Tarihi : **16 Aralık 2013**
Savunma Tarihi : **21 Ocak 2014**

ÖNSÖZ

Tez çalışmam süresince bilgi ve tecrübeleriyle bana yol gösteren, her türlü desteğini ve zamanını esirgemeden bana yardımcı olan değerli hocam Prof. Dr. Ayşegül ERSOY MERİÇBOYU'na teşekkürlerimi sunarım.

Tecrübeleriyle çalışmamı kolaylaştıran ve analizlerimde yardımcı olan Dr. Ayşe ARİFOĞLU'na, atomik adsorpsiyon spektrometresi ile yapılan analizlerde yardımını ve desteğini gördüğüm Kimya Yüksek Mühendisi Z. İnci KOL'a, laboratuar çalışmalarım sırasında her türlü desteği gösteren Kimya Yüksek Mühendisi Ayşen AKTÜRK'e, Kimya Yüksek Mühendisi Özge GÖNEN'e ve çalışmamın her aşamasında bana yardımcı olan İTÜ Kimya Mühendisliği öğretim üyelerine teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmamın her aşamasında yardımını esirgemeyen değerli arkadaşım Kimya Yüksek Mühendisi Nilay BAYLAN'a, her anımda yanımda olup bana yürekten inanan Buğra ALTIN'a ve tüm arkadaşlarıma içten teşekkür ederim.

Tüm yaşamım boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen sevgili aileme teşekkürlerimi sunarım.

Ocak 2014

Ebru ARAÇ
(Kimya Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ ..... **v**
İÇİNDEKİLER ..... **vii**
KISALTMALAR ..... **ix**
ÇİZELGE LİSTESİ ..... **xi**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **xiii**
ÖZET ..... **xvii**
SUMMARY ..... **xix**
1. GİRİŞ VE AMAÇ **1**
2. KURŞUN VE BAKIR KULLANIMI VE KİRLİLİĞİ **3**
2.1 Kurşun 3
2.1.1 Kurşunun kullanım alanları 4
2.1.2 Kurşun kirliliğinin kaynakları ve etkileri 5
2.1.3 Kurşun kirliliği standartları 6
2.2 Bakır 6
2.2.1 Bakırın kullanım alanları 7
2.2.2 Bakır kirliliğinin kaynakları ve etkileri 7
2.2.3 Bakır kirliliğinin standartları 8
2.3 Atık Sulardaki Ağır Metal İyonlarını Giderme Yöntemleri 9
2.3.1 İyon değiştirme yöntemi 9
2.3.2 Kimyasal çöktürme yöntemi 9
2.3.3 Membran prosesleri 10
2.3.4 Biyolojik prosesler 10
2.3.5 Adsorpsiyon 11
3. SULU ÇÖZELTİLERDEKİ KURŞUN VE BAKIR İYONLARININ ADSORPSİYON YOLUYLA GİDERİLMESİ **13**
3.1 Adsorpsiyon 13
3.2 Adsorpsiyon Türleri 15
3.2.1 Fiziksel adsorpsiyon 15
3.2.2 Kimyasal adsorpsiyon 16
3.2.3 Değişim adsorpsiyonu 16
3.3 Adsorpsiyonu Etkileyen Parametreler 17
3.3.1 Adsorbatın özellikleri 17
3.3.2 Adsorbanın özellikleri 18
3.3.3 Adsorpsiyon ortamının özellikleri 19
3.4 Adsorban Türleri ve Özellikleri 20
3.5 Sulu Çözeltilerdeki Ağır Metal İyonlarının Sepiyolit ile Adsorpsiyonu Konusunda Yapılan Çalışmalar 22
3.6 Adsorpsiyon İzotermleri 26
3.6.1 Langmuir izoterm modeli 29
3.6.2 Freundlich izoterm modeli 31

3.6.3 Temkin izoterm modeli 32
3.7 Adsorpsiyon Kinetiği 33
3.7.1 Hayali birinci mertebe kinetik denklem 34
3.7.2 Hayali ikinci mertebe kinetik denklem 34
3.7.3 Elovich denklemi 35
3.7.4 Tanecik içerisine difüzyon 36
3.7.5 Sıvı film difüzyonu 37
4. DENEYSEL ÇALIŞMA VE SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ 39
4.1 Materyal ve Metot 39
4.1.1 Çalışmada kullanılan malzemeler ve cihazlar 39
4.1.2 Çalışmada kullanılan deneysel metot 41
4.2 Optimum Adsorpsiyon Sürelerinin Belirlenmesi 42
4.3 Çözelti pH Değerinin Adsorpsiyona Etkisi 44
4.4 Sıcaklığın Adsorpsiyona Etkisi 47
4.5 Deney Sonuçlarının İstatistiksel Değerlendirilmesi 49
4.6 Adsorpsiyon İzotermlerinin Türetilmesi 52
4.6.1 Kurşun adsorpsiyon izotermleri 53
4.6.2 Bakır adsorpsiyon izotermleri 55
4.7 Adsorpsiyon Kinetik Modelinin Belirlenmesi 58
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 61
5.1 Sonuçlar 61
5.2 Öneriler 62
KAYNAKLAR 63
EKLER 71
ÖZGEÇMİŞ 85

KISALTMALAR

BET **:** Brauner-Emmet-Teller
IUPAC **:** International Union of Pure and Applied Chemistry
JECFA **:** Joint Experts Committie on Food Additives
MTA **:** Maden Tetkik Arama Enstitüsü
PVC **:** Polivinil Klorür
WHO **:** World of Health Organization

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 4.1 : İstatistiksel değerlendirmede kullanılan temel değişkenler ve seviyeleri.....50
Çizelge 4.2 : 2^3 tam faktöriyel tasarım matrisi ve sonuç değişkenleri 50
Çizelge 4.3: Kurşun (II) iyonlarının sepiyolit ile adsorpsiyonu için regresyon analiz sonuçları 51
Çizelge 4.4: Bakır (II) iyonlarının sepiyolit ile adsorpsiyonu için regresyon analiz sonuçları.....51
Çizelge 4.5: Kurşun (II) iyonlarının sepiyolit ile adsorpsiyonu için ANOVA analizi sonuçları ……..…52
Çizelge 4.6: Bakır (II) iyonlarının sepiyolit ile adsorpsiyonu için ANOVA analizi sonuçları……...52
Çizelge 4.7: Kurşun iyonlarının sepiyolit ile farklı koşullardaki adsorpsiyonu için hesaplanan Langmuir, Freundlich ve Temkin katsayıları ile R^2 değerleri……...53
Çizelge 4.8: Bakır iyonlarının sepiyolit ile farklı koşullardaki adsorpsiyonu için hesaplanan Langmuir, Freundlich ve Temkin katsayıları ile R^2 değerleri…….……..55
Çizelge 4.9: 298 K ve pH=5'te sepiyolit ile kurşun (II) iyonlarının adsorpsiyonu için hayali ikinci mertebe kinetik model katsayıları ile deneysel q_e değerleri……...59
Çizelge 4.10: 298 K ve pH=5'te sepiyolit ile bakır (II) iyonlarının adsorpsiyonu için hayali ikinci mertebe kinetik model katsayıları ile deneysel q_e değerleri……...…….....60

ŞEKİL LİSTESİ **Sayfa**

Şekil 3.1: Katı adsorban yüzeyinde gerçekleşen adsorpsiyon ve desorpsiyonun şematik gösterimi……13
Şekil 3.2: Adsorpsiyon işleminin basamakları…….....14
Şekil 3.3: Adsorpsiyon izotermlerinin 6 farklı tipi ……..……27
Şekil 4.1: Sepiyolit ile kurşun (II) iyonlarının gideriminin zamanla değişimi…….43
Şekil 4.2: Sepiyolit ile bakır (II) iyonlarının gideriminin zamanla değişimi……...43
Şekil 4.3: Kurşun (II) iyonlarının 298 K'de sepiyolit üzerine adsorpsiyonunda, çözelti pH değerinin adsorpsiyon kapasitesine etkisi……..45
Şekil 4.4: Kurşun (II) iyonlarının 328 K'de sepiyolit üzerine adsorpsiyonunda, çözelti pH değerinin adsorpsiyon kapasitesine etkisi……..46
Şekil 4.5: Bakır (II) iyonlarının 298 K'de sepiyolit üzerine adsorpsiyonunda, çözelti pH değerinin adsorpsiyon kapasitesine etkisi……..46
Şekil 4.6: Bakır (II) iyonlarının 328 K'de sepiyolit üzerine adsorpsiyonunda, çözelti pH değerinin adsorpsiyon kapasitesine etkisi…….47
Şekil 4.7: Kurşun (II) pH=2'de sepiyolit üzerine adsorpsiyonunda, çözelti sıcaklık değerinin adsorpsiyon kapasitesine etkisi……48
Şekil 4.8: Kurşun(II) pH=5'de sepiyolit üzerine adsorpsiyonunda, çözelti sıcaklık değerinin adsorpsiyon kapasitesine etkisi……48
Şekil 4.9: Bakır (II) pH=2'de sepiyolit üzerine adsorpsiyonunda, çözelti sıcaklık değerinin adsorpsiyon kapasitesine etkisi……48
Şekil 4.10: Bakır (II) pH=5'de sepiyolit üzerine adsorpsiyonunda, çözelti sıcaklık değerinin adsorpsiyon kapasitesine etkisi……49
Şekil 4.11 : Sepiyolit ile kurşun (II) iyonlarının 298 K ve pH=2'deki deneysel ve izoterm modellerinden hesaplanan adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması……54
Şekil 4.12: Sepiyolit ile kurşun (II) iyonlarının 328 K ve pH=2'deki deneysel ve izoterm modellerinden hesaplanan adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması ……...54
Şekil 4.13: Sepiyolit ile kurşun (II) iyonlarının 298 K ve pH=5'deki deneysel ve izoterm modellerinden hesaplanan adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması……54
Şekil 4.14: Sepiyolit ile kurşun (II) iyonlarının 328 K ve pH=5'deki deneysel ve izoterm modellerinden hesaplanan adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması……55
Şekil 4.15: Sepiyolit ile bakır (II) iyonlarının 298 K ve pH=2'deki deneysel ve izoterm modellerinden hesaplanan adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması……56
Şekil 4.16: Sepiyolit ile bakır (II) iyonlarının 328 K ve pH=2'deki deneysel ve izoterm modellerinden hesaplanan adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması……56

Şekil 4.17: Sepiyolit ile bakır (II) iyonlarının 298 K ve pH=5'deki deneysel ve izoterm modellerinden hesaplanan adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması……57
Şekil 4.18: Sepiyolit ile bakır (II) iyonlarının 328 K ve pH=5'deki deneysel ve izoterm modellerinden hesaplanan adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması……57
Şekil 4.19: 298 K ve pH=5'te sepiyolit ile kurşun (II) iyonlarının adsorpsiyonu için hayali ikinci mertebe adsorpsiyon kinetiği……..59
Şekil 4.20: 298 K ve pH=5'te sepiyolit ile bakır (II) iyonlarının adsorpsiyonu için hayali ikinci mertebe adsorpsiyon kinetiği……..60
Şekil A.1: Sepiyolit ile 298 K ve pH=2'de gerçekleştirilen kurşun(II) iyonlarının adsorpsiyon deney sonuçlarının Langmuir izotermi ile uyumu……...72
Şekil A.2: Sepiyolit ile 328 K ve pH=2'de gerçekleştirilen kurşun(II) iyonlarının adsorpsiyon deney sonuçlarının Langmuir izotermi ile uyumu……...72
Şekil A.3: Sepiyolit ile 298 K ve pH=5'de gerçekleştirilen kurşun(II) iyonlarının adsorpsiyon deney sonuçlarının Langmuir izotermi ile uyumu……...73
Şekil A.4: Sepiyolit ile 328 K ve pH=5'de gerçekleştirilen kurşun(II) iyonlarının adsorpsiyon deney sonuçlarının Langmuir izotermi ile uyumu……...73
Şekil A.5: Sepiyolit ile 298 K ve pH=2'de gerçekleştirilen bakır(II) iyonlarının adsorpsiyon deney sonuçlarının Langmuir izotermi ile uyumu……...74
Şekil A.6: Sepiyolit ile 328 K ve pH=2'de gerçekleştirilen bakır(II) iyonlarının adsorpsiyon deney sonuçlarının Langmuir izotermi ile uyumu……...74
Şekil A.7: Sepiyolit ile 298 K ve pH=5'de gerçekleştirilen bakır(II) iyonlarının adsorpsiyon deney sonuçlarının Langmuir izotermi ile uyumu……...75
Şekil A.8: Sepiyolit ile 328 K ve pH=5'de gerçekleştirilen bakır(II) iyonlarının adsorpsiyon deney sonuçlarının Langmuir izotermi ile uyumu……...75
Şekil B.1: Sepiyolit ile 298 K ve pH=2'de gerçekleştirilen kurşun(II) iyonlarının adsorpsiyon deney sonuçlarının Freundlich izotermi ile uyumu…….76
Şekil B.2: Sepiyolit ile 328 K ve pH=2'de gerçekleştirilen kurşun(II) iyonlarının adsorpsiyon deney sonuçlarının Freundlich izotermi ile uyumu…….76
Şekil B.3: Sepiyolit ile 298 K ve pH=5'de gerçekleştirilen kurşun(II) iyonlarının adsorpsiyon deney sonuçlarının Freundlich izotermi ile uyumu…….77
Şekil B.4: Sepiyolit ile 328 K ve pH=5'de gerçekleştirilen kurşun(II) iyonlarının adsorpsiyon deney sonuçlarının Freundlich izotermi ile uyumu…….77
Şekil B.5: Sepiyolit ile 298 K ve pH=2'de gerçekleştirilen bakır(II) iyonlarının adsorpsiyon deney sonuçlarının Freundlich izotermi ile uyumu…….78
Şekil B.6: Sepiyolit ile 328 K ve pH=2'de gerçekleştirilen bakır(II) iyonlarının adsorpsiyon deney sonuçlarının Freundlich izotermi ile uyumu…….78
Şekil B.7: Sepiyolit ile 298 K ve pH=5'de gerçekleştirilen bakır(II) iyonlarının adsorpsiyon deney sonuçlarının Freundlich izotermi ile uyumu…….79
Şekil B.8: Sepiyolit ile 328 K ve pH=5'de gerçekleştirilen bakır(II) iyonlarının adsorpsiyon deney sonuçlarının Freundlich izotermi ile uyumu…….79
Şekil C.1: Sepiyolit ile 298 K ve pH=2'de gerçekleştirilen kurşun(II) iyonlarının adsorpsiyon deney sonuçlarının Temkin izotermi ile uyumu……..80
Şekil C.2: Sepiyolit ile 328 K ve pH=2'de gerçekleştirilen kurşun(II) iyonlarının adsorpsiyon deney sonuçlarının Temkin izotermi ile uyumu……..80
Şekil C.3: Sepiyolit ile 298 K ve pH=5'de gerçekleştirilen kurşun(II) iyonlarının adsorpsiyon deney sonuçlarının Temkin izotermi ile uyumu……..81

Şekil C.4: Sepiyolit ile 328 K ve pH=5'de gerçekleştirilen kurşun(II) iyonlarının adsorpsiyon deney sonuçlarının Temkin izotermi ile uyumu……..81
Şekil C.5: Sepiyolit ile 298 K ve pH=2'de gerçekleştirilen bakır(II) iyonlarının adsorpsiyon deney sonuçlarının Temkin izotermi ile uyumu……..82
Şekil C.6: Sepiyolit ile 328 K ve pH=2'de gerçekleştirilen bakır(II) iyonlarının adsorpsiyon deney sonuçlarının Temkin izotermi ile uyumu……..82
Şekil C.7: Sepiyolit ile 298 K ve pH=5'de gerçekleştirilen bakır(II) iyonlarının adsorpsiyon deney sonuçlarının Temkin izotermi ile uyumu……..83
Şekil C.8: Sepiyolit ile 328 K ve pH=5'de gerçekleştirilen bakır(II) iyonlarının adsorpsiyon deney sonuçlarının Temkin izotermi ile uyumu……..83

SULU ÇÖZELTİDEKİ KURŞUN VE BAKIR İYONLARININ SEPİYOLİT İLE ADSORPSİYONU

ÖZET

Endüstriyel faaliyetler sonucunda açığa çıkan ağır metaller, çevre kirliliğine sebep olmakta ve toprak, su ve atmosfere karışarak canlı organizmaların yaşamını etkilemektedir. Atık sularda bulunan ağır metal iyonları, organik kirleticilerden farklı olarak, biyolojik olarak parçalanıp yok olmadıkları için organizmalarda depolanmakta ve besin zincirlerine girmektedirler.

Çeşitli endüstriyel faaliyetler sonucu oluşan atık sular önemli ölçüde kurşun ve bakır bileşiklerini içermektedirler. İnsan sağlığına zehirli etkisi olduğu bilinen bu bileşiklerin vücuda alınması halinde, böbrekler, sinir ve üreme sistemleri, ciğerler ve beyin önemli ölçüde zarar görmektedir. Bu yüzden endüstriyel işlemler sonrasında açığa çıkan kirli atık sular çeşitli işlemlerden geçirilerek standartlara uygun hale getirilmelidir. Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından belirlenen, içme sularındaki kabul edilebilir kurşun iyonu derişimi (0,01 mg/L) ve bakır iyonu derişimi (2 mg/L) dikkate alındığında, yüksek miktarda kurşun ve bakır iyonları içeren endüstriyel atık sulardan bu iyonların ekonomik bir yöntemle giderilmesi gerekmektedir.

Atık suların içerdiği ağır metallerin giderilmesi için, kimyasal çöktürme, ultrafiltrasyon, ters osmoz, iyon değiştirme, solvent ekstraksiyonu, biyolojik prosesler ve adsorpsiyon gibi çeşitli yöntemler uygulanmaktadır. Bu yöntemlerin birçoğunun yüksek yatırım ve işletme maliyeti, fazla enerji tüketimi ve karmaşık proses aşamaları gibi dezavantajları olması nedeniyle atık sulardan ağır metallerin gideriminde daha ekonomik yöntemlerin tasarlanması gerekmektedir. Atık sulardaki ağır metallerin adsorpsiyon yoluyla uzaklaştırılması, kullanılan adsorbanın cinsine bağlı olarak diğer yöntemlere oranla daha ekonomik ve etkin bir yöntem olarak karşımıza çıkmaktadır. Atık sulardan ağır metal gideriminde en verimli ve etkin yöntem olan adsorpsiyon, kısaca iki fazı birbirinden ayıran ara yüzeylerde gerçekleşen tutunma olayı olarak tanımlanmaktadır. Adsorplama özelliğine sahip malzemeler arasında yer alan kil mineralleri, kimyasal ve mekanik kararlılıkları, yüksek yüzey alanları, yapısal özellikleri, düşük maliyetleri ve toprak ve sediment ortamda bulunma kolaylıkları nedeniyle sulu çözelti içerisindeki ağır metal iyonlarını adsorplamada yaygın olarak kullanılmaktadır.

Bu çalışmada, Eskişehir yöresinden alınmış sepiyolitin sulu çözeltilerdeki kurşun (II) ve bakır (II) iyonlarını adsorplama kapasitesinin, çalışma koşullarına bağlı olarak değişimi incelenmiştir. Bu amaçla, adsorpsiyon süresi, çözelti pH değeri, sıcaklık ve başlangıç iyon derişimi gibi parametrelerin adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkileri belirlenmiştir. Başlangıç iyon derişimi, sıcaklık ve pH değerlerinin sepiyolitin adsorpsiyon kapasitelerine etkisi 2^3 faktöriyel tasarıma göre istatistiksel olarak da değerlendirilmiş ve korelasyon katsayıları 1.000-0.997 arasında olan ampirik eşitlikler türetilmiştir. Adsorpsiyon deney sonuçlarının Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermlerine uygunlukları araştırılmıştır. Adsorpsiyon sürecini temsil eden kinetik parametreler, hayali ikinci mertebe kinetik model kullanılarak hesaplanmıştır.

Deney sonuçları, başlangıç iyon derişimi arttıkça adsorpsiyon kapasitesinin arttığını; ancak iyon giderim yüzdesinin azaldığını göstermiştir. Çözelti pH değeri arttıkça adsorplanan kurşun miktarının arttığı, adsorplanan bakır iyonu miktarının ise çözelti pH değerinden etkilenmediği gözlenmiştir. Sıcaklığın adsorpsiyon kapasitesine önemli derecede bir etkiye sahip olmadığı; ancak artan sıcaklıkla beraber adsorpsiyon kapasitesinde bir miktar artışın meydana geldiği gözlenmiştir. Adsorpsiyon deney sonuçlarına en uygun izoterm modelinin hem kurşun (II) hem de bakır (II) iyonları için Freundlich izoterm modeli olduğu belirlenmiştir. Bu çalışmada gerçekleştirilen adsorpsiyon süreçleri için hızı belirleyici adımın kimyasal etkileşimler yoluyla adsorpsiyon olduğu tespit edilmiştir. İstatistiksel değerlendirme sonucunda adsorpsiyon kapasitesi üzerinde en etkin parametrenin başlangıç iyon derişimi olduğu saptanmıştır.

ADSORPTION OF LEAD AND COPPER IONS FROM AQUEOUS SOLUTIONS ONTO SEPIOLITE

SUMMARY

Heavy metals released as a result of industrial activity causes environmental pollution which negatively effects living organism by getting into the soil, water and atmosphere. Heavy metal contaminants are present in the waste waters of metallurgical/metal manufacturing and electroplating, chemicals, printing, dye and paint, pulp and paper, textile, refinery and petrochemicals, leather, fertilizer, pesticides and other industries. Unlike most organic pollutants, heavy metals do not degrade biologically and tend to accumulate in the organisms, thereby eventually entering the food chains. Thus, these contaminants threat the life if they increased beyond the permissible level.

Waste waters originating from different industries contain considerably high amounts of lead and copper compounds. The uptake of these poisonous compounds by human body cause severe damage to the kidney, nervous system, reproductive system, liver and brain. Since the waste waters resulting from these industrial processes contain large amount of heavy metal ions, some operations should be applied to reduced the heavy metal ion concentration to limit values. The permissible limit of ion concentration level in drinking water as set by World Health Organization (WHO) is 0,01 mg/L for lead and 2 mg/L for copper.

There are several methods that can be used to remove heavy metals from waste waters such as chemical precipitation, ultrafiltration, reverse osmosis, ion exchange, adsorption, solvent exraction and biological treatment. Since most of these methods have some disadvantages such as high investment and operating costs, high energy consumption and complicated operation steps, there is a need to design more economical methods for the removal of heavy metals from waste waters.

Adsorption has been universally accepted as one of the most widely used methods for removing heavy metals from aqueous solution. Removal of heavy metals from waste waters by adsorption can be economic and efficient in comparison with the other methods depending on the adsorbent used. Adsorption effectively removes contaminants in waste waters with high solute loadings and even at dilute concentrations. Adsorption is briefly a holding event realized between the surfaces from each other that set apart from two phases. The adsorption process is governed by a number of parameters that determine the efficiency level of an adsorbent. However, appropriate properties and cost of adsorbent materials are the key aspects for practical applications dealing with heavy metal removal from waste waters. Eco-friendly natural materials, which are less expensive and addressed local sources with high affinity toward toxic metals, are being investigated. Among all the different adsorptive materials, clay minerals have been used widely to capture heavy metal ions from aqueous solutions due to their chemical and mechanical stability, high

surface area associated with small particle size, structural properties, low cost and the ubiquitous occurrence in most soil and sediment environment.

In this study, the uptake of lead (II) and copper (II) ions from aqueous solutions was achieved with the adsorption method by using sepiolite which was provided from Eskişehir province of Turkey. For this purpose, effects of some important parameters, such as adsorption time, solution pH value, initial metal ion concentration and temperature on the adsorption capacity were determined experimentally.

In these experiments 50 mg samples of the adsorbent and 4 ml of aqueous solutions having ion concentrations of 50, 100, 200, 400, 500, 800 and 1000 mg/L were used. The copper stock solution was prepared by dissolving a known quantity of metallic copper in HNO_3. The lead stock solution was prepared by dissolving a known quantity of $Pb(NO_3)_2$ in deionized distilled water to obtain a stock solution with a concentration of 1000 mg/L. These stock solutions were diluted to the desired ion concentrations.

Firstly, optimum adsorption time for different initial ion concentrations were determined at a constant pH and temperature. Considering the studies in the literature, the solution pH value and temperature were selected as 5 and 298 K respectively. Adsorption process was performed for 15, 30, 45, 60, 90, 150, 240 and 300 minutes. As a result of experiments, the optimum adsorption time for both ions was found to be 60 minutes. It was determined that by the increase of the initial ion concentration of adsorbate solution, the amount of adsorbed ions increases but ion removal percentage decreases. Also it was observed that lead (II) exhibited a higher adsorption capacity than copper (II).

Adsorption experiments were performed in a routine manner by batch technique at two pH values of 2 and 5 and two temperatures of 298 K and 328 K. The concentrations of ions in the solution before and after the adsorption process were determined via a Perkin-Elmer AAnalyst 800 model atomic absorption spectrometer with cathode lamp and air-acetylene flame. The amount of ions retained in the adsorbent phase at equilibrium q_e (mg/g) was calculated.

It was observed that the lead adsorption capacity of sepiolite increased with the increasing solution pH value, but any effect of pH on the adsorption capacity of copper was not observed. Even though the temperature had not a pronounced effect on adsorption capacity, a little increase in adsorption capacity with increasing temperature was observed.

Langmuir, Freundlich and Temkin isotherm models have been employed extensively by many researchers to explain the adsorption mechanism of heavy metal ions due to their simplicity and applicability. Therefore, the fitting between the experimental results and Langmuir, Freundlich and Temkin isotherm equations were studied to describe the adsorption mechanism. It was observed that Freundlich isotherm model is the best fitting model for both two ions derived from experimental results.

Effects of pH value and temperature values and initial ion concentration of adsorbate solution on the adsorption capacity were also statistically analyzed by using 2^3 factorial design technique and empirical equations having it correlation coefficients between 1.000-0.997 were derived. As a result of statistical analyses, the most

efficient parameter on the adsorption capacity was determined as initial ion concentration for both adsorbents.

Finally, kinetic parameters representing the adsorption process were calculated by using pseudo second-order-kinetic model. Adsorption through chemical interactions for the adsorption processes was found to be the rate limiting step.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Endüstriyel faaliyetler sonrasında açığa çıkan atık suların içerdiği kurşun ve bakır gibi ağır metallerin kontrolsüz olarak çevreye atılmalarının hava, su, ve toprak kirliliğine neden olarak canlı yaşamını tehdit ettiği bilinmektedir. Bu metallerin bir kısmı biyolojik yaşamda gerekli olmalarına rağmen yüksek derişimlerde bulunması zehirli etki oluşturmakta ve çeşitli hastalıklara neden olmaktadır. İnsan sağlığı açısından özellikle içme sularının belirlenen sınır değerlere sahip olması gerektiğinden atık sulardan ağır metal iyonlarının giderimi, dünyada araştırılan önemli konulardan biri olmuştur.

Özellikle maden işleme ve çeşitli üretim faliyetlerinden kaynaklanan atık sulardaki kurşun (II) ve bakır (II) iyonları, yaşayan türler için zehirleyici ve zararlı etkileri nedeniyle, doğaya atılmadan önce etkin bir şekilde uzaklaştırılmalıdır. Atık sulardan ağır metallerin uzaklaştırılmasında sıklıkla tercih edilen yöntemler; kimyasal çöktürme, membran filtrasyonu, biyolojik prosesler, iyon değiştirme ve adsorpsiyondur. Atık sulardaki ağır metallerin adsorpsiyon yoluyla uzaklaştırılması, kullanılan adsorbanın cinsine bağlı olarak diğer ayırma yöntemlerine kıyasla daha ekonomik ve etkin bir yöntem olarak karşımıza çıkmaktadır.

Adsorpsiyon, herhangi bir maddenin bir fazdan diğer faza geçerek ikinci faz yüzeyinde birikmesi, başka bir ifade ile akışkan fazda çözünmüş halde bulunan adsorbat moleküllerinin katı bir adsorban yüzeyine tutunması ya da sınır yüzeydeki derişim değişmesi sonucu faz ara yüzeyinde meydana gelen tutunma olayıdır. Adsorpsiyon yöntemi, klasik arıtma ile arıtılması güç olan ve zehirlilik, renk, koku kirliliği yaratan kimyasal maddelerin adsorban yüzeyinde kimyasal ve fiziksel bağlarla tutulması prensibine dayanmakta ve katı-sıvı ya da katı-gaz fazları arasında meydana gelebilmektedir. [1, 2]

Adsorpsiyon proseslerinin ekonomik olabilmesi, bol miktarlarda bulunan, kolay elde edilebilen ve üretim maliyetleri düşük olan adsorbanların kullanılması ile mümkün olabilmektedir. Türkiye, endüstriyel hammadde olarak kullanılan kil minerali yatakları açısından zengin rezervlere sahiptir. Adsorpsiyon yöntemiyle atık sulardan

ağır metallerin uzaklaştırılmasında maliyetin düşük olmasını sağlamak amacıyla kil minerallerinin adsorban olarak kullanımı tercih edilmektedir. [3]

Bu çalışmada, Eskişehir yöresinden alınmış sepiyolitin, sulu çözeltilerdeki bakır (II) ve kurşun (II) iyonlarını giderme amacıyla kullanılabilirliği araştırılmıştır. Bu amaçla, öncelikle optimum adsorpsiyon süresi belirlenmiş; daha sonra çözelti pH ve sıcaklığının adsorpsiyon kapasitesine olan etkileri deneysel olarak araştırılmış ve elde edilen sonuçlar istatistiksel olarak değerlendirilmiştir. Son olarak adsorpsiyon sürecinin Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermlerine uygunluğu araştırılmış ve adsorpsiyon kinetiği incelenmiştir.

2. KURŞUN VE BAKIR KULLANIMI VE KİRLİLİĞİ

2.1 Kurşun

Kurşun, insanların ilk çağlardan beri kullandığı az sayıdaki elementlerden birisidir. Arkeologlar, kurşunun Roma İmparatorluğu'nun öncesinde bulunduğunu ve çanak, çömlek kaplamada, süs eşyalarının ve aksesuarların yapımında kullanıldığını tespit etmişlerdir. Vücuttaki metabolik faaliyetler için eser miktarlarda bulunması gerekli olan kurşunun, yüksek derişimlerde bulunması zehirleyici etkiler göstermektedir. [4,5]

Kurşun, yüksek yoğunluğa, düşük erime sıcaklığına, düşük ısı ve elektrik iletkenliğine sahip, yumuşak ve kolay şekillendirilebilen bir metaldir. Atom numarası 82 olan kurşunun ^{206}Pb, ^{207}Pb ve ^{208}Pb olmak üzere üç izotopu vardır. Parlak mavimsi gümüş bir renge sahip olan kurşun, havayla temasında oksitlenerek parlaklığını yitirmektedir [6,7].

Toprağın doğal elementlerinden olan kurşun yaklaşık olarak toprakta kilogramda 16 mg miktarında bulunmaktadır. Doğada en çok bulunan kurşun mineralleri galen (PbS), serüzit ($PbCO_3$), anglezit ($PbSO_4$)' dir [6,7]. Dünya üzerinde göl ve nehir sularının ortalama kurşun içeriği ise litrede 1-10 mikrogramdır. Ancak bu değer endüstriyel bulaşma sonucu daha yüksek de olabilmektedir [8].

Dünyada kurşun üretimi, birinci ve ikinci kalite kurşun olmak üzere iki şekilde gerçekleşmektedir. Birinci kalite kurşunun, maden yataklarında genellikle diğer mineraller ve kayalarla beraber bulunan kurşunun zenginleştirilerek çıkartılması ile üretimi yapılırken, ikinci kalite kurşun başta akü, pil olmak üzere boru, levha gibi üretiminde kurşun kullanılmış hurda atıkların eritilerek geri kazanımı ile üretilmektedir [5].

Dünya kurşun rezervinin 100 milyon ton civarında olduğu ve bu rezervin büyük kısmının Avustralya, Kanada, ABD, Çin ve Kazakistan'da yer aldığı bilinmektedir. Dünyadaki toplam kurşun üretimi 6 milyon ton civarında olup bu üretimin yaklaşık 3 milyon tonu doğal minerallerden geri kalanı ise hurda atıklardan yapılmaktadır.

Günümüzde dünyada ikinci kalite kurşun üretimi artarken, birinci kalite kurşun üretimi yavaşta olsa bir azalma eğilimi içerisinde bulunmaktadır [5,6].

Türkiye'de daha çok Karadeniz Bölgesi, Keban ve Batı Anadolu'da bulunan kurşun rezervlerinin toplam 0,8 milyon ton civarında olduğu tahmin edilmektedir. Türkiye'de yıllık kurşun tüketimi 35 bin ton civarında olup, üretimin 10 bin tonu hurda atıklardan, 5-6 bin tonu hali hazırda bulunan kurşun rezervlerinden yapılmakta ve ihtiyaç açığı olan 15-20 bin tonu ise ithalat yoluyla karşılanmaktadır [9].

2.1.1 Kurşunun kullanım alanları

Kurşun, uzun yıllardan beri pek çok alanda kullanılan önemli metallerden biri olmuştur. Kurşun, ağırlıklı olarak akü ve pil üretiminde kullanılmasının yanı sıra alaşım üretimi, lehim, mühimmat, elektrikli eşya üretimi, metal yüzey kaplama elemanı, boru, levha üretimi, cam, sır, cila, seramik, vernik, boya ve PVC için katkı maddesi olarak birçok sanayi dalında kullanılmaktadır [10,11].

Elektrik iletkenliği düşük olduğu için telefon, telgraf ve elektrik kablolarının kaplanmasında, radyasyondan korunmak amacıyla ise X-ray cihazlarının ve nükleer reaktörlerin kaplanmasında da kullanılan kurşun, korozyon direnci yüksek olduğu için aşındırıcı sıvıların saklanacağı kapların yapımında da kullanılmaktadır. Kurşunun organik bileşiklerinden olan tetraetil kurşun ve tetrametil kurşun, vuruntuyu önlemek ve oktan sayısını arttırmak gibi amaçlarla benzin katkı maddesi olarak kullanılmıştır; ancak yarattığı çevre kirliliği nedeniyle bu amaçlarla kullanımı çok sınırlandırılmıştır. [3, 5, 6, 7, 12, 13]

Şehir sularının taşınması için kullanılan boruların yapımında da geçmişte genellikle kurşun tercih edilmiştir. Günümüzde PVC boruların kullanımının yaygınlaşması ile kurşun boru kullanımı azalmış olsa da birçok eski binada halen kurşun borulara rastlanılmaktadır. Dolayısıyla içme suyu ile vücudumuza aldığımız kurşun, hava ve yiyeceklerle aldığımıza oranla oldukça yüksek bir miktarı oluşturmaktadır. Başka bir ifade ile günümüzde insanların vücutlarına kurşun alımlarının en büyük sebebini içme suları oluşturmaktadır. Musluk sularında bulunan kurşun nadiren doğal kaynakların çözünmesinden, daha çok kurşun içerikli su tesisatlarından ve borulardan kaynaklanmaktadır. Su tesisatlarından çözünerek içme sularına karışan kurşunun miktarı; pH, sıcaklık, su sertliği, suyun boru içerisinde kalma süresi gibi birçok faktöre bağlı olarak değişmektedir. [5, 9, 13, 14, 15]

2.1.2 Kurşun kirliliğinin kaynakları ve etkileri

Yer kabuğunda bulunan kurşun bileşiklerinin çıkarılması, arıtımı, geri kazanımı gibi madencilik faaliyetleri sırasında kurşun açığa çıkmakta ve havada, suda ve toprak yüzeyinde birikmektedir [16,17,18].

Kurşun madenciliğinin yanı sıra metal endüstrileri, 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 ise 120-150 mg/L organik, 66-85 mg/L inorganik kurşun derişimlerine ulaşılmaktadır [6,16,17].

Kurşun tetraetilin ($Pb(C_2H_5)_4$) 1920'den başlayarak uzun yıllar vuruntu önleyici olarak benzine ilave edilmesi kurşunun ekosisteme yayınımında önemli rol oynamıştır (227.250 ton/yıl ABD) [18]. Birçok ülkede petrol içerisinde vuruntu önleyici ve yağlama ajanı olarak kurşun bileşiklerinin kullanımının ve üretiminin durdurulması sayesinde kurşun kirletici kaynaklarda belirgin bir azalma meydana gelmiştir. [6, 7, 19]

Kurşunlu benzin ve boyaların yanı sıra yiyecekler ve su kurşun kaynağı olabilmektedir. Endüstri bölgeleri ve şehir merkezine yakın yerlerde yetişen yiyecekler normal seviyenin üzerinde ağır metal veya spesifik olarak kurşun içermektedir. [18]

Kozmetik ürünlerinde kullanılan pek çok pigment ve hammadde kurşun içermektedir. Diğer taraftan sigara ve böcek ilaçları da kurşun kaynağı olarak sayılabilir. Endüstriyel olarak kuyumculuk sektöründe atığın rafinasyon ve geri kazanımı esnasında uygulanan 'kal' işlemi önemli miktarda kurşun oksidin atmosfere atılmasına neden olmaktadır [18].

Kurşun kirliliğinin olduğu alanlarda yaşayan insanlar, deriyle temas yoluyla, solunum yoluyla, besinlerle ve suyla kurşunu vücutlarına almaktadırlar. Kurşun, vücutta kana karışarak dokulara, kemiklere ve organlara ulaşmakta ve zehirleyici etki göstermektedir. Zehirli etki kemiklerde hemen görülmemekte; ancak ileri yıllarda ortaya çıkmaktadır. Yüksek oranda kurşuna maruz kalan kişilerde tansiyon yükselmesi, baş ağrısı, kas ağrısı, sinirsel bozukluklar, kilo kaybı, anemi, kanser ve ölüme sebep olan böbrek ve beyin hasarlarına rastlanmaktadır. Hamilelerde düşüklere ve erkeklerde kısırlığa sebep olmaktadır. [12, 13]

Kurşun vücutta öncelikle sinir sistemini etkilemektedir. Özellikle doğmamış ve yeni doğmuş bebekler ile küçük çocukların sinir hücrelerinde ciddi hasarlar meydana getirmektedir. Gençlerin beyinlerini ve sinir hücrelerini yaşlılara oranla daha fazla etkilemesinin en önemli sebebi, gençlerde kurşun iyonlarının beyin zarından geçişinin daha kolay ve hızlı olmasıdır. Küçük çocukların kurşunu absorplama oranı yaklaşık olarak yetişkinlerin absorpladığının 4-5 katıdır, ayrıca yetişkinler vücutlarına aldıkları kurşunun %90'ını atarlarken, çocuklar ve bebekler ancak %30'unu atabilmektedirler. [13, 20, 21, 22]

2.1.3 Kurşun kirliliği standartları

Dünya Sağlık Örgütünün (WHO) standartlarına göre içme sularındaki kurşun için 1963'te izin verilen sınır değer 0,05 mg/L iken 2003'te bu değer 0,02 mg/L'ye düşürülmüştür. Ülkemizde kabul edilen içme suyu standartı ise TS-266 olup kurşun için izin verilen sınır değeri 0,01 mg/L'dir. EPA standartlarına göre içme suyu kurşun derişiminin sınır değeri 0,015 mg/L iken havadaki kurşun derişiminin sınır değeri 1,5 mg/L'dir [15].

İnsan vücudundaki kurşun miktarı tahmini ortalama olarak 125–200 mg arasındadır ve normal koşullarda insan vücudu normal fonksiyonlarla günde 1–2 mg kadar kurşunu atabilme yeteneğine sahiptir [22]. Besin yoluyla alınan kurşun miktarı günlük 0,15-0,5 mg/L aralığında değişmektedir. Yetişkinlerde kandaki kurşunun sınır değeri 25 mg/L'dir [15,23].

2.1 Bakır

Bakır, ilk kez neolitik çağda kullanılmış ve tarih boyunca insanların günlük yaşamlarında birçok alanda yer almıştır. Elektrik ve ısı iletkenliği yüksek, kızılımsı-kahverengi, yumuşak ve sünek bir yapısı olan, kolay biçimlendirilebilen bakırın, atom ağırlığı 63,546 g/mol ve atom numarası 29'dur. Günümüzde, endüstriyel olarak birçok kullanım alanına sahip bakırın, suyu kirleten bir ağır metal olduğu bilinmektedir [6].

Çeşitli kayalarda, toprakta, suda ve havada doğal olarak bulunan bir metal olan bakır aynı zamanda bitkilerin, hayvanların ve insanların yaşamlarını sürdürebilmeleri için ihtiyaç duydukları bir elementtir. Yetişkinlerin günde 2,0 mg bakıra ihtiyaç duyduğu bilinmektedir. İnsan kanının litresinde 0,8 mg bakır bulunmaktadır. Bakır, eritrosit

oluşumunda doku demirinin serbest bırakılmasında, kemik, merkezi sinir sistemi ve bağ doku gelişmesinde önemli rol oynamaktadır. Fazla miktarda alınması halinde ise mukoza iltihaplanması, damar hastalıkları, karaciğer ve böbrek hastalıkları ve depresyonla seyreden merkezi sinir sistemi irritasyonları görülebilmektedir [8,24].

Yeryüzünde daha çok bakır-oksit minerali olan kuprit, bakırlı pirit olarak bilinen kalkopirit, bakır-demir-sülfit minerali olan bornit ve sulu bakır-karbonat minerali olan azurit yapılarında karşılaşılan bakır cevheri, nadiren metal olarak bulunmaktadır [6].

Metal içerikli bakır rezervi dünyada 940.000.000 ton, Türkiye'de ise yaklaşık olarak 1.700.000 ton olarak tespit edilmiştir. Dünyada bakır rezervine sahip ülkeler arasında 360 milyon ton ile Şili en başta yer almaktadır. Dünya bakır üretiminin %75'i birincil kaynaklar olan bakır cevherlerinden, %25'i ise ikincil kaynaklar olan hurda, toz ve atık maddelerden sağlanmaktadır. Türkiye'de Murgul, Küre, Çayeli, Ergani ve 2003 yılından beri Siirt Madenköy aktif olarak işletilen bakır madenleridir [25,26].

2.2.1 Bakırın kullanım alanları

Oldukça geniş bir kullanım alanı bulunan bakır; bronz, pirinç ve diğer bakır alaşımlarında, elektrik iletkenlerinde, oto radyatörlerde, elektrolit kaplamada ve bakır tuzlarının elde edilmesinde kullanılmaktadır [24]. Ayrıca bakır, özellikle su borularında, çatı kaplamalarında, ev eşyalarında, fotoğraf ve resimlerde, inorganik boyalarda, yem katkı maddelerinde, tohum antiseptiğinde, mantar ve yosun öldürücü ilaçlarda da kullanılmaktadır. Bakırın başta boru, valf gibi tesisat malzemelerinde olmak üzere, savaş malzemelerinde, mutfak eşyalarında, bozuk paralarda alaşımlar ve kaplamaları halinde kullanımı da oldukça yaygındır. Bakır sülfat, mantar ve yosun öldürücü ilaç ve besin katkısı olarak kullanılmaktadır. Alglerin kontrolü için yüzey sularına bakır sülfat pentahidrat ilave edilmektedir [16,27].

2.2.2 Bakır kirliliğinin kaynakları ve etkileri

Maden ocaklarında, dökümhanelerde, endüstri bölgelerinde, katı atık sahalarında, çöp depolama alanlarında bulunan bakıra, yüzey sularında hem serbest hem de yüksek oranda askıda katı maddelere bağlanmış olarak rastlanılmaktadır. Sulardaki bakır genellikle elektrik ve alaşım endüstrilerinden, kağıt fabrikalarından, petrol rafinerilerinden kaynaklanmaktadır [28,29].

Özellikle sindirim sistemini etkileyen bakırın varlığı su içerisinde bıraktığı metalik acı tat ve porselen yüzeyinde bıraktığı mavi-yeşil bir renk ile fark edilmektedir. Bakırın en yaygın olarak görülen etkisi 3 mg/L ve üzerindeki derişimlere maruz kalındığında ortaya çıkan mide ve bağırsak rahatsızlıklarıdır. Karın ağrısı, mide bulantısı, kusma genellikle bakır ya da kalaylanmamış pirinç kapların kullanımından hemen sonra görülen bakır kaynaklı zehirlenme belirtileridir. Bakır tozuna maruz kalan çalışanlarda öksürme, hapşırma, burun akıntısı, akciğerlerde lif dejenerasyonu, burun mukozasının damarlanması gibi solunum sisteminin tahriş olması ile sonuçlanan sağlık problemlerine rastlanılmaktadır.[12,26,27,28]

2.2.3 Bakır kirliliğinin standartları

1963 ve 1971 yıllarında yayınlanmış olan uluslar arası standartlarda, 1958 yılında içme sularındaki bakır iyonu derişimi için Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından kabul edilen ve izin verilen en yüksek değer olan 1,5 mg/L değeri yer almıştır. Ancak, 1984 yılında yayınlanmış olan İçme Suyu Kalite Yönetmelikleri'nin birinci baskısında, kirletici ve renklendirici özelliklerinden dolayı içme suyundaki bakır iyonu derişimi 1 mg/L'ye indirilmiştir. 1993 yılında "Birleşik Gıda Katkıları Uzman Komitesi" (JECFA-Joint Experts Committie on Food Additives) tarafından yayınlanmış yönetmeliklerle bebeklerin ve yetişkinlerin bakır metabolizmaları arasındaki farklılıklar dikkate alınmaksızın, köpekler üzerinde yapılan çalışmalara dayandırılarak tespit edilmiş olan 2 mg/L bakır iyonu derişimi üst sınır değer kabul edilmiştir. Bakırın insan sağlığı üzerindeki zehirleyici etkisinin belirsizliğinden dolayı yayınlanan en yüksek derişim değerleri geçici olarak nitelendirilmiştir. İçme suyundaki bakır iyonları ile sindirim sisteminde görülen rahatsızlıklar arasında belirgin bir bağlantı kurulamamasından dolayı, 1998 yılında yayınlanan İçme Suyu Kalite Yönetmelikleri'nde de içme suyundaki bakır iyonu derişimi için geçici değer 2 mg/L olarak tanımlanmıştır. Şili, İsveç ve Amerika'daki salgın hastalıklar üzerine yapılan çalışmaların sonucunda, bakır zehirlenmesine karşı geçici değil belirgin bir değerin gerekliliği vurgulanmış ve bu sayede yönetmelikte yer alan 2 mg/L değeri geçici değer olmaktan çıkmıştır. Bu çalışmalarda, 2–3 litre su alımıyla beraber yiyeceklerden alınan bakırın günlük olarak 10 mg'ı geçmemesi gerektiği, aksi takdirde mide ve bağırsak rahatsızlıklarının kısa sürede ortaya çıkabileceği vurgulanmıştır. Ayrıca 5 mg/L'nin üzerindeki bakır iyonu derişimlerinde suyun tadındaki problemlerin arttığı belirtilmiştir [27,13,20].

Endüstriyel atık sulardaki bakır derişiminin Dünya Sağlık Örgütü tarafından 1998 yılında üst sınır değer olarak belirlenmiş olan 2 mg/L'den oldukça yüksektir. Bakır derişiminin 5 mg/L'den fazla olması sularda yaşayan canlılar için zehirli etki oluşturmaktadır [17].

2.3 Atık Sulardaki Ağır Metal İyonlarını Giderme Yöntemleri

Ağır metal iyonlarının atık sulardan uzaklaştırılmasında sıklıkla tercih edilen yöntemler; iyon değiştirme, kimyasal çöktürme, membran filtrasyonu, biyolojik prosesler ve adsorpsiyondur.

2.3.1 İyon değiştirme yöntemi

İyon değiştirme yöntemi, endüstriyel atık su arıtımında ve endüstriyel proses sularının hazırlanmasında, suların yumuşatılmasında ve deiyonizasyonunda kullanılmaktadır.

İyon değiştirme, çözünmeyen katı maddenin yüzeyindeki anyon ve katyonun çözeltideki aynı yüke sahip farklı iyonla yer değiştirmesi prensibine dayanan bir prosestir [30]. Bu amaçla sulu çözeltideki istenmeyen metallerin tutulması için alüminyum silikatlar, zeolitler, sentetik reçineler ve sülfolanmış karbon malzemeler kullanılmaktadır. İyon değiştirici reçineler hafif ve gözenekli katılardır. Küçük küreler veya tabaka şeklinde olabilirler. [31,32]

İyon değiştiricilerin önemli bir karakteristiği, seçici özellik göstermeleridir. Bu yöntem, eser miktarda metallerin gideriminde ideal yöntemlerden biri olmasına rağmen kullanım alanları sınırlıdır. İyon değiştirici reçinelerde yağ, gres, kum, kil, silika, organik maddeler ve mikroorganizmalardan kaynaklanan kirlilik meydana gelebilir ancak rejenerasyon işlemiyle bu kirlilik giderilerek seçicilik özelliği tekrar kazandırılabilmektedir. [31,32]

2.3.2 Kimyasal çöktürme yöntemi

Kimyasal çöktürme, atık sulardan ağır metal ve fosfor giderimi için oldukça yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntem ağır metalden suda çözünmeyen metal bileşiklerinin oluşturulması prensibine dayanmaktadır. Genelde ağır metallerin, çözünürlüğü az olan bileşikleri, hidroksit (OH^-) ve kükürt (S^{-2}) bileşikleridir. Bu nedenle sulardaki ağır metallerin kimyasal çöktürme ile arıtılmasında hidroksit

çöktürmesi ve kükürt çöktürmesi yaygın olarak kullanılmaktadır. Genellikle ağır metaller çözünürlüklerinin en az olduğu pH değerinde kostik veya kireç ilavesi ile hidroksit bileşiği olarak çöktürülür. Hidroksit çöktürmesi uygulama kolaylığı, ekonomik olması ve çamur uzaklaştırılmasının kolaylığı açısından yaygın kullanıma sahiptir. [32,33,34]

2.3.3 Membran prosesleri

Membran prosesleri, ters ozmos ve ultrafiltrasyon şeklinde ikiye ayrılmaktadır. Ters osmoz yönteminde, yüksek basınçta yarı geçirgen sentetik membran ile suyun içerisinde çözünmüş halde bulunan organik ve inorganik maddelerin, tuzların, ağır metallerin ve bakterilerin uzaklaştırılması gerçekleştirilmektedir. Bir pompa ile ozmotik basınçtan daha yüksek bir basınç uygulandığında yarı geçirgen membran sadece saf suyun geçişine izin verirken, diğer parçacıklar gözeneklerden geçemez ve derişik çözelti halinde tutulur. Ters osmoz yönteminin, uygulandığı sistemlerde dengedeki ozmotik basıncın 4-20 katı basınç altında çalışılmaktadır [3,35].

Ultrafiltrasyon işlemi, yarı geçirgen membranların kullanıldığı, ters osmoz sistemine oranla daha düşük basınçlarda gerçekleştirilen, içerisinde kil, mikroorganizma, kolloid ve makromoleküllerin yer aldığı atık suların temizlenmesinde sıklıkla kullanılan bir ileri arıtma yöntemidir [3,35].

2.3.4 Biyolojik prosesler

Biyolojik arıtma, atık suda bulunan çözünmüş ya da askıdaki organik maddelerin, mikroorganizmalar tarafından parçalanmasını veya çökebilen biyolojik yumaklar haline dönüştürülmesi prensibine dayanmaktadır. Suda yaşayan çeşitli algler, bakteriler ve mayalar ağır metal iyonlarını ve radyoaktif elementleri adsorplayarak atık suların arıtılmasını sağlarlar. Bakterilerin arıtma işlemini gerçekleştirebilmeleri için pH, sıcaklık, çözünmüş oksijen, toksik maddeler gibi parametrelerin kontrol altında tutulması gerekmektedir. Biyolojik arıtma sistemleri değişik şekillerde sınıflandırılabilirler. Ancak temel olarak ortamda oksijen varlığına ve yokluğuna göre aerobik ve anaerobik olarak sınıflandırılmaktadırlar [32,36].

2.3.5 Adsorpsiyon

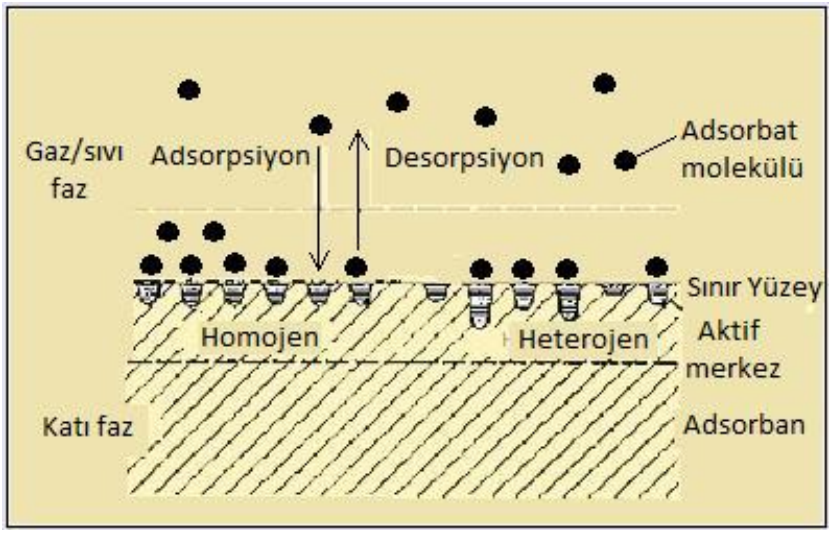
Atık sulardaki ağır metallerin adsorpsiyon yoluyla giderimi, özellikle maliyeti düşük olan adsorbanlar kullanıldığında diğer yöntemlere kıyasla daha ekonomik ve etkin olabilmektedir. Bu nedenle adsorpsiyon atık sulardaki ağır metal iyonlarının giderilmesinde tercih edilen yöntemlerden biri olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu çalışmada sulu çözeltilerdeki kurşun ve bakır iyonlarının adsorpsiyon yoluyla giderilmesi incelendiği için Bölüm 3'de adsorpsiyon yöntemi ve adsorpsiyona etki eden faktörler ayrıntılı olarak açıklanmıştır.

3. SULU ÇÖZELTİLERDEKİ KURŞUN VE BAKIR İYONLARININ ADSORPSİYON YOLUYLA GİDERİLMESİ

3.1 Adsorpsiyon

Adsorpsiyon işlemi, iki fazı birbirinden ayıran ara yüzeylerde gerçekleşen bir tutunma olayıdır. Temeli, fazlar arası yüzeyde moleküllere etki eden dengelenmemiş kuvvetlerin, ortamdaki diğer moleküllerle etkileşimleri sonucunda dengelenmesi esasına dayanan adsorpsiyon prosesi, sıvı-sıvı, gaz-sıvı, sıvı-katı ve gaz-katı kombinasyonlarından oluşan ara yüzeylerden herhangi birinde meydana gelebilmektedir. [37]

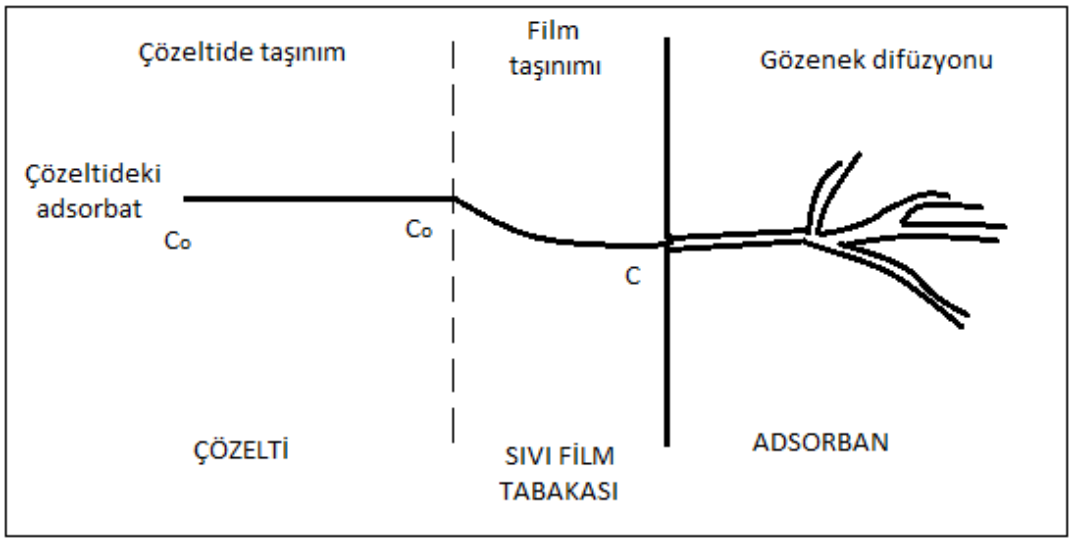
Adsorpsiyon proseslerinde, adsorplayan faz adsorban ve adsorplanan maddeler adsorbat olarak adlandırılmaktadır. Şekil 3.1'de gösterildiği gibi adsorbat moleküllerin katı adsorban yüzeyinde yer alan aktif merkezlere tutunması, adsorpsiyon olarak adlandırılırken, tutunan adsorbatların yüzeyden ayrılması desorpsiyon olarak tanımlanmaktadır. [1,38]



Şekil 3.1: Katı adsorban yüzeyinde gerçekleşen adsorpsiyon ve desorpsiyonun şematik gösterimi [39].

Sıvı fazdaki adsorbatın katı adsorban yüzeyine adsorpsiyonu dört aşamada gerçekleşmektedir. (Şekil 3.2) Adsorpsiyon işleminin ilk aşaması "bulk difüzyon"

olarak adlandırılmakta ve sıvı faz içerisinde bulunan adsorbat moleküllerinin sıvı-katı ara yüzeyine doğru difüzyonu şeklinde tanımlamaktadır. Film difüzyonu veya film taşınımı olarak adlandırılan ikinci aşamada, adsorbat molekülleri sıvı-katı ara yüzeyindeki durgun bölümden geçerek adsorbanın gözeneklerine doğru ilerlemektedir. Üçüncü aşama olan gözenek difüzyonunda, adsorbatların kendi boyutlarına uygun çaplardaki gözeneklere taşınımları söz konusudur. Son aşama olan ve adsorpsiyon işleminin gerçekleştiği "sorpsiyon" basamağında ise, taşınan adsorbat moleküllerinin uygun boyutlardaki gözeneklerde tutunması gerçekleşmektedir . [37,38,40]



Şekil 3.2: Adsorpsiyon işleminin basamakları [38].

Adsorpsiyon kinetiği ile ilgili yapılan çalışmalarda söz konusu aşamalardan hangisinin adsorpsiyon sürecinde hızı belirleyen basamak olduğunun tespit edilmesi, adsorpsiyon mekanizmasının aydınlatılması için önem taşımaktadır. Çözelti içerisindeki adsorban molekülleri derişiminin homojen ve adsorban ile adsorbat miktarlarının yeterli olması halinde, ilk ve son basamakların hızlı bir şekilde gerçekleştiği kabul edilmektedir. Bu durumda film difüzyonu ve gözenek difüzyonunun gerçekleştiği ara basamaklar, hız belirleyici basamaklar olarak tanımlanmaktadır. Genel olarak karıştırmanın mükemmel olduğu sistemlerde gözenek difüzyonu, sabit yataklı sürekli sistemlerde ve türbülansın olmadığı durgun şartlar altında film difüzyonunun adsorpsiyon hızını belirleyen basamaklar olduğu kabul edilmektedir. [38]

Adsorpsiyon işleminin endüstrideki başlıca uygulamaları; su ve atık su arıtımı, hava ya da diğer gazlardan nemin uzaklaştırılması, tat, koku ve renk giderimi ile organik maddelerin, ağır metallerin giderimidir. Su buharının havadan veya diğer gazlardan uzaklaştırılması, endüstriyel gaz karışımı içerisindeki karbondioksit, kükürt dioksit gibi safsızlıkların, gaz veya sıvı karışımlardan istenmeyen kokuların, şeker çözeltilerinde ve petrol ürünlerinden rengin giderilmesi, organik sıvılar içerisinde çözünen suyun uzaklaştırılması adsorpsiyon işleminin endüstrideki uygulamalarına örnek olarak verilebilir [38].

3.2 Adsorpsiyon Türleri

Adsorpsiyon işleminde, adsorban yüzeyi ile adsorbat molekülleri arasındaki etkili olan kuvvetler dikkate alındığında adsorpsiyon prosesi fiziksel, kimyasal ve değişim olmak üzere üç başlık altında incelenmektedir.

3.2.1 Fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon, adsorban yüzeyindeki aktif bölgeler ile adsorbat molekülleri arasında zayıf Van der Waals kuvvetlerinin etkili olduğu; ancak, adsorbat ve adsorban arasında herhangi bir elektron alışverişi ya da elektron paylaşımının söz konusu olmadığı bir adsorpsiyon çeşididir. Katı adsorban yüzeyinde gevşek bir tabaka oluşturan adsorbat molekülleri hareketli durumda kaldığından proses tersinirdir. Fiziksel adsorpsiyon için geçerli olan ve desorpsiyon olarak bilinen bu durumda katı yüzey üzerinde yüksek derişimde bulunan moleküller katı yüzeyinden diğer faza hareket edebilmektedirler [41,42].

Fiziksel adsorpsiyonda adsorbat, katı adsorbanın kristal örgüsü içine girmez ve çözünmez; ancak yüzeyi tamamen kaplar. Bu nedenle fiziksel adsorpsiyon sonrası adsorban kolaylıkla rejenere edilerek bir sonraki kullanıma hazır hale getirilebilmekte ayrıca ortamdan uzaklaştırılan moleküllerin geri kazanımı da mümkün olabilmektedir. Ayrıca, fiziksel adsorpsiyon için gerekli olan aktivasyon enerjisi düşük olduğundan adsorpsiyon düşük sıcaklıkta gerçekleşebilmektedir. Tersinir olması ve düşük sıcaklıklarda gerçekleşmesi fiziksel adsorpsiyon işleminin endüstriyel uygulamalardaki en önemli avantajıdır. [43,44,45]

3.2.2 Kimyasal adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyonda, adsorbat molekülleri adsorban yüzeyine fiziksel adsorpsiyonda söz konusu olan Van der Waals kuvvetlerinden çok daha kuvvetli olan iyonik ya da kovalent bağlar ile bağlanmaktadırlar. Bu işlem sırasında adsorbatın elektronik konfigürasyonu önemli ölçüde değişerek adsorban yüzeyinde monomoleküler bir tabaka oluşturmaktadır. Adsorban yüzeyinin tamamı monomoleküler tabaka ile kaplanması sonucu adsorbanın adsorplama kapasitesi dolmaktadır. Kimyasal adsorpsiyon, kimyasal tepkimelerle gerçekleşip, kuvvetli bağlarla adsorban ve adsorbat moleküllerinin kimyasal yapılarını değiştirdiği için tersinmez bir işlemdir. Bu nedenle kullanılan adsorbanın ya da adsorbatın geri kazanımı söz konusu değildir [1,38].

Kimyasal adsorpsiyon enerjisi fiziksel adsorpsiyon enerjisine kıyasla daha yüksektir. Kimyasal olarak adsorplanmış moleküller yüzey üzerinde serbest harekete sahip değillerdir. Kimyasal adsorpsiyon hızı fiziksel adsorpsiyona göre daha düşüktür. Çünkü kimyasal adsorpsiyon süreçleri belirli bir aktivasyon enerjisi ile karakterize edilirler ve bu yüzden adsorpsiyon belirli bir minimum sıcaklığın üstündeki sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. [24]. Kimyasal adsorpsiyon özellikle kimyasal tepkimelerdeki katı katalizör uygulamalarında karşımıza çıkmaktadır.

3.2.3 Değişim adsorpsiyonu

Genellikle iyonik adsorpsiyon olarak da bilinen değişim adsorpsiyonun temeli elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisiyle iyonların adsorban yüzeyindeki yüklü bölgelere tutunması esasına dayanmaktadır. Burada esas olan adsorbanla adsorbat moleküllerinin iyon yükleri ve adsorban molekülünün gözenek yapısıdır. Adsorbanla zıt elektrik yüküne sahip olan iyonlardan yükü fazla olan ve iyon çapı küçük olanlar daha iyi adsorplanırlar. Ortamdaki iyonların eş yüklü olması durumunda daha küçük iyon çapındaki moleküller yüzey tarafından tercih edilirler [38].

Adsorpsiyon sürecinin yukarıda özetlenen adsorpsiyon çeşitlerinden sadece biri ile açıklanması oldukça zordur. Birçok adsorpsiyon işleminde farklı adsorpsiyon türleri birlikte veya ardı ardına görülebilmektedir [38].

3.3 Adsorpsiyonu Etkileyen Parametreler

Karmaşık bir proses olan adsorpsiyonda birçok parametre adsorpsiyon sürecine etki etmektedir. Gerek laboratuar ölçeğinde yapılan çalışmalarda gerekse endüstriyel uygulamalarda adsorban seçiminde ve sonrasında seçilen adsorbanın optimum çalışma koşullarının belirlenmesinde adsorpsiyon işleminde hangi parametrelerin ne şekilde etkili olduğunun bilinmesi son derece önemli ve gereklidir.

Etkili olan bu parametreler genel olarak adsorbatın, adsorbanın ve adsorpsiyon ortamının özellikleri olarak sınıflandırılmaktadır.

3.3.1 Adsorbatın özellikleri

Adsorpsiyon sürecini etkileyen en önemli parametrelerden biri hiç kuşkusuz uzaklaştırılmak istenilen adsorbatın özellikleridir. Adsorbatın kimyasal yapısı ile doğrudan ilişkili olan çözünürlüğü sıvı fazdan adsorpsiyon ele alındığında, sadece adsorplanacak moleküllere bağlı olmayıp çözücüye ait bir özellik olarak da düşünülmektedir. Lundelius'a göre, çözünmüş maddenin çözünürlüğü ile adsorpsiyon süreci arasında ters orantılı bir ilişki mevcuttur. Traube ise, genel olarak organik bileşiklerin sudaki çözünürlüğünün artan zincir uzunluğu ile azaldığını ve dolayısıyla adsorpsiyonun arttığını ileri sürmüştür. Lundelius'un önerdiği ve sonrasında Traube'nin desteklediği yaklaşımlara göre, adsorplanacak moleküllerin çözünürlüğü yüksek olduğunda, yani adsorplanacak madde hidrofilik bir yapıda olduğunda, moleküllerin çözelti ortamında kalmak isteyip adsorban yüzeyine karşı daha az ilgi duyacağı kabul edilmektedir. Bu durum aynı zamanda aynı ortamda bulunan hidrofilik bir maddenin, hidrofobik bir maddeye oranla daha az adsorbe olacağı anlamına gelmektedir. Yapısında farklı grupları barındıran bir molekülün katı adsorban yüzeyinde tutunması ise, ancak moleküldeki hidrofobik uçlar tarafından gerçekleştirilebilmektedir [37,38,46,47].

Adsorpsiyon sürecini etkileyen bir diğer adsorbat özelliği ise molekül büyüklüğüdür. Endüstriyel uygulamalarda sisteme en uygun adsorbanın seçilmesinde en başta dikkate alınması gereken özelliklerden biri ortamdan uzaklaştırılmak istenen ya da geri kazanılmak istenen moleküllerin boyutlarıdır. Molekül büyüklüğü seçilen adsorbanın gözeneklerine göre büyük olan adsorbatın, adsorbanın aktif merkezlerine ulaşma ihtimali düşüktür [37].

Yine adsorbata ait özelliklerden olan iyonizasyon etkisi ortamın pH değeri ile yakından ilgilidir. Bu durumda nötr olan basit moleküller, iyonlaşmış hallerine göre daha fazla adsorbe olur. Kompleks moleküllerde ise iyonizasyon etkisi basit moleküllerde olduğu kadar önemli değildir [37].

3.3.2 Adsorbanın özellikleri

Adsorbanın hem kimyasal hem de fiziksel özellikleri adsorpsiyonu doğrudan etkileyen önemli parametrelerdir.

Adsorbanın fiziksel özelliklerinden yüzey alanı, tanecik boyutu ve gözenek yapısı adsorpsiyon sürecini önemli ölçüde etkilemektedir. Adsorpsiyon, yüzeyde gerçekleşen bir olay olduğundan daha geniş yüzey alanına sahip bir adsorban, adsorpsiyon için uygun koşullar sağlandığında daha fazla molekülü yüzeyinde tutmakta ve dolayısıyla adsorpsiyon kapasitesi artmaktadır [37].

Adsorbanın tanecik boyutu da adsorpsiyonda etkilidir. Belirli miktar adsorban daha küçük parçalar şeklinde adsorpsiyon prosesinde yer aldığında birim adsorbanın yüzeyinde tutacağı molekül sayısı artmaktadır. Ticari olarak toz, granül ve pelet şeklinde adsorbanlar farklı amaçlara yönelik kullanılmaktadırlar [48].

Adsorbanın gözenek yapısı adsorpsiyon sürecine yön veren diğer bir önemli parametredir. Adsorbanın gözenek yapısı denildiğinde gözeneklerin büyüklüğü, toplam adsorban hacmi içerisindeki oranı ve gözenek boyut dağılımı anlaşılmaktadır. Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği (International Union of Pure and Applied Chemistry–IUPAC) tarafından adsorban olarak kullanılan maddeler gözenek boyutlarına göre dört sınıfa ayrılmaktadır. Buna göre gözenek yarıçapı; 25 nm'den büyük olanlar makro gözenekli, 25 ile 1 nm arasında olanlar mezo gözenekli, 1 ile 0,4 nm arasında olanlar mikro gözenekli, 0,4 nm'den küçük olanlar submikro gözenekli olarak adlandırılmaktadır. Adsorpsiyon sırasında makro gözenekler adsorbat moleküllerinin adsorban içerisine girmesine, mezo gözenekler daha iç bölgelere ilerlemesine olanak sağlarken mikro gözeneklerde genellikle moleküllerin tutulması gerçekleşmektedir [48].

Adsorbanın kimyasal karakteri düşünüldüğünde yüzeyindeki fonksiyonel grupların türü ve dağılımı, adsorbanın asidik, bazik ya da nötr durumda olması önemlidir.

Özellikle yapıdaki fonksiyonel grupların türü adsorbatı yüzeye çeken kuvvetlerin büyüklüğünü belirlemektedir [49].

3.3.3 Adsorpsiyon ortamının özellikleri

Adsorpsiyon ortamının sıcaklığı, pH değeri ve ortamda bulunan moleküllerin çeşitliliği adsorpsiyon kapasitesini önemli ölçüde etkilemektedir.

Adsorpsiyonun endotermik ya da ekzotermik olmasına bağlı olarak sıcaklığın etkisi değişmektedir. Endotermik adsorpsiyon proseslerinde artan sıcaklıkla adsorbanın belirli bir molekülü adsorplama kapasitesi artarken, ekzotermik adsorpsiyonda adsorpsiyon kapasitesi azalmaktadır [17,50].

Ortam pH değeri özellikle adsorbatın çözeltide hangi formda olacağını belirlemektedir. Bilindiği gibi moleküller belirli pH aralığında bir çözücüde çözünürken bu aralığın dışına çıkıldığında çökebilmektedirler. pH ayrıca adsorbanın yüzey fonksiyonel gruplarını da etkileyeceğinden adsorbata olan ilgisini arttırarak ya da azaltarak da adsorpsiyon kapasitesini etkilemektedir [46,50].

Adsorbanın yüzey yüklerine bağlı olarak ortamdaki hidronyum ve hidroksil iyonları adsorplanabilmekte ve bu durum çözeltideki diğer iyonların adsorplanmasını engelleyebilmektedir. Asidik pH değerlerinde adsorban yüzeyine pozitif yüklenme ihtimali arttığından yüzey negatif yüklü iyonların adsorpsiyonuna daha elverişli hale gelmektedir. Bazik pH değerlerinde ise bunun tam tersi gözlenmekte; yani pozitif yüklü iyonların adsorplanması kolaylaşmaktadır. Genel olarak pH değeri yükseldiğinde metal iyonlarının adsorplanmasında artış görülmektedir. Çünkü çözeltide bulunan hidronyum ve pozitif yüklü metal iyonları arasındaki yarış azalmakta dolayısıyla adsorpsiyon artmaktadır [1].

Adsorpsiyon ortamının sahip olduğu bileşimin adsorpsiyona etkisi yarışan iyonların etkisi olarak tanımlanmaktadır. Çok bileşenli ortamda bulunan bir madde genellikle saf olarak bulunduğu hale göre daha az adsorplanmaktadır. Bunun nedeni ortamdaki diğer iyonlarda adsorban yüzeyine doğru yönelmeleri ve esas uzaklaştırılmak istenen iyonların daha az sayıdaki merkeze tutunmasının söz konusu olmasıdır [17]. Adsorpsiyonla ilgili gerçek uygulamalarda ortam bileşiminin önceden tespit edilip ona uygun adsorban seçilmesi önemlidir.

3.4 Adsorban Türleri ve Özellikleri

Adsorpsiyon işleminde gözenekli her katı maddenin adsorban olarak kullanılabileceği düşünülse de endüstriyel uygulamalarda bir adsorbanın kullanılabilmesi için;

- Ekonomik olması,
- Fazla miktarlarda bulunabilmesi,
- Kolay ve ucuz yöntemlerle elde edilebilmesi,
- Fiziksel olarak sağlam olup rejenere edilerek tekrar tekrar kullanılabilmesi,
- Adsorpsiyon ortamlarında kararlı yapıda olup, ortam çözücüsü ile kimyasal tepkimeye girmemesi,
- Adsorpsiyonu istenilen sıvı ve gazlara karşı adsorpsiyon kapasitesinin yüksek olması,
- Ortamdan uzaklaştırılmak istenen ya da geri kazanımı istenen moleküllere karşı yüksek seçicilikte olması gerekmektedir [51,52].

Günümüzde gerek laboratuvar ölçeğindeki çalışmalarda gerekse endüstriyel uygulamalarda kullanılan adsorbanlar en genel ifadeyle doğal ve yapay adsorbanlar olmak üzere iki sınıfa ayrılabilmektedir. Doğal adsorbanlar arasında fuller toprağı, alüminyum oksit, linyit, turba ve doğal zeolitler, bentonit ve sepiyolit sıralanabilir. Esas olarak karbon, alüminyum ve silis içeren bu maddeler doğada bol miktarda bulunmakta olup doğrudan adsorban olarak kullanılmakta ve/veya çeşitli aktivasyon işlemlerine uğratılarak daha etkin hale getirilebilmektedirler. Alümina silikatlar olarak bilinen yapay zeolitler, silika jel ve karbon içeriği yüksek olan maddelerin aktifleştirilmeleri sonucu elde edilen aktif karbonlar yapay adsorban sınıfına girmektedirler [11].

Zeolitler yüksek iyon değişim kapasitesine sahip olan tetrahedral molekül ağından oluşmuş kristal yapılı metal silikatlardır. Yapay zeolitler çeşitli hidrotermal tepkimelerle sodyum alümina silikat ya da diğer silika kaynaklarından elde edilmektedirler. Doğal zeolitler polar yapıda olup, alüminyumsuz silika kaynaklarından polar olmayan zeolitler sentezlemek de mümkündür. Zeolitler yüksek sıcaklıkla muamele edildiklerinde yapılarındaki kanallarda hareketli halde bulunan tek veya iki değerlikli katyonlar diğer iyonlarla yer değiştirebilirler. Bu nedenle zeolitler genellikle değişim adsorpsiyonunda uygulama alanı bulmaktadırlar. Genel

olarak proses havasının kurutulmasında, doğalgazdan karbondioksitin uzaklaştırılmasında, reforming gazından karbonmonoksit gideriminde ve atık sulardan ağır metallerin uzaklaştırılmasında zeolitler kullanılmaktadırlar [53,54].

Fosil katı yakıtlardan en düşük karbonlaşma derecesine sahip olan turba; lignin, selüloz ve hümik asit içermektedir ve yapısında bulunan fonksiyonel gruplar ile 200 m^2/g'dan büyük yüzey alanı ve gözenekli yapısıyla ağır metal gideriminde adsorban olarak kullanılmaktadır [53,54]. Toprağın önemli inorganik bileşiklerinden olan kil mineralleri negatif yüklü yapıları nedeniyle katyon değişim süreçlerinde kullanılmaktadırlar. Doğal bir adsorban olan kilin montmorillonit, kaolin ve mika olmak üzere üç ayrı çeşidi mevcuttur [55]. Doğada bol miktarda bulunan bir biyopolimer olan kitinin deasetilasyonu sonrasında elde edilebilen çitosan atık suların arıtımında tercih edilen ucuz adsorbanlar sınıfında yer almaktadır [56].

Adsorpsiyon proseslerinde yaygın olarak kullanılan aktif karbon, karbon içeriği yüksek olan maddelerden elde edilen geniş yüzey alanı ve özgün gözenek yapısında, belirli bir yapısal formül ile karakterize edilemeyen bir malzemedir ve pratikte taneli ve toz olmak üzere iki şekilde kullanımı söz konusudur. Toz yapıdaki aktif karbonunun gözenekleri çok küçük olduğu için rejenere edilmesi pratik değildir. Taneli aktif karbonun ise yaklaşık 10 defa rejenere edilmesi mümkündür. Günümüzde karbon içeren birçok farklı maddeden elde edilebilmekte olan aktif karbon atık suların arıtılması başta olmak üzere birçok alanda kullanılmaktadır [57]. Koku, tat ve renk giderimi dışında sentetik ve uçucu organik kimyasalların gideriminde de kullanımları oldukça yaygındır. Aktif karbonun birçok alanda yaygın bir şekilde kullanılıyor olması çok farklı hammaddeler kullanılarak, aktivasyon sürecinde yapılan işlemlerle istenilen yüzey alanı ve gözenek yapısına sahip aktif karbonların üretilebilmesi ile açıklanabilmektedir [57]. Yüzey alanı oldukça büyük olduğu için en çok kullanılan adsorbanlardan biri olan aktif karbonların, maliyetleri yüksek olduğu için özellikle gelişmekte olan ülkelerde kullanımı sınırlıdır. Bu nedenle, aktif karbon gibi geniş yüzey alanına ve yüksek etkinliğe sahip başka malzemelerin arayışı sürmektedir. [3, 11, 38]

Düşük maliyeti ve sahip olduğu yüksek adsorpsiyon kapasitesi ile adsorban olarak tercih edilen bentonitin ana yapıcı minerali montmorillonitdir. Suyla temasında şişebilen, aktifleştirilebilen, geniş yüzey alanına sahip bentonitin birçok alanda kullanımı söz konusudur. Petrol rafinasyonunda ağartmada, nükleer tesislerde çok uzun yarı ömürlü radyoaktif sezyum ve stronsiyum elementlerinin

uzaklaştırılmasında, evcil hayvan barınaklarında koku gideriminde, şarapların berraklaştırılmasında ve demir içeriklerinin azaltılmasında, sirkenin berraklaştırılmasında, atık suların temizlenmesinde özellikle tekstil endüstrisinde boyar maddelerin uzaklaştırılmasında bentonitin adsorban olarak kullanımı oldukça yaygındır. [58,59,60,61,62]

Yüksek yüzey alanı, lifsi ve gözenekli yapısı, fizikokimyasal aktivitesi gibi özelliklerinden dolayı adsorban killer arasında yaygın bir kullanım alanına sahip olan sepiyolit; ilaç ve kauçuk sanayiinde, tarım, hayvancılık ve besicilik sektöründe, endüstriyel atık suların arıtılmasında ve baca gazlarının temizlenmesinde kullanılmaktadır [63]. Sepiyolitin adsorpsiyon kapasitesi, diğer killerden daha yüksektir. Mekanik direnç ile birlikte bu özellik, su ve yağ absorbanı olarak çok çeşitli alanlarda kullanımına imkân vermektedir. Sepiyolit ayrıca yüksek oranda rutubet ve organik buharı emme kapasitesine sahiptir. İstenmeyen kokuları absorbe etme konusunda büyük bir kapasiteye sahip olan sepiyolitin en büyük tüketim alanı, evcil ve ahır hayvanlarının artıklarının emilmesinde hayvan altlığı (pet-litter) olarak kullanımıdır. Sepiyolit elektrolit varlığına karşı minimum hassasiyet gösterdiğinden, tuzlu ortamlarda, diğer killere (bentonit vs.) göre daha duyarlıdır ve bu özelliğiyle, petrol sondajlarında kullanılan sondaj çamurlarında tercih edilen bir kil mineralidir [64, 65]. Sepiyolit, bentonit, lignosülfonat ve diğer bağlayıcılar kullanılarak yapılan araştırmalar sonucunda, sepiyolitin diğerlerinden daha iyi bağlayıcı özelliğe sahip olduğu tespit edilmiştir. Bu nedenle balık, kümes hayvanları ve küçük baş hayvan yemlerinin peletlenmesinde yaygın olarak kullanılmaya başlanmış ve domuzlar için kullanılan yağlı tip yemlerden tavşanlar için kullanılan lifsi yemlere kadar bir çok farklı türde yemlerin peletlenmesinde başarılı sonuçlar elde edilmiştir.[64]

3.5 Sulu Çözeltilerdeki Ağır Metal İyonlarının Sepiyolit ile Adsorpsiyonu Konusunda Yapılan Çalışmalar

Sulu çözeltilerdeki ağır metal iyonlarının sepiyolit ile adsorpsiyonu konusunda yapılmış bazı çalışmalar aşağıda özetlenmiştir.

N. Bektaş ve arkadaşları, sulu çözeltideki kurşun iyonlarının sepiyolit ile giderilmesini farklı deneysel koşullarda incelemişlerdir. Yapılan deneylerde 0,25 gr sepiyolit ile farklı kurşun iyonu derişimine sahip (30–135 mg/L) 25 mL çözeltiler kullanılmıştır. Adsorpsiyon deneyleri farklı tanecik boyutlarına sahip sepiyolit

numuneleri (0.5–1.6 mm) ile farklı çalkalama hızlarında (125–200 rpm) gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon süresinin 60 dakika olduğu deneylerde, tüm derişimler için adsorpsiyonun ilk aşamalarda hızlı, sonrasında dengeye ulaşana kadar yavaş olarak gerçekleştiği, çalkalama hızının artmasıyla adsorplanan kurşun miktarının arttığı gözlenmiştir. Tanecik boyutunun küçülmesiyle yüzey alanının artması sonucu adsorplanan kurşun miktarı kısmen artmıştır. Adsorpsiyon sürecinin birinci dereceden tersinir tepkime, hayali birinci dereceden tepkime ve hayali ikinci dereceden tepkime kinetiği ile olan uyumu araştırılmış ve hayali ikinci dereceden tepkime kinetiğinin en uygun model olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, deneysel verilerin Langmuir izoterm modeline uygun olduğu adsorpsiyon kapasitesinin 51.8–185.2 mg/g aralığında değiştiği ve adsorpsiyonun endotermik olduğu belirlenmiştir. [66]

M. Doğan ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada, bakır iyonlarının sepiyolit üzerine adsorpsiyonuna pH, sıcaklık ve iyonik gücün etkisi ile sepiyolit süspansiyonunun elektrokinetik özelliklerini incelemişlerdir. Aktaş Lületaşı'ndan alınan ve tanecik boyutu 75 μm olan 0.25 g sepiyolit farklı bakır konsantrasyonlarına sahip 50 ml'lik sulu çözeltiler içerisine konarak adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon deney sonuçları, adsorplanan bakır miktarının pH ve sıcaklığın artmasıyla arttığını iyonik güç ile azaldığını göstermiştir. Sepiyolit süspansiyonların izoelektrik noktasının pH= 6.6 değerinde olduğu bulunmuştur. Ayrıca, adsorpsiyonun Langmuir izoterm modeline uyduğu, endotermik olarak gerçekleştiği ve adsorpsiyon eltalpisinin 24 kJ/mol olduğu bulunmuştur. [67]

M.F. Brigatti ve arkadaşları Mg ile zenginleştirilmiş sepiyolit dolu sabit yataktan; Co^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+} iyonlarını tekli ve çoklu olarak içeren çözeltileri geçirerek hem ağır metal katyonları ile adsorban arasındaki dinamik etkileşimleri hem de adsorpsiyon kinetiğini incelemişlerdir. İspanyanın Vallecas bölgesinden alınan sepiyolitin kullanıldığı çalışmada, 5 g sepiyolit ile pH=5.5 değerine sahip 100 mL 2N ağır metal asetat süspansiyonlarının 21°C'de 48 saat çalkalanmasıyla gerçekleştirilen adsorpsiyon sonucunda, küçük moleküllerin adsorpsiyonunun daha fazla olduğu gözlenmiştir. Tekli sistemde sepiyolit tarafından adsorplanan ağır metal iyonlarının miktarları(meq/g) Pb^{2+} (0.099)< Cd^{2} (0.128) < Co^{2+}(0.141) < Zn^{2+} (0.159) < Cu^{2+} (0.190) şeklinde sıralanırken, çoklu sistemde Co^{2+}(0.017) = Pb^{2+} (0.017)< Cd^{2+} (0.022) < Zn^{2+} (0.029) < Cu^{2+} (0.038) şeklinde sıralanmıştır. Bakır,

çinko, kadminyum, kurşun iyonlarının sepiyolit ile giderimi rekabetçi katyon etkileşiminden etkilenmezken; kobalt iyonuna olan eğilimin azaldığı gözlenmiştir. Sepiyolit ile adsorpsiyonun başlangıçta hızlı, sonrasında yavaş gerçekleştiği belirlenmiştir. Ayrıca adsorpsiyon deney sonuçlarının Langmuir izoterm modeline uygun olduğu tespit edilmiştir. [68]

A.Sheikhhosseini ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada Ni, Cu, Cd, Zn iyonlarının paligorskit ve sepiyolit tarafından adsorpsiyonu incelenmiştir. 100 mL 'lik polietilen santrifüj tüp içerisinde 0,3 g adsorban, 30 mL 0.01 M $CaCI_2$ çözeltisi ve ağır metal tuzlarının 0, 5, 10, 20, 40, 60, 80 ve 100 mg/L başlangıç derişimlerini ayrı ayrı içeren örnekler 25 °C'de 24 saat süreyle 180 rpm'de karıştırılmış ve hemen ardından 3000 rpm'de 10 dk santrifüjlenmiştir. Adsorban olarak paligorskit kullanıldığında tüm metal iyonları için başlangıç iyon derişiminin artmasıyla adsorpsiyon artmış ve Langmuir izoterm modelinin en uygun model olduğu belirlenmiştir. Adsorban olarak sepiyolit kullanıldığında ise başlangıç iyon derişimi arttıkça sadece Cu iyonunun adsorpsiyonu artmış, diğerlerinin adsorpsiyonu azalmıştır. Paligorskite göre sepiyolitin daha çok bakır iyonu adsorpladığı ve daha kuvvetli tuttuğu belirlenmiştir. Ayrıca, her iki mineral tarafından en çok adsorplanan iyonun bakır olduğu, en az adsorplanan iyonun ise nikel olduğu tespit edilmiştir. [69]

E.Eren ve H. Gumus' ün yapmış oldukları çalışmada, doğal sepiyolit ve demir oksit kaplı sepiyolit ile kurşun iyonunun adsorpsiyonuna başlangıç iyon derişimi, çözelti pH'ı, iyonik kuvvet, sıcaklık ve inorganik ligand (Cl^-) etkisini incelemişlerdir. 0,05 g sepiyolit ile 20 ml $Pb(NO_3)_2$ çözeltisinin kullanıldığı deneylerde, pH= 6' nın üstünde $Pb(OH)_2$' nin çökme ihtimaline karşı pH aralığı 3.0-5.5 olarak seçilmiştir. Yapılan deneylerde pH değerinin artmasıyla adsorplanan kurşun miktarının arttığı, maksimum değere pH= 5.5' de ulaşıldığı gözlenmiştir ancak kurşunun çökme ihtimalinden dolayı pH=5 seçilmiştir. Başlangıç kurşun iyonu derişimleri 0.01-2.0 mM aralığında olan çözeltilerle çalışılmıştır. İyonik kuvvetin etkisini görmek için $NaNO_3$ bileşiğinin kullanıldığı deneylerde, doğal sepiyolitin pH>5 olduğu durumlarda olumsuz etkilendiği, demir oksit kaplı sepiyolitin ise etkilenmediği tespit edilmiştir. Sıcaklığın 298 K ve 318 K olarak seçildiği deneylerde, sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyon kapasitesinin arttığı ve adsorpsiyonun endotermik olduğu belirlenmiştir. Sıcaklık artışının hem kurşun iyonlarının sepiyolit yüzeyine difüzyonunu artırdığı hem de sepiyolit yüzeyindeki fonksiyonel grupların kompleks

oluşturma hızını artırdığı gözlenmiştir. Adsorpsiyon deney sonuçlarının Langmuir ve Freundlich izotermlerine uygun olduğu belirlenmiştir.[70]

X.Liang ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada, sepiyolitin ağır metal iyonlarını adsorplama performansını arttırmak amacıyla, sepiyolit örneklerini sulu jel içinde nano boyutta tekstüre etme metodu ve toluen içinde merkaptopropiltrimetoksisilan ile yüzeyi aşılama yöntemiyle işlevselleştirmişlerdir. Yapılan bu modifikasyonların kurşun ve kadminyum iyonlarını adsorplama kapasitelerini artırdığı belirlenmiştir. Nano boyutta tekstüre etme metodunun operasyon kolaylığı ve geniş skalada üretim açısından karşılaştırıldığında toluen içinde merkaptopropiltrimetoksisilan ile yüzeyi aşılama yöntemine göre daha avantajlı olduğu belirlenmiştir. [71]

X.Liang ve arkadaşları, merkapto ile fonksiyonlandırılmış sepiyolitin kurşun iyonlarını adsorplama özelliğini incelemişlerdir. Merkapto ile fonksiyonlandırılmış sepiyolit örnekleri sulu jel içinde nano boyutta tekstüre etme metodu ile hazırlanmıştır. Bunun için sepiyolit ile 3-merkaptopropiltrimetoksisilan kullanılmıştır. Adsorpsiyon izotermini belirlemek üzere gerçekleştirilen deneylerde; 0,05 g adsorban santrifüj tüp içerisine konulmuş ve başlangıç iyon derişimi 0-180 mg L^{-1} aralığında değişen 50 mL'lik $Pb(NO_3)_2$ çözeltileri ilave edilmiştir. Adsorban içeren çözeltiler 16 °C, 26 °C ve 45 °C sıcaklıklarda 24 saat süreyle çalkalamalı su banyosunda karıştırılmışlar ve sonrasında 15 dakika 13000 devir/dakika hızla santrifüjlenmişlerdir. Adsorpsiyon kinetiğini belirlemek için gerçekleştirilen deneylerde adsorban ile başlangıç iyon derişimi 0.50 g 100 mg L^{-1} ve 180 mg L^{-1} olan 500 mL $Pb(NO_3)_2$ çözeltisi 26 °C 'de sabit hızda karıştırılmıştır. pH'ın etkisini incelemek için, 0.05 g adsorban ile 100 mg L^{-1} derişime sahip 50 mL $Pb(NO_3)_2$ çözeltisi santrifüj tüplerine konmuş ve pH değeri 2 ile 7 arasında ayarlanmıştır. pH değerlerinin ayarlanmasında 0.1 M HNO_3 and 0.1 M NaOH çözeltileri kullanılmıştır. Arka plan elektrolitlerin etkisinin incelendiği deneylerde 0.05 g adsorban ile 100 mg L^{-1} derişime sahip 50 mL $Pb(NO_3)_2$ çözeltisinin yanısıra 0.01 M - 1.0 M aralığında farklı derişimlere sahip $NaNO_3$, KNO_3, KCl and NaCl çözeltileri de sırasıyla santrifüj tüpüne konup aynı işlemler tekrarlanmıştır. Deneyler sonucunda, merkapto ile fonksiyonlandırılmış sepiyolitin arka plandaki elektrolitlerin varlığına rağmen ağır metal iyonlarına karşı yüksek seçiciliği olduğu belirlenmiştir. Adsorpsiyonun Freundlich izoterm modeline ve hayali ikinci derece kinetik modele uyduğu belirlenmiştir. Merkapto ile fonksiyonlandırılmış sepiyolit üzerine kurşun iyonlarının adsorpsiyonunda pH etkisinin kuvvetli, arka plandaki elektrolitlerin ise zayıf olduğu

tespit edilmiştir. Ayrıca, adsorpsiyon mekanizmasının öncelikle kimyasal adsorpsiyon ve ikinci olarak fiziksel adsorpsiyon şeklinde gerçekleştiği sonucuna varılmıştır. [72]

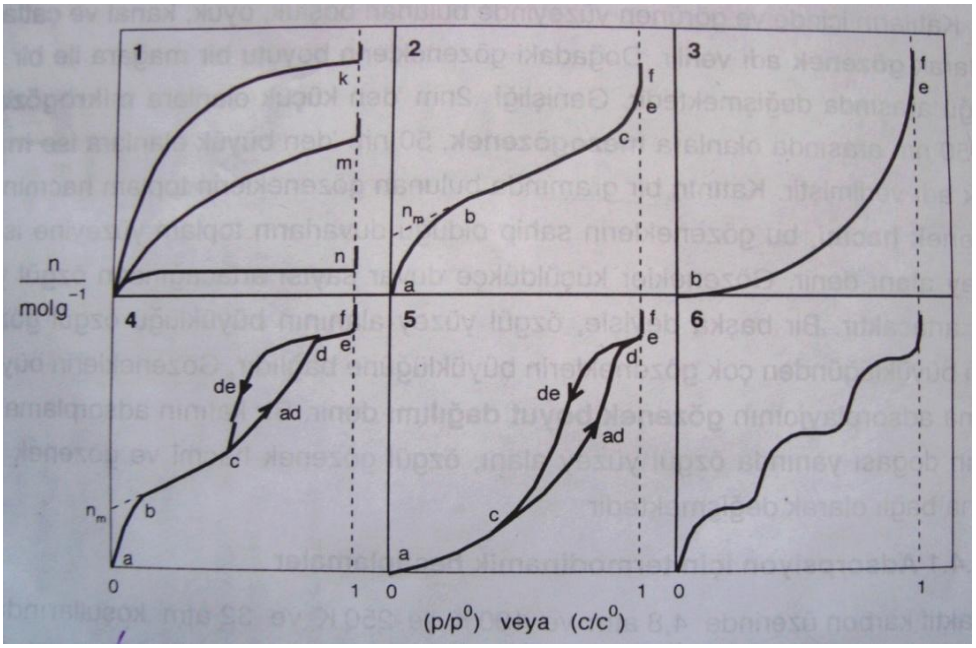
S. Lazarević ve arkadaşlarının doğal sepiyolit ve asit ile aktive edilmiş sepiyolit üzerine Pb^{+2}, Cd^{+2} ve Sr^{+2} iyonlarının adsorpsiyonunu inceledikleri çalışmada, Sırbistan'ın Andrici bölgesinden alınan sepiyoliti 110°C'de 2 saat boyunca kuruttuktan sonra, tanecik boyutu 250-800 μm olacak şekilde öğütüp kullanmışlardır. Asit ile aktive edilmiş sepiyolit ise, 10 g doğal sepiyolitin 100 cm^3 4 M HCl ile oda sıcaklığında 10 saat karıştırılmasıyla hazırlanmıştır. Yapılan deneyler sonucunda; sepiyolitin atık sulardan Pb^{+2}, Cd^{+2} ve Sr^{+2} iyonlarını giderebileceği ve bu katyonları $Pb^{+2}>Cd^{+2}>Sr^{+2}$ sırasında tutabileceği belirlenmiştir. Pb^{+2} ve Cd^{+2} iyonlarının adsorpsiyonunda ağırlıklı olarak sepiyolit yapısındaki Mg^{+2} iyonlarının değişimi ve spesifik adsorpsiyonun etkili olduğu, Sr^{+2} iyonlarının sepiyolite tutunmasında ise Stern tabakasının dış tarafındaki elektrostatik kuvvetlerin etkili olduğu gözlenmiştir. Asit ile işlem yapılması esnasında, sepiyolit kristalliği biraz azalmış olsa da kristal örgü yapısının bozulmadığı gözlenmiştir. Bu işlem sonucu spesifik yüzey alanı, toplam gözenek hacmi, mezogözenek hacmi ve ortalama gözenek yarıçapı artış göstermiştir. Ana merkezdeki Mg-OH gruplarının azalmasıyla katyonlarla yer değiştirebilen Mg^{+2} iyonu azalmıştır. Sonuç olarak, işlem görmemiş sepiyolitin, asitle işlem görmüş sepiyolite göre Pb^{+2}, Cd^{+2} ve Sr^{+2} iyonlarını adsorplamada daha etkili olduğu belirlenmiştir. [73]

3.6 Adsorpsiyon İzotermleri

Adsorpsiyon izotermleri, adsorpsiyon mekanizmasını açıklamak amacıyla oluşturulmuş matematiksel modellerdir. Adsorpsiyon sürecinde adsorban yüzeyinde biriken madde miktarı ile çözeltide kalan madde miktarı arasında dinamik bir denge oluşmaktadır [37]. Sabit sıcaklıkta ve denge durumunda adsorplanan madde miktarının adsorbat derişimiyle değişimi adsorpsiyon izoterm eşitlikleri ile ifade edilebilmektedir. Buhar fazından katı yüzeyine adsorpsiyon süreci için derişim, adsorplanan maddenin kısmi basıncı veya mol yüzdesi olarak tanımlanırken sıvı fazdan katı yüzeyine adsorpsiyon süreci için derişim, bir litre çözeltideki adsorbat miktarı (g/L, mg/L) olarak tanımlanmaktadır. Adsorban yüzeyinde biriken madde miktarı ise; birim miktar adsorbanın adsorpladığı madde miktarının kütle, mol ya da

adsorplananın gaz veya buhar olması durumunda normal koşullara indirgenmiş hacim olarak ifadesidir [1,74].

Adsorpsiyon konusunda yapılan çalışmalarda [74,75] adsorpsiyon izotermleri; buhar ve gaz fazdan adsorpsiyon, sıvı fazda tek ve çok bileşenli adsorpsiyon, homojen ve heterojen yüzeyde adsorpsiyon gibi farklı başlıklar altında incelenmiştir. Fiziksel adsorpsiyon süreçlerine ait izotermler genel olarak Şekil 3.3'te gösterildiği gibi 6 farklı karakteristik göstermektedir [1,74,76]. Bu sınıflandırma, deBoer tarafından yapılmış ve Greg, Sing, Brunauer ve arkadaşları tarafından desteklenmiştir [77]. Şekil 3.3'de yer alan p^0 doygun buhar basıncını, c^0 doygun çözelti derişimini tanımlamakta, dolayısıyla p/p^0 bağıl denge buhar basıncını, c/c^0 bağıl denge derişimini temsil etmektedir. Önceden de belirtildiği gibi bu eğriler, birim miktar adsorban tarafından adsorplanan madde miktarının denge derişimine karşı grafiğe geçirilmesi ile elde edilmiştir. Daha çok katı adsorban ile buhar fazından adsorpsiyon süreci için geçerli olan bu izotermlerden; adsorpsiyonun türü ve mekanizmasının yanı sıra katı adsorbana ait özellikler olan yüzey alanı ve gözenek yapısı hakkında da fikir edinilebilmektedir [77].



Şekil 3.3: Adsorpsiyon izotermlerinin 6 farklı tipi [1].

Monomoleküler, yani tek tabaka adsorpsiyon izotermleri Şekil 3.3'de yer alan 1 numaralı izoterm eğrisine benzemektedir. Grafikte yer alan üç eğrinin şekillerinin farklı olmasının sebebi kullanılan adsorbanların gözenek boyutlarının farklı

olmasıdır. Burada mikro gözenekli katıların adsorpsiyon izotermi k eğrisine benzerken, makro gözenekli katılar için adsorpsiyon izotermi n eğrisine yakındır. Adsorbanın gözenek boyutu büyüdükçe adsorplama gücü ve adsorplama kapasitesi düşmektedir [1,74,76].

Şekil 3.3'de 2 ile gösterilen izoterm eğrisinde tek tabaka adsorpsiyonunu çok tabaka adsorpsiyon izlemekte ve kılcal yoğunlaşma ile adsorpsiyon tamamlanmaktadır. Bu tip grafiklerden, izoterm eğrisinin lineer olan bölgesinin uzantısından tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi yaklaşık olarak belirlenmektedir [1].

Adsorpsiyon kapasitesi çok düşük olan katıların adsorpsiyon davranımı Şekil 3.3'de yer alan 3 numaralı adsorpsiyon izotermi ile temsil edilmektedir. Bu modelde, tek tabaka adsorpsiyon ısısı kılcal yoğunlaşma ısısından daha düşüktür. Pek yaygın olmayan bu izoterm tipine en uygun örnek gözenekli olmayan karbon üzerine su buharının adsorpsiyonu verilebilir [76].

4 numaralı izoterm eğrisine mezo gözenek yapısında olan endüstriyel adsorbanların kullanıldığı uygulamalarda sıkça rastlanmaktadır. Bu tür izotermlerin en belirgin özelliği, adsorpsiyon histerizi adı verilen olayın gerçekleşmesidir. Histerizis de adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermleri farklı yollar izlemektedir. [76].

Adsorplama kapasitesi düşük olan mezo gözenekli katılarda tek tabaka adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından düşük olduğu için kılcal yoğunlaşma fazlasıyla gerçekleşmektedir. Bu adsorpsiyon süreci Şekil 3.3'deki 5 numaralı izoterm eğrisi ile temsil edilebilmektedir [1].

Şekil 3.3'deki 6 numaralı izoterm eğrisi, mikro gözeneklerin yanı sıra farklı boyutlarda mezo gözenek dağılımına sahip olan katılarda basamaklı olarak gerçekleşen adsorpsiyon sürecinde ortaya çıkan ve pek sık karşılaşılmayan bir izoterm türü olarak açıklanmaktadır [1].

Adsorpsiyon mekanizmasını açıklamak için, deneysel olarak elde edilen verilerin farklı izoterm denklemleri ile olan uyumu incelenerek en uygun izoterm modeli belirlenmektedir. Bu amaçla kullanılan izoterm modellerinden en yaygın olanları Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich, Temkin, Brauner-Emmet-Teller (BET), Redlich-Peterson, Sips ve Toth olarak sıralanabilir. Bu modellere ait lineerleştirilmiş eşitliklerden elde edilen regresyon katsayıları kıyaslanarak, en büyük regresyon katsayısına sahip olan eşitlik belirlenir. Ancak, adsorplanan ve

adsorplayıcı maddelerin özelliklerine bağlı olarak denge adsorpsiyon izoterm modellerinden bir ya da birkaçı adsorpsiyon süreci için uygun olabilmektedir [1,49].

Bu çalışmadaki deneysel sonuçların yorumlanmasında Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modelleri kullanıldığı için, bu modellere ait detaylı açıklama aşağıdaki bölümlerde verilmiştir.

3.6.1 Langmuir izoterm modeli

Langmuir denklemi, 1916 yılında yüzey kimyası alanındaki çalışmalarıyla bilinen Amerikalı bilim adamı Irwing Langmuir tarafından geliştirilmiştir [77].

Kimyasal adsorpsiyon süreçlerinin açıklanmasında yaygın olarak kullanılan Langmuir izoterm modeli, tek tabakalı fiziksel adsorpsiyon ve çözeltiden adsorpsiyon süreçlerinin açıklanmasında da kullanılabilmektedir. Langmuir, adsorbanın mikro gözenek boyutundaki aktif merkezlerinin birden çok tabakada adsorpsiyon yapamayacak kadar küçük olduklarını vurgulayarak, izoterm modelini tek tabaka (monomoleküler) adsorpsiyon süreci için geliştirmiştir [1,77].

Langmuir'in teorik yaklaşımı aşağıdaki kabullere dayandırılmıştır [77,78,79]:

- Adsorplanan gaz molekülleri buhar fazında ideal davranmaktadır.
- Adsorplanan gaz molekülleri ile serbest haldeki gaz molekülleri arasında dinamik bir etkileşim mevcuttur. Bu etkileşim;

$$A(g) + B(S) \underset{\text{desorption}}{\overset{\text{Adsorption}}{\rightleftharpoons}} AB \qquad \textbf{(3.1)}$$

  şeklindedir. Kimyasal adsorpsiyonu açıklayan bu eşitlikte; A(g) gaz fazındaki adsorbat moleküllerini ve B(S) adsorbanın aktif merkezlerini temsil etmektedir.

- Adsorbanın tüm yüzeyleri aynı özelliklere sahiptir, başka bir ifade ile adsorban yüzeyi homojen yapıda olup yüzey üzerindeki tüm aktif merkezlerin adsorbata olan ilgisi aynı seviyededir.
- Adsorplanan moleküller birbirleri ile etkileşim halinde değillerdir.
- Tüm adsorpsiyon aynı mekanizma ile gerçekleşmektedir.
- Tek tabaka ile sınırlı olan adsorpsiyon sadece yüzeydeki aktif adsorpsiyon bölgelerinde gerçekleştiğinden, adsorpsiyon süreci monomüleküler yapıdadır.

- Adsorban yüzeyine tutunan gaz molekülleri yerleşik bir hal alıp yüzey üzerinde hareketsiz kalmaktadırlar.

Kinetik yaklaşımlardan yararlanılarak türetilmiş olan ve tersinir bir adsorpsiyon prosesi için, sabit sıcaklıkta denge anında adsorpsiyon hızının desorpsiyon hızına eşit olduğunu kabul eden Langmuir modeline göre denge eşitliğinden yola çıkılarak denge sabitleri hesaplanabilmektedir.

$$A(g) + B(S) \underset{K_d}{\overset{K_a}{\rightleftharpoons}} AB \qquad \textbf{(3.2)}$$

Yukarıda görülen denge eşitliğindeki K_a adsorpsiyon için denge sabitini, K_d ise desorpsiyon için denge sabitini temsil etmektedir.

Kinetik teoriye göre; adsorpsiyon hızı, K_a [A] [B] ve desorpsiyon hızı, K_d [AB] olup denge anında iki hız birbirine eşittir. Bu durumda denge sabiti $K = \frac{Ka}{Kd} = \frac{[AB]}{[A]\,[B]}$ olur. Adsorban yüzeyinde adsorbat molekülleri ile kaplanmış olan aktif merkezlerin oranı Q ise adsorbat molekülleri tarafından doldurulmamış aktif merkezlerin oranı (1-Q) olacaktır. Adsorpsiyon hızı desorpsiyon hızına eşitlenir ise (3.3) numaralı denklem elde edilmektedir.

$$K_a * p(1 - Q) = K_d * Q \qquad \textbf{(3.3)}$$

$$Q = \frac{K_a * p}{K_a * p + K_d} \qquad \textbf{(3.4)}$$

(3.4) numaralı denklemde pay ve payda K_d'ye bölünüp yerine $\frac{Ka}{Kd} = K$ konulursa Langmuir adsorpsiyon eşitliği olarak bilinen (3.5) numaralı eşitlik elde edilmektedir.

$$Q = \frac{K * p}{1 + K * p} \qquad \textbf{(3.5)}$$

(3.5) numaralı Langmuir denkleminde yer alan p gaz fazındaki adsorbatın kısmi basıncını ve K adsorpsiyon ısısı hakkında bilgi veren Langmuir sabitini temsil etmektedir.

Langmuir izotermi katı-sıvı adsorpsiyon sistemleri için [46],

$$qe = \frac{Q_0 * b * C_e}{1 + b * C_e} \quad \textbf{(3.6)}$$

eşitliği ile ifade edilmektedir. Burada qe, denge anında adsorban yüzeyindeki adsorbat derişimi (mg/g), C_e denge anında sıvı fazdaki adsorbat derişimi (mg/L), Q_0 birim ağırlıktaki adsorban yüzeyinin monomoleküler olarak tamamen dolması için gerekli adsorbat miktarı veya adsorbanın tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi (mg/g) ve b Langmuir sabitidir [46,80].

Langmuir denklemi lineerleştirildiğinde (3.7) ve (3.8) numaralı eşitlikler elde edilmektedir.

$$\frac{C_e}{qe} = \frac{1}{b * Q_0} + \frac{C_e}{Q_0} \quad \textbf{(3.7)}$$

$$\frac{1}{qe} = \frac{1}{Q_0} + \left(\frac{1}{b * Q_0}\right) * \left(\frac{1}{C_e}\right) \quad \textbf{(3.8)}$$

Deneysel veriler kullanılarak çizilen 1/qe-1/C_e ya da C_e/qe-C_e grafiklerine bakılarak incelenen adsorpsiyon sürecinin Langmuir modeline uyup uymadığı belirlenmektedir.

3.6.2 Freundlich izoterm modeli

1916 yılında alman kimyacı Herbert Max Finley Freundlich tarafından türetilmiş olan Freundlich izoterm modeli heterojen yüzeylerdeki adsorpsiyon mekanizmasını ifade etmektedir ve Langmuir modeline göre daha gerçekçidir. Langmuir modelinde, adsorbatların tek tabakaya bağlandığı ve tüm aktif merkezlerin adsorbatlara karşı eşit ilgiye sahip oldukları gibi kabuller yapılırken, Freundlich modelinde bu kabullere yer verilmemiş ve denklem deneysel sonuçlardan türetilmiştir. Ancak, bunların dışında Langmuir modeli için yapılan diğer tüm kabuller Freundlich modeli için de geçerlidir. [37,79]

Genellikle adsorban ile adsorbat arasında meydana gelen kuvvetli bir bağ yani, kimyasal adsorpsiyon Langmuir izotermi ile tanımlanırken, basit fiziksel adsorpsiyon Freundlich izotermi ile ifade edilmektedir. Ayrıca, Freundlich izotermine uygunluk adsorban yüzeyinin heterojenliğini ifade etmektedir [81].

Freundlich eşitliği, adsorpsiyon sonrasında adsorplanan moleküllerin adsorban yüzeyinde herhangi bir ayrışma ya da birleşmeye uğramadığı kabul edilerek türetilmiştir. Freundlich izoterm denklemi sıvı fazdan adsorpsiyon için aşağıdaki eşitlikle verilmektedir.

$$qe = K_f * {C_e}^{1/n} \quad \textbf{(3.9)}$$

Eşitliklerde yer alan qe, denge halinde birim ağırlıktaki adsorbanın adsorpladığı madde miktarı (mg/g) ve C_e adsorbatın sıvı fazdaki derişimidir (mg/L), K_f ve n, adsorpsiyon kapasitesi ve yoğunluğu hakkında bilgi veren Freundlich sabitleridir [50].

Freundlich eşitliği (3.9) aşağıdaki şekilde lineerleştirilmektedir.

$$\log qe = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad \textbf{(3.10)}$$

Deneysel verilerden yararlanılarak çizilen log qe – log C_e grafiğinden Freundlich izoterm sabitleri, K_f ve n, hesaplanmaktadır.

3.6.3 Temkin izoterm modeli

1941 yılında adsorpsiyon ısısı ile adsorbat-adsorban etkileşimi, Temkin ve Pyzhev tarafından incelenmiş ve yeni bir izoterm modeli türetilmiştir. Bu izoterm modelinde adsorbanın yüzeyindeki aktif merkezler doldukça, adsorpsiyon enerjisinin doğrusal olarak azaldığı kabul edilmektedir [82,83].

Bu izoterm modelinde, adsorban yüzeyinin birbirleriyle etkileşim halinde bulunan birçok parçadan oluştuğu ve her bir parçanın kendi içerisinde homojen yapıda olup Langmuir izoterm modelinin özelliklerini taşıdığı kabul edilmektedir. Ancak, Temkin modelinde adsorbanın her bir parçası farklı adsorpsiyon enerjisi ile karakterize edilmektedir. Temkin izoterm modelinin, daha çok katı elektrolitik yüzeylerde gerçekleşen adsorpsiyona uyum göstermesi, kenar ve köşelerindeki enerjinin daha ortalardaki alanlardan farklı olmasından, başka bir ifade ile yüzey üzerinde birçok alanın farklı adsorpsiyon enerjisi ile karakterize edilmesinden kaynaklanmaktadır [84,85].

Tüm bu kabuller göze alınarak türetilen Temkin izoterm denklemi aşağıdaki gibidir.

$$qe = \frac{R * T}{b} * \ln(K_t * C_e) \quad \textbf{(3.11)}$$

(3.11) numaralı eşitlikte yer alan qe denge anında birim ağırlıktaki adsorbanın adsorpladığı madde miktarını (mg/g), b adsorpsiyon ısısı ile ilgili bilgi veren Temkin sabitini (J/mol), R ideal gaz sabitini (8,314 J/mol K), T ortam sıcaklığını (K), K_t Temkin izoterm sabitini (L/g) temsil etmektedir. Temkin izoterm model denklemi lineerleştirildiğinde (3.12) numaralı denklem elde edilmektedir.

$$qe = \mathrm{B} * \log K_t + B * \ln C_e, \qquad B = \frac{R * T}{b} \quad \textbf{(3.12)}$$

Deneysel sonuçlarından yararlanılarak çizilen qe–ln C_e grafiğinden Kt ve b Temkin izoterm sabitleri hesaplanabilmektedir.

3.7 Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon işleminin gerçekleştirileceği sistemlerin tasarımının yapılabilmesi için adsorpsiyon mekanizmasının ve kinetiğinin bilinmesi gerekmektedir. Adsorpsiyon hızının hesaplanmasında kullanılan kinetik parametrelerin belirlenmesiyle, başlangıç adsorbat derişiminin, temas süresinin ve adsorban miktarının etkileri analiz edilebilmektedir. Adsorbatın adsorplanma hızının belirlenmesinde kullanılan kinetik model eşitliği, özellikle su arıtmada kullanılan kesikli sistemlerin optimum işletme koşullarının belirlenmesi için önem taşımaktadır. [50, 86, 87]

Adsorpsiyon süreci genel olarak Bölüm 3.1’ de açıklandığı gibi farklı mekanizmalar tarafından kontrol edilebilmektedir. Çözeltide taşınım, film difüzyonu, gözenek difüzyonu ve sorpsiyon basamaklarından hangisi veya hangilerinin hız sınırlayıcı basamak olduğu kinetik analiz ile belirlenmektedir.

Adsorpsiyon mekanizmasının ve kinetiğinin belirlenmesi için araştırmacılar tarafından birçok kinetik model geliştirilmiştir. Ağır metallerin adsorpsiyon süreçleri genellikle adsorban yüzeyinde bulunan fonksiyonel gruplar ile metal iyonları arasındaki kimyasal etkileşimlerden önemli ölçüde etkilenmektedir. Bu etki özellikle katyon değişim kapasitesi yüksek olan adsorbanlarda, metal organik komplekslerin oluşumu veya katyon değişimi söz konusu ise gözlenmektedir. Kimyasal etkilerin

yanı sıra, sıvı filmden difüzyon, mikro ve makro gözenekler içine difüzyon gibi taşınım olayları da adsorpsiyon mekanizmasını ve kinetiğini belirleyen adımlardır. Kontrol basamağına göre adsorpsiyon mekanizmasının ve kinetiğinin belirlenmesi için araştırmacılar tarafından geliştirilen başlıca kinetik modeller; kimyasal etkileşimleri temel alan hayali birinci ve ikinci mertebe kinetik model ile Elovich modeli, kütle transferini temel alan tanecikler içerisine difüzyon ve sıvı film difüzyon modelleridir. [28]

3.7.1 Hayali birinci mertebe kinetik denklem

1898 yılında Lagergren [88] tarafından geliştirilen hayali birinci mertebe kinetik modele göre katı-sıvı sistemleri için adsorban kapasitesinin zamanla değişimi aşağıdaki eşitlikle ifade edilebilmektedir:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \qquad \textbf{(3.13)}$$

Lagergren denkleminde yer alan q_e ve q_t sırasıyla denge durumunda ve herhangi bir t zamanında birim miktar adsorban tarafından adsorplanan adsorbat miktarını başka bir ifade ile adsorpsiyon kapasitesini tanımlamakta olup birimleri mg/g'dır. Hayali birinci mertebe kinetik model denkleminde yer alan k_1 ise adsorpsiyon hız sabiti olup birimi $dak^{-1'}$ dır. [28]

(3.13) numaralı kinetik model denkleminin t=0 zamanında q_t=0 ve t=t zamanında q_t=q_t sınır koşullarına göre integrasyonu sonucunda (3.14) numaralı denklem elde edilmektedir.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2{,}303}t \qquad \textbf{(3.14)}$$

Hayali birinci mertebe kinetik model denkleminde yer alan k_1 ve qe değerlerini hesaplamak için, log (q_e-q_t) ile (t) arasında çizilen grafikteki doğrunun eğim ve kayım değerleri kullanılmaktadır.

3.7.2 Hayali ikinci mertebe kinetik denklem

Ho ve McKay tarafından 1998 yılında geliştirilen hayali ikinci mertebe kinetik model denklemi (3.15) numaralı eşitlikle ifade edilmiştir. [50, 89, 90]

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \qquad \textbf{(3.15)}$$

Denklemde yer alan q_e ve q_t sırasıyla denge anında ve herhangi bir t anındaki adsorplanan adsorbat miktarı olup birimleri mg/g'dır. Birimi g/mg.dak olan k_2 ise

adsorpsiyon hız sabitini temsil etmektedir. Hayali ikinci mertebe kinetik model denklemi t=0 için q_t=0 ve t=t için q_t=q_t sınır koşullarına göre integre edilirse aşağıdaki denklem elde edilmektedir. [28, 89]

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \qquad \textbf{(3.16)}$$

(3.16) numaralı eşitliğe göre, t'ye karşı t/q_t grafiğindeki doğrunun eğim ve kayımından q_e ve k_2 değerleri hesaplanabilmektedir. [50, 90]

Hayali birinci ve ikinci derece kinetik denklemlerde adsorpsiyon hızını belirleyen adım olarak adsorbat ile adsorban arasında elektron değişimi veya paylaşımı sonucu bağların yeniden biçimlendirilmesi yani kimyasal adsorpsiyon kabul edilmektedir [50].

Hayali ikinci mertebe kinetik modelinin birçok adsorban - adsorbat çiftinin deneysel verileri ile uyum gösterdiği literatürde belirtilmiştir. Literatürde yer alan çalışmalarda genel olarak, adsorpsiyon başlangıç hızının ($h= k_2.q_e^2$) başlangıç metal iyon derişimi ile arttığı, hız sabitinin ise (k_2) azaldığı tespit edilmiştir. [50]

3.7.3 Elovich denklemi

Ho ve McKay tarafından 1998 yılında önerilen ve Rudzinski ve Ponczyk tarafından 2002 yılında geliştirilen Elovich denklemi, heterojen katı yüzeylerde gerçekleşen kimyasal adsorpsiyonu açıklamada oldukça başarılı bir kinetik modeldir ve aşağıdaki eşitlikte ifade edilmektedir. [28]

$$\frac{dq}{dt} = \propto \exp(-\beta q_t) \qquad \textbf{(3.17)}$$

Elovich denkleminde yer alan ve birimi mg/g olan q_t herhangi bir t anındaki adsorplanan adsorbat miktarını temsil etmektedir. Denklemde görülen α, başlangıç anındaki adsorpsiyon hız sabiti ve β ise adsorbat tarafından kaplanan yüzeye ve kimyasal adsorpsiyonun aktivasyon enerjisine bağlı olan desorpsiyon sabiti olup birimleri sırası ile $mg.dak^2/g$ ve g/mg.dak'dır. Chien ve Clayton, (3.17) numaralı eşitlikle verilen Elovich denklemini basitleştirmek amacı ile, αβt >> 1 olarak kabul edip, t=0 anında q_t=0 ve t=t anında q_t=q_t sınır koşullarına göre integral alarak (3.18) numaralı eşitliği elde etmişlerdir. [28, 86]

$$q_t = \frac{1}{\beta}\ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta}lnt \quad \textbf{(3.18)}$$

Yukarıdaki denkleme göre ln t değerlerine karşı q_t değerleri arasında çizilen grafikteki doğrunun eğiminden ve kayımından sırasıyla β ve α sabitleri hesaplanabilmektedir.

Elovich denkleminin, hayali birinci ve ikinci mertebe kinetik modellerden farklı olarak, sistemde var olan herhangi bir mekanizmayı tahmin etmek gibi bir özelliği bulunmamaktadır. Ancak heterojen adsorbanların adsorpsiyonunun tanımlanmasında oldukça yardımcı bir modeldir. [91]

3.7.4 Tanecik içerisine difüzyon

Kimyasal etkilerin yanı sıra, sıvı filmden difüzyon, mikro ve makro gözenekler içine difüzyon gibi taşınım olayları da adsorpsiyon mekanizmasını ve kinetiğini belirleyen adımlardır. Kimyasal etkilerin açıklanmasında kullanılan hayali birinci ve ikinci mertebeden kinetik modeller ve Elovich denklemi adsorpsiyon sürecinde yer alan difüzyon mekanizmasını açıklamakta yetersiz kalmaktadır. Bu sebeple geliştirilmiş olan modeller, kütle transferi ile gerçekleşen adsorpsiyon süreçlerine ışık tutmaktadır.

Özellikle kesikli adsorpsiyon sistemlerindeki hızlı karıştırmanın etkisi ile, adsorbat molekülleri bulundukları çözelti içerisinden adsorban yüzeyine doğru hızlı bir şeklide ilerleyip burada adsorbanın gözeneklerine doğru yavaş bir şekilde difüze olabilmektedirler. Adsorbat moleküllerin adsorbanın gözeneklerine doğru yavaş difüzyonu dikkate alınarak, Weber ve Morris tarafından 1963 yılında geliştirilmiş olan partikül içerisine difüzyon (intra-particle diffusion) modeli aşağıdaki eşitlikle ifade edilmektedir. [28]

$$q_t = k_i t^{1/2} + c \quad \textbf{(3.19)}$$

Bu denklemde yer alan ve birimi mg/g olan q_t, herhangi bir t anında adsorban tarafından adsorplanan adsorbat miktarını temsil etmektedir. Denklemde yer alan k_i , tanecik içerisine difüzyon hız sabiti olup birimi mg/g.dak$^{1/2}$'dır. [86]

Adsorpsiyon sürecinin tanecik içerisine difüzyon basamağı tarafından kontrol edilip edilmediğini anlamak için (3.19) numaralı denklemde yer alan q_t ve $t^{1/2}$ değerleri arasında çizilen grafikteki doğrunun regresyon katsayısına bakılmaktadır. [28]

3.7.5 Sıvı film difüzyonu

Sıvı faz içerisinde bulunan adsorbatın, adsorban yüzeyine doğru hareketinin yavaş olduğu durumların açıklanabilmesi amacıyla Boyd tarafından 1947 yılında geliştirilmiş olan model, sıvı film difüzyonu olarak bilinmektedir. Sıvı film difüzyon modeli (3.20) numaralı denklemde görülen basit bir ilişki ile tanımlanmaktadır. [28]

$$\ln(1 - F) = -k_{fd}t \tag{3.20}$$

Denklemde yer alan F, herhangi bir t anında adsorplanan adsorbat miktarının denge anında adsorplanan adsorbat miktarına oranıdır. [28]

$$F = {}^{q_t}/_{q_e} \tag{3.21}$$

Sıvı film difüzyonu hız sabiti olan k_{fd}, -ln (1-F)' ye karşılık t grafiği çizilerek elde edilen doğrunun eğiminden hesaplanmaktadır. Çizilen grafikteki doğrunun orjinden geçmesi, adsorpsiyon sürecinin hız sınırlayıcı basamağının sıvı film difüzyonu olduğunu göstermektedir. Eğer doğru orjinden geçmiyor ise, adsorpsiyon süreci üzerinde diğer mekanizmaların da etkili olduğu anlaşılmaktadır.

4. DENEYSEL ÇALIŞMA VE SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

4.1 Materyal ve Metot

4.1.1 Çalışmada kullanılan malzemeler ve cihazlar

Sulu çözeltideki kurşun ve bakır iyonlarının adsorpsiyon yoluyla giderilmesi sürecinde etkili olan parametrelerin incelendiği bu çalışmada, adsorban olarak Eskişehir- Sivrihisar yöresinden alınan sepiyolit kullanılmıştır.

Kimyasal formülü $Mg_8Si_{12}O_{30}(OH)_4(OH_2)_48H_2O$ olan sepiyolit, doğal bir kil mineralidir. Tetrahedral ve oktahedral oksit tabakalarının istiflenmesi sonucu oluşan lifsi bir yapısı vardır ve lif boyunca devam eden kanal boşluklarına sahiptir [92]. Sepiyolit, doğada iki farklı poliformik yapıda çökelmektedir. Bunların birincisi; amorf, kompakt halde ve masif yumrular şeklinde olan ve dış görünüşü deniz köpüğünü andıran *lületaşı* olarak bilinen α-sepiyolit, ikincisi ise; küçük, yassı ve yuvarlak partiküller veya amorf agregalar halinde oluşan β-sepiyolit'tir [93]. Günümüzde *sanayi sepiyoliti* olarak bilinen ve süs eşyası yapımına uygun olmayan β-sepiyolit, zincir yapılı sepiyolit türü olarak, oluşumu, bileşimi, özellikleri ve kullanım alanları itibariyle α-sepiyolitten ayrılır.

Sedimanter tabakalar halinde çökelen sepiyolitler, genellikle toprağımsı, ince taneli ve kaygan görünümlüdür. Bu tip sepiyolitlerde, sepiyolit minerali, bileşimde % 90'ı aşan oranlarda bulunur ve buna eşlik eden mineraller de; genelde dolomit ve smektit grubu killer ile manyezit, paligorskit ve detritik minerallerdir. [94].

Sepiyolit doğal yapısı nedeniyle yüksek adsorplama özelliğine sahiptir ve kendi ağırlığının 200-250 katı kadar su tutabilmektedir. 573 K'nin üzerindeki sıcaklıklara ısıtıldığında, yapısal değişiklikler ve gözeneklerin bozulmasına bağlı olarak, adsorpsiyon kapasitesi azalan sepiyolitin genleşme özelliği yoktur. Sepiyolit, hem su ve amonyum gibi polar molekülleri hem de polar olmayan bileşikleri adsorplayabilmektedir. Ancak, polar olmayan bileşiklerin adsorpsiyonu dış yüzeylerle sınırlı olup tutulan molekülün boyutuna ve şekline bağlıdır. Ayrıca, metil

ve etil alkoller de nispeten daha az miktarda sepiyolit tarafından adsorplanabilmektedir. [64]

Sepiyolit süspansiyonları sulu ortamda pH 8.5 civarında tampon bir pH oluşturmaktadırlar. Beyaz ve kahverengi Türk sepiyolitleri için yapılan zeta potansiyel ölçümlerinde, beyaz sepiyolitin sıfır yük noktasının pH=4, kahverengi sepiyolitin sıfır yük noktasının ise pH=5 civarında olduğu bulunmuş ve katyon değişimi nedeniyle özellikle çok değerlikli iyonların (Ca^{+2}, Al^{+3}, Pb^{+2}, Co^{+2}) magnezyum ile yer değiştirerek yüzeyin yükünü belirlemede önemli rol oynadıkları tespit edilmiştir [95].

Dünya sedimanter sepiyolit üretiminin büyük bir kısmı İspanya tarafından karşılanmaktadır. Maden Tetkik Arama Enstitüsü (MTA)'nün değişik projeler kapsamında yaptığı çalışmalarda, İspanya'dan sonra dünyanın en büyük sepiyolit rezervlerinin Türkiye'de olduğu ve 3 ayrı kalitede sedimanter kökenli sepiyolitin varlığı tespit edilmiştir [63]. Türkiye'de lületaşı oluşumları Eskişehir ve Konya illerinde bulunmaktadır [96,97]. Özellikle de Eskişehir sepiyolit kaynakları açısından çok zengin bir ilimizdir.

Bu çalışmada, kimyasal bileşimi % 51,93 SiO_2; % 24,20 MgO; % 1,52 Al_2O_3; % 0,12 Na_2O; % 0,33 K_2O; % 0,70 Fe_2O_3; % 0,08 TiO_2; % 0,12 CaO olan sepiyolit, tanecik boyutu < 90 μm olacak şekilde öğütülüp kullanılmıştır.

Adsorpsiyon deneylerinde, adsorbat olarak kullanılan kurşun stok çözeltisinin hazırlanmasında Merck firmasının üretmiş olduğu saf kurşun (II) nitrat bileşiği kullanılmıştır. Bu amaçla, 378 K'deki etüvde 2 saat kurutulmuş 1,5985 g kurşun (II) nitrat, 1 litre deiyonize saf su ile çözülerek kurşun iyonu derişimi 1000 ppm olan stok çözelti hazırlanmıştır.

Diğer bir adsorbat olan bakırın stok çözeltisinin hazırlanmasında ise saf bakır tel kullanılmıştır. Bakır tel etanol çözeltisi içerisinde bekletilerek üzerindeki safsızlıklar uzaklaştırılmıştır. Daha sonra deiyonize su ile yıkanan 1 gram ağırlığındaki bakır tel, 1:1 oranında nitrik asit-deiyonize su karışımının içerisine konularak çözünmesi sağlanmıştır. Çözünen bakır, deiyonize su ve nitrik asit karışımı, deiyonize su ile 1000 ml'ye tamamlanarak 1000 ppm'lik bakır stok çözeltisi elde edilmiştir. Farklı derişimlerdeki kurşun (II) ve bakır (II) çözeltileri hazırlanırken stok çözelti deiyonize su ile seyreltilmiştir.

Deneysel çalışmada kullanılan adsorbat çözeltilerinin pH ayarları, seyreltik HNO_3 ve NaOH çözeltileri ile Hanna markalı HI 221 model pH metre kullanılarak yapılmıştır.

Adsorpsiyon deneyleri, sıcaklığı istenilen değere ayarlanabilen termostatlı Köttermenn Labortechnik marka çalkalamalı su banyosunda en yüksek çalkalama hızı olan 256 rpm'de gerçekleştirilmiştir.

Adsorbat çözeltilerinin adsorpsiyon öncesi ve sonrasındaki kurşun ve bakır iyonu derişimleri Perkin Elmer firmasının AAnalyst 800 model atomik adsorpsiyon spektrometresi (AAS) ile belirlenmiştir. Ölçümler asetilen akış debisinin 2,0 L/dk olduğu ve oksitleyici olarak havanın 17,0 L/dk'lık debiyle aktığı ortamda, kurşun için 283,3 nm, bakır için 324,8 nm olan uygun dalga boylarında gerçekleştirilmiştir.

4.1.2 Çalışmada kullanılan deneysel metot

Adsorbatın başlangıç iyon derişimi, çözelti pH değeri ve sıcaklık parametrelerinin adsorpsiyon kapasitesine olan etkilerinin araştırıldığı bu çalışmada, bakır (II) ile kurşun (II) iyonlarının sepiyolit tarafından adsorpsiyonu için optimum şartlar belirlenmiştir. Bu amaçla, literatürde yer alan araştırmalar göz önüne alınarak, etkisi incelenecek parametrelerden çözelti pH değeri 2 ve 5, adsorpsiyon sıcaklığı 298 ve 328 K olarak seçilmiştir. [29, 70, 98, 99, 100, 101, 102]

Öncelikle sabit sıcaklık ve pH değerlerinde farklı başlangıç iyon derişimleri için optimum adsorpsiyon süreleri belirlenmiş, daha sonra ise belirlenen optimum süre sabit tutularak farklı başlangıç iyon derişimleri için pH ve sıcaklığın etkileri incelenmiştir.

Deneysel çalışmalarda, silindirik polipropilen tüplere 50 mg adsorban konulmuş ve üzerine adsorbat çözeltisinden 4 ml ilave edildikten sonra ağzı sıkıca kapatılmıştır. Polipropilen tüpler belirli sıcaklıktaki çalkalamalı su banyosuna yerleştirilmiş ve adsorpsiyon gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon sonrası çözelti kaba filtre kâğıdından süzüldükten sonra metal iyonu derişimi belirlenmiştir.

Adsorbat çözeltisinin adsorpsiyon öncesi ve sonrasındaki kurşun ve bakır iyonlarının derişimleri kullanılarak (4.1) numaralı eşitlikten yüzde iyon giderim değerleri hesaplanmıştır [50,80].

$$\%Giderim = \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) * 100 \quad \textbf{(4.1)}$$

Denge durumunda adsorplanan iyon miktarı qe(mg⁄g) ise Eşitlik 4.2 kullanılarak hesaplanmıştır [75].

$$qe = \left[\frac{(C_0 - C_e)}{M}\right] * V \quad \textbf{(4.2)}$$

(4.1) ve (4.2) numaralı eşitliklerde yer alan C_0 ve C_t sırasıyla; çözeltinin adsorpsiyon öncesi ve sonrasındaki iyon derişimine (ppm), C_e çözeltinin denge anındaki iyon derişimine (ppm), M adsorpsiyonda kullanılan kuru adsorban miktarına (g) ve V ise çözelti hacmine (L) eşittir.

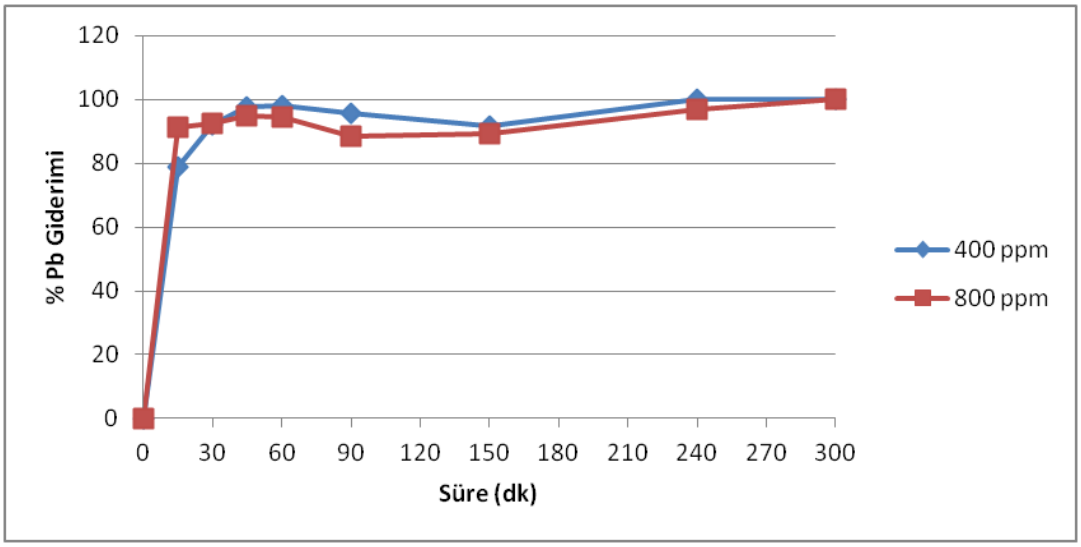
4.2. Optimum Adsorpsiyon Sürelerinin Belirlenmesi

Sepiyolitin farklı koşullarda kurşun (II) ve bakır (II) iyonlarını adsorplama özelliklerinin incelendiği bu çalışmada öncelikle, farklı derişimlerdeki çözeltiler için iyon giderim yüzdelerinin zamanla değişimleri incelenmiş ve optimum adsorpsiyon süreleri belirlenmiştir.

Çözelti pH değerinin 5, sıcaklığının ise 298 K olduğu koşullarda kurşun (II) ve bakır (II) iyonları için 15, 30, 45, 60, 90, 150, 240 ve 300 dakika süreyle adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyonun dengeye ulaştığı an başka bir ifade ile iyon giderim yüzdesinin zamanla değişmediği nokta, optimum adsorpsiyon süresi olarak belirlenmiştir. Optimum adsorpsiyon süresi, başlangıç iyon derişimleri 400 ve 800 ppm olan kurşun (II) çözeltileri ile başlangıç iyon derişimleri 100, 400 ve 800 ppm olan bakır (II) çözeltileri için ayrı ayrı belirlenmiştir. Optimum sürenin belirlendiği deneylerde başlangıç iyon derişimi 100 ppm olan kurşun (II) çözeltisinin kullanılmamasının sebebi, adsorpsiyon sonrasında çözeltide kalan kurşun (II) iyonu derişiminin, kullanılan atomik adsorpsiyon spektrofotometresinin kurşun için alt sınır değeri olan 0.45 ppm' in çok altında olmasıdır.

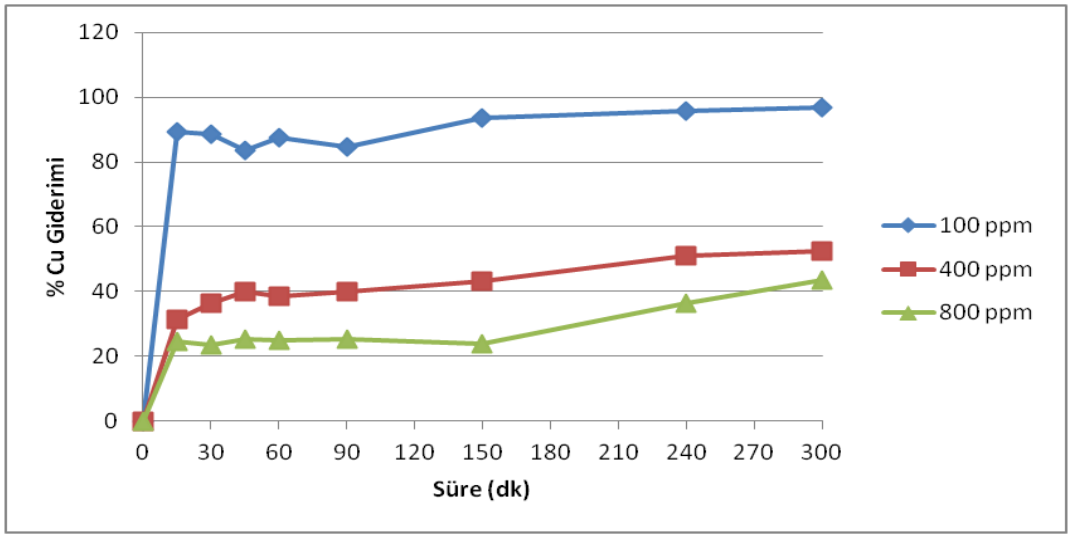
Sepiyolit ile farklı derişimlerdeki adsorbat çözeltileri kullanılarak pH=5, T= 298K koşullarında gerçekleştirilen adsorpsiyon deneyleri sonucunda Eşitlik (4.1) kullanılarak elde edilen iyon giderim yüzdelerinin zamanla değişimleri Şekil 4.1-4.2'de verilmiştir. Sepiyolit ile kurşun (II) iyonlarının adsorpsiyonunun zamanla değişiminin yer aldığı Şekil 4.1'den görüldüğü üzere, her iki derişim için de özellikle

ilk 15 dakikada iyon giderim yüzdesi hızla artmıştır. İlk 15 dakikadan sonra 60. dakikaya kadar adsorpsiyonun yavaş bir hızla devam ettiği ve 60 dakikadan sonra dengeye ulaştığı gözlenmiştir.



Şekil 4.1: Sepiyolit ile kurşun (II) iyonlarının gideriminin zamanla değişimi

Sepiyolit ile bakır (II) iyonlarının adsorpsiyonunun zamanla değişiminin yer aldığı Şekil 4.2 incelendiğinde, tüm derişimler için ilk 15 dakikada adsorpsiyonun hızlı gerçekleştiği, bu sürenin sonunda özellikle 100 ppm olan çözeltide genel olarak bir kararsızlığın olduğu ve 60. dakikada dengeye ulaştığı gözlenmiştir.



Şekil 4.2: Sepiyolit ile bakır (II) iyonlarının gideriminin zamanla değişimi

Şekil 4.1- 4.2'deki sonuçlara bakılarak sepiyolit tarafından kurşun (II) ve bakır (II) iyonlarının adsorpsiyonu için optimum süre 60 dakika olarak belirlenmiştir. Ayrıca, Şekil 4.1 ile Şekil 4.2'de verilen sonuçlar kıyaslandığında, sepiyolitin kurşun (II) iyonlarını giderme yüzdelerinin bakır (II) iyonlarını giderme yüzdelerine göre çok daha yüksek olduğu görülmektedir. Örneğin; sepiyolitin 400 ppm olan kurşun (II) çözeltisindeki kurşun iyonlarını giderme yüzdesi %98,21 iken, 400 ppm bakır (II) çözeltisindeki bakır iyonlarını giderme yüzdesi %38,43 olarak hesaplanmıştır.

Şekil 4.2'de verilen grafik incelendiğinde, adsorbat çözeltisinin başlangıç iyon derişiminin artmasıyla adsorplanan iyon miktarının arttığı; ancak iyon giderme yüzdesinin azaldığı da belirlenmiştir. Düşük derişimlerde, metal iyonların adsorpsiyon sonucu yerleşebileceği yeterli yüzey alanı olduğundan adsorpsiyon sürecine derişimin etkisi olmamaktadır. Ancak yüksek derişimlerde çözeltideki metal iyonlarının tutunarak yerleşebileceği alanın oranı düşmekte ve bu durumda metal iyonu giderimi başlangıç iyon derişimine bağlı olarak azalmaktadır. [50, 55, 86, 87, 90]

4.3. Çözelti pH Değerinin Adsorpsiyona Etkisi

Adsorpsiyon sürecini kontrol eden önemli parametrelerden biri de sıvı adsorbat çözeltisinin pH değeridir. Sıvı fazdan katı faza gerçekleştirilen adsorpsiyon süreçlerinde, ortamdan uzaklaştırılmak istenen adsorbat moleküllerinin iyonik karakteri ile adsorpsiyon esnasındaki iyonlaşma derecesi ve adsorbanın yüzey fonksiyonel grupları ortamın pH değerinden önemli ölçüde etkilenmektedir. Çözeltinin pH değerindeki değişim, özellikle metallerin sıvı ortamdan adsorpsiyonunda, kompleks bileşikler oluşturma, redoks tepkimelari, hidroliz, çökme gibi etkilere sebep olabilmektedir. [11,103,104]

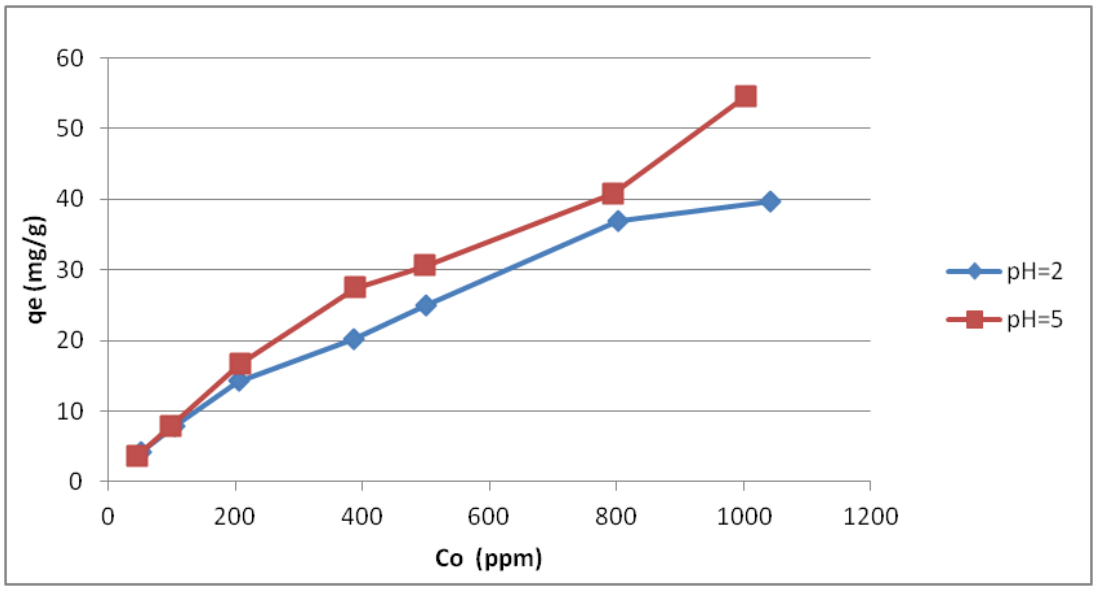
Adsorbat çözeltisinden kurşun (II) ve bakır (II) iyonlarının giderilmesinde optimum pH değerini belirlemek ve çözelti pH değerindeki değişikliğin adsorpsiyon süreci üzerindeki etkisini göstermek amacıyla; başlangıç iyon derişimleri 50, 100, 200, 400, 500, 800, 1000 ppm olan kurşun ve bakır çözeltileri kullanılarak, 298 ve 328 K sıcaklıklarında 60 dakika süreyle adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir.

Kurşun ve bakır iyonlarının adsorpsiyon yöntemiyle sulu çözeltilerden uzaklaştırılması konusunda yapılan çalışmalarda, çözelti pH değerinin 6'dan büyük olması halinde bu iyonların hidroksitleri halinde çökme eğiliminde oldukları

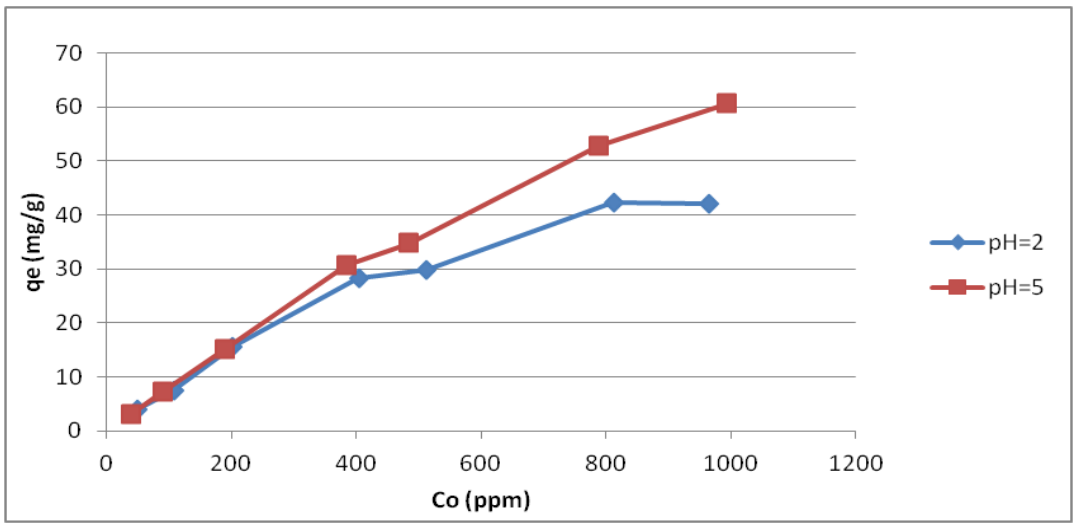
belirlenmiştir [50,70,99,100]. Bu nedenle, adsorpsiyon deneyleri pH değerinin 2 ve 5 olduğu koşullarda gerçekleştirilmiştir.

Her bir iyon için, (4.2) numaralı denklemden hesaplanan adsorpsiyon kapasitelerinin başlangıç iyon değişimine bağlı olarak değişimi Şekil 4.3-Şekil 4.6'da verilen grafiklerle gösterilmiştir.

Şekil 4.3 ve Şekil 4.4' daki grafikler sepiyolit tarafından kurşun (II) iyonlarının adsorpsiyonuna çözelti pH değerinin etkisini göstermektedir. Şekillerden açıkça görüldüğü gibi, her iki sıcaklıkta, düşük derişim değerleri için çözelti pH değerinin adsorpsiyon kapasitesine etkisi hemen hemen hiç yoktur. Başlangıç derişimi 200 ppm' den büyük olan adsorbat çözeltilerinde pH değeri 2'den 5'e yükseldiğinde adsorplanan kurşun miktarı artmıştır. Derişimi 500 ppm olan çözelti kullanılarak 298 ve 328 K'de gerçekleştirilen adsorpsiyonlarda çözelti pH değerinin 2'den 5'e artması ile adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 24,9704 mg/g'dan 30,56 mg/g'a ve 29,8984 mg/g'dan 34,7712 mg/g'a yükselmiştir.

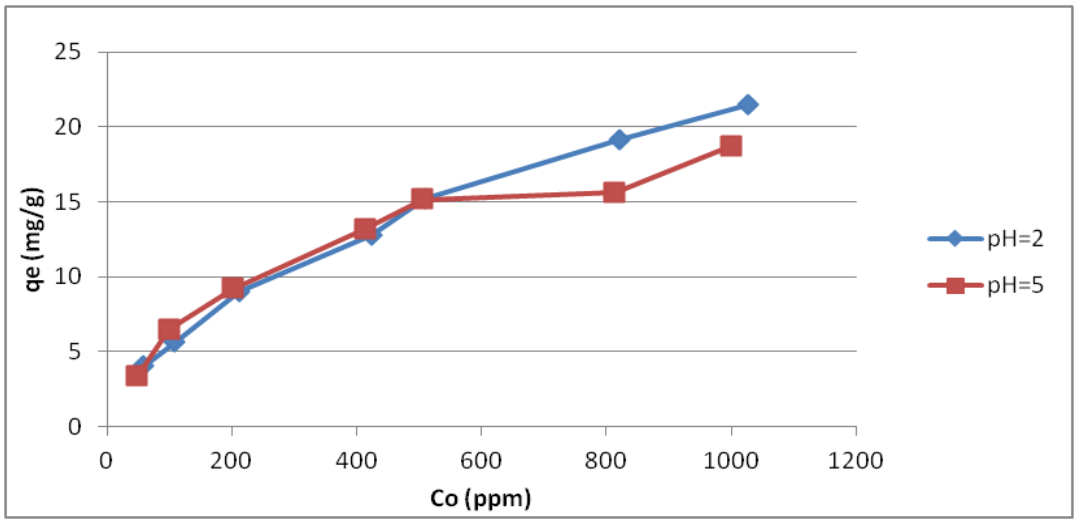


Şekil 4.3: Kurşun (II) iyonlarının 298 K'de sepiyolit üzerine adsorpsiyonunda, çözelti pH değerinin adsorpsiyon kapasitesine etkisi

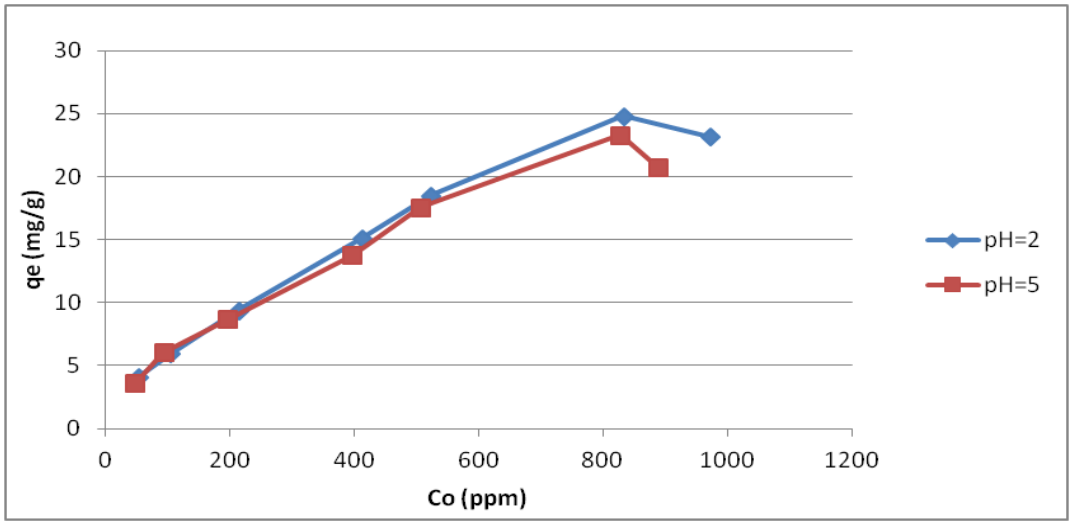


Şekil 4.4: Kurşun (II) iyonlarının 328 K'de sepiyolit üzerine adsorpsiyonunda, çözelti pH değerinin adsorpsiyon kapasitesine etkisi

Adsorbat çözeltisinin başlangıç iyon derişimi ve pH değeri arttıkça kurşun adsorpsiyon kapasitesi artmaktadır. Düşük pH değerinde çözeltideki H^+ iyon derişimi yüksektir. Pozitif yüklü bu iyonlar ile pozitif yüklü kurşun iyonları arasında yarışan iyon etkisi oluştuğundan adsorpsiyon kapasitesinde azalma meydana gelmektedir. Düşük pH değerinde pozitif yüklü kurşun iyonları ile pozitif yüklenmiş adsorban yüzeyi arasındaki çekim azalmaktadır. Çözelti pH değeri arttıkça hidrojen iyonlarının derişimi azalmakta ve adsorplanan kurşun iyon miktarı artmaktadır. [50,100,105]



Şekil 4.5: Bakır (II) iyonlarının 298 K'de sepiyolit üzerine adsorpsiyonunda, çözelti pH değerinin adsorpsiyon kapasitesine etkisi



Şekil 4.6: Bakır (II) iyonlarının 328 K'de sepiyolit üzerine adsorpsiyonunda, çözelti pH değerinin adsorpsiyon kapasitesine etkisi

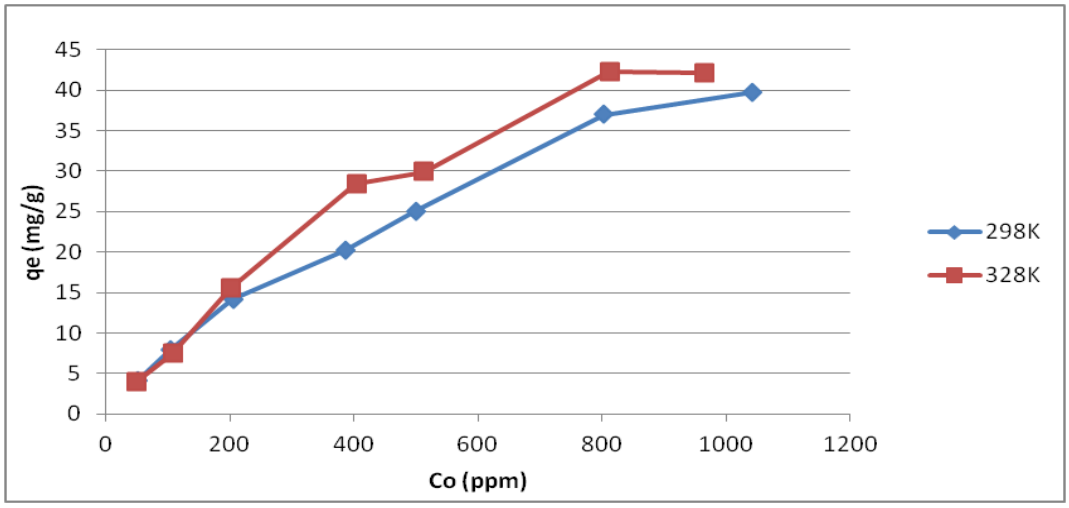
Şekil 4.5 ve Şekil 4.6' daki grafiklerden açıkça görüldüğü gibi, sepiyolitin bakır (II) iyonlarını adsorplama kapasitesine çözelti pH değerinin belirgin bir etkisi olmamıştır. Bu durum, sepiyolitin bakır iyonlarına olan ilgisinin az olması nedeniyle çözelti pH değerinin, oldukça düşük olan adsorpsiyon kapasitesini etkilememesi şeklinde açıklanabilir.

4.4. Sıcaklığın Adsorpsiyona Etkisi

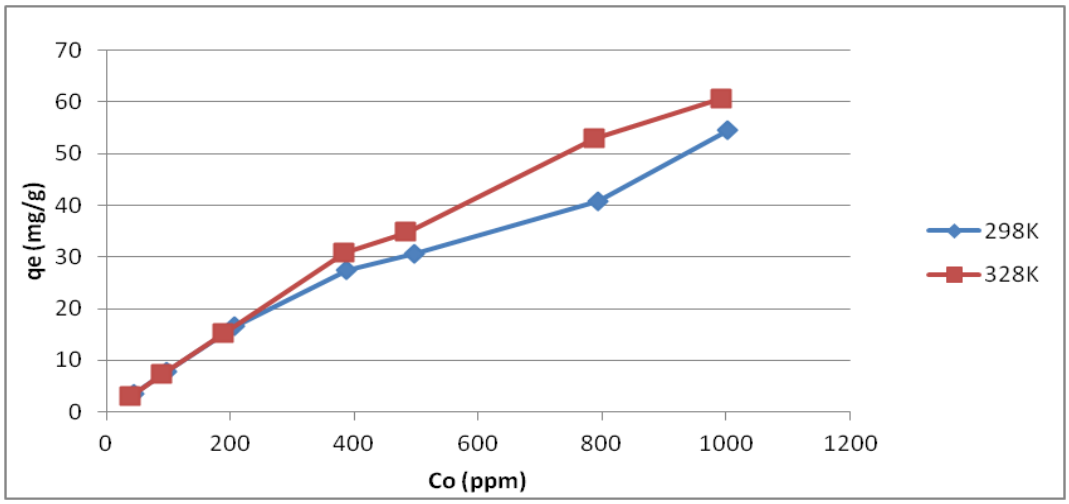
Adsorpsiyon ortamının sıcaklığı, adsorbat çözeltisinin çözünürlüğü ile viskozitesi ve bunlara bağlı olarak adsorbat moleküllerinin adsorbana doğru difüzyon hızını belirlediği ve ayrıca adsorbanın özelliklerini değiştirebildiği için adsorpsiyon sürecini etkilemektedir. Adsorpsiyon sürecinin genellikle ekzotermik olduğu ve artan sıcaklıkla birlikte adsorpsiyon kapasitelerinin azaldığı literatürde yer alan çalışmalarda belirtilmiştir. [37,50] Fakat, adsorpsiyon yoluyla kurşun iyonlarının giderilmesi konusunda yapılan çalışmaların bir kısmında artan sıcaklıkla birlikte adsorpsiyon kapasitesinin arttığı belirlenmiştir. [106,107]

Adsorpsiyon kapasitesine sıcaklığın etkisini belirlemek amacıyla, optimum sürede (60 dak.) ve çözelti pH değerlerinin 2 ve 5 olduğu koşullarda, 298 K ve 328 K'de adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir.

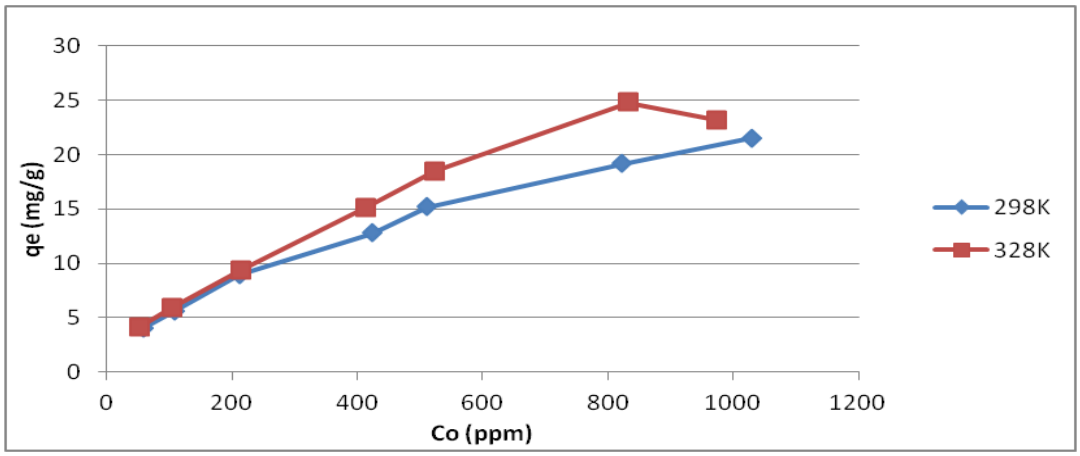
Sepiyolitin kurşun (II) ve bakır (II) iyonlarını adsorplama kapasitelerinin farklı çözelti pH değerleri için sıcaklıkla değişimleri Şekil 4.7-4.10'da yer alan grafiklerde verilmiştir.



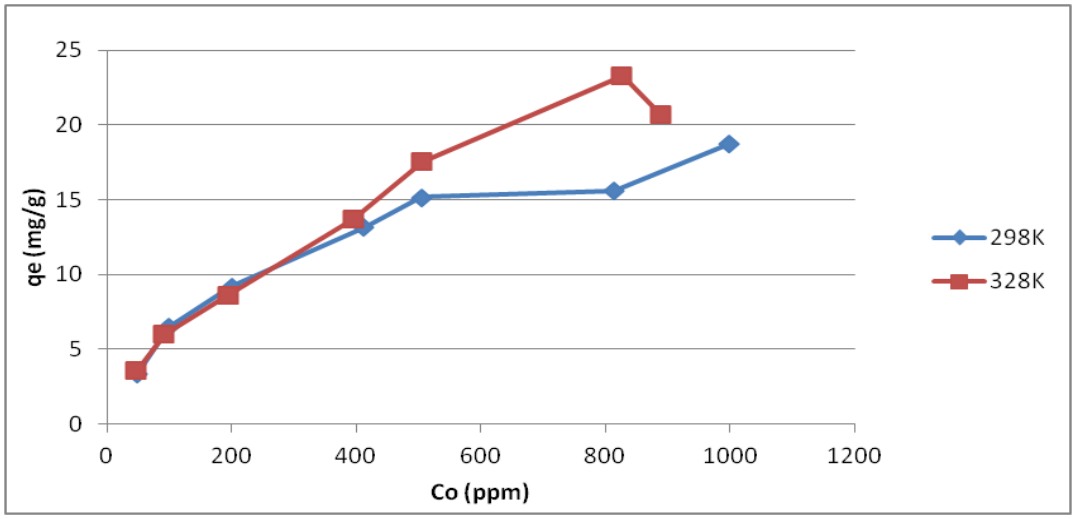
Şekil 4.7: Kurşun(II) pH=2'de sepiyolit üzerine adsorpsiyonunda, çözelti sıcaklık değerinin adsorpsiyon kapasitesine etkisi



Şekil 4.8: Kurşun(II) pH=5'de sepiyolit üzerine adsorpsiyonunda, çözelti sıcaklık değerinin adsorpsiyon kapasitesine etkisi



Şekil 4.9: Bakır (II) pH=2'de sepiyolit üzerine adsorpsiyonunda, çözelti sıcaklık değerinin adsorpsiyon kapasitesine etkisi



Şekil 4.10: Bakır (II) pH=5'de sepiyolit üzerine adsorpsiyonunda, çözelti sıcaklık değerinin adsorpsiyon kapasitesine etkisi

Şekil 4.7-4.10'da verilen grafikler incelendiğinde, her iki iyon için başlangıç iyon derişimi düşük çözeltiler (Co<400 ppm) kullanıldığında sıcaklığın adsorpsiyon kapasitesi üzerine önemli bir etkisinin olmadığı; ancak başlangıç iyon derişimi yüksek (Co>400 ppm) çözeltiler kullanıldığında 328 K'deki adsorpsiyon kapasitelerinin 298 K'deki adsorpsiyon kapasitelerine oranla daha yüksek olduğu görülmektedir.

Sıcaklığın artması ile adsorpsiyon kapasitesinin artması, gerçekleştirilen adsorpsiyon sürecinin endotermik olduğunu göstermektedir. Bu sonuç, literatürde verilen çalışmalarda da belirtilmektedir [66, 67,70].

4.5. Deney Sonuçlarının İstatistiksel Değerlendirilmesi

Adsorpsiyon sürecinde etkili olan parametrelerin etki değerlerinin belirlenmesi için farklı koşullarda gerçekleştirilen adsorpsiyon deneyleri sonrasında elde edilen veriler istatistiksel olarak incelenmiştir. Sıcaklık, pH ve metal iyonu derişiminin sepiyolitin kurşun (II) ve bakır (II) iyonlarını adsorplama kapasitelerine olan etkileri 2^3 faktöriyel tasarım yöntemiyle değerlendirilmiştir.

İki seviyeli üç parametreli faktöriyel tasarımda parametrelerin etkileri, model katsayıları, standart sapma değerleri, model denklemleri, parametrelerin etkileşimleri Minitab 16 istatistik programı kullanılarak elde edilmiştir. İstatistiksel değerlendirmedeki temel değişkenler ve bu değişkenlerin alt ve üst seviyeleri ile deney planını içeren tasarım matrisi sırasıyla Çizelge 4.1 ve Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.1: İstatistiksel değerlendirmede kullanılan temel değişkenler ve seviyeleri

Değişken	**Alt Seviye (-1)**	**Üst Seviye (+1)**
Metal iyonu derişimi (C_o)	50 ppm	1000 ppm
Sıcaklık (K)	298 K	328 K
pH	2	5

Çizelge 4.2 : 2^3 tam faktöriyel tasarım matrisi ve sonuç değişkenleri

Deney No	**T**	**pH**	**C_0**	**Kurşun(II) İyonları (qe)**	**Bakır(II) İyonları (qe)**
1	-1	-1	-1	4.15992	4.01696
2	-1	-1	+1	3.60232	3.33992
3	-1	+1	-1	3.91832	4.1308
4	-1	+1	+1	3.16472	3.6
5	+1	-1	-1	39.6856	21.4756
6	+1	-1	+1	54.58	18.75
7	+1	+1	-1	42.0656	23.1504
8	+1	+1	+1	60.5952	20.6996

Çizelge 4.2'de verilen tasarım matrisine göre Minitab 16 istatistik programı kullanılarak gerçekleştirilen regresyon analizi sonucu bulunan değişkenlere ait etki katsayıları ile hata değerini gösteren P ve katsayıların anlamlılığını veren T değerleri Çizelge 4.3-4.4'de verilmiştir. Mühendislik uygulamalarında kabul edilebilir hata değeri en fazla % 5 olup, analizlerde %95 güvenilirlik aranmaktadır. [108]

Çizelge 4.3: Kurşun (II) iyonlarının sepiyolit ile adsorpsiyonu için regresyon analiz sonuçları

Term	Effect	Coefficient	SE Coefficient	T	P
Constant		26,4715	0,4789	55,28	0,012
C_0	45,5203	22,7601	0,4789	47,53	0,013
T	1,9290	0,9645	0,4789	2,01	0,293
pH	8,0282	4,0141	0,4789	8,38	0,076
C_0×T	2,2686	1,1343	0,4789	2,37	0,254
C_0×pH	8,6838	4,3419	0,4789	9,07	0,070
T×pH	0,8598	0,4299	0,4789	0,90	0,534

S = 1,35453 PRESS = 117,425
R-Sq = 99,96% R-Sq (pred) = 97,36% R-Sq (adj) = 99,71%

Çizelge 4.4: Bakır (II) iyonlarının sepiyolit ile adsorpsiyonu için regresyon analiz sonuçları

Term	Effect	Coefficient	SE Coefficient	T	P
Constant		12,3954	0,01607	771,34	0,001
C_0	17,2470	8,6235	0,01607	536,62	0,001
T	0,9996	0,4998	0,01607	31,10	0,020
pH	-1,5961	-0,7980	0,01607	-49,66	0,013
C_0×T	0,8126	0,4063	0,01607	25,28	0,025
C_0×pH	-0,9921	-0,4961	0,01607	-30,87	0,021
T×pH	0,1053	0,0526	0,01607	3,28	0,189

S = 0,0454528 PRESS = 0,132221
R-Sq = 100,00% R-Sq (pred) = 99,98% R-Sq (adj) = 100,00%

Kurşun (II) ve bakır (II) iyonlarının sepiyolit tarafından adsorpsiyonunun regresyon analizi sonuçları verilen Çizelge 4.3 ve Çizelge 4.4 'da faktörlerin üçlü etkileşiminin adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkileri temel etkilerin yanında çok düşük olduğu için ihmal edilmiştir. Regresyon analizi sonucu R^2 değerleri %99.71 ve %100 olan (4.3) ve (4.4) numaralı eşitlikler elde edilmiştir.

$$y_{Pb}^{2+} = 26,4715 + 22,7601X_{Co} + 0,9645X_T + 4,0141X_{pH} + 1,1343X_{Co*T} + 4,3419X_{Co*pH} + 0,4299X_{T*pH} \quad \textbf{(4.3)}$$

$$y_{Cu}^{2+} = 12,3954 + 8,6235X_{Co} + 0,4998X_T - 0,7980X_{pH} + 0,4063X_{Co*T} - 0,4961X_{Co*pH} + 0,0526X_{T*pH} \quad \textbf{(4.4)}$$

(4.3) ve (4.4) numaralı eşitliklerde yer alan katsayılar incelendiğinde; adsorpsiyon kapasitesi üzerinde en etkili değişkenin adsorbat çözeltisinin başlangıç iyon derişimi olduğu, sıcaklığın etkisinin oldukça düşük ve pozitif olduğu; çözelti pH değerinin

kurşun (II) iyonlarının adsorpsiyonunu pozitif yönde etkilediği ve bu etkinin bakır (II) iyonlarınınkine göre çok daha yüksek olduğu, çözelti pH değerinin bakır (II) iyonu adsorpsiyonuna etkisinin negatif yönde olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.5- 4.6'da değişkenlerin adsorpsiyon kapasitesine etkilerinin ANOVA analizi sonuçları özetlenmiştir.

Sonuçlar incelendiğinde, özellikle F ve P değerlerinden yola çıkılarak, adsorpsiyon kapasitesini etkileyen en önemli parametrelerin temel değişkenler olduğu (C_0,T, pH) olduğu anlaşılmaktadır. Başka bir ifade ile,değişkenlerin adsorpsiyon kapasitesi üzerine olan etkilerinin, ikili ve üçlü etkileşimlere göre daha kuvvetli olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.5: Kurşun (II) iyonlarının sepiyolit ile adsorpsiyonu için ANOVA analizi sonuçları

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Main Effects	3	4280,54	4280,54	1426,85	777,67	0,026
2-Way Interactions	3	162,59	162,59	54,20	29,54	0,134
Residual Error	1	1,83	1,83	1,83		
Total	7	4444,96				

Çizelge 4.6: Bakır (II) iyonlarının sepiyolit ile adsorpsiyonu için ANOVA analizi sonuçları

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Main Effects	3	602,010	602,010	200,670	97131,60	0,002
2-Way Interactions	3	3,312	3,312	1,104	534,30	0,032
Residual Error	1	0,002	0,002	0,002		
Total	7	605,323				

4.6. Adsorpsiyon İzotermlerinin Türetilmesi

Bu bölümde, başlangıç iyon derişimleri 50, 100, 200, 400, 500, 800 ve 1000 ppm olan ve pH değerleri 2 ve 5 olarak ayarlanan adsorbat çözeltileri ile 298 K ve 328 K sıcaklıkta, 60 dakika süreyle gerçekleştirilen adsorpsiyon deney sonuçlarının Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modelleri ile olan uyumu araştırılmıştır. Bu amaçla, Bölüm 3'de açıklanan Langmuir, Freundlich, Temkin izoterm modellerine ait lineerleştirilmiş eşitliklere [(3.8), (3.11) ve (3.13)] göre çizilen grafikler sırasıyla Ek A, B, C' de verilmiştir.

Langmuir izoterm eşitliği için 1/qe ile $1/C_e$ arasında çizilen grafiklerdeki (Ek A) doğruların kayımından tek tabaka adsorpsiyonun kapasiteleri Q_0 (mg/g), eğiminden ise Langmuir sabitleri (b) hesaplanmıştır.

Freundlich izoterm eşitliği için log qe ve log C_e arasında çizilen grafiklerdeki (Ek B) doğruların kayımından adsorpsiyon kapasiteleri hakkında bilgi veren K_f değerleri, eğiminden ise adsorpsiyon enerjisi olarak da bilinen Freundlich sabitleri (n) hesaplanmıştır.

Temkin izoterm eşitliği için qe ile ln C_e arasında çizilen grafiklerdeki (Ek C) doğruların kayımından Temkin sabiti K_t, eğiminden ise RT/b_t oranı, yani adsorpsiyon ısısının belirlenmesini sağlayan b_t sabiti hesaplanmıştır.

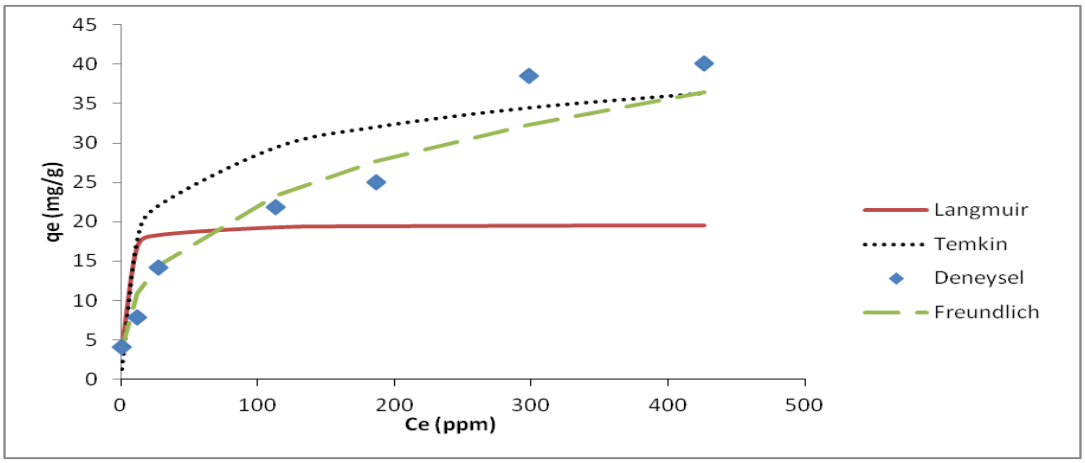
4.6.1. Kurşun adsorpsiyonu izotermleri

Yukarıda özetlenen üç farklı izoterm eşitliği için elde edilen grafiklerden (Ek A,B,C) kurşun (II) iyonlarının adsorpsiyonu için hesaplanan Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm katsayıları ile korelasyon katsayıları (R^2) Çizelge 4.7'de özetlenmiştir.

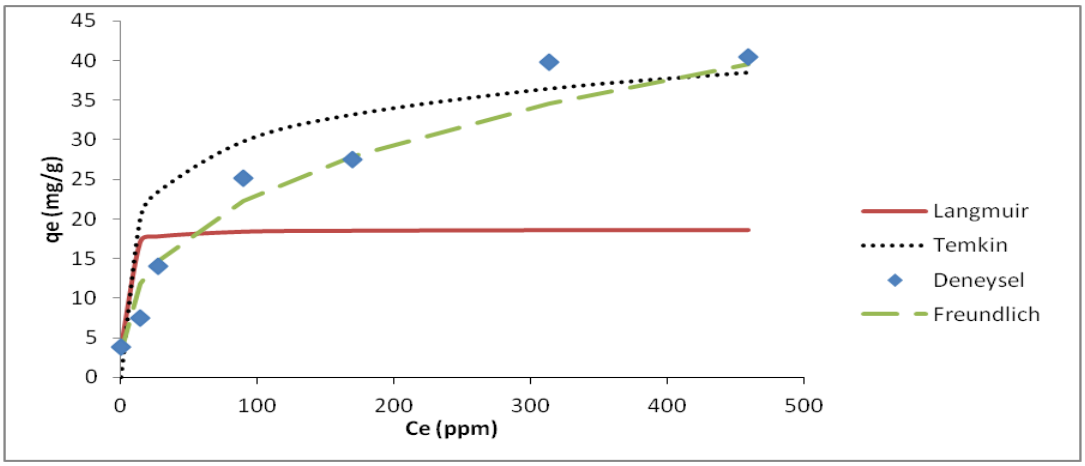
Çizelge 4.7: Kurşun iyonlarının sepiyolit ile farklı koşullardaki adsorpsiyonu için hesaplanan Langmuir, Freundlich ve Temkin katsayıları ile R^2 değerleri.

Deney Koşulları		**Langmuir katsayıları ve R^2 değerleri**			**Freundlich katsayıları ve R^2 değerleri**			**Temkin katsayıları ve R^2 değerleri**			
pH	**T (K)**	**Q_0**	**b**	**R^2**	**K_f**	**n**	**R^2**	**B**	**K_t**	**b_t**	**R^2**
pH2	298	19,6	0,51	0,8613	4,78	2,98	0,9877	5,184	2,59	477,92	0,8473
	328	18,69	0,76	0,8124	4,63	2,86	0,9392	5,3344	2,94	511,2	0,8044
pH5	298	40	0,65	0,946	9,76	3,68	0,9455	5,1212	281	483	0,8829
	328	39,06	0,72	0,9967	9,83	2,85	0,9463	7,0724	131	385,6	0,9422

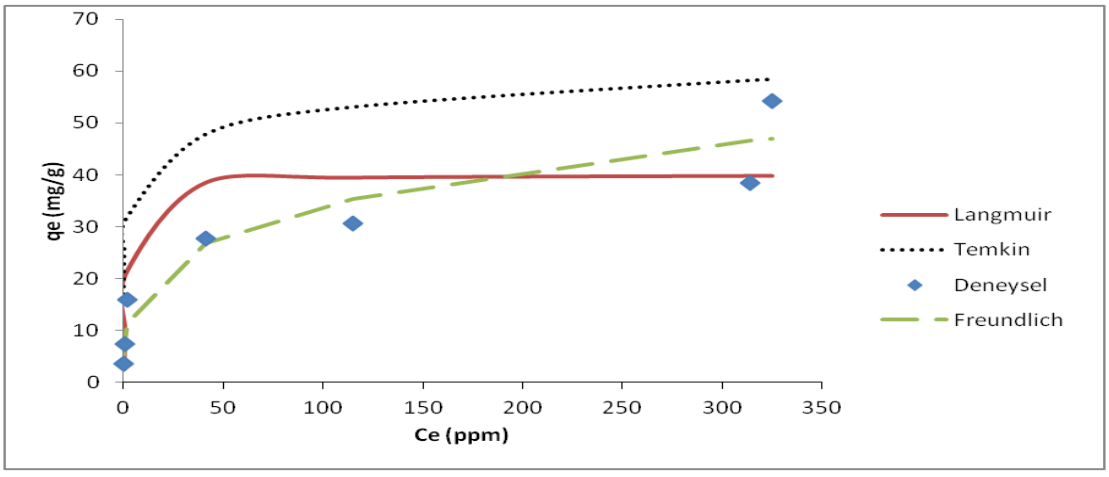
Çizelge 4.7'de verilen değerler (3.6), (3.10) ve (3.12) numaralı eşitliklerde yerlerine konularak farklı C_e değerleri için adsorpsiyon kapasiteleri (qe) her model için ayrı ayrı hesaplanmış ve deneysel olarak elde edilen sonuçlar karşılaştırmalı olarak Şekil 4.11-4.14'teki grafiklerde verilmiştir.



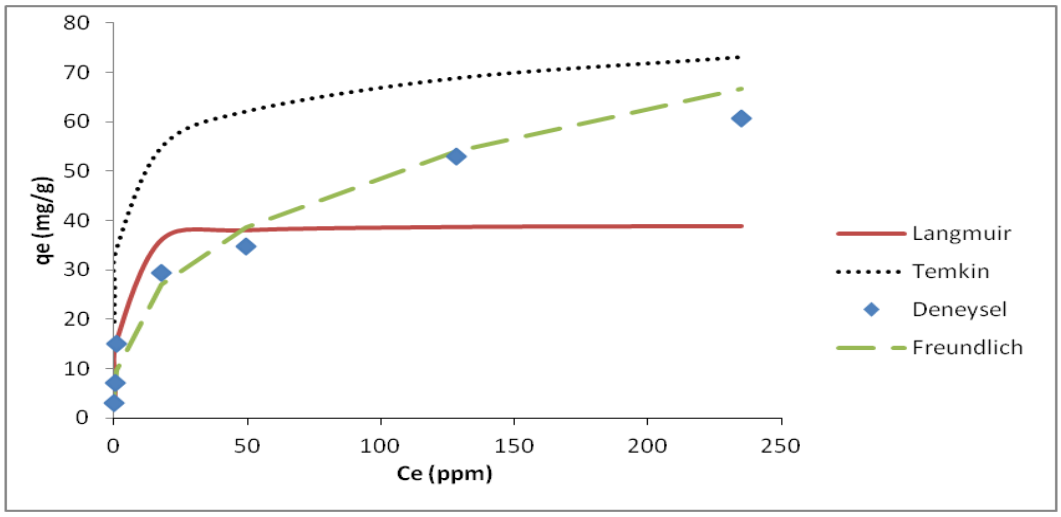
Şekil 4.11: Sepiyolit ile kurşun (II) iyonlarının 298K ve pH=2'deki deneysel ve izoterm modellerinden hesaplanan adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması



Şekil 4.12: Sepiyolit ile kurşun (II) iyonlarının 328K ve pH=2'deki deneysel ve izoterm modellerinden hesaplanan adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması



Şekil 4.13: Sepiyolit ile kurşun (II) iyonlarının 298K ve pH=5'deki deneysel ve izoterm modellerinden hesaplanan adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması



Şekil 4.14: Sepiyolit ile kurşun (II) iyonlarının 328K ve pH=5'deki deneysel ve izoterm modellerinden hesaplanan adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması

Çizelge 4.7'de yer alan R^2 değerleri ve Şekil 4.11-4.14'de verilen grafikler incelendiğinde, deneysel q_e değerlerinin adsorpsiyon sürecinin Freundlich izoterm modeline uyduğu görülmektedir.

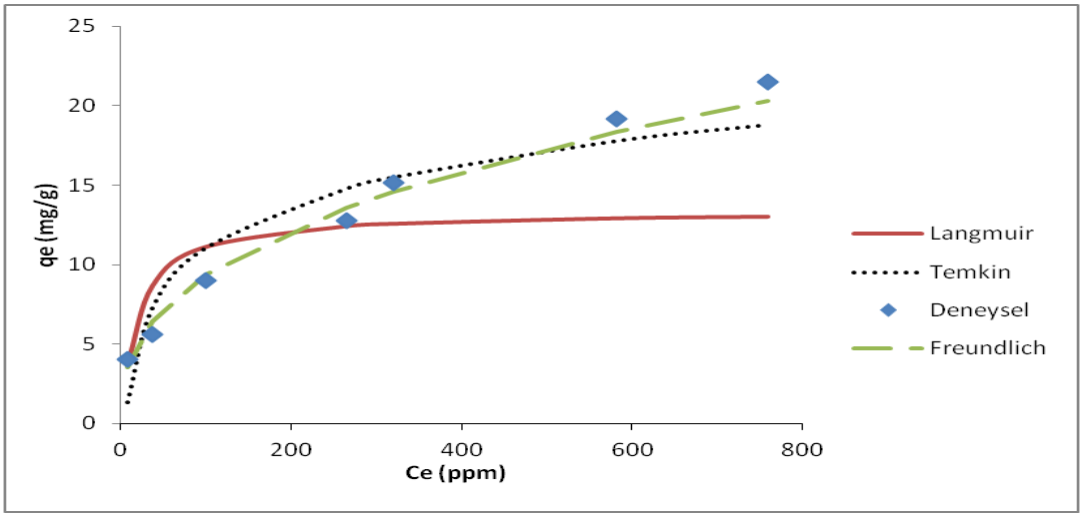
4.6.2. Bakır adsorpsiyonu izotermleri

Farklı koşullarda gerçekleştirilen bakır (II) iyonlarının adsorpsiyonun deney sonuçları kullanılarak elde edilen grafiklerden (Ek A, B ve C) hesaplanan Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm katsayıları ile korelasyon katsayıları (R^2) Çizelge 4.8'de özetlenmiştir.

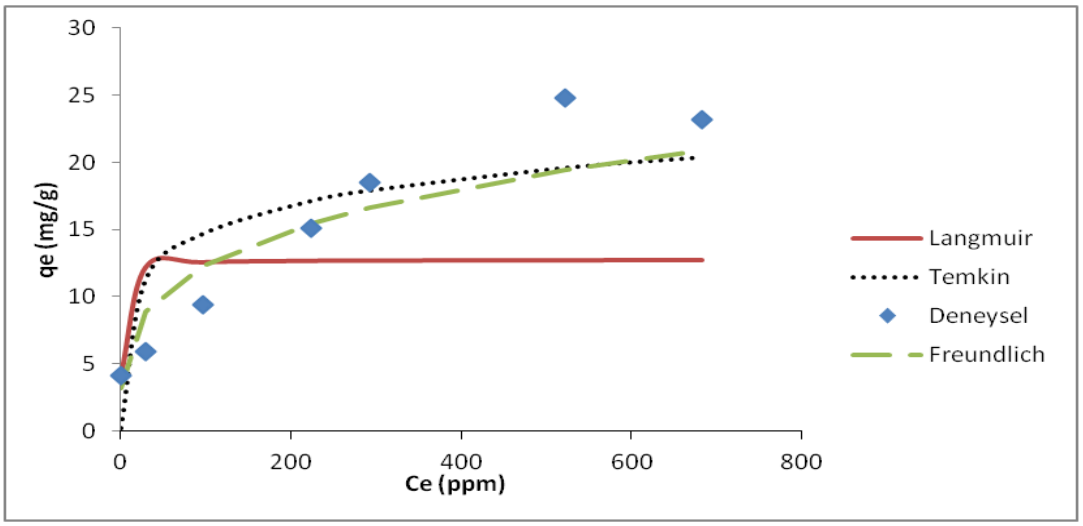
Çizelge 4.8: Bakır iyonlarının sepiyolit ile farklı koşullardaki adsorpsiyonu için hesaplanan Langmuir, Freundlich ve Temkin katsayıları ile R^2 değerleri

Deney Koşulları		**Langmuir katsayıları ve R^2 değerleri**			**Freundlich katsayıları ve R^2 değerleri**			**Temkin katsayıları ve R^2 değerleri**			
pH	T (K)	Q_0	b	R^2	K_f	n	R^2	B	K_t	b_t	R^2
2	298	13,35	0,05	0,8116	1,63	2,63	0,981	3,8228	0,18	648,1	0,8965
	328	12,73	0,7	0,6643	3,59	3,71	0,8667	2,9147	1,58	935,59	0,727
5	298	14,97	0,04	0,9805	2,09	3,02	0,9667	2,9808	0,41	831,17	0,9632
	328	13,29	0,14	0,8348	2,38	2,96	0,9657	3,4252	0,5	796,15	0,8454

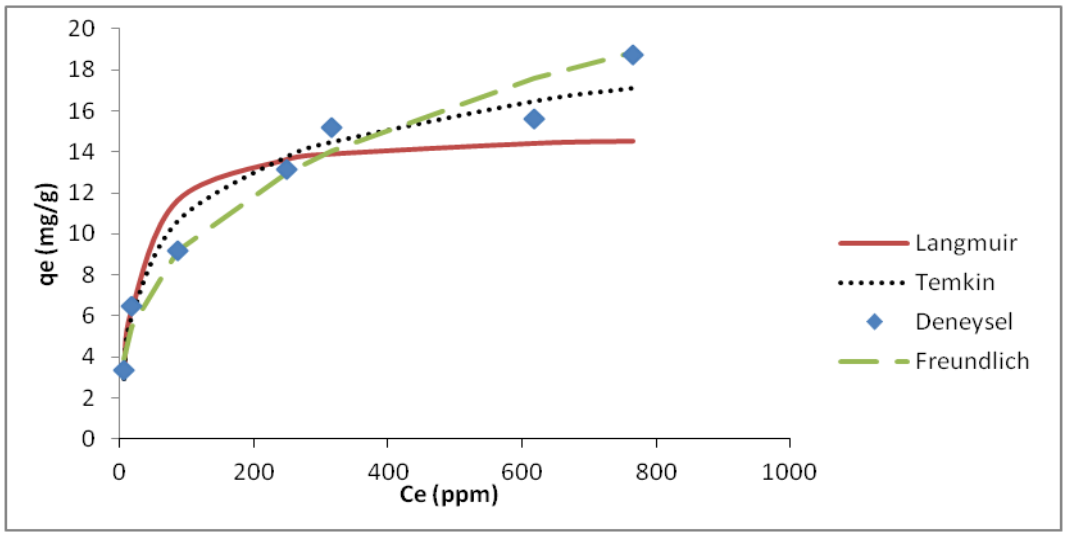
Çizelge 4.8'da verilen değerler (3.6), (3.10) ve (3.12) numaralı eşitliklerde yerlerine konularak farklı C_e değerleri için adsorpsiyon kapasiteleri (q_e) her model için ayrı ayrı hesaplanmış ve deneysel olarak elde edilen sonuçlarla karşılaştırmalı olarak Şekil 4.15-4.18'deki grafiklerde verilmiştir.



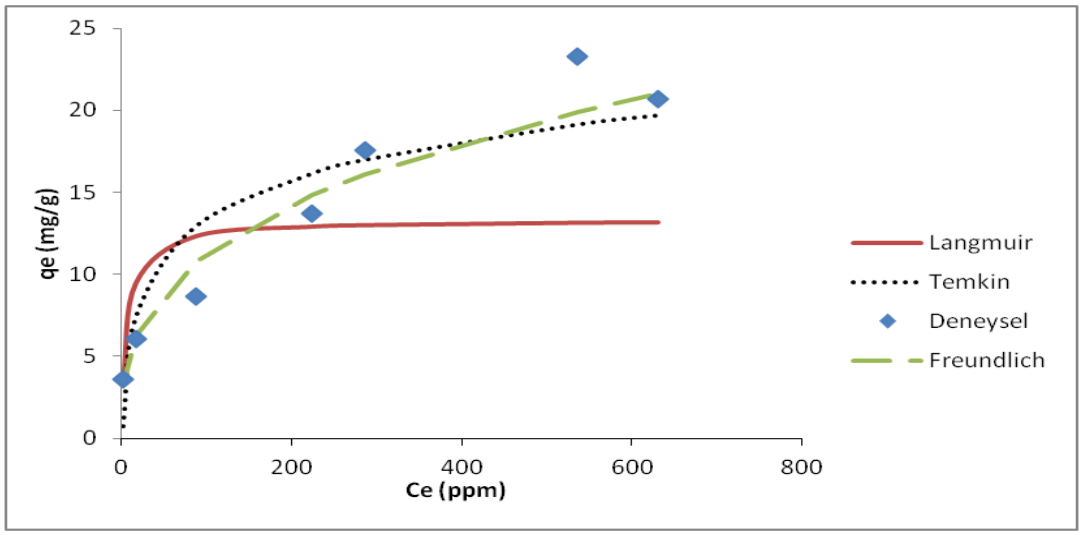
Şekil 4.15: Sepiyolit ile bakır (II) iyonlarının 298 K ve pH=2'deki deneysel ve izoterm modellerinden hesaplanan adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması



Şekil 4.16: Sepiyolit ile bakır (II) iyonlarının 328 K ve pH=2'deki deneysel ve izoterm modellerinden hesaplanan adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması



Şekil 4.17: Sepiyolit ile bakır (II) iyonlarının 298 K ve pH=5'deki deneysel ve izoterm modellerinden hesaplanan adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması



Şekil 4.18: Sepiyolit ile bakır (II) iyonlarının 328 K ve pH=5'deki deneysel ve izoterm modellerinden hesaplanan adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması

Çizelge 4.8'de yer alan R^2 değerleri incelendiğinde, adsorpsiyon sürecinin Freundlich izoterm modeline uyduğu görülmektedir. Ayrıca Şekil 4.15-4.18'de verilen grafikler incelendiğinde de deneysel q_e değerlerinin Freundlich denkleminden hesaplanan q_e değerleri ile uyumlu olduğu görülmektedir.

Langmuir izoterm modeli enerji düzeyi bakımından özdeş, homojen yüzeylerde tek tabakalı tutunmayı esas alan ve aktif merkezlere tutunan moleküller arasında

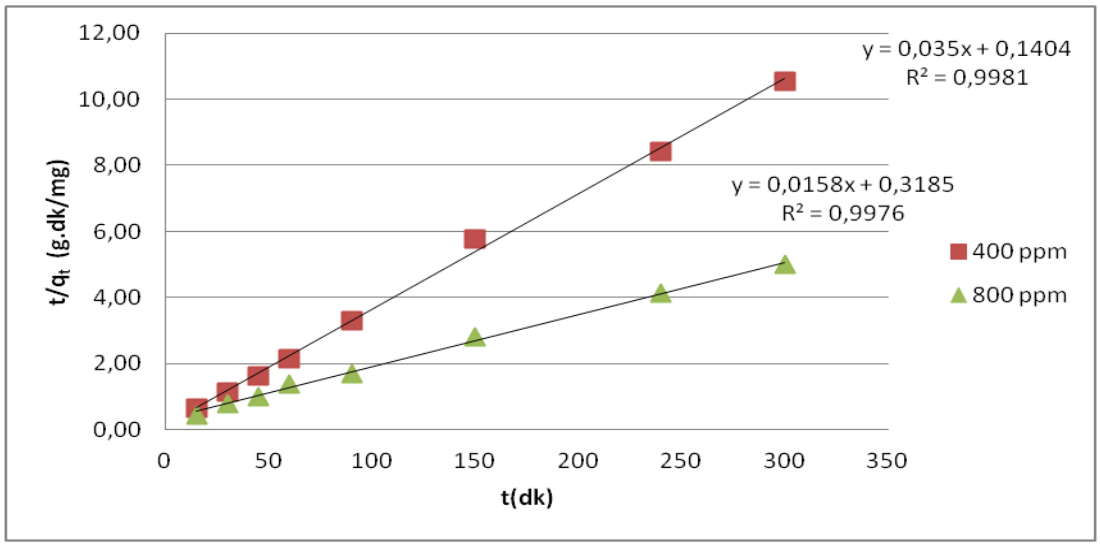
etkileşimin olmadığı adsorpsiyon mekanizmalarını tanımlamaktadır. Freundlich izoterm modeli, heterojen yüzeylerde çok tabakalı adsorpsiyonu önerirken, genel olarak adsorbat derişimi arttıkça, dengede adsorplanan miktarların arttığı adsorpsiyonu ifade etmektedir. [79] Temkin izoterm modeli, adsorban yüzeyinin birbirleriyle etkileşim halinde bulunan birçok parçadan oluştuğunu ve her bir parçanın kendi içerisinde homojen yapıda olup Langmuir izoterm modelinin özelliklerini taşıdığını kabul etmekte, ancak adsorban yüzeyinin Freundlich izoterm modelinde olduğu gibi heterojen yapıda olduğunu varsaymaktadır [84].

Bu çalışmada elde edilen deneysel sonuçlar sepiyolitin kurşun (II) ve bakır (II) iyonlarını adsorplama mekanizmasının Freundlich izoterm modeli ile açıklanabileceğini göstermiştir.

Her iki iyonun adsorpsiyon mekanizmasının açıklanmasını sağlayan Freundlich izoterm modeli katsayılarından 1/n değerlerinin tüm koşullarda 0.1 ile 1 arasında yer alması adsorpsiyonun dışarıdan herhangi bir etki olmaksızın kendiliğinden gerçekleşme eğiliminin olduğunu göstermektedir.

4.7. Adsorpsiyon Kinetik Modelinin Belirlenmesi

Kinetik modeller yardımıyla adsorpsiyon sürecini kontrol eden adımın ve buna bağlı olarak adsorpsiyon süresinin belirlenmesi mümkündür [50]. Sepiyolit ile ağır metal iyonlarının adsorpsiyonu konusunda yapılmış çalışmalarda, adsorpsiyon kinetiğinin, hayali birinci ve/veya ikinci mertebe kinetik modellerine uyduğu belirtilmiştir [66,72]. Bu çalışmada, farklı başlangıç iyon derişimine sahip kurşun ve bakır adsorbat çözeltileri için, sepiyolitin adsorpsiyon kapasitesinin zamanla değişimine ait deney sonuçları ile hayali ikinci mertebe kinetik modelin uyumu araştırılmıştır. Bu amaçla, farklı adsorpsiyon sürelerine (t) karşılık gelen t/q_t değerleri hesaplanarak çizilen ve Şekil 4.19-4.20'de verilen grafiklerdeki doğruların eğim ve kayım değerlerinden; adsorpsiyon kapasiteleri (q_e), adsorpsiyon hız sabiti (k_2) ve başlangıç adsorpsiyon hızı ($h= k_2. q_e^2$) hesaplanmıştır.



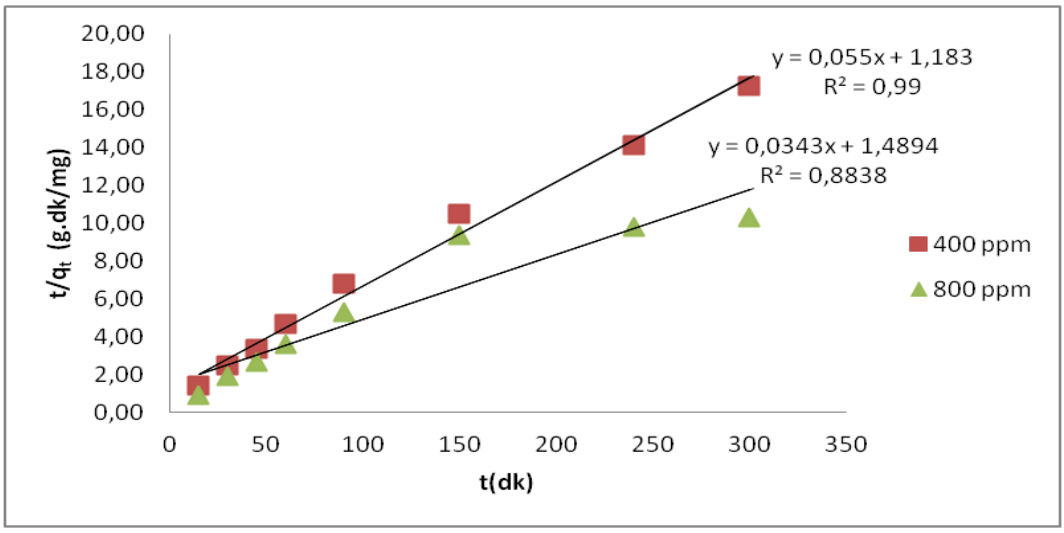
Şekil 4.19: 298 K ve pH=5'te sepiyolit ile kurşun (II) iyonlarının adsorpsiyonu için hayali ikinci mertebe adsorpsiyon kinetiği

Sıcaklığın 298 K ve pH değerinin 5 olduğu koşullarda, sepiyolit ile başlangıç derişimi 400 ve 800 ppm olan kurşun (II) çözeltileri kullanılarak gerçekleştirilen adsorpsiyona ait q_e değerleri ile hayali ikinci mertebe kinetik model kullanılarak hesaplanan değerler Çizelge 4.9'da özetlenmiştir.

Çizelge 4.9: 298 K ve pH=5'te sepiyolit ile kurşun (II) iyonlarının adsorpsiyonu için hayali ikinci mertebe kinetik model katsayıları ile deneysel q_e değerleri

C_0 (ppm)	q_e (hesaplanan)	k_2	$h = k_2 . q_e^2$	R^2	q_e (deneysel)
400 ppm	28.571	8.725×10^{-3}	7.122	0,9981	28,46
800 ppm	63.291	7.83×10^{-4}	3.136	0,9976	60,1

Sıcaklığın 298 K ve pH değerinin 5 olduğu koşullarda, sepiyolit ile başlangıç derişimi 400 ve 800 ppm'lik bakır (II) çözeltileri kullanılarak gerçekleştirilen adsorpsiyona ait q_e değerleri ile hayali ikinci mertebe kinetik model kullanılarak hesaplanan değerler Çizelge 4.10' da özetlenmiştir.



Şekil 4.20: 298 K ve pH=5' te sepiyolit ile bakır (II) iyonlarının adsorpsiyonu için hayali ikinci mertebe adsorpsiyon kinetiği

Çizelge 4.10: 298 K ve pH=5' te sepiyolit ile bakır (II) iyonlarının adsorpsiyonu için hayali ikinci mertebe kinetik model katsayıları ile deneysel q_e değerleri

C_0 (ppm)	q_e (hesaplanan)	k_2	$h = k_2 . q_e^2$	R^2	q_e (deneysel)
400 ppm	18.181	2.557×10^{-3}	0.845	0,99	17,4
800 ppm	29.154	7.899×10^{-4}	0.671	0,8838	29,17

Çizelge 4.9-4.10'da görüldüğü üzere, başlangıç bakır (II) ve kurşun (II) iyonu derişimi arttıkça sepiyolitin adsorpsiyon kapasitesinin arttığı ancak, adsorpsiyon hız sabitinin azaldığı görülmektedir. (3.18) numaralı lineerleştirilmiş hayali ikinci mertebe kinetik model denkleminden hesaplanan adsorpsiyon kapasiteleri ile deneysel olarak elde edilen adsorpsiyon kapasitelerinin birbirlerine oldukça yakın olması ve R^2 değerlerinin yüksek olması söz konusu kinetik modelin sepiyolit ile bakır (II) ve kurşun (II) iyonlarının adsorpsiyon süreçlerine uygunluğunu kanıtlamaktadır. Bu durumda, bu çalışmada gerçekleştirilen adsorpsiyon sürecinde hız belirleyici adımın, kimyasal etkileşimler yoluyla adsorpsiyon olabileceğini göstermektedir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1 Sonuçlar

Eskişehir Sivrihisar yöresinden alınmış sepiyolitin farklı koşullarda sulu çözeltilerdeki kurşun (II) ve bakır (II) iyonlarını adsorplama özelliğinin incelendiği; ayrıca adsorpsiyon sürecine ait izoterm modelleri ile kinetik parametrelerin belirlendiği bu çalışmanın genel sonuçları aşağıda özetlenmiştir:

1. Her iki iyon için ilk 15 dakikadaki adsorpsiyonunun çok hızlı gerçekleştiği, daha sonra yavaşlayarak dengeye ulaştığı belirlenmiştir. Kurşun (II) ve bakır (II) iyonlarının adsorpsiyonunda optimum süre 60 dakika olarak bulunmuştur.
2. Adsorbat çözeltilerindeki başlangıç kurşun (II) veya bakır (II) iyon derişimi arttıkça adsorpsiyon kapasitesinin arttığı ancak iyon giderim yüzdesinin azaldığı görülmüştür.
3. Adsorbat çözeltisinin pH değerinin kurşun(II) iyonu adsorpsiyonunu etkilediği ve adsorpsiyon kapasitesinin artan pH ile arttığı tespit edilmiştir. Bakır iyonu adsorpsiyonunda ise pH değerinin adsorpsiyon kapasitesine herhangi bir etkisinin olmadığı gözlenmiştir.
4. Sıcaklığın her iki iyonun adsorpsiyon sürecini çok fazla etkilemediğini; ancak sıcaklık artışıyla adsorpsiyon kapasitelerinde küçük bir artışın meydana geldiği görülmüştür.
5. Kurşun(II) iyonlarının adsorpsiyonunda en yüksek adsorpsiyon kapasitesi pH değerinin 5, sıcaklığın 328 K ve başlangıç kurşun(II) iyonu derişiminin 1000 ppm olduğu koşullarda 60.59 mg/g olarak belirlenmiştir.
6. Bakır iyonlarının adsorpsiyonunda, en yüksek adsorpsiyon kapasitesi başlangıç iyon derişiminin 1000 ppm ve çözelti pH değerinin 2, sıcaklığın 328 K olduğu koşullarda 23.15 mg/g olarak bulunmuştur.

7. Adsorbanların adsorpsiyon kapasitesine sıcaklık, pH ve adsorbat çözeltisindeki başlangıç iyon derişiminin temel etki ve etkileşimleri 2^3 tam faktöriyel tasarıma göre istatistiksel olarak değerlendirilmiş ve regresyon katsayısı 0.997 – 1.000 arasında olan model denklemleri türetilmiştir.

8. İstatistiksel değerlendirme sonucunda adsorpsiyon kapasitesi üzerinde en etkin parametrenin başlangıç iyon derişimi olduğu belirlenmiştir. İyon derişiminin adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkisinin kuvvetli pozitif, sıcaklığın etkisinin ise düşük pozitif olduğu tespit edilmiştir. Çözelti pH değerinin ise kurşun iyonları üzerine etkisi pozitifken, bakır iyonlarına etkisi düşük negatif olduğu Çözelti pH değerinin kurşun (II) iyonlarının adsorpsiyonunda bakır (II) iyonlarınınkine oranla daha etkili olduğu belirlenmiştir.

9. ANOVA analizi sonuçları, değişkenlerin adsorpsiyon kapasitesi üzerine olan temel etkilerinin ikili ve üçlü etkileşimlerine göre daha kuvvetli olduğunu göstermiştir.

10. Sepiyolit ile farklı koşullarda gerçekleştirilen bakır (II) ve kurşun (II) iyonlarının adsorpsiyon deney sonuçlarına en uygun modelin Freundlich izoterm modeli olduğu belirlenmiştir.

11. Adsorpsiyon kapasitelerinin zamanla değişimine ait deney sonuçlarının hayali ikinci mertebe kinetik model ile uyumlu olduğu ve buna bağlı olarak hızı belirleyen adımın kimyasal etkileşimler yoluyla adsorpsiyon olduğu saptanmıştır.

5.2 Öneriler

1. Çalışmada kullanılan sepiyolitin birçok farklı iyonun bir arada bulunduğu endüstriyel atık sulardaki farklı metal iyonlarını giderme özellikleri incelenebilir.
2. Sepiyolit literatürde de yer alan çeşitli yöntemlerle aktive edilerek adsorpsiyon kapasitesinde meydana gelen değişim incelenebilir.
3. Adsorpsiyon termodinamiğine ait parametreleri hesaplamaya yönelik çalışmalar yapılabilir.

KAYNAKLAR

[1] **Sarıkaya, Y**. (2003). Fizikokimya, *Genişletilmiş 4.Baskı, Gazi Kitapevi*, Ankara.

[2] **Noll, K.E., Gounaris, V., and Hou, W.S**. (1991). Adsorption Technology for Air and Water Pollution Control, CRC Press.

[3] **Temelli, T.Y**. (2005). Bazı Doğal Kil Minerallerinin Aktivasyonunun Ağır Metal İyonu Tutma Kapasitesine Etkisi, *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[4] **Watt, S. (**2002). Lead, 1.Baskı, Marshall Cavendish, New York

[5] **Casas, J.S., and Sordo, J. (**2006). Lead: Chemistry, Analytical Aspescts, Environmental Impact and Health Effects, 1.Baskı, *Elsevier*, İngiltere.

[6] **DeZuane, J. (**1997). Handbook of Drinking Water Quality, 2. Baskı, *John Wiley & Sons*, Kanada, 72-85.

[7] **Fawell, J.K., Lund, U., Mintz, B., Galal-Gorchev, H., Helmer, R., Bonnefoy, X., Espinoza, O., and Sheffer, M. (**2003). Lead in Drinking-Water: Background Document for Development of WHO Guidelines for Drinking-Water Quality, İsviçre.

[8] **Güler, Ç.** (1997). *Su Kalitesi*, Çevre Sağlığı Temel Kaynak Dizisi, Ankara.

[9] **Güney, A., Yüce, A.E., Sirkeci, A.A., ve SubaÇı, T. (**2001). Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Metal Madenler Alt Komisyonu KurÇun-Çinko-Kadmiyum Çalışma Grubu Raporu, *Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı*, Ankara, ISBN 975-19-2858-3.

[10] **Sekar, M., Sakthi, V., and Rengaraj, S.** (2004). Kinetics and equilibrium adsorption study of lead(II) onto activated carbon prepared from coconut shell, *Journal of Colloid and Interface Science*, **279**, 307-313.

[11] **Mishra, P. C., and Patel, R. K.** (2009). Removal of lead and zinc ions from water by low cost adsorbents, *Journal of Hazardous Materials*, **168,** 319-325.

[12] **Spellman, F.R., and Drinan, J. (**2000). The Drinking Water Handbook, CRC Press, ABD, 40-170.

[13] **Fawell, J.K., Giddings, M., Magara, Y., Ohanian, E., and Toft, P. (**2006). Guidelines for Drinking-Water Quality, *World of Health Organization*, Singapur.

[14] **Gilbert, C.E., and Calabrese, E.J**. (1992). Regulating Drinking Water Quality, *Lewis Publishers*, Michigan, ABD, 15-80.

[15] **Sarkar, B. (**2002). Heavy Metals in the Environment, Marcel Dekker, Inc., New York-Basel.

[16] **Thompson, T., Fawell, J., Kunikane, S., Jackson, D., Appleyard, S., Callen, P., Bartram, J., and Kingston, P.** (2007). Chemical Safety of Drinking-Water: Assessing Priorities for Risk Management, *World Health Organization*, İsviçre.

[17] **Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği (**2004). Yayımlandığı Resmi Gazate Tarihi: 31 Aralık Cuma 2004, Sayı: 25687.

[18] **Kaya, F.** (2010). Çevre Teknolojisi Açısından Kurşun, Kimya Mühendisliği Bölümü (ders notları), Fırat Üniversitesi.

[19] **Harrison, R.M., and Laxen, D.P.H. (**1984). Lead Pollution: *Causes and Control*, 2. Baskı, Cambridge University Press, İngiltere.

[20] **Schmoll, O., Howard, J., Chilton, J., and Chorus, I. (**2006). Protecting Groundwater for Health: Managing the Quality of Drinking-Water, World Health Organization, 1.Cilt, *IWA Publishing*, İngiltere.

[21] **Menzel, D.B., Butterworth, B.E., Andersen, M.E., Bruckner, J.V., Friess, S.L., Gallo, M.A., Hathcock, J.N., Heath, C.W., Hogan, M.E., Jollow, D.J., Manson, J.M., Perera, F.P., Schneiderman, M.A., and Spencer, P.S. (**1986). Drinking Water and Health, Volume 6, *National Academy Press*, Washington, ABD.

[22] **U.S. Department of Health and Human Services** (2007). *Toxicological Profile for Lead*, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry.

[23] **Özacar, M., Şengil, İ. A., and Türkmenler, H.** (2008). Equilibrium and kinetic data and adsorption mechanism for adsorption of lead onto valonia tannin resin, *Chemical Engineering Journal*, **143,** 32–42.

[24] **Üstün, N.** (2005). Uçucu küllerin peletlenmesi ve çinko(II), bakır(I) ve krom(III) adsorpsiyonunda kulanılması, *Yüksek Lisans Tezi*, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[25] **Arslan, O.** (2006). Bakır Sektör Profili, İstanbul Ticaret Odası, KOBİ AR-GE Şubesi, İstanbul.

[26] **Tamzok, N.** (2005). Bakır Madenciliğindeki Son Gelişmeler ve Türkiye, TMMOB Maden Mühendisleri Odası.

[27] **Fawell, J. K., Ohanian, E., Giddings, M., Toft, P., Magara, Y., and Jackson, P.** (2004). Copper in Drinking-Water: Background Document for Development of WHO Guidelines for Drinking-Water Quality, *World of Health Organization,* İsviçre.

[28] **Lewinsky, A. A.** (2007). Hazardous Materials and Wastewater: Treatment, Removal and Analysis, Nova Science Publishers, New York.

[29] **Erdem, B., Özcan, A., Gök, Ö., and Özcan, A. S.** (2009). Immobilization of 2,2-dipridyl onto bentonite and its adsorption behavior of copper(II) ions, *Journal of Hazardous Materials*, **163**, 418-426.

[30] **Alacabey, İ.** (2006). Bazı ağır metallerin (kobalt, krom, kadmiyum) doğal ve aktive edilmiş Çaldıran Diatomiti (Çaldıran/Van) üzerindeki adsorpsiyon denge çalışmaları, *Yüksek Lisans Tezi,* Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.

[31] **Kołodynska, D., Skwarek, E., Hubicki, Z., and Janusz, W.** (2009). Effect of adsorption of Pb(II) and Cd(II) ions in the presence of EDTA on the characteristics of electrical double layers at the ion exchanger/NaCl electrolyte solution interface, *Journal of Colloid and Interface Science*, **333**, 448–456.

[32] Integrated Pollution Prevention and Control Reference Document on *Best Available Techniques for the Waste Treatments Industries*, European Comission

[33] **Ford, D.L. (**1992). Toxicity Reduction: Evaluation and Control, *Technomic Publishing Company Inc*., Volume 3, Lancaster, PA.

[34] **Raousseau, R.VV. (**1987). Handbook of Separation Process Technology,

Georgia Institute of Technology, Wiley, New York.

[35] **Resmi Gazete** (1991).Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği Teknik Usuller Tebliği,

7 Ocak 1991, 20748 sayılı nüsha.

[36] **Drinan, J. E.** (2001). *Water & Waste Water Treatment*, A Guide for the Nonengineering Professional, CRC Press, USA.

[37] **Weber, W. J.** (1972). *Physicochemical Processes: For Water Quality Control*, Wiley Interscience, NY. pp.199-255.

[38] **Beler Baykal, B.,** Adsorption and Ion Exchange in Environmental Engineering, Environmental Sciences and Engineering Program, (ders notları) Istanbul Technical University, Istanbul.

[39] **Url-2** < http://www.kimyaevi.org >, alındığı tarih: 26.03.2013.

[40] **Singh, V. P., and Yadava, R. N.** (2003). Wastewater Treatment and Waste Management, *Allied Publishers*, New Delhi.

[41] **Dinçer, A.** (2007). Sepiyolit ve genleşmiş perlit üzerine katyonik poliakrilamid adsorpsiyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

[42] **Başural, Y.** (1996). Çeşitli adsorbanlarla fosfat giderilmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[43] **Bozkaya, O.** (2010). Civa iyonlarının çinko ve nikel iyonları içeren sulu ortamda 4-vinil piridin aşılanmış poli(etilen tereftalat) lifler ile seçimli adsorpsiyonu, *Yüksek Lisans Tezi,* Kırıkkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

[44] **Yuana, H., Zhanga, J., Lua, Z., Mina, H., and Wuc, C.** (2009). Studies on biosorption equilibrium and kinetics of Cd^{2+} by Streptomyces sp. K33 and HL-12, *Journal of Hazardous Materials*, **164**, 423–431.

[45] **Onyancha, D., Mavura, W., Ngila, J. C., Ongoma, P., and Chacha, J.** (2008). Studies of chromium removal from tannery wastewaters by algaebiosorbents, Spirogyra condensata and Rhizoclonium hieroglyphicum, *Journal of Hazardous Materials*, **158** , 605–614.

[46] **Florence, A. T., and Siepmann, J.** (2009). Modern Pharmaceutics, Volume 1: Basic Principles and Systems, 5. Baskı, Informa Healthcare, New York, ABD.

[47] **Bansal, R. C., and Goyal, M.** (2005). Activated Carbon Adsorption, Taylor & Francis Group CRC Press, USA.

[48] **Othmer, K.** (2008). *Seperation Technology*, Second Edition, Vol.1, John Wiley&Sons, USA. pp.85-156.

[49] **Özçimen, D.** (2007). Çeşitli bitkisel atıkların karbonizasyon yoluyla değerlendirilmesi, *Doktora Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[50] **Li, W., Zhang, L., Peng, J., Li, N., Zhang, S., and Guo, S.** (2008). Tobacco stems as a low cost adsorbent for the removal of Pb(II) from wastewater: Equilibrium and kinetic studies, *Industrial Crops and Products,* **28**, 294–302.

[51] **Küçükgül, E. Y.** (2004). Ticari aktif karbon üretimi ve özelliklerinin belirlenmesi, DEÜ Mühendislik Fakültesi, *Fen ve Mühendislik Dergisi*, **6(3),** 41-56.

[52] **Aygün, A.** (2002). Yerli doğal hammaddelerden aktif karbon üretimi ve adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi,* İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[53] **Erdoğan, Y. A. (**2005). Atık sulardan çeşitli adsorbanlarla arsenik giderimi, *Yüksek Lisans Tezi,* İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[54] **Filiz, E.** (2007). Doğal kaynaklardan elde edilen adsorbanlarla sulardan ağır metal giderimi, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[55] **Chaari, I., Fakhfakh, E., Chakroun, S., Bouzid, J., Boujelben, N., Feki, M., Rocha, F. and Jamoussi, F.** (2008). Lead removal from aqueous solutions by a Tunisian smectitic clay, *Journal of Hazardous Materials*, **156,** 545–551.

[56] **Paulino, A. T., Santos, L. B. and Nozaki, J.,** (2008). Removal of $Pb^{2+,}$ $Cu^{2+,}$ and Fe^{3+} from battery manufacture wastewater by chitosan produced from silkworm chrysalides as a low-cost adsorbent, *Reactive & Functional Polymers*, **68**, 634–642.

[57] **Kroschwitz, J. I.** (1992). *Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology*, Fourth. Edition., 1015-1035, John Wiley&Sons, USA.

[58] **Clark, A.M.** (1993). HEY'S Mineral Index, Hard cover, *Chapman and Hall*, London.

[59] **Bates, R.L.** (1988). Industrial Minerals: How they are found and used, *Enslow Publishers*, USA, 15-53.

[60] **Çakı, M.** (1995). Seramik bünye özelliklerinin geliştirilmesinde Ünye Karahamza bentonitlerinin değerlendirilmesi, *Doktora Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[61] **Jensen, L. M., and Bateman A. M.** (1981). Economic Mineral Deposits, 3rd edition, John Wiley and Sons, New York, 546-550.

[62] **Kırıkoğlu, S.** (1990). Endüstriyel Hammaddeler, *İTÜ Yayını*, Gümüşsuyu, İstanbul, 546-550.

[63] **Sabah, E., Çelik, M. S.** (1998). Sepiyolit oluşumu, özellikleri, kullanım alanları, *İnci Ofset,* Afyon.

[64] **Alvarez, A**. (1984). Sepiolite: Properties and Uses, In: A.Singer and E. Galan, eds. Palygorskite-Sepiolite. Occurrences, Genesis and Uses, Developments in Sedimentology 37, *Elsevier*, Amsterdam, 253-287.

[65] **Chambers, C.P.C**. (1959). Some Industrial Applications of the Clay Mineral Sepiolite, *Silicates Inds*., April, 181-189.

[66] **Bektaş, N., Ağım, B. A., Kara S.** (2004). Kinetic and equilibrium studies in removing lead ions from aqueous solutions by natural sepiolite, *Journal of Hazardous Materials* B112, 115–122.

[67] **Doğan, M., Türkyilmaz, A., Alkan, M., Demirbaş, Ö.** (2009). Adsorption of copper (II) ions onto sepiolite and electrokinetic properties, Desalination 238, 257–270.

[68] **Brigatti, M.F., Lugli, C., Poppi, L.** (2000). Kinetics of heavy-metal removal and recovery in sepiolite, *Applied Clay Science* 16, 45–57

[69] **Sheikhhosseini, A., Shirvani, M., Shariatmadari,H.** (2013). Competitive sorption of nickel, cadmium, zinc and copper on palygorskite and sepiolite silicate clay minerals, *Geoderma* 192,249–253

[70] **Eren, E. , Gumus, H.** (2011). Characterization of the structural properties and Pb(II) adsorption behavior of iron oxide coated sepiolite, *Desalination* 273, 276–284

[71] **Liang, X., Xu, Y., Sun, G., Wang, L., Sun, Y., Sun, Y., Qin, X.** (2011). Preparation and characterization of mercapto functionalized sepiolite and their application for sorption of lead and cadmium, *Chemical Engineering Journal* 174, 436– 444

[72] **Liang, X., Xu, Y., Wang, L., Sun, Y., Lin, D.,Sun, Y., Qin, X., Wan, Q.** (2013). Sorption of Pb2+ on mercapto functionalized sepiolite, *Chemosphere* 90, 548–555

[73] **Lazarević, S., Janković-Častvan, I., Jovanović, D., Milonjić S., Janaćković, D., Petrović,R.** (2007). Adsorption of Pb^{2+}, Cd^{2+} and Sr^{2+} ions onto natural and acid-activated sepiolites, *Applied Clay Science* 37, 47–57

[74] **Tien, C.** (1994). Adsorpiton Calculations and Modeling, Butterwort-*Heinemann*, MA.

[75] **Dabrowski, A. ve Tertykh, V. A.** (1996). Adsorption on New and Modified Inorganic Sorbents, *Elsevier*, Netherlands.

[76] **Noll, E. K., Gounaris, V. ve Hov, W. S.** (1992). Adsorption Technology for Air and Water Polllution Control, *Lewis Publishers*.

[77] **Condon, J. B.** (2006). Surface Area and Porosity determinations by Physisorption Measurements and Theory, *Elsevier*, Netherlands.

[78] **Machida, M., Aikawa, M., and Tatsumoto, H.** (2005). Prediction of simultaneous adsorption of Cu(II) and Pb(II) onto activated carbon by conventional Langmuir type equations, *Journal of Hazardous Materials*, **B120**, 271-275.

[79] **Yener, J., ve Aksu, Z.** (1999). Atıksulardaki fenol ve klorofenollerin aktif karbon ve kurutulmuş aktif çamura adsorpsiyonu, *Engineering and Environmental Science*, **23**, 93-104.

[80] **Eren, E.** (2009). Removal of lead ions by Unye (Turkey) bentonite in iron and magnesium oxide-coated form, *Journal of Hazardous Materials*, **165**, 63-70.

[81] **Dağlı, S., ve Akça, L.** (2007). Yapay sulak alan sisteminde fosfor giderimine ortam malzemesinin etkisi, *itüdergisi/e mühendislik*, **17**, 51-59.

[82] **Nunes, A. A., Franca, A. S., and Oliveira, L. S.** (2009). Activated Carbons from waste biomass: An alternative us efor biodiesel production solid residues, *Bioresource Technology*, **100**, 1786-1792.

[83] **Hameed, B. H. and Daud, F. B. M.** (2008). Adsorption studies of basic dye on activated carbon derived from agricultural waste: Hevea brasiliensis seed coat, *Chemical Engineering Journal*, **139**, 48-55.

[84] **Bockris, J. O'M., Reddy, A. K. N., and Gamboa-Aldeco, M.** (2000). Modern Chemistry 2A: Fundamentals of Electrodics, Cilt:2, *Kluwer Academics/Plenum Publishers*, New York, ABD.

[85] **Thomas, J. M., and Thomas, W. J.** (1997). Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis, VCH, *Weinheim*, Almanya.

[86] **Özcan, A.S., Gök, Ö., and Özcan, A. (**2009). Adsorption of lead(II) ions onto 8-hydroxy quinoline-immobilized bentonite, *Journal of Hazardous Materials*, **161**, 499-509.

[87] **Rao, M.M., Ramana, D.K., Seshaiah, K., Wang, M. C., and Chang Chien, S.W. (**2009). Removal of some metal ions by activated carbon prepared from Phaseolus aureus hulls, *Journal of Hazardous Materials*, **166**, 1006-1013.

[88] **Lagergren, S. (**1898). About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar*,

Band **24** 4, pp. 1–39.

[89] **Wu, F.C., Tseng, R.L., Huang, S.,C., and Juang, R.S. (**2009). Characteristics of pseudo-second-order kinetic model for liquid-phase adsorption: A mini review, *Chemical Engineering Journal*, **151**, 1-9.

[90] **Özdeş, D., Gündoğdu, A., Kemer, B., Duran, C., Şentürk, H.B., and Soylak**, **M. (**2009). Removal of Pb(II) ions from aqueous solution by a waste mud from copper mine industry: Equilibrium, kinetic and thermodynamic study, *Journal of Hazardous Materials*, **166**, 1480-1487.

[91] **Özacar, M., Şengil, G.A., and Türkmenler, H. (**2008). Equilibrium and kinetic data, and adsorption mechanism for adsorption of lead onto valonia tanin resin, *Chemical Engineering Journal*, **143**, 32-42.

[92] **Vicente Rodriguez, M.A., Lopez Gonzalez, J.D. and Banares Munoz, M.A.,** (1994). Acid Activation of a Spanish Sepiolite, Physicochemical Charakterizatio, free Silica Content and Surface Area of the Solids obtained, *Clay Minerals* 29, 361-367.

[93] **Sarıiz, K. ve Nuhoğlu, İ**. (1992). Endüstriyel Hammadde Yatakları ve Madenciliği, *Anadolu Üniversitesi Yayınları*, No. 636, Eskişehir, 338-343.

[94] **Yeniyol, M.** (1992). Yenidoğan (Sivrihisar) Sepiyolit Yatağının Jeolojisi, Mineralojisi ve Oluşumu, *MTA Dergisi* 114, 71-84.

[95] **Sabah, E., Sağlam, H., Özdağ, H., Çelik, M.S.** (1998). "Türk Sepiyolitlerinin Elektrokinetik Özellikleri", IV. *Seramik Kongresi Bildirileri*, s. 25-31, Eskişehir, 22-25 Eylül 1998.

[96] Madencilik Özel İhtisas Komisyonu, Endüstriyel ham maddeler alt komisyonu (1996). *Diğer Endüstri Mineralleri Çalışma Grubu Raporu*. Cilt 1, 5

[97] DPT-VI. Beş Yıllık Kalkınma Planı (1996). Endüstri Mineralleri, ÖİK Raporu

[98] **Yüzer, H. & Kara, M., Çelik, M.S.** (2001). Atık Sulardaki Nikel İyonlarının Sepiyolit ile Uzaklaştırılması, *Türkiye 17 Uluslararası Madencilik Kongresi ve Sergisi-TIJMAKS 2001, © 2001, ISBN 975-395-416-6*

[99] **Depci, T., Kul, A. R., and Önal, Y.** (2012). Competitive adsorption of lead and zinc from aqueous solution on activated carbon prepared from Van apple pulp: Study in single and multi-solute systems, *Chemical Engineering Journal*, **200-202,** 224-236.

[100] **Imamoglu, M. and Tekir, O.** (2008). Removal of copper (II) and lead (II) ions from aqueous solutions by adsorption on activated carbon from a new precursor hazelnut husks, *Desalination*, **228,** 108–113.

[101] **Yun, L., Xing, S., Qiming, X.,, Haidong, C., and Huixian, Z.** (2006). Adsorption of copper and lead in aqueous solution onto bentonite modified by 4-methylbenzo-15-crown-5, *Journal of Hazardous Materials*, **B137,** 1149–1155.

[102] **Sabah, E., Çelik, M.S.** (2006). Atık sulardaki kirleticilerin sepiyolit ile uzaklaştırılması, *Kibited **1**(1) 55–72*

[103] **Xu, D., Tan, X.L., Chen, C.L., and Wang, X.K. (**2008). Adsorption of Pb(II) from aqueous solution to MX-80 bentonite: Effect of pH, ionic strength, foreign ions and temperature, *Applied Clay Science*, **41**, 37-46.

[104] **Anirudhan, T.S., and Ramachandran, M.** (2008). Synthesis and Characterization of Amidoximated Polyacrylonitrille/ Organobentonite Composite for Cu(II), Zn(II), and Cd(II) Adsorption from Aqueous Solutions and Industry Wastewaters, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **47**, 6175-6184.

[105] **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.

[106] **Yurtsever,M. and Şengil, I.A.** (2009). Biosorption of Pb(II) ions by modified quebracho tannin resin, *Journal of Hazardous Materials*, **163**, 58–64

[107] **Huang, Y.H., Hsueh, C.L., Huang, P.C., Su, L.C. and Chen, C.Y.** (2007). Adsorption thermodynamic and kinetic studies of Pb(II) Removal from water onto a versatile Al2O3-supported iron oxide, *Separation and Purification Technology*, **55**,23–29.

[108] **Uçurum, M.** (2009). A study of removal of Pb heavy metal ions from aqueous solution using lignite and a new cheap adsorbent (lignite wasting plant tailings), *Fuel*, **88**, 1460-1465.

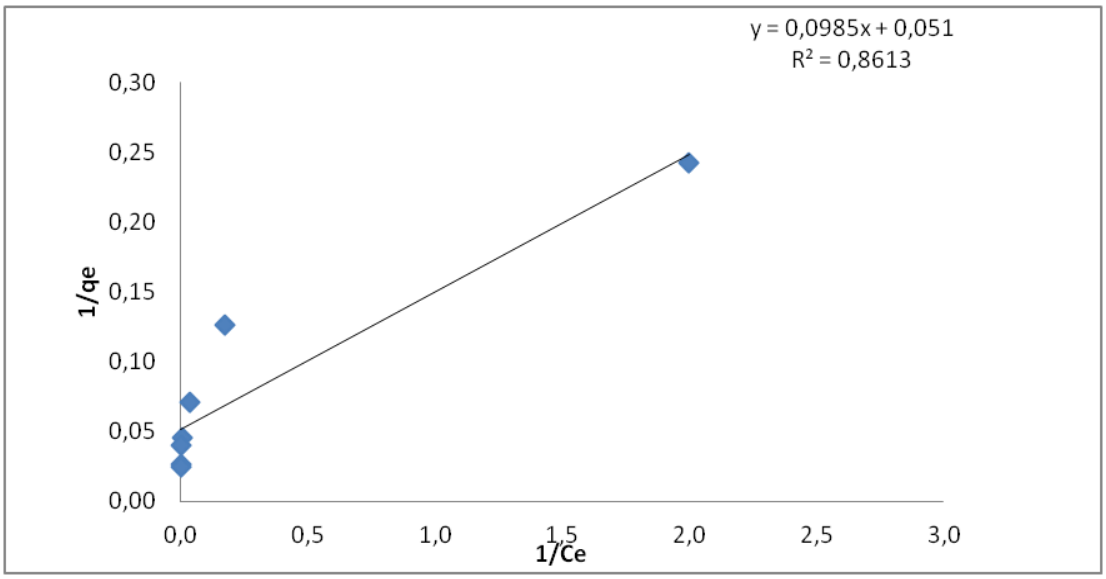
EKLER

EK A : Kurşun ve bakır iyonlarının sepiyolit ile adsorpsiyon deney sonuçlarının Langmuir izotermleri

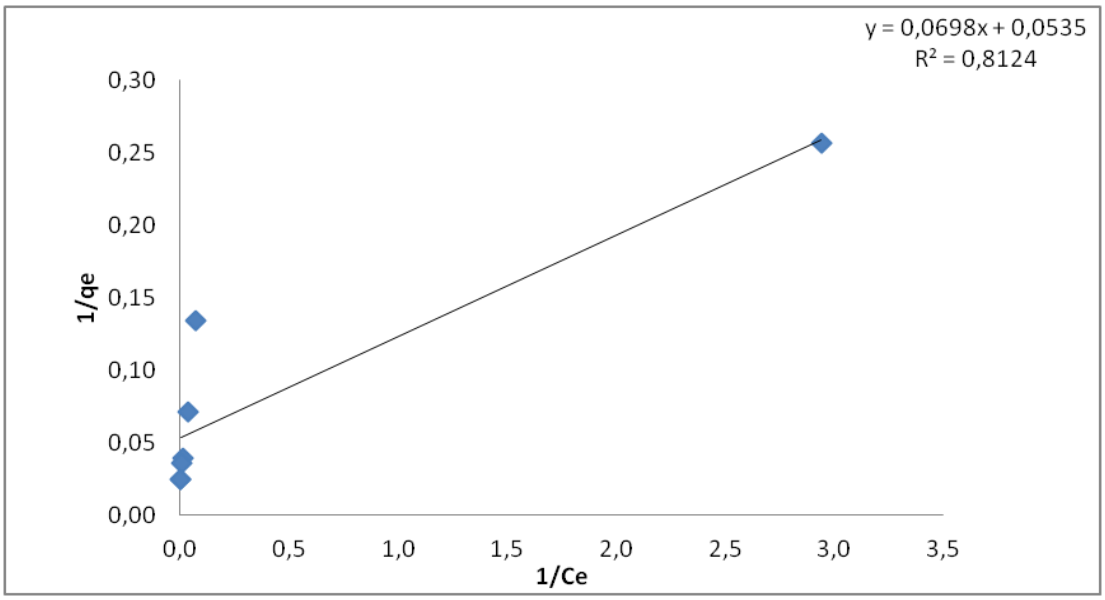
EK B : Kurşun ve bakır iyonlarının sepiyolit ile adsorpsiyon deney sonuçlarının Freundlich izotermleri

EK C: Kurşun ve bakır iyonlarının sepiyolit ile adsorpsiyon deney sonuçlarının Temkin izotermleri

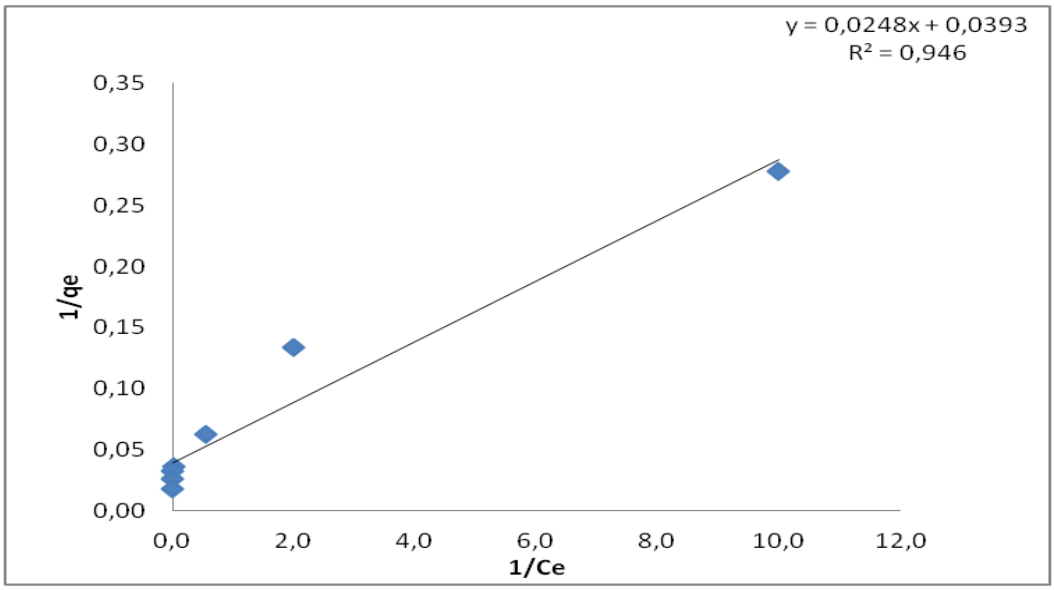
EK A



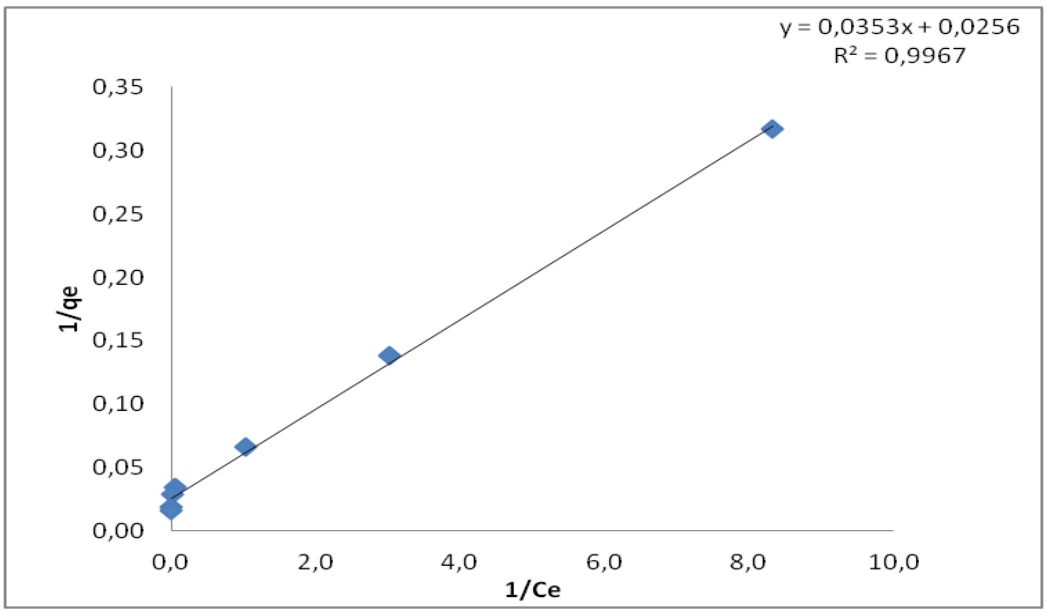
Şekil A.1 : Sepiyolit ile 298 K ve pH=2'de gerçekleştirilen kurşun (II) iyonlarının adsorpsiyon deney sonuçlarının Langmuir izotermi ile uyumu



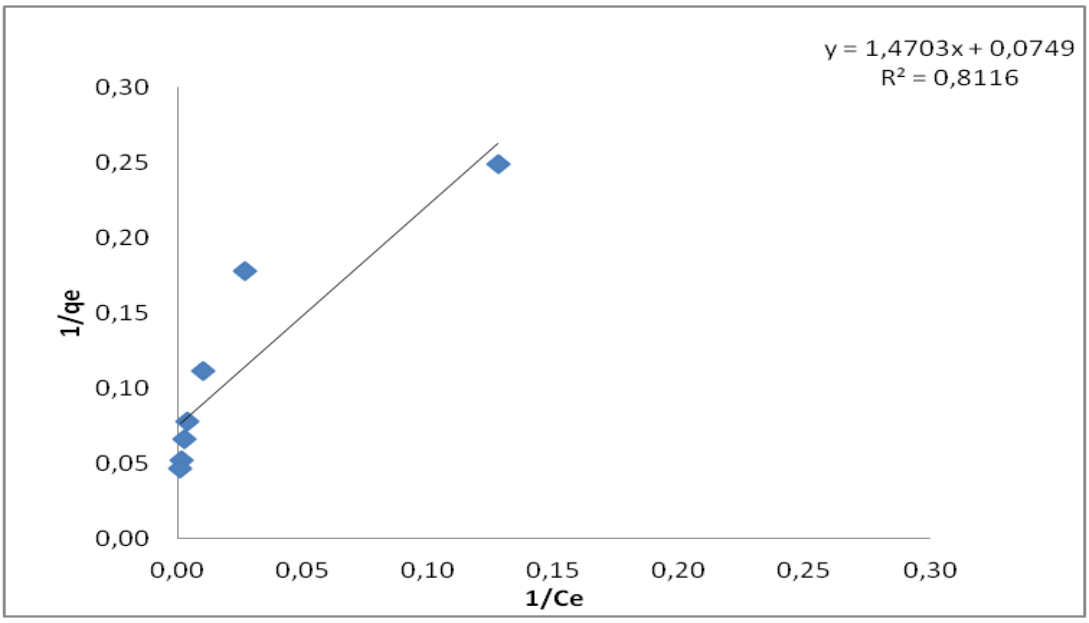
Şekil A.2 : Sepiyolit ile 328K ve pH=2'de gerçekleştirilen kurşun (II) iyonlarının adsorpsiyon deney sonuçlarının Langmuir izotermi ile uyumu



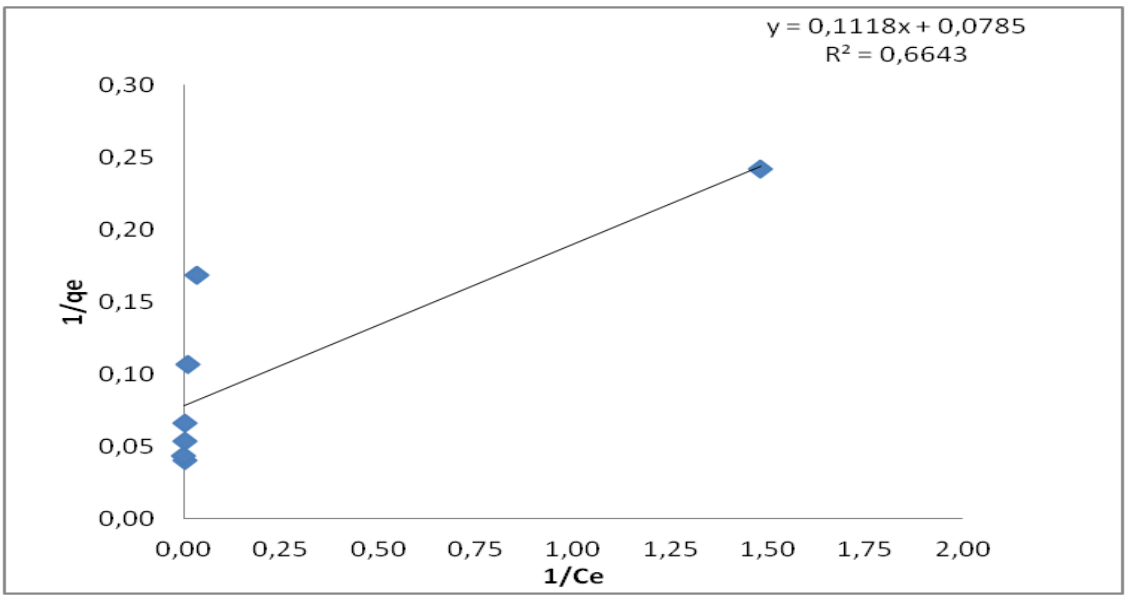
Şekil A.3: Sepiyolit ile 298K ve pH=5'de gerçekleştirilen kurşun (II) iyonlarının adsorpsiyon deney sonuçlarının Langmuir izotermi ile uyumu



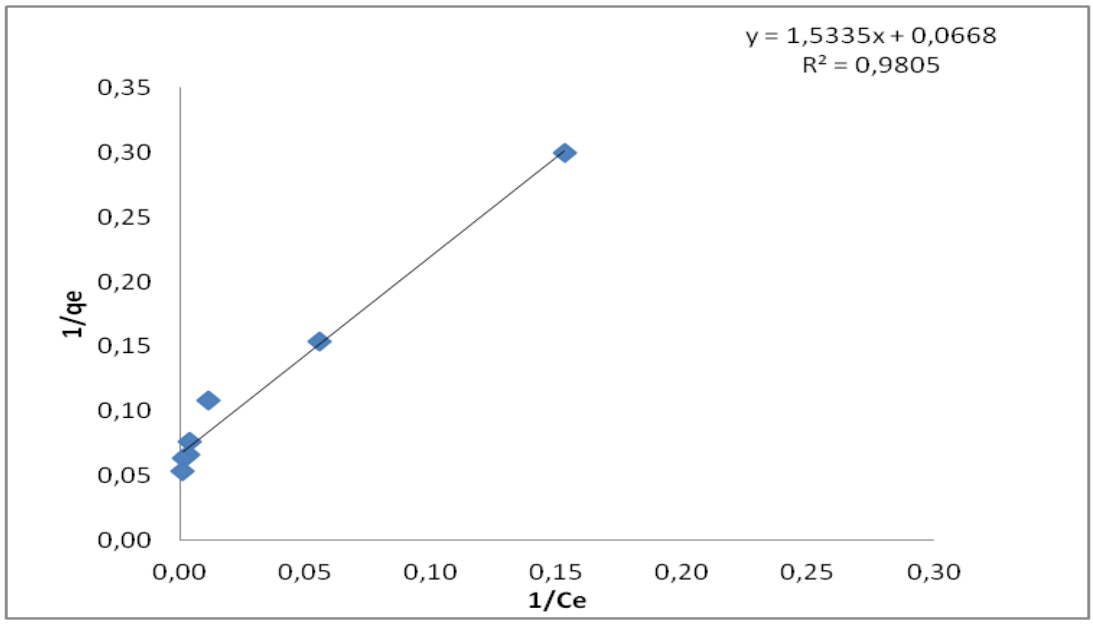
Şekil A.4 : Sepiyolit ile 328K ve pH=5'de gerçekleştirilen kurşun (II) iyonlarının adsorpsiyon deney sonuçlarının Langmuir izotermi ile uyumu



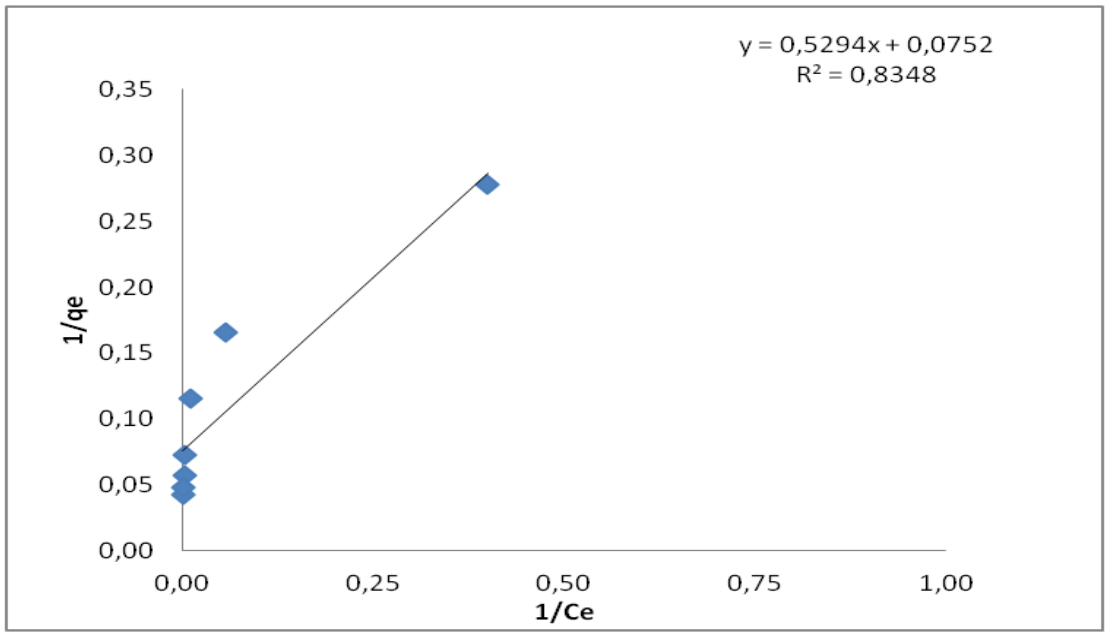
Şekil A.5 : Sepiyolit ile 298K ve pH=2'de gerçekleştirilen bakır (II) iyonlarının adsorpsiyon deney sonuçlarının Langmuir izotermi ile uyumu



Şekil A.6 : Sepiyolit ile 328K ve pH=2'de gerçekleştirilen bakır (II) iyonlarının adsorpsiyon deney sonuçlarının Langmuir izotermi ile uyumu

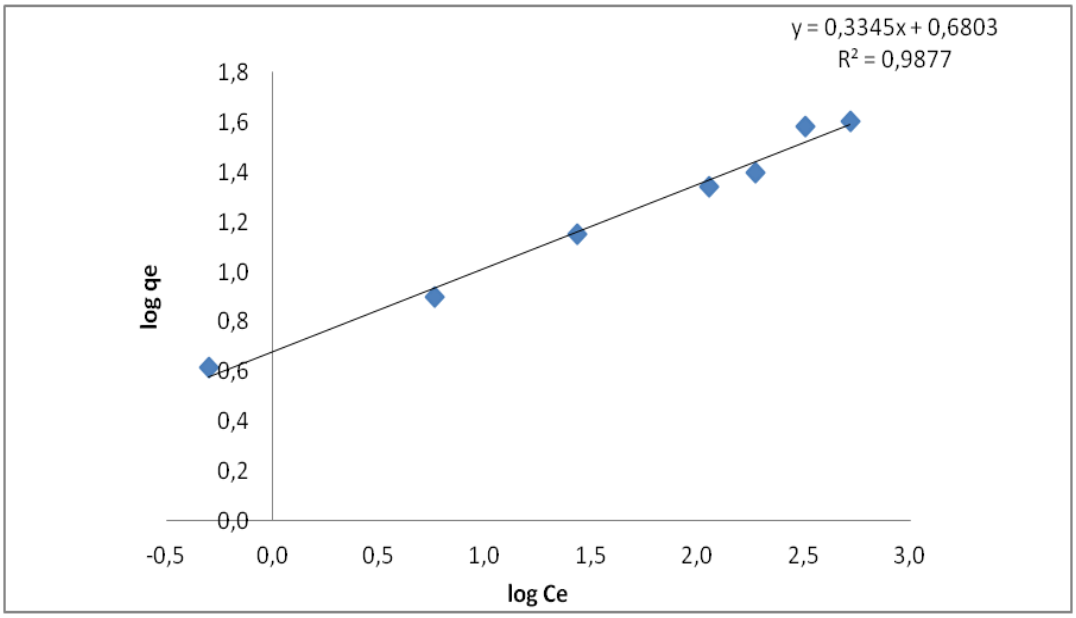


Şekil A.7 : Sepiyolit ile 298K ve pH=5'de gerçekleştirilen bakır (II) iyonlarının adsorpsiyon deney sonuçlarının Langmuir izotermi ile uyumu

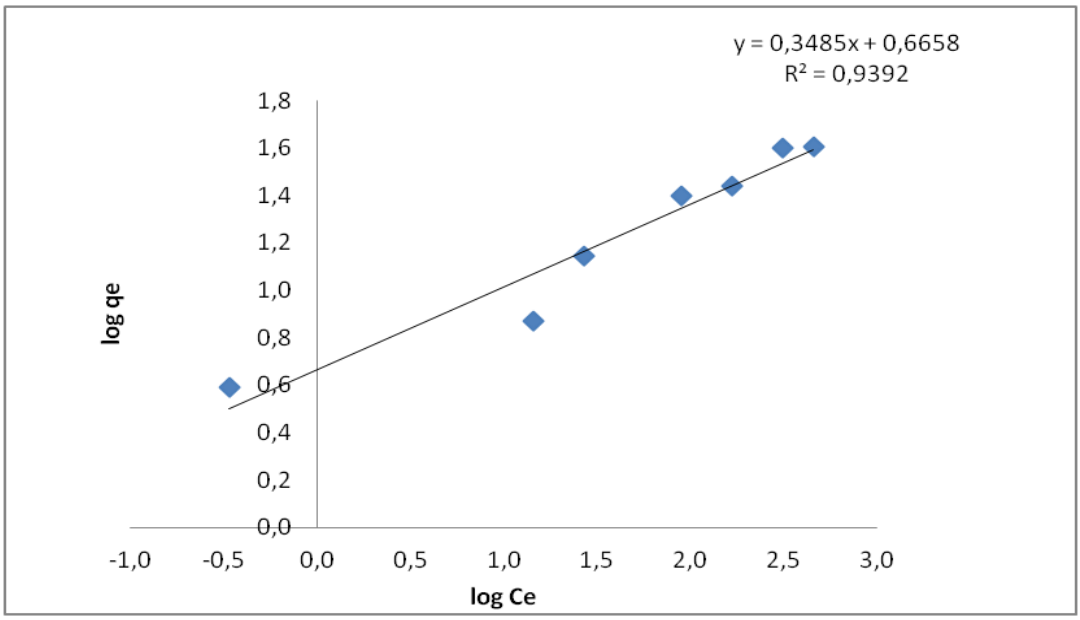


Şekil A.8 : Sepiyolit ile 328K ve pH=5'de gerçekleştirilen bakır (II) iyonlarının adsorpsiyon deney sonuçlarının Langmuir izotermi ile uyumu

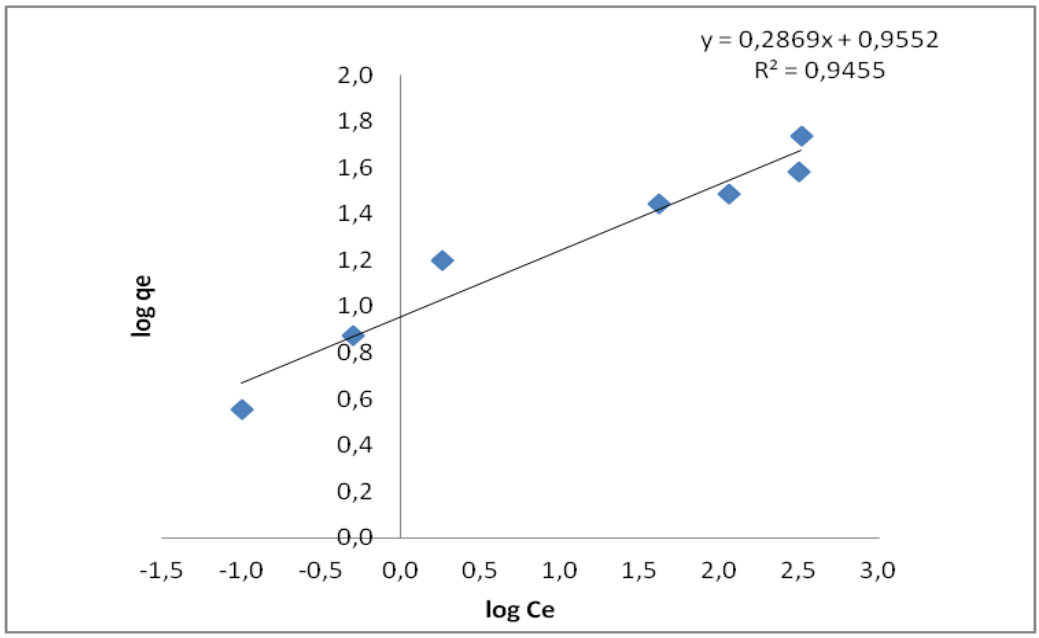
EK B



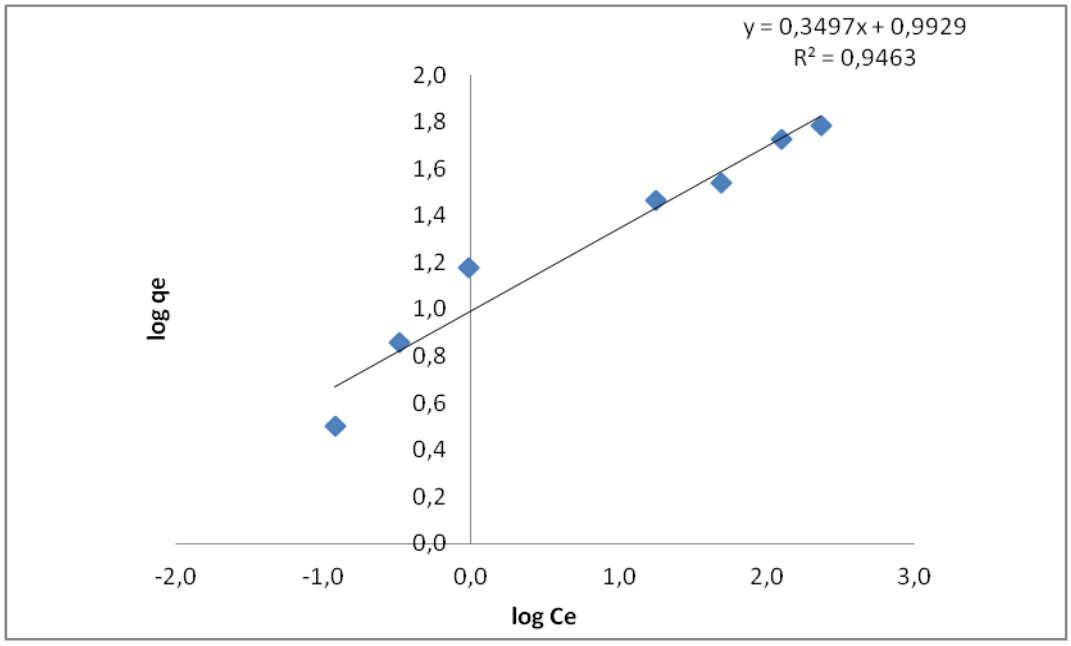
Şekil B.1: Sepiyolit ile 298K ve pH=2'de gerçekleştirilen kurşun (II) iyonlarının adsorpsiyon deney sonuçlarının Freundlich izotermi ile uyumu



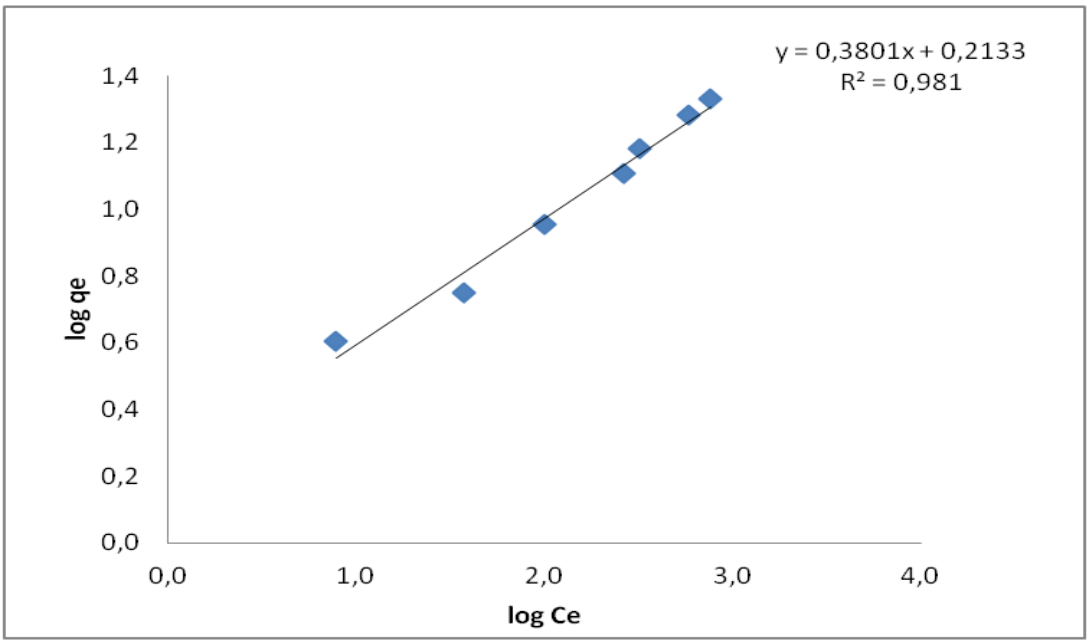
Şekil B.2 : Sepiyolit ile 328K ve pH=2'de gerçekleştirilen kurşun (II) iyonlarının adsorpsiyon deney sonuçlarının Freundlich izotermi ile uyumu



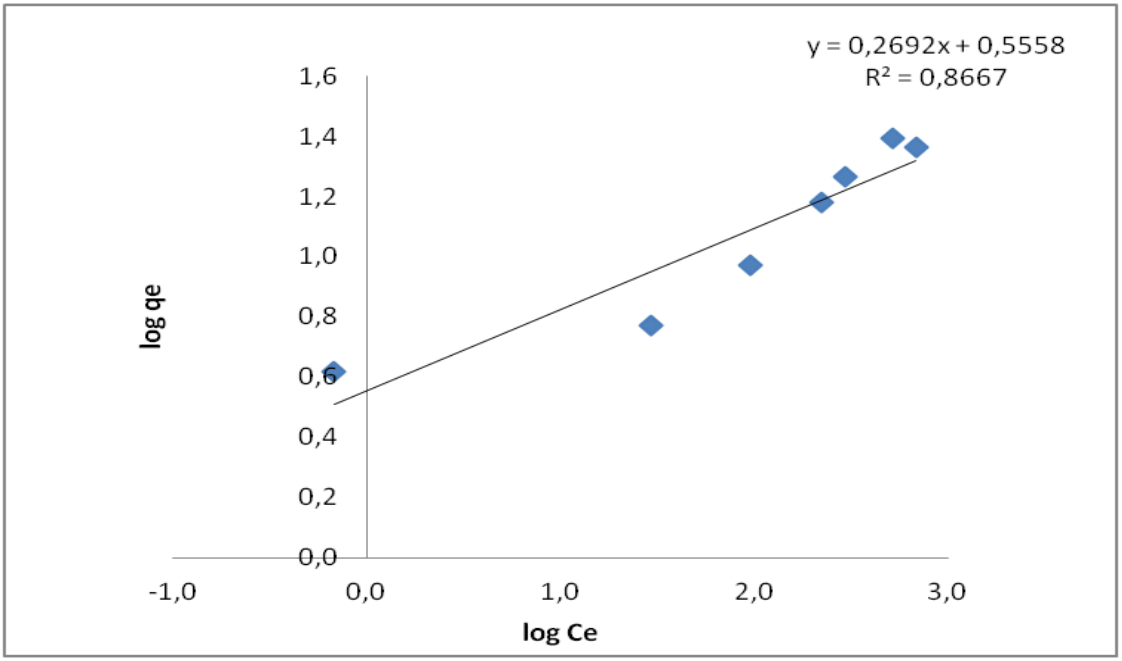
Şekil B.3 : Sepiyolit ile 298K ve pH=5'de gerçekleştirilen kurşun (II) iyonlarının adsorpsiyon deney sonuçlarının Freundlich izotermi ile uyumu



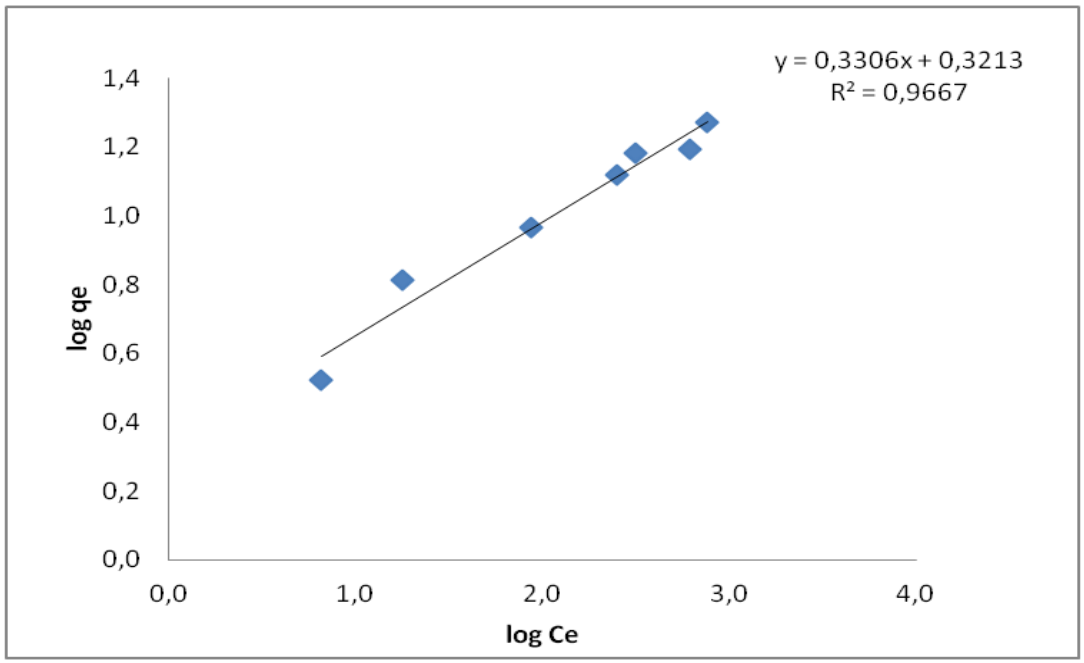
Şekil B.4 : Sepiyolit ile 328K ve pH=5'de gerçekleştirilen kurşun (II) iyonlarının adsorpsiyon deney sonuçlarının Freundlich izotermi ile uyumu



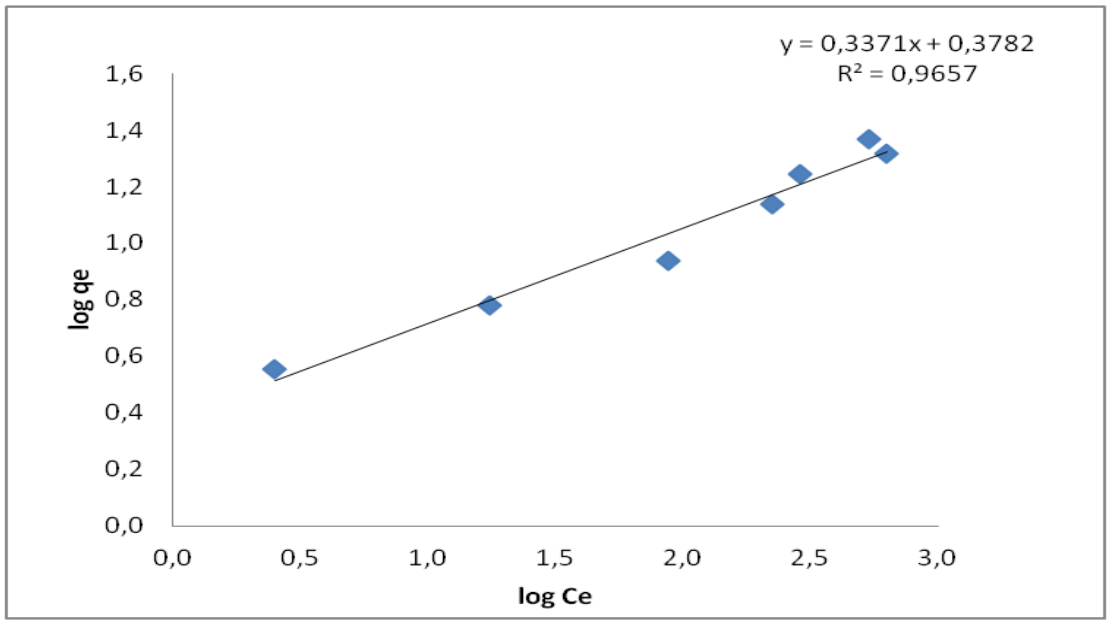
Şekil B.5 : Sepiyolit ile 298K ve pH=2'de gerçekleştirilen bakır (II) iyonlarının adsorpsiyon deney sonuçlarının Freundlich izotermi ile uyumu



Şekil B.6 : Sepiyolit ile 328K ve pH=2'de gerçekleştirilen bakır (II) iyonlarının adsorpsiyon deney sonuçlarının Freundlich izotermi ile uyumu

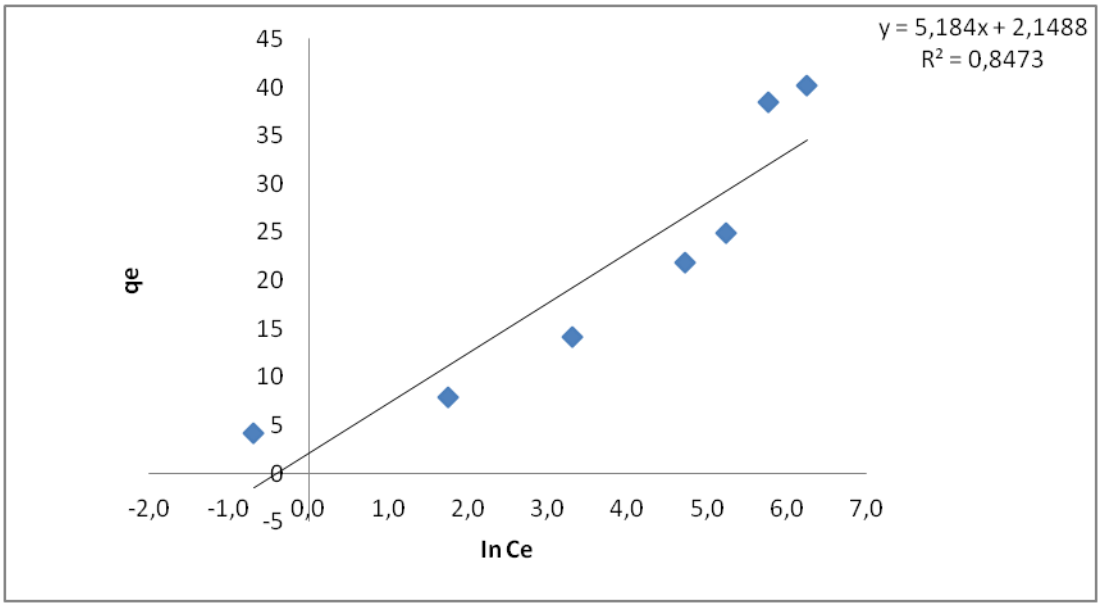


Şekil B.7 : Sepiyolit ile 298K ve pH=5'de gerçekleştirilen bakır (II) iyonlarının adsorpsiyon deney sonuçlarının Freundlich izotermi ile uyumu

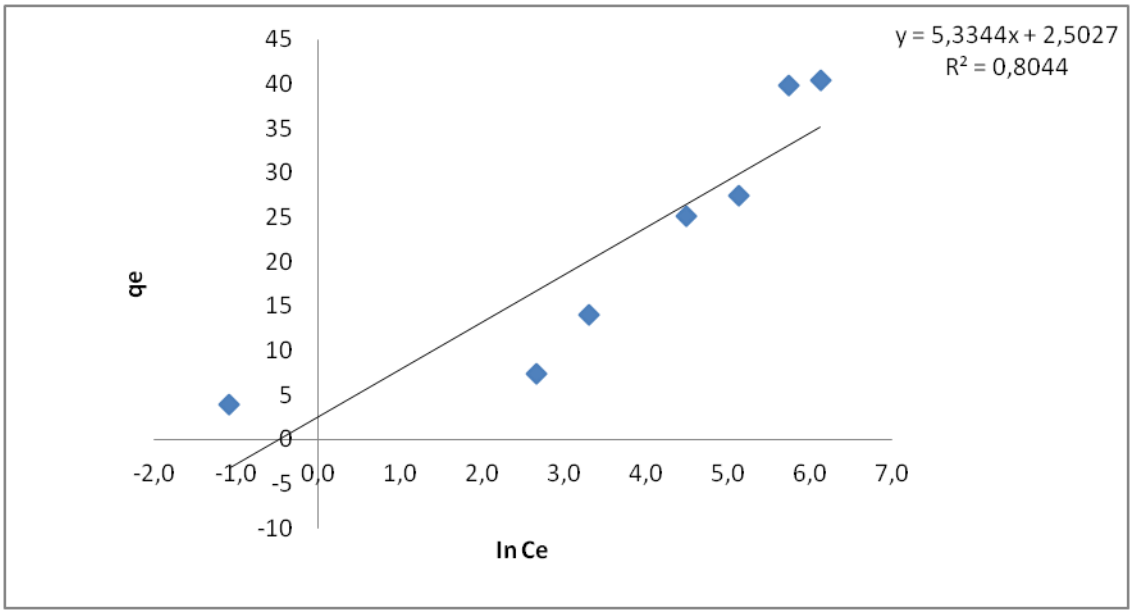


Şekil B.8 : Sepiyolit ile 328K ve pH=5'de gerçekleştirilen bakır (II) iyonlarının adsorpsiyon deney sonuçlarının Freundlich izotermi ile uyumu

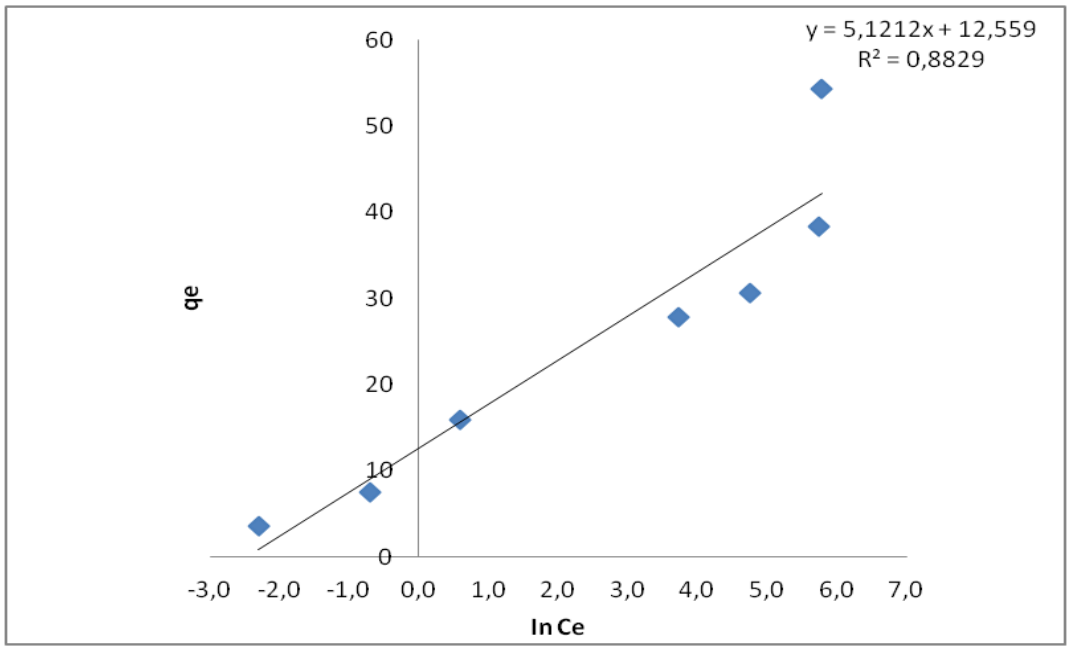
EK C



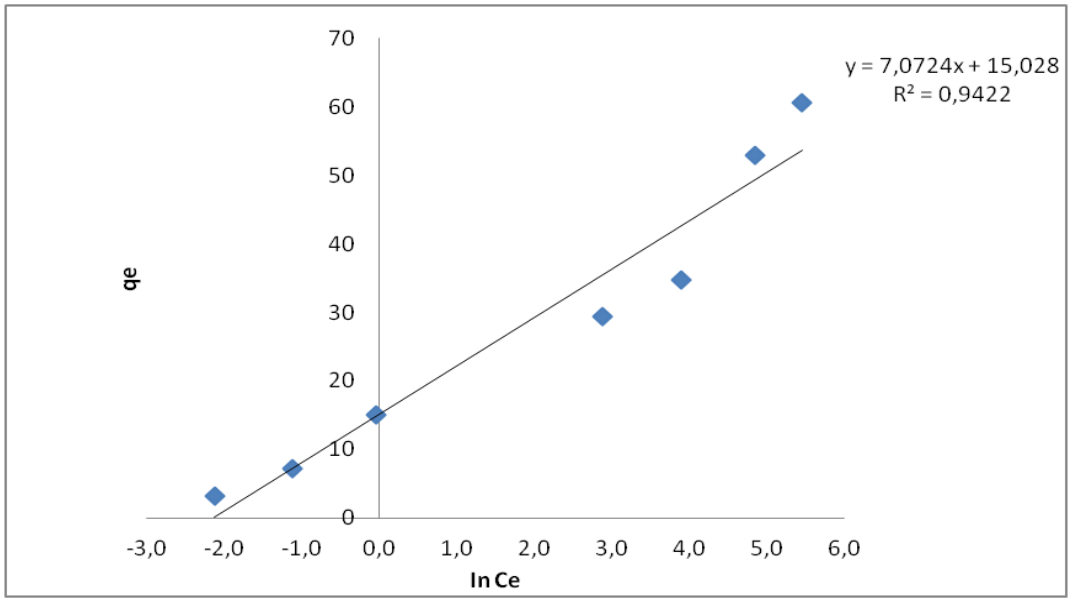
Şekil C.1 : Sepiyolit ile 298K ve pH=2'de gerçekleştirilen kurşun (II) iyonlarının adsorpsiyon deney sonuçlarının Temkin izotermi ile uyumu



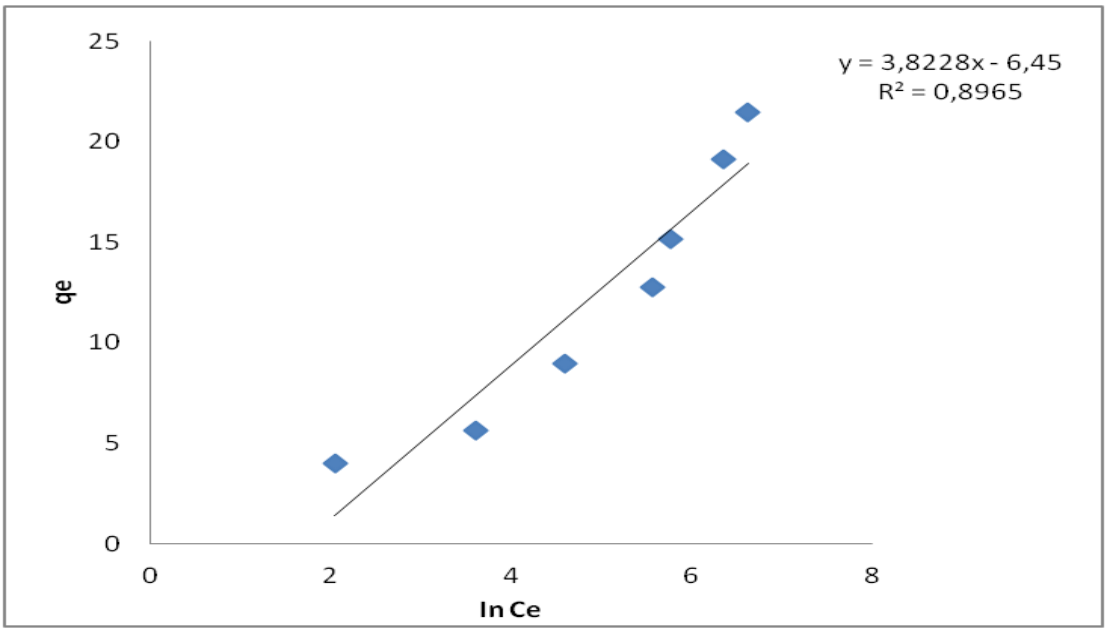
Şekil C.2 : Sepiyolit ile 328K ve pH=2'de gerçekleştirilen kurşun (II) iyonlarının adsorpsiyon deney sonuçlarının Temkin izotermi ile uyumu



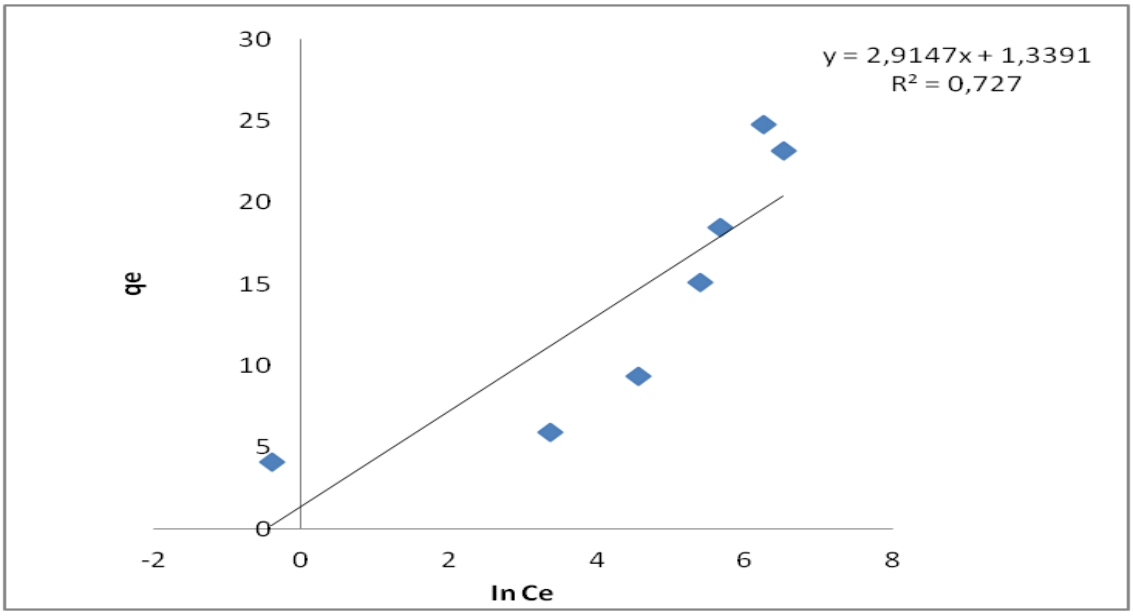
Şekil C.3 : Sepiyolit ile 298K ve pH=5'de gerçekleştirilen kurşun (II) iyonlarının adsorpsiyon deney sonuçlarının Temkin izotermi ile uyumu



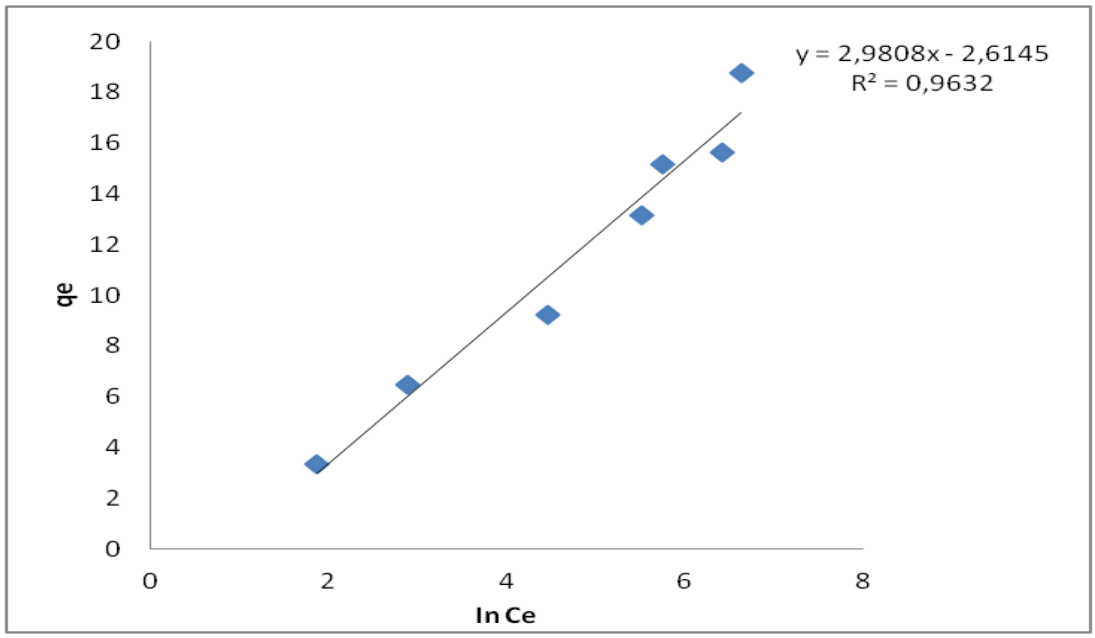
Şekil C.4 : Sepiyolit ile 328K ve pH=5'de gerçekleştirilen kurşun (II) iyonlarının adsorpsiyon deney sonuçlarının Temkin izotermi ile uyumu



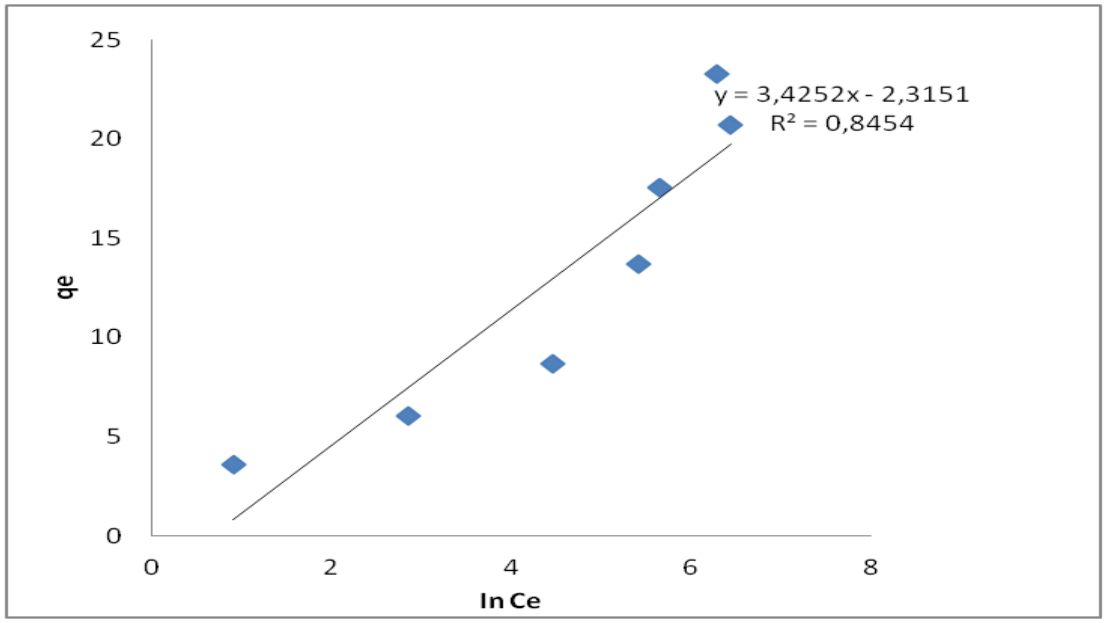
Şekil C.5 : Sepiyolit ile 298K ve pH=2'de gerçekleştirilen bakır (II) iyonlarının adsorpsiyon deney sonuçlarının Temkin izotermi ile uyumu



Şekil C.6 : Sepiyolit ile 328K ve pH=2'de gerçekleştirilen bakır (II) iyonlarının adsorpsiyon deney sonuçlarının Temkin izotermi ile uyumu



Şekil C.7 : Sepiyolit ile 298K ve pH=5'de gerçekleştirilen bakır (II) iyonlarının adsorpsiyon deney sonuçlarının Temkin izotermi ile uyumu



Şekil C.8 : Sepiyolit ile 328K ve pH=5'de gerçekleştirilen bakır (II) iyonlarının adsorpsiyon deney sonuçlarının Temkin izotermi ile uyumu

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Ebru ARAÇ

Doğum Yeri ve Tarihi: Silivri - 16.07.1988

Adres: Eğitim Mahallesi Siteönü Sokak Site Apt. No:17 Kadıköy/ İstanbul

E-Posta: arac.ebru@gmail.com

Lisans: İstanbul Üniversitesi