ÖZET

Doktora Tezi

KİMYASAL OLARAK MODİFİYE EDİLMİŞ ADSORBANLAR KULLANARAK AĞIR METAL İYONLARININ ADSORPSİYONU

Mehmet Emin ARGUN

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Bilimleri Anabilim Dalı

Danışman : Yrd. Doç. Dr. Şükrü DURSUN

2007, 170 Sayfa

Jüri : Yrd. Doç. Dr. Şükrü DURSUN (Danışman)

Prof.Dr. Kemal GÜR Prof.Dr. M. Kemal GÖKAY

Prof.Dr. Metin GÜRÜ Prof.Dr. Erol PEHLİVAN

Bu tez çalışmasında Cd(II), Pb(II), Cu(II), Ni(II) ve Cr(VI) iyonlarının kimyasal olarak modifiye edilmiş ağaç malzemeleri (çam kabuğu, çam kozalağı ve meşe talaşı) kullanılarak adsorpsiyonu incelenmiştir. Ağır metal gideriminde modifikasyon metotlarının adsorpsiyon kapasitesini arttırıcı etkileri incelenmiştir. Modifikasyondan önce ve sonra ağaç malzemelerinin yapısı FTIR, SEM ve zeta potansiyeli analizleri ile belirlenmiştir. Modifikasyon işlemleri için HCl, NaOH, Fenton reaktifileri, polimerleştirme, aseton, etanol, kloroform, tetraetilen glikol, dietil eter ve glikol kullanılmıştır. Ayrıca, HCl, NaOH ve Fenton ile modifiye edilen ağaç malzemeleri ile kinetik, izoterm ve termodinamik çalışmalar yapılmıştır. Adsorpsiyon işlemlerinden sonra ağaç malzemelerinin tekrar kullanılabilirliğini belirlemek amacı ile rejenerasyon çalışmaları da yapılmıştır. Uygulanan modifikasyon işlemlerinin neden olduğu ilave maliyetler hesaplanmış ve klasik yöntemlerle karşılaştırılmıştır. Ham ağaç malzemelerinin arıtımda suya verdikleri Kimyasal Oksijen İhtiyacı 1030-1820 mg/L aralığında iken, bu değer modifiye adsorbanlarda 20-110 mg/L seviyelerine düşmüştür. Giderim verimleri ağır metal konsantrasyonu ile değişmekle birlikte %99'a kadar çıkmıştır. Adsorpsiyon kapasiteleri adsorban ve modifikasyon çeşidine göre 2 mg/g ile 100 mg/g arasında bulunmuştur. Sonuç olarak, ağaç malzemelerinin adsorpsiyon kapasitelerinin klasik adsorbanlarla rekabet edebilecek ölçüde olduğu ve atık sulardan ağır metallerin arıtımında ekonomik olarak kullanılabileceği ortaya çıkmıştır.

Anahtar Kelimeler: modifikasyon, ağır metal, adsorpsiyon, ağaç malzemesi, izoterm, kinetik, termodinamik

ABSTRACT

Ph.D. Thesis

REMOVAL OF HEAVY METAL IONS USING CHEMICALLY MODIFIED ADSORBENTS

Mehmet Emin ARGUN

Selçuk University Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Environmental Science

Supervisor: Yrd. Doç. Dr. Şükrü DURSUN

2007, 170 Page

Jury: Yrd. Doç. Dr. Şükrü DURSUN (Supervisor)

Prof.Dr. Kemal GÜR Prof.Dr. M. Kemal GÖKAY

Prof.Dr. Metin GÜRÜ Prof.Dr. Erol PEHLİVAN

The removal of Cd(II), Pb(II), Cu(II), Ni(II) and Cr(VI) ions from aqueous solutions using chemically modified wood materials (pine bark, pine cone and oak sawdust) were investigated in this thesis. Chemical modification methods effects on the adsorption capacity improvement for removal of heavy metals have been investigated. Structures of wood materials before and after modifications were examined by the FTIR, SEM and zeta potential analyses. HCl, NaOH, polymerization, acetone, ethanol, chloroform, tetra ethylene glycol, diethyl ether, glycol and Fenton reactives were used for modification processes. Investigation of kinetic, isotherm and thermodynamic parameters were also studied for HCl, NaOH and Fenton modified wood materials. Rejeneration processes were studied for the determination of wood material's reusability after adsorption processes. Additional costs for applied modification processes were calculated and they were compared with classic methods. Chemical oxygen demand residues in treated water by raw wood materials decreased from 1030-1820 mg/L to 20-110 mg/L with modification processes. Removal efficiencies changed with heavy metal concentration in water sample and increased up to 99%. Adsorption capacities were found between 2 mg/g and 100 mg/g according to type of adsorbent and modification methods. As a result, it was revealed that adsorption capacities and costs of adsorbents were compatible with conventional adsorbents.

Key Words: modification, heavy metal, adsorption, wood material, isotherm, kinetic, thermodynamic.

ÖNSÖZ

Son yıllarda artan çevre kirliliği arıtım teknolojilerinin geliştirilmesini zorunlu kılmaktadır. Bu amaçla çeşitli ekonomik arıtma malzemelerinin geliştirilmesine yönelik çalışmalar yapılmaktadır. S.Ü. BAP koordinatörlüğünce de desteklenen çalışmamızda adsorbanların kimyasal olarak modifiye edilmeleri ve ağır metal adsorpsiyonu amacı ile kullanımları araştırılmıştır. Bu kapsamda çalışmalarım esnasında yardım ve önerilerini esirgemeyen danışmanım ve çalışmalarım boyunca bilgilerine başvurduğum değerli hocam sayın Yrd. Doç. Dr. Şükrü DURSUN'a en derin saygı ve şükranlarımı sunmayı bir borç bilirim. Tez süresince çalışmalarımı izleyen ve yönlendiren Tez İzleme Komitesi üyeleri sayın Prof. Dr. Kemal GÜR ve sayın Prof. Dr. Kemal GÖKAY hocalarıma teşekkür ederim.

Malzeme analizleri esnasında laboratuar olanaklarını seferber eden Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünden sayın Prof. Dr. Metin GÜRÜ, Prof. Dr. Ahmet ALICILAR ve Prof. Dr. Atilla MURATHAN hocalarıma, TÜBİTAK-BUTAL'dan sayın Murat KAYAR'a, Anadolu Üniversitesi Malzeme Mühendisliği Bölümünden sayın Doç. Dr. Mustafa ÖKSÜZOĞLU ve Yrd. Doç. Dr. Emrah DÖLEKÇEKİÇ'e ve laboratuar çalışmalarım esnasında yardım eden Arş. Gör. Mustafa KARATAŞ hocama teşekkür ederim. Yine bu tez çalışmasının yürütülebilmesi için gerekli maddi olanakları sağlayan S.Ü. Bilimsel Araştırma Projeleri Daire Başkanlığına teşekkür ederim.

Ayrıca sabır ve moral desteği ile beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan eşime, eğitim-öğretim hayatım boyunca benden maddi manevi desteklerini hiç eksik etmeyen aileme de teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET i
ABSTRACT ii
ÖNSÖZ iii
İÇİNDEKİLER iv
KISALTMALAR vii
Şekiller Listesi ix
Tablolar Listesi xvi
1. GİRİŞ 1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI 2
2.1. Endüstriyel Ağır Metal Kirliliği ve Ekoloji Üzerindeki Toksik Etkileri 2
2.1.1. Ağır metal içeren atıkların ekoloji üzerine etkileri 2
2.1.2. Ağır metaller için atık azaltma ve arıtma yöntemleri 5
2.2. Adsorbanların Kapasitelerinin Arttırılmasında Kullanılan Modifikasyon Metotları 6
2.2.1. Fiziksel ve fizikokimyasal modifikasyon 6
2.2.2. Kimyasal modifikasyon 9
2.2.3. Biyolojik modifikasyon 25
2.3. Doğal Adsorbanların Modifikasyon Yapılmadan Kullanılması 25
2.3.1. Mikroorganizmaların kullanılması 25
2.3.2. Alglerin kullanılması 26
2.3.3. Zeolitlerin ve killerin kullanılması 28
2.3.4. Uçucu külün kullanılması 29
2.3.5. Turbanın kullanılması 30
2.4. Adsorpsiyon Prosesleri İçin Kinetik Hesaplamalar ve Model Seçimi 31
2.4.1. Adsorpsiyon sistemlerinde uygulanan reaksiyon modelleri 31
2.4.2. Adsorpsiyon sistemlerinde uygulanan difüzyon modelleri 34
2.4.3. Adsorpsiyon kinetiği seçim metodu 38
2.4.4. Kolon tasarım parametreleri ve kolon kinetiği 40
3. MATERYAL VE METOD 45
3.1. Materyal 45
3.1.1. Kullanılan adsorban ve kimyasallar 45
3.1.2. Kullanılan cihazlar 45
3.2. Deneysel Metotlar 47
3.2.1. Selüloz, Hemiselüloz ve Lignin analizleri 47
3.2.2. Modifikasyon işlemleri 48
3.2.3. İzoterm hesaplamaları 50
3.2.4. Kinetik hesaplamaları 51
3.2.5. Termodinamik hesaplamalar 51
3.2.6. Maliyet hesapları 52
4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA 53

4.1. Ön Çalışmalar: Değişik kimyasalların Denenmesi ve Adsorbanın Yapısı ve Kapasitesi Üzerindeki Etkileri 53
4.1.1. Ağaç malzemelerinin özellikleri 53
4.1.2. Modifikasyon için asitlerin kullanılması 64
4.1.3. Modifikasyon için bazların kullanılması 64
4.1.4. Modifikasyon için fenton oksidasyonunun kullanılması 65
4.1.5. Modifikasyon için polimerizasyonun kullanılması 69
4.1.6. Modifikasyon için organik çözücülerin kullanılması 70
4.1.7. Değerlendirme 71
4.2. HCl ile Modifiye Edilen Ağaç Malzemeleri Kullanılarak Ağır Metal Adsorpsiyonunun Kinetik ve Termodinamik Açıdan İncelenmesi 72
4.2.1. Karıştırma hızının etkisi 72
4.2.2. HCl ile modifiye edilen ağaç malzemeleri kullanılarak ağır metal adsorpsiyonuna adsorban dozunun etkisi 74
4.2.3. HCl ile modifiye edilen ağaç malzemeleri kullanılarak ağır metal adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi 76
4.2.4. HCl ile modifiye edilen ağaç malzemeleri kullanılarak ağır metal adsorpsiyonuna çözelti pH sının etkisi 77
4.2.5. HCl ile modifiye edilen ağaç malzemeleri kullanılarak ağır metal adsorpsiyonunda adsorpsiyon kinetiklerinin belirlenmesi 79
4.2.6. HCl ile modifiye edilen ağaç malzemeleri kullanılarak ağır metal adsorpsiyonunda adsorpsiyon izotermlerinin belirlenmesi 84
4.2.7. HCl ile modifiye edilen ağaç malzemeleri kullanılarak ağır metal adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi ve adsorpsiyon termodinamiğinin belirlenmesi 89
4.2.8. Dolgulu kolonlarda HCl ile modifiye edilen ağaç malzemeleri kullanılarak ağır metal adsorpsiyonu 92
4.3. NaOH ile Modifiye Edilen Ağaç Malzemeleri Kullanılarak Ağır Metal Adsorpsiyonunun Kinetik ve Termodinamik Açıdan İncelenmesi 99
4.3.1. Adsorban dozunun etkisi 99
4.3.2. Çözelti pH'sının etkisi 99
4.3.1. NaOH ile modifiye edilen ağaç malzemeleri kullanılarak ağır metal adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi ve adsorpsiyon kinetiklerinin belirlenmesi 102
4.3.2. NaOH ile modifiye edilen ağaç malzemeleri kullanılarak ağır metal adsorpsiyonunda adsorpsiyon izotermlerinin belirlenmesi 107
4.3.3. NaOH ile modifiye edilen ağaç malzemeleri kullanılarak ağır metal adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi ve adsorpsiyon termodinamiğinin belirlenmesi 111
4.3.4. Dolgulu kolonlarda NaOH ile modifiye edilen ağaç malzemeleri kullanılarak ağır metal adsorpsiyonu 113
4.4. Fenton Reaktifi ile Modifiye Edilen Ağaç Malzemeleri Kullanılarak Ağır Metal Adsorpsiyonunun Kinetik ve Termodinamik Açıdan İncelenmesi..... 121
4.4.1. Fenton reaktifi ile modifiye edilen ağaç malzemeleri kullanılarak ağır metal adsorpsiyonuna adsorban dozunun etkisi 121
4.4.2. Fenton reaktifi ile modifiye edilen ağaç malzemeleri kullanılarak ağır metal adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi ve adsorpsiyon kinetiklerinin belirlenmesi 122

4.4.3. Fenton reaktifi ile modifiye edilen ağaç malzemeleri kullanılarak ağır metal adsorpsiyonunda adsorpsiyon izotermlerinin belirlenmesi 127
4.4.4. Fenton reaktifi ile modifiye edilen ağaç malzemeleri kullanılarak ağır metal adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi ve adsorpsiyon termodinamiğinin belirlenmesi 132
4.4.5. Dolgulu kolonlarda Fenton reaktifi ile modifiye edilen ağaç malzemeleri kullanılarak ağır metal adsorpsiyonu 134
4.5. Rejenerasyon Çalışmaları 142
4.6. Modifikasyon Maliyetleri 146
5. SONUÇ VE ÖNERİLER 148
6. KAYNAKLAR 150

KISALTMALAR

AMİ : Ağır Metal İyonu
HMÇK : HCl ile Modifiye Çam Kabuğu
HMÇKz : HCl ile Modifiye Çam Kozalağı
HHMT : HCl ile Modifiye Meşe Talaşı
NMÇK : NaOH ile Modifye Çam Kabuğu
NMÇKz : NaOH ile Modifye Çam Kozalağı
NMMT : NaOH ile Modifye Meşe Talaşı
FMÇK : Fenton ile Modifiye Çam Kabuğu
FMÇKz : Fenton ile Modifiye Çam Kozalağı
FMMT : Fenton ile Modifiye Meşe Talaşı
TEG : Tetraetilen Glikol
DEE : Dietil Eter
BOİ : Biyolojik Oksijen İhtiyacı (mg L^{-1})
KOİ : Kimyasal Oksijen İhtiyacı (mg L^{-1})
C_o : Başlangıç Ağır Metal Konsantrasyonu (mg L^{-1})
C_e : Çıkış Ağır Metal Konsantrasyonu (mg L^{-1})
q_e : Denge Halinde Birim Adsorban Ağırlığı Başına Tutulan Madde Miktarı (mg g^{-1})
q_t : t AnındaBirim Adsorban Ağırlığı Başına Tutulan Madde Miktarı (mg g^{-1})
b : Adsorbanın Maksimum Tutma Kapasitesi (mg g^{-1})
K : Adsorpsiyon Enerjisinin Bir Fonksiyonudur (L mg^{-1})
K_f : Froundlich İzoterm Sabiti
1/n : Froundlich İzoterm Sabiti
ε : Polanyi potansiyeli
K' : D-R İzotermi Adsorpsiyon enerjisi sabiti (mol^2 kJ^{-2})
E : Adsorpsiyon enerjisi (kJ mol^{-1})
k_1 : Birinci derece kinetik sabiti (min^{-1})
k_2 : İkinci derece reaksiyon sabiti (g mg^{-1} min^{-1})

kf	: Film difüzyon katsayısı
F	: Kesirli denge ifadesi ($F = q_t/q_e$)
A	: Adsorbanın yüzey alanı (m^2)
D_f	: Film difüzyon sabiti ($cm^2\ s^{-1}$)
r_o	: Adsorbanın yarıçapı (cm)
δ	: Film kalınlığı (10^{-3} cm)
$t_{1/2}$	: Adsorpsiyonun yarısının gerçekleşmesi için geçen süre(dk)
k_d	: Gözenek difüzyon sabiti ($mg\ g^{-1}\ min^{-0.5}$)
D_p	: Gözenek difüzyon katsayısı ($m^2\ sn^{-1}$)
X	: Kolondaki toplam kuru adsorban ağırlığı (g)
W_{top}	: Kolondan geçen toplam ağır metal miktarı (mg)
Y	: Kolondaki toplam ağır metal giderim verimi (%)
k_{Th}	: Thomas hız sabiti ($ml\ min^{-1}\ mmol^{-1}$)
V_{eff}	: Kolondan geçen ağır metal çözeltisi hacmi (ml)
Q	: Kolondan geçen ağır metal debisi ($ml\ min^{-1}$)
ΔG	: Sistemin Gibbs serbest enerji değişimi ($kJ\ mol^{-1}$)
ΔH	: Sistemin Entalpi değişimi ($kJ\ mol^{-1}$)
ΔS	: Sistemin Entropi değişimi ($kJ\ mol^{-1}$)
Mm	: Modifikantın tipine göre $\$\ L^{-1}$ veya $\$\ kg^{-1}$ olarak maliyeti
Vm	: Modifikasyon için harcanan kimyasalın miktarı (L veya kg olarak)
Aa	: Modifiye edilen adsorbanın miktarı (kg)

Şekiller Listesi

Şekil 2.4.1: Kirleticilerin çözeltiden adsorbanın gözeneklerine kadar olan taşınımları (Notthakun ve ark.'dan (1989) uyarlanmıştır) 34
Şekil 2.4.2: Kinetik proses tasarımı için model seçim basamakları (Ho ve ark.'dan (2000) uyarlanmıştır) 39
Şekil 4.1.1: Ağır metal adsorpsiyonu için kullanılan ağaç malzemelerinin ham ve modifikasyon ile değişen SEM fotoğrafları. (a): ham çam kabuğu, (b): ham çam kozalağı, (c): ham meşe talaşı, (d): NaOH ile modifiye çam kabuğu, (e): NaOH ile modifiye çam kozalağı, (f): NaOH ile modifiye meşe talaşı 55
Şekil 4.1.2: Ağır metal adsorpsiyonu için kullanılan ağaç malzemelerinin ham ve modifikasyon ile değişen SEM fotoğrafları. (g): Fenton ile modifiye çam kabuğu, (h): Fenton ile modifiye çam kozalağı, (ı): Fenton ile modifiye meşe talaşı, (j): Polimer ile modifiye çam kabuğu, (k): Polimer ile modifiye çam kozalağı, (l): Polimer ile modifiye meşe talaşı..... 56
Şekil 4.1.3: Ham ve NaOH ile modifiye çam kabuğunun karşılaştırmalı ATR spektrumları; (a): ham çam kabuğu, (b): NaOH modifiye çam kabuğu (NMÇK), (c): NMÇK + Cd, (d): NMÇK + Pb 60
Şekil 4.1.4: Ham ve Fenton modifiye çam kabuğunun karşılaştırmalı ATR spektrumları; (a): ham çam kabuğu, (b): Fenton modifiye çam kabuğu (FMÇK), (c): FMÇK + Cd, (d): FMÇK + Pb 60
Şekil 4.1.5: Ham ve NaOH ile modifiye çam kozalağının karşılaştırmalı ATR spektrumları; (a): ham çam kozalağı, (b): NaOH modifiye çam kozalağı (NMÇKz), (c): NMÇKz + Cd 61
Şekil 4.1.6: Ham ve Fenton ile modifiye çam kozalağının karşılaştırmalı ATR spektrumları; (a): ham çam kozalağı, (b): Fenton modifiye çam kozalağı (FMÇKz), (c): FMÇKz + Cd 61
Şekil 4.1.7: Ham ve NaOH ile modifiye meşe talaşının karşılaştırmalı ATR spektrumları; (a): ham meşe talaşı, (b): NaOH modifiye meşe talaşı (NMMT), (c): NMMT + Cd, (d): NMMT + Pb 62
Şekil 4.1.8: Ham ve Fenton ile modifiye meşe talaşının karşılaştırmalı ATR spektrumları; (a): ham meşe talaşı, (b): Fenton modifiye meşe talaşı (FMMT), (c): FMMT + Cd, (d): FMMT + Pb 62
Şekil 4.1.9: Değişik modifikasyonlardan sonra çam kabuğunun ATR spetrumları. (a): HCl ile modifiye çam kabuğu, (b): H_2O_2 ile modifiye çam kabuğu, (c): polimer ile modifiye çam kabuğu, (d): tetraetilen glikol ile modifiye çam kabuğu, (e): dietil eter ile modifiye çam kabuğu, (f): glikol ile modifiye çam kabuğu, (g): aseton ile modifiye çam kabuğu, (h): $CHCl_3$ ile modifiye çam kabuğu 63
Şekil 4.1.10: Reaksiyon koşullarının Fenton modifikasyonuna etkisi; (a): Fe/ H_2O_2 oranının ve pH nın etkisi, (b): temas süresinin etkisi, (c): sıcaklığın etkisi. 68
Şekil 4.2.1: HCl ile modifiye ağaç malzemeleri kullanılarak kesikli sistemde ağır metal gideriminde karıştırma hızının adsorpsiyon kapasitesi üzerine olan etkisini gösteren grafikler (a), HCl ile modifiye çam kabuğu; (b), HCl ile

modifiye çam kozalağı; (c), HCl ile modifiye meşe talaşı (♦: Cd(II); ■: Pb(II); ▲: Cu(II); o: Ni(II); ∗: Cr(VI)) 74
Şekil 4.2.2: HCl ile modifiye ağaç malzemeleri kullanılarak kesikli sistemde ağır metal gideriminde adsorban dozunun adsorpsiyon kapasitesi üzerine olan etkisini gösteren grafikler (a), HCl ile modifiye çam kabuğu; (b), HCl ile modifiye çam kozalağı; (c), HCl ile modifiye meşe talaşı (♦: Cd(II); ■: Pb(II); ▲: Cu(II); o: Ni(II); ∗: Cr(VI)) 75
Şekil 4.2.3: HCl ile modifiye ağaç malzemeleri kullanılarak kesikli sistemde ağır metal gideriminde temas süresinin adsorpsiyon kapasitesi üzerine olan etkisini gösteren grafikler (a), HCl ile modifiye çam kabuğu; (b), HCl ile modifiye çam kozalağı; (c), HCl ile modifiye meşe talaşı (♦: Cd(II); ■: Pb(II); ▲: Cu(II); o: Ni(II); ∗: Cr(VI)) 77
Şekil 4.2.4: HCl ile modifiye ağaç malzemeleri kullanılarak kesikli sistemde ağır metal gideriminde ortam pH'sının adsorpsiyon kapasitesi üzerine olan etkisini gösteren grafikler (a), HCl ile modifiye çam kabuğu; (b), HCl ile modifiye çam kozalağı; (c), HCl ile modifiye meşe talaşı (♦: Cd(II); ■: Pb(II); ▲: Cu(II); o: Ni(II); ∗: Cr(VI)) 79
Şekil 4.2.5: HCl ile modifiye ağaç malzemeleri kullanılarak kesikli sistemde ağır metal adsorpsiyonunda kinetik verilerin elde edilmesi için çizilen grafikler (a), HCl ile modifiye çam kabuğu (HMÇK) için yalancı-ikinci tip kinetik; (b), HCl ile modifiye çam kozalağı (HMÇKz) için yalancı-birinci tip kinetik; (c), HCl ile modifiye meşe talaşı (HMMT) için yalancı-ikinci tip kinetik (♦: Cd(II); ■: Pb(II); ▲: Cu(II); o: Ni(II); ∗: Cr(VI)) 81
Şekil 4.2.6: HCl ile modifiye ağaç malzemeleri kullanılarak kesikli sistemde ağır metal adsorpsiyonu için film ve gözenek difüzyonu grafikleri (a), HCl ile modifiye çam kabuğu için gözenek difüzyonu (HMÇK); (b), HCl ile modifiye çam kozalağı için gözenek difüzyonu (HMÇKz); (c), HCl ile modifiye çam kabuğu için gözenek difüzyonu (HMMT); (d), HMÇK için film difüzyonu; (e), HMÇKz için film difüzyonu ve (e), HMMT için film difüzyonu (♦: Cd(II); ■: Pb(II); ▲: Cu(II); o: Ni(II); ∗: Cr(VI)) 83
Şekil 4.2.7: HCl ile modifiye ağaç malzemeleri kullanılarak kesikli sistemde ağır metal adsorpsiyonu için izoterm parametrelerinin hesaplanması için çizilen grafikler (a), HCl ile modifiye çam kabuğu (HMÇK) için metal konsantrasyonunun etkisi; (b), HCl ile modifiye çam kozalağı (HMÇKz) için metal konsantrasyonunun etkisi; (c), HCl ile modifiye meşe talaşı (HMMT) için metal konsantrasyonunun etkisi; (d), HMÇK için Langmuir izotermi; (e), HMÇKz için Langmuir izotermi; (f), HMMT için Langmuir izotermi (♦: Cd(II); ■: Pb(II); ▲: Cu(II); o: Ni(II); ∗: Cr(VI)) 86
Şekil 4.2.8: HCl ile modifiye ağaç malzemeleri kullanılarak kesikli sistemde ağır metal adsorpsiyonu için izoterm parametrelerinin hesaplanması (g), HCl ile modifiye çam kabuğu (HMÇK) için Freundlich izotermi; (h), HCl ile modifiye çam kozalağı (HMÇKz) için Freundlich izotermi; (ı), HCl ile modifiye meşe talaşı (HMMT) için Freundlich izotermi; (j), HMÇK için D-R izotermi; (k), HMÇKz için D-R izotermi; (l), HMMT için D-R izotermi (♦: Cd(II); ■: Pb(II); ▲: Cu(II); o: Ni(II); ∗: Cr(VI)) 87
Şekil 4.2.9: HCl ile modifiye ağaç malzemeleri kullanılarak kesikli sistemde ağır metallerin adsorpsiyonunda termodinamik verilerin hesaplanması için

Langmuir izoterm sabitinin (ln *b*) sıcaklıkla değişimini gösteren (1/T) grafikler. Tablo 4.2.6'daki termodinamik parametreler bu grafiklerden hesaplandı (a), HCl ile modifiye çam kabuğu; (b), HCl ile modifiye çam kozalağı; (c), HCl ile modifiye meşe talaşı (♦: Cd(II); ■: Pb(II); ▲: Cu(II); o: Ni(II); ∗: Cr(VI))..... 90
Şekil 4.2.10: Dolgulu kolonlarda HCl ile modifiye ağaç malzemeleri kullanılarak ağır metal adsorpsiyonunda kırılma noktası grafikleri (kolon iç çapı: 1,5 cm); (a1): HCl ile modifiye çam kabuğu (HMÇK) ile Cd adsorpsiyonu için debinin etkisi, (a2): HMÇK ile Cd adsorpsiyonu için adsorban yüksekliğinin etkisi, (b1): HMÇK ile Pb adsorpsiyonu için debinin etkisi, (b2): HMÇK ile Pb adsorpsiyonu için adsorban yüksekliğinin etkisi, (c1): HMÇK ile Cu adsorpsiyonu için debinin etkisi, (c2): HMÇK ile Cu adsorpsiyonu için adsorban yüksekliğinin etkisi. Bu şekillerden hesap edilen kinetik veriler Tablo 4.2.7'de özetlenmiştir 93
Şekil 4.2.11: Dolgulu kolonlarda HCl ile modifiye ağaç malzemeleri kullanılarak ağır metal adsorpsiyonunda kırılma noktası grafikleri (kolon iç çapı: 1,5 cm); (d1): HCl ile modifiye çam kabuğu (HMÇK) ile Ni adsorpsiyonu için debinin etkisi, (d2): HMÇK ile Ni adsorpsiyonu için adsorban yüksekliğinin etkisi, (e1): HMÇK ile Cr adsorpsiyonu için debinin etkisi, (e2): HMÇK ile Cr adsorpsiyonu için adsorban yüksekliğinin etkisi, (f1): HCl ile modifiye çam kozalağı (HMÇKz) ile Cd adsorpsiyonu için debinin etkisi, (f2): HMÇKz ile Cd adsorpsiyonu için adsorban yüksekliğinin etkisi. Bu şekillerden hesap edilen kinetik veriler Tablo 4.2.7'de özetlenmiştir 94
Şekil 4.2.12: Dolgulu kolonlarda HCl ile modifiye ağaç malzemeleri kullanılarak ağır metal adsorpsiyonunda kırılma noktası grafikleri (kolon iç çapı: 1,5 cm); (g1): HCl ile modifiye çam kozalağı (HMÇKz) ile Pb adsorpsiyonu için debinin etkisi, (g2): HMÇKz ile Pb adsorpsiyonu için adsorban yüksekliğinin etkisi, (h1): HMÇKz ile Cu adsorpsiyonu için debinin etkisi, (h2): HMÇKz ile Cu adsorpsiyonu için adsorban yüksekliğinin etkisi, (ı1): HMÇKz ile Ni adsorpsiyonu için debinin etkisi, (ı2): HMÇKz ile Ni adsorpsiyonu için adsorban yüksekliğinin etkisi. Bu şekillerden hesap edilen kinetik veriler Tablo 4.2.7'de özetlenmiştir 95
Şekil 4.2.13: Dolgulu kolonlarda HCl ile modifiye ağaç malzemeleri kullanılarak ağır metal adsorpsiyonunda kırılma noktası grafikleri (kolon iç çapı: 1,5 cm); (j1): HCl ile modifiye çam kozalağı (HMÇKz) ile Cr adsorpsiyonu için debinin etkisi, (j2): HMÇKz ile Cr adsorpsiyonu için adsorban yüksekliğinin etkisi, (k1): HCl ile modifiye meşe talaşı (HMMT) ile Cd adsorpsiyonu için debinin etkisi, (k2): HMMT ile Cd adsorpsiyonu için adsorban yüksekliğinin etkisi, (l1): HMMT ile Pb adsorpsiyonu için debinin etkisi, (l2): HMMT ile Pb adsorpsiyonu için adsorban yüksekliğinin etkisi. Bu şekillerden hesap edilen kinetik veriler Tablo 4.2.7'de özetlenmiştir 96
Şekil 4.2.14: Dolgulu kolonlarda HCl ile modifiye ağaç malzemeleri kullanılarak ağır metal adsorpsiyonunda kırılma noktası grafikleri (kolon iç çapı: 1,5 cm); (m1): HCl ile modifiye meşe talaşı (HMMT) ile Cu adsorpsiyonu için debinin etkisi, (m2): HMMT ile Cu adsorpsiyonu için adsorban yüksekliğinin etkisi, (n1): HMMT ile Ni adsorpsiyonu için debinin etkisi, (n2): HMMT ile Ni adsorpsiyonu için adsorban yüksekliğinin etkisi, (p1): HMMT ile Cr adsorpsiyonu için debinin etkisi, (p2): HMMT ile Cr

adsorpsiyonu için adsorban yüksekliğinin etkisi. Bu şekillerden hesap edilen kinetik veriler Tablo 4.2.7'de özetlenmiştir 97
Şekil 4.3.1: NaOH ile modifiye ağaç malzemesi kullanılarak kesikli sistemde ağır metal giderimine etki eden parametreler (250 rpm ve 293 K); (a): NaOH ile modifiye çam kabuğu (NMÇK) dozunun etkisi, (b): NaOH ile modifiye çam kozalağı (NMÇKz) dozunun etkisi, (c): NaOH ile modifiye meşe talaşı (NMMT) dozunun etkisi, (d) NMÇK için pH'nın etkisi, (e) NMÇKz için pH'nın etkisi, (f) NMMT için pH'nın etkisi (♦: Cd(II); ■: Pb(II); ▲: Cu(II); o: Ni(II); ∗: Cr(VI)) 100
Şekil 4.3.2: NaOH ile modifiye ağaç malzemeleri kullanılarak kesikli sistemde ağır metal gideriminde temas süresinin adsorpsiyon kapasitesi üzerine olan etkisini gösteren grafikler; (a): NaOH ile modifiye çam kabuğu (NMÇK) için dengeye ulaşma süresinin tespiti, (b): NaOH ile modifiye çam kozalağı (NMÇKz) için dengeye ulaşma süresinin tespiti, (c): NaOH ile modifiye meşe talaşı (NMMT) için dengeye ulaşma süresinin tespiti, (d): NMÇK için yalancı ikinci derece kinetik, (e): NMÇKz için yalancı ikinci derece kinetik, (f): NMMT için yalancı ikinci derece kinetik (♦: Cd(II); ■: Pb(II); ▲: Cu(II); o: Ni(II); ∗: Cr(VI)) 105
Şekil 4.3.3: NaOH ile modifiye ağaç malzemeleri kullanılarak kesikli sistemde ağır metal adsorpsiyonunda kinetik verilerin elde edilmesi için çizilen grafikler; (g): NaOH ile modifiye çam kabuğu (NMÇK) için partikül içi difüzyon, (h): NaOH ile modifiye çam kozalağı (NMÇKz) için partikül içi difüzyon, (ı): NaOH ile modifiye meşe talaşı (NMMT) için partikül içi difüzyon, (j): NMÇK için film difüzyonu, (k): NMÇKz için film difüzyonu, (l): NMMT için film difüzyonu (♦: Cd(II); ■: Pb(II); ▲: Cu(II); o: Ni(II); ∗: Cr(VI)) 106
Şekil 4.3.4: NaOH ile modifiye ağaç malzemeleri kullanılarak kesikli sistemde ağır metal adsorpsiyonunda izoterm parametrelerinin hesaplanması için çizilen grafikler (grafiklerin korelasyon katsayıları Tablo 4.3.5'de verilmiştir); (a): NaOH ile modifiye çam kabuğu (NMÇK) için metal konsantrasyonunun etkisi, (b): NaOH ile modifiye çam kozalağı (NMÇKz) için metal konsantrasyonunun etkisi, (c): NaOH ile modifiye meşe talaşı (NMMT) için metal konsantrasyonunun etkisi, (d): NMÇK için Langmuir izotermi, (e): NMÇKz için Langmuir izotermi, (f): NMMT için Langmuir izotermi (♦: Cd(II); ■: Pb(II); ▲: Cu(II); o: Ni(II); ∗: Cr(VI)) 109
Şekil 4.3.5: NaOH ile modifiye ağaç malzemeleri kullanılarak kesikli sistemde ağır metal adsorpsiyonunda izoterm parametrelerinin hesaplanması için çizilen grafikler grafikler (grafiklerin korelasyon katsayıları Tablo 4.3.5'de verilmiştir); (g): NaOH ile modifiye çam kabuğu (NMÇK) için Freundlich izotermi, (h): NaOH ile modifiye çam kozalağı (NMÇKz) için Freundlich izotermi, (ı): NaOH ile modifiye meşe talaşı (NMMT) için Freundlich izotermi, (j): NMÇK için D-R izotermi, (k): NMÇKz için D-R izotermi, (l): NMMT için D-R izotermi (♦: Cd(II); ■: Pb(II); ▲: Cu(II); o: Ni(II); ∗: Cr(VI)) 110
Şekil 4.3.6: NaOH ile modifiye ağaç malzemeleri kullanılarak kesikli sistemde ağır metallerin adsorpsiyonunda termodinamik verilerin hesaplanması için Langmuir izoterm sabitinin (ln *b*) sıcaklıkla değişimini gösteren (1/T) grafikler. Tablo 4.3.6'daki termodinamik parametreler bu grafiklerden

hesaplandı (a): NaOH ile modifiye çam kabuğu, (b): NaOH ile modifiye çam kozalağı, (c): NaOH ile modifiye meşe talaşı (♦: Cd(II); ■: Pb(II); ▲: Cu(II); o: Ni(II); ∗: Cr(VI)) 113
Şekil 4.3.7: Dolgulu kolonlarda NaOH ile modifiye ağaç malzemeleri kullanılarak ağır metal adsorpsiyonunda kırılma noktası grafikleri (kolon iç çapı: 1,5 cm); (a1): NaOH ile modifiye çam kabuğu (HMÇK) ile Cd adsorpsiyonu için debinin etkisi, (a2): NMÇK ile Cd adsorpsiyonu için adsorban yüksekliğinin etkisi, (b1): NMÇK ile Pb adsorpsiyonu için debinin etkisi, (b2): NMÇK ile Pb adsorpsiyonu için adsorban yüksekliğinin etkisi, (c1): NMÇK ile Cu adsorpsiyonu için debinin etkisi, (c2): NMÇK ile Cu adsorpsiyonu için adsorban yüksekliğinin etkisi. Bu şekillerden hesap edilen kinetik veriler Tablo 4.3.7'de özetlenmiştir 115
Şekil 4.3.8: Dolgulu kolonlarda NaOH ile modifiye ağaç malzemeleri kullanılarak ağır metal adsorpsiyonunda kırılma noktası grafikleri (kolon iç çapı: 1,5 cm); (d1): NaOH ile modifiye çam kabuğu (NMÇK) ile Ni adsorpsiyonu için debinin etkisi, (d2): NMÇK ile Ni adsorpsiyonu için adsorban yüksekliğinin etkisi, (e1): NMÇK ile Cr adsorpsiyonu için debinin etkisi, (e2): NMÇK ile Cr adsorpsiyonu için adsorban yüksekliğinin etkisi, (f1): NaOH ile modifiye çam kozalağı (NMÇKz) ile Cd adsorpsiyonu için debinin etkisi, (f2): NMÇKz ile Cd adsorpsiyonu için adsorban yüksekliğinin etkisi. Bu şekillerden hesap edilen kinetik veriler Tablo 4.3.7'de özetlenmiştir 116
Şekil 4.3.9: Dolgulu kolonlarda NaOH ile modifiye ağaç malzemeleri kullanılarak ağır metal adsorpsiyonunda kırılma noktası grafikleri (kolon iç çapı: 1,5 cm); (g1): NaOH ile modifiye çam kozalağı (NMÇKz) ile Pb adsorpsiyonu için debinin etkisi, (g2): NMÇKz ile Pb adsorpsiyonu için adsorban yüksekliğinin etkisi, (h1): NMÇKz ile Cu adsorpsiyonu için debinin etkisi, (h2): NMÇKz ile Cu adsorpsiyonu için adsorban yüksekliğinin etkisi, (ı1): NMÇKz ile Ni adsorpsiyonu için debinin etkisi, (ı2): NMÇKz ile Ni adsorpsiyonu için adsorban yüksekliğinin etkisi. Bu şekillerden hesap edilen kinetik veriler Tablo 4.3.7'de özetlenmiştir 117
Şekil 4.3.10: Dolgulu kolonlarda NaOH ile modifiye ağaç malzemeleri kullanılarak ağır metal adsorpsiyonunda kırılma noktası grafikleri (kolon iç çapı: 1,5 cm); (j1): NaOH ile modifiye çam kozalağı (NMÇKz) ile Cr adsorpsiyonuna debinin etkisi; (j2): NMÇKz ile Cr adsorpsiyonuna adsorban yüksekliğinin etkisi; (k1): NaOH ile modifiye meşe talaşı (NMMT) ile Cu adsorpsiyonuna debinin etkisi; (k2): NMMT ile Cu adsorpsiyonuna adsorban yüksekliğinin etkisi; (l1): NMMT ile Pb adsorpsiyonu için debinin etkisi, (l2): NMMT ile Pb adsorpsiyonu için adsorban yüksekliğinin etkisi. Bu şekillerden hesap edilen kinetik veriler Tablo 4.3.7'de özetlenmiştir 118
Şekil 4.3.11: Dolgulu kolonlarda NaOH ile modifiye ağaç malzemeleri kullanılarak ağır metal adsorpsiyonunda kırılma noktası grafikleri (kolon iç çapı: 1,5 cm); (m1): NaOH ile modifiye meşe talaşı (NMMT) ile Cu adsorpsiyonu için debinin etkisi, (m2): NMMT ile Cu adsorpsiyonu için adsorban yüksekliğinin etkisi, (n1): NMMT ile Ni adsorpsiyonu için debinin etkisi, (n2): NMMT ile Ni adsorpsiyonu için adsorban yüksekliğinin etkisi, (p1): NMMT ile Cr adsorpsiyonu için debinin etkisi, (p2): NMMT ile Cr adsorpsiyonu için adsorban yüksekliğinin etkisi. Bu şekillerden hesap edilen kinetik veriler Tablo 4.3.7'de özetlenmiştir 119

Şekil 4.4.1: Fenton ile modifiye ağaç malzemeleri kullanılarak kesikli sistemde ağır metal gideriminde adsorban dozunun adsorpsiyon kapasitesi üzerine olan etkisini gösteren grafikler (a), Fenton ile modifiye çam kabuğu; (b), Fenton ile modifiye çam kozalağı; (c), Fenton ile modifiye meşe talaşı (♦: Cd(II); ■: Pb(II); ▲: Cu(II); o: Ni(II); ∗: Cr(VI)) 122
Şekil 4.4.2: Fenton reaktifi ile modifiye ağaç malzemeleri kullanılarak kesikli sistemde ağır metal gideriminde temas süresinin adsorpsiyon kapasitesi üzerine olan etkisini gösteren grafikler; (a): Fenton ile modifiye çam kabuğu, (b): Fenton ile modifiye çam kozalağı, (c): Fenton ile modifiye meşe talaşı (♦: Cd(II); ■: Pb(II); ▲: Cu(II); o: Ni(II); ∗: Cr(VI)) 123
Şekil 4.4.3: Fenton ile modifiye ağaç malzemeleri kullanılarak kesikli sistemde ağır metal adsorpsiyonunda kinetik verilerin elde edilmesi için çizilen grafikler; (a): Fenton ile modifiye çam kabuğu (FMÇK) için yalancı ikinci derece kinetik, (b): Fenton ile modifiye çam kozalağı (FMÇKz) için yalancı ikinci derece kinetik, (c): Fenton ile modifiye meşe talaşı (FMMT) için yalancı ikinci derece kinetik, (d): FMÇK için partikül içi difüzyon, (e): FMÇKz için partikül içi difüzyon, (f): FMMT için partikül içi difüzyon (♦: Cd(II); ■: Pb(II); ▲: Cu(II); o: Ni(II); ∗: Cr(VI)) 126
Şekil 4.4.4: Fenton ile modifiye ağaç malzemeleri kullanılarak kesikli sistemde ağır metal adsorpsiyonunda kinetik verilerin elde edilmesi için çizilen grafikler; (g): Fenton ile modifiye çam kabuğu (FMÇK) için film difüzyonu, (h): Fenton ile modifiye çam kozalağı (FMÇKz) için film difüzyonu, (ı): Fenton ile modifiye meşe talaşı (FMMT) için film difüzyonu (♦: Cd(II); ■: Pb(II); ▲: Cu(II); o: Ni(II); ∗: Cr(VI)) 127
Şekil 4.4.5: Fenton ile modifiye ağaç malzemeleri kullanılarak kesikli sistemde ağır metal adsorpsiyonunda izoterm parametrelerinin hesaplanması için çizilen grafikler: (a), Fenton ile modifiye çam kabuğu (FMÇK) için metal konsantrasyonunun etkisi; (b), Fenton ile modifiye çam kozalağı (FMÇKz) için metal konsantrasyonunun etkisi; (c), Fenton ile modifiye meşe talaşı (FMMT) için metal konsantrasyonunun etkisi; (d), FMÇK için Langmuir izotermi; (e), FMÇKz için Langmuir izotermi; (f), FMMT için Langmuir izotermi (♦: Cd(II); ■: Pb(II); ▲: Cu(II); o: Ni(II); ∗: Cr(VI)) 129
Şekil 4.4.6: Fenton ile modifiye ağaç malzemeleri kullanılarak kesikli sistemde ağır metal adsorpsiyonunda izoterm parametrelerinin hesaplanması için çizilen grafikler: (g), Fenton ile modifiye çam kabuğu (FMÇK) için Freundlich izotermi; (h), Fenton ile modifiye çam kozalağı (FMÇKz) için Freundlich izotermi; (ı), Fenton ile modifiye meşe talaşı (FMMT) için Freundlich izotermi; (j), FMÇK için D-R izotermi; (k), FMÇKz için D-R izotermi; (l), FMMT için D-R izotermi (♦: Cd(II); ■: Pb(II); ▲: Cu(II); o: Ni(II); ∗: Cr(VI)) 130
Şekil 4.4.7: Fenton reaktifi ile modifiye ağaç malzemeleri kullanılarak kesikli sistemde ağır metallerin adsorpsiyonunda termodinamik verilerin hesaplanması için Langmuir izoterm sabitinin (ln *b*) sıcaklıkla değişimini gösteren (1/T) grafikler. Tablo 4.4.6'daki termodinamik parametreler bu grafiklerden hesaplandı; (a): Fenton ile modifiye çam kabuğu; (b), Fenton ile modifiye çam kozalağı; (c), Fenton ile modifiye meşe talaşı (♦: Cd(II); ■: Pb(II); ▲: Cu(II); o: Ni(II); ∗: Cr(VI)) 134

Şekil 4.4.8: Dolgulu kolonlarda Fenton ile modifiye ağaç malzemeleri kullanılarak ağır metal adsorpsiyonunda kırılma noktası grafikleri (kolon iç çapı: 1,5 cm); (a1): Fenton ile modifiye çam kabuğu (FMÇK) ile Cd adsorpsiyonu için debinin etkisi, (a2): FMÇK ile Cd adsorpsiyonu için adsorban yüksekliğinin etkisi, (b1): FMÇK ile Pb adsorpsiyonu için debinin etkisi, (b2): FMÇK ile Pb adsorpsiyonu için adsorban yüksekliğinin etkisi; (c1): FMÇK ile Cu adsorpsiyonu için debinin etkisi, (c2): FMÇK ile Cu adsorpsiyonu için adsorban yüksekliğinin etkisi. Bu şekillerden hesap edilen kinetik veriler Tablo 4.4.7'de özetlenmiştir 136
Şekil 4.4.9: Dolgulu kolonlarda Fenton ile modifiye ağaç malzemeleri ile ağır metal adsorpsiyonunda kırılma noktası grafikleri (kolon iç çapı: 1,5 cm); (d1): Fenton ile modifiye çam kabuğu (FMÇK) ile Ni adsorpsiyonu için debinin etkisi, (d2): FMÇK ile Ni adsorpsiyonu için adsorban yüksekliğinin etkisi, (e1): FMÇK ile Cr adsorpsiyonu için debinin etkisi, (e2): FMÇK ile Cr adsorpsiyonu için adsorban yüksekliğinin etkisi; (f1): Fenton ile modifiye çam kozalağı (FMÇKz) ile Cd adsorpsiyonu için debinin etkisi, (f2): FMÇKz ile Cd adsorpsiyonu için adsorban yüksekliğinin etkisi. Bu şekillerden hesap edilen kinetik veriler Tablo 4.4.7'de özetlenmiştir 137
Şekil 4.4.10: Dolgulu kolonlarda Fenton ile modifiye ağaç malzemeleri kullanılarak ağır metal adsorpsiyonunda kırılma noktası grafikleri (kolon iç çapı: 1,5 cm); (g1): Fenton ile modifiye çam kozalağı (FMÇKz) ile Pb adsorpsiyonu için debinin etkisi, (g2): FMÇKz ile Pb adsorpsiyonu için adsorban yüksekliğinin etkisi, (h1): FMÇKz ile Cu adsorpsiyonu için debinin etkisi, (h2): FMÇKz ile Cu adsorpsiyonu için adsorban yüksekliğinin etkisi; (ı1): FMÇKz ile Ni adsorpsiyonu için debinin etkisi, (ı2): FMÇKz ile Ni adsorpsiyonu için adsorban yüksekliğinin etkisi. Bu şekillerden hesap edilen kinetik veriler Tablo 4.4.7'de özetlenmiştir 138
Şekil 4.4.11: Dolgulu kolonlarda Fenton ile modifiye ağaç malzemeleri ile adsorpsiyonda kırılma noktası grafikleri (kolon iç çapı: 1,5 cm); (j1): Fenton ile modifiye çam kozalağı (FMÇKz) ile Cr adsorpsiyonu için debinin etkisi, (j2): FMÇKz ile Cr adsorpsiyonu için adsorban yüksekliğinin etkisi, (k1): Fenton ile modifiye meşe talaşı (FMMT) ile Cd adsorpsiyonu için debinin etkisi, (k2): FMMT ile Cd adsorpsiyonu için adsorban yüksekliğinin etkisi; (l1): FMMT ile Pb adsorpsiyonu için debinin etkisi, (l2): FMMT ile Pb adsorpsiyonu için adsorban yüksekliğinin etkisi. Bu şekillerden hesap edilen kinetik veriler Tablo 4.4.7'de özetlenmiştir 139
Şekil 4.4.12: Dolgulu kolonlarda Fenton ile modifiye ağaç malzemeleri kullanılarak ağır metal adsorpsiyonunda kırılma noktası grafikleri (kolon iç çapı: 1,5 cm); (m1): Fenton ile modifiye meşe talaşı (FMMT) ile Cu adsorpsiyonu için debinin etkisi, (m2): FMMT ile Cu adsorpsiyonu için adsorban yüksekliğinin etkisi, (n1): FMMT ile Ni adsorpsiyonu için debinin etkisi, (n2): FMMT ile Ni adsorpsiyonu için adsorban yüksekliğinin etkisi, (p1): FMMT ile Cr adsorpsiyonu için debinin etkisi, (p2): FMMT ile Cr adsorpsiyonu için adsorban yüksekliğinin etkisi. Bu şekillerden hesap edilen kinetik veriler Tablo 4.4.7'de özetlenmiştir 140

Tablolar Listesi

Tablo 2.1.1: Ağır metallerin endüstriyel kaynakları ve zararlı etkileri (Argun ve ark. 2006; Anonim) 3
Tablo 2.1.2: Değişik arıtma metodlarının sudan ağır metal giderim kapasiteleri (mg g^{-1})'nin karşılaştırılması 6
Tablo 2.2.1: Fiziksel veya fizikokimyasal metotlarla modifiye edilmiş adsorbanların ağır metal adsorpsiyon kapasiteleri (mg g^{-1}) 8
Tablo 2.2.2: Kimyasal metotlarla modifiye edilmiş adsorbanların ağır metal adsorpsiyon kapasiteleri (mg g^{-1}) 24
Tablo 2.2.3: Biyolojik metotlarla modifiye edilmiş adsorbanların ağır metal adsorpsiyon kapasiteleri (mg g^{-1}) 25
Tablo 4.1.1: Ham ve modifiye çam kabuklarının kimyasal ve fiziksel analiz sonuçları 53
Tablo 4.1.2: Ham ve modifiye çam kozalağının ve meşe talaşının kimyasal analiz sonuçları 54
Tablo 4.1.3: Değişik dalga boylarında elde edilen piklerin ait oldukları fonksiyonel gruplar ve muhtemel bileşikleri (Yang ve ark. 2007; Liu ve ark. 2007) 58
Tablo 4.1.4: Ağaç malzemelerinden çam kabuğunun ağır metal adsorpsiyon kapasitesinin artırılmasına değişik modifikasyon metotlarının etkisi (HK: Ham Kabuk; TEG: tetraetilen glikol; DEE: dietil eter; karıştırma hızı: 200 rpm; temas süresi: 60 dk) 65
Tablo 4.1.5: Ağaç malzemelerinden çam kozalağının ve meşe talaşının ağır metal adsorpsiyon kapasitesinin artırılmasına değişik modifikasyon motolarının etkisi (TEG: tetraetilen glikol; DEE: dietil eter; AMİ konsantrasyonu: 35 mg/L; karıştırma hızı: 200 rpm; temas süresi: 90 dk) 69
Tablo 4.2.1:HCl ile modifiye ağaç malzemeleri için kesikli sistemde karıştırma hızının fonksiyonu olarak difüzyon parametrelerinin değişimi 73
Tablo 4.2.2: HCl ile modifiye ağaç malzemeleri ile maksimum adsorpsiyon için kesikli sistemde bulunan adsorban dozları. HMÇK: HCl ile modifiye çam kabuğu, HMÇKz: HCl ile modifiye çam kozalağı, HMMT: HCl ile modifiye meşe talaşı 75
Tablo 4.2.3: HCl ile modifiye ağaç malzemeleri için kesikli sistemde elde edilen adsorpsiyon kapasiteleri (mg/g) ve dengeye ulaşma süreleri (saat). HMÇK: HCl ile modifiye çam kabuğu, HMÇKz: HCl ile modifiye çam kozalağı, HMMT: HCl ile modifiye meşe talaşı 76
Tablo 4.2.4: HCl ile modifiye ağaç malzemeleri kullanılarak kesikli sistemde Cd (II), Pb(II), Cu(II), Ni(II), ve Cr(VI) adsorpsiyonunda 293 K'de elde edilen kinetik sonuçları (*den., deneysel sonuçlar; *hes., hesaplama sonuçları). Tablodaki sonuçlar Şekil 4.2.5 ve 6'dan hesap edilmiştir 82
Tablo 4.2.5: HCl ile modifiye ağaç malzemeleri kullanılarak kesikli sistemde Cd (II), Pb(II), Cu(II), Ni(II), ve Cr(VI) adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda elde edilen Langmuir, Freundlich ve D-R izoterm parametreleri. Tablodaki sonuçlar Şekil 4.2.7 ve 8'dan hesap edilmiştir 88
Tablo 4.2.6: HCl ile modifiye ağaç malzemeleri kullanılarak kesikli sistemde Cd (II), Pb(II), Cu(II), Ni(II), ve Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda elde edilen Termodinamik sabitler 91

Tablo 4.2.7: Dolgulu kolonlarda HCl ile modifiye ağaç malzemeleri kullanılarak ağır metal adsorpsiyonunda Thomas denkleminden elde edilen kinetik veriler (*den., deneysel sonuçlar; *hes., hesaplama sonuçları) 98
Tablo 4.3.1: NaOH ile modifiye ağaç malzemeleri ile maksimum adsorpsiyon için kesikli sistemde bulunan adsorban dozları; NMÇK: NaOH ile modifiye çam kabuğu, NMÇKz: NaOH ile modifiye çam kozalağı, NMMT: NaOH ile modifiye meşe talaşı..... 99
Tablo 4.3.2: NaOH ile modifiye ağaç malzemeleri ile maksimum adsorpsiyon için kesikli sistemde bulunan pH değerleri; NMÇK: NaOH ile modifiye çam kabuğu, NMÇKz: NaOH ile modifiye çam kozalağı, NMMT: NaOH ile modifiye meşe talaşı..... 101
Tablo 4.3.3: NaOH ile modifiye ağaç malzemeleri için elde edilen adsorpsiyon kapasiteleri (mg/g) ve dengeye ulaşma süreleri (saat); NMÇK: NaOH ile modifiye çam kabuğu, NMÇKz: NaOH ile modifiye çam kozalağı, NMMT: NaOH ile modifiye meşe talaşı 102
Tablo 4.3.4: NaOH ile modifiye ağaç malzemeleri kullanılarak kesikli sistemde Cd (II), Pb(II), Cu(II), Ni(II), ve Cr(VI) adsorpsiyonu için 293 K de elde edilen kinetik sonuçları (*den., deneysel sonuçlar; *hes., hesaplama sonuçları) Tablodaki sonuçlar Şekil 4.3.2 ve 3'dan hesap edilmiştir 104
Tablo 4.3.5: NaOH ile modifiye ağaç malzemeleri kullanılarak kesikli sistemde ağır metal iyonlarının adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen Langmuir, Freundlich ve D-R izoterm parametreleri. Tablodaki sonuçlar Şekil 4.3.4 ve 5'dan hesap edilmiştir 108
Tablo 4.3.6: NaOH ile modifiye ağaç malzemeleri kullanılarak kesikli sistemde farklı sıcaklıklarda Cd (II), Pb(II), Cu(II), Ni(II), ve Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonu için elde edilen Termodinamik sabitler 112
Tablo 4.3.7: Dolgulu kolonlarda NaOH ile modifiye ağaç malzemeleri kullanılarak ağır metal adsorpsiyonunda Thomas denkleminden elde edilen kinetik veriler (*den., deneysel sonuçlar; *hes., hesaplama sonuçları)..... 120
Tablo 4.4.1: Fenton ile modifiye ağaç malzemeleri ile maksimum adsorpsiyon için kesikli sistemde bulunan adsorban dozları. FMÇK: Fenton ile modifiye çam kabuğu, FMÇKz: Fenton ile modifiye çam kozalağı, FMMT: Fenton ile modifiye meşe talaşı..... 121
Tablo 4.4.2: Fenton ile modifiye ağaç malzemeleri ile maksimum adsorpsiyon için kesikli sistemde bulunan pH değerleri. FMÇK: Fenton ile modifiye çam kabuğu, FMÇKz: Fenton ile modifiye çam kozalağı, FMMT: Fenton ile modifiye meşe talaşı..... 121
Tablo 4.4.3: Fenton ile modifiye ağaç malzemeleri için kesikli sistemde elde edilen adsorpsiyon kapasiteleri (mg/g) ve dengeye ulaşma süreleri (dakika). FMÇK: Fenton ile modifiye çam kabuğu, FMÇKz: Fenton ile modifiye çam kozalağı, FMMT: Fenton ile modifiye meşe talaşı 124
Tablo 4.4.4: Fenton reaktifi ile modifiye ağaç malzemeleri için kesikli sistemde Cd (II), Pb(II), Cu(II), Ni(II), ve Cr(VI) adsorpsiyonunda 293 K'de elde edilen kinetik sonuçları (*den., deneysel sonuçlar; *hes., hesaplama sonuçları). Tablodaki sonuçlar Şekil 4.4.3 ve 4'den hesap edilmiştir 125
Tablo 4.4.5: Fenton ile Modifiye ağaç malzemesi kullanılarak kesikli sistemde ağır metal iyonlarının adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen

Langmuir, Freundlich ve D-R izoterm parametreleri. Tablodaki sonuçlar Şekil 4.4.5 ve 6'dan hesap edilmiştir 131
Tablo 4.4.6: Fenton ile modifiye ağaç malzemeleri kullanılarak kesikli sistemde farklı sıcaklıklarda Cd (II), Pb(II), Cu(II), Ni(II), ve Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonu için elde edilen Termodinamik sabitler 133
Tablo 4.4.7: Dolgulu kolonlarda Fenton ile modifiye ağaç malzemeleri kullanılarak ağır metal adsorpsiyonunda Thomas denkleminden elde edilen kinetik veriler (*den., deneysel sonuçlar; *hes., hesaplama sonuçları)..... 141
Tablo 4.5.1: Değişik desorbanların ardışık adsorpsiyon/desorpsiyon (A/D) döngüsünde Fenton ile modifiye çam kabuğu (FMÇK) için rejenerasyon verimliliğine etkileri (temas süresi: 90 dk.; T: 298 K)..... 143
Tablo 4.5.2: Değişik desorbanların ardışık adsorpsiyon/desorpsiyon (A/D) döngüsünde Fenton ile modifiye çam kabuğu (FMÇK) için ağır metal geri kazanım verimliliğine etkileri (temas süresi: 90 dk.; T: 298 K) 143
Tablo 4.5.3: Farklı adsorbanlar için 0,1 N HCl ile yapılan rejenerasyon çalışmaları (temas süresi: 90 dk.; T: 298 K)..... 144
Tablo 4.5.4: Farklı adsorbanlar için 0,1 N HCl ile yapılan ağır metal geri kazanım çalışmalarının sonuçları (temas süresi: 90 dk.; T: 298 K) 145
Tablo 4.6.1: Değişik metotlar için adsorpsiyon kapasiteleri (mg g^{-1}) ve birim maliyet ile giderilebilecek ağır metal miktarları (mg $\$^{-1}$) 147

1. GİRİŞ

Hızlı endüstrileşme ile birlikte ağır metaller gibi oldukça zehirli kirleticiler içeren atık suların miktarları artmış ve bu durum günümüzde temiz su kaynaklarını tehdit edecek boyutlara ulaşmıştır. Ağır metaller biyolojik olarak indirgenemezler ve su mikroorganizmalarından hayvanlara ve insanlara kadar bütün canlı dokularında birikme eğilimindedirler. Besin zinciri ile artarak insana kadar ulaşan ağır metaller bir çok sağlık problemlerine neden olmaktadırlar. Ağır metaller ilk olarak kan vasıtası ile karaciğere taşınırlar, burada proteinlerle kompleks oluşturarak böbreklerden kalbe ve beyine kadar bir çok hayati organa yayılarak tahribatlarına neden olurlar (Oliver 1997). Ağır metaller genel olarak maden endüstrisi, elektro kaplama, pigment, pil ve gübre üretimi gibi endüstrilerden kaynaklanmaktadır (Argun ve Dursun 2006).

Çalışmalarımızda kullanılan ağaç malzemeleri (çam kabuğu, çam kozalağı ve meşe talaşı) ormancılık ve mobilya endüstrisinin bir atığı olarak büyük miktarlarda açığa çıkmaktadır. Bu malzemelerin ucuz ve kolay bulunabilir olması ayrıca uzaklaştırılmak istenen bir atık olması bizi bu malzeme üzerinde çalışmaya yöneltmiştir. Ağaç malzemelerinin maliyeti 0,07–0,10 \$ kg^{-1} (Demir A.Ş., Konya) ve modifikasyonla birlikte maliyeti 8–70 \$ kg^{-1} civarlarına çıkmaktadır. Ayrıca ağaç malzemeleri yenilenebilir bir kaynaktır ve kullanıldıktan sonra rejenerasyon gerektirmez. Bununla birlikte bünyelerinde barındırdıkları suda çözünebilen bazı organikler yüzünden (tanen gibi fenolik maddeler) alıcı ortamın kimyasal oksijen ihtiyacını (KOİ) bir miktar artırmaktadır.

Bu çalışmanın amacı bazı modifikasyon metotları kullanarak çeşitli ağaçlardan elde edilen adsorbanların suya renk veren bileşenlerinin giderilmesini, bu malzemelerin adsorpsiyon kapasitelerinin artırılmasını sağlamaktır. Ayrıca bu adsorbanlar için adsorpsiyon işlemleri sonucunda kinetik ve termodinamik parametrelerin bulunmasını sağlamaktır.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Endüstriyel Ağır Metal Kirliliği ve Ekoloji Üzerindeki Toksik Etkileri

Ağır metal kirliliği ve ekoloji üzerindeki toksik etkileri son yirmi yıldır yoğun bir şekilde araştırılmakta ve zararların azaltılmasına yönelik çalışmalar yapılmaktadır. Kirleticilerin giderim problemleri hızlı ve düzensiz endüstrileşme ile birlikte artmaktadır. Ağır metaller değişik endüstrilerin atık suları ile alıcı ortama verildiklerinde veya bazen de doğal olarak ortaya çıktıklarında sağlık açısından problem teşkil edebilmektedirler. Ağır metaller insanlar için önemli kanserojen maddeler arasında yer alırlar. Bu yüzden de küresel ve yerel otoriteler tarafından çevreye verilmeden önce değişik deşarj limitleri getirilmiştir. Yapılan bir çalışmada ağır metal içeren ve sulamada kullanılan atık suların toprak ve bitkilerde de ağır metal birikimine sebep oldukları belirlenmiştir (Karataş ve ark. 2005). Ağır metallerin endüstriyel kaynakları ve yaklaşık olarak deşarj değerleri Tablo 2.1.1'de verilmiştir.

2.1.1. Ağır metal içeren atıkların ekoloji üzerine etkileri

Endüstri kaynaklı ağır metal içeren atıklar genellikle son durak olarak toprakta buluşurlar ve çamurlara adsorbe olmuş halde çok uzaklara kadar taşınabilirler. Bu ağır metallerce zengin çamurlar toprağı olduğu gibi yüzey sularını da kirletirler. Ağır metaller toprakta bulunan organik maddelere güçlü bir şekilde adsorbe olurlar. Özellikle düşük pH'lı topraklarda bitkiler tarafından ağır metal alımı daha da artar. Bu yüzden ağaç kökleri, ağaç yaprakları, gövdeleri ve kabukları ağır metal içerebilirler. Topraktaki yüksek metal içerikleri bitkilerin fizyolojik ve enzim fonksiyonlarını etkiler ve biyolojik bileşiklerin içerisine nüfuz ederek istenmeyen nütrientlerin oluşumuna ve vitaminlerin yapılarının bozulmasına sebep olurlar (Karataş ve ark. 2006; Qian ve ark. 1996; Luo ve Rimmer 1995). Bu durum

yaşamlarını sürdürebilmek için bitkilere bağımlı olan hayvanlar içinde önemli bir tehlikedir. Hayvanlar çok miktarda bitki yediklerinde ağır metaller vücutlarında birikebilir. Bu yüzden ineklerin böbreklerinde büyük miktarlarda ağır metal bulunabilir.

Tablo 2.1.1: Ağır metallerin endüstriyel kaynakları ve zararlı etkileri (Argun ve ark. 2006; Anonim)

Ağır metal	Endüstri	Aralık* (mg/L)	SD** (mg/L)	Zararlı etkileri
Cd	Elektrokaplama, batarya, pigment ve fotoiletkenlerin üretimi, pilastik sağlamlaştırıcı ve gübre endüstrisi	0,1-22	2,0	Merkezi sinir ve bağışıklık sistemi tahribatı. Ateş, başağrısı, titreme, terleme ve kas ağrısı, kemiklerde aşırı kırılganlık (Itai-itai), anemi, dişlerde renk bozukluğu ve koku alma yeteneğinin kaybolması (anosmia).
Pb	Asit pillerinin üretimi, metal kaplama ve son işlemleri, cephane üretimi, $PbEt_4$ üretimi, seramik ve cam endüstrisi.	5-700	3,0	Hemoglobinin biyosentezinin bozulması ve anemi, kan basıncının yükselmesi, böbrek tahribatı, çocuk düşürme ve ölü doğum, sinir sisteminin bozulması, beyin tahribatı, çocuklarda öğrenme yetersizliği, çocuklarda hiperaktivite, aşırı saldırganlık gibi davranış bozuklukları.
Cu	İletken, kağıt imalatı, gübre ve pesitisit üretimi, petrol rafinerileri, çelik dökümlerinde, demirsiz metal çalışmalarında, motor parçalarında.	0,4-500	2,0	Ağız, burun ve göz tahrişleri. Baş ağrısı, karın ağrısı, başdönmesi, kusma ve ishal. Yüksek dozlar karaciğer ve böbre k tahribatına ve hatta ölüme sebep olur. Gastrointestinal nezle, calves kırampları ve genellikle yüksek ateşle birlikte olan deri yanıkları.
Ni	Alaşımların yapımı, metal kaplama, madencilik, pil endüstrisi, boya ve pigment endüstrisi, döküm ürünleri, cam üretim endüstrisi.	0,5-1000	5,0	Deri tahrişi, akciğer tahribatı, sinir sistemi ve mukoz membranların tahribatı. Ayrıca kanserojen bir madde olark bilinmektedir.
Cr	Elektro kaplama, tekstil boyama, deri üretimi, ve metallerin son işlemleri.	1,5-11000	5,0	Deride isilikler, mide rahatsızlıkları ve ülser, solunum problemleri, bağışıklık sisteminin zayıflaması, böbrek,karaciğer ve sinir sistemi tahribatı, gen yapısının değişmesi, akciğer kanseri ve ölüm.
Zn	Galvaniz, pil ve pigment endüstrisi, çinko levha üretimi, ilaç sanayi.	35-16500	10,0	Mide kırampları, deri tahrişi, kusma, mide bulantısı ve anemi. Çok yüksek seviyeleri pankreası tahriş edebilir ve protein metabolizmasını bozar ve arteriosclerosise sebep olur.
As	Petrollerin saflaştırılması, böcek ve bitki zehirlerinin üretiminde, cam ve seramik üretim endüstrilerinde.	-	3,0	Mide ve bağırsakların tahrişi, kırmızı ve beyaz kan hücrelerinin üretiminin azalması deride değişimler ve akciğer iltihabı. Yüksek miktarlarda alınması özellikle cilt kanseri, akciğer kanseri, karaciğer kanseri v.b. hastalıklara yol açar. Çok aşırı alımlarda çocuk düşürme ve ölü doğum olayları artar. Enfeksiyonlara karşı vücudun direnci azalır, kalp krizi ve beyin hasarına yol açar ve son olarak inorganik arsenik DNA'nın yapısını bozar.
Hg	Laboratuvar malzemelerinin üretimi, klor-alkali üretim endüstrileri, petrol rafinerileri, boya, ilaç, kağıt ve pil üretim endüstrileri.	2,5-5,5	0,2	Deride isiliklere sebep olan alerjik reaksiyonlar, DNA ve kromozomların yapısının bozulması, yorgunluk, başağrısı, spermlerin yapısının bozulması, sakat çocuk doğurma ve düşük gibi üreme üzerine negative etkiler. Kan-beyin bariyerini kolayca geçerek ceninin beynini etkilediği için çocuklarda sinirsel ve renal yapı bozuklukları. Yüksek konsantrasyonları akciğer fonksiyonlarını ve böprekleri zayıflatır, göğüs ağrılarına ve sindirim zorluklarına sebep olur.

***: Farklı endüstriler için konsantrasyon aralıkları.**

****: SD; Türkiye Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği (2004)'ne göre tam arıtma ile sonuçlanan kanalizasyon sistemine deşarj için müsade edilen Sınır Değeri.**

Büyük oranlarda ağır metal alan hayvanlar yüksek kan basıncı, karaciğer tahribatı, sinirlilik ve beyin tahribatı gibi durumlarla karşı karşıya kalabilirler. Toprak solucanları ve önemli toprak mikroorganizmaları da ağır metal kirliliğine karşı oldukça hassastırlar. Bu canlılar çok küçük konsantrasyonlarda bile ölebilecekleri için bundan toprağın yapısı ve belki de bütün bir ekosistem zarar görecektir. Su ekosisteminde ağır metaller midyelerin, istiridyelerin, karideslerin, ıstakozların ve balıkların vücutlarında birikebilmektedirler (Liu ve ark. 2006). Balıklar üzerindeki toksik etkileri solungaçlarda çökelme, kan ve dokularda birikme şeklinde ortaya çıkmaktadır. Su mikroorganizmaları da ağır metallere karşı çok hassastırlar. Tuzlu su organizmaları ağır metallere karşı tatlı su mikroorganizmalarından daha dayanıklı olarak bilinmektedirler.

Ağır metaller ekosistem boyunca taşınmaları esnasında insan vücuduna da tozların solunması, kirlenmiş içme sularının ve su canlılarının tüketilmesi, toprakla doğrudan temas, hayvansal gıdaların ve bitkisel gıdaların tüketilmesi gibi değişik yollarla girebilmektedirler (Cambra ve ark. 1999; Dudka ve Miller 1999). Ancak en önemli bulaşma şekli besin zinciri yoluyla olmaktadır. Ağır metallerce zengin besinler insan vücudundaki ağır metal konsantrasyonlarını oldukça artırabilmektedirler. Bu besinlerin başlıcaları şunlardır; karaciğer, mantarlar, deniz kabukluları, midye, ıstakoz, kakao tozu ve deniz yosunlarıdır. Ağır metaller ilk olarak kan aracılığı ile karaciğere taşınırlar. Orada proteinlere bağlanarak kompleksler oluştururlar ve böbreklere taşınırlar. Böreklerde biriken ağır metaller filtre mekanizmasınna zarar verirler. Bu durum önemli proteinlerin ve şekerlerin idrar yoluyla atılmasına ve daha ileri böbrek tahribatlarına yol açar. Ağır metallerin insan vücudunda birikmeye başlamasından böprekten dışkı ile atılmasına kadar uzun bir süre geçer (Argun ve ark. 2006; Anonim). Bazı ağır metaller ve insan sağlığına olan zararlı etkileri Tablo 2.1.1'de özetlenmiştir.

2.1.2. Ağır metaller için atık azaltma ve arıtma yöntemleri

Atık azaltma işlemi başlıca iki katagoride incelenir: geri kazanma/yeniden kullanma ve kaynakta azaltmadır. Genellikle, kaynakta azaltma diğerlerinden daha önceliklidir ve atık azaltma için çok daha ekonomiktir. Proses suyunun azaltılması toplam atık miktarının da azalmasını sağlayacaktır. Bazı endüstrilerde ağır metaller ve yıkama suları geri kazanılarak yeniden kullanılabililer. Geri kazanma/yeniden kullanma işlemleri ağır metal içeren atık suların iyon değiştiriciler, membran filtrasyonu, buharlaştırma, elektroliz veya adsorpsiyon gibi işlemlerden geçirilerek ağır metallerin geri kazanılması prensibine dayanırlar. Geri kazanılan ağır metaller ilgili endüstrilerce tekrar kullanılabilirler. Ekipman maliyetleri ve kullanım kolaylıkları seçilecek prosesin diğer işlemlere göre şu anki net değeri (NPV) üzerinde önemli etkileri vardır (Lo ve Tsao 1997).

Ağır metallerin gideriminde en yaygın kullanılan metot yumaklaştırma ve çöktürmedir (Özdemir ve ark. 2005; Meunier ve ark. 2006). Örneğin, ağır metaller yüksek pH' larda çözünmeyen hidroksitler halinde veya bazen sülfürler halinde çökeltilebilirler. Bu tip arıtmada karşılaşılan en önemli problem çökelen atıkların uzaklaştırılmasıdır. Diğer bir problem de çoğu zaman koagülasyonun tek başına kirlilik yükünü su kalitesi standartlarına indirememesidir. İyon değiştirme ağır metallerin giderilmesinde en çok kullanılan ikinci metottur (Pehlivan ve Altun 2006). Bu metodun çamur giderim problemi yoktur ve metallerin yeniden kullanımı avantajına sahiptir. Ayrıca metal iyonu konsantrasyonlarını çok düşük seviyelere kadar indirgeyebilir. Bununla birlikte iyon değiştirme özellikle maliyet açısından atık su arıtımında pratik görülmemektedir. Ayrıca aktif karbon da sulardan iz elementlerin giderilmesinde kullanılan ve oldukça verimli olan bir metotdur, fakat aktif karbonun da yüksek fiyatı adsorban olarak geniş ölçüde kullanımını engellemektedir. Tablo 2.1.2'de değişik metotların ağır metallerin giderimindeki etkinlikleri verilmiştir.

Yukarıda belirtilen klasik işlemlerin dışında bazı su bitkileri (Keskinkan ve ark. 2004; Axtell ve ark. 2003), ağaç malzemeleri (Argun ve Dursun *Baskıda*; Murathan ve ark. *Baskıda*; Argun ve ark. 2007; Argun ve ark. 2005a; Argun ve ark. 2005b;

Dursun 2005), zirai yan ürünler (Chuah ve ark. 2005), kil (Márquez ve ark. 2004), zeolit (Argun *Baskıda*; Karataş 2007; Erdem ve ark. 2004; Alıcılar ve Özer 2001), turba (kısmi olarak parçalanmış organik madde) (Ho ve ark. 1995), mikroorganizmalar (Bai ve Abraham 2002), ve diğer düşük maliyetli adsorbanlar (Dakiky ve ark. 2002)'da ağır metallerin gideriminde kullanılmışlardır (Tablo 2.1.2). Karşılaştırma yönünden yetersiz maliyet verileri yüzünde tam bir maliyet analizi yapmak pek mümkün olmamaktadır. Bu bağlamda özellikle gelişmekte olan ülkelerde çevresel problemlerin azaltılması için düşük maliyetli, çok ve kolay bulunan arıtma metotlarının geliştirilmesi büyük önem arzetmektedir.

Tablo 2.1.2: Değişik arıtma metodlarının sudan ağır metal giderim kapasiteleri (mg g^{-1})'nin karşılaştırılması

Metod	Kaynak	Cu(II)	Ni(II)	Cr(VI)	Pb(II)	Zn(II)	Cd(II)
Kimyasal çöktürme (NaOH)	Meunier ve ark. 2006	9,5	9,6		8,0	7,9	6,2
İyon değiştirici reçine	Pehlivan ve Altun 2006	146	138	–	425	154	270
eratophyllum demersum	Keskinhan ve ark. 2004	6,2		–	44,8	14,0	–
Doğal zeolit	Erdem ve ark. 2004	8,9	–	–		8,5	–
Rhizopus nigricans	Bai ve Abraham 2002	–		46,18	–	–	–
Yün	Dakiky ve ark. 2002	–	–	41,15	–	–	–
Aktif karbon (Sigma C-3014)	Üçer ve ark. 2006	2,23	–	–	–	1,23	1,51
Akçaağaç talaşı	Yu ve ark. 2001	1,79	–	–	3,19	–	–
Sphagnum moss peat	Ho ve Mckay 2000	12,4	7,54	–	12,3	–	–
Modifiye Meşe talaşı	Argun ve ark. 2007	3,22	3,29	1,70	–	–	–

2.2. Adsorbanların Kapasitelerinin Arttırılmasında Kullanılan Modifikasyon Metotları

2.2.1. Fiziksel ve fizikokimyasal modifikasyon

Adsorbanların tutma kapasitelerini artırmak için bazı fiziksel veya fizikokimyasal işlemler gerekebilmektedir. Bu işlemler genellikle etüvde 105^{o}C'de kurutulmuş malzemenin asitlerle veya başka bir kimyasalla ön işleminden sonra çok yüksek sıcaklıklarda numunenin termal olarak gözeneklendirilmesidir. Bazı durumlarda termal işlem kimyasal bir aktivasyonla birlikte de yapılabilir. Ancak

termal aktivasyonun yapılmadığı fiziksel modifikasyonlar da bulunmaktadır. Aşağıda bazı çalışmalardan örnekler verilmiştir. Kodama ve ark. (2002) granül aktif karbonun dielektrik boşaltımı altında termal olmayan koşullarda oksijen plazma ile metal iyonlarını adsorplama kapasitesini artırmaya çalışmışlardır. Plazma atmosferik şartlar altında dielektrik boşaltımı ile oluşturulmuştur. Aktif karbonun karakterizasyonunda modifikasyonla yüzey alanının azaldığı ve yüzeydeki asidik fonksiyonel grupların arttığı gözlenmiştir. Modifiye adsorbanın Cu ve Zn adsorpsiyonu kayda değer bir şekilde artmıştır. Kütahyalı ve Eral (2004) odun kömüründen termal koşullarda çinko klorür ile aşılanmış aktif karbon hazırlamışlardır. Karbonizasyon 500 - 700^{o}C'de 1 saat sürmüştür.

Fizikokimyasal aktivasyonun iç yüzey alanını ve uranyumu adsorplama özelliklerini artırdığı görülmüştür. Uranyum adsorplama verimi % 92 (51 mg g^{-1}) olarak bulunmuştur. Şeker kamışı endüstrisinin bir artığı olan bagasse özü ile yapılan bir çalışmada da buharlı aktivasyon ortamında sülfürle zenginleştirilmiş carbon elde edilmiş ve ağır metal iyonlarının giderimi için kullanılmıştır. Sülfür içeriğinin artması aktif karbon yüzeyinde negatif yüzey yüküne sebep olan sülfonik asit (-SO_3H) gruplarının artmasını sağlamıştır. Buda elektrostatik etkilerle aktif karbonların adsorpsiyon özelliklerini artırmıştır. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi pH 6'da ve 30°C sıcaklıkta Langmuir izoterminden 150 mg g^{-1} olarak bulunmuştur (Krishnan ve Anirudhan 2003). Demirbas (2004) kayın ve kavak ağacından alkali gliserol delignifikasyonu ile hazırladığı modifiye lignini kullanarak toksik kurşun ve kadmiyum giderimini çalışmıştır. Demirbaş yaptığı çalışmada lignin moleküllerinin alkali şartlarda mikro-kolloidal yapıda çok iyi dağıldıklarını gözlemlemiştir. Asidik şartlarda ise ligninin çözünürlüğü azalmış ve yük nötralizasyonu yüzünden lignin molekülleri çökelmeye başlamıştır. Elde edilen adsorban iyi bir adsorpsiyon kapasitesi göstermiş ve Langmuir izotermine uymuşlardır. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi kurşun için 8,2–9,0 mg g^{-1} aralığında ve kadmiyum için 6,7–7,5 mg g^{-1} aralığında gerçekleşmiştir. Mohan ve Singh (2002) zirai bir artık olan bagasse'dan elde ettikleri aktif karbonun ağır metal gideriminde klasik pahalı metotların yerini alabileceğini söylemişlerdir. Ham bagasse ağırlıkça 1:2 oranında sülfürik asitle karıştırılarak 150– 165^{o}C'de 24 saat tutmuşlardır. Karbonlaştırılmış malzeme serbest asitlerin uzaklaştırılması amacı ile safsu ile yıkanmış ve 105–110^{o}C'de 24 saat

kurutulmuştur. Daha sonra kurutulmuş malzeme 800–850^{o}C'de 30 dakika boyunca termal aktivasyona tabi tutulmuşlardır. Deneysel veriler Freundlich izotermine Langmuir izoterminden daha çok uymuştur. Adsorpsiyon kapasitesini çinko için 31 mg g^{-1} ve kadmiyum için 38 mg g^{-1} olarak bulmuşlardır.

Bakırla aşılanmış aktif karbonla As(III) adsorpsiyonu çalışan Manju ve ark. (1998) maksimum adsorpsiyon kapasitesini pH 12'de 146 mg g^{-1} olarak bulmuşlardır. Bakırla aşılanan aktif karbonun adsorplama kapasitesi aşılama öncesine göre 5 kat artmıştır. Ayrıca muhtemel giderim prosesleri olarak kimyasal reaksiyonları ve düşük çözünürlüklü $CuHAsO_3$ halinde karbon yüzeyine çökelmeleri göstermişlerdir. Rejenerasyon işlemlerinde 0,5 M HNO_3 içerisinde % 30'luk H_2O_2'i kullanmışlardır. Galiatsatou ve ark. (2002) farklı sıcaklık seviyelerinde gerçekleşen iki aşamalı buharlı fiziksel aktivasyon yapmışlar ve bu işlemin gözenek gelişimi ve çinko adsorpsiyonuna olan etkilerini incelemişlerdir. Bu amaçla ayçiçeği çekirdeği, zeytin, kayısı ve şeftali çekirdeği kullanmışlardır. Farklı işlemlerin (H_2SO_4 ile demineralizasyon ve $(NH_4)_2S_2O_8$ ile oksidasyon) çinko adsorpsiyonuna etkilerini de belirlemişlerdir. Bu bağlamda çinko adsorpsiyonunun karboksil, fenoller ve laktonlar gibi asidik yüzey oksijen grupları ile ilişkili olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca, fonksiyonel gruplardan oksijenin elektron kazanmasının grafen tabakasındaki π-elektron yoğunluğunu azaltarak dispersiv adsorpsiyon potansiyelini düşürdüğü ve bu yüzden de komşu yüzey oksitlerindeki elektronların belirli bölgelerde toplanmasına sebep olduğunun belirtmişlerdir. Yukarıda bahsedilen fizikokimyasal modifikasyonlar için elde edilen adsorpsiyon kapasiteleri Tablo 2.2.1'de verilmiştir.

Tablo 2.2.1: Fiziksel veya fizikokimyasal metotlarla modifiye edilmiş adsorbanların ağır metal adsorpsiyon kapasiteleri (mg g^{-1})

Modifikasyon metodu	Adsorban	Kaynak	Cd	Pb	Zn	U	As
$ZnCl_2$ ve Karbonlaştırma	Odun kömürü	Kütahyalı ve Eral 2004				51	
Buhar, H_2S ve SO_2	Bagasse özü	Krishnan ve Anirudhan 2003	150				
Gliserol, NaOH ve ısı	Kayın ve kavak odunu lignini	Demirbas 2004	6,7 ve 7,5	8,2 ve 9,0			
H_2SO_4 ve Termal aktivasyon	Bagasse özü	Mohan ve Singh 2002	38		31		
H_2SO_4, Termal aktivasyon ve bakır	Yer fıstığı kabuğu	Manju ve ark. 1998					146
Termal buhar aktivasyonu	Zeytin posası	Galiatsatou ve ark. 2002			34		
Termal aktivasyon, H_2SO_4 ve $(NH_4)_2S_2O_8$	Zeytin posası	Galiatsatou ve ark. 2002			4,6		

2.2.2. Kimyasal modifikasyon

Kimyasal modifikasyon adsorbanların genellikle asitler, bazlar veya organik çözücülerle muamelesini ve bazen bunlara ilaveten polimerlerle aşılanması ve yüzey aktif bazı ürünlerle muamelesi gibi basamakları kapsayabilir. Kimyasal modifikasyonun uygulandığı birçok doğal adsorban bulunmaktadır. Bu adsorbanlar ve uygulanan işlemler aşağıda özetlenmiştir.

2.2.2.1. Tanen ve lignince zengin maddelerin kimyasal modifikasyonu

Tanen polihidroksi polifenol guplarının adsorpsiyon proseslerindeki aktif türler oldukları düşünülmektedirler. İyon değişimi polifenolik hidroksil gupları ile bitişik metal katyonlarını şelat oluşturmak üzere yerlerinden ayrılmaları ile meydana gelir (Randall ve ark. 1974). Çözünebilir fenollerden kaynaklanan suyun renklenmesi ise tanen içerikli maddelerle ilgili bir problem olarak karşımıza çıkmaktadır. Goy 1993'de yaptığı çalışmada kabuğun ana unsurunun organik maddeler olduğunu belirtmiştir. Yaptığı sınıflandırmada kabuğun selüloz, hemiselüloz ve pektinler gibi polisakkaritlerden, polifenolik bileşikler olan ligninlerden, fenolik bileşikler (flavonoit, tanen ve terpenes) ve alifatik asitler (yağ ve waks)'den oluşan organik maddelerden ve mineral bileşiklerden (Mg, Ca, K, Si, Mn, Fe v.b) oluştuğunu belirtmiştir. Bu bileşiklerden flavonitler, tanenler ve terpenesler gibi bir kısmı ayrışabilmektedirler. Ayrıca polisakkaritler ve fenolik bileşiklerin kimyasal yapısının ağır metal iyonlarını (AMİ) içeren atıksularla şelat oluşturabilecek şekilde olduğunu öne sürmüştür. Orhan ve Büyükgüngör (1993) fındık, yerfıstığı kabuğu, atık çay ve kahveyi aktif karbonla karşılaştırmış ve tanen içerikli ürünlerin kapasitelerinin aktif karbonun kapasitesinden sadece bir miktar az olduğunu gözlemlemişlerdir. Bryant ve ark. (1992) göstermişlerdir ki; Cu ve Cr(VI)'nın kırmızı köknar odun talaşı kullanılarak adsorpsiyonu öncelikli olarak lignin ve tanen gibi bileşenler üzerinde gerçekleşmektedir, odun talaşının omurgasını oluşturan selüloz üzerinde ise daha az adsorpsiyon gerçekleşmektedir.

Yamaguchi ve Tatsumato (1974) klorosülfanik asit ($HClO_3S$) kullanarak odun ve bitkisel maddeleri aktifleştirmişlerdir. Randal ve ark. (1974) formaldehit (HCHO) + asit (HCl, H_2SO_4) karışımını kullanarak kabuk, fındık artıkları, bademler, yerfıstığı v.b maddeleri aktifleştirmişlerdir. Hirabuyashi ve Murayama (1978) odunu aktifleştirmek için NaOH + CS_2 + H_2O_2 + $NaHSO_3$ + akrolein ve/veya thiosemicarbazide karışımını kullanmışlardır. Yine Terashima ve ark. (1978) odun, kenevir, hindistan cevizi, hint keneviri, kamış, pamuk gibi maddeleri latex veya vinil + alkaliler (NaOH, KOH, NH_3) karışımı ile modifiye etmişlerdir. Bu tip işlemlerde asıl amaç çözünebilir organik bileşiklerin ayrılması ve kabukların AMİ ile şelat oluşturma kapasitesini ve reaktivitesini arttırmak için büyük moleküllerin biyolojik ve kimyasal bozunmasını kontrol etmektir. Aktifleştirilmiş odundaki bakırın mikro ölçekteki dağılımı ile ilgili çalışmalar (Yata ve ark. 1979; Pizzi 1982; Ryan ve Drysdale 1988) göstermektedir ki odun hücre duvarlarının ağırmetal iyonları ile yüklenmesi lignin içeriğindeki artış ile artmakta ve selüloz içeriğinin artması ile azalmaktadır. Bu sonuçlar ağırmetal iyonlarının öncelikli olarak odunun selülozik olmayan bileşenleri ile reaksiyona girdiğini göstermektedir. Reddy ve ark. (1997) üç ayrı hindistan cevizi türünün kabukları üzerinde çalışmışlardır. Deneyler sonucunda kabukla Cu^{+2} iyonu gideriminin pH'nın artışı ile arttığı ve maksimuma % 65 - 78'lik verimle pH 4-5 arasında ulaştığı belirlenmiştir. Aktive edilmiş kabukta ise verim % 95'lere kadar çıkmıştır. Ayrıca rejenerasyon çalışmaları da yapılmış ve 5 defa rejenerasyondan sonra bile kabukların verimli bir şekilde Cu^{+2} iyonu giderdikleri görülmüştür. Sarin ve Pant (2006) formaldehitle modifiye ettikleri okaliptüs kabuklarını Cr(VI) adsorsiyonunda kullandıklarını rapor etmişlerdir. Seçilen adsorbanın Cr(VI)'yı bağlayabilecek çok sayıda hidroksil grupları içeren liflere sahip olduğunu belirtmişlerdir. Okaliptus kabuklarındaki fenollerin formaldehitle çapraz bağ yaparak fenol-formaldehit kopolimeri oluşturdukları ve bunun da katyonların adsorpsiyon kapasitelerini artırdığı belirtilmiştir. Adsorpsiyon kapasitesi 45 mg g^{-1} olarak bulmuşlardır. Horsfall ve ark. (2006) Cd^{2+}, Cu^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarının ham ve tiyoglikolik asit ile modifiye edilmiş manyok yumrusu kabuğu (cassava tuber bark) ile giderimini araştırmışlardır. Kabuk yüzeyi ile –SH grupları arasındaki bağların (tiyolasyon-tiyolaştırma) modifikasyonla arttığını ve kabuğun yüzey karakterinin değişerek adsorpsiyon kapasitesinin arttığını gözlemlemişlerdir. Adsorpsiyon

kapasitelerini Cd^{2+}, Cu^{2+} ve Zn^{2+} için sırası ile 6–26 mg g^{-1}, 33–91 mg g^{-1} ve 22–83 mg g^{-1} olarak bulmuşlardır.

Değişik kimyasalların buğday kepeğinin adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkilerinin araştırıldığı bir çalışmada HCl, H_2SO_4, HNO_3 and NaCl kimyasalları kullanılmış ve en iyi verim NaCl modifikasyonundan alınmıştır (Farajzadeh ve Monji 2004). Kepekteki bütün aktif grupların adsorpsiyonda etkili olmadıklarını ve adsorpsiyonda elektrostatik etkileşimlerden başka etkileşimlerin de olduğu belirtilmiştir. Bu etkileşimlerin kompleksleşme, adsorpsiyon, iyon değişimi ve boyut genişlemesi olabileceği belirtilmiştir. Adsorpsiyon bütün çalışmalarda dengeye yaklaşık olarak 10 dakikada ulaşmıştır. Maksimum adsorpsiyon kapasiteleri Cr(III) için 87 mg g^{-1}, Hg(II) için 83 mg g^{-1}, Pb(II) için 64 mg g^{-1}, Cd(II) için 24 mg g^{-1}, Cu(II) için 15 mg g^{-1} ve Ni(II) için 13 mg g^{-1} olarak bulunmuştur. Shukla ve Pai (2005) yer fıstığı kabuğu ve talaş gibi selüloz içeren ucuz doğal maddelerin Cu(II), Ni(II) ve Zn(II) adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Adsorbanların ham halde adsorpsiyon kapasiteleri iyi olmakla birlikte C.I. Reactive Orange 13 boyası ile modifiye edildiklerinde kapasiteleri daha da artmıştır. Selüloz polimerleri üzerine reaktif boyanın bağlanması boyadaki monoklorotriazin reaktif sisteminde bulunan –Cl grupları ile selüloz makromoleküllerindeki hidroksil gruplarının alkali şartlarda kovalent bağ oluşturmak üzere bir araya gelmesiyle oluşur. Reaktif boyalar azo bağları içerirler ve bu durum metal iyonları ile şelat oluşturmak için uygundur. Bu özel durum sayesinde metal iyonları boya ile modifiye edilmiş adsorban ile altı kollu sağlam bir şelat zinciri oluşturabilir. Boya ile modifiye yer fıstığıyla Cu(II), Ni(II) ve Zn(II) için maksimum adsorplanma kapasiteleri sırası ile 7,60, 7,49 ve 9,57 mg g^{-1} olurken ham yer fıstığı için bu değerler 4,46, 3,83 ve 7,62 mg g^{-1} olarak bulunmuştur. Aynı şekilde boya ile modifiye talaşla maksimum adsorplama kapasiteleri Cu(II) için 8 mg g^{-1}, Ni(II) için 10 mg g^{-1} ve Zn(II) için 17 mg g^{-1} olurken ham talaşla adsorpsiyonda bu değerler 5, 8 ve 11 mg g^{-1} olarak bulunmuştur.

Nakano ve ark. 2001 Cr(VI) iyonlarını doğal bir polimer olan tanen ile bir çok polihidroksifenil gruplarından türetilen yoğunlaştırılmış tanen kullanarak gidermişlerdir. Adsorpsiyon mekanizması dört reaksiyon basamağından oluşmuştur. Tanen moleküllerinin esterleşmesi, Cr(VI)'nın Cr(III)'e indirgenmesi, tanen moleküllerinin oksidasyonu sonucu karboksil gruplarının oluşması, karboksil ve

hidroksil iyonları ile Cr(III) iyonları arasında iyon değişiminin olması. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi 287 mg g^{-1} olarak bulunmuştur. Poliakrilamitle aşılanmış talaşlarla Cr(VI) giderimi için yapılan bir çalışmada çapraz bağlayıcılar olarak (N,N^1-methylenebisacrylamide ve potasyum peroksidisulfat) kullanılarak talaşla akrilamidin copolimerizasyonu sağlanmış ve daha sonra talaşın anyon değiştirici olarak davranmasını sağlamak için etilendiamin ve HCl ile $-NH^{+3}Cl^-$ grupları oluşturacak şekilde işlem yapılmıştır. Adsorban yüzeyindeki Cl- anyonları ile çözeltideki Cr(VI) anyonlarının yer değiştirdiği görülmüş ve giderim kapasitesi pH 3 de 12,4 mg g^{-1} olarak bulunmuştur (Raji ve Anirudhan 1998). Shukla ve Sakhardabde (1992) iki değerlikli Cu, Pb, Hg, Fe, Zn, Ni ve üç değerlikli Fe gideriminde monoklorotriazin tipi bir boya ile işlenmiş odun talaşı kullanmışlar ve boya kullanılmayanlara göre daha verimli olduğunu belirtmişlerdir. Ağır metal iyonlarının (Cd ve Pb) asidik koşullarda (0,2 M H_2SO_4) formaldehitle (%37) modifiye edilmiş *Pinus sylvestris* talaşı üzerine adsorpsiyonu Taty-Costodes ve ark. (2003) tarafından çalışılmıştır. Modifikasyon arıtılmış suya karışabilen fenolik bileşiklerin giderilmesi amacı ile yapılmıştır. Modifikasyon adsorpsiyon kapasitesini artırmamış fakat talaşın suya verdiği bileşenler azaltılmıştır. Kimyasal işlemler suda çözünebilen bileşiklerin kovalent bağlarla talaşın ana bileşenlerine daha sağlam bir şekilde bağlanmasını sağlamış, bu da metaller adsorplanırken adsorbanın suya fenolik bileşiklerini bırakarak COD nin artmasına sebep olmasını engellemiştir. SEM-EDAX ve XPS analizleri adsorpsiyonun iyon değişimi ile gözenek difüzyonu tarafından kontrol edildiğini göstermişlerdir. Metal giderim verimleri Cd(II) için % 96 ve Pb(II) için % 98 olarak bulunmuştur.

Shukla ve Pai (2005) özel yapıda bir boya (C.I. Reactive Orange 13) ve hidrojen peroksit ile modifiye ettikleri lignoselülozik hint keneviri lifleri kullanarak Cu(II), Ni(II) ve Zn(II) giderimini çalışmışlardır. Boya ile modifiye edilmiş kenevir lifinde her bir boya molekülü üç sülfonik asit grubuna sahiptir. Bu yüzden boya moleküllerin lifler tarafından tutuluralar. Bu gruplar anyoniktir ve metilen mavisinin kantitatif absorpsiyonuna sahiptirler. Bu yüzden ham kenevir liflerinin içerdiği anyonik gruplar (0,0161 meq g^{-1}) boya yüklü olanların içerdiğinden (0,0850 meq g^{-1}) oldukça azdır. H_2O_2 kenevirde bulunan selülozun hidroksil gruplarını okside ederek karboksil gruplarına dönüştürmekte kullanılmış ve zayıf bir katyon değiştirici

vazifesi görmüştür. Okside kenevir liflerinde bulunan maksimum asidik grupların miktarı 0,1850 meq g^{-1} olmuştur. Boya yüklü kenevir lifleri ile Cu(II), Ni(II) ve Zn(II) adsorpsiyonunda sırası ile 8, 5 ve 6 mg g^{-1} adsorpsiyon kapasitesi bulunurken bu değerler okside lifler için 8, 6 ve 8 mg g^{-1} ve ham kenevir lifleri için de 4, 3 ve 4 mg g^{-1} olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon izotermleri Langmuir izotermine uymuş ve adsorpsiyon düşük pH larda azalmıştır. Benzer başka bir çalışmada ucuz lignoselülozik Hindistan cevizi lifleri üzerinde Ni(II), Zn(II) ve Fe(II) iyonlarının adsorpsiyonu incelenmiştir (Shukla ve ark. 2006). Lifler hidrojen peroksit ile okside edilerek kimyasal olarak modifiye edilmişlerdir. Amaç selülozdaki hidroksil gruplarını okside ederek karboksil gruplarına çevirmek ve böylece zayıf bir katyonik iyon değiştirici oluşturmaktır. Modifiye lifler Ni(II), Zn(II) ve Fe(II) için sırası ile 4, 8 ve 7 mg g^{-1} adsorpsiyon kapasitesine sahipken ham lifler için bu değerler 3, 2 ve 3 mg g^{-1} olarak bulunmuştur. Modifiye selülozun ağır metal adsorpsiyonu için kullanıldığı bir çalışmada Serik amonyum nitrat (CAN) başlatıcısı kullanılarak glisidil metakrilatın aşı (graft) polimerizasyonu yoluyla modifikasyon yapılmıştır (Navarro ve ark. 1999). Daha sonra hazırlanan adsorban polietilenimin ile reaksiyona sokularak nitrojen ligantlarının oluşması sağlanmıştır. İnfraret spektrumları modifikasyonun adsorbana önemli fonksiyonel gruplar kazandırıdığını göstermiştir. Ürünün elementel analizlerinden elde edilen düşük amin/epoksit oranı (2 amin/epoksit) poli(GMA) kenar zincirleri ile PEI arasında çapraz bağlanmaların oluştuğunu doğrulamıştır. Hareketsiz polimerik ligantlar için bitişik zincirlerle koordinasyon miktarı daha sağlam kompleksler oluşması için önemlidir. Bu yüzden yüksek CAN konsantrasyonunda sentezlenen adsorbanlar daha yüksek metal tutma kapasitesi vermişlerdir. Vaughan ve ark. (2001) mısır koçanlarını 0,6 M sitrik asitle veya 1,0 M fosforik asitle modifiye ederek kadmiyum, bakır, kurşun, nikel ve çinko için adsorpsiyon kapasitelerini incelemişlerdir. Asitle modifikasyonun mısır koçanlarındaki şekerleri estere dönüştürerek negatif yüzey alanı sayısını artırdığı ve dolayısıyla da metal iyonlarının adsorpsiyonunun arttığını belirtmişlerdir.

2.2.2.2. Kitince zengin maddelerin kimyasal modifikasyonu

Metalleri adsorplayan diğer bir malzeme de kitindir. Kitin selülozdan sonra doğada en çok bulunan ikinci maddedir. Yengeç gibi bazı kabukluların dış iskeletlerinde ve bazı mantarların hücre duvarlarında bulunur (Rorrer ve ark. 1993). Kitin ayrıca yengeç eti konserve sanayiinin de bir atık ürünüdür. Bununla birlikte kitinden daha önemli olan onun deasetile edilmiş ürünü olan "glukosamin" veya "kitosan"dır. Kitosan kimyasal olarak kitinden üretilir. Bazı mantarların hücre duvarlarında da doğal olarak bulunmaktadır. Berkeley (1979) kilogamı 2,2 $ - 4,4 $'dan 2 – 9 milyon kilogam arası kitosan üretilebileceğini hesaplamıştır. Kitosan sadece ekonomik ve çok bulunan bir madde değil, aynı zamanda ağır metaller için oldukça yüksek adsorban özelliğine sahiptir. Yang ve Zall (1984) kitosan ile şelat oluşturan metal miktarının kitin ile şelat oluşturanlardan 5-6 kat daha fazla olduğunu bildirmişlerdir. Bunun sebebi olarak da deasetileasyon boyunca serbest amino guplarının ortaya çıkmasını göstermişlerdir.

Kitosan, Masri ve ark. (1974) tarafından kabuk, aktif çamur, poly (p-aminostyrene) ve diğer maddelerle karşılaştırılmıştır. Sonuçlar kitosanın bir çok metal için (Cr hariç) 1 mmol g^{-1}'dan daha yüksek bağ yapma kapasitesine sahip olduğunu göstermiştir. Ayrıca Hg dışında test edilen bütün metaller için kitosanın, pahalı iyon değiştirme reçinelerinin bileşeni olan poliaminostrin'in adsorpsiyon kapasitesinden daha yüksek bir kapasiteye sahip olduğu görülmüştür. Kitosanın adsorpsiyon kapasitesinin kristalinitesi, suya yatkınlığı, deasetilesyon yüzdesi ve amino gup içeriği ile değiştiğini rapor etmişlerdir (Kurita ve ark. 1979). Kitosan tozu ve tanelerinin maksimum adsorpsiyon kapasiteleri karşılaştırıldığında, toz için 420 mg g^{-1} ve taneler için 518 mg g^{-1} olduğu görülmüştür. Kitosan taneleri diğer formlarına göre daha büyük kapasite, daha hızlı kinetik ve işletim kolaylığının artması gibi avantajlara sahip olabilmektedir. Asidik çözeltilerde çözünmesinden başka kitosanın diğer bir sınırlayıcı özelliği gözeneksiz olmasıdır. Kitosan içeren kısmi olarak modifiye edilmiş yengeç kabuğu artıkları da nikel adsorpsiyonu amacı ile kullanılmışlardır. Kitosanın şelat yapabilme kapasitesi onu adsorpsiyon için önemli bir madde olarak ortaya çıkarmaktadır. Kabuklar %5 HCl ile kalsiyum

tuzlarını uzaklaştırmak amacı ile 1 saat muamele edilmiştir. Daha sonra saf su ile yıkanan adsorbanlar %50 NaOH çözeltisinde 90^{o}C'de 1 saat deasetilasyon amacı ile bırakılmışlardır. Adsorpsiyonun iki temel reaksiyon sonucu gerçekleştiği tahmin edilmiştir: birincil amino gruplarının protonasyonu, kitosandaki alkolik hidroksil gurplarının oksijen atomları ve birincil amino gruplarının serbest azot atomları tarafından metal iyonlarının sabit beş köşeli şelat halkalarınının koordinasyonu sonucu adsorpsiyon (Pradhan ve ark. 2005).

Liu ve ark. (2002) nano gözenekli cam tozlarını kitosan ile modifiye ederk Cu^{2+}, Pb^{2+} ve Cd^{2+} metallerinde %90'ın üzerinde verimler elde etmişlerdir. 100^{o}C'de NaOH ile muamele edilmiş cam tozlarıönce yüzeyde amino grupları oluşturmak amacı ile α-aminopropyltriethoxysilane (APES) ile reaksiyona sokmuşlar. Devamında aminleştirilmiş cam tozlarını 25^{o}C'de amino gruplarını aldehit gruplarına dönüştürmek için glutaraldehit ile muamele etmişlerdir. son olarak da ortalam molekül ağırlığı 40.000 olan kitosan ile aldehit grupları Şift bağlarıyla bir birlerine bağlanmışlardır. Kitosanla civa adsorpsiyonunu artırmak amacı ile glutaraldehit gibi birkaç kimyasal ile yapılan çapraz bağlama esasına dayalı çeşitli modifikasyonlar Jeon ve Höll (2003) tarafından yapılmıştır. Bunların arasında etilendiamin ile kimyasal reaksiyon sonucunda hazırlanan aminleştirilmiş kitosan pH 7'de 2,3 mmol g^{-1} gibi yüksek bir adsorplama kapasitesi göstermiştir. Amin gruplarının artışı IR analizleri ile de doğrulanmıştır. Yüzey koşulları ve kitosan tanecikleri üzerindeki civa varlığı SEM ve enerji yayılımlı (energy dispersive) X-ray spektrofotmetresi yardımı ile ölçülmüştür.

Hsien ve Rorrer (1995) N- asetilasyonu gözenekliliği arttırmanın bir yolu olarak ileri sürmüşlerdir. Suda çözünmeyen % 50'lik deasetile kitosan yapmak için, 1986'da Kurita ve ark. glutaraldehit ile gevşek çapraz bağlı polimeri önermişlerdir. Çapraz bağ bir dereceye kadar kitosanın adsorpsiyon kapasitesini azaltmaktadır, fakat bu kapasite kaybı polimerin stabilitesini sağlamak için gerekli olabilmektedir. Kitosan doğal haliyle oldukça sorptif olmasına rağmen, kitosan ana yapısına organik asitler gibi değişik fonksiyonel gupların bağlanması da adsorpsiyon kapasitesini arttırabilmektedir. Kapasiteyi arttırmak için kitosana bağlanan bazı fonksiyonel guplar; amino asit esterleri (Ishii ve ark. 1995), piridil (Baba ve Hirakawa 1992),

yerleri değiştirilmiş piridin halkaları (Tong ve ark. 1991), oxo-2- glutarik asit (Guibal ve ark. 1994) ve polietilenimindir (Kawamura ve ark. 1993).

2.2.2.3. Zeolitlerin ve killerin kimyasal modifikasyonu

Zeolitler doğal olarak ortaya çıkan silikat mineralleridir, ancak sentetik olarak da üretilebilirler. Klinptilolit 40'dan fazla doğal zeolit türünden belki de an fazla bulunanıdır (Ming ve Dixon 1987). Zeolitlerin adsorpsiyon özellikleri iyon değiştirme kabiliyetlerinden kaynaklanmaktadır. Zeolitin üç boyutlu yapısı negatif yüklü bölgeleri içeren büyük kanallara sahiptir. Bu da tetrahedradaki Si^{+4}'ün Al^{+3} ile yer değiştirmesi sonucu oluşur. Sodyum, kalsiyum, potasyum ve diğer pozitif yüklü değişebilir iyonlar zeolit içindeki kanalları işgal ederler ve ağır metalllerle yer değiştirebilirler. Zeolitlerin modifikasyonu üzerine yapılan bir çalışmada (Benkli ve ark. 2005) dörtlü bir amin olan (quaternary amine) hexadecyl trimethyl ammonium bromide (HTAB) ile modifiye edilen zeolitler (klinoptilolit) kullanılarak reaktiv azo boyaların giderimi çalışılmıştır. Çalışmalarda 3 g L^{-1} HTAB dozunda ve 0.025 L dk^{-1} akış hızında en iyi verimler elde edilmiştir. Reaktif boyalar negatif sülfonat gruplara sahip oldukları için negatif yüklü zeolitler tarafından itilirler. Katyonik HTAB molekülleri ile modifiye edilen zeolitler pozitif yük kazanırlar ve elektrostatik çekim vasıtası ile boyaları adsorplarlar. Bu araştırmacılar yaptıkları hesaplamalarda HTAB nin zeolit yüzeyini tek katmanlı olarak kapladığını bulmuşlardır.

Pradhan ve ark. (1999) Cr(VI) iyonlarının aktive edilmiş kırmızı çamur tarafından adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Kırmızı çamurun modifikasyonu %20'lik HCl çözeltisi içerisinde 2 saat karıştırmak suretiyle gerçekleştirilmiştir. Karışım oda sıcaklığına kadar soğuduktan sonra amonyak çözeltisi çökelme bitinceye kadar ilave edilmiştir. Adsorban yüzeyinin adsorpsiyon kapasitesi üzerinde elektorstatik çekme/itme, kimyasal etkileşim ve iyon değiştirme gibi birkaç mekanizmanın etkili olduğu belirtilmiştir. Adsorpsiyon kapasitesi artan Cr(VI) konsantrasyonu ile artarken artan sıcaklık ile azalmıştır. Gupta ve Bhattacharyya (2006) kaolinit, montmorillonit, ve bunların poli(oxo zirkonyum) ve tetrabütilamonyum türevleri ile

nikel iyonlarının etkileşimin ve adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Adsorpsiyon ikinci derece kinetiğe daha uygun bulunmuştur (k_2 = 1,3 × 10^{-2} ile 5,3 × 10^{-2} g (mg min)$^{-1}$ arasında). Langmuir adsorpsiyon kapasitesi 2,75 ile 21,14 mg g^{-1} arasında olurken Freundlich adsorpsiyon kapasitesi 0,70 ile 3,40 mg g^{-1} arasında olmuştur. Tetrabütilamonyum negatif yükleri perdelediği için poli(oxo zirkonyum)'da gözenekleri kapattığı için adsorpsiyonu azaltmışlardır. Cadena ve ark. (1990) Pb ve Cr^{+6} adsorplamak için tetrametilamonyum iyonu (TMA^+) gibi organofilik katyonlarla kildeki doğal değişebilir katyonları değiştirerek modifiye ettikleri bentoniti kullanmışlardır. TMA^+ kil yüzeylerini daha çok hidrofobik yapmakta, bu da adsorpsiyon kapasitesini arttırmaktadır. Modifikasyon kimyasalları ayrıca kil tabakalarının yüzeylerini de etkilemektedir. Doğal bentonit yaklaşık 6 mg Pb^{+2} g^{-1} ve 55 mg Cr^{+6} g^{-1} civarında adsorpsiyon kapasitesi verirken, modifiye bentonit yaklaşık olarak 58 mg Pb^{+2} g^{-1} ve 57 mg Cr^{+6} g^{-1} civarında adsorpsiyon kapasiteleri vermiştir. Buna göre modifikasyonun Pb için kapasiteyi oldukça arttırdığı fakat Cr^{+6} için fazla etkili olmadığı görülür.

Pradas ve ark. (1994) Cd ve Zn adsorpsiyonunda HCl ile modifiye edilmiş bentonit kullanmışlardır. Sonuçlar göstermiştir ki asit ile modifikasyon adsorpsiyon kapasitesini azaltmaktadır, bununla birlikte ısıl işlemler kapasiteyi arttırmaktadır. Metal iyonlarının ve doğal organik maddelerin kesikli ve kolon çalışmalarında demir kaplı kum kullanılarak gideriminin yapıldığı bir çalışmada (Lai ve Chen 2001) kum yüzeyindeki demir oksitlerle bakır ve kurşun iyonlarının öncelikli olarak kimyasal bağlarla bir birlerine bağlandıkları belirtilmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasiteleri bakır ve kurşun için sırası ile 0,26 mg g^{-1} ve 1,21 mg g^{-1} olarak gerçekleşmiştir. Al-Degs ve ark. (2001) diatomeli toprağı kurşun gideriminde kullanmışlar ve iyon değiştirme özelliklerini mangan oksitlerle modifiye ederek artırmışlardır. Mangan oksit modifikasyonu ham adsorbanın mangan klorit (2,5 M) ve sodyum hidroksit (6 M) ile işleme tabi tutulması ile başarılmıştır. Modifiye edilmiş adsorbanlar pH 4'de oldukça yüksek adsorplama eğilimi göstermişlerdir. Adsorbanın artan performansı modifikasyonla artan yüzey alanı ve negatif yüzey yükleri ile ilgili görülmüştür. Mangan oksitle modifiye edilmiş diatomit yüzeyleri düşük pH larda iyonize olurlar ve diğer oksitlere (SiO_2, TiO_2, Al_2O_3) göre daha fazla negatif yükle yüklenirler. Mangan oksit ile modifikasyon aynı zamanda diatomitlerin kimyasal kolloit

özelliklerini de değiştirerek partiküllerin agregasyonunu artırır. Bu durum da daha yüksek filtrasyon hızı sağlar. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) resimleri adsorbanın levha benzeri kristal bir özellik sergileyen mangan oksidin birnessit yapısında olduğunu göstermiştir. Manohar ve ark. (2002) 2-merkaptobensimidazol (MBI) ile modifiye edilmiş doğal killeri kullanarak Hg(II) giderimini çalışmışlardır. Bunun için ilk olarak kil mineralleri 4,0 M sülfürik asit ile asitlendirilmiş 0,2 M potasyum permanganat çözeltisi ile 3 saat reaksiyona sokulmuştur. Daha sonra saf su ile yıkanmış ve düşük basınçta 150^{o}C'de kurutulmuşlardır. Bu numuneden yaklaşık 50 g'ı 50 ml aseton çözeltisi (%10 w/v) içerisindeki MBI ile 4 saat 70^{o}C'de karıştırılmış ve işlemlerde kullanılmışdır.

2.2.2.4. Alglerin ve mikroorganizmaların kimyasal modifikasyonu

Saygideger ve ark. (2005) yüzen su bitkisi *Lemna minor* L. ile modifiye edilmemiş, asitle modifiye edilmiş (H_2SO_4), ve alkali ile modifiye edilmiş (NaOH) halde bakır, kadmiyum ve nikel adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Adsorpsiyon dengeye 40-60 dakikada ulaşmıştır. Adsorpsiyon verileri Langmuir ve Freundlich modelleri ile açıklanmıştır. Alkali modifiye adsorban ile maksimum giderim verimleri Cd(II), Cu(II) ve Ni(II) için sırası ile 83, 69 ve 59 mg g^{-1} olarak bulunmuştur. Deneysel veriler yalancı-ikinci derece kinetiğe uymuştur. Adsorpsiyon kapasitesi asit modifikasyonu ile azalmış fakat alkali modifikasyonu ile bir miktar artmıştır. Yüzen su bitkisi *Lemna minor* L. nin FTIR sonuçları adsorbanın farklı fonksiyonel gruplara sahip olduğunu ve bu fonksiyonel grupların metal iyonları ile reaksiyona girebileceğini göstermiştir.

Selatnia ve ark. (2004) NaOH (0,1 M) ile modifiye edilmiş *Streptomyces rimosus*'un kesikli reaktörde nikel adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Alkali reaksiyonlarının mikrobiyal hücreleri parçaladığı, ilave fonksiyonel gruplar ortaya çıkardığı ve ayrıca metal tutmada önemli bir etkisi olmayan lipitler gibi bazı hücre bileşenlerini çözebildiği belirtilmiştir. Bununla birlikte NaOH ile modifikasyonun en önemli etkisi adsorban yüzeyinin büyük oranda eksi yükle kaplanmasıdır

(deprotonasyonu). Bu durumun adsorpsiyon işlemleri üzerinde iki etkisi olmaktadır: Birincisi, metal iyonlarının bağlanabileceği aktif bölgelerin sayısı artmakta, ve ikincisi adsorban etrafının alkalizasyonu. Nikel adsorpsiyon kapasitesi alkali modifiye adsorban için 32,6 mg g^{-1} olarak bulunmuştur. Bai ve Abraham (2002) kimyasal olarak modifiye edilmiş *Rhizopus nigricans* ile Cr(VI) giderimi ve adsorbanla olan muhtemel kompleks reaksiyonlarını incelemişlerdir. Bu mantar türünün Cr(VI) giderimi için güçlü kompleks özelliklerine sahip olduğu belirtilmiştir. FTIR analizleri ile bu özellikleri açıklanmıştır. Adsorbanın seyreltik bazlarla (0,01 N NaOH ve amonyak çözeltisi) ve formaldehit (%10, w/v) ile modifikasyonu adsorpsiyon kapasitesinin azaltmıştır. Bununla birlikte biyokütle tozlarının asitler (0,1N HCl ve H_2SO_4), alkoller (%50 v/v, CH_3OH ve C_2H_5OH) ve aseton (%50, v/v) içinde ekstraksiyonu adsorpsiyon kapasitesini artırmıştır. Hücre duvarlarındaki amino gruplarının asetik anhidrit ile reaksiyonu biyosorpsiyon potansiyelini önemli derecede azaltmıştır. –COOH gruplarının suda çözünebilen karbodimid ile kaplanması da krom tutunmasını azaltmıştır. Setil Trimetil Amonyum Bromit (CTAB), Polietilenimin (PEI) ve Amino Propil Trimetoksi Silan (APTS) ile modifikasyonlar adsorpsiyon kapasitelerini oldukça artırmışlardır. Ham, modifiye ve Cr bağlı adsorbanların FTIR spektrumları *Rhizopus* hücre duvarlarındaki amino gruplarının Cr bağlamada önemli rol üstlendiklerini göstermişlerdir.

2.2.2.5. Aktif karbonun kimyasal modifikasyonu

Ticari olarak kullanılan aktif karbonun sitrik asitle modifiye edilerek bakır gideriminin çalışıldığı bir çalışmada karbon 1,0 M sitrik asitle muamele edilmiş, arkasından 1,0 M NaOH ile muamele edilmiştir (Chen ve ark. 2003). Aktif karbonun yüzey modifikasyonu özgül yüzey alanını %34 ve sıfır yük noktasını (pH_{pzc}) da 0,5 birim azaltmıştır. Sitrik asitle modifikasyonda karbon yüzeyi sitrik asitteki karboksilik fonksiyonel gruplar sayesinde bakır iyonları için daha çok bağlayıcı olmuştur. Ayrıca modifikasyonun karbon yüzeylerinin hidrofobiklikten hidrofilikliğe dönüştürdüğünü ve bunun da bakır iyonlarının yüzey adsorpsiyon bölgelerine

geçişini kolaylaştırdığını belirtmişlerdir. Adsorpsiyon kapasitesi 15 mg Cu g^{-1}'a çıkmış ve bu değerin modifiye edilmemiş karbondan %140 daha fazla olduğu belirtilmiştir. Monser ve Adhoum (2002) aktif karbonu tetrabütil amonyum iyodid (TBAI) ve sodyum dietil ditiyocarbamat (SDDC) ile modifiye etmişler ve bakır, çinko, krom ve siyanür gideriminde kullanmışlardır. Modifikasyon tekniği giderim kapasitesini ve aktif bölgelerin sayısını artırmış ve böylece ağırmetallerin bir elektro kaplama atık suyundan giderim maliyetleri düşmüştür. Metal iyonlarının aktif karbon yüzeyindeki asidik fonksiyonel gruplarla (fenolik, karboksilik, laktonik, hidroksil ve karbonil) aşağıdaki eşitliğe göre yer değiştirdiklerini belirtmişlerdir.

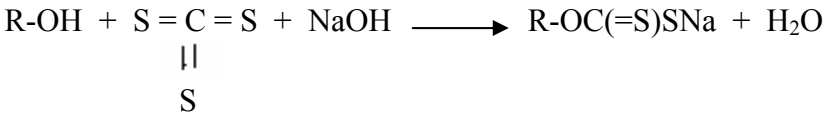
$$M^{n+} + n(\text{-COOH}) = (\text{-COO})_n M + nH^+$$

Cu, Zn ve Cr iyonları için giderim verimlerini sırası ile 38, 10 ve 7 mg g^{-1} olarak tespit etmişlerdir.

Babel ve Kurniawan (2004) Hindistan cevizi kabuğundan yapılan aktif karbonu (HKAK) ve klasik aktif karbonu (KAK) kitosan ve asitlerle (sülfürik ve nitrik asit) modifiye etmişlerdir. Krom(VI) giderim performanslarını istatistik olarak karşılaştırmışlardır. Kimyasal olarak modifiye edilen adsorbanların giderim kapasitelerinin çok daha fazla olduğunu görmüşlerdir. Nitrik asitle modifiye edilen her iki aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesi (HKAK: 11, KAK: 15 mg g^{-1}) de yalnızca çitozanla kaplanan Hindistan cevizi kabuğu karbonundan daha yüksek bulunmuştur (4 mg g^{-1}). HKAK'nun karbon yüzeyi doymamış C=C bağlarına sahiptir. Bunların oksidasyonu daha fazla oksijen içeren yüzey fonksiyonel gruplarını meydana getirir ve yüzey alanları artarak gözeneklerinde daha fazla metal tutabilirler. Yüzey oksidasyonu yüzünden karboksil konsantrasyonlarının artması Cr adsorpsiyon kapasitesinin arttığının bir göstergesidir. Modifiye ve ham aktif karbonla sentetik atıksu çözeltilerinden Pb(II) adsorpsiyonu değişik koşullarda kesikli ve kolon çalışmalarda denenmiştir. Her iki adsorbanın da karakterizasyonu değişik fiziksel ve kimyasal özelliklerinin birbirinden farklı olduğunu göstermiştir. Kurşun iyonlarının ilk olarak modifiye aktif karbon yüzeyinde çökelme yoluyla, devamında iyon değişimi ve karbon yüzeyi ile Pb(II) arasında kompleks oluşumu gibi mekanizmalarla adsorbe oldukları belirtilmiştir. Kurşun iyonları 0,5 M HNO_3 kullanılarak %52 oranında rejenere edilmişlerdir. Modifiye aktif karbon için maksimum adsorpsiyon kapasitesi 29 mg g^{-1} olarak bulunmuştur (Goel ve ark. 2005).

2.2.2.6. Sülfürce zengin adsorbanların kimyasal modifikasyonu

Sülfür taşıyan gupları içeren adsorbanlar ağır metal iyonları için yüksek bir yatkınlığa sahiptirler. Fakat daha hafif metaller için düşük yatkınlığa sahiptirler. Sülfür taşıyan bazı bileşikler sülfitleri, thiol'leri, dithiokarbomatları, dithio fosfatları ve xanthat'ları içerirler. Xanthatlar, ekonomik kimyasallarla hazırlanmalarının kolay olması ve yüksek çözünmezlikleri yüzünden en tanınmış olanlarıdır (Flynn ve ark. 1980). Xanthatlar karbondisülfür ile organik hidroksil içeren bir substratın reaksiyonu ile oluşturulur ve genellikle sarı renkli olduğu için ismini latincede "sarı" manasına gelen *xanthous*'dan almıştır;



Xanthat ile AMİ'larının giderilmesi, hidroksit ile çöktürmeye çok benzeyen bir iyon değişimi reaksiyonu tarafından gerçekleştirilir. Bricka ve Hill (1989) selüloz ve nişasta xanthat bulamaçlarının her ikisinin de katılaştırılması üzerine çalışmışlardır. Flynn ve ark. (1980) xanthat edilmiş talaşın adsorpsiyon özelliklerine bakmışlardır. Adsorpsiyon kapasitesi partikül gözenekliliği ve boyutundaki değişiklik yüzünden rasgele olmaktadır. Xanthatın kapasitesi, sülfür içeren türlerin hava ile oksidasyonu ve parçalanmaları yüzünden zamanla azalmaktadır (47 günde % 18). Xanthat ağırmetaller için oldukça seçici olmasına rağmen, yüksek konsantrasyonlu hafif metaller ağır metal kapasitesini önemli derecede azaltırlar. Kesikli çalışmalarda Cd^{+2}'nin adsorpsiyon kapasitesi 0,28-0,38 meq g^{-1} (15,7-21,4 mg Cd g^{-1}) arasında değişmektedir. Mn^{+2}, Co^{+2}, Ni^{+2}, Ag^{+2}, Zn^{+2}, Hg^{+2} ve Pb^{+2} iyonları için adsorpsiyon kapasitesi 0,3 ile 0,4 meq g^{-1} arasında değişmektedir.

2.2.2.7. Kimyasal olarak sentezlenmiş adsorbanlar

Denizli ve ark. (2003) metal kompleksleştirici ligant olarak 2-methacryloylamidocysteine (MAC) kullanarak yüksek metal adsorplama kapasitesine sahip polimerik yeni bir adsorban sentezlemişlerdir. MAC metakrilol klorit ve sistin kullanılarak sentezlenmiştir. Poli(2-hydroksietilmetakrilat–metakrilolamidosistin) p(HEMA–MAC) kürecikleri 19 m^2 g^{-1} özgül yüzey alanına sahiptirler ve karakterizasyonu şişme çalışmaları, FTIR ve elementel analizlerle belirlenmişlerdir. Kadmiyum iyonları ile etkileşen muhtemel grup olarak tiyolat grupları (sistinin bileşeni) gösterilmiştir. Paylaşılmamış elektrona sahip olan azot ve oksijen atomlarının metal-şelatlaşmasında MAC gruplarının etrafında 2-3 kadmiyum atomunun tutulmasını sağladıkları düşünülmüştür. Adsorpsiyon dengeye 15 dakikata ulaşmış ve adsorplama kapasiteleri Cd(II) için 254 mg g^{-1}, Cr(III) için 91 mg g^{-1}, Hg(II) için 150 mg g^{-1}, Pb(II) için 91 mg g^{-1} ve As(III) için 7 mg g^{-1} olarak bulunmunştur. Shubha ve ark. (2001) poliakrilamit ile modifiye edilmiş kalay(VI) oksit jelleri kullanarak karboksilat grubu içeren yeni bir adsorban denemişlerdir. Adsorban Pb(II), Hg(II) ve Cd(II) için oldukça yüksek adsorpsiyon potansiyeli göstermiştir. Asidik pH larda modifiye kalay jelleri (PGHySnO-COOH) üzerindeki muhtemel adsorpsiyon bölgeleri –COOH fonksiyonel grupları içindeki H^+ iyonlarıdır. Yüzeydeki bu H^+ iyonları pozitif yüklü kirleticilerle yer değiştirirler ve devamında amid grupları ile koordine olurlar.

Metallerin modifiye adsorban tarafından tutulma sıraları artan iyonik yarıçapları ile aynı olmaktadır. Öreneğin; azalan hidrate iyonik yarıçapları gibi. Kalay jeli önce poliakrilamit ile aşılanmış arkasından karboksil grupları ile işleme sokulmuştur. Yaklaşık 25 g HySnO 5 g N,N'-metilenbisakrilamit ve 1,5 g potasyum peroksidisülfat içeren 300 ml çözelti içine karıştırılmıştır. Daha sonra 17,5 g akrilamit eklenmiş ve 70^oC'de güçlü bir şekilde karıştırılmıştır. Polimerleştirilmiş adsorban su ile yıkanmış ve 80^oC'de kurutulmuştur. Proses birinci tip reaksiyon kinetiğine uymuştur. Gözenekler boyunca metal iyonlarının partikül içi difüzyonları hız sınırlayıcı ana basamak olarak gösterilmiştir. Adsorbanın seçimli adsorpsiyonu Pb(II) > Hg(II) > Cd(II) şeklinde olmuştur. Potasyum permanganat ile oksidasyon

reaksiyonuyla elde edilen karboksilleştirilmiş alginik asit ile kurşun gideriminde pH 4 de 3,1 mmol g^{-1} adsorpsiyon kapasitesi elde edilmiştir (Jeon ve ark. 2002).

Doğal alginik asitin oksitlenmiş hidroksil grupları potasyum permanganat kullanılarak karboksilik asit formuna dönüştürülmüştür. Alginik asit içindeki hidroksil gruplarının karboksil gruplarına dönüştürülme reaksiyonları şöyle gerçekleşmiştir; alginik asit (5 g) 30^{o}C'de ve 30 dakika boyunca 10 mM potasyum permanganat çözeltisi içerisinde oksitlenmiştir. Karboksilleştirilmiş alginik asitin sıfır yük noktası (pHzpc) 2,31 olmuş ve bu değer doğal alginik asitte 2,83 olarak belirlenmiştir. Ayrıca adsorplanan kurşunun nitrilotriasetikasit ile % 80 düzeyinde desorbe olduğu da gözlenmiştir. Donia ve ark. (2006) çapraz bağlayıcı olarak *N*,*N*'-metilenbisakrilamid (MBA) kullanrak demir oksit (Fe_2O_3)'in varlığında ve yokluğunda glisidil metakrilat (GMA) ile kopolimerizasyon yoluyla şelatlaştırıcı reçineler oluşturarak Cu(II) adsorpsiyon kapasitelerini incelemişlerdir. Reçinenin hazırlanmasında GMA/MBA oranını 9,9:0,1 olarak almışlardır. Karıştırma esnasında karışıma 0,1 g Bz_2O_2 eklenmiştir. Bir mililitre izopropil alkol ve 12,6 ml siklohekzan karıştırılmış ve daha sonra diğer karışıma eklenmiştir. Bütün karışımlar içinde 73 ml %1'lik polivinil alkol olan bir kaba boşaltılmış ve su banyosunda 75–80^{o}C'de 3 saat karıştırılmıştır. Karıştırma sonunda koyu kıvamda beyaz bir çökeleğin oluştuğu görülmüş, çökelek metanol ile reaksiyona girmeyen maddelerin uzaklaştırılması amacı ile defalarca yıkanmış ve açık havada kurutulmuştur.

MBA reçinenin hidrofilik özelliklerini artırırken, demir oksit aktif yüzey alanının artırmıştır. Reçine bir sonraki aşamada amin şelatlaştırıcı reçine eldesi amacı ile etilendiamin ile işleme sokulmuştur. Oksit içeren reçine oksit içermeyen reçineye göre daha yüksek tutma kapasitesi ve daha hızlı dengeye ulaşma süresi göstermiştir. Sonuçlardan görülmüştür ki; daha yüksek konsantrasyondaki aktif amin grupları reçinedeki metal oksit partikül yüzeylerinin geniş ve ince bir film tabakası ile kaplanmasına neden olabilmektedirler. Reçinene 1 M HCl ile rejenere edilimiş ve %98 desorpsiyon gerçekleşmiştir. Ayrıca reçinenin sürekli kullanımı için adsorpsiyon/desorpsiyon döngüsünün de 10 döngüye kadar çıkabildiği görülmüştür. Al-Asheh ve ark. (2003) doğal ve kimyasal olarak modifiye edilmiş tavuk tüylerini kullanarak bakır ve çinko giderimini çalışmışlardır. 0,2 N NaOH ve % 0,6'lık dodosil sülfatla yapılan modifikasyonların en iyi adsorpsiyon kapasitesine sahip olduklarını

gözlemlemişlerdir. Yukarıda bahsedilen kimyasal modifikasyonlardan bazıları için elde edilen adsorpsiyon kapasiteleri Tablo 2.2.2'de verilmiştir.

Tablo 2.2.2: Kimyasal metotlarla modifiye edilmiş adsorbanların ağır metal adsorpsiyon kapasiteleri (mg g^{-1})

Modifikant	Adsorban	Kaynak	Cd^{2+}	Pb^{2+}	Cu^{2+}	Ni^{2+}	Cr^{6+}	Cr^{3+}	Hg^{2+}	Zn^{2+}
Tiyoglikolik asit	Kabuk artıkları	Horsfall ve ark. 2006	26		91					83,3
Boya (C.I. Reactive Orange 13)	Yerfıstığı kabuğu	Shukla ve Pai 2005			7,6	7,49				9,57
Formaldehit ve H_2SO_4	Okaliptus kabuğu	Sarin ve Pant 2006					45			
H_2O_2	Kenevir lifleri	Shukla ve Pai 2005			7,73	5,57				8,02
H_2O_2	Hindistan cevizi lifleri	Shukla ve ark. 2006				4,33				7,88
Formaldehit (HCHO ve H_2SO_4	Talaş	Costodes ve ark. 2003	19	22						
Poliakrilamid	Talaş	Raji ve Anirudhan 1998					12,4			
Sitrik ve fosforik asit	Mısır koçanı	Vaughan ve ark. 2001	0,59 0,46	0,57 0,40	0,67 0,99	0,62 0,37				0,44 0,40
NaCl	Buğday kepeği	Farajzadeh ve Monji 2004	24	64	15	13		87	83	
TBAI ve SDDC	Aktif karbon	Monser ve Adhoum 2002			38		6,8			9,9
MAC	Polimer	Denizli ve ark. 2003	254	91				91	150	
NaOH ve H_2SO_4	*Lemna minor*	Saygideger ve ark. 2005	83 ve 25		69 ve 23	59 ve 21				
NaOH	Str*eptomyces rimosus*	Selatnia ve ark. 2004				33				
HCl ve NaOH	Yengeç kabuğu (Kitin)	Pradhan ve ark. 2005				0,25				
Kitosan ve aldehid grupları	Cam tozları	Liu ve ark. 2002	0,09	0,1	0,1		0,07			0,08
ZrO (oxo zirconium)	Montmorillonit	Gupta ve Bhattacharyya 2006				10,5				
Tetrabütilamonyum (TBA)	Montmorillonit	Gupta ve Bhattacharyya 2006				8,50				
Demir oksit	Kum	Lai ve Chen 2001		1,21	0,26					
Poliakrilamit ve karboksilik asit	Kalay(IV) oksit	Shubha ve ark. 2001	73	120					113	
Potasyum permanganat	Alginik asit	Jeon ve ark. 2002		642						

2.2.3. Biyolojik modifikasyon

Kadmiyum ve kobalt adsorpsiyonu için aktif çamur bakterilerinden *Chryseomonas luteola* TEM05 ile modifiye edilmiş dış hücre polisakkaritleri (EPS) ile birlikte kalsiyum alginat ve sodyum alginat kullanılmıştır. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi Langmuir izoterminden elde edilmiş ve kalsiyum alginat, kalsiyum alginat + EPS, kalsiyum alginat + *C. luteola* TEM05 ve kalsiyum alginat + EPS + *C. luteola* TEM05 ile adsorpsiyonda sırası ile Co(II) için 46, 55, 49, 52 mg g^{-1} ve Cd(II) için 53, 64, 63, 62 mg g^{-1} olarak bulunmuştur (Ozdemir ve ark. 2005). Gibert ve ark. (2005) bazı mikroorganizmalarla işlenmiş bitkisel kompostları kullanarak Cu(II) ve Zn(II) adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Yaptıkları çalışmalarda ağır metallerin muhtemel bağlanma bölgesi olarak -SO_2H_2'yi göstermişler ve kompost yüzeyine sadece serbest haldeki ağır metal iyonlarının adsorplandıklarını belirtmişlerdir (Tablo 2.2.3).

Tablo 2.2.3: Biyolojik metotlarla modifiye edilmiş adsorbanların ağır metal adsorpsiyon kapasiteleri (mg g^{-1})

Modifikant	Adsorban	Kaynak	Cu^{2+}	Co^{2+}	Zn^{2+}	Cd^{2+}
Chryseomonas luteola	Kalsyum ve sodyum alginat	Ozdemir ve ark. 2005		55		64
Kompost mikroorganizmaları	Çam kabuğu ve aktif çamur	Gibert ve ark. 2005	4		12	

2.3. Doğal Adsorbanların Modifikasyon Yapılmadan Kullanılması

2.3.1. Mikroorganizmaların kullanılması

Mikroorganizma hücre duvarları, yapılarında bulunan polimerlerdeki iyonize gupların mevcudiyeti yüzünden anyoniktir. Bu yüzden metal katyonlarını çekerler.

Mikroorganizmaların bu özelliklerinden faydalanarak ölü mantar hücreleri ile Cu(II) adsorpsiyonunu çalışan Veit ve ark. (2005) *Pleurotus pulmonarius* ve *Schizophyllum commune* için sırası ile 6,2 ve 1,5 mg g^{-1} adsorpsiyon kapasitesi elde etmişlerdir. Flamentli mantarlardan olan *Phanerochaete chrysosporium*'un kullanıldığı başka bir çalışmada (Li ve ark. 2004) Cd(II) ve Pb(II) adsorpsiyonu için sırası ile 15 ve 12 mg g^{-1} adsorpsiyon kapasiteleri elde edilmiştir. Goyal ve ark. (2002) üç bakteri türü (*Streptococcus equisimilis, Saccharomyces cerevisiae* ve *Aspergillus niger*) ile yaptıkları çalışmada Cr(VI) için adsorpsiyon kapasitesini 1 g L^{-1} adsorban dozunda sırası ile 31, 13 ve 52 mg g^{-1} olarak bulmuşlardır. Niu ve ark. (1993) ölü *Penicillium chrysogenum*'un gramı başına 116 mg Pb tuttuğunu göstermiştir. Diğer biyokütle türleride (*Bacullus mycoide, Penicillium sp*., ve *S. longwoodensis*) çalışmalarda kullanılmışlar, fakat *Penicillium* biyokütlesi kadar etkili olmamıştır.

2.3.2. Alglerin kullanılması

Algler bol bulunan bir metal-adsorplayıcı biyokütle kaynağıdır. Bazı deniz yosunları polisakkarit içerikleri ile bağlantılı olarak iyon değiştirme özellikleri ile de bilinmektedirler. Bu özellikler kahverengi alglerde özellikle göze çarpmaktadır. Volesky ve Prasetyo (1994) tarafında yapılan deneylerde kolonlarda Cd^{+2} giderimi için, *Ascopyllum nodosum* (kahverengi deniz algi) kullanılmıştır. Deniz yosunu için maksimum adsorpsiyon kapasitesi yaklaşık 67 mg Cd g^{-1} deniz yosunu olarak belirtilmiştir. Yeşil alglerden olan *Cladophora fascicularis* ile Pb adsorpsiyonu çalışan Deng ve ark. (2007) 199 mg g^{-1} adsorpsiyon kapasitesine ulaşmışlardır. Adsorpsiyonda amido, hydroxy ve C–O gruplarının etkili olduklarını belirtmişlerdir. Tüzün ve ark. (2005) mikro alk olan *Chlamydomonas reinhardtii* ile Hg(II), Cd(II) ve Pb (II) adsorpsiyonu için yaptıkları çalışmalarda sırası ile 72, 43 ve 96 mg g^{-1} adsorpsiyon kapasitesi elde etmişlerdir. Wilson ve Edyvean (1994) tarafından yapılan bir deneyde kahverengi deniz yosunlarının (*Fucus serratus* ve *Laminatia digitata*), mantar, yeşil deniz yosunu ve yeşil alg gibi diğer biyolojik malzemelere göre Cd ve Hg gideriminde çok etkili olduğunu bulmuşlardır.

Deniz yosunları oldukça yüksek sorpsiyon kapasiteleri göstermelerine rağmen, Holan ve ark. (1993) biyokütlelerin kolonlarda etkili kullanımlarını engelleyen şişme ve parçalanma gibi durumlara meyilli olduklarını belirtmişlerdir. Kitosanda olduğu gibi çapraz bağlama türü modifikasyonlar alglerin mekanik özelliklerini ve stabilitesini arttırırlar. *Ascophyllum nodosum*'un birkaç çeşit çapraz bağlı modifikasyonu Cd giderimi için çalışılmıştır. En iyi çapraz bağlama sonuçları asidik şartlarda divinil sülfon ve formaldehit kullanılarak elde edilmiştir. Çapraz bağlama kapasiteyi hafif azaltmakla birlikte, aynı işlem kolon adsorpsiyonuna uygun malzeme için şişkinlik sorununu azaltmaktadır. *Ascophyllum nodosum*'un maksimum kapasitesi 215 mg Cd g^{-1} ham deniz yosunu ve 149 mg Cd g^{-1} formaldehit-çaprazbağlı deniz yosunu olarak bulunmuştur. *Ascophyllum nodosum*, test edilen diğer deniz yosunlarından, *Sargassum natans* (135 mg Cd g^{-1}) ve *Fucus vesicullosus* (73 mg Cd g^{-1}), daha fazla etkili olmaktadır.

Leusch ve ark. (1995) ayrıca Cd, Cu, Ni, Pb ve Zn giderimi için *Ascophyllum nodosum* ve *Sargassum fluitans*'ın farklı modifikasyonlarını da incelemişlerdir. Modifikasyonlar formaldehit çapraz bağlama, glutaraldehit çapraz bağlama ve polietilenimin ile aşılama yöntemlerini içermektedir. Kahverengi deniz yosununun işlenmesinden elde edilen malzeme, yüksek moleküler ağırlıklı bir polimer olan "algin"dir. Alginat, metal iyonları ile karboksilik guplardaki protonların yer değiştirmesi ile alginden oluşturulmuş polisakkarit bazlı bir biyosorbenttir. Adsorpsiyon proseslerinde, AMI'larının metal alginat oluşturmak için kalsiyumla yer değiştirdikleri görülür. Jang ve ark. (1995) sodyum alginat'ın maksimum bağ yapma kapasitesini teorik olarak 138 mg Cu g^{-1} ve deneysel olarak 107 mg Cu g^{-1} şeklinde belirtmişlerdir. Roy ve ark. (1993) yeşil algler (*Chrolla minutissima*) ve pirinç kabukları ile ağır metal tutulmasını çalışmışlardır.

2.3.3. Zeolitlerin ve killerin kullanılması

Leppert (1990) tarafından yapılan bir çalışma zeolitlerin özellikle klinoptilolit'in kurşun ve diğer ağır metaller için güçlü bir yatkınlığının olduğunu göstermektedir. Zeolitler doğal olarak ortaya çıkan silikat mineralleridir, ancak sentetik olarak da üretilebilirler. Klinptilolit 40'dan fazla doğal zeolit türünden belki de an fazla bulunanıdır (Ming ve Dixon 1987). Zeolitlerin adsorpsiyon özellikleri iyon değiştirme kabiliyetlerinden kaynaklanmaktadır. Zeolitin üç boyutlu yapısı negatif yüklü bölgeleri içeren büyük kanallara sahiptir, bu da tetrahedradaki Si^{+4}'ün Al^{+3} ile yer değiştirmesi sonucu oluşur. Sodyum, kalsiyum, potasyum ve diğer pozitif yüklü değişebilir iyonlar zeolit içindeki kanalları işgal ederler ve ağır metalllerle yer değiştirebilirler. Lepprert (1990) farklı türler için zeolitlerin adsorpsiyon kapasitelerinin değişebileceğini fakat, genelde 1,5 meq/g civarında olduğunu belirtmiştir. Desborough (1995) klinoptilolitce zengin kayaçların (CRRs) kurşunu diğer katyonlara göre tercihli olarak adsorpladıklarını belirtmiştir. Metexas ve ark. (2002) bazı doğal ve modifiye zeolitleri Th^{+4} iyonlarının gideriminde kullanmışlar ve izotermlerini çıkarmışlardır.

Zeolitler gibi, kil minerallerinin adsorpsiyon kabiliyetleri de ince taneli silikat minerallerinin yapısındaki negatif yükten kaynaklanmaktadır. Bu negatif yükler pozitif yüklü türlerin adsorpsiyonu ile nötralize edilir, bu durum killere ağırmetaller gibi katyonları çekme ve tutma kabiliyeti verir. Killerin geniş yüzey alanları da (800 $m^2\ g^{-1}$'dan büyük) ayrıca yüksek adsorpsiyon kapasitesinin arttırırlar (Cadena ve ark. 1990). Üç temel kil türü vardır; kaolinit, mikalar (illit gibi) ve simektitler (montmorrilonit gibi). Üç türün içinde, montmorrilonit en küçük kristallere, en geniş yüzey alanına ve en yüksek katyon değiştirme kapasitesine sahiptir. Bu yüzden montmorrilonit killerinin en yüksek sorptiv kapasiteye sahip oldukları düşünülür. Giffin ve ark. (1997) tarafından yapılan bir çalışmada montmorrilonit ile Hg gideriminin kaolinit ile olduğundan beş kat daha fazla olduğu bulunmuştur. Viraghavan ve Kapoor (1994) bentonitin çok bulunmasının ve ekonomik olmasının onu ağırmetal giderimi için adsorban olarak güçlü bir aday yapacağını belirtmişlerdir. Sharma ve ark. (1990) diğer bir kil tipi olan wollastoniti kesikli

çalışmalarında kullanmışlar ve maksimum Langmuir adsorpsiyon kapasitesini 6,5 mg Ni g^{-1} olarak bulmuşlardır. Panday ve ark. (1984) kromun (Cr^{+6}) 1:1 oranında karıştırılmış uçucu kül ve wollastonit karışımı ile adsorpsiyonunu çalışmıştır. Karışımdaki adsorpsiyon kapasitesi uçucu kül ve wollastonit'teki oksitlerin bir sonucu olmuştur. Krom (VI) $HCrO_4^-$ formunda adsorplanmaktadır, metal iyonlarını çekmek için pozitif bir yüke ihtiyaç duyulur. Adsorpsiyonun büyük bir kısmı alumina ve CaO tarafından arttırılmaktadır, çünkü pH 2,5'in üzerinde SiO_2 negatif bir yüke sahiptir. Anyonların giderilmesi düşük pH'da daha etkilidir. Kil adsorpsiyon kapasitesini arttırmak için modifiye edilebilir. Modifiye veya doğal formlarında olsun montmorrillonit killeri çok bulunmaları, ekonomik olmaları ve adsorpsiyon kabiliyetleri yüzünden ağır metallerin adsorpsiyonu için aktif karbona potansiyel bir alternatifdirler. Yinede, killerin düşük geçirgenlikleri ve sızdırmazlıkları yüzünden kolonlarda kullanımları için yapay bir desteğe ihtiyaç duyulabilir.

2.3.4. Uçucu külün kullanılması

Gover ve Narayanaswamy (1982) termal elektrik santreallerinin bir atığı olan uçucu külün Cr^{+6} için bazı adsorpsiyon kabiliyetlerine sahip olduğunu gözlemlemişlerdir. Uçucu kül; silika, alümina ve demirin karbon ve oksitlerinden oluşmaktadır. pH 2,0'de 4,25 mg Cr^{+6} g^{-1} civarında bir adsorpsiyon kapasitesi gözlenmiştir. Kapoor ve Veraghavan (1996) uçucu külün özelliklerinin tamamen değişebildiğini ve adsorpsiyon kapasitesinin kireç içeriği ile değiştiğini belirtmişlerdir. Uçucu külün önemli bir avantajı, suda mevcut kireç ile reaksiyon veren partiküller içermesi yüzünden metallerin adsorplandıktan sonra hemen katılaştırılabilmeleridir. Uçucu külün ağır metalleri ve iz miktarda radyoaktif elementleri içerebilir olması ise bir dez avantaj olarak görülmektedir.

2.3.5. Turbanın kullanılması

Turba, değişik bozunma aşamalarında ki organik maddelerle toprak malzemelerinin karışımından oluşan kompleks bir yapıdır. Ana bileşenler olarak lignin ve selüloz içerirler. Bu bileşenler, özellikle lignin, kimyasal bağı sağlayan alkoller, aldehitler, ketonlar, asitler, fenolik hidroksitler ve eterler gibi polar fonksiyonel gupları içerirler. Bu özelliklerinden dolayı, turba yosunu yüksek bir katyon değiştirme kapasitesine sahiptir ve ağırmetallerin giderimi için etkili bir adsorbandır. Turba, Kuzey Avrupa ve İrlanda'da yakıt olarak işlenmekte ve çıkarılmakta, Amerika'da ise toprak şartlandırıcısı olarak kullanılmaktadır. *Sphagnum turba* yosunu ticari olarak elde edilebilmekte ve ortalama maliyet bir standart paket için (50 L) 7,75 $'dır (Ho ve ark., 1994). Sharma ve Forster (1993) tarafından yapılan bir çalışma turba yosununun Cr^{+6} gideriminde hindistan cevizinden yapılma karbondan yaklaşık altı kat daha etkili olduğunu göstermiştir.

Turba metalleri o kadar iyi adsorplar ki bazı bataklıklar özellikle metal içerikleri için kullanılırlar. Örneğin, Finlandiya'da, turba bataklıklarından metal depolama miktarlarını belirlemek için düzenli olarak numuneler alınmıştır (Anonim 1985). Turba ayrıca geniş bir özgül yüzey alanına sahiptir (>200 m^2 g^{-1}) ve oldukça gözeneklidir (%95) (McLelland ve Rock 1988). Turba üzerine metal adsorpsiyon mekanizmasını belirlemek için de bazı araştırmalar yapılmıştır. Chen ve ark. (1990) ötrofik ve oligotrofik turba üzerine bakırın adsorpsiyonunun hem kompleks oluşturma ve hem de iyon değişimi yüzünden olduğunu göstermişlerdir. İyon değişimi ve kompleksleşme ile oluşacak sorpsiyon miktarı diğer şartlara bağlı olduğu kadar turbanın tipine de bağlıdır. Çözelti konsantrasyonu yüksek olduğu zaman, kompleks oluşumu iyon değişiminden yaklaşık 10 kat daha önemli olur (Chen ve ark. 1990).

2.4. Adsorpsiyon Prosesleri İçin Kinetik Hesaplamalar ve Model Seçimi

Adsorpsiyon proseslerinin değerlendirilmesinde iki önemli fizikokimyasal kavram vardır; adsorpsiyonun dengeye ulaşması ve adsorpsiyon kinetikleri. Adsorpsiyon dengesi ara yüzeydeki sorbat konsantrasyonu ile çözeltideki sorbat konsantrasyonu bir dengeye ulaştığında gerçekleşir. Adsorpsiyon dengesi adsorbanın kapasitesini veya adsorplama yatkınlığını belirlemede en önemli parametredir. Ayrıca adsorpsiyon hızının sorbat konsantrasyonundan nasıl etkilendiği, adsorpsiyon kapasitesinden veya adsorbanın karakterinden nasıl etkilendiği gibi verilerin belirlenmesi de çok önemlidir. Kinetik analizlerden adsorpsiyon işleminin tamamlanması için gerekli temas süresini belirleyen adsorpsiyon hızı belirlenebilmektedir. Adsorpsiyon işlemleri iyon değişimi, şelatlaşma, fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon işlemlerinin bir veya birkaçını içerebilir. Katı fazdaki kimyasal reaksiyonlar hızlıysa ve katı faz transfer ilemleri ile paralel (birlikte) gitmiyorsa, bütün reaksiyon hızını sıvı faz transferi belirliyor demektir. Örneğin sıvı faz kütle transferi, yüzey film difüzyonu, gözenek difüzyonu gibi. Adsorpsiyonun dengeye ulaşma süresini ve reaksiyon mekanizmasını belirlemek için raksiyon sistemini açıklayan hız eşitlikleri gerekmektedir. Bu amaçla bir çok denge eşitlikleri türetilmiştir. Bunlardan bazıları aşağıda verilmektedir;

2.4.1. Adsorpsiyon sistemlerinde uygulanan reaksiyon modelleri

2.4.1.1. Birinci derece reaksiyonlar

Birinci derece reaksiyonlar (Taylor ve ark. 1995) Eşitlik 2.4.1 ve 2.4.2'den hesaplanabilmektedirler.

$$dq_t/d_t = k_1 q_t \qquad (2.4.1)$$

$$\ln(q_t) = \ln(q_o) + k_1 t \quad (2.4.2)$$

burada, q_t; herhangi bir t anındaki adsorban yüzeyindeki adsorbat miktarı (mg g^{-1}), q_o; t=0 anında adsorplanan madde miktarını (mg g^{-1}), ve k_1; birinci derece kinetik sabitini göstermektedir.

2.4.1.2. Yalancı-Birinci dereceden reaksiyonlar

Yalancı birinci derece reaksiyonlar Lagergren eşitliği (Namasivayam ve Yamuna 1995) olarak bilinirler. Genellikle birinci derece reaksiyonların yerine kullanılırlar. Lagergren eşitliği Eşitlik 2.4.3'den hesaplanabilmektedir.

$$dq_t/d_t = k_1(q_m - q_t) \quad (2.4.3)$$

Eşitlik 2.4.3'ün doğrusal formu integrasyon yolula t = 0 ile t = t ve q_t = 0 ile $q_t = q_t$ sınır şartları için Eşitlik 2.4.4'den hesaplanabilir.

$$\log(q_m - q_t) = \log(q_m) - (k_1/2.303)t \quad (2.4.4)$$

burada, q_m maksimum adsorpsiyon kapasitesini (mg g^{-1}), ve k_1 yalancı birinci derece kinetik sabitini ifade etmektedir.

2.4.1.3. İkinci dereceden reaksiyonlar

Adsorpsiyon verileri Eşitlik 2.4.5 ve 2.4.6'ya uygulanarak adsorpsiyon işleminin ikinci dereceden olup olmadığı anlaşılabilmektedir (Taylor ve ark. 1995).

$$dC/dt = k_2C^2 \quad (2.4.5)$$

bu eşitlik integrali alınarak aşağıdak şekilde doğrusallaştırılabilir:

$$1/C_e = 1/C_o + k_2t \quad (2.4.6)$$

burada, C_e, çözeltideki adsorbat konsantrasyonunu (mg L^{-1}), C_o, reaksiyon başladığı andaki çözeltide bulunan adsorbat konsantrasyonunu (mg L^{-1}), ve k_2, ikinci derece reaksiyon sabitini ifade etmektedirler.

2.4.1.4. Yalancı-İkinci dereceden reaksiyonlar

Eğer adsorpsiyon ikinci derece reaksiyon knetiğine yürüyen bir işlemse, yalancı ikinci dereceden kimyasal kinetik Eşitlik 2.4.7 ve 2.4.8'e göre uygulanabilir (Ho ve ark. 1995).

$$dq_t/dt = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (2.4.7)$$

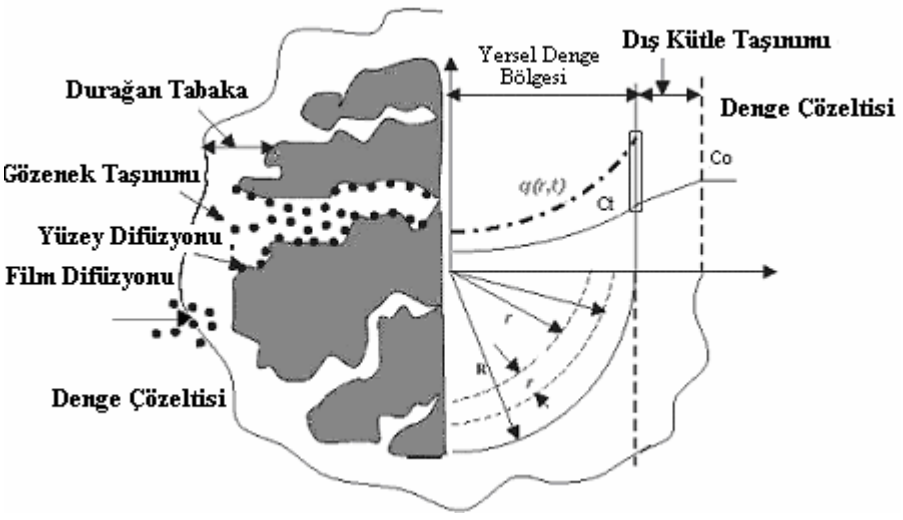
$t = 0$ ile $t = t$ ve $q_t = 0$ ile $q_t = q_t$ sınır şartları için Eşitlik 2.4.7'nin integrali alınırsa aşağıdaki doğrusal yalancı ikinci dereceden kinetik eşitliği elde edilir:

$$t/q_t = [1/(k_2q_e^2)] + (1/q_e)t \quad (2.4.8)$$

burada, q_e; dengedeki adsorpsiyon kapasitesi (mg g^{-1}), ve k_2; yalancı ikinci dereceden kinetik sabiti. Eğer zamana karşı çizilen t/q_t grafiği (Eşitlik 2.4.8) doğrusal bir seyir izliyorsa ve korrelasyon katsayısı (R^2) daha büyükse yalancı ikinci dereceden kinetik uygulanabilir demektir.

2.4.2. Adsorpsiyon sistemlerinde uygulanan difüzyon modelleri

Bir adsorpsiyon prosesinde metal çözeltisi ve adsorban karıştırıldığı zaman metal iyonlarının çözeltiden adsorban yüzeyine tutunmasına kadar dört aşama bulunmaktadır (Ho ve ark. 1996): (i) metal iyonlarının çözeltiden adsorban yüzeyini çevreleyen sınır film tabakasına transferi, (ii) metal iyonlarının sınır film tabakasından adsorban yüzeyine transferi, (iii) adsorban yüzeyinden partiküller arası aktif bölgelere transferi ve (iv) metal iyonları ile adsorbanın ara yüzeylerindeki adsorpsiyon bölgelerinin etkileşimi. Adsorpsiyonun hızını bu dört aşamadan bir veya birkaçı etkilemektedir. Genellikle ilk iki aşama dış kütle transferi, son iki aşama da partiküller arası ve partikül içi difüzyon olarak bilinmektedir. Çözelti içi taşının bazı büyük ölçekli sistemlerde hız sınırlayıcı basamak olmaktadır (Aharoni ve Sparks 1991). Şekil 2.3.1 de bir adsorban partikül ve onu çevreleyen metal çözeltisinin transfer basamakları gösterilmiştir.



Şekil 2.4.1: Kirleticilerin çözeltiden adsorbanın gözeneklerine kadar olan taşınımları (Notthakun ve ark.'dan (1989) uyarlanmıştır)

2.4.2.1. Film difüzyonu

Kirletici moleküllerinin sıvı fazdan katı fazı çevreleyen film tabakasını geçerek katı faza geçmeleri adsorpsiyonu etkiliyorsa film difüzyon modeli uygulanmıştır. Gupta ve Bhattacharyya (2006) film difüzyonunu Eşitlik 2.4.9 ile tanımlamışlardır.

$$\ln(1- F) = -k_f t \quad (2.4.9)$$

burada F, kesirli denge ifadesi ($F = q_t/q_e$), k_f, film difüzyon katsayısı (m s^{-1}) ve t, zaman (dk) dır. Zamana karşı çizilen -ln(1 - F) grafiğinden film difüzyonu ile ilgili bilgi edinmek mümkündür. Doğrusal grafiğin orjinden geçmesi adsorpsiyonun adsorbanı çevreleyen sıvı film tabakası boyunca gerçekleşen difüzyon tarafından kontrol edildiğini gösterir. Yapılan başka bir çalışmada Spahn ve Schlunder (1975) aşağıdaki film difüzyon modelini türetmişlerdir (Eşitlik 2.4.10):

$$V(dC/dt) = -k_f A(C - Ct) \quad (2.4.10)$$

Bir adsorbatın taze adsorbana adsorpsiyonunun ilk aşamaları boyunca C_t sıfıra çok yakındır (C_t dengeye ulaştığında q = 0 olur). Bu yüzden Eşitlik 2.4.10 $C_t = 0$ için aşağıdaki şekilde integre edilebilir:

$$-\ln C/Co = k_{fd} (A / V)t \quad (2.4.11)$$

burada, C_O adsorbatın ilk konsantrasyonu (mg L^{-1}), ve C_t t anındaki adsorbatın konsantrasyonu (mg L^{-1}), k_f sıvı-film kütle transfer katsayısı (m s^{-1}), ve A adsorbanın yüzey alanı (m^2). Eşitlik 2.4.11'e göre zamana karşı çizilen grafik doğrusal ve orjinden geçiyorsa adsorpsiyon prosesini sıvı-film difüzyonu kontrol ediyor demektir. Sıvı-film difüzyonunun kontrol ettiği sistemlerde film difüzyon sabiti aşağıdaki eşitliğe göre hesaplanabilir (Weber ve Morris 1963):

$$D_f = 0.23 (r_o \delta q_e)/t_{1/2} \quad (2.4.12)$$

burada, D_f film difüzyon sabiti ($cm^2\ s^{-1}$), r_o adsorbanın yarıçapı (cm), δ film kalınlığı (cm), ve $t_{1/2}$ (s) adsorpsiyonun yarısının gerçekleşmesi için geçen süre. Adsorbanın küresel bir geometride olduğu varsayılarak daha önce yapılan çalışmalara göre film tabakası kalınlığı 10^{-3} cm alınabilir (Weber ve Morris 1963).

2.4.2.2. Partiküller arası difüzyon (dış kütle taşınımı)

McKay ve Allen (1980) dış kütle taşınım sabitini belirlemek üzere kullanılabilecek dış film difüzyonu esasına dayalı bir eşitlik geliştirmişlerdir. Bu eşitlik adsorpsiyon kinetiklerinde en çok kullanılan eşitliklerden biridir.

$$\ln[(C_t/C_o) - (1/(1+m_sK_L))] = \ln[m_sK_L / (1+m_sK_L)] - [(1+m_sK_L) / m_sK_L]\beta_L S_s t \qquad (2.4.13)$$

İlk olarak partiküllerin dış kütle taşınımı için sıvı fazdaki (V; cm^3) adsorban konsantrasyonunu (M; g) ifade eden m_s hesaplanmalıdır:

$$m_s = M / V \qquad (2.4.14)$$

partiküllerin özgül yüzeyleri, S_s (cm^{-1}) aşağıdaki eşitlikten hesaplanır (Eşitlik 2.4.15):

$$S_s = \delta m_s / [d_p \rho_p (1 - \varepsilon_p)] \qquad (2.4.15)$$

burada, K_L Langmuir sabiti b ve K'nın çarpımından elde edilen bir katsayı ($L\ g^{-1}$), m_s çözelti içerisindeki adsorban konsantrasyonu [ms = M(g)/V(mL)], S_s spesifik yüzey katsayısı (cm^{-1}), d_p partikül boyutu (cm), ρ_p partikül yoğunluğu ($g\ cm^{-3}$) ve ε_p partikül gözenekliliği (%) olarak belirtilmektedir. Kirleticilerin dış kütle transfer hızı (β_L; $cm\ s^{-1}$) (Mckay 1984) zamana karşı çizilen $\ln[(C_t/C_o) - (1/(1+m_sK_L))]$ grafiğinin eğiminden Eşitlik 2.4.13 kullanılarak hesaplanır.

2.4.2.3. Gözenek difüzyonu (partikül içi difüzyon)

Eğer partikül içi difüzyon adsorpsiyon hızını kontrol ediyorsa, zamanın karekköküne karşılık q_t grafiği doğrusal olmalı ve orjinden geçmelidir (McKay ve Allen 1980; Weber ve Morris 1964). En çok kullanılan partikül içi difüzyon eşitliği Weber ve Morris (1964) tarafından türetilen aşağıdaki eşitliktir (Eşitlik 2.4.16):

$$q_t = k_d t^{1/2} + y \qquad (2.4.16)$$

burada, q_t t anında tutulan adsorbat miktarı (mg g^{-1}), y kesim noktası ve k_d difüzyon sabiti (mg g^{-1} $min^{-0.5}$). Eşitlik 2.4.16'ya göre çizilen grafik doğrusal bir yapıda olup orjinden geçmeyebilir. Bu durumda partikül içi difüzyonun adsorpsiyon hızını sınırlayabileceği fakat tek hız sınırlayıcı mekanizma olmadığı ve başka mekanizmaların da hız sınırlayabileceği söylenebilir. Bundan başka kesim noktası "y" sınır tabakası kalınlığı hakkında bilgi verebilir. Buna göre "y" ne kadar büyükse sınır tabakasının etkisi de o kadar büyüktür. Başka bir deyişle "y" deki her artış sınır tabakasındaki adsorplanan adsorbatın miktarı hakkında bilgi verir.

Partikül içi taşınımın baskın olduğu sistemler için gözenek difüzyon sabiti Eşitlik 2.4.17'den hesaplanabilir (Weber ve Morris 1963):

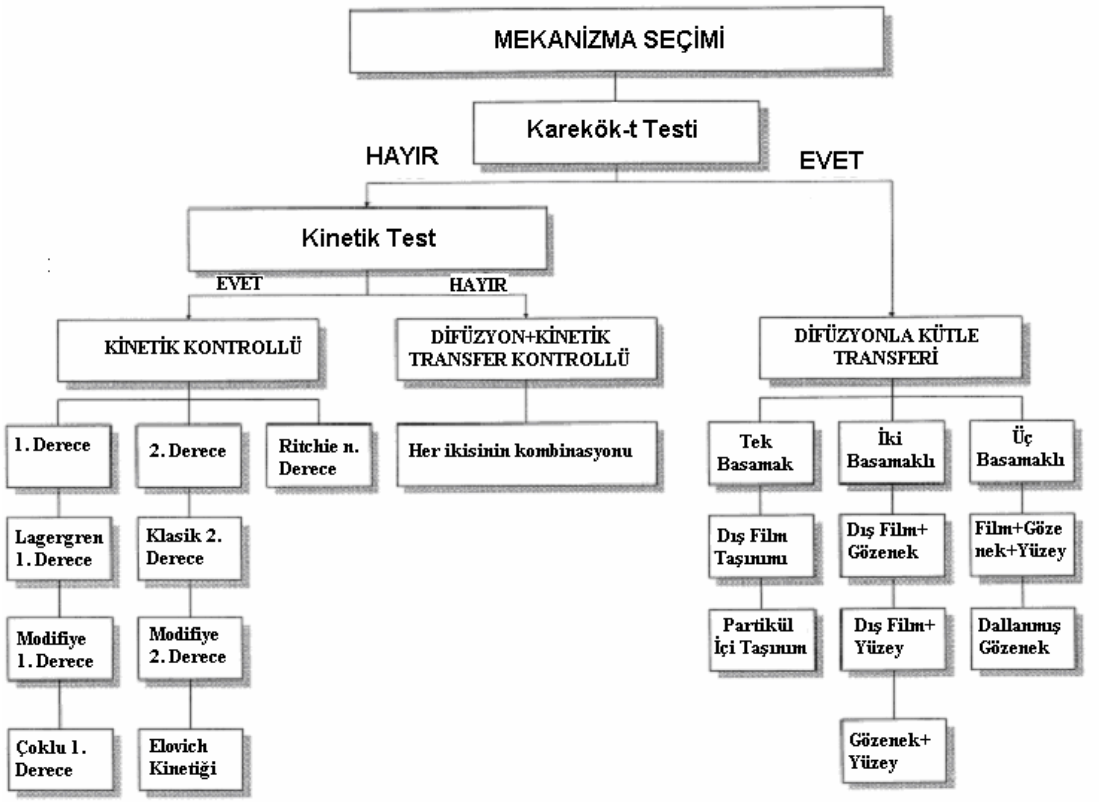
$$D_P = 0.03 r_o^2 / t_{1/2} \qquad (2.4.17)$$

burada, burada D_p gözenek difüzyon katsayısı (m^2 sn^{-1}), r_o adsorban yarıçapıdır. Ayrıca daha önce yapılan çalışmalarda (Michelson ve ark. 1975) film difüzyonu 10^{-6}-10^{-8} cm^2 sn^{-1} arasında ise adsorpsiyon hızını dış kütle transferi ve film difüzyonunun kontrol ettiğini, eğer gözenek difüzyonu 10^{-11}-10^{-13} cm^2 sn^{-1} aralığında ise adsorpsiyon hızını gözenek difüzyonunun yani partikül içi düfüzyonun kontrol ettiği belirtilmiştir.

2.4.3. Adsorpsiyon kinetiği seçim metodu

Kinetik modeller genellikle t=0'dan başlayarak doygunluğun gerçekleştiği ana kadar olan süreçte incelenirler. Adsorpsiyon modellerinin seçimi adsorpsiyonun karakterinin değişebileceği ve birden fazla modele uyabileceği için oldukça zordur. Genellikle hız sınırlayan basamağın kinetik mi yoksa difüzyon mu olduğunu belirlemek için muhtemel adsorpsiyon mekanizmasının tek başına belirlenmesi yetersiz olmaktadır. Şekil 2.3.2 kinetik proses tasarımında uygulanan üç ana adsorpsiyon modelini göstermektedir, bunlardan biri veya birkaçı hız sınırlayıcı basamak olabilmektedir (Ho ve ark. 2000). Bu yüzden doğru adsorpsiyon modelini belirleyebilmek için çoğu kez birkaç modeli test etmek gerekmektedir.

Literatürdeki çalışmalara bakılarak bir genelleme yapılacak olursa genellikle kinetik kontrollü prosesler 3 saat içinde dengeye ulaşırlar. Eğer dengeye 24 saat ten daha uzun bir sürede ulaşılırsa difüzyon kontrollü bir prosestir. Adsorpsiyon dengeye 3 – 24 saat arasında ulaşırsa kinetik ve difüzyon işlemlerinden biri veya her ikisi de hız sınırlayıcı olabilir. Ayrıca kinetik kontrollü prosesler pH değişimlerinden oldukça fazla etkilenirler. Kinetik ve difüzyon kontrollü proseslerin belirlenmesinde daha sık kullanılan metot ise Eşitlik 2.4.16'da verilen karekök temas süresi analizlerinin yapılmasıdır. Adsorpsiyon zamanının karekköüne ($t^{1/2}$) karşılık çizilen adsorplanan kirletici miktarı (q_t) grafiği doğrusal ise eğimi difüzyon parametresi k_d'yi verir. Doğru orjinden geçerse adsorpsiyonda partikül içi difüzyonun hakim olduğu söylenebilir. Bu yaklaşım yapılan bir çok çalışmada doğrulanmıştır (McKay ve Allen 1980; Khare ve ark. 1987). Buna ilaveten bazı sistem faktörlerinin k_d üzerine olan etkileri de difüzyon mekanizması hakkında bilgi verebilir. Eğer adsorban miktarı ile k_d'nin çarpımı adsorban miktarı ile doğrusal olarak değişiyor ise sistem partikül içi difüzyon tarafından kontrol ediliyordur. Yine partikül içi difüzyonun baskın olduğu sistemlerde k_d değeri konsantrasyonun karekökü ile orantılı olarak değişir. Eğer hızı kontrol eden basamak yüzey kütle transferi (difüzyonu) ise k_d değeri partikül yarı çapı ile ve film difüzyon sabiti, k_f, karıştırma hızı ile orantılı olarak değişecektir.



Şekil 2.4.2: Kinetik proses tasarımı için model seçim basamakları (Ho ve ark.'dan (2000) uyarlanmıştır)

Bunlardan başka, farklı sıcaklıklarda adsorpsiyon yapılarak adsorpsiyon enerjisi belirlenebilir ve buradan da bir fikir elde edilebilir. Reaksiyon kinetiğinin baskın olduğu adsorpsiyonda sıcaklıkla reaksiyonun hızı difüzyon proseslerinden çok daha hızlı bir şekilde artış gösterir. Bunlardan başka, farklı sıcaklıklarda adsorpsiyon yapılarak adsorpsiyon enerjisi belirlenebilir ve buradan da bir fikir elde edilebilir. Reaksiyon kinetiğinin baskın olduğu adsorpsiyonda sıcaklıkla reaksiyonun hızı difüzyon proseslerinden çok daha hızlı bir şekilde artış gösterir. Eşitlik 2.4.18'de gösterildiği gibi sıcaklığa karşı hız sabitinin, k, grafiği (Arrhenius grafiği) çizilerek adsorpsiyon enerjisi bulunabilir.

$$k = A_{exp}[- E_a / RT] \quad (2.4.18)$$

bu eşitlik doğrusallaştırılırsa Eşitlik 2.4.19 elde edilir (Ho ve ark. 2000):

$$\ln(k) = \ln(A) - (E_a/RT) \quad (2.4.19)$$

burada E_a, aktivasyon enerjisi (kJ mol^{-1}), k, prosesi kontrol eden hız sabiti, A, Arrhenius sabiti, R, gaz sabiti (8.314 J mol^{-1} K^{-1}) ve T, çözeltinin sıcaklığıdır (K).

Genellikle kinetik reaksiyonun baskın olduğu proseslerde aktivasyon enerjisi 25-30 kJ mol^{-1} den büyük ve difüzyonun baskın olduğu proseslerde de 25-30 kJ mol^{-1} den küçük olur. Ayrıca aktivasyon enerjisi bize adsorpsiyonun fiziksel karakterli mi, yoksa kimyasal karakterli mi olduğu konusunda da bilgi verir. Nollet ve ark. (2003) fiziksel adsorpsiyonun aktivasyon enerjisinin 5-40 kJ mol^{-1} arasında olduğunu, kimyasal adsorpsiyonun aktivasyon enerjisinin de 40-800 kJ mol^{-1} aralığında olduğunu belirtmişlerdir. Yukarıda sayılan sebeplerden dolayı hangi adsorpsiyon prosesinin hızı kontrol ettiğini belirleyebilmek için birkaç sistem değişenini çalışmakta fayda vardır. Bir genelleme yapılırsa; karıştırma hızının film difüzyonunu, adsorban mikrogözenekliliğinin gözenek ve yüzey difüzyonunu ve çözelti pH sının adsorpsiyon kapasitesini ve iyonik türlerin adsorpsiyon hızlarını etkilediği söylenebilir.

2.4.4. Kolon tasarım parametreleri ve kolon kinetiği

2.4.4.1. Gerekli adsorban yatak yüksekliğinin bulunması

Adsorpsiyon için gerekli adsorban yatak derinliği Eşitlik 2.4.20 ve 2.4.21 kullanılarak bulunabilir (Cooney 1998).

$$L = \frac{\varepsilon v t_s}{(1-\varepsilon)(q_o/C_o)} \tag{2.4.20}$$

εv=Q/S=hidrolik tutulma süresi (H) olduğundan yukardaki eşitlik Eşitlik 2.4.21 ile ifade edilebilir:

$$L = \frac{H t_s}{(1-\varepsilon)(q_o/C_o)} \tag{2.4.21}$$

burada, L, gerekli adsorban yatak derinliğini (cm); ε, yatak boşluğu veya gözenekliliğini (%); v, akış hızını (m sn^{-1}); t_s, servis süresini (sn); Q, debiyi (ml dk^{-1});

S, kolonun kesit alanını (m^2); q_o, adsorpsiyon kapasitesini (mg g^{-1}) ve C_o, giriş kirletici konsantrasyonunu (mg L^{-1}) gösterir.

2.4.4.2. Kullanılmayan yatak yüksekliğinin bulunması

Kullanılmayan yatak derinliği (KYD) Eşitlik 2.4.22 ile ifade edilebilir (Cooney 1998):

$$KYD = (1 - \frac{q_b}{q_o})L = (1 - \frac{t_b}{t_s})L \qquad (2.4.22)$$

burada, q_b, kırılma noktasındaki adsorpsiyon kapasitesi; t_b, kırılma noktasına kadar geçen süre; q_o, maksimum adsorpsiyon kapasitesi ve L, kolonun toplam derinliği dir.

2.4.4.3. Boş yatak temas süresinin bulunması

Boş yatak temas süresi Eşitlik 2.4.23 kullanılarak hesap edilir (Cooney 1998).

$$BYTS = \frac{Yatakhacmi}{H \times kesit\ alanı} = \frac{V_y}{HS} \qquad (2.4.23)$$

2.4.4.4. Adsorban kullanım hızının bulunması

Adsorban kullanım hızı aşağıdaki eşitlikten bulunur (Eşitlik 2.4.24).

$$\text{AKH} = 1000 \times \frac{\text{Kolondaki adsorban miktarı}}{\text{Kırılma noktasına kadar geçen hacim}} \qquad (2.4.24)$$

2.4.4.5. Kolondaki basınç düşümünün bulunması

Adsorpsiyon kolonlarında meydana gelebilecek basınç düşümü Eşitlik 2.4.25 kullanılarak hesap edilebilir (Cooney 1998).

$$\Delta P = \frac{\rho(\varepsilon v)^2 L}{D}\frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon^3}\left[\frac{150(1-\varepsilon)}{D(\varepsilon v)\rho/\mu}+1{,}75\right] \qquad (2.4.25)$$

Eşitlik 2.4.25 için akışkanın su olduğu, adsorpsiyonun ortam şartlarında gerçekleştiği, εν'nin hidrolik yüke eşit olduğu (H=Q/A= εν) ve ε = 0.4 olduğu kabul edilirse Eşitlik 2.4.26 elde edilir.

$$\Delta P = 0{,}0275 L\frac{H^2}{D}\left[\frac{149}{DH}+1{,}75\right] \qquad (2.4.25)$$

burada, ΔP, basınç farkını (kg m^{-2}); ρ, çözeltinin yoğunluğunu (g cm^{-3}); μ, kinematik vizkoziteyi; ε, kolonun gözenekliliğini (%); D, partikül çapını (mm); H, hidrolik yükü (m^3 $m^{-2}dk^{-1}$); L, yatak derinliğini (cm) ifade etmektedirler.

2.4.4.6. Kolon kinetiğinin bulunması

Bir kolon veya başka bir deyişle sabit yatak reaktöründe ağır metal gideriminin kinetik ifadesi genellikle zamana karşı çizilen C_t/C_o'ın (C_t= t anındaki çıkış metal iyon konsantrasyonu ve C_o başlangıç metal iyon konsantrasyonu) veya belirli bir kolon yüksekliği için kolondan geçen metal çözeltisi hacminin bir fonksiyonudur ve kırılma noktası grafiği ile ifade edilir. Belirli bir akış debisi ve çözelti konsantrasyonu için maksimum kolon kapasitesi, q_{top} (mg), zamana karşı çizilen adsorplanan ağır metal konsantrasyonu ($C_{ad} = C_o - C_t$) grafiğinin altında kalan alana eşittir ve Eşitlik 2.4.27'den hesap edilebilir:

$$q_{top} = \frac{QA}{1000} = \frac{Q}{1000}\int_{t=0}^{t=t_{top}} C_{ad}\,dt \qquad (2.4.27)$$

burada t_{top}, Q ve A sırası ile toplam akış zamanı (dakika), akış debisi (ml dk^{-1}) ve kırılma noktası grafiğinin altında kalan alandır. Denge halindeki adsorbanın birim

kuru ağırlığı başına adsorplanan ağır metal miktarı (mg g^{-1}) da aşağıdaki eşitlikten hesaplanır:

$$q_{e(den)} = \frac{q_{top}}{X} \tag{2.4.28}$$

burada X kolondaki toplam kuru adsorban ağırlığı (g)'dır. Kolondan geçen toplam ağır metal miktarı (W_{top}) Eşitlik 2.4.29'a göre hesaplanabilir:

$$W_{top} = \frac{C_o Q t_{top}}{1000} \tag{2.4.29}$$

Kolondaki toplam ağır metal giderim verimi kolonun maksimum adsorpsiyon kapasitesinin (q_{top}) kolondan geçen toplam ağırmetal miktarına (W_{top}) oranıdır:

$$Y = \left(\frac{q_{top}}{W_{top}} \right) \times 100 \tag{2.4.30}$$

Bir kolonun başarılı bir şekilde tasarlanabilmesi için konsantrasyon-zaman profilinin veya kırılma noktası grafiğinin belirlenmesi gerekmektedir. Tasarımda adsorbanın maksimum adsorplayabileceği miktar gereklidir. Bu yüzden sürekli aktif halde çalışan bir kolonun karakterizasyonu için değişik kinetik modeller geliştirilmiştir.

Thomas eşitliği (Thomas 1944) bunların içinde en çok bilineni ve en sık kullanılanıdır. Thomas eşitliği aşağıdaki şekilde ifade edilebilir:

$$\frac{C}{C_o} = \frac{1}{1 + \exp\left[k_{th} / Q \left(q_o X - C_o V_g \right) \right]} \tag{2.4.31}$$

burada k_{Th} Thomas hız sabiti (ml dk^{-1} mg^{-1}); q_e adsorbanın maksimum adsorplama kapasitesi (mg g^{-1}); X kolondaki adsorban miktarı (g); V_g kolondan geçen ağır metal çözeltisi hacmi (ml); C_o giriş metal iyonu konsantrasyonu (mg L^{-1}); C_t t anındaki çıkış ağır metal konsantrasyonu (mg L^{-1}) ve Q debi (ml dk^{-1})'dir. Thomas modelinin doğrusal ifadesi Eşitlik 2.4.32'de verilmiştir:

$$\ln\left(\frac{C_o}{C} - 1 \right) = \frac{k_{Th} q_o X}{Q} - \frac{k_{Th} C_o}{Q} Vg \tag{2.4.32}$$

Kinetik sabit (k_{Th}) ve kolonun adsorplama kapasitesi (q_o) belirli bir debide kolondan geçen çözelti hacmine karşılık çizilen $\ln[(C_o/C_t) - 1]$ grafiğinden bulunabilir. Kolon kinetiği ile ilgili başka bir model de Yılmaz ve ark. (2005) geliştirilmiştir. Buna göre metalin adsorplanan kısmına A ve çözeltide kalan ve

kolondan adsorplanmadan çıkan kısmına P denilmiştir. Buradan adsorpsiyonun A ve P nin bir fonksiyonu olduğu açıktır ve Eşitlik 2.4.33 ve 2.4.34'deki gibi ifade edilebilir:

$$-\frac{dA}{dt}\alpha AP \tag{2.4.33}$$

$$-\frac{dA}{dt}=kAP \tag{2.4.34}$$

yukarıdaki eşitlikte de görüldüğü gibi P=1-A dır. Eşitlik 2.4.34 doğrusal olmadığı için $t = t_a$ anında $A = A_a$ koşulu için integrasyonu alınırsa:

$$\ln\left|\frac{A(1-A_a)}{A_a(1-A)}\right| = k(t_a - t) \tag{2.4.35}$$

P=1-A olduğu dikkate alınırsa, yukarıdaki eşitlik aşağıdaki eşitlikle ifade edilebilir:

$$\ln\left|\frac{P_a(1-P)}{P(1-P_a)}\right| = k(t_a - t) \tag{2.4.36}$$

Adsorpsiyon zamanı t_a, τ ile ifade edilir ve P = 0,5 (adsorpsiyon kapasitesinin yarısı), alınırsa Eşitlik 2.4.37 ve 2.4.38 elde edilir:

$$P = \frac{1}{1+\exp\left|k(\tau - t)\right|} \tag{2.4.37}$$

$$t = \tau + \frac{1}{k}\ln\left(\frac{P}{1-P}\right) \tag{2.4.38}$$

Eşitlik 2.4.38'e göre zamana (t) karşı çizilen ln[C/(C_o –C_t)] grafiği bir doğru verir ve bu doğrunun kesim noktası ve eğimi sırası ile τ ve 1/k ya eşittir. Eşitlik 2.4.38'de adsorpsiyon kolonunun %50 oranında doygunluğa ulaştığı an τ ile ifade edilmişti. Bundan dolayı kırılma noktası grafiğinin sigmoid yapısından dolayı kolonun tamamen doygunluğa ulaşması 2τ olarak ifade edilebilir. Kolon tarafından adsorplanan ağır metal miktarı 2τ periyodu boyunca adsorpsiyon kolonuna giren toplam metal miktarının yarısıdır. Bu yüzden aşağıdaki eşitlik yazılabilir:

$$W_e = \frac{1}{2}C_eF(2\tau) = C_eF\tau \tag{2.4.39}$$

Yukarıdaki eşitlik kolonun adsorpsiyon kapasitesi (We), giriş metal konsantrasyonu (C_o), debi (F) ve %50 kırılma noktası zamanı (τ) arasındaki ilişkiyi göstermektedir.

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan adsorban ve kimyasallar

Laboratuvara getirilen ağaç malzemeleri (çam kabuğu, çam kozalağı ve meşe talaşı) öğütülerek ufak parçacıklar haline getirildi ve titreşimli elekte yaklaşık 15 dakika elenerek 0,1 ile 0,3 mm, 0,3 ile 0,7 mm ve 0,7 ile 1,0 mm'lik elekler arasında kalan öğütülmüş ağaç malzemeleri alındı (Anonim 1994; Brown 2001). Bunlar ortalama değer olarak sırası ile 0,2 mm, 0,5 mm ve 0,7 mm'lik adsorbanlar olarak kabul edildi. Eleme işleminden sonra ayrılan numuneler 80–85^{o}C'de 2 saat kurutuldu ve sabit tartıma gelinceye kadar desikatörde bekletilip pilastik saklama kaplarına aktarıldı. Ağır metal stok çözeltileri (1000 mg/L) $CdSO_4$, $PbCl_2$, $CuSO_4$ $5H_2O$, $NiCl_2$ ve $K_2Cr_2O_7$'den belirli miktarlarda çözülerek hazırlandı. Daha sonraki çalışmalarda bu stok çözeltilerden değişik oranlarda seyreltmeler yapılarak istenen konsantrasyonlarda çözeltiler hazırlandı. pH ayarlamaları için 0,01 N HCl ve 0,01 N NaOH kullanıldı.

3.1.2. Kullanılan cihazlar

Kesikli adsorpsiyon deneyleri için bir adet ısıtmalı çalkalayıcı (ZHWY-200B, ZHICHENG Analytical Co., Ltd, Çin) kullanıldı. Cihazda 15 adet erlen haznesi bulunmakta olup karıştırma hızı, süresi ve sıcaklık parametreleri dijital olarak ayarlanbilmektedir. Karıştırma işlemlerinden sonra 0,45 μm'lik membran filtrelerle (Millipore Corp., Bedford, Mass.) çözeltiler filtrelenerek metal iyonları analiz edildi.

Süzülen çözeltilerdeki metallerin ölçümünü için ICP cihazı kullanıldı (Vista AX CCD Simultaneous ICP-AES, Varian, Australia). Kolon çalışmaları Armfield (İngiltere) marka iyon değiştirici düzeneği kullanılark yapıldı. Düzeneğin iki adet kolonu olup her bir kolon 1,5 cm iç çapa sahiptir. Kolonun ayrıca bir debimetresi ve bir adet de iletkenlik ölçeri bulunmaktadır. İki kolon aynı anda kullanıldığında ikinci kolonun iletkenlik değerleri ayrı bir iletkenlik ölçer kullanılarak belirlendi (Multi 340i, WTW, Weilheim Germany). Kabuk numunelerinin katı faz infrared spektrumları Fourier Transform Infrared Spectrometer (Spectrum 2000 Explorer, Perkin-Elmer, USA) kullanılarak yapıldı. Ham ve modifiye edilmiş ağaç malzemelerinin gözenek yapılarının gözlenmesi ve karşılaştırılabilmesi için numuneler altınla kaplandıktan sonra Değişken Basınçlı Taramalı Elektron Mikroskobu (FESEM, ZEISS SUPRATM 50 VP, Germany) görüntüleri alındı. Zeta potansiyeli ölçümü icin numunelerimiz öncelikle 20 ml saf su içine 0,5 g malzeme ilave edilerek iki gün süreyle bekletildi. Ardından karıştırılarak içerisinden numune alındı ve bu numuneler süzülerek ölçüm hucresine aktarılarıldı. Daha sonra numuneler bir mikroişlemci ünitesi olan Malvern marka zetametre (Nano ZS, Malvern Inst., UK) kullanılarak analiz edildi. Mikroişlem ünitesi partiküllerin elektroforetik hareketliliğini otomatik olarak hesaplamakta ve hesapladığı değerleri Smoluchowski eşitliğini kullanarak zeta potansiyeline çevirmektedir (Alkan ve ark., 2005). Numunelerin yüzey alanları Quantachrome (Model Autosorb-1, Boynton. Beach, FL) yüzey analizleyicisi kullanılarak "üç nokta" N_2 gazı adsorpsiyon metodu ile yapıldı. pH ölçümleri için bir adet dijital iyon analizi yapan pH metre kullanıldı (Multi 340i, WTW, Weilheim Germany).

3.2. Deneysel Metotlar

3.2.1. Selüloz, Hemiselüloz ve Lignin analizleri

Ağaç malzemelerinden 2 gr örnek ekstraksiyon balonuna konmuş ve 200 ml'lik alkolbenzen karışımı ile 6–8 saat süreyle kaynamaya uğratılmıştır. Ekstraksiyon balonundan alkol-benzen çözeltisi buharlaştırıldıktan sonra oda sıcaklığında kurutulmuştur. Daralar arasındaki fark ekstraktlar olarak isimlendirilmiştir (Anonim 1998). Lignin tayini için daha önceden alkol benzen çözünürlüğüne uğratılarak, oda sıcaklığında kurutulmuş olan numuneden 0,5 gr örnek tartılarak bir behere aktarılmış ve üzerine 15 ml % 72'lik H_2SO_4 ilave edilmiştir. Örnek zaman zaman karıştırılarak 20°C sıcaklıkta iki saat bekletilmiştir. Bu sürenin sonunda malzeme iyice yıkanarak 1000 ml erlenmayer içine konulmuştur. Üzerine 560 ml saf su eklenerek, bir geri soğutucu altında 4 saat kaynatılmıştır. Daha sonra süzülerek, 500 ml sıcak saf su ile yıkanmış ve etüvde kurutulmuştur. Kalıntı kısmı lignin çökeleği olarak kabul edilmiştir (Anonim 1998). Daha sonra ayrı bir çalışmada ekstraktlarından ayrılmış 0,5 gr ağaç malzemesi; 160 ml su, 1,5 gr $NaClO_2$ ve 10 damla (0,5 ml) asetik asit bir erlene konulmuş ve ağzı kapatılarak, bir saat süre ile 78-80°C'deki su banyosunda tutulmuştur. Bir saat sonra karışıma 1,5 gr $NaClO_2$ ve 10 damla asetik asit ilave edilerek bir saat süreyle ısıtmaya devam edilmiştir. Bu işlem bir kez daha tekrar edildikten sonra karışım cam krozeden süzülmüştür. Kalıntı önce asetonla daha sonra soğuk saf su ile tekrar yıkanarak etüvde kurutulmuştur. Kalıntı kısmı holoselüloz olarak isimlendirilmiştir (Wise 1962). Önceden holoselüloz tayinine uğratılan örnek alınarak, alfa-selüloz tayininde kullanılmıştır. Örnek behere konduktan sonra üzerine 10 ml %17,5'luk NaOH çözeltisinden ilave edilip, iyice karıştırılmıştır. Bu işlemden 5 dakika sonra 5 ml %17,5'luk NaOH çözeltisinden tekrar ilave edilip karıştırılmış ve bu işlem 5 dakika arayla iki kez tekrar edilmiştir. Karışım 20°C'deki su banyosunda 30 dakika bekletilmiştir. Bu sürenin sonunda karışıma 33 ml saf su ilave edilmiş ve karıştırılmıştır. 1 saat süreyle bekletildikten sonra krozeden saf su ile süzülmüştür. Daha sonra sırayla % 8.3'lük NaOH çözeltisi ve saf suyla yıkandıktan

sonra üzerine %10'luk asetik asit dökülerek 3 dak bekletilmiştir. Tekrar saf suyla yıkanıp, etüvde kurutulmuştur. Kalıntı kısmı alfa-selüloz olarak isimlendirilmiştir (Anonim 1998). Holoselüloz ve alfa-selüloz'un toplamı selüloz olarak alınmıştır. Ekstraktlarından ayrılmış ağaç malzemesi ile (lignin+selüloz) arasındaki fark hemiselüloz olarak kabul edilmiştir. Bulunan bütün bu değerler ham ağaç kabuğu darasına oranlanarak % bileşen olarak bulunmuşlardır.

3.2.2. Modifikasyon işlemleri

Öğütülmüş ağaç malzemelerinnin aktif yüzeyinin arttırılması ve suya renk veren kısımların çam kabuğundan uzaklaştırılması için asitler, bazlar, Fenton reaktifi, polimerleştirme ve organik çözücülerle modifikasyon işlemleri yapıldı. Bunun için ilk olarak adsorban yüzeyine yapışmış yabancı partiküllerin ve suda çözünebilen bileşiklerinin uzaklaştırılması maksadı ile birkaç kez safsu ile yıkanarak etüvde 85^{o}C'de kurutuldu. Daha sonra modifikasyon için ayarlanan çözeltiden 250 ml alınarak 500 ml'lik bir erlene konuldu ve üzerine 25 g ağaç malzemesi tartılarak ilave edildi. Sistem 4 saat süreyle 200 rpm'de ve 50^{o}C'de karıştırıldı. Karıştırma işleminden sonra süzülen çözeltinin pH'sının nötral seviyeye gelmesi için saf suyla yıkandı. Yıkama işleminden sonra ağaç malzemeleri tekrar etüvde kurutulup desikatörde soğutuldu ve plastik kaplarda stoklanarak çalışmalarda kullanılmak üzere saklandı. Modifikasyon işleminden geçmiş adsobanlarla yapılan çalışmalarda maksimum adsorpsiyon kapasitesinin elde edildiği malzemeler bir sonraki çalışmalarda kullanılmak üzere seçildiler.

3.2.2.1. Asit ve bazlarla modifikasyon

İlk olarak 0,1, 0,5, 1,0, 3,0 ve 5,0 N asit (HCl, HNO_3 ve H_2SO_4) ve baz (NaOH ve KOH) çözeltileri hazırlanmıştır. Daha sonra yukarda bahsedilen metotlara gore

modifikasyon yapıldı. En iyi adsorpsiyon kapasitesinin elde edildiği konsantrasyon (asitler için 1,0 N ve bazlar için 0,1 N) daha sonraki modifikasyonlar için kullanıldı.

3.2.2.2. Fenton reaktifi ile modifikasyon

Fenton reaktifi olarak bilinen Fe^{2+} ve H_2O_2 in belirli oranlarda karışımıyla yapıldı. Ilk olarak modifikasyon için en uygun reaksiyon ortamının olması için pH değeri 2-5 arasında, Fe^{2+}/H_2O_2 oranı 0,001-1,0 arasında ve temas süresi 5-120 dakika arasında değiştirilerek bir test çalışması yapıldı. Optimum şartlar belirlendikten sonra pH, Fe^{2+}/H_2O_2 oranı ve temas süresi için sadece tek değer kullanıldı. Daha sonra belirlenen optimum şartlarda 250 ml Fenton reaktifi içeren 500 ml'lik erlene 25 g kurutulmuş ağaç malzemeleri konularak 200 rpm de 2 saat boyunca karıştırılarak modifikasyon yapıldı. Modifiye edilmiş adsorban material yukarıda tarif edilen işlemler gereğince kurutulup kullanılıncaya kadar saklandı.

3.2.2.3. Polimerleştirme ile modifikasyon

Ağaç malzemelerinin yüzeyleri Shigetomi ve ark. (1980) tarafından tarif edilen işlemlere göre poliakrilamit ile aşı (graft) polimerleştirmesine tabi tutuldu. Buna gore 2,5 g N,N[1]-metilenbisakrilamit ve 1,5 g potasyum peroksidisülfat içeren 250 ml çözeltiye 25 g ağaç malzemesi konuldu ve karıştırıldı. Daha sonra 7,5 g akrilamit bu karışıma eklendi ve 70^{o}C'de karıştırıldı. Daha sonra polimerleştirilmiş adsorban birkaç kez saf su ile yıkanıp kurutuldu. Diğer işlemler yukarda bahsedildiği gibi yapıldı.

3.2.2.4. Organik çözücüler ile modifikasyon

İlk olarak tetraetilen glikol, kloroform, aseton, etanol, dietil eter ve glikol den oluşan organik çözücülerin % 25'lik çözeltileri hazırlandı. Daha sonra asit ile modifiye edilmiş ağaç malzemeleri her bir organik çözücü ile ayrı ayrı 4 saat, 50^{o}C ve 200 rpm'de karıştırıldı. Karıştırma işlemi sonunda modifiye adsorbanlar ayrıldı ve organik çözücüleri uzaklaştırmak için birkaç kez saf su ile yıkandı.

3.2.3. İzoterm hesaplamaları

Deneylerde değişik pH, karıştırma hızı, adsorban dozu, temas süresi ve ağır metal konsantrasyonlarında çalışılmıştır. Çözeltilerin metal konsantrasyonları karıştırma periyodundan önce (C_o) ve sonra (C_e) analiz edilmiştir. Giderim veriminin hesaplanmasında aşağıdaki eşitlik kullanılmıştır;

$$\text{Giderim verimi (\%)} = (C_o\text{-}C_e)*100 / C_o \qquad (3.2.1)$$

Elde edilen veriler lineerize edilmiş Langmuir (Altin ve ark. 1998), Freundlich (Altin ve ark. 1998) ve Dubinin-Radushkevich (D-R; Bering ve ark. 1972) izotermlerine uygulanmıştır. Lineerize Langmuir, Freundlich ve D-R izotermleri eşitlik (3.2.2), (3.2.3) ve (3.2.4) de verilmiştir.

$$(C_e/q_e) = (bK)^{-1} + (C_e/b) \qquad (3.2.2)$$

$$\log q_e = \log K_f + (1/n) \log C_e \qquad (3.2.3)$$

burada, q_e sistem dengede iken birin adsorban ağırlığı başına tutulan metal miktarını (mg g^{-1}) ifade eder ve $q_e = [(C_o\text{-}C_e)\times V]/M$ formülü ile tanımlanır ; V (L) çözeltinin hacmini; M (g) ilave edilen adsorban miktarını; C_e (mg L^{-1}) dengedeki metal konsantrasyonunu; b (mg g^{-1}) ve K (L mg^{-1}) sırası ile adsorpsiyon kapasitesi

ve enerjisi ile ilgili Langmuir sabitlerini, K_f ve 1/n Freundlich sabitlerini ifade etmektedirler.

$$\ln q_e = \ln X'_m - K' \varepsilon^2 \quad (3.2.4)$$

burada, ε (Polanyi potansiyeli) = $RT \ln (1+1/C_e)$, X'_m adsorpsiyon kapasitesini (mg g^{-1}), K' adsorpsiyon enerjisi ile ilgili sabiti (mol^2 kJ^{-2}), R ideal gaz sabitini (kJ K^{-1} mol^{-1}) ve T sıcaklığı (K) ifade etmektedir. Ayrıca D-R izotermi ile adsorpsiyonun fiziksel veya kimyasal karakteristiği hakkında bilgi veren adsorpsiyon enerjisi (E; kJ mol^{-1}) hesaplanmıştır (Eşitlik 3.2.5).

$$E = (-2K')^{-1/2} \quad (3.2.5)$$

3.2.4. Kinetik hesaplamaları

Çalışmalarımızda zamana karşı elde edilen adsorpsiyon verileri kinetik hesaplamalarda kullanıldı. Kinetik hesaplamalar ile ilgili ayrıntılı bilgiler Bölüm 2.4.4'de verildiği için burada ayrıntılı olarak alınmamıştır. Sonuçların kinetik olarak değerlendirilmesinde yalancı birinci tip kinetik (Eşitlik 2.4.4), yalancı ikinci tip kinetik (Eşitlik 2.4.8), film difüzyonu (Eşitlik 2.4.9 ve Eşitlik 2.4.12), partikül içi difüzyon (Eşitlik 2.4.16), gözenek difüzyonu (Eşitlik 2.4.17), kolonun maksimum adsorpsiyon kapasitesi (Eşitlik 2.4.27), kolon verimliliği (Eşitlik 2.4.29) ve Thomas eşitliği (Eşitlik 2.4.31) gibi kinetik denklemleri kullanıldı

3.2.5. Termodinamik hesaplamalar

Sistemin Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG), entalpi değişimi (ΔH) ve entropi değişimi (ΔS) Eşitlik 3.2.6 ve 3.2.7 kullanılarak hesaplandı.

$\Delta G = -RT \ln b$ (3.2.6)

$\ln b = (\Delta S/R) - (\Delta H/RT)$ (3.2.7)

burada, R ideal gaz sabiti (kJ mol^{-1} K^{-1}) ve T mutlak sıcaklıktır (K). Entalpi değişimi (ΔH) ve entropi değişimi (ΔS) 1/T'ye karşılık çizilen ln b (Langmuir sabiti) grafiğinden Eşitlik 3.2.7'ye göre hesaplandı.

3.2.6. Maliyet hesapları

Adsorbanların birim maliyetleri \$ kg^{-1} olarak Eşitlik 3.2.8'e göre hesaplanmıştır.

Maliyet (\$/kg) = $(M_m * V_m)/A_a$ (3.2.8)

burada, M_m: modifikantın tipine göre \$ L^{-1} veya \$ kg^{-1} olarak maliyeti, V_m: modifikasyon için harcanan kimyasalın miktarı (L veya kg olarak) ve A_a: modifiye edilen adsorbanın miktarını (kg) ifade etmektedir. Adsorpsiyon kapasiteleri hesaplanan maliyetlere bölünerek birim maliyet başına tutulabilecek ağır metal miktarları (mg $\$^{-1}$) hesaplanmış ve literatürle karşılaştırılmıştır.

4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Ön Çalışmalar: Değişik kimyasalların Denenmesi ve Adsorbanın Yapısı ve Kapasitesi Üzerindeki Etkileri

4.1.1. Ağaç malzemelerinin özellikleri

Ağaç malzemelerinin Tablo 4.1.1 ve Tablo 4.1.2'de verilen kimyasal ve fiziksel analizlerinde modifikasyon öncesi ve sonrası lignin, selüloz ve hemiselüloz yüzdeleri verilmiştir. Ayrıca Tablo 4.1.1'de çam kabukları için ölçülen zeta potansiyeli ve yüzey alanı değerleri de verilmiştir. Modifikasyon ile lignin yüzdesi artarken selüloz, hemiselüloz ve ekstraktiflerin yüzdeleri azalmıştır. Daha önceki çalışmalarda da belirtildiği üzere lignin adsorpsiyonu selüloz ve hemiselülozdan daha fazla artırmaktadır, dolayısı ile bu değişiklikler adsobanın kullanımı için olumludur (Gaballah ve Kilbertus 1998).

Tablo 4.1.1: Ham ve modifiye çam kabuklarının kimyasal ve fiziksel analiz sonuçları

Malzeme Tipi	Hemiselülos (%)	Selüloz (%)	Lignin (%)	Ekstraktlar * (%)	Zeta Potansiyeli (mV)	Yüzey alanı (m^2/g)
Ham Kabuk	32,7	41,5	22,8	3,0	-13,9	1,41
HCl modifiye	32,5	38,2	26,8	2,5	-17,9	1,18
NaOH modifiye	28,5	36,0	33,2	2,3	-31,6	3,15
Fenton modifiye	32,0	37,5	28,2	2,3	-19,6	2,71
Polimer modifiye	32,5	40,0	24,8	2,7	-22,5	3,50
$CHCl_3$ modifiye	29,8	37,5	30,2	2,5	-14,8	1,35
TEG modifiye	32,2	37,7	27,6	2,5	-17,0	1,55
DEE modifiye	31,5	37,2	29,1	2,2	-15,5	1,51
Glikol modifiye	32,6	40,5	24,2	2,7	-17,5	1,67

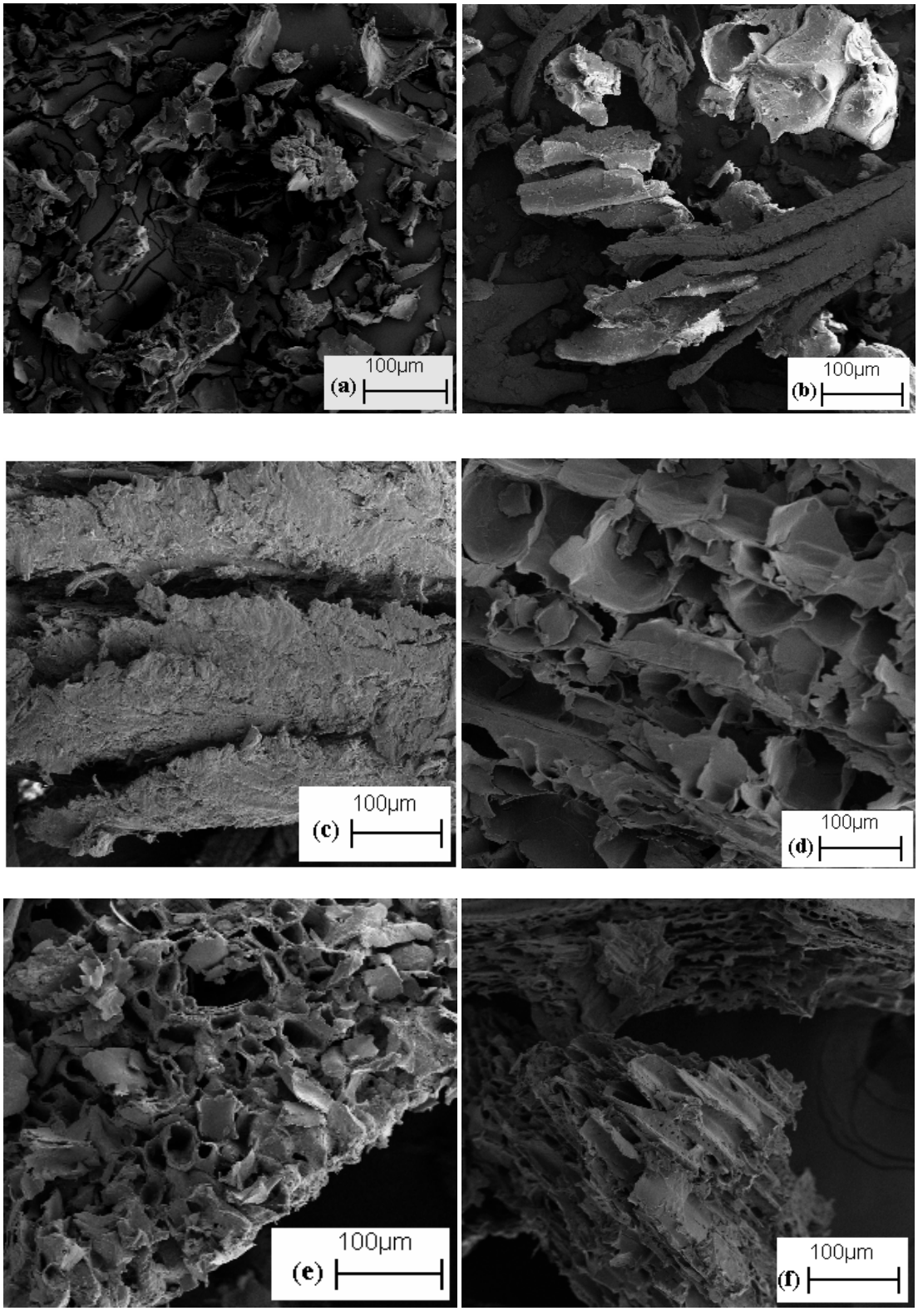
* Alkol–benzen ekstraktları.

Tablo 4.1.2: Ham ve modifiye çam kozalağının ve meşe talaşının kimyasal analiz sonuçları

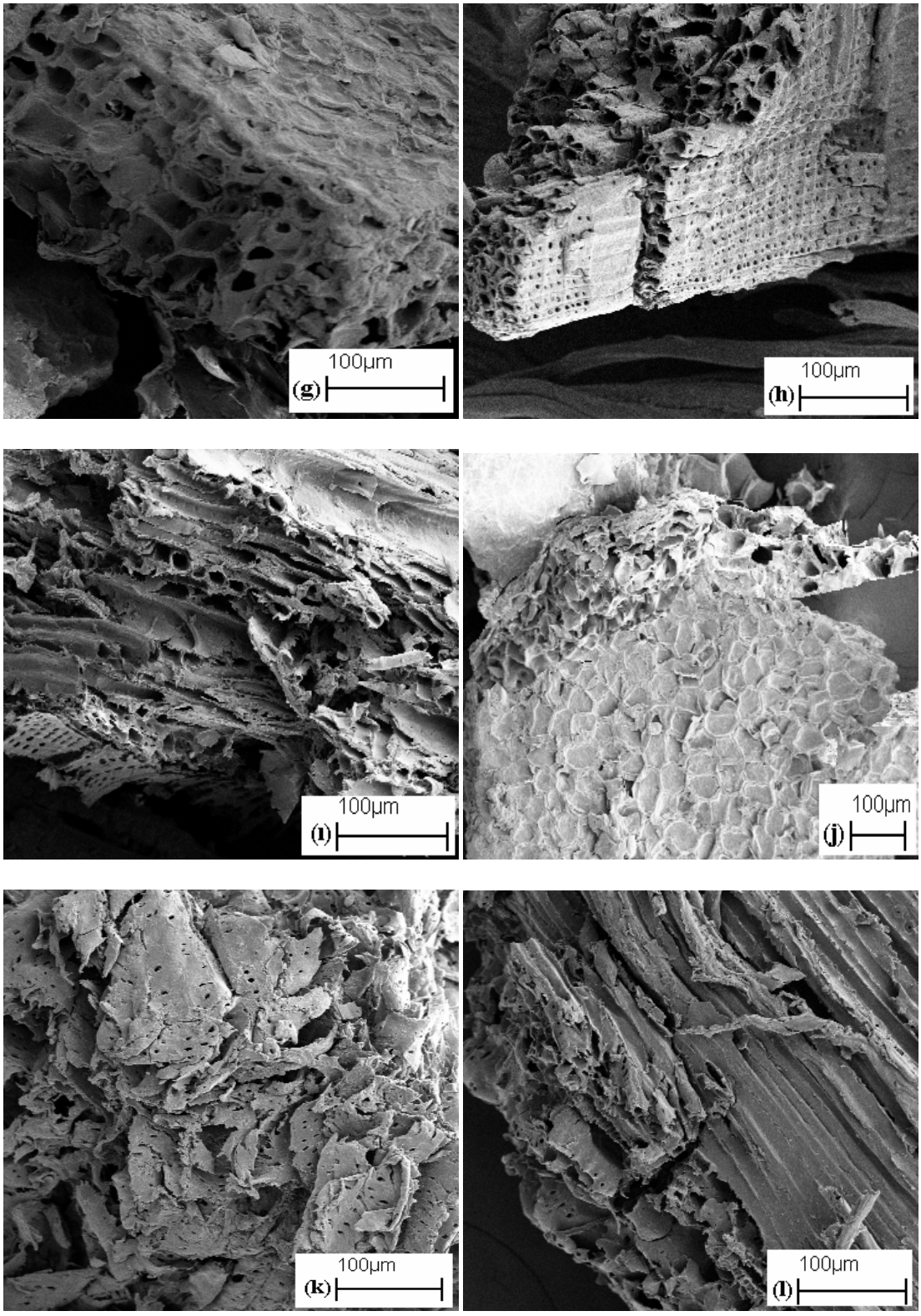
Malzeme Tipi	Hemiselüloz (%)		Selüloz (%)		Lignin (%)		Ekstraktlar* (%)	
	Kozalak	Talaş	Kozalak	Talaş	Kozalak	Talaş	Kozalak	Talaş
Ham Malzeme	26,0	24,5	34,0	38,0	37,8	35,0	2,2	2,5
HCl modifiye	25,9	23,3	32,1	38,3	40,0	36,1	2,0	2,3
NaOH modifiye	23,8	22,0	30,5	36,2	43,7	40,0	2,0	1,8
Fenton modifiye	24,2	22,8	31,0	37,0	42,8	38,6	2,0	1,6
Polimer modifiye	25,0	23,5	32,4	38,0	40,5	36,5	2,1	2,0

* Alkol–benzen ekstraktları.

Ağaç malzemelerinin ham ve modifikasyon işlemlerinden sonra çekilen SEM fotoğrafları Şekil 4.1.1 ve Şekil 4.1.2'de verilmiştir. Buradan da görüleceği üzere en gözenekli adsorban çam kabuğu, daha sonra sırası ile çam kozalağı ve meşe talaşıdır. Ağaç malzemelerinin gözenekliliğinin kimyasal modifikasyon ile arttığı anlaşılmaktadır. Ayrıca çam malzemelerinin yapısında bulunan abiyetik asidin NaOH ile rakasiyona girerek çözünmesinin de NaOH modifikasyonunda gözeneklililiğin daha fazla artmasına sebep olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.1.1: Ağır metal adsorpsiyonu için kullanılan ağaç malzemelerinin ham ve modifikasyon ile değişen SEM fotoğrafları. (a): ham çam kabuğu, (b): ham çam kozalağı, (c): ham meşe talaşı, (d): NaOH ile modifiye çam kabuğu, (e): NaOH ile modifiye çam kozalağı, (f): NaOH ile modifiye meşe talaşı



Şekil 4.1.2: Ağır metal adsorpsiyonu için kullanılan ağaç malzemelerinin ham ve modifikasyon ile değişen SEM fotoğrafları. (g): Fenton ile modifiye çam kabuğu, (h): Fenton ile modifiye çam kozalağı, (ı): Fenton ile modifiye meşe talaşı, (j): Polimer ile modifiye çam kabuğu, (k): Polimer ile modifiye çam kozalağı, (l): Polimer ile modifiye meşe talaşı

Ham ve modifiye ağaç malzemelerinin ATR spektrumlarının karşılaştırılması Şekil 4.1.3-8'de ve çam kabuğu üzerine yapılan diğer modifikasyonlardan sonraki ATR spektrumları Şekil 4.1.9'da verilmiştir. Elde edilen spektrumların geçirgenlik değeri (% transmittans) ne kadar yüksekse fonksiyonel grupların miktarı o kadar azdır. En yüksek dalga boylarında pik veren OH ve C-O fonksiyonel grupları genellikle selülozlardan kaynaklanırken (3600-3000 cm^{-1}), hemi selülozlar daha yüksek oranda C=O titreşimlerinde pik vermektedirler (3000-1700 cm^{-1}). Bunlara kıyasla fenolik OH, metoksil–O–CH_3, C–O–C ve C=C (aromatik halka) gruplarını içeren lignin bileşikleri daha düşük dalga boylarında (1830-730 cm^{-1}) pikler vermektedirler (Yang ve ark. 2007).

Tablo 4.1.5'de değişik dalga boylarında elde edien pikler, bunların ait oldukları fonksiyonel gruplar ve muhtemel bileşikleri verilmektedir. Tablo 4.1.3'deki bilgilere göre Şekil 4.1.3-10'a bakıldığında görülmektedir ki kabuk bileşenleri başlıca polisakkaritlerin OH gruplarından (selüloz), fenolik ve polifenolik OH grupları (tanen ve lignin), karbonil ve aromatik C=C gruplarından (lignin), ketonlardan ve alkil gruplarından (hemiselüloz, reçineler) oluşmaktadır (Viera ve ark. 2007). Kozalak bileşenleri ağırlıklı olarak lignin bileşenlerinden olan fenolik OH ve C-O gruplarından, C-O-C gruplarından ve bunlara nazaran daha az olmak üzere selüloz ve hemiselüloz bileşenlerinden olan polisakkaritlerin OH gruplarından ve CH_n gruplarından oluşmaktadır. Meşe talaşlarının ATR spektrumlarına bakıldığında bileşimlerinde bulunan fonksiyonel grupların kabuk ile benzerlik gösterdikleri anlaşılmaktadır. Bu değerlerin Tablo 4.1.1 ve 4.1.2'de verilen kimyasal analizlerle uyumlu oldukları da ayrıca görülmektedir. Bütün bu gruplar da adsorbanın ağır metal adsorpsiyonunu artıran fonksiyonel gruplardır.

Tablo 4.1.3: Değişik dalga boylarında elde edilen piklerin ait oldukları fonksiyonel gruplar ve muhtemel bileşikleri (Yang ve ark. 2007; Liu ve ark. 2007)

Band aralığı (cm^{-1})*	Fonksiyonel Gruplar	Bileşikler
3600–3000 (k) 3600–4000 (k)	OH gerilmesi, C-O gerilmesi, NH gerilmesi	Polisakkaritler (selüloz), Asit, metanol
2800–3000 (o) 2300-2100	C–Hn gerilmesi C≡N ve C≡C gerilmesi	Alkil, alifatik, aromatik bileşikler (metil selüloz ve hemiselüloz)
1700–1730 (o), 1700-1615 (o) 1500–1650 (k)	C=O ve COO gerilmesi C=N titreşimi NH büzülme ve C=C titreşimi	Keton, karbonil ve amin (hemiselüloz ve lignin)
1634	H-O-H büzüşme titreşimi	Adsorblanmış su molekülleri
1632 (o)	C=C	Benzen titreşim halkaları
1613 (z), 1450 (z)	C=C	Aromatik iskelet modu (lignin)
1470–1430 (k)	O–CH3	Methoxyl–O–CH3 (lignin)
1440–1400 (k)	OH büzülme	Fenol ve Asitler (tanen, terpenes, flavonit v.b)
1402 (o)	CH büzülme	Asitler
1350-1200	CN titreşimi	-
1232 (k)	C–O–C gerilmesi	Aril-alkil eter bağı
1215 (k)	C–O gerilmesi	Fenoller
1170 (k), 1082 (k) 1200-1020 (z)	C–O–C gerilme titreşimi C-N	Piranoz halka yapısı
1108 (o)	OH titreşimi	C–OH
1060 (z)	C–O gerilme titreşimi ve C–O deformasyonu	C–OH (etanol)
900 – 700 (o) 700–400 (z)	C–H C–C gerilmesi	Aromatik hidrojen

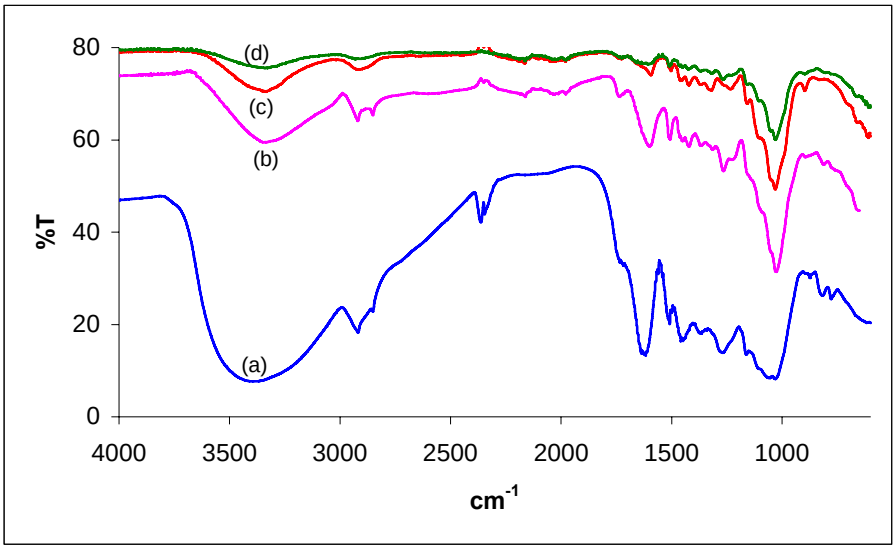
* k: kuvvetli, o: orta, z: zayıf

Şekil 4.1.3'den de görüleceği üzere NaOH modifikasyonu çam kabuğundaki fonksiyonel grupların miktarını azaltmıştır. Polisakkaritlerden kaynaklanan hidroksil gruplarının oranını lignine göre daha fazla azalmıştır. Bununla birlikte suyu renklendiren tanen bileşiklerinin de modifikasyonla azaldığı görülebilmektedir. Fonksiyonel grupların azalması bir dezavantaj gibi görünmekle birlikte sonuçlara

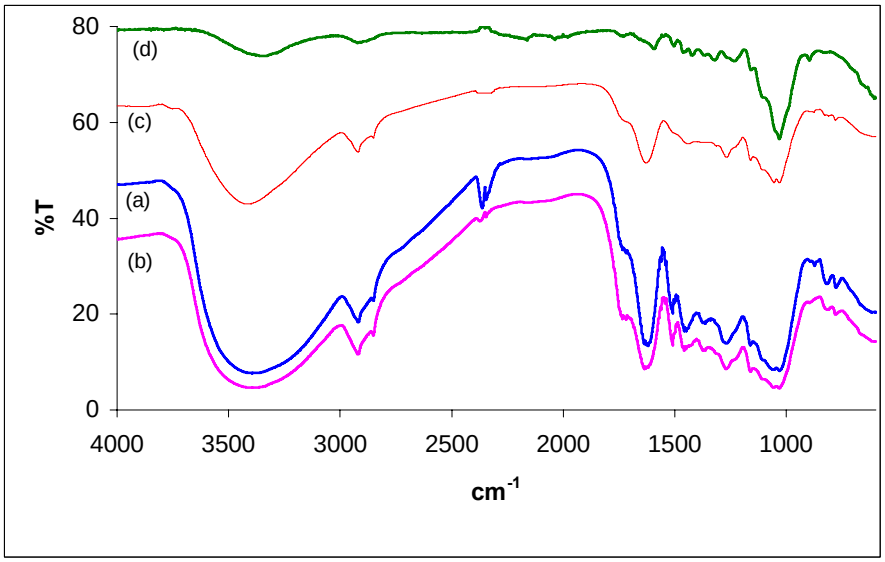
bakıldığında NaOH modifikasyonunun adsorpsiyon kapasitesini oldukça artırdığı görülmektedir. Bu durumun, NaOH'in kabuktan tanen, selüloz ve hemiselüloz gibi bileşenleri uzaklaştırarak gözenekliliği artırması ve kabuğun yüzeyini de OH^- iyonları ile negatif olarak yüklemesi sonucu oluştuğu düşünülmektedir. Ayrıca adsorpsiyonda daha etkili olduğu düşünülen ligninin diğer bileşenlere göre oranının artması da adsorpsiyonu artırıyor olabilir.

Şekil 4.1.4'e göre adsorpsiyon kapasitesini artıran bütün fonksiyonel gruplar Fenton modifikasyonu ile artmaktadır. Ancak Cd(II) ve Pb(II) adsorpsiyonu ile bu fonksiyonel gruplar doyurulduğu için adsorpsiyondan sonra azalmaktadırlar. Ayrıca Fenton modifikasyonunun adsorbanın gözenek yapısını artırdığı da SEM fotağraflarından görülmektedir. Fenton modifikasyonunda fonksiyonel grupların miktarı artmasına rağmen adsorpsiyonun NaOH modifikasyonunda olduğu kadar artmaması Fentonun asidik ortamda gerçekleşmesi ve adsorban yüzeyinde H^+ iyonlarından kaynaklanan bazı pozitif yüklerin adsorbandan tamamen uzaklaştırılamaması sayılabilir. Şekil 4.1.5 ve 4.1.6'ya göre ham ve modifiye çam kozalaklarında polisakkaritlerden kaynaklanan OH^- gruplarının az olduğu buna karşılık fenolik ve polifenolik OH^- gruplarının daha fazla olduğu görülmektedir. Fonksiyonel grupların sayılarının az olması çam kozalağının çam kabuğu kadar iyi adsorplayamamasına sebep olmaktadır.

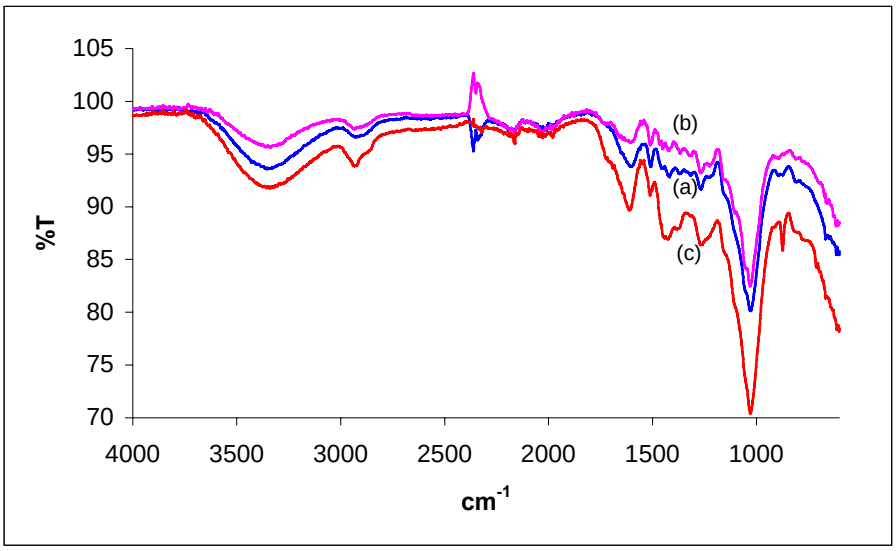
Şekil 4.1.7 ve 4.1.8'e göre ham ve modifiye meşe talaşlarının fonksiyonel grupları çam kabuklarının modifikasyonunda olduğu gibi Fenton modifikasyonunda daha fazla artmıştır. Çam kabuklarının ve meşe talaşlarının benzer pikleri vermesine ve % geçirgenlik (Transmittans) değerlerinin birbirine yakın ve hatta talaşın % geçirgenliğinin daha fazla olmasına rağmen çam kabuklarının daha büyük adsorpsiyon kapasitelerine sahip olmaları Şekil 4.1.1 ve Şekil 4.1.2'deki SEM fotoğraflarından da görüleceği üzere çam kabuklarının daha gözenekli bir yapıya sahip olmalarına bağlanabilir.



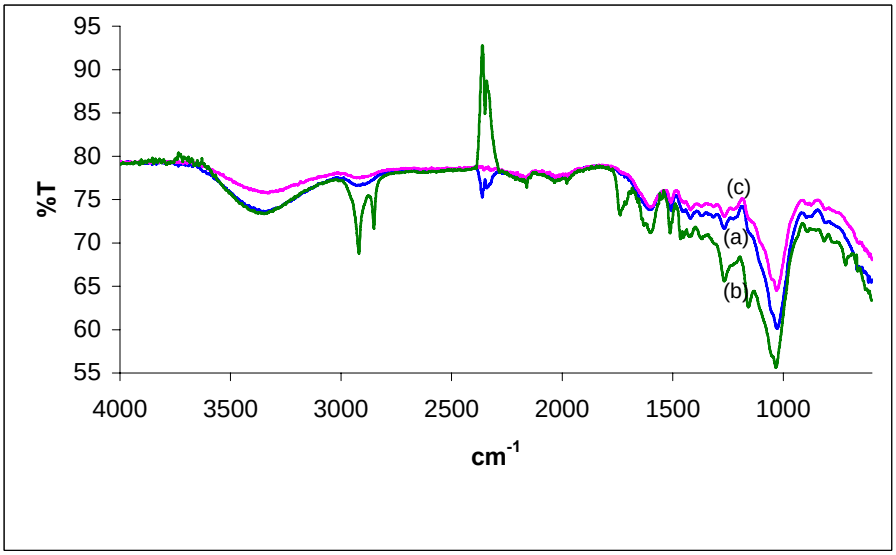
Şekil 4.1.3: Ham ve NaOH ile modifiye çam kabuğunun karşılaştırmalı ATR spektrumları; (a): ham çam kabuğu, (b): NaOH modifiye çam kabuğu (NMÇK), (c): NMÇK + Cd, (d): NMÇK + Pb



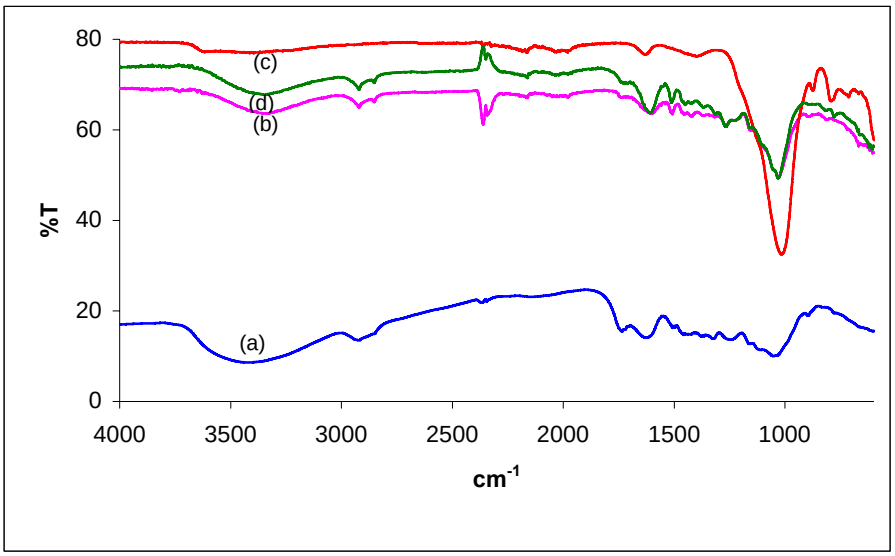
Şekil 4.1.4: Ham ve Fenton modifiye çam kabuğunun karşılaştırmalı ATR spektrumları; (a): ham çam kabuğu, (b): Fenton modifiye çam kabuğu (FMÇK), (c): FMÇK + Cd, (d): FMÇK + Pb



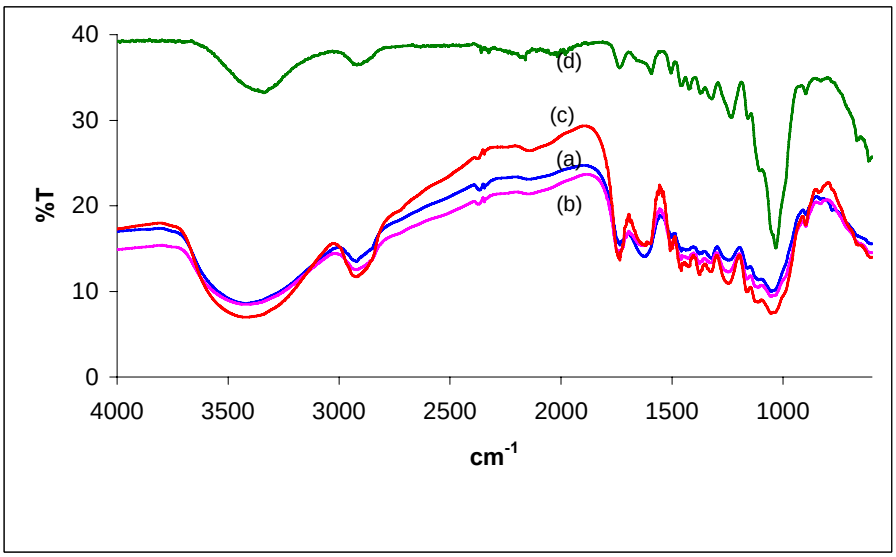
Şekil 4.1.5: Ham ve NaOH ile modifiye çam kozalağının karşılaştırmalı ATR spektrumları; (a): ham çam kozalağı, (b): NaOH modifiye çam kozalağı (NMÇKz), (c): NMÇKz + Cd



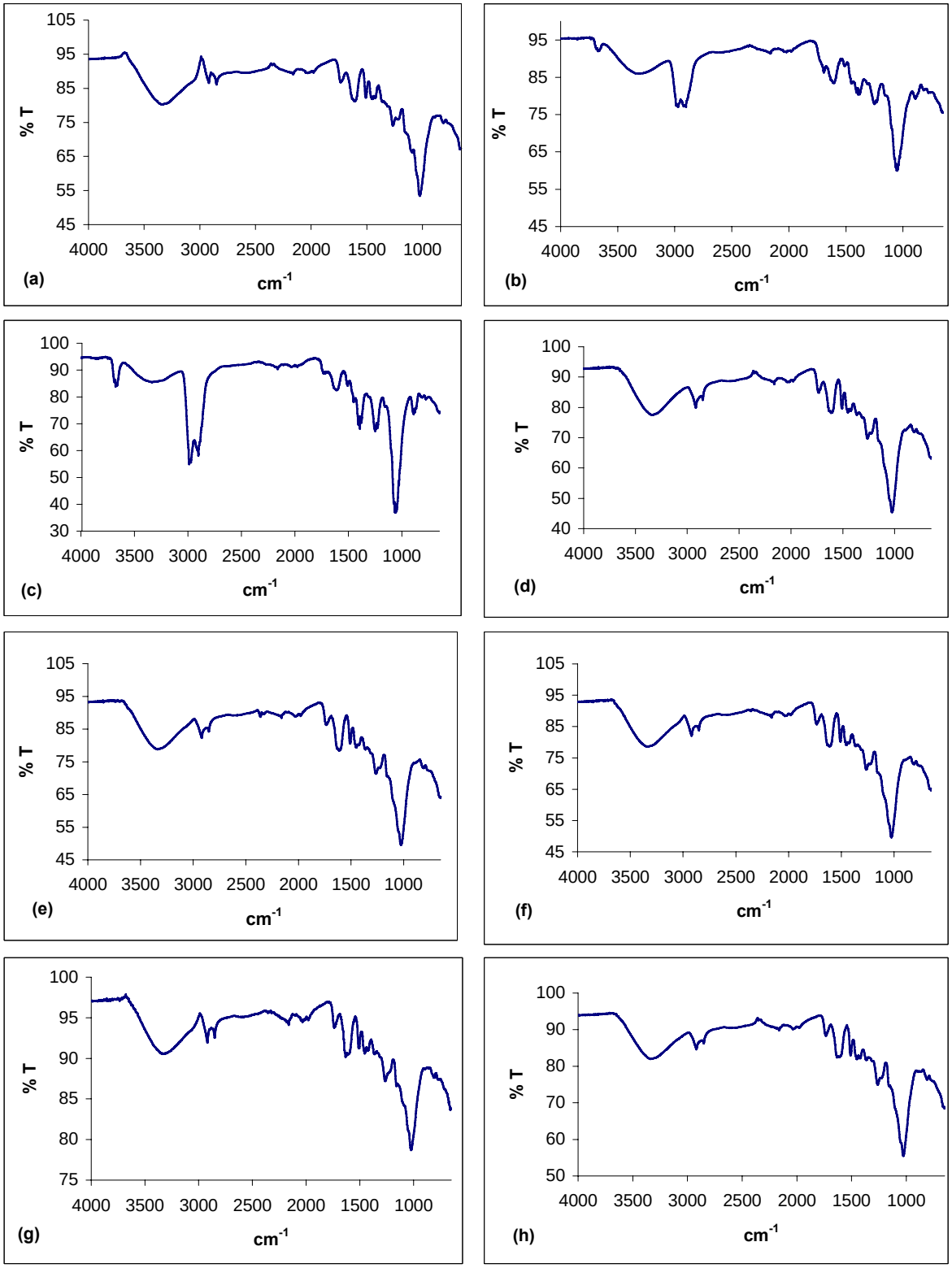
Şekil 4.1.6: Ham ve Fenton ile modifiye çam kozalağının karşılaştırmalı ATR spektrumları; (a): ham çam kozalağı, (b): Fenton modifiye çam kozalağı (FMÇKz), (c): FMÇKz + Cd



Şekil 4.1.7: Ham ve NaOH ile modifiye meşe talaşının karşılaştırmalı ATR spektrumları; (a): ham meşe talaşı, (b): NaOH modifiye meşe talaşı (NMMT), (c): NMMT + Cd, (d): NMMT + Pb



Şekil 4.1.8: Ham ve Fenton ile modifiye meşe talaşının karşılaştırmalı ATR spektrumları; (a): ham meşe talaşı, (b): Fenton modifiye meşe talaşı (FMMT), (c): FMMT + Cd, (d): FMMT + Pb



Şekil 4.1.9: Değişik modifikasyonlardan sonra çam kabuğunun ATR spetrumları. (a): HCl ile modifiye çam kabuğu, (b): H_2O_2 ile modifiye çam kabuğu, (c): polimer ile modifiye çam kabuğu, (d): tetraetilen glikol ile modifiye çam kabuğu, (e): dietil eter ile modifiye çam kabuğu, (f): glikol ile modifiye çam kabuğu, (g): aseton ile modifiye çam kabuğu, (h): $CHCl_3$ ile modifiye çam kabuğu

4.1.2. Modifikasyon için asitlerin kullanılması

Asitler aktif yüzeylerin artırılması ve suya karışarak kimyasal oksijen ihtiyacını (KOİ) artıran tanen bileşiklerinin suya karışmasını önlemek amacı ile kullanılmışlardır. Tablo 4.1.4'den de görüleceği üzere giderim verimi modifiye çam kabuğu ile Cd (II) ve Pb (II) adsorpsiyonu için sırası ile HCl modifikasyonunda % 85 ve % 88, H_2SO_4 modifikasyonunda % 76 ve % 76, HNO_3 modifikasyonunda % 75 ve % 77 olarak bulunmuştur. Sonuçlar göstermektedir ki adsorpsiyon verimliliği asidin kuvveti ile ters orantılı olarak azalmaktadır. ağır metal katyonlarının adsorpsiyonu için adsorban yüzeyinin negatif olarak yüklenmesi gerekmektedir. Asit modifikasyonu adsorbanın sebep olduğu KOİ'yi azaltmasına ve poroziteyi artırmasına rağmen hidrojen iyonları tarafından pozitif olarak yüklenen yüzeyler adsorpsiyonun daha fazla yükselmesini engellemektedir. Bu durum H^+ iyonunun varlığında Eşitlik 4.1'in Eşitlik 4.2'den daha baskın olması ile açıklanabilir:

$$Ar\text{-}OH^- + H^+ = Ar\text{-}OH_2 \quad (4.1)$$

$$Ar\text{-}OH^- + M^{2+} = Ar\text{-}O\text{-}M + H^+ \quad (4.2)$$

burada, *Ar*, adsorbandaki fonksiyonel gruplar ve *M*, metal iyonlarıdır.

4.1.3. Modifikasyon için bazların kullanılması

Bazlar da modifikasyon işlemlerinde asitlerle aynı amaçla kullanılmışlardır. Bununla birlikte negatif yüklü hidroksil iyonları sayesinde adsorpsiyon verimi daha fazla artmıştır. Hidroksil iyonları Eşitlik 4.3 e göre adsorban yüzeyini negatif olarak yüklerler ve metal katyonlarının yüzeye adsorplanmasını sağlarlar (Eşitlik 4.4). Ayrıca bazlar ağaç malzemelerinin bileşiminde bulunan fenolik bileşenleri ile reaksiyon vererek fenoksi anyonlarını oluştururlar.

$$ArOH + NaOH = ArO^-Na^+ + H_2O \quad (4.3)$$

$$2ArO^- + M^{+2} = Ar_2O_2M \quad (4.4)$$

burada, *Ar*, adsorbandaki fonksiyonel gruplar ve *M*, metal iyonlarıdır.

Giderim verimleri modifiye çam kabuğu ile Cd (II) ve Pb (II) adsorpsiyonu için sırası ile NaOH modifikasyonunda % 98 ve % 99, KOH modifikasyonunda % 96 ve % 98 olarak bulunmuştur (Tablo 4.1.4).

Tablo 4.1.4: Ağaç malzemelerinden çam kabuğunun ağır metal adsorpsiyon kapasitesinin artırılmasına değişik modifikasyon metotlarının etkisi (HK: Ham Kabuk; TEG: tetraetilen glikol; DEE: dietil eter; karıştırma hızı: 200 rpm; temas süresi: 60 dakika)

Modifikasyon işlemi	Giriş metal iyonu kons. (mg/L)		Çıkış metal iyonu kons. (mg/L)		Giderim (%)		COD (mg/l)		qe (mg/g)		pH_i	pH_s
	Cd^{2+}	Pb^{2+}	Cd^{2+}	Pb^{2+}	Cd^{2+}	Pb^{2+}	Cd^{2+}	Pb^{2+}	Cd^{2+}	Pb^{2+}		
Ham Kabuk (HK; 12 g/L)	28	30	8,4	8,4	70	72	1820		2,5	2,7	7	6
HK + 1 N HCl (8 g/L)	28	30	4,14	3,6	85	88	90	88	3,0	3,3	6	3
HK + 0.1 N H_2SO_4 (8 g/L)	28	30	6,75	7,2	76	76	95	95	2,7	2,9	5	3
HK + 0.1 N HNO_3 (8 g/L)	28	30	7,0	6,9	75	77	95	93	2,6	2,9	5	3
HK + 0.1 N NaOH (2,5 g/L)	28	30	0,08	0,3	98	99	35,4	35,2	11,2	11,9	7	6,2
HK + 0.1 N KOH (2,5 g/L)	28	30	0,84	0,66	96	98	35	35	10,9	11,7	7	6
HK + %25 Aseton (2,5 g/L)	28	30	9,65	9,3	66	69	75,4	75	7,3	8,3	5	2
HK + %50 Aseton (2,5 g/L)	28	30	10,72	10,5	62	65	76	75	6,9	7,8	5	2
HK + %25 Aseton + 1N HCl (2,5 g/L)	28	30	9,32	9	67	70	82	80	7,5	8,4	5	2
HK + %25 Aseton + 1N HCl + 0.1 N NaOH (2,5 g/L)	28	30	0,087	0,45	98	99	48,4	48	11,2	11,8	5	3
HK + %25 Aseton + 0.1 N NaOH (2,5 g/L)	28	30	2,71	1,8	90	94	88	85	10,0	11,3	7	5
HK + 0.1 N NaOH + %25 Astn (2,5 g/L)	28	30	0,02	0,03	99	99	35	35	11,2	12,0	7	6
HK + %25 Etanol (2,5 g/L)	28	30	10,88	11,1	61	63	21	21	6,9	7,6	7	7
HK + %25 H_2O_2 (2,5 g/L)	28	30	12,10	12	57	60	53,8	53,8	6,4	7,2	4	4
HK + $CHCl_3$ (2,5 g/L)	28	30	5,01	4,5	82	85	57,4	57,4	9,2	10,2	7	6.6
HK + Fenton (Fe/ H_2O_2=0.01) (2,5 g/L)	28	30	1,60	0,70	94	98	60	60	10,6	11,7	5	3
HK + Polimer (2,5 g/L)	28	30	1,65	0,9	94	97	95,3	95	10,5	11,6	6,5	6
HK + %25 TEG (2,5 g/L)	28	30	0,71	0,6	97	98	88	88	10,9	11,8	7,5	7
HK + %25 DEE (2,5 g/L)	28	30	1,28	0,9	95	97	86	85	10,7	11,6	7,5	7
HK + %25 Glikol (2,5 g/L)	28	30	2,80	1,8	90	94	107	105	10	11,3	7,5	7
Aktif Karbon (2,5 g/L)	28	30	4,83	3,6	83	88	45	42	9	10,6	7	6
Zeolit (2,5 g/L)	28	30	0,21	0,3	99	99	25	25	11	11,9	7	6

4.1.4. Modifikasyon için fenton oksidasyonunun kullanılması

Hidrojen peroksit ve iki değerlikli demir Fenton kimyasalları olarak bilinmektedirler. Bu iki kimyasal genellikle güçlü asidik ortamda daha kararlı olmaktadırlar. Bununla birlikte, eğer ortamda organik maddeler mevcutken hidrojen peroksit ilave edilir ve ortam asitlendirilirse fazla demir iyonları ile kompleks redoks

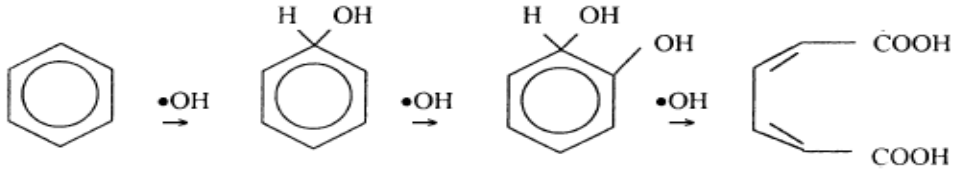
reaksiyonları meydana gelerek organik maddeleri parçalarlar (Ahn ve ark. 1999; Neyens ve Baeyens 2003). Eşitlik 4.5-8'de alifatik oganikler ve Eşitlik 4.9'da da aromatik organikler için reaksiyonlar verilmektedir:

$$Fe^{2+} + H_2O_2 = Fe^{3+} + OH^- + HO^\bullet \quad (4.5)$$

$$RH + HO^\bullet = H_2O + R^\bullet \quad (4.6)$$

$$R^\bullet + H_2O_2 = ROH + OH^\bullet \quad (4.7)$$

$$R^\bullet + O_2 = ROO^\bullet \quad (4.8)$$



(4.9)

Fenton reaksiyonları sonucu oluşan hidroksil radikalleri (oksidasyon potansiyeli: 2,8 V) ozon ve hidrojen peroksitten daha güçlü oksidantlardır. Fenton reaksiyonları oksidantları parçalayarak oldukça reaktif hidroksil radikallerinin oluşmasını sağlarlar ve bu radikaller de ağaç malzemelerinde bulunan organik bileşenleri parçalarlar (Neyens ve Baeyens 2003). İleri oksidasyon teknikleri arasında Fenton reaksiyonları büyük bir potansiyele sahiptir ve her geçen gün bu alandaki çalışmalara olan ilgi biraz daha artmaktadır. Ayrıca Fenton reaksiyonları bazı önemli avantajlara sahiptirler, bunlar arasında bütün ileri oksidasyon prosesleri içerisinde en kısa reaksiyon süresine sahip olması, Fenton raktiflerinin ucuz olması ve zehirli olmaması, homojen katalitik yapısı sayesinde kütle transfer sınırının olamaması, katalizör olarak enerji gerektirmemesi ve prosesin işletilmesinin ve kontrolünün kolay olması sayılabilir. Yukarda bahsedilen Fenton reaksiyonları ağaç malzemelerinin KOİ ve renge neden olan fenolik bileşenlerini ve diğer kompleks

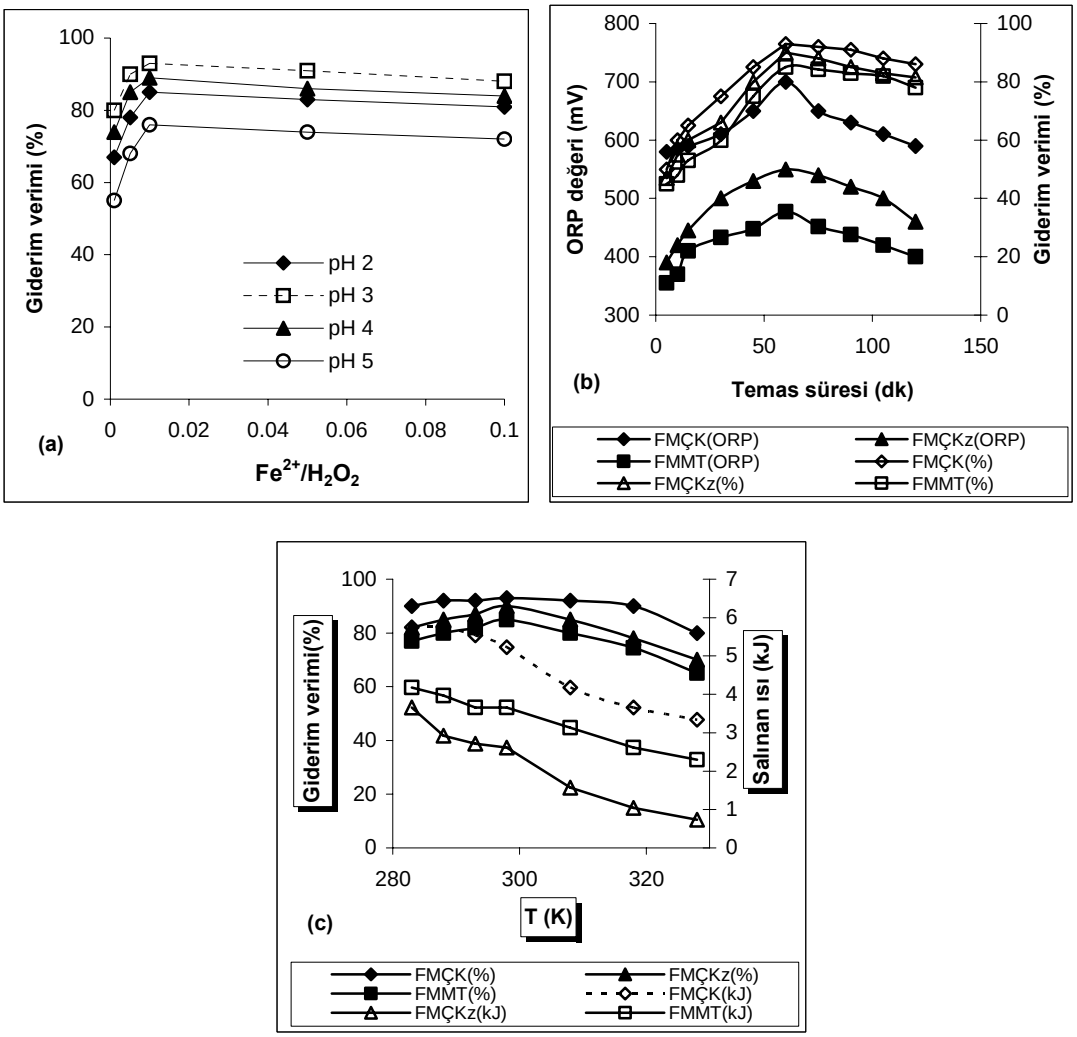
organik bileşenlerini parçalayarak uzaklaştırmış ve adsorpsiyon için gerekli aktif yüzeyleri de artırmıştır. Adsorpsiyon kapasiteleri modifiye Cd(II) ve Pb(II) için çam kabuğu ile adsorpsiyonda sırası ile 13,5 mg g^{-1} ve 11,7 mg g^{-1}, çam kozalağı ile adsorpsiyonda 10,7 mg g^{-1} ve 10,2 mg g^{-1}, meşe talaşı ile adsorpsiyonda 12,0 mg g^{-1} ve 11,0 mg g^{-1} olarak bulunmuştur.

4.1.4.1. Fe^{2+}/H_2O_2 oranının ve ORP değerinin etkisi

Fenton işlemleri ile atık su arıtımını çalışan Neyens ve Baeyens (2003) kimyasal koşulların (Fe^{2+}, Fe^{3+}, H_2O_2) ve reaksiyon karakterinin (pH, sıcaklık, organik miktarı ve inorganik bileşenler) Fenton reaksiyonlarını etkilendiklerini saptamışlardır. Bu parametreler reaksiyon verimliliğini etkiledikleri için hidroksil radikallerinin üretilmesi ve tüketilmesi açısından parametreler arasındaki karşılıkli ilişkilerin anlaşılması önemlidir. Optimum reaksiyon şartlarının belirlenmesi için yapılan çalışmalar Şekil 4.1.10'da verilmiştir. Yapılan çalışmalarda elde edilen giderim verimleri Cd(II) içindir. Adsorbanın maksimum verimi gösterdiği modifikasyondaki Fe^{2+}/H_2O_2 oranı (adsorbanın birim ağırlığı başına en fazla ağır metal adsorpladığı oran) daha sonraki çalışmalarda kullanılmak üzere seçilmiştir. Optimum Fe^{2+}/H_2O_2 oranı pH 3'de ve 60 dakika temas süresinde % 93 verim (Cd için) ile 0,01 olarak bulunmuştur. Şekil 4.1.10(b)'den de anlaşılacağı üzere optimum reaksiyon süresi % 93 verim ile 60 dakika olarak bulunmuştur.

Şekil 4.1.10(b) ayrıca ORP değerlerinin maksimum verim elde edilinceye kadar modifikasyon verimi ile uyumlu gittiğini göstermektedir. Maksimum verim elde edildikten sonra ORP değeri adsorban bileşenleri ile Fenton kimyasalları arasındaki reaksiyonun azalmasından dolayı hızlı bir şekilde düşmüştür. Kabuk tarafından suya verilen KOİ miktarının da ham kabuk için 1800 mgO_2 L^{-1}'den FMÇK (Fe/ H_2O_2 = 0,01) için 60 mgO_2 L^{-1}'ye, ham kozalak için 800 mgO_2 L^{-1}'den FMÇKz (Fe/ H_2O_2 = 0,01) için 50 mgO_2 L^{-1}'ye ve ham talaş için 1020 mgO_2 L^{-1}'den FMMT (Fe/ H_2O_2 = 0,01) için 58 mgO_2 L^{-1}'ye düştüğü görülmüştür (Tablo 4.1.4 ve Tablo 4.1.5).

Yaptığımız çalışmada (Şekil 4.1.10c) ayrıca reaksiyonun ekzotermik olduğunu ve maksimum adsorpsiyon veriminin 298 K'de yapılan modifikasyondan sonra gerçekleştiği görülmüştür (giderilen her mg L^{-1} KOİ başına ~2,77 J ısı salınmıştır).



Şekil 4.1.10: Reaksiyon koşullarının Fenton modifikasyonuna etkisi; (a): Fe/ H_2O_2 oranının ve pH nın etkisi, (b): temas süresinin etkisi, (c): sıcaklığın etkisi.

Tablo 4.1.5: Ağaç malzemelerinden çam kozalağının ve meşe talaşının ağır metal adsorpsiyon kapasitesinin artırılmasına değişik modifikasyon mototlarının etkisi (TEG: tetraetilen glikol; DEE: dietil eter; AMİ konsantrasyonu: 35 mg/L; karıştırma hızı: 200 rpm; temas süresi: 90 dk)

Modifikasyon işlemi	Doz ($g\ L^{-1}$)	qe ($mg\ g^{-1}$)				COD ($mg\ l^{-1}$)		Yaklaşık pH	
		Çam kozalağı		Meşe talaşı		Çam kozalağı	Meşe talaşı	İlk	Son
		Cd^{2+}	Pb^{2+}	Cd^{2+}	Pb^{2+}				
Ham Malzeme	10	1,85	2,10	0,15	0,20	1030	1140	7,0	6,0
HCl modifikasyonu	10	3,10	3,40	0,20	0,22	80	93	6,0	4,0
NaOH modifikasyonu	3,0	10,0	9,5	1,33	0,96	32	38	7,0	6,5
Aseton modifikasyonu	3,0	6,0	6,0	4,25	4,60	70	82	6,0	4,5
Etanol modifikasyonu	3,0	5,35	5,50	3,0	3,30	20	35	7,0	7,0
H_2O_2 modifikasyonu	3,0	4,50	4,75	2,50	2,80	50	60	6,0	5,0
$CHCl_3$ modifikasyonu	3,0	7,0	7,50	4,0	4,35	53	65	7,0	6,5
Fenton modifikasyonu	3,0	10,72	10,22	12,0	11,0	50	58	6,0	5,2
Polimer modifikasyonu	3,0	10,30	9,50	6,45	6,0	85	96	7,0	6,5
TEG modifikasyonu	3,0	9,0	9,40	5,50	5,80	80	88	7,0	6,5
DEE modifikasyonu	3,0	8,50	8,75	5,0	5,30	75	85	7,0	6,5

4.1.5. Modifikasyon için polimerizasyonun kullanılması

Şelat yapan adsorbanların bir çoğunda fonksiyonel gruplar ile elektron verici atomlar çapraz bağlı bileşikler tarafından desteklenen polimerik yapılarla üç boyutlu bir ağın bir parçası olarak bağlanırlar (Sengupta ve ark. 1991). Polimerizasyon sonucu oluşan ligantların optimum düzen ve dağılımda olması ve bunların metal adsorplama yatkınlıklarının artırılması geçmişte yapılan birçok çalışmanın konusu olmuşlardır (Melby 1975; Warshawsky 1986). Bu çalışmada da ağaç malzemelerinin ağır metal adsorpsiyonunu artırmak için aşı (graft) polimerizasyonu yapılmış ve çapraz bağlanma ile polimerlerin adsorplama kapasitelerinin dahada artırılmasına çalışılmıştır. Aşı polimerizasyonu bir çok çalışmada adsorbanların yüzey modifkasyonları için önde gelen polimerizasyon işlemlerinden olmuştur (Iwakura ve ark. 1966; Ikada ve ark. 1995). Polimerizasyon prosesi önce uygun polimerik yapılar üzerinde serbest radikallerin oluşması ve daha sonra bu radikallerin kompleksleştirici bileşenleri de içeren monomerlerin polimerleştirilmesi için asıl başlatıcı olarak kullanılmaları esasına dayanmaktadır. Bizim çalışmamızda aşı polimerizasyonu doğrudan uygulanmamış bunun yerine iki aşamalı bir işlem takip edilmiştir. Birinci aşamada adsorbanın renk ve KOİ ye neden olan organik bileşenlerinin uzaklaştırılması amacı ile bir ön asit modifikasyonu uygulanmıştır. İkinci aşamada poliakrilamit kullanılarak adsorpsiyon kapasitesini daha da artırmak amacı ile aşı

polimerizasyonu yapılmıştır. Polimerle modifikasyonun ağaç malzemelerinin adsorpsiyon kapasitesini artırdığı Tablo 4.1.4 ve Tablo 4.1.5'den görülmektedir. Ayrıca işlemden sonra suya karışan KOİ miktarları da 85-95 mg L^{-1} seviyelerine düşmüştür.

4.1.6. Modifikasyon için organik çözücülerin kullanılması

Ağaç malzemelerinin polimerik lignin gibi bazı bileşenleri organik çözücülerin içinde suda olduğundan daha hızlı çözünürler. Çözünme işlemi hidrojen bağı, iyon-dipol etkileşimi, dipol-dipol etkileşimi, dipol-indüze dipol etkileşimi, elektron alışverişi, solvofobik etkileşimler gibi moleküller arası etkileşimlerden etkilenmektedir (Reichard 1988). Aseton, etanol, kloroform, formaldehit, tetraetilen glikol, dietil eter ve glikol bu amaçla çalışmalarımızda kullanılan organik çözücülerdir. Bu organik çözücüler kabuk, talaş ve kozalakta bulunan tanen, lignin ve selüloz gibi polimerik bileşenleri parçalayarak bunların adsorbandan uzaklaştırılmasını sağlamakta ve arıtılmış suya karışmalarını engellemektedir. Ağaç malzemelerinin bileşenleri arasında polar bileşenler (tanenler, polifenoller, glikozidler) genellikle polar olmayan bileşenlerden (yağlar, reçineler, terpenler, steroidler v.b.) 3 ile 5 kat daha fazla bulunurlar. Bununla birlikte deneylerde kullanılan organik çözücülerden aseton, etanol ve glikol daha polar gruplara sahipken, kloroform, tetraetilen glikol ve dietil eter polar olmayan gruplara sahiptirler. Tablo 4.1.4 ve Tablo 4.1.5'den de görüleceği üzere polar olmayan çözücülerle yapılan modifikasyonlar ağır metal adsorpsiyon verimlerini polar olan çözücülerle yapılan modifikasyonlarda elde edilen verimlerden daha fazla artırmıştır. Bu durum adsorbanların polar olmayan bileşenleri ile polar olmayan çözücülerin etkileşmesi (benzer benzeri çözer kuralı) ve bu bileşnlerin uzaklaştırılması ile açıklanabilir. Adsorbanların polar olmayan bileşenleri adsorpsiyon verimini artırmamaktadır. Bu bileşenlerin adsorbandan uzaklaştırılması aktif yüzeyleri artırırken, suya karışan KOİ miktarını da azaltmaktadır. Bununla birlikte adsorbanın selüloz, fenoller, basit şekerler, nişasta ve basit amino asitler gibi polar bileşenleri de

polar çözücülerde daha iyi çözünmektedirler. Adsorbanın polar bileşenleri genellikle adsorpsiyonda önemli rol oynarlar. Bu yüzden polar çözücülerle yapılan modifikasyonlar adsorpsiyon kapasitesini azaltmışlardır. Giderim verimleri modifiye çam kabuğu ile adsorpsiyonda Cd(II) ve Pb(II) için sırası ile şu şekilde olmuştur: aseton modifikasyonu ile % 65 ve % 69; etanol modifikasyonu ile % 61 ve % 63; kloroform modifikasyonu ile % 82 ve % 85; tetraetilen glikol (TEG) modifikasyonu ile % 97 ve % 98; dietil eter (DEE) modifikasyonu ile % 95 ve % 97 ve glikol modifikasyonu ile % 90 ve % 94.

4.1.7. Değerlendirme

Bu çalışmada açık bir şekilde görülmüştür ki, modifiye ağaç malzemeleri ağır metal giderimi için etkili bir adsorban olabilecek potansiyele sahiptirler. Elde edilien sonuçlara göre kurşunun adsorpsiyonu kadmiyomdan daha yüksek olmuştur. Bununla birlikte adsorpsiyon kapasitesi ve hızının modifikasyon metodu, ağır metal konsantrasyonu, ilk pH ve kabuk dozu ile değişebildiği görülmüştür. Ayrıca ağaç malzemelerinin kimyasal olarak modifikasyonunun uygulanabilir olduğu ve arıtılmış suda KOİ artışına sebep olan bileşenlerin modifikasyonla oldukça düştüğü gözlemlenmiştir. Optimum modifikasyon prosesleri olarak HCl (% 85), NaOH (% 98), Fenton (% 94), polymerleştirme (% 94), tetraetilen glikol (% 97) ve dietil eter (% 97) modifikasyonları bulunmuştur.

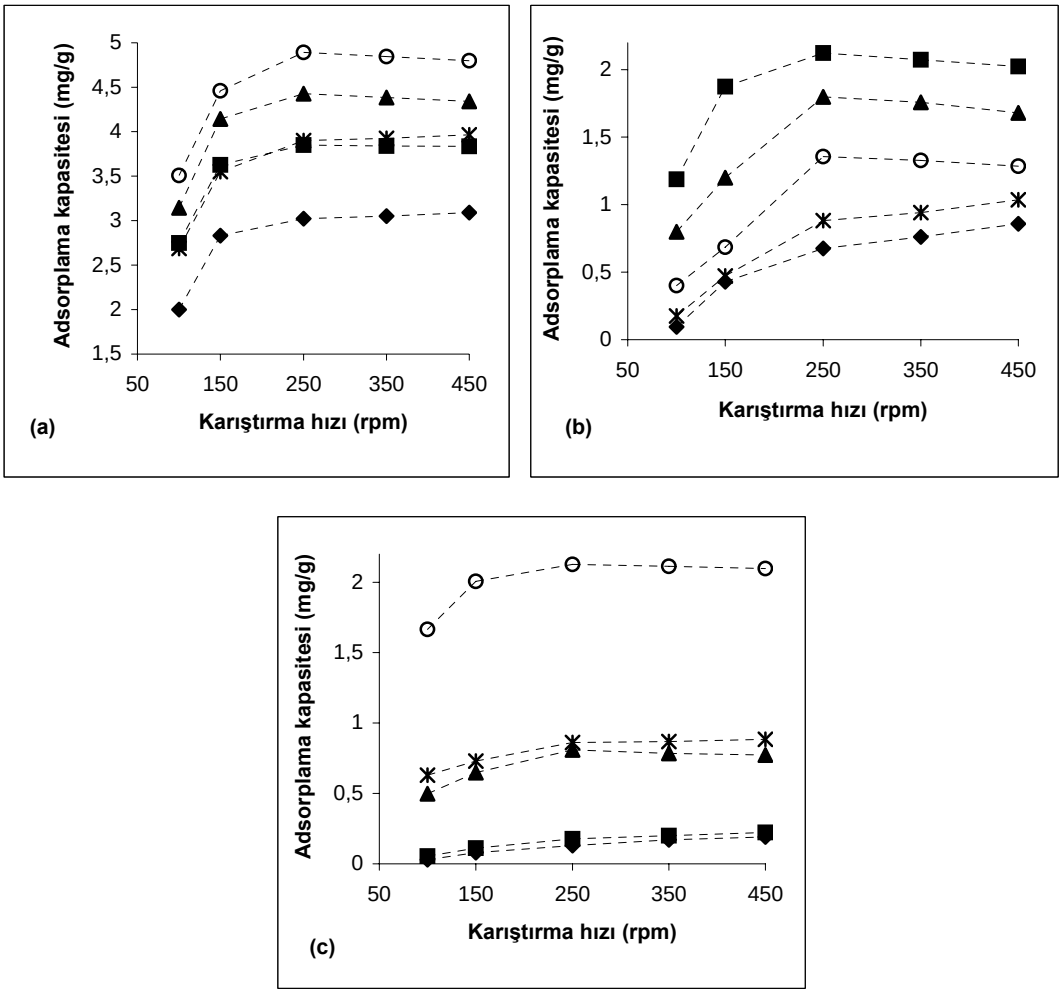
4.2. HCl ile Modifiye Edilen Ağaç Malzemeleri Kullanılarak Ağır Metal Adsorpsiyonunun Kinetik ve Termodinamik Açıdan İncelenmesi

4.2.1. Karıştırma hızının etkisi

Karıştırma işlemleri enerji gerektiren işlemler olması ve adsorpsiyon verimliliğini etkilemeleri açısından önemlidirler. Ayrıca kinetik parametreler üzerinde de önemli etkilere sahiptirler. Bu yüzden ağır metallerin giderimi için optimum karıştırma hızını belirlemek önemlidir. Şekil 4.2.1(a), (b) ve (c)'ye göre Cd(II), Pb(II), Cu(II), Ni(II) ve Cr(VI) için adsorpsiyon değerleri HCl ile modifiye edilmiş her üç adsorban için de 100 rpm de en düşük seviyede iken karıştırma hızı ile artarak 250 rpm'de maksimum olmuş ve daha sonra 450 rpm'e kadar bir miktar düşmüştür. Bu etki, karıştırma ile adsorban partiküllerini çevreleyen sınır tabakası kalınlığının azalması ile açıklanabilir. Adsorban adsorbat çözeltisi karıştırıldığı zaman, katı partiküller (adsorbanlar) çözelti içerisinde hızlı bir şekilde hareket ederler ve bu durum katı partiküllerin yüzeylerinin yakınındaki metal konsantrasyonunun artmasına sebep olur. Böylece adsorbanın bütün metallere ulaşması daha da kolaylaşır. Karıştırma hızının artması ile metallerin adsorban partikülleri ve onları çevreleyen sıvı arasındaki sınır tabakasına difüzyonları artacağı için, dış kütle transfer hızı da artacak ve dengeye daha çabuk ulaşılacaktır. Tablo 4.2.1 karıştırma hızı ile difüzyon parametrelerinin değişimini vermektedir. Karıştırma hızı 250 rpm'in üzerine çıktığında difüzyon hızı azalmaktadır. Bu durum muhtemelen yüksek karıştırma hızlarının adsorban yüzeyi ve metal iyonları arasında yeni oluşmuş bağları koparmaya yetecek ilave enerjiler sağlaması ve oluşan bağların koparak desorpsiyona sebep olmaları ile açıklanabilir. Tablo 4.2.1 karıştırma hızının difüzyon katsayılarını da önemli derecede etkilediğini göstermektedir.

Tablo 4.2.1:HCl ile modifiye ağaç malzemeleri için kesikli sistemde karıştırma hızının fonksiyonu olarak difüzyon parametrelerinin değişimi

Adsorban Türü	Ağır metal	Karıştırma Hızı (rpm)	Dış kütle transferi ve film difüzyonu (*10^{-4}m min^{-1})			Partikül içi kütle transferi ve gözenek difüzyonu (*10^{-2}mg g^{-1} $min^{-0.5}$)		
			k_s	y	R^2	k_d	y	R^2
HCl ile modifiye çam kabuğu (HMÇK)	Cd(II)	150	2,01	-0,30	0,98	3,48	2,54	0,97
		250	2,32	-0,32	0,98	3,88	2,69	0,94
		350	2,03	-0,33	0,98	3,39	2,77	0,95
		450	2,04	-0,34	0,96	3,39	2,81	0,94
	Pb(II)	150	2,50	-0,37	0,97	4,31	3,26	0,93
		250	2,75	-0,39	0,95	4,63	3,46	0,92
		350	2,64	-0,39	0,93	4,46	3,46	0,90
		450	2,54	-0,39	0,92	4,28	3,47	0,89
	Cu(II)	150	2,60	-0,36	0,96	5,18	3,72	0,94
		250	2,80	-0,40	0.94	5,58	4,02	0,98
		350	2,29	-0,39	0,86	5,24	4,01	0,95
		450	2,58	-0,40	0,90	4,69	4,02	0,91
	Ni(II)	150	2,07	-0,33	0,99	5,07	4,05	0,98
		250	2,11	-0,37	0,98	5,00	4,49	0,97
		350	1,87	-0,37	0,96	4,45	4,48	0,95
		450	1,58	-0,37	0,97	3,78	4,49	0,95
	Cr(VI)	150	1,95	-0,31	0,94	4,00	3,20	0,89
		250	2,18	-0,35	0,99	4,41	3,55	0,99
		350	2,11	-0,35	0,99	4,26	3,59	0,99
		450	2,05	-0,36	0,99	4,10	3,63	0,99
HCl ile modifiye çam kozalağı (HMÇKz)	Cd(II)	150	10,55	0,02	0,99	22,57	-1,32	0,99
		250	11,90	-0,008	0,98	24,64	-1,18	0,99
		350	11,78	-0,02	0,98	24,21	-1,07	0,99
		450	11,70	-0,02	0,99	23,78	-0.95	0,99
	Pb(II)	150	10,20	-0,11	0,98	20,29	-0,18	0,95
		250	10,75	-0,15	0,99	21,03	0,49	0,99
		350	10,63	-0,14	0,99	20,96	0,45	0,99
		450	10,49	-0,14	0,99	20,80	0,41	0,99
	Cu(II)	150	9,62	-0,035	0,99	24,16	-0,76	0,98
		250	12,38	-0,067	0,99	28,94	-0,56	0,98
		350	12,11	-0,064	0,99	28,44	-0,57	0,97
		450	12,07	-0,057	0,99	28,52	-0,66	0,97
	Ni(II)	150	8,67	0,008	0,98	22,26	-1,51	0,98
		250	9,30	-0,040	0,99	27,25	-0,81	0,99
		350	8,98	-0,039	0,99	26,90	-0,78	0,99
		450	8,75	-0,038	0,99	26,35	-0,78	0,99
	Cr(VI)	150	7,23	0,005	0,99	19,35	-1,06	0,99
		250	8,23	-0,029	0,98	21,29	-0,74	0,99
		350	7,78	-0,044	0,94	20,24	-0,53	0,97
		450	7,60	-0,053	0,94	19,63	-0,39	0,97
HCl ile modifiye meşe talaşı (HMMT)	Cd(II)	150	2,03	0,0030	0,99	4,86	-0,29	0,99
		250	2,13	-0,0006	0,99	5,03	-0,26	0,99
		350	2,09	-0,0061	0,98	4,96	-0,21	0,99
		450	2,06	-0,0078	0,98	4,87	-0,18	0,99
	Pb(II)	150	1,86	0,0003	0,99	4,78	-0,26	0,99
		250	1,97	-0,0066	0,97	5,10	-0,20	0,99
		350	1,94	-0,0085	0,97	4,98	-0,18	0,99
		450	1,87	-0,0105	0,97	4,81	-0,14	0,99
	Cu(II)	150	3,42	-0,037	0,98	11,0	0,059	0,99
		250	4,00	-0,055	0,85	12,2	0,264	0,91
		350	3,85	-0,054	0,80	12,0	0,255	0,87
		450	3,65	-0,055	0,80	11,5	0,248	0,86
	Ni(II)	150	4,00	-0,128	0,97	20,0	1,150	0,98
		250	5,00	-0,142	0,85	22,9	1,635	0,91
		350	4,75	-0,143	0,81	22,0	1,656	0,88
		450	4,52	-0,142	0,81	21,5	1,641	0,88
	Cr(VI)	150	2,23	-0,056	0,98	2,7	0,608	0,99
		250	3,00	-0,067	0,92	2,8	0,734	0,96
		350	2,88	-0,068	0,89	2,8	0,746	0,94
		450	2,65	-0,071	0,73	2,7	0,777	0,81

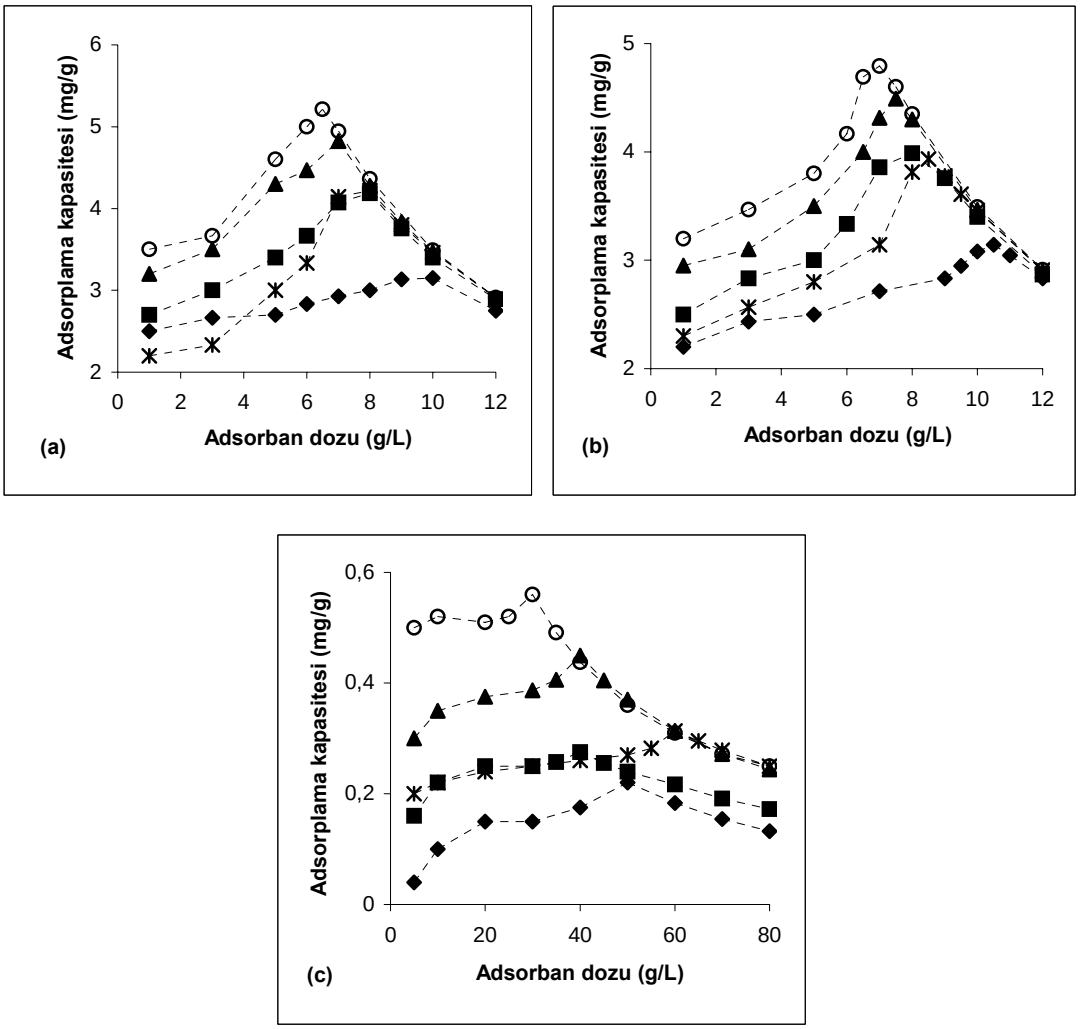


Şekil 4.2.1: HCl ile modifiye ağaç malzemeleri kullanılarak kesikli sistemde ağır metal gideriminde karıştırma hızının adsorpsiyon kapasitesi üzerine olan etkisini gösteren grafikler (a), HCl ile modifiye çam kabuğu; (b), HCl ile modifiye çam kozalağı; (c), HCl ile modifiye meşe talaşı (♦: Cd(II); ■: Pb(II); ▲: Cu(II); o: Ni(II); ∗: Cr(VI))

4.2.2. HCl ile modifiye edilen ağaç malzemeleri kullanılarak ağır metal adsorpsiyonuna adsorban dozunun etkisi

Şekil 4.2.2(a), (b) ve (c) göstermektedir ki, adsorpsiyon verimi HCl ile modifiye ağaç malzemesi dozu ile birlikte dereceli olarak belli bir değere kadar artmakta ve bundan sonra yatay bir seyir izlemektedir. Herbir adsorban ve ağır metal için elde edilen optimum dozlar Tablo 4.2.2'de gösterilmiştir. Bu sonuçlar da göstermektedir ki, giderim verimi ile adsorban konsantrasyonu (dozu) arasındaki

ilişki (doğru orantı) adsorpsiyon bölgelerinin miktarındaki artış ile orantılıdır ve dengeye ulaşıldıktan sonra bu artışın verime fazla bir katkısı olmamaktadır.



Şekil 4.2.2: HCl ile modifiye ağaç malzemeleri kullanılarak kesikli sistemde ağır metal gideriminde adsorban dozunun adsorpsiyon kapasitesi üzerine olan etkisini gösteren grafikler (a), HCl ile modifiye çam kabuğu; (b), HCl ile modifiye çam kozalağı; (c), HCl ile modifiye meşe talaşı (♦: Cd(II); ■: Pb(II); ▲: Cu(II); o: Ni(II); ∗: Cr(VI))

Tablo 4.2.2: HCl ile modifiye ağaç malzemeleri ile maksimum adsorpsiyon için kesikli sistemde bulunan adsorban dozları. HMÇK: HCl ile modifiye çam kabuğu, HMÇKz: HCl ile modifiye çam kozalağı, HMMT: HCl ile modifiye meşe talaşı

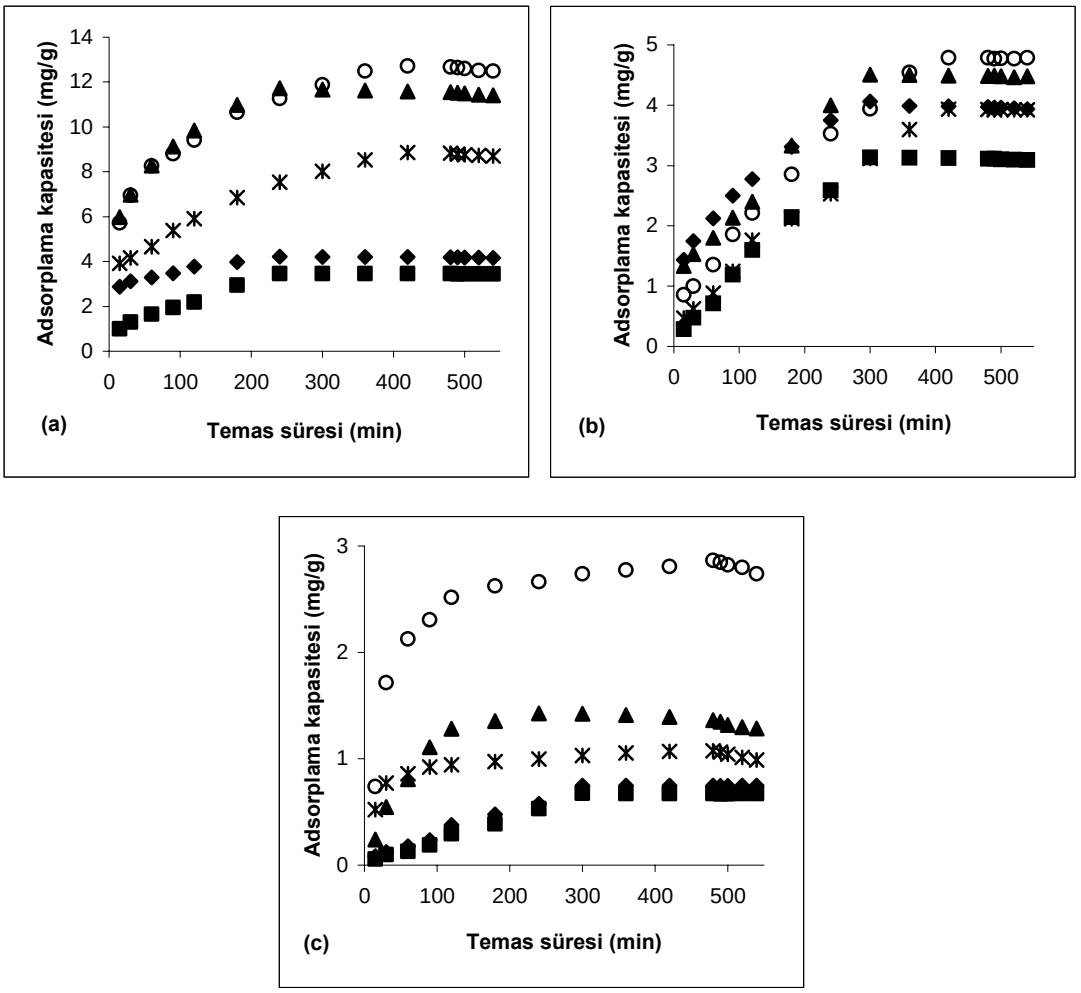
Adsorban çeşitleri	Giderilen ağır metaller için gerekli adsorban dozu				
	Cd(II)	Pb(II)	Cu(II)	Ni(II)	Cr(VI)
HMÇK (g L^{-1})	10,0	8,0	7,0	6,5	8,0
HMÇKz (g L^{-1})	10,5	8,0	7,5	7,0	8,5
HMMT (g L^{-1})	50,0	45	40	30	60

4.2.3. HCl ile modifiye edilen ağaç malzemeleri kullanılarak ağır metal adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi

Temas süresi çalışmaları adsorpsiyonun dengeye ulaşma süresinin ve kinetik parametrelerin belirlenmesi açısından çok önemlidir. Sabit ağır metal konsantrasyonu ve adsorban dozunda ağır metallerin adsorpsiyonu zamanla artış göstermiştir. Şekil 4.2.3(a), (b) ve (c)'den de görüleceği üzere adsorpsiyon hızı ilk olarak hızlı bir şekilde artmış ve dengeye ulaşma süreleri 4 ile 8 saat arasında gerçekleşmiştir. Dengedeki adsorpsiyon kapasiteleri ve dengeye ulaşma süreleri Tablo 4.2.3'de verilmiştir. Dengeye ulaşıldıktan sonra giderim verimleri yaklaşık % 4 ile % 10 arasında azalmıştır. Bu durumun adsorban yüzeyinin ağır metal iyonlarına doyması ve devamında adsorpsiyon ve desorpsiyonun birlikte gerçekleşmesi sonucunda olabileceği düşünülmektedir.

Tablo 4.2.3: HCl ile modifiye ağaç malzemeleri için kesikli sistemde elde edilen adsorpsiyon kapasiteleri (mg/g) ve dengeye ulaşma süreleri (min: dakika). HMÇK: HCl ile modifiye çam kabuğu, HMÇKz: HCl ile modifiye çam kozalağı, HMMT: HCl ile modifiye meşe talaşı

Adsorban çeşitleri	Giderilen ağır metaller									
	Cd(II)		Pb(II)		Cu(II)		Ni(II)		Cr(VI)	
	Kapst ($mg\ g^{-1}$)	Denge (min)	Kapst ($mg\ g^{-1}$)	Denge (min)	Kapst ($mg\ g^{-1}$)	Denge (min)	Kapst ($mg\ g^{-1}$)	Denge (min)	Kapst ($mg\ g^{-1}$)	Denge (min)
HMÇK	3.46	240	4.21	240	11.73	240	12.73	420	8.86	420
HMÇKz	3.13	360	4.06	300	4.51	300	4.79	420	3.94	420
HMMT	0.68	300	0.75	300	1.43	240	2.87	480	1.07	480



Şekil 4.2.3: HCl ile modifiye ağaç malzemeleri kullanılarak kesikli sistemde ağır metal gideriminde temas süresinin adsorpsiyon kapasitesi üzerine olan etkisini gösteren grafikler (a), HCl ile modifiye çam kabuğu; (b), HCl ile modifiye çam kozalağı; (c), HCl ile modifiye meşe talaşı (♦: Cd(II); ■: Pb(II); ▲: Cu(II); o: Ni(II); ∗: Cr(VI))

4.2.4. HCl ile modifiye edilen ağaç malzemeleri kullanılarak ağır metal adsorpsiyonuna çözelti pH sının etkisi

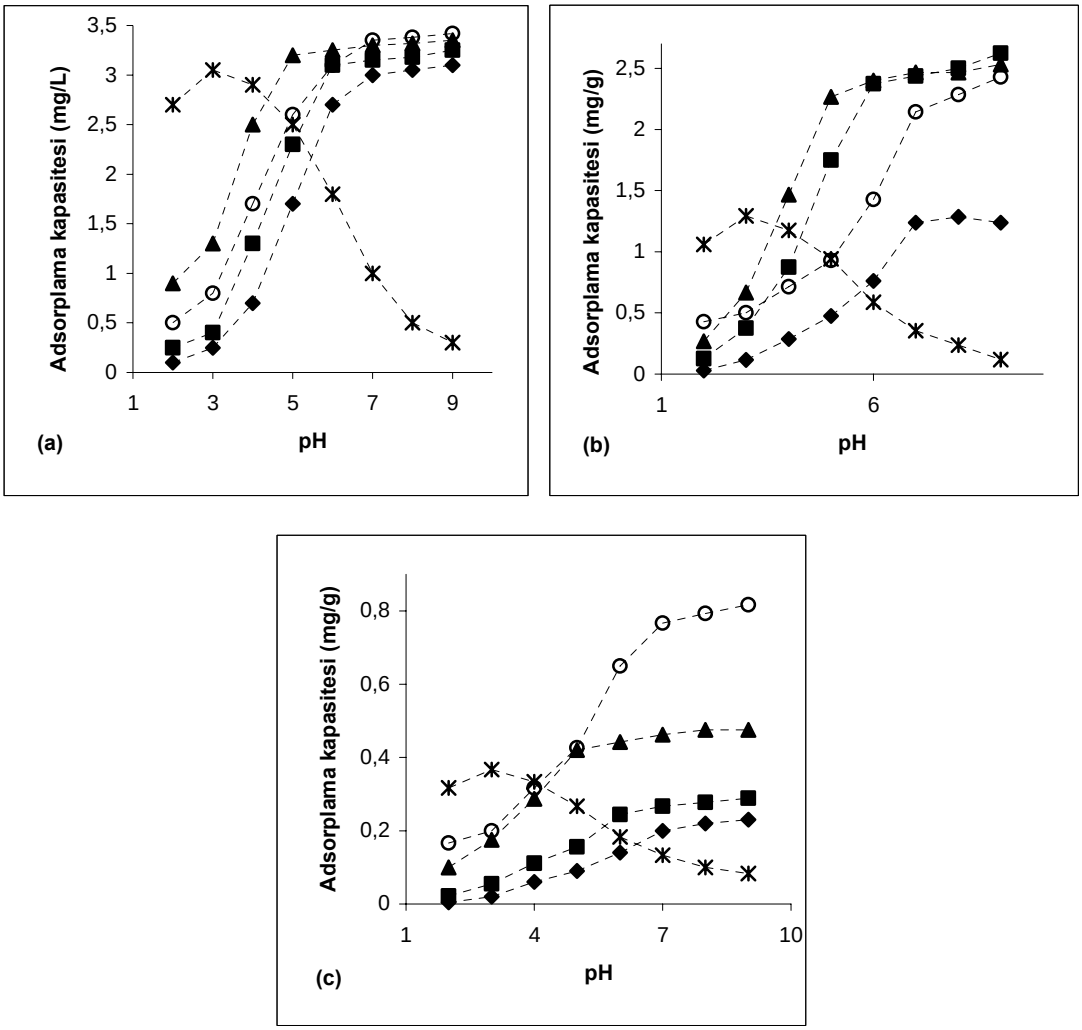
HCl ile modifiye ağaç malzemeleri tarafından ağır metal giderimine pH'nın etkisi Şekil 4.2.4(a), (b) ve (c)'de gösterilmektedir. Çözeltilerin pH'sı adsorpsiyon proseslerini kontrol eden önemli bir parametredir. pH çalışması için maksimum adsorpsiyon kapasiteleri HMÇK, HMÇKz ve HMMT ile Cd(II) giderimi için sırası ile pH 8 de 3,1, 1,3 ve 0,2 mg g^{-1}, Pb(II) giderimi için sırası ile pH 7 de 3,2, 2,4 ve

0,3 mg g^{-1}, Cu(II) giderimi için sırası ile pH 7 de 3,3, 2,5 ve 0,5 mg g^{-1}, Ni(II) giderimi için sırası ile pH 8 de 3,4, 2,3 ve 0,8 mg g^{-1} ve Cr(VI) giderimi için sırası ile ile pH 3 de 3,1, 1,3 ve 0,4 mg g^{-1} olarak bulunmuştur. Daha önce yapılan çalışmalara bakıldığında kadmiyum, kurşun, bakır ve nikel iyonları pH <8'de +2 değerlikli hallerinde bulunurken, pH>8'de hidroksil halinde bulunmaktadırlar (Gaballah ve Kilbertus 1998). Çalışmalarımızda da bu durum göz önünde bulundurularak pH 2-9 aralığında çalışılmıştır. Muhtemel adsorpsiyon mekanizması Eşitlik 4.2.1'de gösterildiği üzere +2 değerlikli ağır metal iyonları adsorban yüzeyinde bulunan aktif yüzeylerdeki O^{-2} iyonlarına bağlanmakta ve pH'nın düşmesine neden olan H^{+} iyonları salınmaktadır.

$$Ar(OH)_2 + M^{2+} + 2\ H_2O \rightarrow ArO_2M + 2H^{+} + 2\ H_2O \qquad (4.2.1)$$

Burada, *Ar* talaşta bulunan fonksiyonel grupları (ligninin fenolik grupları veya polisakkaritlerin karboksilik grupları) temsil etmekte ve *M*'de metal iyonlarını temsil etmektedir. Altı değerlikli krom iyonlarının adsorpsiyonunda ise Cr(VI) iyonları değişen pH ile değişik formlarda bulunabilmektedir. Bu formlar H_2CrO_4, $HCrO_4^{-}$, $Cr_2O_7^{2-}$ ve CrO_4^{2-} şeklindedir. pH 3 de $HCrO_4^{-}$ baskın türdür. Modifiye ağaç malzemesinin yüzeyi düşük pH larda pozitif olarak yüklenmekte ve bu durum negatif yüklü $HCrO_4^{-}$ iyonlarının adsorplanmasını artırmaktadır. $HCrO_4^{-}$ iyonları asidik koşullarda aktif yüzeylerdeki OH^{-} iyonları ile çok kolay bir şekilde yer değiştirebilmektedirler.

$$ArOH + HCrO_4^{-} + H^{+} \rightarrow ArHCrO_4 + H_2O \qquad (4.2.2)$$



Şekil 4.2.4: HCl ile modifiye ağaç malzemeleri kullanılarak kesikli sistemde ağır metal gideriminde ortam pH'sının adsorpsiyon kapasitesi üzerine olan etkisini gösteren grafikler (a), HCl ile modifiye çam kabuğu; (b), HCl ile modifiye çam kozalağı; (c), HCl ile modifiye meşe talaşı (♦: Cd(II); ■: Pb(II); ▲: Cu(II); o: Ni(II); ∗: Cr(VI))

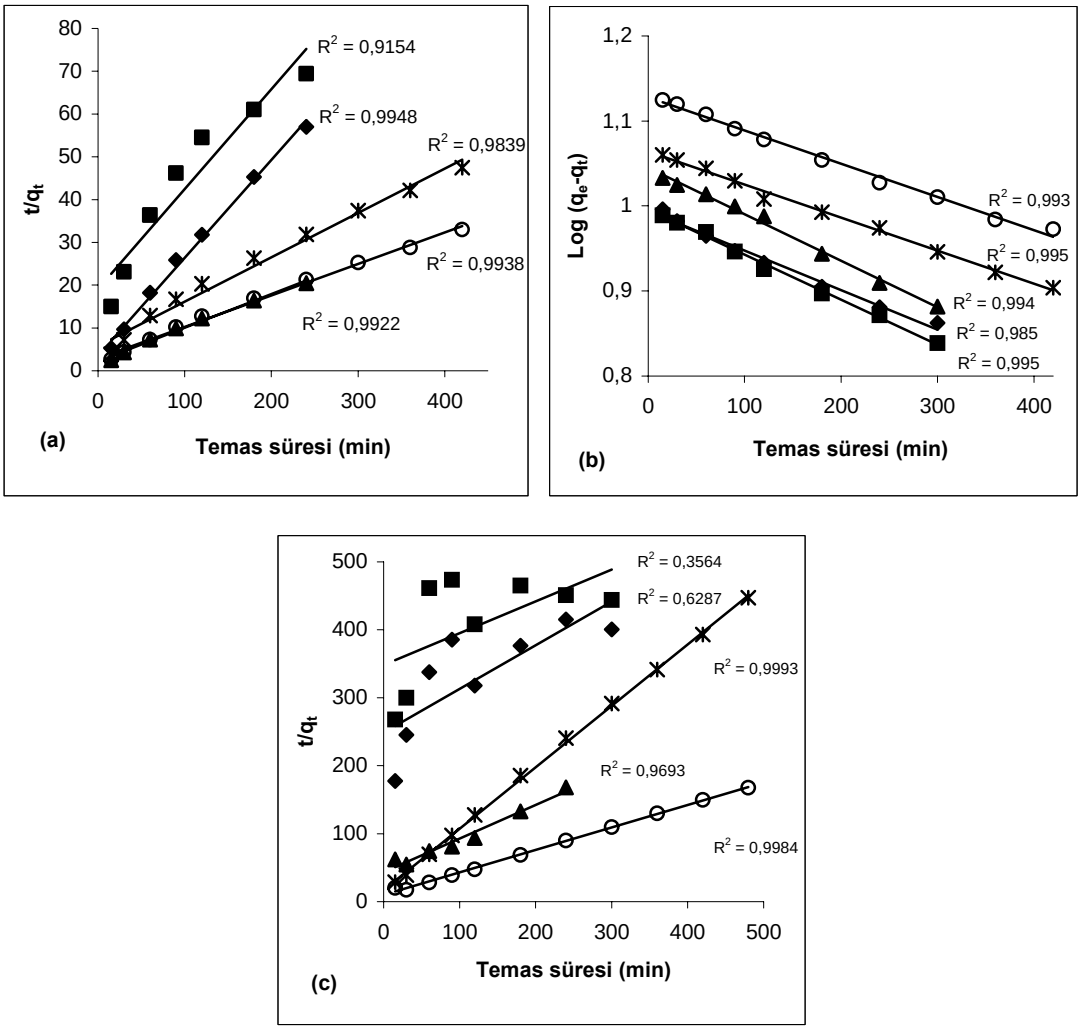
4.2.5. HCl ile modifiye edilen ağaç malzemeleri kullanılarak ağır metal adsorpsiyonunda adsorpsiyon kinetiklerinin belirlenmesi

Adsorpsiyon proseslerinin değerlendirilmesinde iki önemli fizikokimyasal kavram vardır; adsorpsiyonun dengeye ulaşması ve adsorpsiyon kinetikleri. Adsorpsiyon dengesi ara yüzeydeki sorbat konsantrasyonu ile çözeltideki sorbat konsantrasyonu bir dengeye ulaştığında gerçekleşir. Adsorpsiyon dengesi adsorbanın kapasitesini veya adsorplamaya yatkınlığını belirlemede en önemli parametredir.

Ayrıca adsorpsiyon hızının sorbat konsantrasyonundan nasıl etkilendiği, adsorpsiyon kapasitesinden veya adsorbanın karakterinden nasıl etkilendiği gibi verilerin belirlenmesi de çok önemlidir. Kinetik analizlerden adsorpsiyon işleminin tamamlanması için gerekli temas süresini belirleyen adsorpsiyon hızı belirlenebilmektedir. Adsorpsiyon işlemleri iyon değişimi, şelatlaşma, fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon işlemlerinin bir veya birkaçını içerebilir. Katı fazdaki kimyasal reaksiyonlar hızlıysa ve katı faz transfer işlemleri ile paralel gitmiyorsa, bütün reaksiyon hızını sıvı faz transferi belirliyor demektir. Örneğin sıvı faz kütle transferi, yüzey film difüzyonu, gözenek difüzyonu gibi.

Ağır metal iyonlarının HCl ile modifiye ağaç malzemeleri tarafından adsorpsiyon kinetiklerini belirlemek amacı ile değişik temas sürelerinde çalışıldı. Daha sonra elde edilen veriler yalancı birinci tip ve yalancı ikinci tip kinetiklere uygulandılar. HMÇK ile Cd(II) ve Pb(II) adsorpsiynu için yalancı birinci tip kinetikten hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi (q_e) değerleri deneysel verilere, yalancı ikinci tip kinetiğe göre oldukça yakındırlar (Δq_e) (Şekil 4.2.5; Tablo 4.2.4). HMÇK ile Cu(II), Ni(II) ve Cr(VI) adsorpsiyonu için ise tam tersi bir durum sözkonusudur. HMÇKz ile adsorpsiyonda bütün metaller için yalancı birinci derece kinetik uygun olmaktadır. Yine Δq_e ve R^2 değerlerine bakıldığında HMMT ile Cd(II), Pb(II) ve Cu(II) adsorpsiyonunda birinci tip kinetikler daha uygun görünürken Ni(II) ve Cr(VI) için ikinci tip kinetikler daha uygun görünmektedir. Yalancı birinci tip ve ikinci tip kinetik verileri Cd(II), Pb(II), Cu(II), Ni(II) ve Cr(VI) için sırası ile Tablo 4.2.4'de verilmiştir.

Şekil 4.2.6 zamanın bir fonksiyonu olarak ağır metal iyonlarının HCl ile modifiye ağaç malzemesi için gözenek ve film difüzyonunu göstermektedir. Dış kütle transferi ve partikül içi difüzyon için değişik karıştırma hızlarında elde edilen veriler Tablo 4.2.1'de ve 250 rpm karıştırma hızında elde edilen veriler Tablo 4.2.4'de verilmiştir. Şekil 4.2.6'da gösterilen doğruların orijinden geçmemesi (y eksenini kesim noktasının 0 dan farklı olması) her iki difüzyon türünün de tek başına hız sınırlayıcı olmadığını göstermektedir. Bununla birlikte film difüzyonu için elde edilen y değerlerinin gözenek difüzyonuna göre çok düşük olması yani orjinin oldukça yakınından geçmesi adsorpsiyon işleminde film difüzyonunun daha baskın olduğunu göstermektedir.

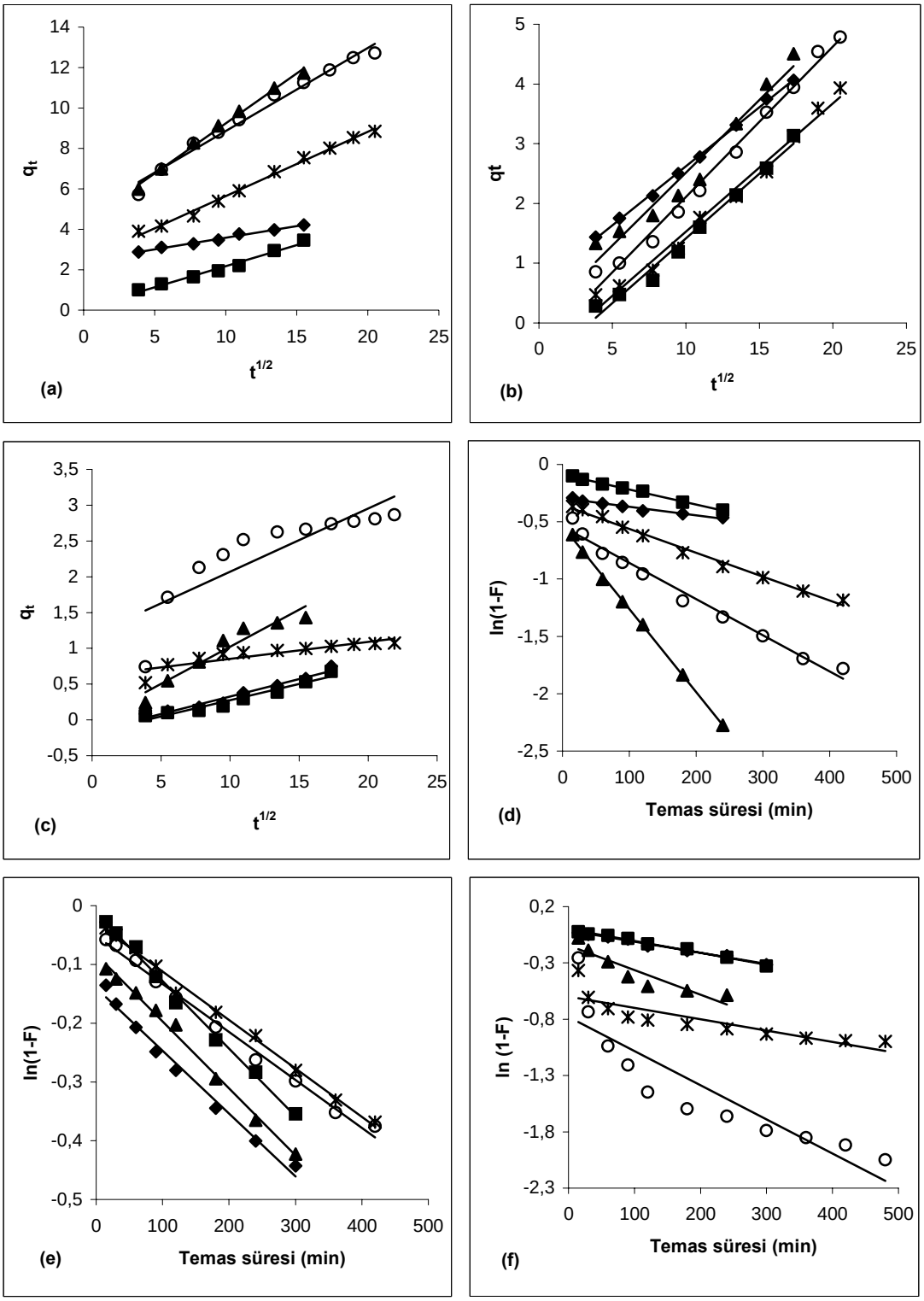


Şekil 4.2.5: HCl ile modifiye ağaç malzemeleri kullanılarak kesikli sistemde ağır metal adsorpsiyonunda kinetik verilerin elde edilmesi için çizilen grafikler (a), HCl ile modifiye çam kabuğu (HMÇK) için yalancı-ikinci tip kinetik; (b), HCl ile modifiye çam kozalağı (HMÇKz) için yalancı-birinci tip kinetik; (c), HCl ile modifiye meşe talaşı (HMMT) için yalancı-ikinci tip kinetik (♦: Cd(II); ■: Pb(II); ▲: Cu(II); o: Ni(II); ∗: Cr(VI))

Film difüzyon hızlarının çok yavaş olması da bu görüşü desteklemektedir. Ayrıca R^2 değerlerine bakıldığında büyük çoğunluğunun gözenek difüzyonu için elde edilen değerlerden daha büyük veya aynı olduğu görülür. Bu durum sadece HMMT ile adsorpsiyonda çok az değişmiştir.

Tablo 4.2.4: HCl ile modifiye ağaç malzemeleri kullanılarak kesikli sistemde Cd (II), Pb(II), Cu(II), Ni(II), ve Cr(VI) adsorpsiyonunda 293 K'de elde edilen kinetik sonuçları (*den., deneysel sonuçlar; *hes., hesaplama sonuçları). Tablodaki sonuçlar Şekil 4.2.5 ve 6'dan hesap edilmiştir

Adsorban türü	Ağır metal iyonu	qe^{*}_{den} (mg g^{-1})	Yalancı-birinci tip kinetik				Yalancı-ikinci tip kinetik				Film Difüzyon			Gözenek Difüzyon		
			qe^{*}_{hes} (mg g^{-1})	k_1 (10^{-4} min^{-1})	Δq_e (%)	R^2	qe^{*}_{hes} (mg g^{-1})	k_2 (g mg^{-1} min^{-1})	Δq_e (%)	R^2	k_s (*10^{-4}m min^{-1})	D$_f$ (*10^{-6} m^2/s)	R^2	k_d (*10^{-2} m min$^{-1/2}$)	D$_p$ (*10^{-8} m^2/s)	R^2
HCl ile modifiye çam kabuğu (HMÇK)	Cd(II)	10,50	9,625	6,0	8,3	0,997	4,281	0,003	59,2	0,915	2,32	0,59	0,98	3,88	0,73	0,94
	Pb(II)	11,36	8,451	3,0	25,6	0,969	4,371	0,186	61,5	0,995	2,75	9,8	0,95	4,63	11,3	0,92
	Cu(II)	13,07	7,642	31,0	41,5	0,999	12,706	0,003	2,8	0,992	2,8	3,93	0.94	5,58	3,92	0,98
	Ni(II)	15,30	8,886	14,0	41,9	0,981	13,569	0,002	11,3	0,994	2,11	2,47	0,98	5,00	2,11	0,97
	Cr(VI)	12,77	8,966	9,0	29,8	0,991	9,662	0,002	24,3	0,984	2,18	1,14	0,99	4,41	1,17	0,99
HCl ile modifiye çam kozalağı (HMÇKz)	Cd(II)	10,03	9,899	5,0	1,3	0,995	8,091	0,00025	19,3	0,752	11,90	0,30	0,98	24,64	0,39	0,99
	Pb(II)	11,35	9,867	5,0	13,1	0,985	4,655	0,00352	59,0	0,972	10,75	0,79	0,99	21,03	0,91	0,99
	Cu(II)	12,12	11,089	5,0	8,5	0,994	5,615	0,00166	53,7	0,874	12,38	0,52	0,99	28,94	0,56	0,98
	Ni(II)	14,18	13,421	4,0	5,3	0,993	6,711	0,66183	52,7	0,902	9,30	0,49	0,99	27,25	0,45	0,99
	Cr(VI)	11,95	11,588	4,0	3,0	0,995	6,447	0,00049	46,0	0,846	8,23	0,28	0,98	21,29	0,31	0,99
HCl ile modifiye meşe talaşı (HMMT)	Cd(II)	2,41	2,412	5,0	0,1	0,990	2,141	0,00063	11,2	0,356	2,13	0,063	0,99	5,03	0,34	0,99
	Pb(II)	2,76	2,725	4,0	1,3	0,989	1,557	0,00166	43,6	0,629	1,97	0,079	0,97	5,10	0,37	0,99
	Cu(II)	3,22	2,787	2,0	13,5	0,847	2,025	0,00561	37,1	0,969	4,00	0,22	0,85	12,2	0,90	0,91
	Ni(II)	3,29	1,508	8,0	54,2	0,796	3,027	1,08685	8,0	0,998	5,00	1,43	0,85	22,9	5,66	0,91
	Cr(VI)	1,70	0,936	2,0	45,0	0,738	1,107	0,04771	34,9	0,999	3,00	0,49	0,92	2,8	3,75	0,96



Şekil 4.2.6: HCl ile modifiye ağaç malzemeleri kullanılarak kesikli sistemde ağır metal adsorpsiyonu için film ve gözenek difüzyonu grafikleri (a), HCl ile modifiye çam kabuğu için gözenek difüzyonu (HMÇK); (b), HCl ile modifiye çam kozalağı için gözenek difüzyonu (HMÇKz); (c), HCl ile modifiye çam kabuğu için gözenek difüzyonu (HMMT); (d), HMÇK için film difüzyonu; (e), HMÇKz için film difüzyonu ve (e), HMMT için film difüzyonu (♦: Cd(II); ■: Pb(II); ▲: Cu(II); o: Ni(II); ∗: Cr(VI))

4.2.6. HCl ile modifiye edilen ağaç malzemeleri kullanılarak ağır metal adsorpsiyonunda adsorpsiyon izotermlerinin belirlenmesi

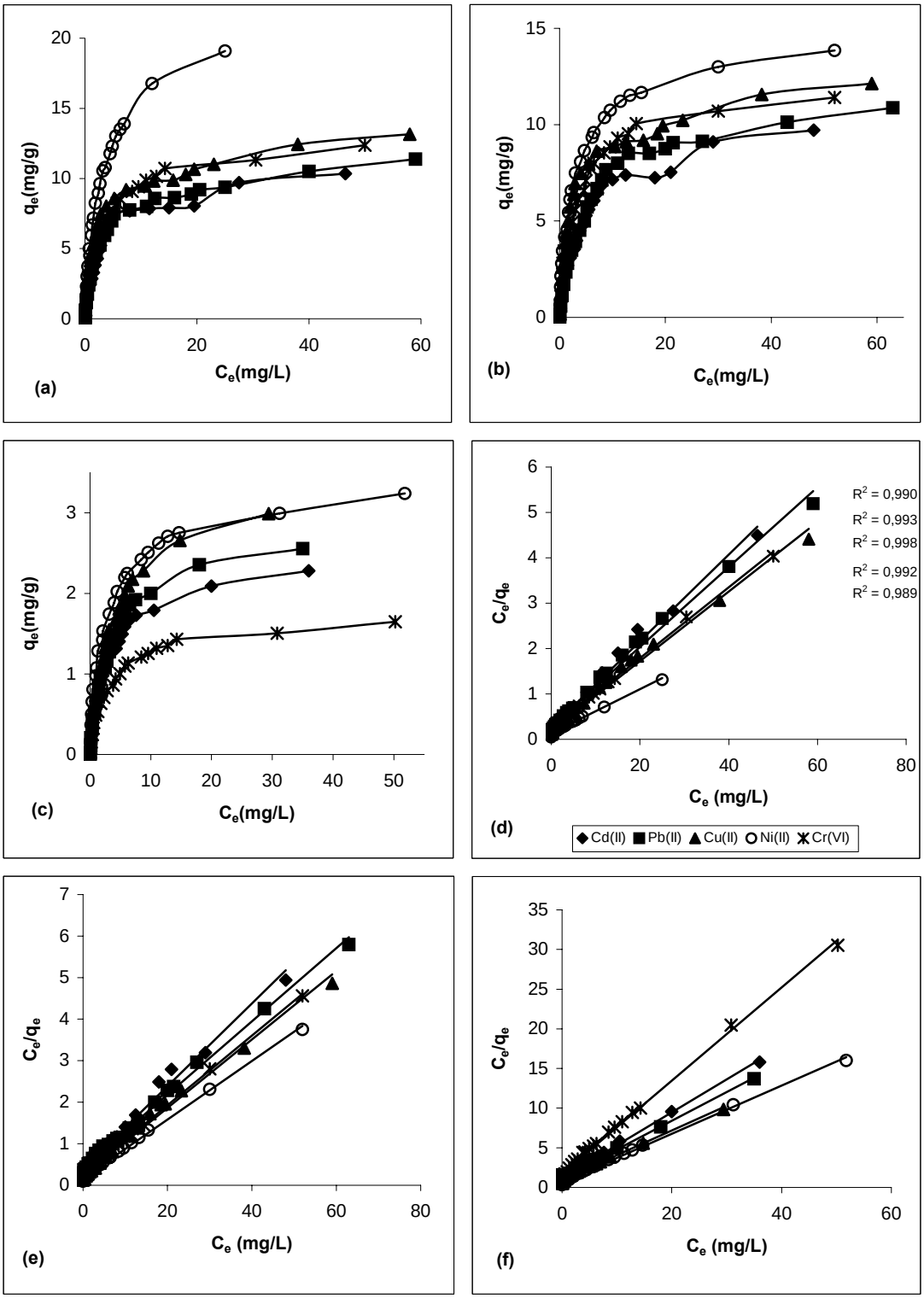
Adsorpsiyon izotermleri sistem denge halinde iken metal konsantrasyonlarının bir fonksiyonu olarak sıvı faz ve adsorban arasında metallerin nasıl paylaşıldığının bir göstergesi olması açısından adsorpsiyon sistemlerinin tasarımında önemli bir yer işgal etmektedir. Bir adsorban ile metal çözeltisi karıştırıldığında adsorban yüzeyindeki metal iyonlarının konsantrasyonu bir denge oluşuncaya kadar artacaktır. Deneylerde sabit ağaç malzemesi dozu ve pH'da her bir metal için 0,1 mg L^{-1} ile 150 mg L^{-1} arasında değişen konsantrasyonlarda çalışılmıştır. Metal konsantrasyonu artarken giderim verimleri Cd(II) için % 99-98'den % 76-68'e, Pb(II) için % 98'den % 77-58'e, Cu(II) için % 99-98'den % 80-61'e, Ni(II) için % 99-98 den % 66-65 e ve Cr(VI) için % 98-97 den % 66-64 e düşmüştür. Bu yüzden artan ağır metal konsantrasyonuyla ters orantılı olarak giderim verimi azalmıştır. Buna rağmen adsorpsiyon kapasitesi artmıştır.

Bu durumun iki muhtemel sebebi olabilir. Birincisi; her adsorbanın sınırlı sayıda aktif yüzeyi vardır ve sabit adsorban dozunda metal konsantrasyonu artarken adsorban yüzeyleri doygunluğa ulaşabilmektedir. Böylece sabit bir adsorban dozu için bazı konsantrasyonlarda maksimum adsorpsiyon gerçekleşir ve bundan sonra daha fazla metal ilave etmek adsorpsiyonu artırmaz, çünkü bütün aktif yüzeyler dolmuştur. İkinci muhtemel sebep olarak başlangıç ağır metal konsantrasyonu artarken ağaç malzemesi yüzeyindeki kovalent etkileşme oranının dereceli olarak azalması, buna karşılık ağır metalleri tutmak için daha düşük bir yatkınlığa sahip olan elektrostatik etkileşme oranının artması gösterilebilir. Ağaç malzemelerinin ağır metal adsorplama kapasiteleri Eşitlik 3.2.2-4'de gösterilen lineerize Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermlerinden yola çıkılarak en küçük kareler regresyon metodu kullanılarak hesaplanmış ve Tablo 4.2.5'de verilmiştir.

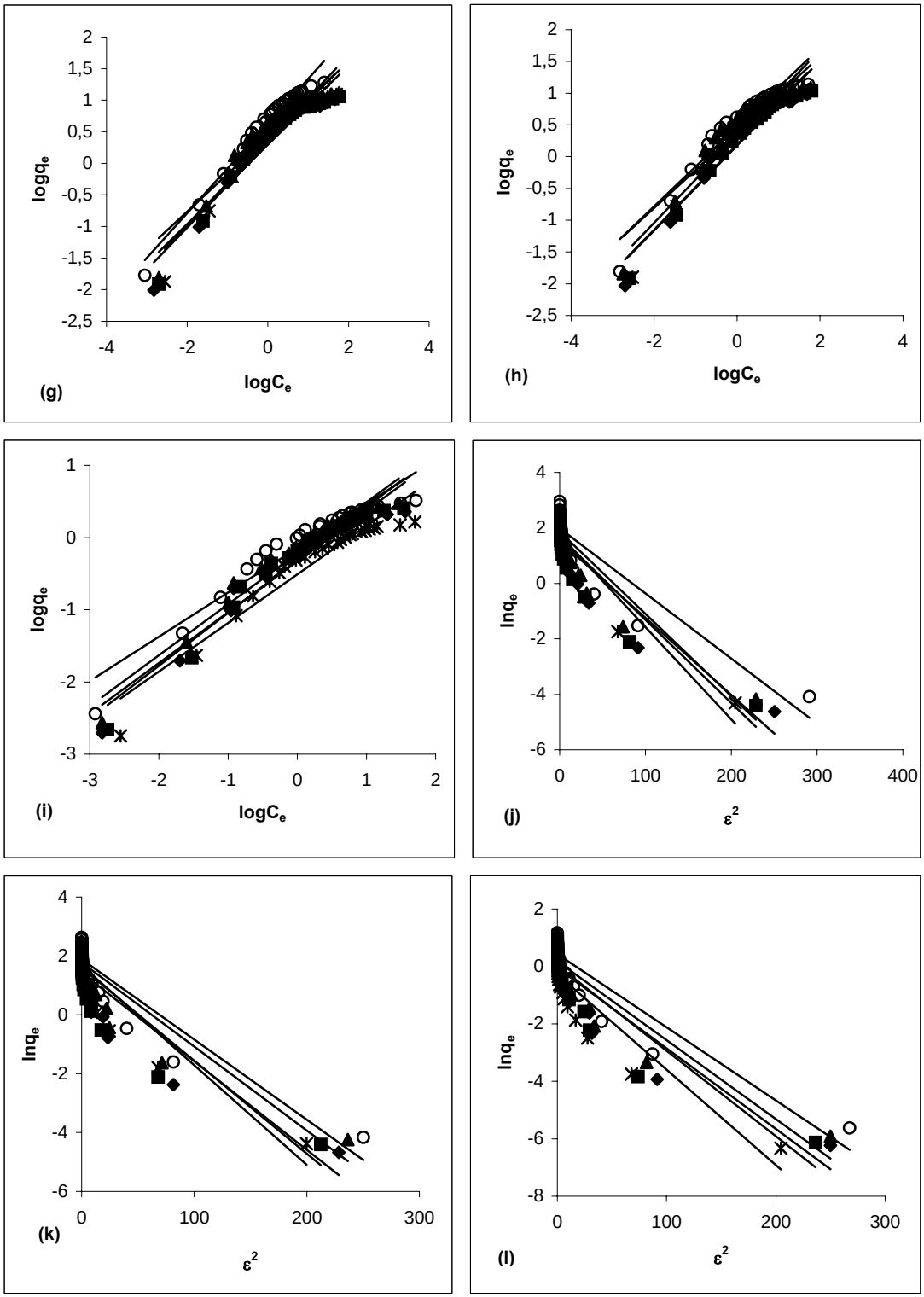
Adsorpsiyon izotermi grafikleri Şekil 4.2.7 ve 4.2.8'de görülmektedir. Tablo 4.2.5'de verilen korelasyon katsayıları (R^2) göstermektedir ki bütün metaller için adsorpsiyon verileri en iyi Langmuir izotermine uymaktadırlar. Ancak Langmuir izotermi partikül yüzeyinin homojen olduğunu ve adsorpsiyon potansiyelinin sabit olduğunu kabul eder. Buna karşılık Freundlich ve D-R izotermleri partikül yüzeyinin

heterojen olduğu varsayımına dayanır. Endüstriyel uygulamalarda atık su ve adsorbanın çok iyi bir şekilde karıştırılması mümkün olmayacağından partikül yüzeyini heterojen varsayarak yapılan hesaplamalar daha uygun olacaktır. Ayrıca D-R izotermi ile adsorpsiyonun fiziksel veya kimyasal karakteristiği hakkında bilgi veren adsorpsiyon enerjisini (E; kJ mol^{-1}) hesaplamak mümkündür (Eşitlik 3.2.5). E < 8 kJ mol^{-1} için fiziksel adsorpsiyon baskındır. Eğer E, 8 ve 16 kJ/mol arasında ise iyon değişimi gerçekleşmektedir ve E > 16 kJ mol^{-1} ise partikül difüzyonu daha baskındır. D-R izoterminden elde edilen adsorpsiyon enerjileri her adsorban ve ağır metal için 4,5 kJ mol^{-1}'den küçük olarak bulunmuştur (Tablo 4.2.5). Bu da göstermektedir ki adsorpsiyon işleminde çalışılan bütün sıcaklıklarda fiziksel kuvvetler etkindir ve bu kuvvetler iyon değişimi ve partikül difüzyonundan daha baskındır.

D-R izoterminin deneysel verilere Langmuir izotermi kadar olmasa da iyi uyum göstermesi (bütün R^2 değerleri > 0.73) bu izotermin endüstriyel uygulamalarda da kullanılmasının mümkün olabileceğini göstermektedir. Langmuir adsorpsiyon kapasitesi (b) 293 K de ağaç malzemeleri ile Cd(II), Pb(II), Cu(II), Ni(II) ve Cr(VI) giderimi için sırası ile 10,5-2,4 mg g^{-1}, 11,4-2,8 mg g^{-1}, 13,1-3,2 mg g^{-1}, 15,3-3,3 mg g^{-1} ve 12,8-1,70 mg g^{-1} aralıklarında tespit edilmiş ve aynı metaller için D-R izoterm sabiti (X'_m) de sırası ile 4,6-1,0 mg g^{-1}, 5,4-1,0 mg g^{-1}, 6,5-1,31 mg g^{-1}, 7,1-1,54 mg g^{-1}, 5,7-1,2 mg g^{-1} olarak elde edilmiştir. Tablo 4.2.5 ayrıca göstermektedir ki HMÇK ve HMÇKz için adsorpsiyon kapasiteleri sıcaklığın artması ile azalmış, buna karşılık HMMT için sıcaklığın artması ile bir miktar artmıştır. Buna göre HMÇK ve HMÇKz için fiziksel adsorpsiyon daha baskın iken HMMT için kimyasal adsorpsiyonun da gerçekleşmiş olabileceği söylenebilir. Ayrıca, sıcaklık artışı ile metal iyonlarının ve adsorban partiküllerinin kinetik enerjilerinin artacağı böylece adsorban ve metal iyonları arasındaki çarpışma sıklığının artacağı ve metal iyonlarının adsorban yüzeyine tutunmalarının da artacağı söylenebilir. Ancak HMÇK ve HMÇKz için bunun tersi bir durum olması bu adsorbanlarla adsorpsiyonun termodinamik olarak ekzotermik olmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.2.7: HCl ile modifiye ağaç malzemeleri kullanılarak kesikli sistemde ağır metal adsorpsiyonu için izoterm parametrelerinin hesaplanması için çizilen grafikler (a), HCl ile modifiye çam kabuğu (HMÇK) için metal konsantrasyonunun etkisi; (b), HCl ile modifiye çam kozalağı (HMÇKz) için metal konsantrasyonunun etkisi; (c), HCl ile modifiye meşe talaşı (HMMT) için metal konsantrasyonunun etkisi; (d), HMÇK için Langmuir izotermi; (e), HMÇKz için Langmuir izotermi; (f), HMMT için Langmuir izotermi (♦: Cd(II); ■: Pb(II); ▲: Cu(II); o: Ni(II); ∗: Cr(VI))



Şekil 4.2.8: HCl ile modifiye ağaç malzemeleri kullanılarak kesikli sistemde ağır metal adsorpsiyonu için izoterm parametrelerinin hesaplanması (g), HCl ile modifiye çam kabuğu (HMÇK) için Freundlich izotermi; (h), HCl ile modifiye çam kozalağı (HMÇKz) için Freundlich izotermi; (i), HCl ile modifiye meşe talaşı (HMMT) için Freundlich izotermi; (j), HMÇK için D-R izotermi; (k), HMÇKz için D-R izotermi; (l), HMMT için D-R izotermi (♦: Cd(II); ■: Pb(II); ▲: Cu(II); o: Ni(II); ∗: Cr(VI))

Tablo 4.2.5: HCl ile modifiye ağaç malzemeleri kullanılarak kesikli sistemde Cd (II), Pb(II), Cu(II), Ni(II), ve Cr(VI) adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda elde edilen Langmuir, Freundlich ve D-R izoterm parametreleri. Tablodaki sonuçlar Şekil 4.2.7 ve 8'dan hesap edilmiştir

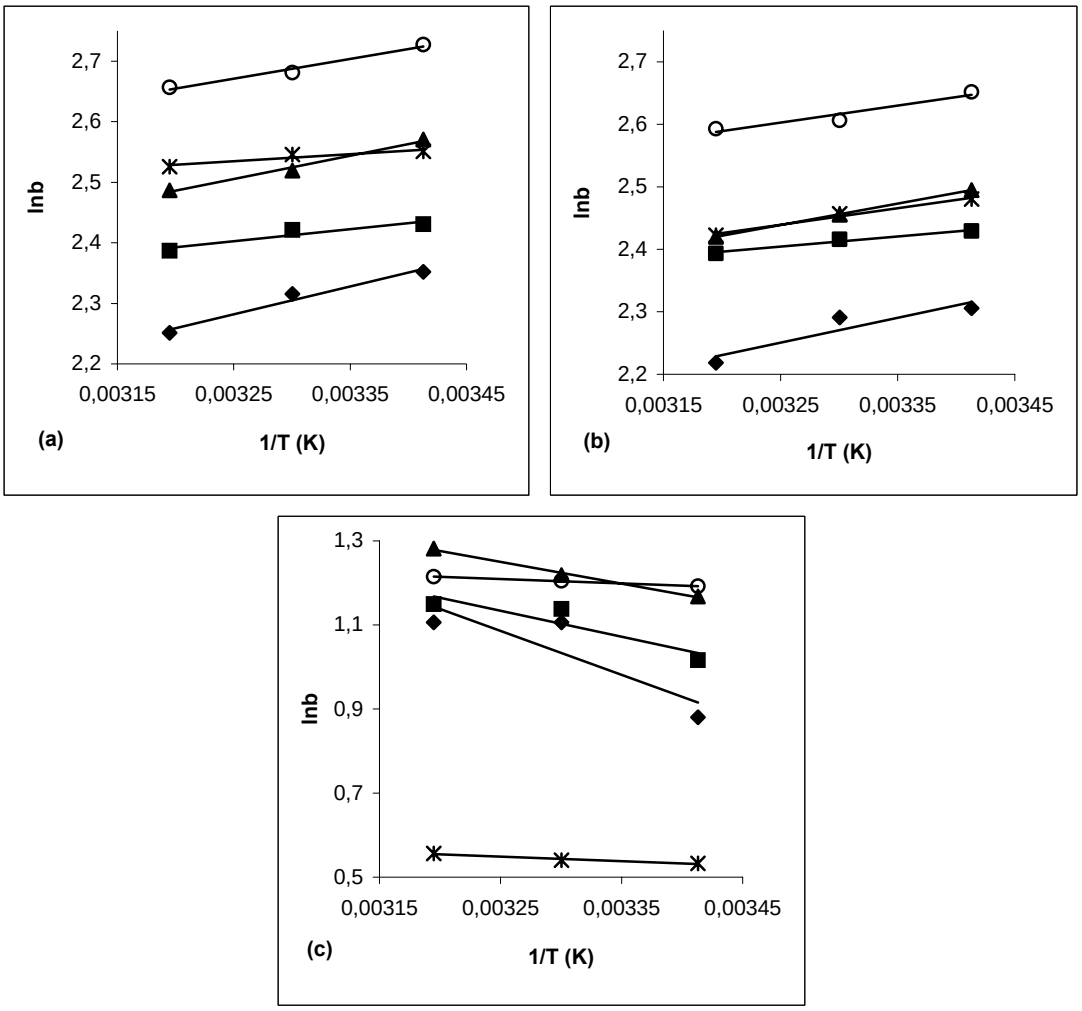
Adsorban	Ağır Metal	T (K)	Langmuir Izotermi			Freundlich Izotermi			D-R Izotermi			
			b (mg g^{-1})	K (L mg^{-1})	R^2	Kf	1/n	R^2	X'_m (mg g^{-1})	K' (mol^2 kJ^{-2})	E (kJ mol^{-1})	R^2
HCl ile modifiye Çam Kabuğu (HMÇK)	Cd(II)	293	10,50	0,0025	0,99	2,05	0,66	0,92	4,61	0,028	4,24	0,84
		303	10,13	0,032	0,99	1,73	0,66	0,93	4,49	0,030	4,08	0,84
		313	9,50	0,041	0,99	1,47	0,67	0,93	4,35	0,034	3,83	0,84
	Pb(II)	293	11,36	0,024	0,99	1,97	0,63	0,91	5,36	0,030	4,08	0,84
		303	11,26	0,029	0,99	1,77	0,64	0,92	5,23	0,032	3,95	0,83
		313	10,88	0,034	0,99	1,53	0,67	0,92	4,93	0,034	3,86	0,79
	Cu(II)	293	13,07	0,015	0,99	2,65	0,59	0,89	6,46	0,029	4,10	0,85
		303	12,42	0,019	0,99	2,28	0,61	0,88	6,19	0,034	3,85	0,88
		313	12,02	0,039	0,99	1,37	0,69	0,93	5,39	0,042	3,46	0,78
	Ni(II)	293	15,29	0,010	0,99	3,39	0,61	0,93	7,11	0,024	4,55	0,84
		303	14,60	0,011	0,99	3,06	0,61	0,91	6,99	0,027	4,29	0,84
		313	14,25	0,021	0,99	2,05	0,66	0,94	6,22	0,031	4,02	0,79
	Cr(VI)	293	12,82	0,018	0,99	2,31	0,67	0,92	5,72	0,033	3,87	0,84
		303	12,76	0,024	0,99	1,94	0,70	0,92	5,35	0,034	3,84	0,79
		313	12,5	0,033	0,98	1,54	0,73	0,93	5,08	0,039	3,60	0,77
HCl ile modifiye Çam Kozalağı (HMÇKz)	Cd(II)	293	10,03	0,039	0,99	1,56	0,67	0,94	4,20	0,030	4,08	0,82
		303	9,88	0,050	0,98	1,34	0,67	0,94	4,13	0,034	3,82	0,84
		313	9,19	0,066	0,99	1,06	0,71	0,95	3,77	0,035	3,76	0,78
	Pb(II)	293	11,35	0,037	0,99	1,50	0,67	0,95	4,94	0,032	3,97	0,79
		303	11,20	0,042	0,99	1,36	0,68	0,95	4,85	0,033	3,87	0,79
		313	10,95	0,048	0,99	1,22	0,69	0,96	4,72	0,035	3,79	0,78
	Cu(II)	293	12,12	0,018	0,99	2,42	0,60	0,89	5,87	0,029	4,20	0,83
		303	11,66	0,022	0,99	2,12	0,61	0,89	5,74	0,032	3,93	0,83
		313	11,25	0,045	0,99	1,27	0,69	0,93	5,01	0,042	3,46	0,77
	Ni(II)	293	14,18	0,012	0,99	2,93	0,62	0,92	6,60	0,027	4,28	0,84
		303	13,55	0,014	0,99	2,73	0,62	0,91	6,49	0,028	4,16	0,84
		313	13,37	0,026	0,99	1,81	0,67	0,95	5,66	0,031	4,03	0,77
	Cr(VI)	293	11,95	0,021	0,99	2,10	0,68	0,92	5,32	0,034	3,84	0,83
		303	11,67	0,028	0,99	1,78	0,69	0,92	5,01	0,035	3,79	0,92
		313	11,27	0,036	0,99	1,46	0,72	0,95	4,76	0,036	3,71	0,77
HCl ile modifiye Meşe Talaşı (HMMT)	Cd(II)	293	2,41	0,49	0,99	0,47	0,70	0,94	0,96	0,028	4,23	0,84
		303	3,02	0,38	0,99	0,50	0,74	0,95	1,14	0,031	4,05	0,81
		313	2,93	0,59	0,98	0,39	0,70	0,96	1,08	0,030	4,08	0,79
	Pb(II)	293	2,76	0,43	0,99	0,49	0,73	0,95	1,04	0,030	4,10	0,81
		303	3,12	0,40	0,99	0,48	0,75	0,96	1,13	0,031	3,99	0,80
		313	3,16	0,51	0,99	0,40	0,77	0,96	1,09	0,034	3,82	0,78
	Cu(II)	293	3,22	0,30	0,99	0,61	0,71	0,96	1,31	0,03	3,87	0,83
		303	3,38	0,37	0,99	0,51	0,76	0,97	1,40	0,03	3,84	0,79
		313	3,60	0,26	0,98	0,44	0,79	0,96	1,47	0,04	3,60	0,77
	Ni(II)	293	3,29	0,21	0,99	0,71	0,61	0,92	1,54	0,03	4,43	0,84
		303	3,34	0,28	0,99	0,59	0,66	0,94	1,47	0,03	4,13	0,82
		313	3,37	0,36	0,99	0,50	0,68	0,95	1,41	0,03	3,99	0,80
	Cr(VI)	293	1,70	1,01	0,99	0,31	0,67	0,92	1,21	0,03	4,26	0,82
		303	1,72	1,34	0,99	0,26	0,70	0,93	1,13	0,03	4,06	0,79
		313	1,74	1,79	0,92	0,21	0,75	0,94	1,07	0,03	4,08	0,73

4.2.7. HCl ile modifiye edilen ağaç malzemeleri kullanılarak ağır metal adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi ve adsorpsiyon termodinamiğinin belirlenmesi

Modifiye ağaç malzemeleri ile ağır metal giderimi için Şekil 4.2.9'dan hesaplanan termodinamik parametreler Tablo 4.2.6'da verilmiştir. Gibbs serbest enerjisinin bütün metaller için negatif olması adsorpsiyon prosesinin normal şartlarda kendiliğinden gerçekleşebildiğini ve sıcaklıkla orantılı olarak istemliliğinin arttığını göstermektedir. Sistem entalpisi açısından HMÇK ve HMÇKz ile adsorpsiyon ekzotermik, HMMT ile adsorpsiyon endotermik gözükmektedir. Ayrıca bu sonuç da HMÇK ve HMÇKz ile ağır metal iyonu adsorpsiyonunun sıcaklıkla azaldığını, HMMT için ise adsorpsiyonun sıcaklıkla arttığını göstermektedir. HMMT için sistemin endotermik olması kimyasal adsorpsiyonun bir göstergesi olmakla beraber Tablo 4.2.5'de verilen adsorpsiyon enerjisinin düşük olması (<8 kJ mol^{-1}) fiziksel adsorpsiyonun da gerçekleştiğini göstermektedir. Bu durum şöyle açıklanabilir; adsorpsiyon normal şartlarda fiziksel karakterli olmasına rağmen yüksek sıcaklıklarda kimyasal adsorpsiyona dönüşebilir. Ayrıca HMMT için sistemin endotermik olmasının her nekadar sistem bütün sıcaklıklarda yürüse de (ΔG = eksi değer) adsorpsiyon kapasitesinin düşük olmasına neden olduğu düşünülmüştür.

Tablo 4.2.6'ya göre adsorpsiyon prosesinin entropi değişimi pozitif olmaktadır, yani düzensizlik (entropi) adsorpsiyonla artmaktadır. Bu durum adsorban ve adsorbat arasındaki enerji dağılımının değişmesi ile açıklanabilir. Şöyle ki; adsorpsiyon gerçekleşmeden önce, adsorban yüzeyinin yakınındaki serbest haldeki metal iyonlarının miktarı bir sonraki adsorplanmış hallerine göre daha çoktur. Adsorpsiyondan sonra metal iyonları tamamen veya büyük oranda çözeltiden uzaklaştırılamamakta ve çözeltide kalan daha az sayıdaki metal iyonları düzensiz bir yapı oluşturmaktadır. Sistemin entropi (düzensizlik) değişimi adsorpsiyondan sonraki entropi ile adsorpsiyon öncesi entropi farkına eşit olduğundan pozitif olacaktır. Sonuç olarak, adsorpsiyonun artması ile azalan sayıdaki molekülün döngüsel (rotasyonel) ve çevrimsel (translasyonel) enerji dağılımı artacağı için pozitif ΔS oluşacak ve adsorpsiyon prosesi boyunca katı-sıvı ara yüzeyinde düzensizlik (entropi, rasgelelik) artacaktır. Ayrıca sıcaklığın artması da az sayıda

serbest haldeki moleküllerin kinetik enerjilerini artıracağından sistemin endotermik olmasının entropinin pozitif olmasında katkısı olduğu söylenebilir. Termodinamiğin 2. ve 3. yasalarına göre de sistemin entropisini artıran veya serbest entalpisini azaltan olaylar kendiliğinden yürümektedir. Bu durum HMÇK ve HMÇKz için tam olarak gerçekleşmektedir. HMMT için ise, $\Delta H > 0$ ve $\Delta S > 0$ olmasından dolayı adsorpsiyon normal ve yüksek sıcaklıklarda kendiliğinden gerçekleşebilir.



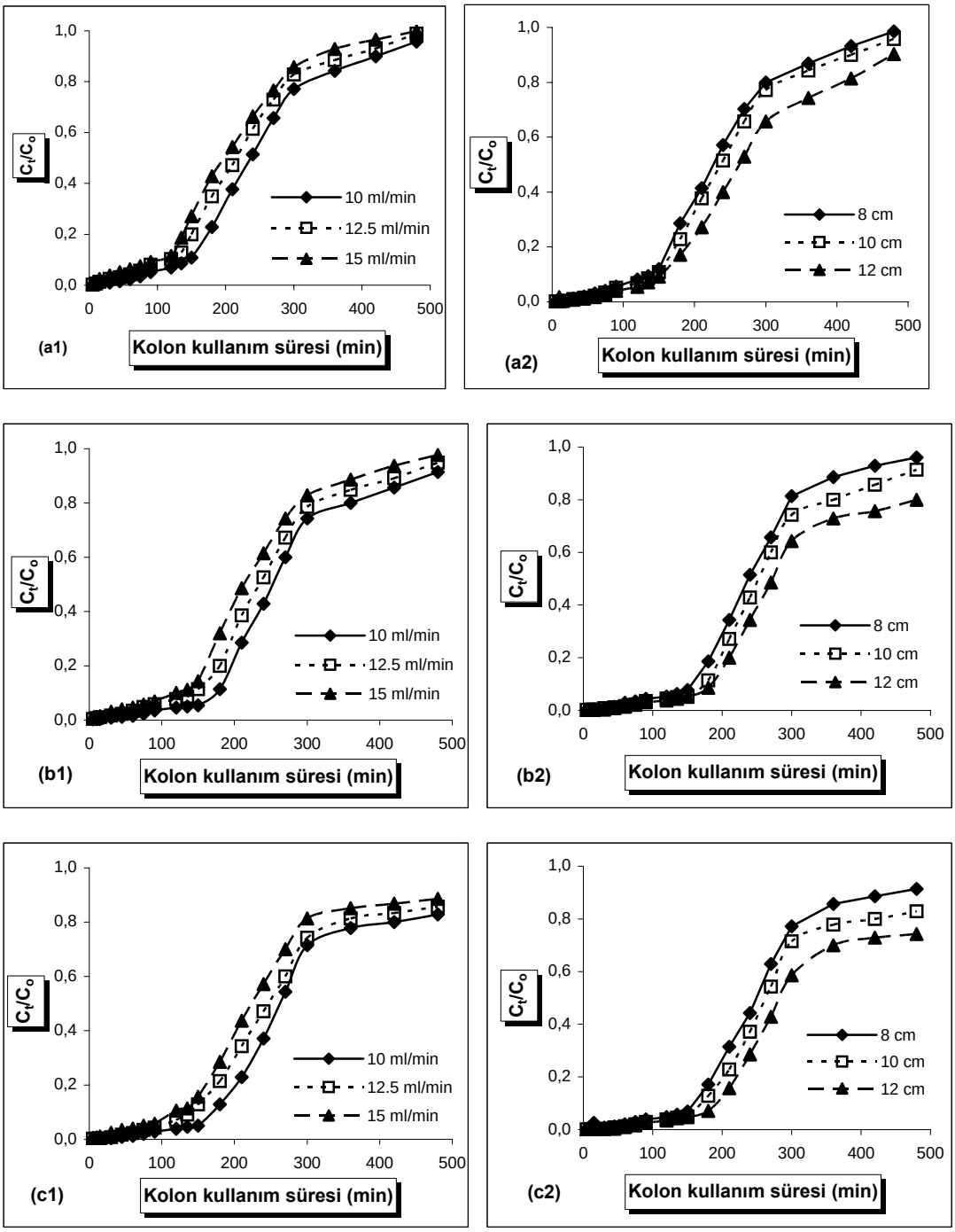
Şekil 4.2.9: HCl ile modifiye ağaç malzemeleri kullanılarak kesikli sistemde ağır metallerin adsorpsiyonunda termodinamik verilerin hesaplanması için Langmuir izoterm sabitinin (ln *b*) sıcaklıkla değişimini gösteren (1/T) grafikler. Tablo 4.2.6'daki termodinamik parametreler bu grafiklerden hesaplandı (a), HCl ile modifiye çam kabuğu; (b), HCl ile modifiye çam kozalağı; (c), HCl ile modifiye meşe talaşı (♦: Cd(II); ■: Pb(II); ▲: Cu(II); o: Ni(II); ∗: Cr(VI))

Tablo 4.2.6: HCl ile modifiye ağaç malzemeleri kullanılarak kesikli sistemde Cd (II), Pb(II), Cu(II), Ni(II), ve Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda elde edilen Termodinamik sabitler

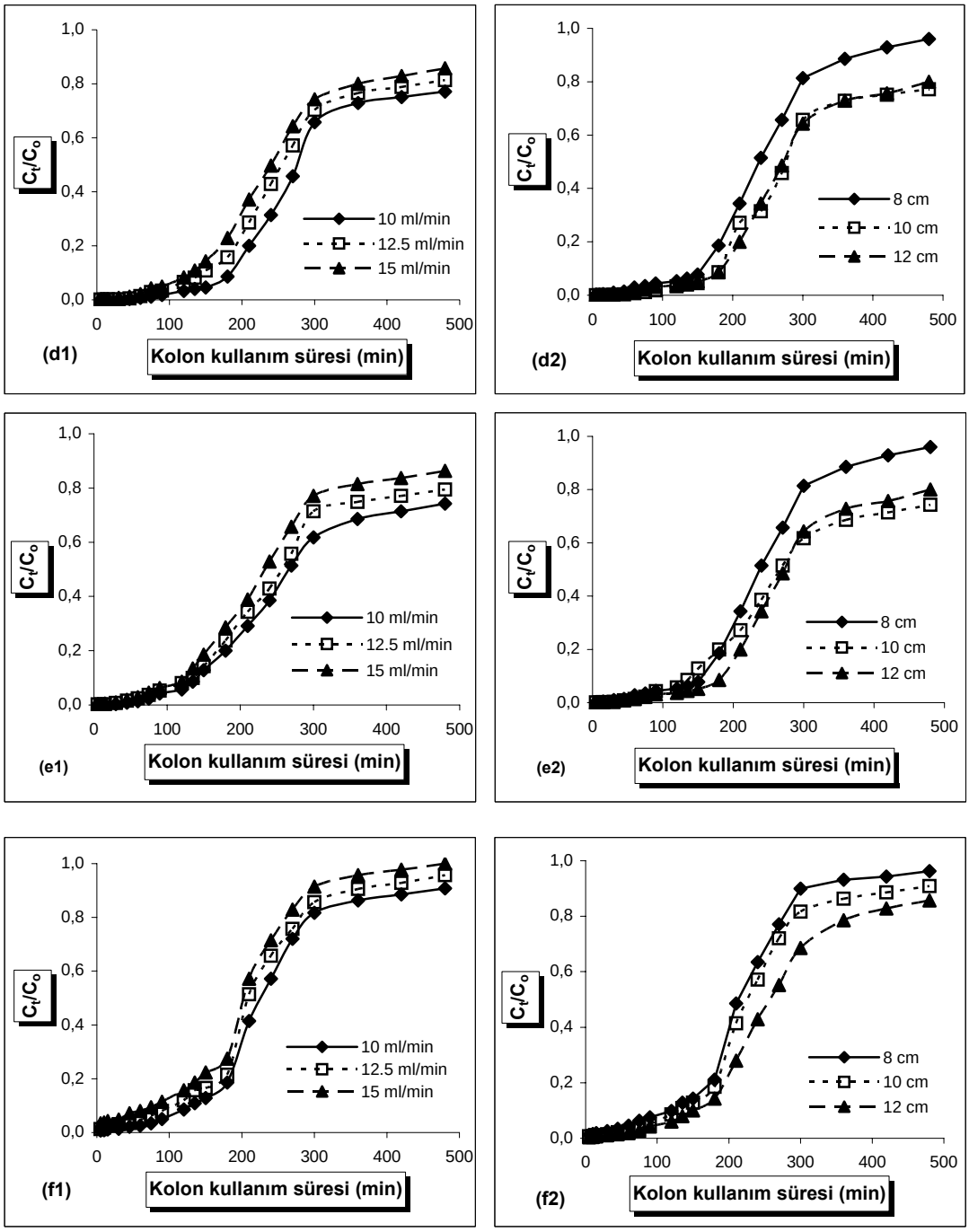
Adsorban çeşidi	Ağır metaller	T (K)	ln$b$	ΔG (kJ mol^{-1})	ΔH (kJ mol^{-1})	ΔS (kJ mol^{-1} K^{-1})
HCl ile modifye çam kabuğu (HMÇK)	Cd(II)	293	2,35	–5,72	–3,82	0,007
		303	2,32	–5,82		
		313	2,25	–5,85		
	Pb(II)	293	2,43	–5,91	–1,64	0,015
		303	2,42	–6,09		
		313	2,39	–6,20		
	Cu(II)	293	2,57	-6,25	3,20	0,010
		303	2,52	-6,34		
		313	2,49	-6,46		
	Ni(II)	293	2,727	-6,63	-2,704	0,013
		303	2,681	-6,74		
		313	2,656	-6,90		
	Cr(VI)	293	2,551	-6,20	-0,957	0,018
		303	2,546	-6,40		
		313	2,526	-6,56		
HCl ile modifye çam kozalağı (HMÇKz)	Cd(II)	293	2,306	-5,61	-3,299	0,008
		303	2,291	-5,76		
		313	2,218	-5,76		
	Pb(II)	293	2,429	-5,91	-1,354	0,016
		303	2,416	-6,08		
		313	2,394	-6,22		
	Cu(II)	293	2,495	-6,07	-2,844	0,011
		303	2,456	-6,18		
		313	2,420	-6,29		
	Ni(II)	293	2,652	-6,45	-2,266	0,014
		303	2,606	-6,55		
		313	2,593	-6,74		
	Cr(VI)	293	2,481	-6,03	-2,203	0,013
		303	2,457	-6,18		
		313	2,422	-6,29		
HCl ile modifye meşe talaşı (HMMT)	Cd(II)	293	0,880	-2,14	8,674	0,037
		303	1,106	-2,78		
		313	1,106	-2,87		
	Pb(II)	293	1,016	-2,47	5,108	0,026
		303	1,138	-2,86		
		313	1,149	-2,99		
	Cu(II)	293	1,168	-2,840	4,331	0,024
		303	1,218	-3,064		
		313	1,282	-3,330		
	Ni(II)	293	1,192	-2,898	0,876	0,013
		303	1,205	-3,030		
		313	1,215	-3,156		
	Cr(VI)	293	0,533	-1,295	0,908	0,008
		303	0,540	-1,359		
		313	0,557	-1,446		

4.2.8. Dolgulu kolonlarda HCl ile modifiye edilen ağaç malzemeleri kullanılarak ağır metal adsorpsiyonu

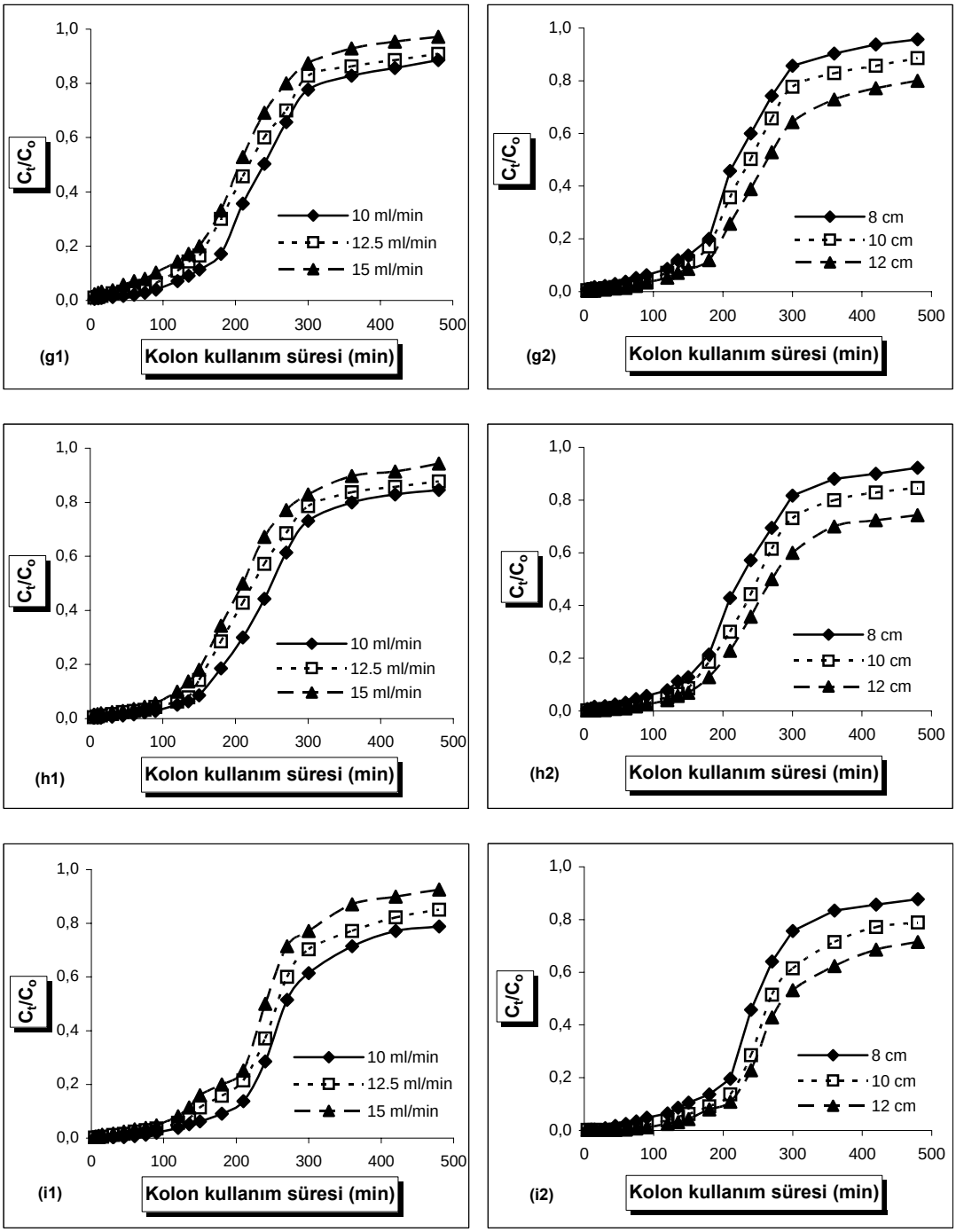
Farklı debiler ve farklı adsorban yükseklikleri için HCl ile modifiye ağaç malzemeleri kullanılarak ağır metal adsorpsiyonunda kırılma noktası (doygunluk noktası) grafikleri Şekil 4.2.10-14'de verilmektedir. Burada C_t, t süresince kolondan geçerek çıkan metal iyonu konsantrasyonunu ve C_o, giriş metal iyonu konsantrasyonunu ifade etmektedir. Şekillerden de görülebileceği üzere yüksek debilerde ve düşük kolon yüksekliklerinde daha dik bir eğri elde edilmiş ve kırılma noktası kolondan geçen hacme karşı çizilen C_t/C_o grafiğinde sola doğru kaymıştır. Kolon kinetiği parametrelerinin hesaplanmasında Thomas modeli (Thomas 1944) kullanılmıştır. Akış debisinin artması aynı süre içerisinde düşük debilere göre daha fazla ağır metal iyonunun adsorban ile temas etmesine neden olmuş, bu yüzden de adsorpsiyon kapasitesi dengeye daha hızlı bir şekilde ulaşmış ve debinin artması ile de dengeye ulaşma hızı artmıştır (Tablo 4.2.7). Bununla birlikte düşük debilerde metal iyonları kolonda daha uzun süre kalmışlar ve bu yüzden de giderim verimleri daha yüksek olmuştur. Ayrıca adsorpsiyon kapasiteleri de debinin artması ile artmıştır. Bu durum genellikle farklı debiler için kırılma noktalarının bir birlerine yakın olduğu çalışmalarda görülmüştür. Ayrıca kolon yüksekliği arttıkça adsorpsiyon bölgelerinin artması ile kolonun kullanım süresi yani doygunluğa ulaşma süresi artmıştır.



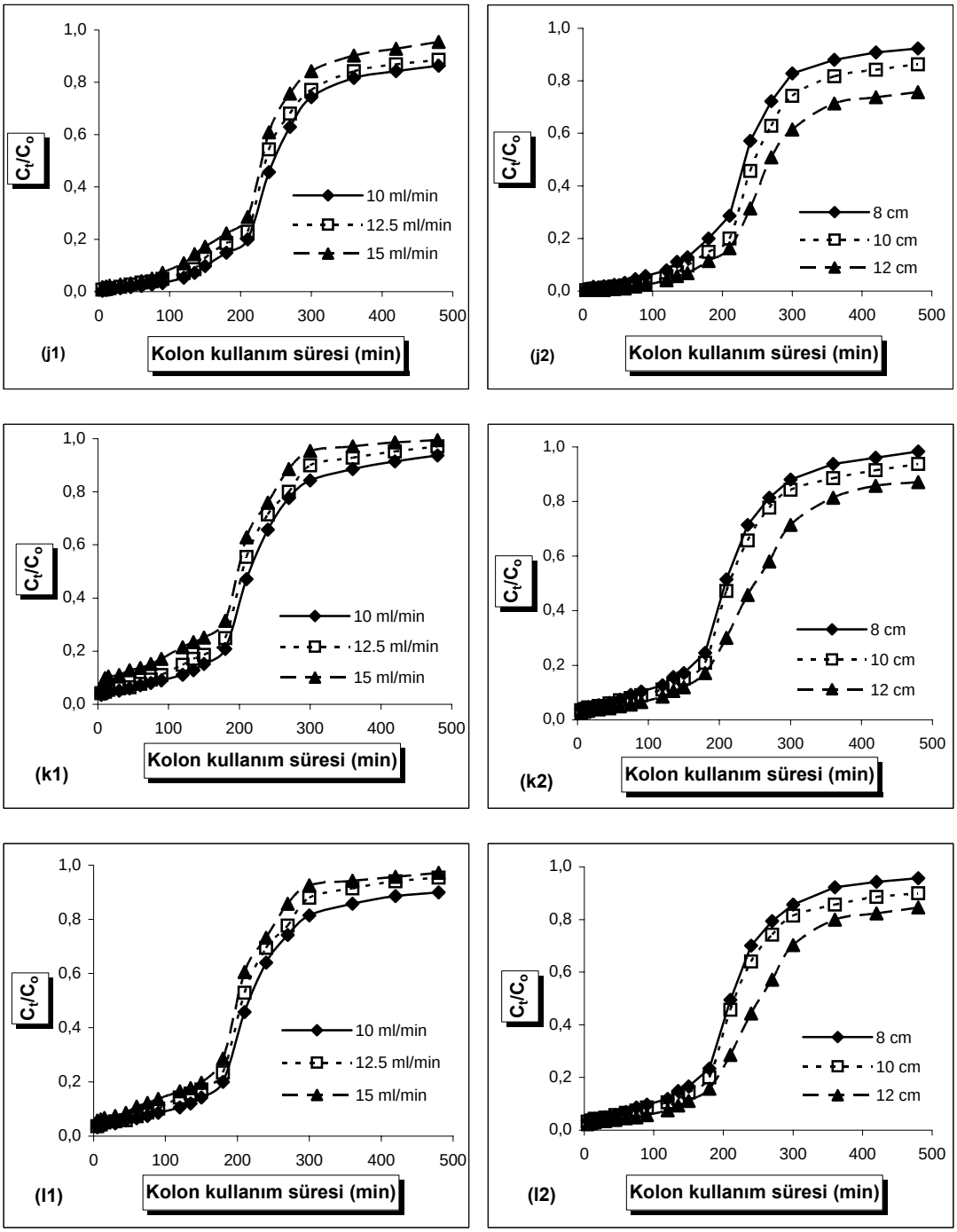
Şekil 4.2.10: Dolgulu kolonlarda HCl ile modifiye ağaç malzemeleri kullanılarak ağır metal adsorpsiyonunda kırılma noktası grafikleri (kolon iç çapı: 1,5 cm); (a1): HCl ile modifiye çam kabuğu (HMÇK) ile Cd adsorpsiyonu için debinin etkisi, (a2): HMÇK ile Cd adsorpsiyonu için adsorban yüksekliğinin etkisi, (b1): HMÇK ile Pb adsorpsiyonu için debinin etkisi, (b2): HMÇK ile Pb adsorpsiyonu için adsorban yüksekliğinin etkisi, (c1): HMÇK ile Cu adsorpsiyonu için debinin etkisi, (c2): HMÇK ile Cu adsorpsiyonu için adsorban yüksekliğinin etkisi. Bu şekillerden hesap edilen kinetik veriler Tablo 4.2.7'de özetlenmiştir



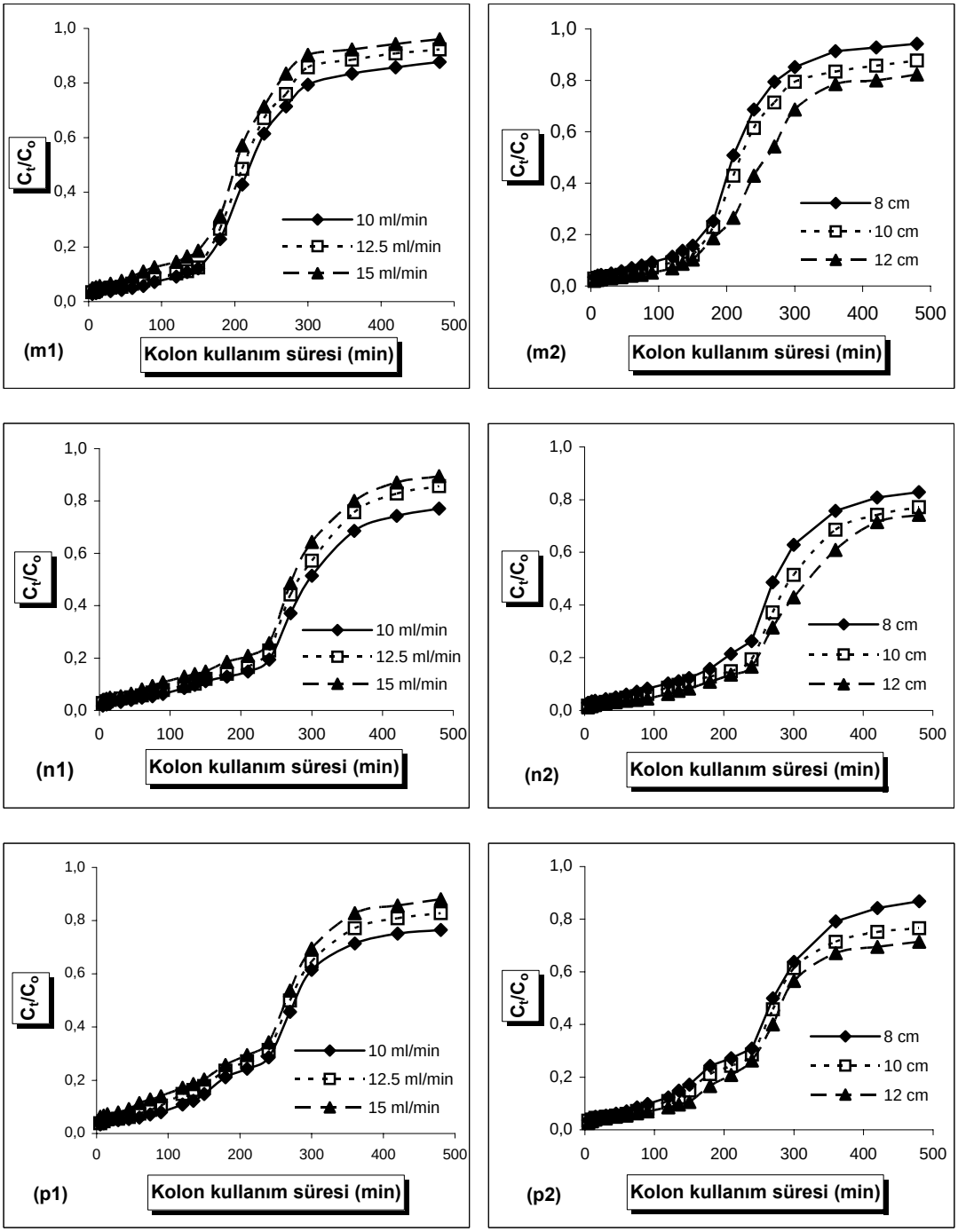
Şekil 4.2.11: Dolgulu kolonlarda HCl ile modifiye ağaç malzemeleri kullanılarak ağır metal adsorpsiyonunda kırılma noktası grafikleri (kolon iç çapı: 1,5 cm); (d1): HCl ile modifiye çam kabuğu (HMÇK) ile Ni adsorpsiyonu için debinin etkisi, (d2): HMÇK ile Ni adsorpsiyonu için adsorban yüksekliğinin etkisi, (e1): HMÇK ile Cr adsorpsiyonu için debinin etkisi, (e2): HMÇK ile Cr adsorpsiyonu için adsorban yüksekliğinin etkisi, (f1): HCl ile modifiye çam kozalağı (HMÇKz) ile Cd adsorpsiyonu için debinin etkisi, (f2): HMÇKz ile Cd adsorpsiyonu için adsorban yüksekliğinin etkisi. Bu şekillerden hesap edilen kinetik veriler Tablo 4.2.7'de özetlenmiştir



Şekil 4.2.12: Dolgulu kolonlarda HCl ile modifiye ağaç malzemeleri kullanılarak ağır metal adsorpsiyonunda kırılma noktası grafikleri (kolon iç çapı: 1,5 cm); (g1): HCl ile modifiye çam kozalağı (HMÇKz) ile Pb adsorpsiyonu için debinin etkisi, (g2): HMÇKz ile Pb adsorpsiyonu için adsorban yüksekliğinin etkisi, (h1): HMÇKz ile Cu adsorpsiyonu için debinin etkisi, (h2): HMÇKz ile Cu adsorpsiyonu için adsorban yüksekliğinin etkisi, (i1): HMÇKz ile Ni adsorpsiyonu için debinin etkisi, (i2): HMÇKz ile Ni adsorpsiyonu için adsorban yüksekliğinin etkisi. Bu şekillerden hesap edilen kinetik veriler Tablo 4.2.7'de özetlenmiştir



Şekil 4.2.13: Dolgulu kolonlarda HCl ile modifiye ağaç malzemeleri kullanılarak ağır metal adsorpsiyonunda kırılma noktası grafikleri (kolon iç çapı: 1,5 cm); (j1): HCl ile modifiye çam kozalağı (HMÇKz) ile Cr adsorpsiyonu için debinin etkisi, (j2): HMÇKz ile Cr adsorpsiyonu için adsorban yüksekliğinin etkisi, (k1): HCl ile modifiye meşe talaşı (HMMT) ile Cd adsorpsiyonu için debinin etkisi, (k2): HMMT ile Cd adsorpsiyonu için adsorban yüksekliğinin etkisi, (l1): HMMT ile Pb adsorpsiyonu için debinin etkisi, (l2): HMMT ile Pb adsorpsiyonu için adsorban yüksekliğinin etkisi. Bu şekillerden hesap edilen kinetik veriler Tablo 4.2.7'de özetlenmiştir



Şekil 4.2.14: Dolgulu kolonlarda HCl ile modifiye ağaç malzemeleri kullanılarak ağır metal adsorpsiyonunda kırılma noktası grafikleri (kolon iç çapı: 1,5 cm); (m1): HCl ile modifiye meşe talaşı (HMMT) ile Cu adsorpsiyonu için debinin etkisi, (m2): HMMT ile Cu adsorpsiyonu için adsorban yüksekliğinin etkisi, (n1): HMMT ile Ni adsorpsiyonu için debinin etkisi, (n2): HMMT ile Ni adsorpsiyonu için adsorban yüksekliğinin etkisi, (p1): HMMT ile Cr adsorpsiyonu için debinin etkisi, (p2): HMMT ile Cr adsorpsiyonu için adsorban yüksekliğinin etkisi. Bu şekillerden hesap edilen kinetik veriler Tablo 4.2.7'de özetlenmiştir

Tablo 4.2.7: Dolgulu kolonlarda HCl ile modifiye ağaç malzemeleri kullanılarak ağır metal adsorpsiyonunda Thomas denkleminden elde edilen kinetik veriler (*den., deneysel sonuçlar; *hes., hesaplama sonuçları)

Adsorban	Ağır metal iyonu	Q (ml min^{-1})	q^{*}_{den} (mg g^{-1})	q^{*}_{hes} (mg g^{-1})	k_{th} (ml min^{-1} mg^{-1})	Giderim verimi (%)	R^2
HCl ile modifiye çam kabuğu (HMÇK)	Cd(II)	10,0	4,680	7,524	0,771	0,891	0,917
		12,5	5,250	8,707	0,714	0,800	0,883
		15,0	5,738	10,254	0,643	0,729	0,878
	Pb(II)	10,0	4,965	9,163	0,629	0,946	0,919
		12,5	5,813	10,133	0,607	0,886	0,919
		15,0	6,750	12,818	0,514	0,857	0,917
	Cu(II)	10,0	5,490	8,846	0,714	0,871	0,923
		12,5	6,188	9,278	0,786	0,786	0,951
		15,0	6,750	11,151	0,643	0,714	0,948
	Ni(II)	10,0	5,010	7,774	0,971	0,954	0,927
		12,5	5,850	8,524	1,000	0,891	0,956
		15,0	6,750	10,179	0,900	0,857	0,951
	Cr(VI)	10,0	4,320	6,697	1,000	0,914	0,957
		12,5	5,316	8,263	0,929	0,900	0,932
		15,0	6,136	9,882	0,857	0,866	0,951
HCl ile modifiye çam kozalağı (HMÇKz)	Cd(II)	10,0	5,130	8,460	0,571	0,814	0,991
		12,5	6,188	10,904	0,464	0,786	0,973
		15,0	6,858	1,291	3,857	0,726	0,992
	Pb(II)	10,0	4,650	8,456	0,600	0,886	0,993
		12,5	5,475	10,287	0,536	0,834	0,982
		15,0	6,300	12,789	0,429	0,800	0,985
	Cu(II)	10,0	5,130	8,249	0,714	0,814	0,976
		12,5	5,625	10,714	0,571	0,714	0,966
		15,0	6,210	11,679	0,557	0,657	0,985
	Ni(II)	10,0	6,342	9,448	0,686	0,863	0,969
		12,5	7,219	11,213	0,607	0,786	0,943
		15,0	8,253	12,823	0,557	0,749	0,965
	Cr(VI)	10,0	5,880	9,486	0,543	0,800	0,959
		12,5	7,088	11,503	0,500	0,771	0,975
		15,0	7,875	14,199	0,429	0,714	0,993
HCl ile modifiye meşe talaşı (HMMT)	Cd(II)	10,0	4,986	11,376	0,286	0,791	0,992
		12,5	5,918	12,142	0,321	0,751	0,995
		15,0	6,480	13,991	0,257	0,686	0,962
	Pb(II)	10,0	5,040	11,614	0,286	0,800	0,989
		12,5	6,030	12,523	0,321	0,766	0,991
		15,0	6,750	16,239	0,257	0,714	0,984
	Cu(II)	10,0	4,613	10,505	0,343	0,879	0,975
		12,5	5,747	14,456	0,286	0,876	0,935
		15,0	6,413	14,988	0,300	0,814	0,978
	Ni(II)	10,0	6,768	13,003	0,286	0,806	0,970
		12,5	8,100	16,819	0,250	0,771	0,985
		15,0	9,360	17,897	0,257	0,743	0,980
	Cr(VI)	10,0	6,000	11,594	0,286	0,714	0,993
		12,5	7,200	13,675	0,286	0,686	0,989
		15,0	8,280	15,549	0,257	0,657	0,992

4.3. NaOH ile Modifiye Edilen Ağaç Malzemeleri Kullanılarak Ağır Metal Adsorpsiyonunun Kinetik ve Termodinamik Açıdan İncelenmesi

4.3.1. Adsorban dozunun etkisi

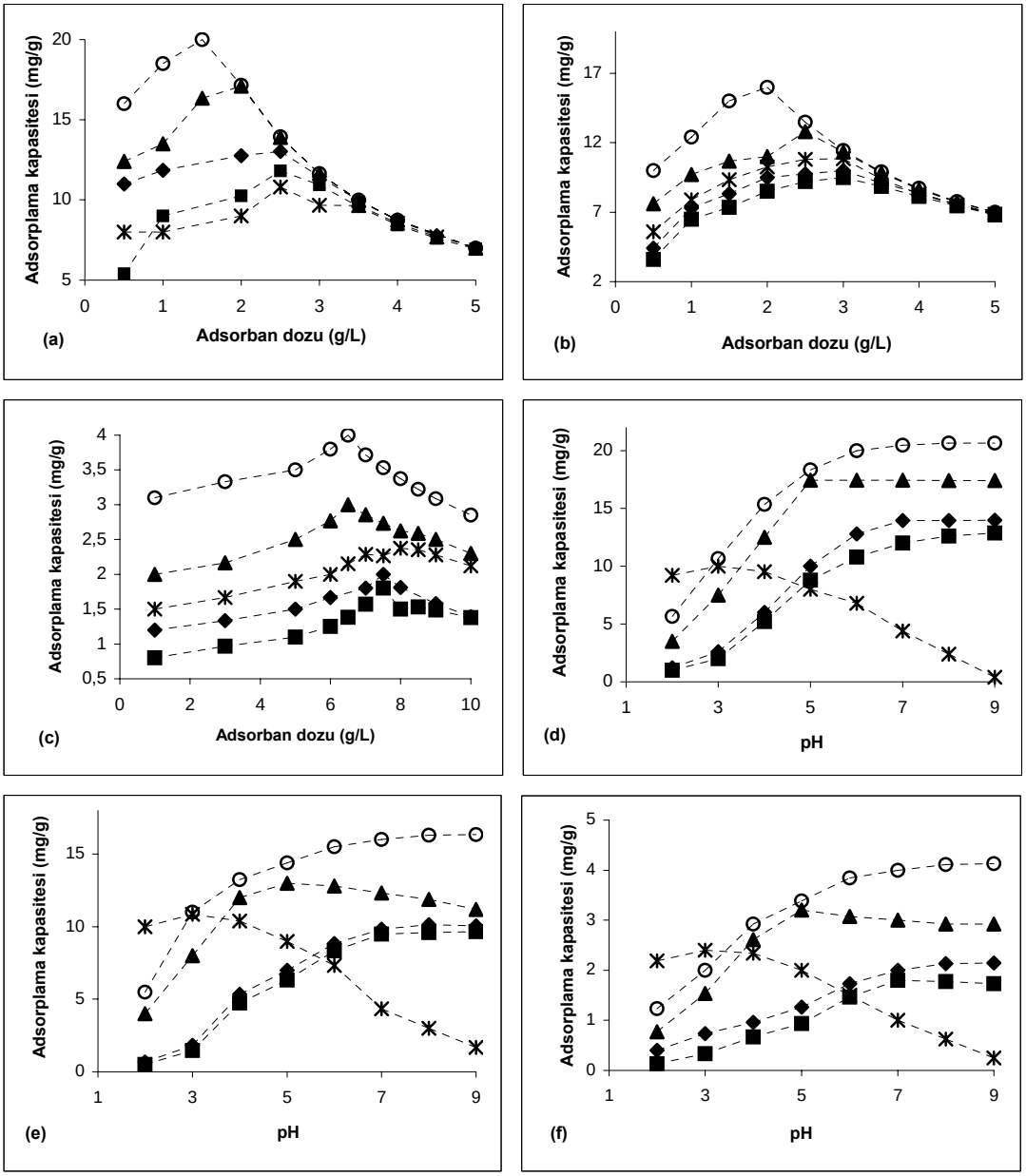
Şekil 4.3.1 (a), (b) ve (c) göstermektedir ki, adsorpsiyon kapasitesi NaOH ile modifiye ağaç malzemesi dozu ile birlikte dereceli olarak Tablo 4.3.1'de verilen değerlere kadar artmakta ve bundan sonra yatay bir seyir izlemektedir. Bu sonuç da göstermektedir ki, giderim verimi ile adsorban konsantrasyonu (dozu) arasındaki ilişki (doğru orantı) adsorpsiyon bölgelerinin miktarındaki artış ile orantılıdır. Dengeye ulaşıldıktan sonra bu artışın verime fazla bir katkısı olmamaktadır.

Tablo 4.3.1: NaOH ile modifiye ağaç malzemeleri ile maksimum adsorpsiyon için kesikli sistemde bulunan adsorban dozları; NMÇK: NaOH ile modifiye çam kabuğu, NMÇKz: NaOH ile modifiye çam kozalağı, NMMT: NaOH ile modifiye meşe talaşı

Adsorban çeşidi	Giderilen ağır metaller için gerekli adsorban dozu				
	Cd(II)	Pb(II)	Cu(II)	Ni(II)	Cr(VI)
NMÇK (g L^{-1})	2,5	2,5	2,0	1,5	2,5
NMÇKz (g L^{-1})	3,0	3,0	2,5	2,0	3,0
NMMT (g L^{-1})	7,5	7,5	6,5	6,5	8,0

4.3.2. Çözelti pH'sının etkisi

NaOH ile modifiye ağaç malzemesi tarafından ağır metal giderimine pH'nın etkisi Şekil 4.3.1 (d), (e) ve (f)'de gösterilmektedir. Çözeltilerin pH'sı adsorpsiyon proseslerini kontrol eden önemli bir parametredir.



Şekil 4.3.1: NaOH ile modifiye ağaç malzemesi kullanılarak kesikli sistemde ağır metal giderimine etki eden parametreler (250 rpm ve 293 K); (a): NaOH ile modifiye çam kabuğu (NMÇK) dozunun etkisi, (b): NaOH ile modifiye çam kozalağı (NMÇKz) dozunun etkisi, (c): NaOH ile modifiye meşe talaşı (NMMT) dozunun etkisi, (d) NMÇK için pH'nın etkisi, (e) NMÇKz için pH'nın etkisi, (f) NMMT için pH'nın etkisi (♦: Cd(II); ■: Pb(II); ▲: Cu(II); o: Ni(II); ∗: Cr(VI))

Tablo 4.3.2'den de görüleceği üzere pH çalışması için maksimum adsorpsiyon kapasiteleri NMÇK, NMÇKz ve NMMT ile Cd(II) ve Pb(II) giderimi için pH 7-8 aralığında; Cu(II) giderimi için pH 5'de; Ni (II) giderimi için pH 8'de ve Cr(VI) giderimi için pH 3'de gerçekleşmiştir. Daha önce yapılan çalışmalara bakıldığında

kadmiyum, kurşun, bakır ve nikel iyonları pH <8'de +2 değerlikli hallerinde bulunurken, pH>8'de hidroksil bileşikleri halinde çökelebilmektedirler (Gaballah ve Kilbertus 1998). Çalışmalarımızda da bu durum göz önünde bulundurularak pH 2-9 aralığında çalışılmıştır. Muhtemel adsorpsiyon mekanizması Eşitlik 4.2.1'de gösterildiği üzere +2 değerlikli ağır metal iyonları adsorban yüzeyinde bulunan aktif yüzeylerdeki O^{-2} iyonlarına bağlanmakta ve pH'nın düşmesine neden olan H^{+} iyonları salınmaktadır. Altı değerlikli krom iyonlarının adsorpsiyonunda ise Cr(VI) iyonları değişen pH ile değişik formlarda bulunabilmektedir (Gaballah ve Kilbertus 1998). Bu formlar H_2CrO_4, $HCrO_4^-$, $Cr_2O_7^{2-}$ ve CrO_4^{2-} şeklindedir. pH 3 de $HCrO_4^-$ baskın türdür. Muhtemel adsorpsiyon mekanizması Eşitlik 4.2.2'de gösterilmiştir. Modifiye ağaç malzemesinin yüzeyi düşük pH larda pozitif olarak yüklenmekte ve bu durum negatif yüklü $HCrO_4^-$ iyonlarının adsorplanmasını artırmaktadır. $HCrO_4^-$ iyonları asidik koşullarda aktif yüzeylerdeki OH^- iyonları ile çok kolay bir şekilde yer değiştirebilmektedirler.

Tablo 4.3.2: NaOH ile modifiye ağaç malzemeleri ile maksimum adsorpsiyon için kesikli sistemde bulunan pH değerleri; NMÇK: NaOH ile modifiye çam kabuğu, NMÇKz: NaOH ile modifiye çam kozalağı, NMMT: NaOH ile modifiye meşe talaşı

Adsorban türü	Giderilen ağır metaller				
	Cd(II)	Pb(II)	Cu(II)	Ni(II)	Cr(VI)
NMÇK	7,0	8,0	5,0	8,0	3,0
NMÇKz	7,0	7,0	5,0	8,0	3,0
NMMT	8,0	7,0	5,0	8,0	3,0

4.3.1. NaOH ile modifiye edilen ağaç malzemeleri kullanılarak ağır metal adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi ve adsorpsiyon kinetiklerinin belirlenmesi

Ağır metal iyonlarının modifiye ağaç malzemesi tarafından adsorpsiyon kinetiklerini belirlemek amacı ile 1 ile 480 dakika arasında değişen temas sürelerinde çalışıldı. Şekil 4.3.2 (a), (b), (c) ve Tablo 4.3.3 adsorpsiyonun hızlı bir şekilde arttığını ve dengeye 90 ile 300 dakikalar arasında ulaşıldığını göstermektedir. Dengeye ulaşıldıktan sonra giderim verimi yaklaşık % 1,0 azalmıştır. Bu durumun adsorban yüzeyinin ağır metal iyonlarına doyması ve devamında adsorpsiyon ve desorpsiyonun birlikte gerçekleşmesi sonucunda olabileceği düşünülmektedir.

Tablo 4.3.3: NaOH ile modifiye ağaç malzemeleri için elde edilen adsorpsiyon kapasiteleri (mg/g) ve dengeye ulaşma süreleri (dakika:min); NMÇK: NaOH ile modifiye çam kabuğu, NMÇKz: NaOH ile modifiye çam kozalağı, NMMT: NaOH ile modifiye meşe talaşı

Adsorban çeşidi	Giderilen ağır metaller									
	Cd(II)		Pb(II)		Cu(II)		Ni(II)		Cr(VI)	
	Kapst ($mg\ g^{-1}$)	Denge (min)	Kapst ($mg\ g^{-1}$)	Denge (min)	Kapst ($mg\ g^{-1}$)	Denge (min)	Kapst ($mg\ g^{-1}$)	Denge (min)	Kapst ($mg\ g^{-1}$)	Denge (min)
NMÇK	13,96	240	11.5	180	17,48	240	22,67	300	11,32	180
NMÇKz	10,27	120	10.00	180	13,2	120	16,5	180	11,10	180
NMMT	2,16	90	1.83	90	3,23	120	4,23	180	2,4	90

Deneylerden elde edilen sonuçlar yalancı birinci tip ve yalancı ikinci tip kinetiklere uyup uymadığı araştırıldı. Yapılan hesaplamalarda birinci tip kinetik için bulunan q_e değeri NMÇK ve NMÇKz ile adsorpsiyonda (Tablo 4.3.4) ikinci tip kinetiğe göre deneysel verilere daha yakın çıkmaktadır. Bununla birlikte R^2 değerlerine bakıldığında sonuçların ikinci tip kinetiğe birinci tip kinetikten daha uygun olduğu görülmektedir. NMMT için ise hem yalancı birinci tip kinetik için Δq_e değerleri daha yüksek hem de R^2 değerleri arasındaki fark daha azdır. Ağır metal iyonlarının adsorpsiyonu için birinci ve ikinci tip kinetik sabitleri Tablo 4.3.4'de verilmişlerdir. Ho ve ark.'na (1996) göre adsorpsiyonun dengeye ulaşması 3 saatten daha az sürerse kimyasal adsorpsiyon daha baskın; 3-24 saat arasında fiziksel ve

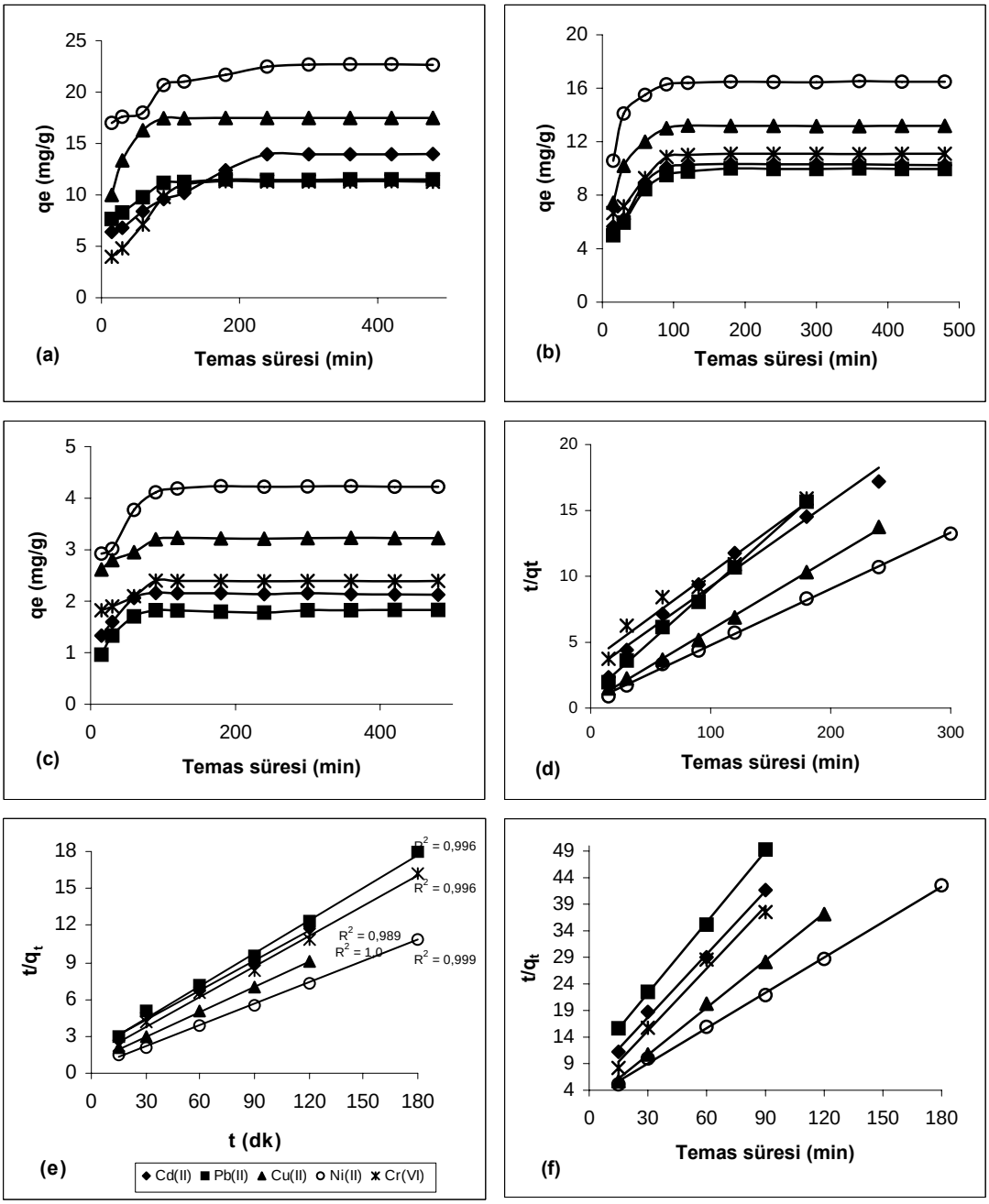
kimyasal adsorpsiyonlar birlikte olabilmekte ve 24 saatten daha fazla sürerse de difüzyon işlemleri daha etkin olabilmektedir. Bu açıklamaların ışığında Tablo 4.3.3'e bakıldığında NMÇK ve NMÇKz için kimyasal ve fiziksel süreçler etkin olduğu (dengeye ulaşma süresi 120-300 dakika arası) ancak NMMT için ağırlıklı olarak kimyasal süreçlerin işlediği söylenebilir (dengeye ulaşma süresi 90-180 dakika arası). Yukarıda Tablo 4.3.4'de bulunan sonuçlar da bu yorumu desteklemektedir.

Bir adsorpsiyon prosesinde metal çözeltisi ve adsorban karıştırıldığı zaman metal iyonlarının çözeltiden adsorban yüzeyine tutunmasına kadar dört aşama bulunmaktadır (Ho ve ark. 1996): (i) metal iyonlarının çözeltiden adsorban yüzeyini çevreleyen sınır film tabakasına transferi, (ii) metal iyonlarının sınır film tabakasından adsorban yüzeyine transferi, (iii) adsorban yüzeyinden partiküller arası aktif bölgelere transferi ve (iv) metal iyonları ile adsorbanın ara yüzeylerindeki adsorpsiyon bölgelerinin etkileşimi. Özellikle fiziksel adsorpsiyonun daha etkili olduğu durumlarda adsorpsiyonun hızını bu dört aşamadan bir veya birkaçı etkileyebilmektedir. Genellikle ilk iki aşama dış kütle transferi, son iki aşama da partiküller arası ve partikül içi difüzyon olarak bilinmektedir. Şekil 4.3.3 zamanın bir fonksiyonu olarak ağır metal iyonlarının ağaç malzemeleri üzerindeki film ve partikül içi difüzyonlarını göstermektedir. Şekil 4.3.3'de film ve partikül içi difüzyon için verilen grafiklerde doğruların orijinden geçmemesi film ve partikül içi difüzyonun hız sınırlayıcı olmadıklarını göstermektedir. Ayrıca daha önce yapılan çalışmalarda (Michelson ve ark. 1975) film difüzyonu 10^{-6}-10^{-8} cm^2 s^{-1} arasında ise adsorpsiyon hızını dış kütle transferi ve film difüzyonunun kontrol ettiğini, eğer gözenek difüzyonu 10^{-11}-10^{-13} cm^2 s^{-1} aralığında ise adsorpsiyon hızını gözenek difüzyonunun yani partikül içi düfüzyonun kontrol ettiği belirtilmiştir.

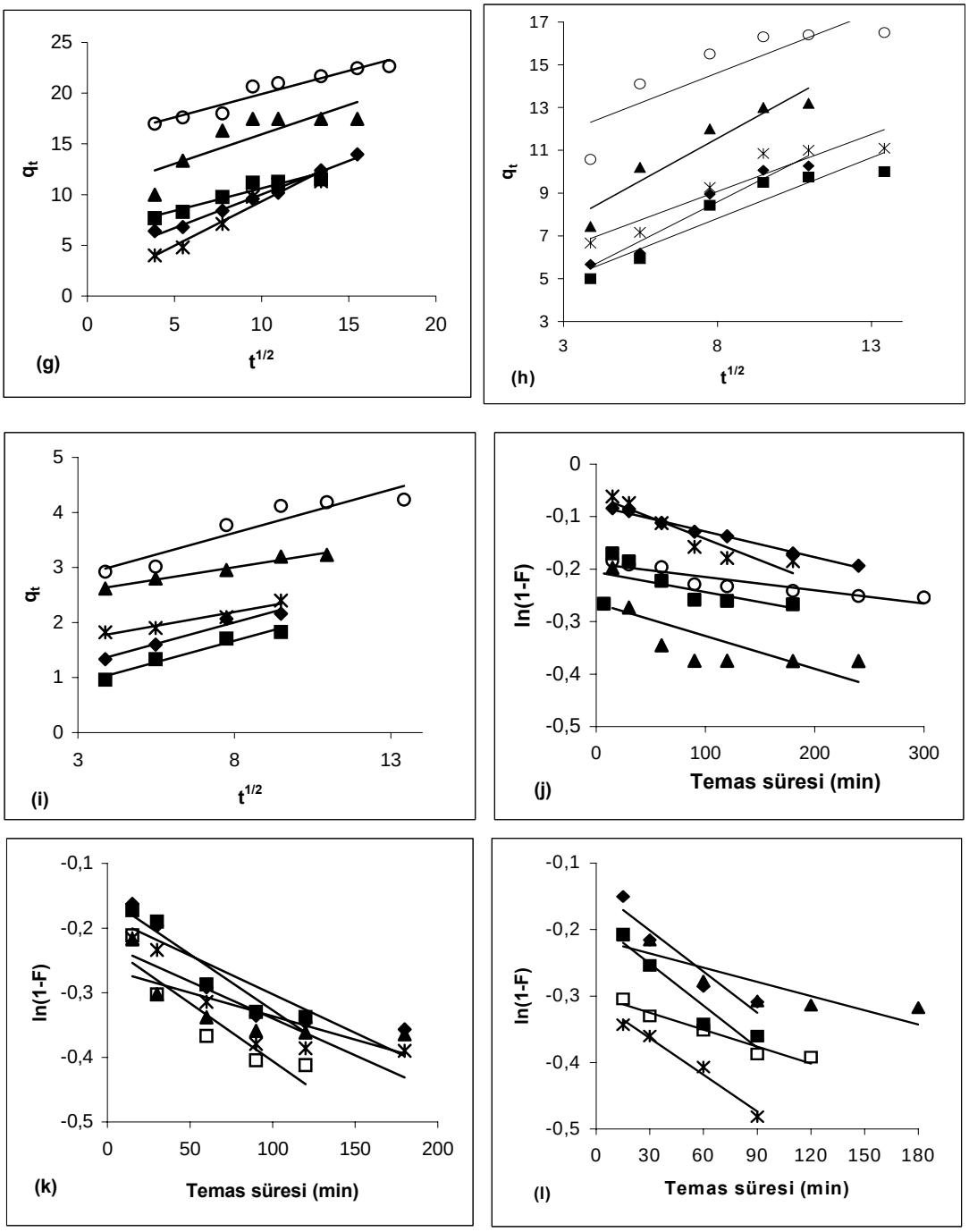
Gözenek difüzyonunun bu aralıkta çıkmaması partikül içi difüzyonun hız sınırlayıcı olmadığı görüşünü doğrulamaktadır. Yukarıda belirtilen açıklamaların ışığında NaOH ile modifiye ağaç malzemeleri ile ağır metallerin adsorpsiyonunda adsorpsiyon hızını ağırlıklı olarak kimyasal kinetikler belirlemekle birlikte, dış kütle transferi ve film difüzyonunun da etkili olduğu söylenebilir. Ağır metallerin modifiye ağaç malzemeleri üzerine 250 rpm karıştırma hızında dış kütle transfer hızı (k_s) ve film difüzyon katsayıları (D_f) Tablo 4.3.3'de verilmişlerdir.

Tablo 4.3.4: NaOH ile modifiye ağaç malzemeleri kullanılarak kesikli sistemde Cd (II), Pb(II), Cu(II), Ni(II), ve Cr(VI) adsorpsiyonu için 293 K de elde edilen kinetik sonuçları (*den., deneysel sonuçlar; *hes., hesaplama sonuçları) Tablodaki sonuçlar Şekil 4.3.2 ve 3'dan hesap edilmiştir

Adsorban türü	Ağır metal iyonu	qe^{*}_{den} (mg g^{-1})	Yalancı-birinci tip kinetik				Yalancı-ikinci tip kinetik				Film Difüzyon			Gözenek Difüzyon		
			qe^{*}_{hes} (mg g^{-1})	k_1 (10^{-4} s^{-1})	Δq_e (%)	R^2	qe^{*}_{hes} (mg g^{-1})	k_2 (g mg^{-1} s^{-1})	Δq_e (%)	R^2	k_s (10^{-4}*m min^{-1})	D_f (*10^{-6} m^2/s)	R^2	k_d (m min$^{-1/2}$)	D_p (*10^{-8} m^2/s)	R^2
NaOH ile modifiye çam kabuğu	Cd(II)	50,00	73,33	2,0	7,6	0,991	15,504	0,0015	80,5	0,967	5,0	7,76	0,991	0,665	1,28	0,988
	Pb(II)	49,02	40,58	2,0	17,2	0,702	12,300	0,0065	74,9	0,998	4,0	16,0	0,346	0,445	4,26	0,910
	Cu(II)	55,87	42,86	3,0	23,3	0,536	18,349	0,0061	67,2	0,998	6,0	23,6	0,536	0,581	5,51	0,693
	Ni(II)	101,01	82,89	0,7	17,9	0,774	23,419	0,0037	76,8	0,999	3,0	28,9	0,853	0,460	3,73	0,927
	Cr(VI)	67,11	60,58	1,0	9,7	0,592	14,948	0,0013	77,7	0,97	8,0	7,16	0,877	0,872	1,39	0,942
NaOH ile modifiye çam kozalağı	Cd(II)	35,84	30,71	8,0	14,3	0,910	12,285	0,004	65,7	0,989	17,0	7,64	0,910	0,731	2,78	0,947
	Pb(II)	33,33	27,76	5,0	16,7	0,782	11,325	0,015	66,0	0,996	12,0	6,86	0,782	0,569	2,69	0,887
	Cu(II)	39,06	31,13	8,0	20,3	0,84	14,881	0,005	61,9	0,999	18,0	11,9	0,840	0,794	3,96	0,908
	Ni(II)	54,05	41,50	3,0	23,2	0,607	17,331	0,008	67,9	0,999	7,0	27,5	0,607	0,560	6,65	0,739
	Cr(VI)	34,36	27,42	5,0	20,2	0,787	12,240	0,005	64,4	0,996	11,0	8,88	0,787	0,533	3,37	0,885
NaOH ile modifiye meşe talaşı	Cd(II)	7,133	5,91	9,0	17,2	0,923	2,525	0,027	64,6	0,997	21,0	2,22	0,923	0,155	4,06	0,963
	Pb(II)	6,873	5,98	9,0	7,9	0,912	2,244	1,771	67,3	0,999	21,0	1,73	0,912	0,155	3,28	0,958
	Cu(II)	9,960	7,38	4,0	25,9	0,945	3,375	0,050	66,1	0,998	8,0	6,38	0,945	0,090	8,35	0,975
	Ni(II)	15,55	12,55	3,0	19,4	0,776	4,515	0,020	71,0	0,998	7,0	5,59	0,776	0,158	4,69	0,877
	Cr(VI)	6,281	4,61	8,0	26,5	0,977	2,563	0,044	59,2	0,989	18,0	2,74	0,977	0,101	5,70	0,941



Şekil 4.3.2: NaOH ile modifiye ağaç malzemeleri kullanılarak kesikli sistemde ağır metal gideriminde temas süresinin adsorpsiyon kapasitesi üzerine olan etkisini gösteren grafikler; (a): NaOH ile modifiye çam kabuğu (NMÇK) için dengeye ulaşma süresinin tespiti, (b): NaOH ile modifiye çam kozalağı (NMÇKz) için dengeye ulaşma süresinin tespiti, (c): NaOH ile modifiye meşe talaşı (NMMT) için dengeye ulaşma süresinin tespiti, (d): NMÇK için yalancı ikinci derece kinetik, (e): NMÇKz için yalancı ikinci derece kinetik, (f): NMMT için yalancı ikinci derece kinetik (♦: Cd(II); ■: Pb(II); ▲: Cu(II); o: Ni(II); ∗: Cr(VI))



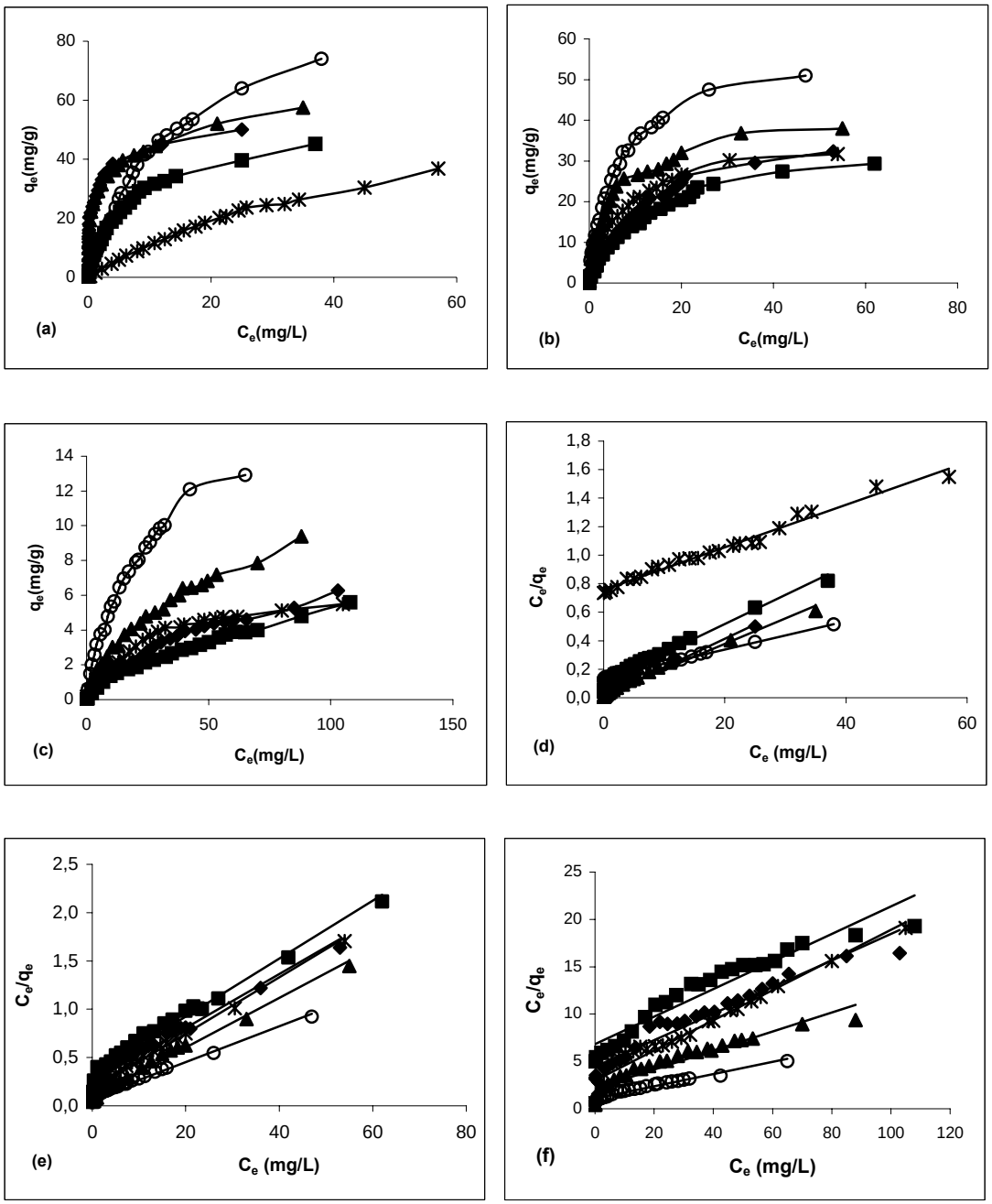
Şekil 4.3.3: NaOH ile modifiye ağaç malzemeleri kullanılarak kesikli sistemde ağır metal adsorpsiyonunda kinetik verilerin elde edilmesi için çizilen grafikler; (g): NaOH ile modifiye çam kabuğu (NMÇK) için partikül içi difüzyon, (h): NaOH ile modifiye çam kozalağı (NMÇKz) için partikül içi difüzyon, (i): NaOH ile modifiye meşe talaşı (NMMT) için partikül içi difüzyon, (j): NMÇK için film difüzyonu, (k): NMÇKz için film difüzyonu, (l): NMMT için film difüzyonu (♦: Cd(II); ■: Pb(II); ▲: Cu(II); o: Ni(II); ∗: Cr(VI))

4.3.2. NaOH ile modifiye edilen ağaç malzemeleri kullanılarak ağır metal adsorpsiyonunda adsorpsiyon izotermlerinin belirlenmesi

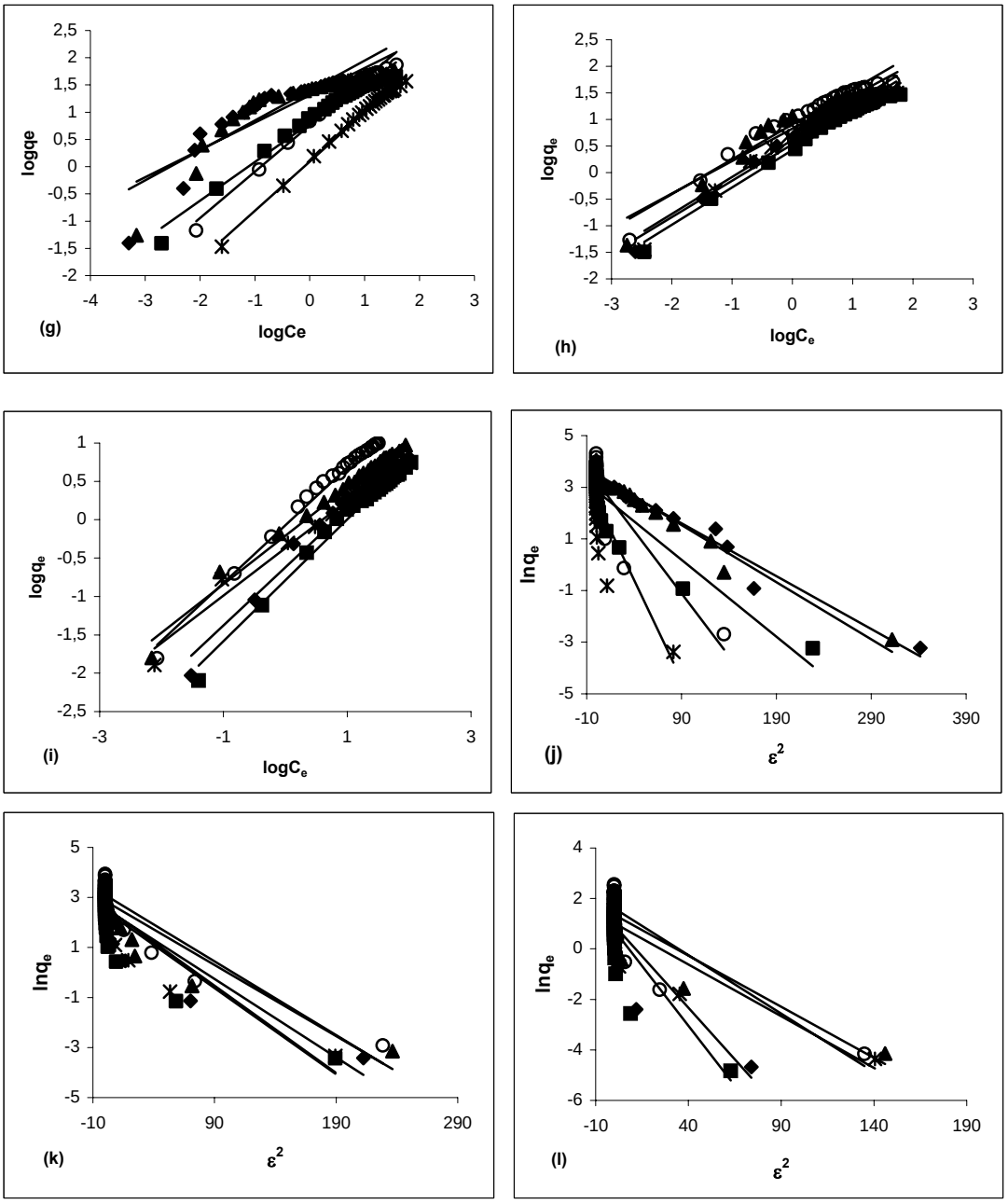
Adsorpsiyon izotermleri sistem denge halinde iken metal konsantrasyonlarının bir fonksiyonu olarak sıvı faz ve adsorban arasında metallerin nasıl paylaşıldığının bir göstergesi olması açısından adsorpsiyon sistemlerinin tasarımında önemli bir yer işgal etmektedir. Bir adsorban ile metal çözeltisi karıştırıldığında adsorban yüzeyindeki metal iyonlarının konsantrasyonu bir denge oluşuncaya kadar artacaktır. Deneylerde sabit adsorban dozu ve pH'da 0,1 mg L^{-1} ile 150 mg L^{-1} arasında değişen ağır metal konsantrasyonlarında çalışılmıştır. Metal konsantrasyonu artarken giderim verimleri % 99'dan % 60'lara düşmüştür. Bu durumun iki muhtemel sebebi olabilir. Birincisi; her adsorbanın sınırlı sayıda aktif yüzeyi vardır ve sabit adsorban dozunda metal konsantrasyonu artarken adsorban yüzeyleri doygunluğa ulaşabilmektedir. Böylece sabit bir adsorban dozu için bazı konsantrasyonlarda maksimum adsorpsiyon gerçekleşir ve bundan sonra daha fazla metal ilave etmek adsorpsiyonu artırmaz, çünkü bütün aktif yüzeyler dolmuştur. İkinci muhtemel sebep olarak başlangıç ağır metal konsantrasyonu artarken ağaç malzemesi yüzeyindeki kovalent etkileşme oranının dereceli olarak azalması, buna karşılık ağır metalleri tutmak için daha düşük bir yatkınlığa sahip olan elektrostatik etkileşme oranının artması gösterilebilir. Ağaç malzemelerinin ağır metal iyonlarını adsorplama kapasiteleri Eşitlik 3.2.2-4 kullanılarak hesaplanmış ve Tablo 4.3.5'de verilmiştir. Adsorpsiyon izotermleri Şekil 4.3.4 ve Şekil 4.3.5'de gösterilmiştir. Tablo 4.3.5'e göre NaOH ile modifiye ağaç malzemeleri ile ağır metal adsorpsiyonu Langmuir izotermine daha iyi uymaktadır. Maksimum adsorpsiyon kapasiteleri adsorbanlar NMÇK, NMÇKz ve NMMT için sırası ile 49-101 mg g^{-1}, 33-54 mg g^{-1} ve 6-16 mg g^{-1} aralığında bulunmuştur. Bununla birlikte Freundlich ve D-R izotermleri için hesaplanan R^2 değerleri de kabul edilebilir düzeydedir (sırası ile >79 ve >67).

Tablo 4.3.5: NaOH ile modifiye ağaç malzemeleri kullanılarak kesikli sistemde ağır metal iyonlarının adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen Langmuir, Freundlich ve D-R izoterm parametreleri. Tablodaki sonuçlar Şekil 4.3.4 ve 5'dan hesap edilmiştir

Adsorban	Ağır Metal		Langmuir Izotermi			Freundlich Izotermi			D-R Izotermi			
		T (K)	b (mg g^{-1})	K (L mg^{-1})	R^2	Kf	1/n	R^2	X'_m (mg g^{-1})	K' (mol^2 kJ^{-2})	E (kJ mol^{-1})	R^2
NaOH ile modifiye Çam Kabuğu (NMÇK)	Cd(II)	293	50,00	0,00025	0,993	2,05	0,665	0,796	4,61	0,028	4,24	0,969
		303	48,54	0,00099	0,983	1,73	0,657	0,944	4,49	0,030	4,08	0,873
		313	44,64	0,00220	0,982	6,48	0,691	0,965	17,14	0,027	4,29	0,795
	Pb(II)	293	49,02	0,00224	0,980	6,30	0,629	0,977	5,36	0,030	4,08	0,812
		303	44,25	0,00739	0,975	5,02	0,708	0,966	16,58	0,034	3,84	0,800
		313	39,84	0,00940	0,984	4,61	0,702	0,955	15,82	0,034	3,86	0,777
	Cu(II)	293	55,87	0,00037	0,984	2,65	0,595	0,830	6,46	0,030	4,10	0,967
		303	49,50	0,00185	0,980	7,18	0,644	0,954	20,87	0,029	4,16	0,806
		313	42,02	0,00317	0,989	4,80	0,689	0,929	18,85	0,042	3,46	0,777
	Ni(II)	293	101,01	0,00138	0,993	5,75	0,851	0,985	25,93	0,049	3,21	0,728
		303	79,37	0,00371	0,962	3,09	0,821	0,986	21,64	0,060	2,88	0,704
		313	67,57	0,00456	0,974	2,82	0,813	0,980	20,83	0,064	2,81	0,706
	Cr(VI)	293	67,11	0,00344	0,983	1,24	0,903	0,994	9,48	0,077	2,55	0,670
		303	56,82	0,01451	0,965	1,12	0,898	0,990	11,54	0,081	2,48	0,668
		313	49,26	0,01724	0,965	1,05	0,893	0,984	11,21	0,084	2,44	0,668
NaOH ile modifiye Çam Kozalağı (NMÇKz)	Cd(II)	293	35,84	0,007	0,957	3,40	0,686	0,984	12,93	0,031	4,00	0,784
		303	29,85	0,008	0,985	3,02	0,678	0,969	12,49	0,035	3,78	0,795
		313	27,17	0,009	0,993	2,85	0,677	0,960	12,12	0,037	3,70	0,786
	Pb(II)	293	33,33	0,010	0,970	2,66	0,703	0,985	11,95	0,035	3,81	0,759
		303	30,12	0,012	0,969	2,35	0,691	0,984	11,36	0,035	3,77	0,756
		313	26,60	0,010	0,989	2,70	0,666	0,968	11,54	0,033	3,92	0,760
	Cu(II)	293	39,06	0,002	0,986	6,74	0,612	0,920	17,52	0,029	4,19	0,824
		303	32,68	0,003	0,996	5,88	0,599	0,895	7,57	0,032	3,93	0,837
		313	30,86	0,005	0,992	3,80	0,677	0,917	14,85	0,042	3,46	0,777
	Ni(II)	293	54,05	0,002	0,984	8,08	0,658	0,957	22.04	0,029	4,12	0,830
		303	45,05	0,002	0,994	7,15	0,639	0,942	20,97	0,030	4,08	0,822
		313	40,65	0,002	0,993	6,19	0,641	0,929	19,38	0,031	4,04	0,778
	Cr(VI)	293	34,36	0,005	0,993	4,12	0,697	0,960	13,60	0,035	3,79	0,787
		303	29,94	0,005	0,998	3,97	0,680	0,938	13,36	0,680	0,86	0,789
		313	26,32	0,005	0,998	3,91	0,663	0,915	12,99	0,036	3,72	0,785
NaOH ile modifiye Meşe Talaşı (NMMT)	Cd(II)	293	7,133	0,623	0,940	0,239	0,758	0,975	2,562	0,082	2,469	0,720
		303	6,309	0,998	0,969	0,166	0,786	0,989	2,131	0,031	4,049	0,682
		313	4,955	1,304	0,964	0,144	0,788	0,980	1,935	0,093	2,319	0,683
	Pb(II)	293	6,873	0,991	0,915	0,162	0,794	0,984	2,122	0,095	2,295	0,694
		303	5,858	1,087	0,963	0,163	0,780	0,979	2,072	0,094	2,301	0,702
		313	4,914	1,236	0,970	0,165	0,755	0,974	1,976	0,090	2,353	0,710
	Cu(II)	293	9,960	0,215	0,904	0,619	0,632	0,987	3,853	0,040	3,518	0,761
		303	8,285	0,268	0,949	0,551	0,628	0,985	3,529	0,042	3,450	0,751
		313	7,800	0,279	0,953	0,557	0,615	0,980	3,484	0,042	3,454	0,765
	Ni(II)	293	15,552	0,070	0,961	0,850	0,752	0,987	4,995	0,046	3,286	0,711
		303	14,205	0,078	0,970	0,160	0,736	0,983	4,893	0,046	3,293	0,716
		313	12,300	0,087	0,978	0,816	0,714	0,975	4,754	0,046	3,300	0,724
	Cr(VI)	293	6,281	0,473	0,956	0,426	0,618	0,981	2,763	0,041	3,496	0,761
		303	4,755	0,497	0,973	0,417	0,591	0,970	2,578	0,040	3,522	0,781
		313	3,797	0,418	0,973	0,394	0,583	0,955	2,417	0,042	3,471	0,781



Şekil 4.3.4: NaOH ile modifiye ağaç malzemeleri kullanılarak kesikli sistemde ağır metal adsorpsiyonunda izoterm parametrelerinin hesaplanması için çizilen grafikler (grafiklerin korelasyon katsayıları Tablo 4.3.5'de verilmiştir); (a): NaOH ile modifiye çam kabuğu (NMÇK) için metal konsantrasyonunun etkisi, (b): NaOH ile modifiye çam kozalağı (NMÇKz) için metal konsantrasyonunun etkisi, (c): NaOH ile modifiye meşe talaşı (NMMT) için metal konsantrasyonunun etkisi, (d): NMÇK için Langmuir izotermi, (e): NMÇKz için Langmuir izotermi, (f): NMMT için Langmuir izotermi (♦: Cd(II); ■: Pb(II); ▲: Cu(II); o: Ni(II); ∗: Cr(VI))



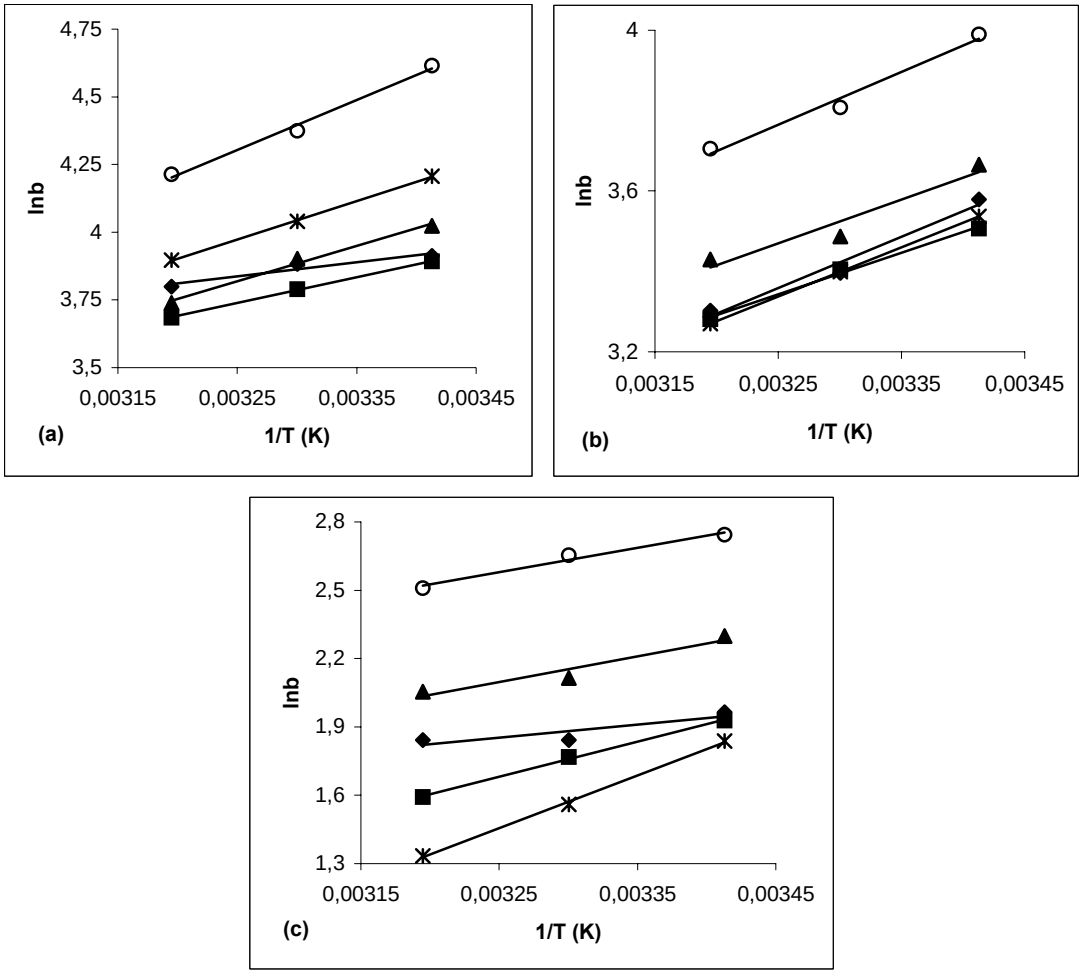
Şekil 4.3.5: NaOH ile modifiye ağaç malzemeleri kullanılarak kesikli sistemde ağır metal adsorpsiyonunda izoterm parametrelerinin hesaplanması için çizilen grafikler grafikler (grafiklerin korelasyon katsayıları Tablo 4.3.5'de verilmiştir); (g): NaOH ile modifiye çam kabuğu (NMÇK) için Freundlich izotermi, (h): NaOH ile modifiye çam kozalağı (NMÇKz) için Freundlich izotermi, (i): NaOH ile modifiye meşe talaşı (NMMT) için Freundlich izotermi, (j): NMÇK için D-R izotermi, (k): NMÇKz için D-R izotermi, (l): NMMT için D-R izotermi (♦: Cd(II); ■: Pb(II); ▲: Cu(II); o: Ni(II); ∗: Cr(VI))

4.3.3. NaOH ile modifiye edilen ağaç malzemeleri kullanılarak ağır metal adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi ve adsorpsiyon termodinamiğinin belirlenmesi

Modifiye ağaç malzemesi ile ağır metal giderimi için hesaplanan termodinamik parametreler Tablo 4.3.6'da verilmiştir. Gibbs serbest enerjisinin negatif olması adsorpsiyon prosesinin normal şartlarda kendiliğinden gerçekleşebildiğini ve sıcaklıkla orantılı olarak istemliliğinin arttığını göstermektedir. Sistem entalpisi açısından bütün bir adsorpsiyon prosesi ekzotermik görünmektedir. Bu sonuç modifiye ağaç malzemesinin ağır metal iyonu adsorplama kapasitesinin sıcaklıkla azaldığını göstermektedir. Sistemin ekzotermik olması fiziksel adsorpsiyonun bir göstergesidir. Bu durum Tablo 4.3.5'de verilen adsorpsiyon enerjisinin düşük olması (<8 kJ mol^{-1}; D-R izoterminden bulunan) ile de örtüşmektedir. Sonuç olarak, NaOH ile modifiye ağaç malzemesinin ağır metal adsorpsiyonu bütün sıcaklıklarda kendiliğinden gerçekleşebileceği ve fiziksel karakterli bir adsorpsiyon olduğu söylenebilir. Entropi değişimleri çok küçük miktarlarda olmakla birlikte genellikle negatif olarak bulunmuş, yani düzensizlik (entropi) adsorpsiyonla azalmıştır. Bu durum adsorban ve adsorbat arasındaki enerji dağılımının değişmesi ile açıklanabilir. Şöyle ki; adsorpsiyon gerçekleşmeden önce, HCl ile modifiye ağaç malzemelerinde olduğu gibi adsorban yüzeyinin yakınındaki serbest haldeki metal iyonlarının miktarı bir sonraki adsorplanmış hallerine göre daha çoktur. Bununla birlikte Tablo 4.3.5'den de görüleceği gibi NaOH ile modifiye ağaç malzemelerinin adsorpsiyon kapasitesi daha yüksektir, yani adsorpsiyondan sonra metal iyonları büyük oranda çözeltiden uzaklaştırılmıştır. Çözeltide kalan çok az miktardaki metal iyonlarının düzensizliği adsorpsiyon öncesine göre daha düzenli bir konumdadır. Sistemin entropi (düzensizlik) değişimi adsorpsiyondan sonraki entropi ile adsorpsiyon öncesi entropi farkına eşit olduğundan negatif olmuştur. Ancak hem pozitif veya hem de negatif entropi değerlerin de çok küçük olmasından düzensizliğin artma ve azalma yönünde çok kararlı olmadığı anlaşılmaktadır. Termodinamiğin 2. ve 3. yasalarına göre de sistemin entropisini artıran veya serbest entalpisini azaltan olaylar kendiliğinden yürümektedir. Bu durum NaOH ile modifiye edilmiş bütün adsorbanlar için sağlanmıştır.

Tablo 4.3.6: NaOH ile modifiye ağaç malzemeleri kullanılarak kesikli sistemde farklı sıcaklıklarda Cd (II), Pb(II), Cu(II), Ni(II), ve Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonu için elde edilen Termodinamik sabitler

Adsorban	Ağır Metaller	T (K)	ln$b$	ΔG (kJ mol^{-1})	ΔH (kJ mol^{-1})	ΔS (kJ mol^{-1} K^{-1})
NaOH ile modifiye Çam Kabuğu (NMÇK)		293	3,91	-9,51	-4,29	0,0179
	Cd(II)	303	3,88	-9,76		
		313	3,80	-9,87		
		293	3,892	-9,465	-7,887	0,005
	Pb(II)	303	3,790	-9,531		
		313	3,685	-9,573		
		293	4,023	-9,783	-10,821	-0,003
	Cu(II)	303	3,902	-9,813		
		313	3,738	-9,711		
		293	4,615	-11,224	-15,332	-0,014
	Ni(II)	303	4,374	-11,000		
		313	4,213	-10,945		
		293	4,206	-10,230	-11,776	-0,005
	Cr(VI)	303	4,040	-10,160		
		313	3,897	-10,124		
NaOH ile modifiye Çam Kozalağı (NMÇKz)		293	3,579	-8,704	-10,571	-0,0065
	Cd(II)	303	3,396	-8,541		
		313	3,302	-8,579		
		293	3,507	-8,528	-8,581	-0,0001
	Pb(II)	303	3,405	-8,564		
		313	3,281	-8,523		
		293	3,665	-8,913	-9,013	-0,0005
	Cu(II)	303	3,487	-8,769		
		313	3,430	-8,910		
		293	3,990	-9,703	-10,875	-0,0041
	Ni(II)	303	3,808	-9,576		
		313	3,705	-9,625		
		293	3,537	-8,602	-10,156	-0,0053
	Cr(VI)	303	3,399	-8,549		
		313	3,270	-8,496		
NaOH ile modifiye Meşe Talaşı (NMMT)		293	1,965	-4,778	-4,719	0,00004
	Cd(II)	303	1,842	-4,632		
		313	1,842	-4,785		
		293	1,928	-4,688	-12,757	-0,0275
	Pb(II)	303	1,768	-4,446		
		313	1,592	-4,136		
		293	2,299	-5,590	-9,352	-0,0130
	Cu(II)	303	2,114	-5,318		
		313	2,054	-5,337		
		293	2,744	-6,674	-8,903	-0,0075
	Ni(II)	303	2,654	-6,673		
		313	2,510	-6,520		
		293	1,838	-4,469	-19,179	-0,0503
	Cr(VI)	303	1,559	-3,921		
		313	1,334	-3,466		

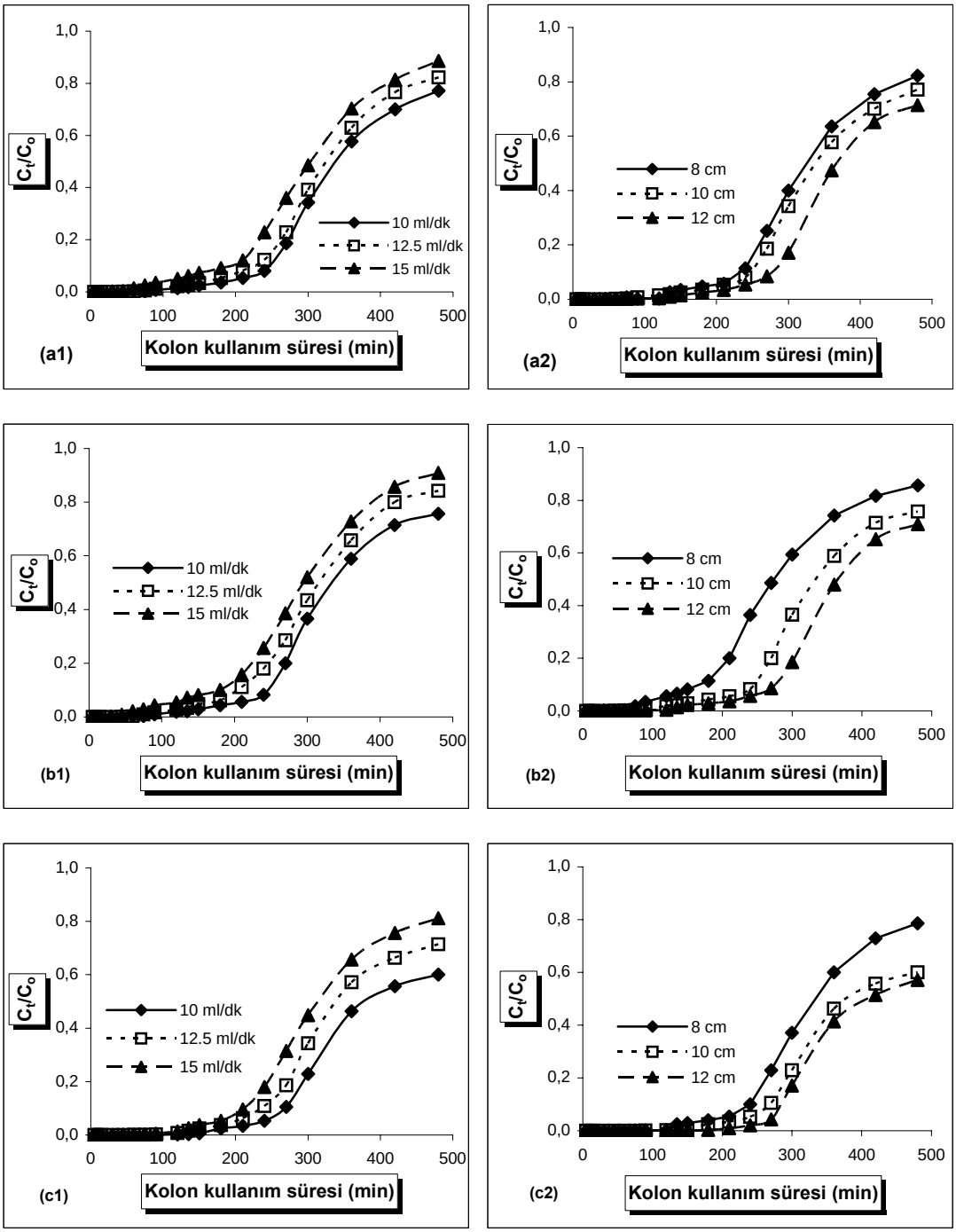


Şekil 4.3.6: NaOH ile modifiye ağaç malzemeleri kullanılarak kesikli sistemde ağır metallerin adsorpsiyonunda termodinamik verilerin hesaplanması için Langmuir izoterm sabitinin (ln *b*) sıcaklıkla değişimini gösteren (1/T) grafikler. Tablo 4.3.6'daki termodinamik parametreler bu grafiklerden hesaplandı (a): NaOH ile modifiye çam kabuğu, (b): NaOH ile modifiye çam kozalağı, (c): NaOH ile modifiye meşe talaşı (♦: Cd(II); ■: Pb(II); ▲: Cu(II); o: Ni(II); ∗: Cr(VI))

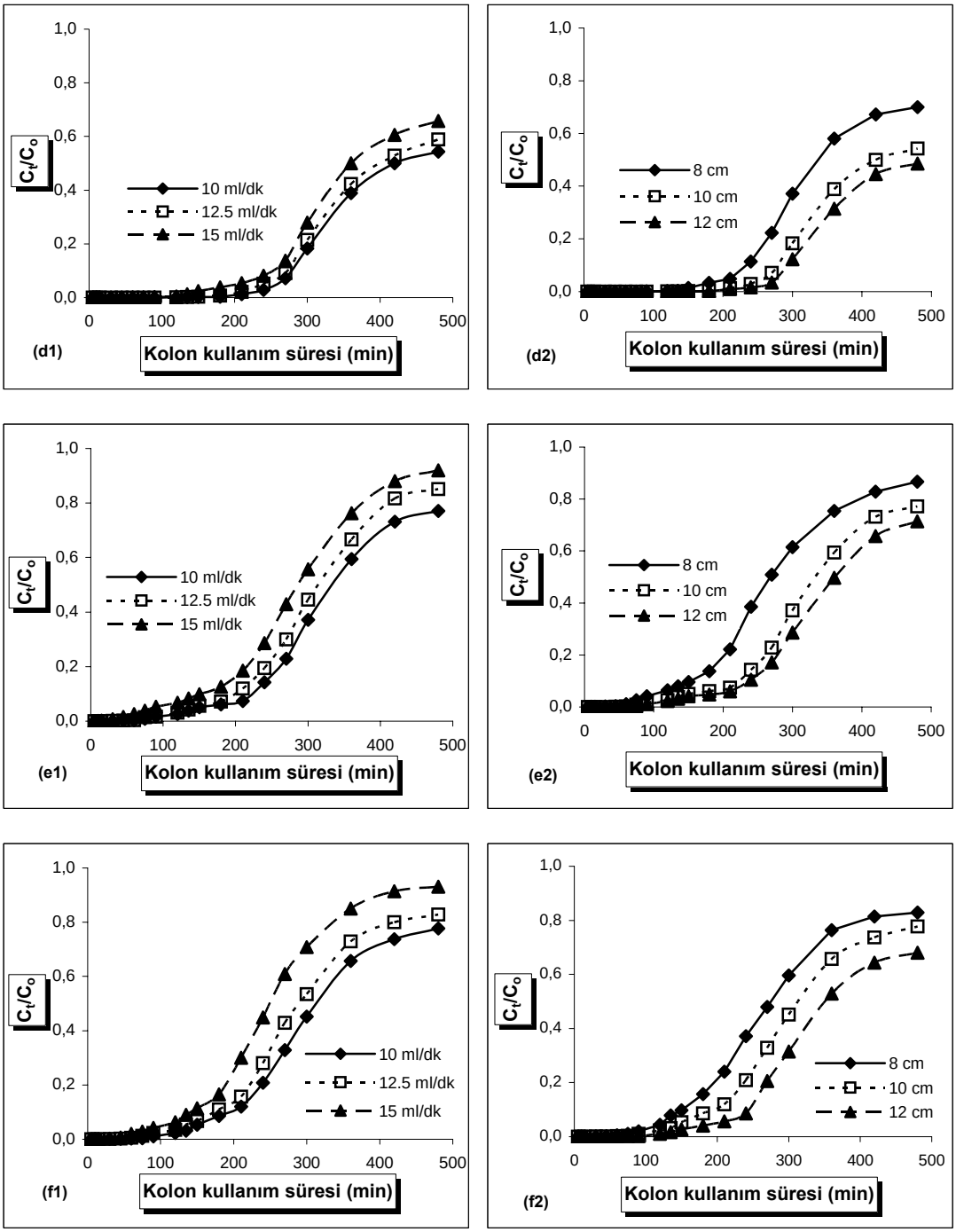
4.3.4. Dolgulu kolonlarda NaOH ile modifiye edilen ağaç malzemeleri kullanılarak ağır metal adsorpsiyonu

Şekil 4.3.7-11 arasındaki grafikler farklı debiler için ve farklı adsorban yükseklikleri için NaOH ile modifiye ağaç malzemeleri kullanılarak ağır metal adsorpsiyonunda kırılma noktası (doygunluk noktası) grafiklerini vermektedir. Burada C_t, t süresince kolondan geçtikten sonra çözeltide kalan metal iyonu konsantrasyonunu ve C_o, giriş metal iyonu konsantrasyonunu ifade etmektedir.

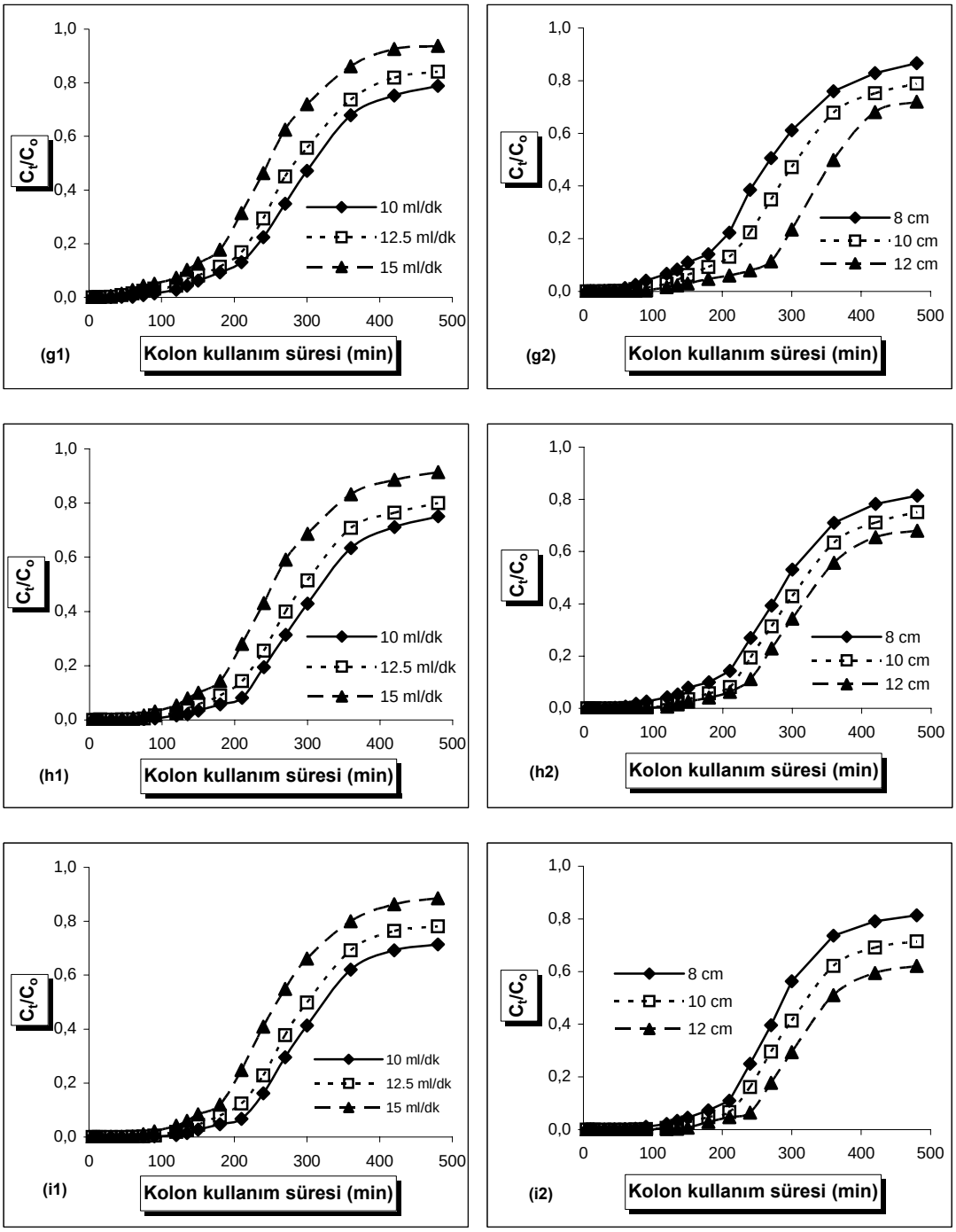
Şekillerde de görülebileceği üzere yüksek debilerde ve düşük kolon yüksekliklerinde daha dik bir eğri elde edilmiş ve kırılma noktası kolondan geçen hacme karşı çizilen C_t/C_o grafiğinde sola doğru kaymıştır. Kolon kinetiği parametrelerinin hesaplanmasında Thomas modeli (Thomas 1944) kullanılmıştır. Akış debisinin artması aynı süre içerisinde düşük debilere göre daha fazla ağır metal iyonunun adsorban ile temas etmesine neten olmuştur. Bu yüzden de adsorpsiyon kapasitesi dengeye daha hızlı bir şekilde ulaşmış ve debinin artması ile de dengeye ulaşma hızı artmıştır (Tablo 4.3-7). Bununla birlikte düşük debilerde metal iyonları kolonda daha uzun süre kalmışlar ve bu yüzden de giderim verimleri daha yüksek olmuştur. Ayrıca adsorpsiyon kapasiteleri de debinin artması ile artmıştır. Bu durum genellikle farklı debiler için kırılma noktalarının bir birlerine yakın olduğu çalışmalarda görülmüştür. Ayrıca kolon yüksekliği arttıkça adsorpsiyon bölgelerinin artması ile kolonun kullanım süresi yani doygunluğa ulaşma süresi artmıştır.



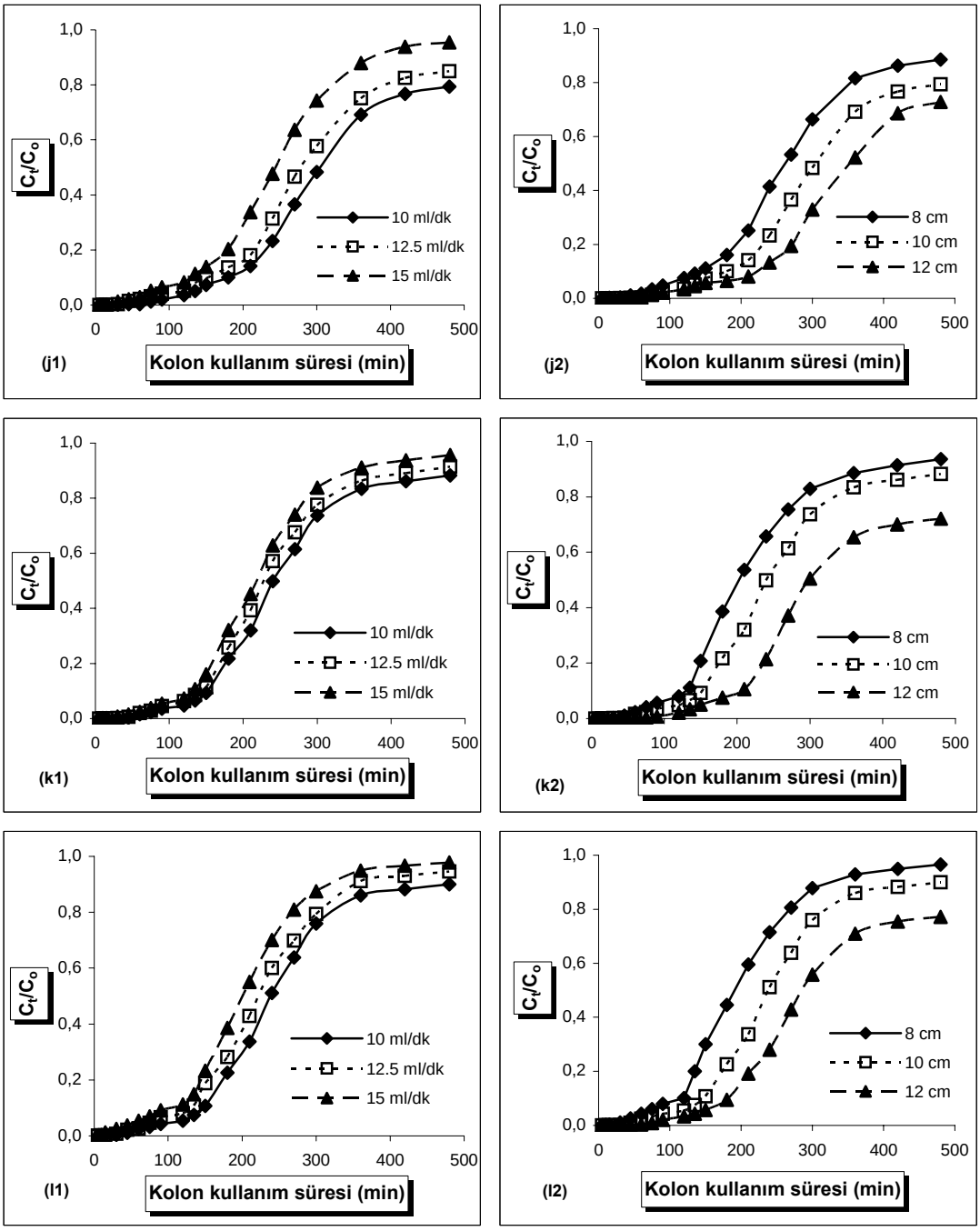
Şekil 4.3.7: Dolgulu kolonlarda NaOH ile modifiye ağaç malzemeleri kullanılarak ağır metal adsorpsiyonunda kırılma noktası grafikleri (kolon iç çapı: 1,5 cm); (a1): NaOH ile modifiye çam kabuğu (HMÇK) ile Cd adsorpsiyonu için debinin etkisi, (a2): NMÇK ile Cd adsorpsiyonu için adsorban yüksekliğinin etkisi, (b1): NMÇK ile Pb adsorpsiyonu için debinin etkisi, (b2): NMÇK ile Pb adsorpsiyonu için adsorban yüksekliğinin etkisi, (c1): NMÇK ile Cu adsorpsiyonu için debinin etkisi, (c2): NMÇK ile Cu adsorpsiyonu için adsorban yüksekliğinin etkisi. Bu şekillerden hesap edilen kinetik veriler Tablo 4.3.7'de özetlenmiştir



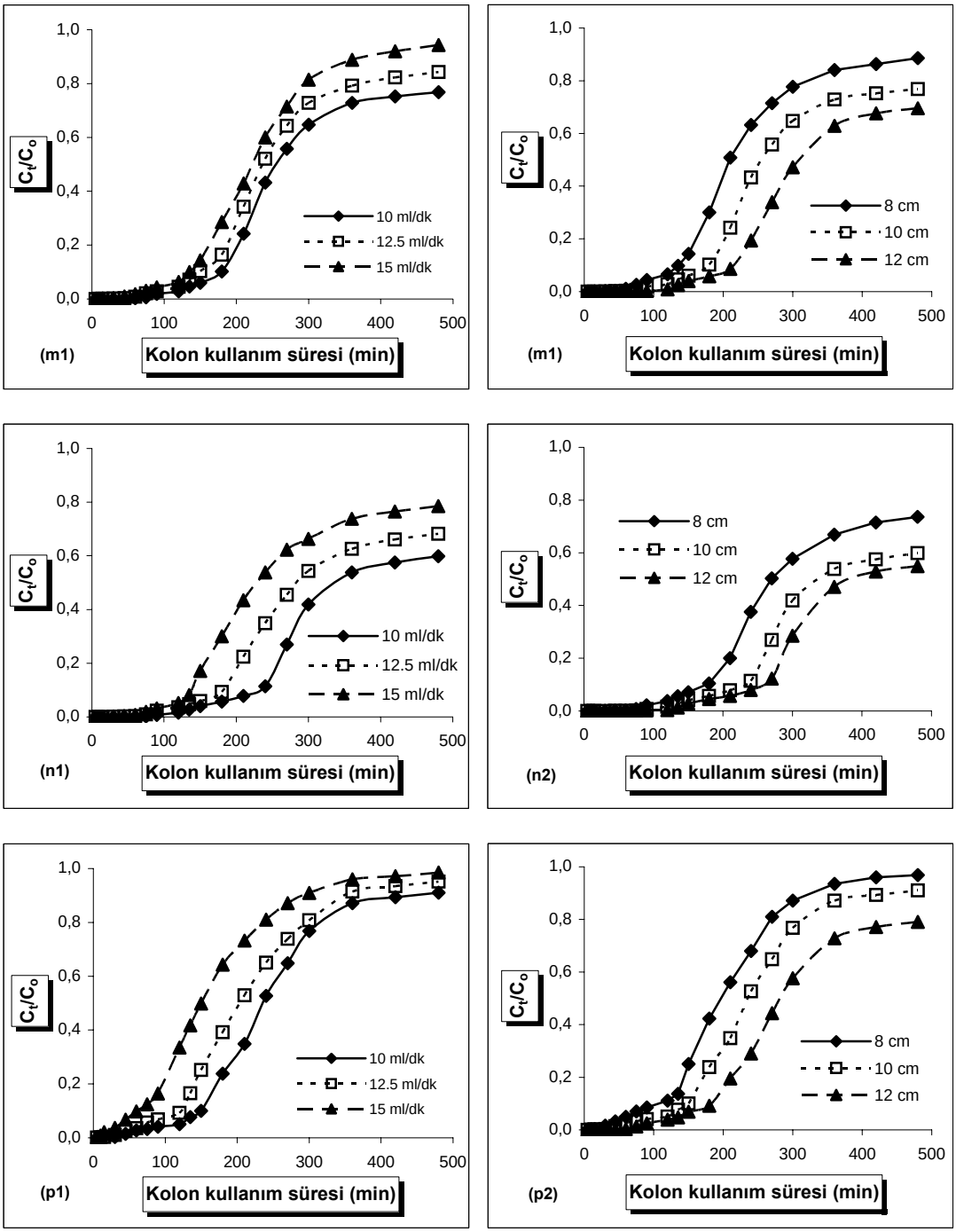
Şekil 4.3.8: Dolgulu kolonlarda NaOH ile modifiye ağaç malzemeleri kullanılarak ağır metal adsorpsiyonunda kırılma noktası grafikleri (kolon iç çapı: 1,5 cm); (d1): NaOH ile modifiye çam kabuğu (NMÇK) ile Ni adsorpsiyonu için debinin etkisi, (d2): NMÇK ile Ni adsorpsiyonu için adsorban yüksekliğinin etkisi, (e1): NMÇK ile Cr adsorpsiyonu için debinin etkisi, (e2): NMÇK ile Cr adsorpsiyonu için adsorban yüksekliğinin etkisi, (f1): NaOH ile modifiye çam kozalağı (NMÇKz) ile Cd adsorpsiyonu için debinin etkisi, (f2): NMÇKz ile Cd adsorpsiyonu için adsorban yüksekliğinin etkisi. Bu şekillerden hesap edilen kinetik veriler Tablo 4.3.7'de özetlenmiştir



Şekil 4.3.9: Dolgulu kolonlarda NaOH ile modifiye ağaç malzemeleri kullanılarak ağır metal adsorpsiyonunda kırılma noktası grafikleri (kolon iç çapı: 1,5 cm); (g1): NaOH ile modifiye çam kozalağı (NMÇKz) ile Pb adsorpsiyonu için debinin etkisi, (g2): NMÇKz ile Pb adsorpsiyonu için adsorban yüksekliğinin etkisi, (h1): NMÇKz ile Cu adsorpsiyonu için debinin etkisi, (h2): NMÇKz ile Cu adsorpsiyonu için adsorban yüksekliğinin etkisi, (i1): NMÇKz ile Ni adsorpsiyonu için debinin etkisi, (i2): NMÇKz ile Ni adsorpsiyonu için adsorban yüksekliğinin etkisi. Bu şekillerden hesap edilen kinetik veriler Tablo 4.3.7'de özetlenmiştir



Şekil 4.3.10: Dolgulu kolonlarda NaOH ile modifiye ağaç malzemeleri kullanılarak ağır metal adsorpsiyonunda kırılma noktası grafikleri (kolon iç çapı: 1,5 cm); (j1): NaOH ile modifiye çam kozalağı (NMÇKz) ile Cr adsorpsiyonuna debinin etkisi; (j2): NMÇKz ile Cr adsorpsiyonuna adsorban yüksekliğinin etkisi; (k1): NaOH ile modifiye meşe talaşı (NMMT) ile Cu adsorpsiyonuna debinin etkisi; (k2): NMMT ile Cu adsorpsiyonuna adsorban yüksekliğinin etkisi; (l1): NMMT ile Pb adsorpsiyonu için debinin etkisi, (l2): NMMT ile Pb adsorpsiyonu için adsorban yüksekliğinin etkisi. Bu şekillerden hesap edilen kinetik veriler Tablo 4.3.7'de özetlenmiştir



Şekil 4.3.11: Dolgulu kolonlarda NaOH ile modifiye ağaç malzemeleri kullanılarak ağır metal adsorpsiyonunda kırılma noktası grafikleri (kolon iç çapı: 1,5 cm); (m1): NaOH ile modifiye meşe talaşı (NMMT) ile Cu adsorpsiyonu için debinin etkisi, (m2): NMMT ile Cu adsorpsiyonu için adsorban yüksekliğinin etkisi, (n1): NMMT ile Ni adsorpsiyonu için debinin etkisi, (n2): NMMT ile Ni adsorpsiyonu için adsorban yüksekliğinin etkisi, (p1): NMMT ile Cr adsorpsiyonu için debinin etkisi, (p2): NMMT ile Cr adsorpsiyonu için adsorban yüksekliğinin etkisi. Bu şekillerden hesap edilen kinetik veriler Tablo 4.3.7'de özetlenmiştir

Tablo 4.3.7: Dolgulu kolonlarda NaOH ile modifiye ağaç malzemeleri kullanılarak ağır metal adsorpsiyonunda Thomas denkleminden elde edilen kinetik veriler (*den., deneysel sonuçlar; *hes., hesaplama sonuçları)

Adsorban	Ağır metal iyonu	Q (ml min^{-1})	q^{*}_{den} (mg g^{-1})	q^{*}_{hes} (mg g^{-1})	k_{th} (ml min^{-1} mg^{-1})	Giderim verimi (%)	R^2
NaOH ile modifiye çam kabuğu (NMÇK)	Cd(II)	10,0	7,728	9,641	0,943	0,920	0,90
		12,5	9,210	10,814	1,000	0,877	0,92
		15,0	9,696	12,571	0,857	0,879	0,83
	Pb(II)	10,0	7,704	9,558	0,914	0,917	0,89
		12,5	8,164	10,514	1,000	0,889	0,91
		15,0	8,505	10,825	0,986	0,900	0,81
	Cu(II)	10,0	8,451	10,922	0,971	0,894	0,98
		12,5	9,360	11,843	1,036	0,891	0,96
		15,0	9,970	12,794	1,071	0,904	0,97
	Ni(II)	10,0	8,775	12,030	0,943	0,929	0,99
		12,5	10,733	14,439	0,929	0,909	0,99
		15,0	11,574	14,456	1,029	0,919	0,95
	Cr(VI)	10,0	6,804	8,493	1,000	0,926	0,89
		12,5	7,313	9,663	1,071	0,929	0,91
		15,0	8,262	11,239	0,857	0,874	0,79
NaOH ile modifiye çam kozalağı (NMÇKz)	Cd(II)	10,0	6,468	8,497	1,000	0,880	0,96
		12,5	7,744	10,182	0,964	0,843	0,92
		15,0	7,884	10,285	1,029	0,834	0,9
	Pb(II)	10,0	6,384	8,343	0,971	0,869	0,94
		12,5	6,975	10,111	0,857	0,886	0,87
		15,0	7,768	10,573	0,900	0,822	0,88
	Cu(II)	10,0	6,752	8,553	1,086	0,919	0,96
		12,5	7,166	10,071	1,000	0,910	0,9
		15,0	7,088	9,915	1,200	0,900	0,95
	Ni(II)	10,0	6,857	8,674	1,171	0,933	0,97
		12,5	7,254	9,605	1,250	0,921	0,98
		15,0	7,211	10,671	1,200	0,880	0,95
	Cr(VI)	10,0	6,308	8,251	0,943	0,858	0,92
		12,5	6,802	9,089	0,929	0,864	0,86
		15,0	6,786	9,681	0,943	0,862	0,86
NaOH ile modifiye meşe talaşı (NMMT)	Cd(II)	10,0	4,763	6,573	1,171	0,907	0,90
		12,5	5,822	8,037	1,107	0,887	0,92
		15,0	6,611	9,836	0,943	0,839	0,93
	Pb(II)	10,0	4,688	6,507	1,086	0,893	0,87
		12,5	5,270	7,622	1,036	0,892	0,89
		15,0	6,030	9,165	0,857	0,851	0,81
	Cu(II)	10,0	5,656	7,500	1,114	0,898	0,95
		12,5	6,581	8,553	1,107	0,836	0,95
		15,0	6,750	10,007	0,986	0,857	0,95
	Ni(II)	10,0	7,440	9,210	0,971	0,886	0,93
		12,5	7,144	9,468	1,071	0,907	0,94
		15,0	6,510	9,361	1,243	0,919	0,96
	Cr(VI)	10,0	4,363	6,671	1,029	0,923	0,84
		12,5	4,928	6,652	1,179	0,834	0,87
		15,0	3,949	6,118	1,243	0,836	0,86

4.4. Fenton Reaktifi ile Modifiye Edilen Ağaç Malzemeleri Kullanılarak Ağır Metal Adsorpsiyonunun Kinetik ve Termodinamik Açıdan İncelenmesi

4.4.1. Fenton reaktifi ile modifiye edilen ağaç malzemeleri kullanılarak ağır metal adsorpsiyonuna adsorban dozunun etkisi

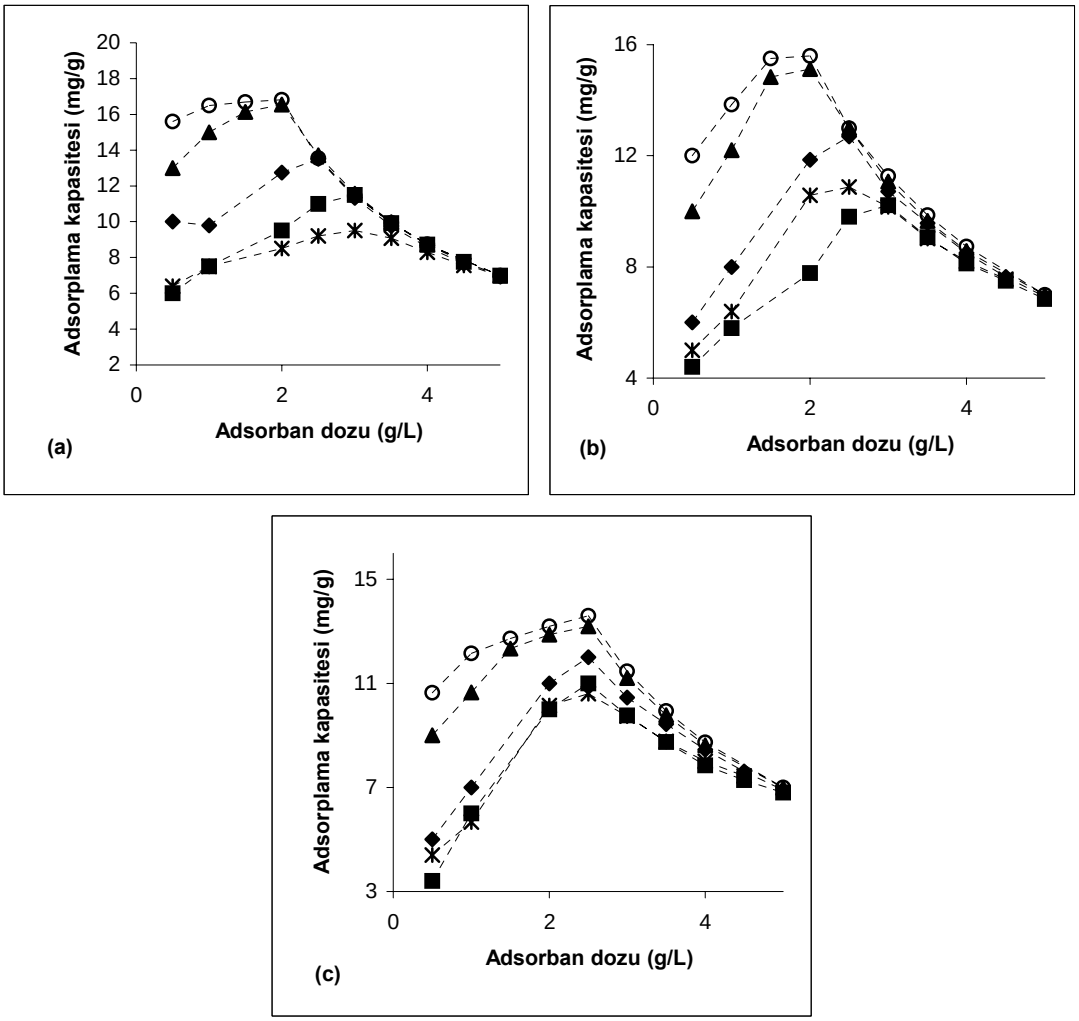
Şekil 4.4.1 göstermektedir ki, adsorpsiyon verimi modifiye ağaç malzemesi dozu ile birlikte dereceli olarak ve metal türüne bağlı olarak 2-3 g L^{-1} dozuna kadar artmakta ve bundan sonra yatay bir seyir izlemektedir. Bu sonuç da göstermektedir ki, giderim verimi ile adsorban dozu arasındaki ilişki adsorpsiyon bölgelerinin miktarındaki artış ile orantılıdır. Adsorpsiyon dengeye ulaştıktan sonra bu artışın verime fazla bir etkisi olmamaktadır. Tablo 4.4.1 her bir ağır metal iyonu için maksimum adsorpsiyon kapasitesinin elde edildiği adsorban dozlarını göstermektedir. Fenton ile modifiye ağaç malzemeleri kullanılarak ağır metallerin adsorpsiyonunda Tablo 4.4.2'de verilen pH değerleri çalışılmıştır.

Tablo 4.4.1: Fenton ile modifiye ağaç malzemeleri ile maksimum adsorpsiyon için kesikli sistemde bulunan adsorban dozları. FMÇK: Fenton ile modifiye çam kabuğu, FMÇKz: Fenton ile modifiye çam kozalağı, FMMT: Fenton ile modifiye meşe talaşı

Adsorban çeşidi	Giderilen ağır metaller için gerekli adsorban dozu				
	Cd(II)	Pb(II)	Cu(II)	Ni(II)	Cr(VI)
FMÇK (g L^{-1})	2,5	3,0	2,0	2,0	2,5
FMÇKz (g L^{-1})	2,5	3,0	2,0	2,0	2,5
FMMT (g L^{-1})	2,5	3,0	2,5	2,5	2,5

Tablo 4.4.2: Fenton ile modifiye ağaç malzemeleri ile maksimum adsorpsiyon için kesikli sistemde bulunan pH değerleri. FMÇK: Fenton ile modifiye çam kabuğu, FMÇKz: Fenton ile modifiye çam kozalağı, FMMT: Fenton ile modifiye meşe talaşı

Adsorban çeşitleri	Giderilen ağır metaller				
	Cd(II)	Pb(II)	Cu(II)	Ni(II)	Cr(VI)
FMÇK	7,0	8,0	5,0	8,0	3,0
FMÇKz	7,0	7,0	5,0	8,0	3,0
FMMT	8,0	7,0	5,0	8,0	3,0

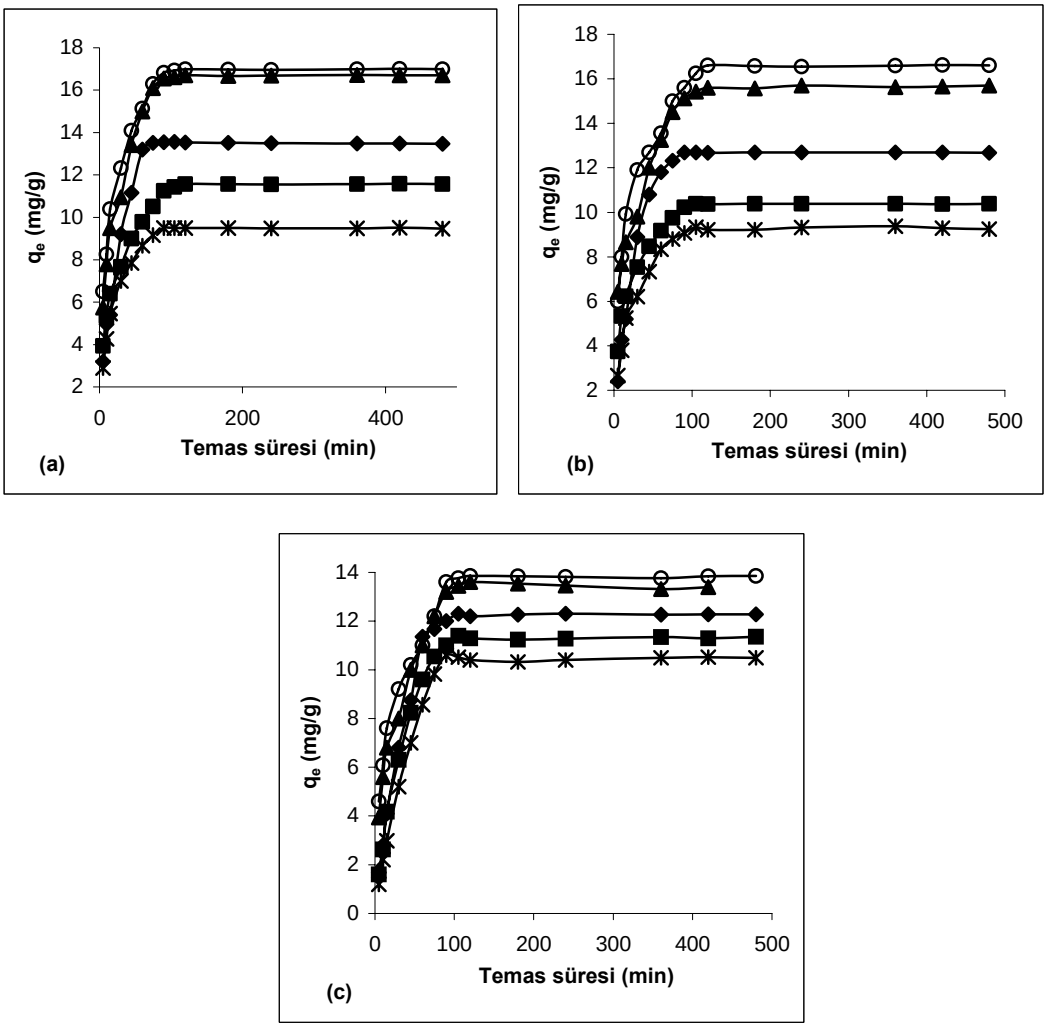


Şekil 4.4.1: Fenton ile modifiye ağaç malzemeleri kullanılarak kesikli sistemde ağır metal gideriminde adsorban dozunun adsorpsiyon kapasitesi üzerine olan etkisini gösteren grafikler (a), Fenton ile modifiye çam kabuğu; (b), Fenton ile modifiye çam kozalağı; (c), Fenton ile modifiye meşe talaşı (♦: Cd(II); ■: Pb(II); ▲: Cu(II); o: Ni(II); ∗: Cr(VI))

4.4.2. Fenton reaktifi ile modifiye edilen ağaç malzemeleri kullanılarak ağır metal adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi ve adsorpsiyon kinetiklerinin belirlenmesi

Fenton ile modifiye ağaç malzemeleri kullanılarak ağır metallerin adsorpsiyonuna etki eden kinetik parametrelerini belirlemek amacı ile temas süreleri 1 ile 480 dakika arasında değiştirilmiş ve elde edilen sonuçlar kinetik modellere uygulanmıştır. Şekil 4.4.2 adsorpsiyonun hızlı bir şekilde arttığını ve bütün

adsorbanlar için dengeye 90-120 dakika arasında ulaştığını göstermektedir. Fenton ile modifiye ağaç malzemeleri için elde edilen adsorpsiyon kapasiteleri ve dengeye ulaşma süreleri ile ilgili deney sonuçları Tablo 4.4.3'de verilmiştir.



Şekil 4.4.2: Fenton reaktifi ile modifiye ağaç malzemeleri kullanılarak kesikli sistemde ağır metal gideriminde temas süresinin adsorpsiyon kapasitesi üzerine olan etkisini gösteren grafikler; (a): Fenton ile modifiye çam kabuğu, (b): Fenton ile modifiye çam kozalağı, (c): Fenton ile modifiye meşe talaşı (♦: Cd(II); ■: Pb(II); ▲: Cu(II); o: Ni(II); ∗: Cr(VI))

Daha sonra elde edilen veriler yalancı birinci ve yalancı ikinci derece modellere uygulanmıştır. Oluşturulan doğrusal grafiklerin kesim noktaları ve eğimlerinden yalancı birinci ve yalancı ikinci derece sabitleri k_1 ve k_2 ve denge kapasitesi q_e hesaplanmıştır. Yalancı ikinci derece kinetik modelinden hesaplanarak Tablo

4.4.4'de verilen q_e değeri deneysel verilerden oldukça düşüktür. Bununla birlikte yalancı birinci derece kinetik modelden hesaplanan q_e değeri (Şekil 4.4.3, Tablo 4.4.4) deneysel q_e değerine daha yakındır. Buradan sistemin birinci derece kinetiğe uyduğu söylenebilir. Şekil 4.4.4'de gösterilen zamanın karekköküne karşı çizilen ağır metal adsorpsiyonu grafiği doğrusal olmuş ve y eksenini orjine yakın bir noktadan geçmiştir. Ancak doğrununun orjinden geçmemesi ve y eksenini kesmesi adsorpsiyonda sadece partikül içi difüzyonun etkili olmadığı ve sınır tabakası etkisinin de olduğu görülmektedir. Bu yüzden sınır tabakasının etkisini belirlemek amacı ile film difüzyon modeli de uygulanmıştır. Şekil 4.4.4'de gösterilen film difüzyonu grafiklerinde doğrular orjine partikül difüzyonu grafiklerine göre çok daha yakından geçmişlerdir. Buna göre göre film difüzyonun ağır metal iyonlarının Fenton ile modifiye ağaç malzemeleri üzerine adsorpsiyonunda önemli bir basamak olduğu görülmektedir. Bu da yukarıda bahsedilen görüşleri doğrular mahiyettedir.

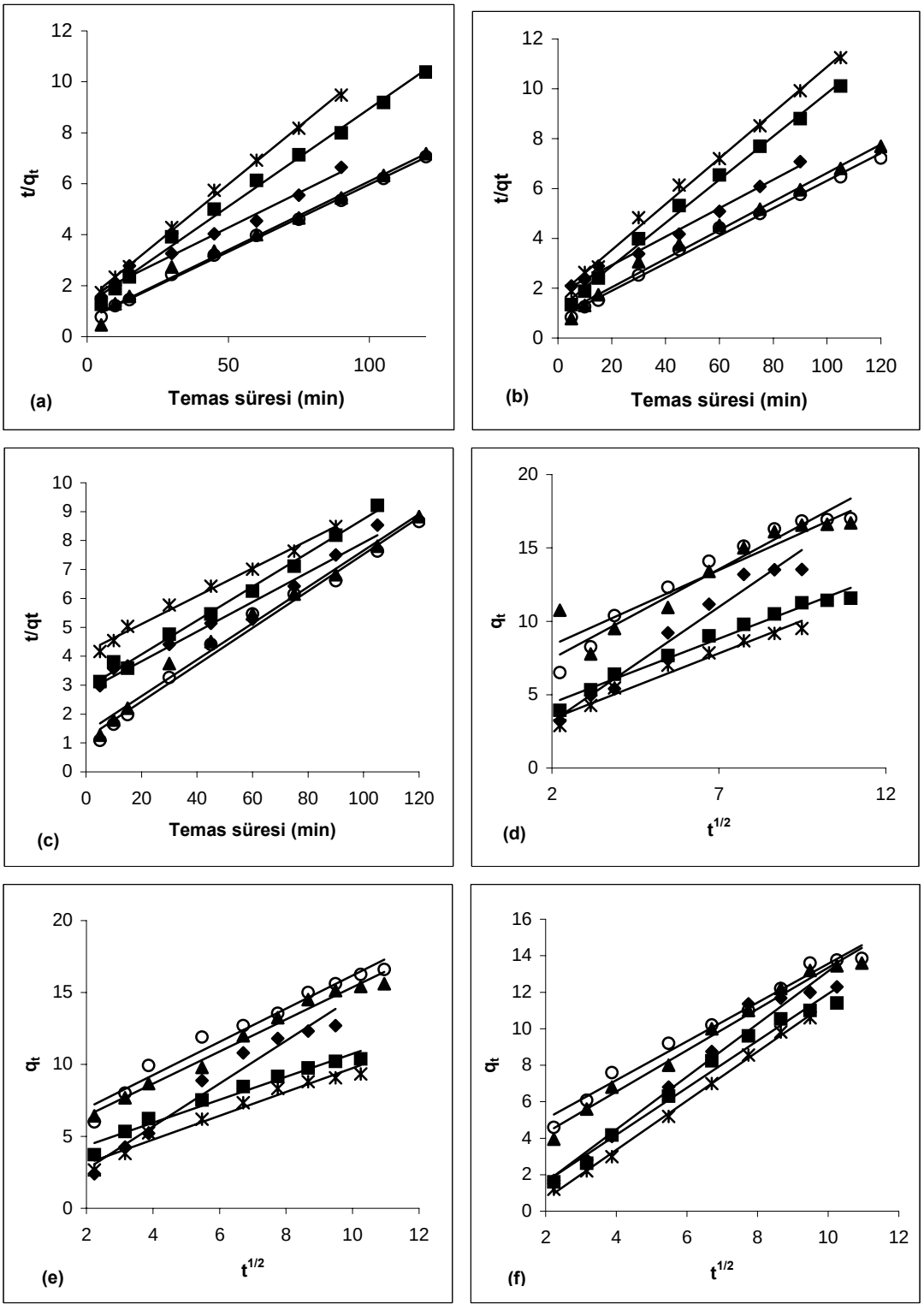
Michelson ve ark. (1975) a göre film difüzyonunun hız sınırlayıcı olması için D_f değeri 10^{-6}–10^{-8} cm^2 s^{-1} aralığında olmalıdır. Gözenenk difüzyonunun hız sınırlayıcı olması için de D_p değerinin 10^{-11}–10^{-13} cm^2 s^{-1} aralığında olmalıdır. Denylerden elde ettiğimiz değerlere baktığımızda Fenton ile modifiye ağaç malzemeleri kullanılarak ağır metal giderimi için film difüzyonunun gözenek difüzyonundan daha baskın olduğu anlaşılmaktadır. Sonuç olarak şu söylenebilir ki, birinci tip reaksiyon kinetiği ve film difüzyonu daha muhtemel mekanizmalar olmakla beraber ikinci tip reaksiyon kinetiği, partikül içi taşınım ve gözenek difüzyonu da etkili olabilmektedirler. Bu yüzden ağır metal iyonlarının Fenton ile modifiye ağaç malzemeleri üzerine etki eden adsorpsiyon kinetiklerinin tek bir mekanizma yerine bütün bu mekanizmaların etkisi ile gerçekleştiği söylenebilir.

Tablo 4.4.3: Fenton ile modifiye ağaç malzemeleri için kesikli sistemde elde edilen adsorpsiyon kapasiteleri (mg/g) ve dengeye ulaşma süreleri (min: dakika). FMÇK: Fenton ile modifiye çam kabuğu, FMÇKz: Fenton ile modifiye çam kozalağı, FMMT: Fenton ile modifiye meşe talaşı

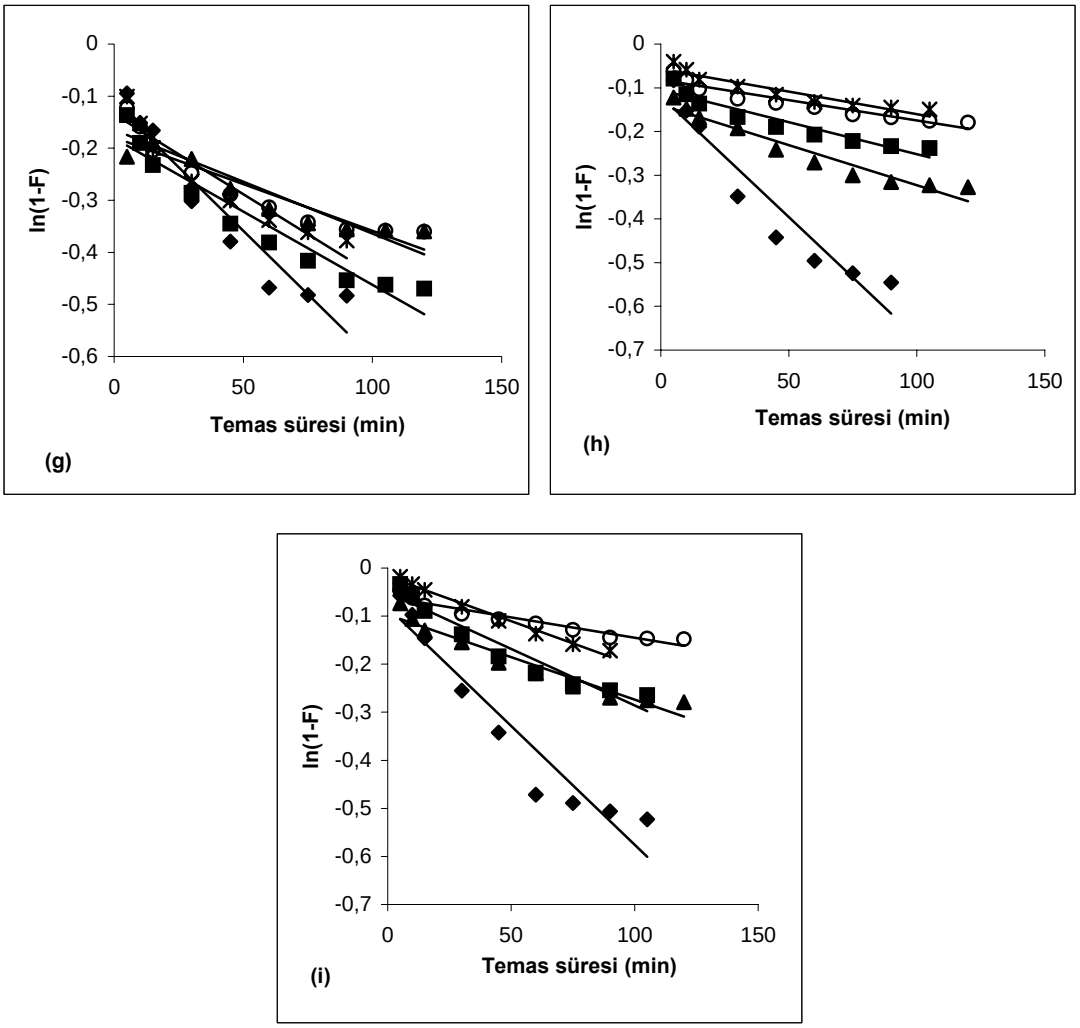
Adsorban çeşidi	Giderilen ağır metaller									
	Cd(II)		Pb(II)		Cu(II)		Ni(II)		Cr(VI)	
	Kapst ($mg\ g^{-1}$)	Denge (min)	Kapst ($mg\ g^{-1}$)	Denge (min)	Kapst ($mg\ g^{-1}$)	Denge (min)	Kapst ($mg\ g^{-1}$)	Denge (min)	Kapst ($mg\ g^{-1}$)	Denge (min)
FMÇK	13,54	90	11,70	120	16,70	120	16,90	120	9,50	90
FMÇKz	12,70	90	10,38	105	15,60	120	16,60	120	9,33	105
FMMT	12,30	105	11,40	105	13,60	120	13,86	120	10,60	90

Tablo 4.4.4: Fenton reaktifi ile modifiye ağaç malzemeleri için kesikli sistemde Cd (II), Pb(II), Cu(II), Ni(II), ve Cr(VI) adsorpsiyonunda 293 K'de elde edilen kinetik sonuçları (*den., deneysel sonuçlar; *hes., hesaplama sonuçları). Tablodaki sonuçlar Şekil 4.4.3 ve 4'den hesap edilmiştir

Adsorban türü	Ağır metal iyonu	qe^*_{den} (mg g^{-1})	Yalancı-birinci tip kinetik				Yalancı-ikinci tip kinetik				Film Difüzyon			Gözenek Difüzyon		
			qe^*_{hes} (mg g^{-1})	k_1 (10^{-4} min^{-1})	Δq_e (%)	R^2	qe^*_{hes} (mg g^{-1})	k_2 (g mg^{-1} min^{-1})	Δq_e (%)	R^2	k_s (*10^{-4}m min^{-1})	D_f (*10^{-8} m^2/s)	R^2	k_d (*10^{-2}m $min^{-1/2}$)	D_p (*10^{-9} m^2/s)	R^2
Fenton ile modifiye çam kabuğu	Cd(II)	30,20	26,44	0,0026	12,4	0,922	18,282	0,0019	39,5	0,994	61,0	6,99	0,922	1,563	3,02	0,966
	Pb(II)	30,86	25,75	0,0012	16,6	0,922	13,004	0,0074	57,9	0,994	28,0	9,24	0,922	0,877	3,90	0,976
	Cu(II)	55,25	46,17	0,0008	16,4	0,875	18,519	0,0041	61,0	0,988	18,0	19,7	0,875	1,023	4,65	0,883
	Ni(II)	56,18	47,64	0,0009	15,2	0,869	18,868	0,0041	66,4	0,998	20,0	20,4	0,869	1,219	4,74	0,949
	Cr(VI)	30,21	26,40	0,0013	12,6	0,909	11,038	0,0057	63,5	0,998	31,0	9,63	0,910	0,893	4,16	0,966
Fenton ile modifiye çam kozalağı	Cd(II)	32,15	28,73	0,0022	10,6	0,906	17,483	0,0018	45,6	0,993	51,0	2,47	0,906	1,488	3,33	0,961
	Pb(II)	29,24	24,35	0,0012	16,7	0,909	11,507	0,0086	60,6	0,997	28,0	3,09	0,91	0,798	4,60	0,966
	Cu(II)	51,81	44,56	0,0009	14,0	0,938	17,422	0,0037	66,4	0,989	20,0	6,25	0,938	1,116	5,25	0,983
	Ni(II)	53,19	45,31	0,0009	14,8	0,911	19,157	0,0035	64,0	0,993	20,0	6,04	0,911	1,155	4,94	0,967
	Cr(VI)	30,21	26,54	0,0012	12,1	0,905	10,858	0,0050	64,1	0,996	27,0	2,98	0,905	0,827	4,29	0,965
Fenton ile modifiye meşe talaşı	Cd(II)	30,21	27,82	0,0021	7,9	0,921	19,531	0,0009	35,3	0,993	49,0	2,43	0,921	1,447	3,50	0,969
	Pb(II)	25,38	23,13	0,0024	8,9	0,947	17,123	0,0099	32,5	0,997	54,0	2,29	0,947	1,289	3,92	0,983
	Cu(II)	39,53	34,43	0,0012	12,9	0,941	15,898	0,0029	59,8	0,988	27,0	5,98	0,941	1,132	6,58	0,984
	Ni(II)	41,15	35,33	0,0011	14,2	0,937	15,699	0,0035	61,9	0,987	25,0	6,33	0,937	1,065	6,68	0,980
	Cr(VI)	28,99	27,98	0,0022	3,5	0,989	20,747	0,0006	28,4	0,991	50,0	2,30	0,989	1,348	3,45	0,998



Şekil 4.4.3: Fenton ile modifiye ağaç malzemeleri kullanılarak kesikli sistemde ağır metal adsorpsiyonunda kinetik verilerin elde edilmesi için çizilen grafikler; (a): Fenton ile modifiye çam kabuğu (FMÇK) için yalancı ikinci derece kinetik, (b): Fenton ile modifiye çam kozalağı (FMÇKz) için yalancı ikinci derece kinetik, (c): Fenton ile modifiye meşe talaşı (FMMT) için yalancı ikinci derece kinetik, (d): FMÇK için partikül içi difüzyon, (e): FMÇKz için partikül içi difüzyon, (f): FMMT için partikül içi difüzyon (♦: Cd(II); ■: Pb(II); ▲: Cu(II); o: Ni(II); ∗: Cr(VI))

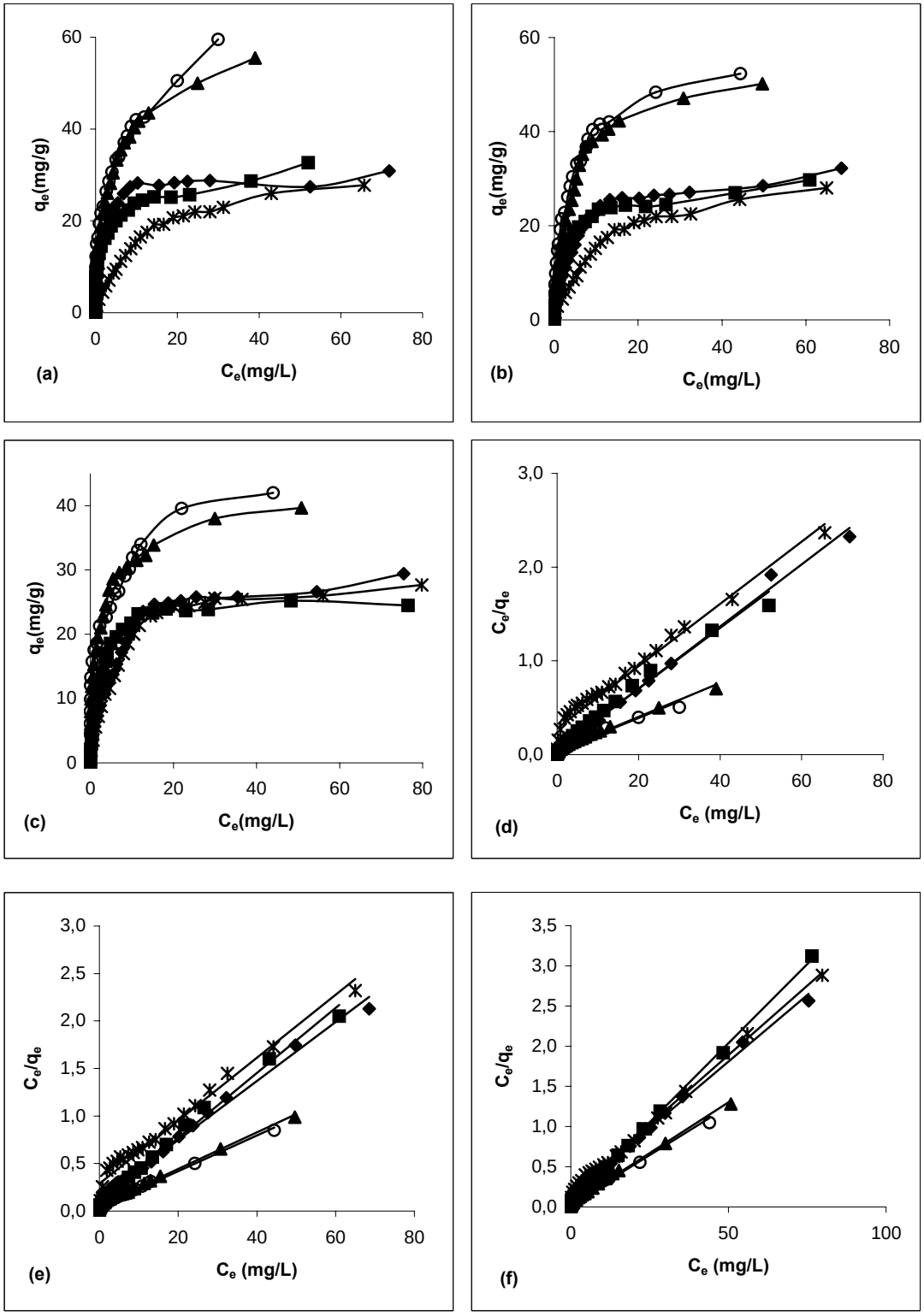


Şekil 4.4.4: Fenton ile modifiye ağaç malzemeleri kullanılarak kesikli sistemde ağır metal adsorpsiyonunda kinetik verilerin elde edilmesi için çizilen grafikler; (g): Fenton ile modifiye çam kabuğu (FMÇK) için film difüzyonu, (h): Fenton ile modifiye çam kozalağı (FMÇKz) için film difüzyonu, (i): Fenton ile modifiye meşe talaşı (FMMT) için film difüzyonu (♦: Cd(II); ■: Pb(II); ▲: Cu(II); o: Ni(II); ∗: Cr(VI))

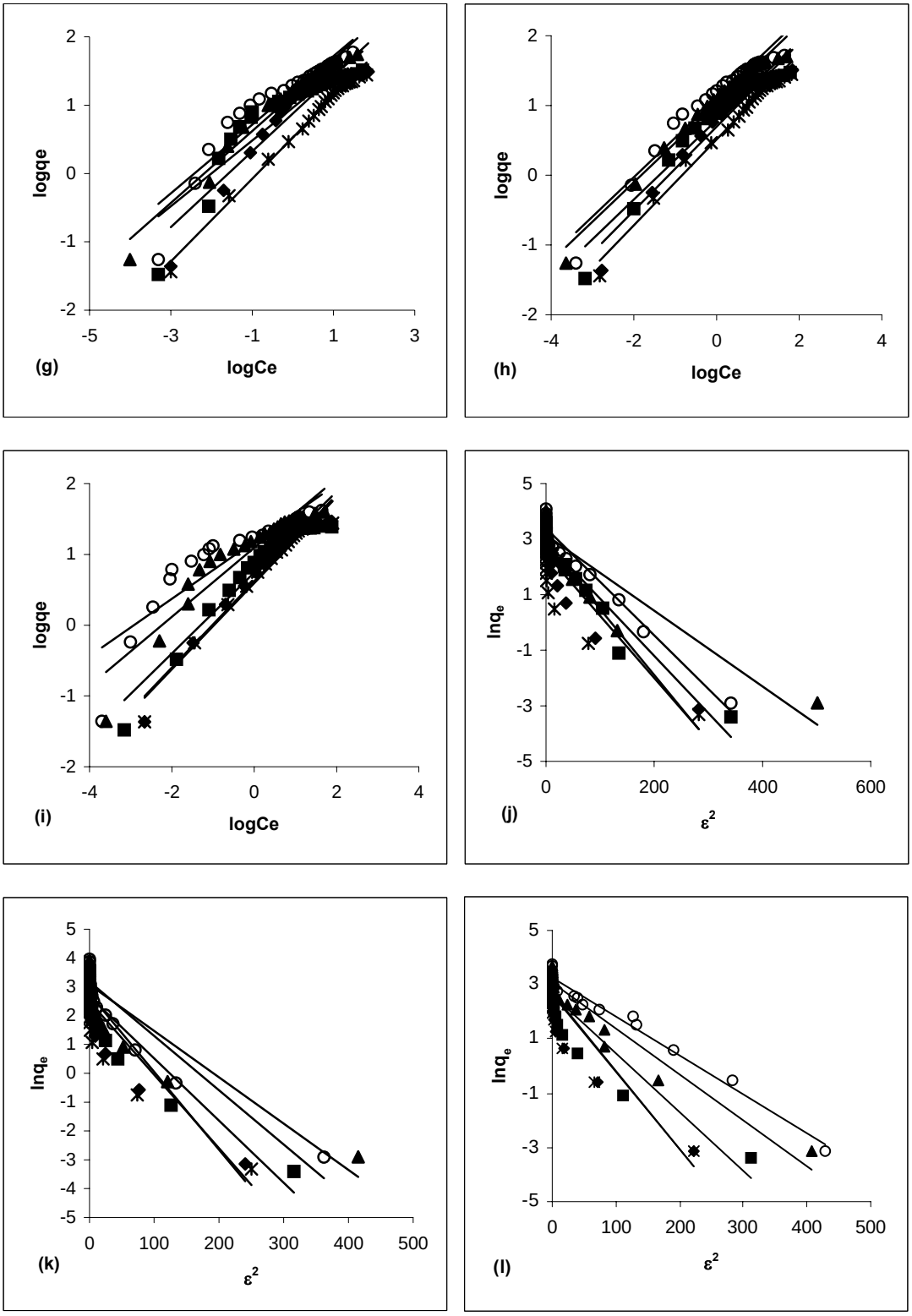
4.4.3. Fenton reaktifi ile modifiye edilen ağaç malzemeleri kullanılarak ağır metal adsorpsiyonunda adsorpsiyon izotermlerinin belirlenmesi

Tablo 4.4.3'de görüldüğü üzere katı ve sıvı faz arasında dengeye ulaşmak için gerekli minimum temas süresi adsorban ve ağır metal türüne göre 90-120 dakika arasında değişmektedir. Bu yüzden izoterm çalışmalarında da adsorbanların dengeye ulaştıkları süreler dikkate alındı ve Eşitlik 3.2.2-4 kullanılarak izoterm sabitleri

hesaplandı. Fenton ile modifiye ağaç malzemeleri için çizilen adsorpsiyon izotermleri Şekil 4.4.5 ve 6'da gösterilmektedirler. Tablo 4.4.5'de verilen R^2 değerlerine göre ağır metallerin adsorpsiyonu Langmuir adsorpsiyon izotermine daha iyi uymaktadır. Ayrıca ağır metal konsantrasyonunun artmasıyla % giderim veriminin azaldığı ve birim adsorban ağırlığı başına adsorplama kapasitesinin arttığı görülmüştür.



Şekil 4.4.5: Fenton ile modifiye ağaç malzemeleri kullanılarak kesikli sistemde ağır metal adsorpsiyonunda izoterm parametrelerinin hesaplanması için çizilen grafikler: (a), Fenton ile modifiye çam kabuğu (FMÇK) için metal konsantrasyonunun etkisi; (b), Fenton ile modifiye çam kozalağı (FMÇKz) için metal konsantrasyonunun etkisi; (c), Fenton ile modifiye meşe talaşı (FMMT) için metal konsantrasyonunun etkisi; (d), FMÇK için Langmuir izotermi; (e), FMÇKz için Langmuir izotermi; (f), FMMT için Langmuir izotermi (♦: Cd(II); ■: Pb(II); ▲: Cu(II); o: Ni(II); ∗: Cr(VI))



Şekil 4.4.6: Fenton ile modifiye ağaç malzemeleri kullanılarak kesikli sistemde ağır metal adsorpsiyonunda izoterm parametrelerinin hesaplanması için çizilen grafikler: (g), Fenton ile modifiye çam kabuğu (FMÇK) için Freundlich izotermi; (h), Fenton ile modifiye çam kozalağı (FMÇKz) için Freundlich izotermi; (i), Fenton ile modifiye meşe talaşı (FMMT) için Freundlich izotermi; (j), FMÇK için D-R izotermi; (k), FMÇKz için D-R izotermi; (l), FMMT için D-R izotermi (♦: Cd(II); ■: Pb(II); ▲: Cu(II); o: Ni(II); ∗: Cr(VI))

Tablo 4.4.5: Fenton ile Modifiye ağaç malzemesi kullanılarak kesikli sistemde ağır metal iyonlarının adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen Langmuir, Freundlich ve D-R izoterm parametreleri. Tablodaki sonuçlar Şekil 4.4.5 ve 6'dan hesap edilmiştir

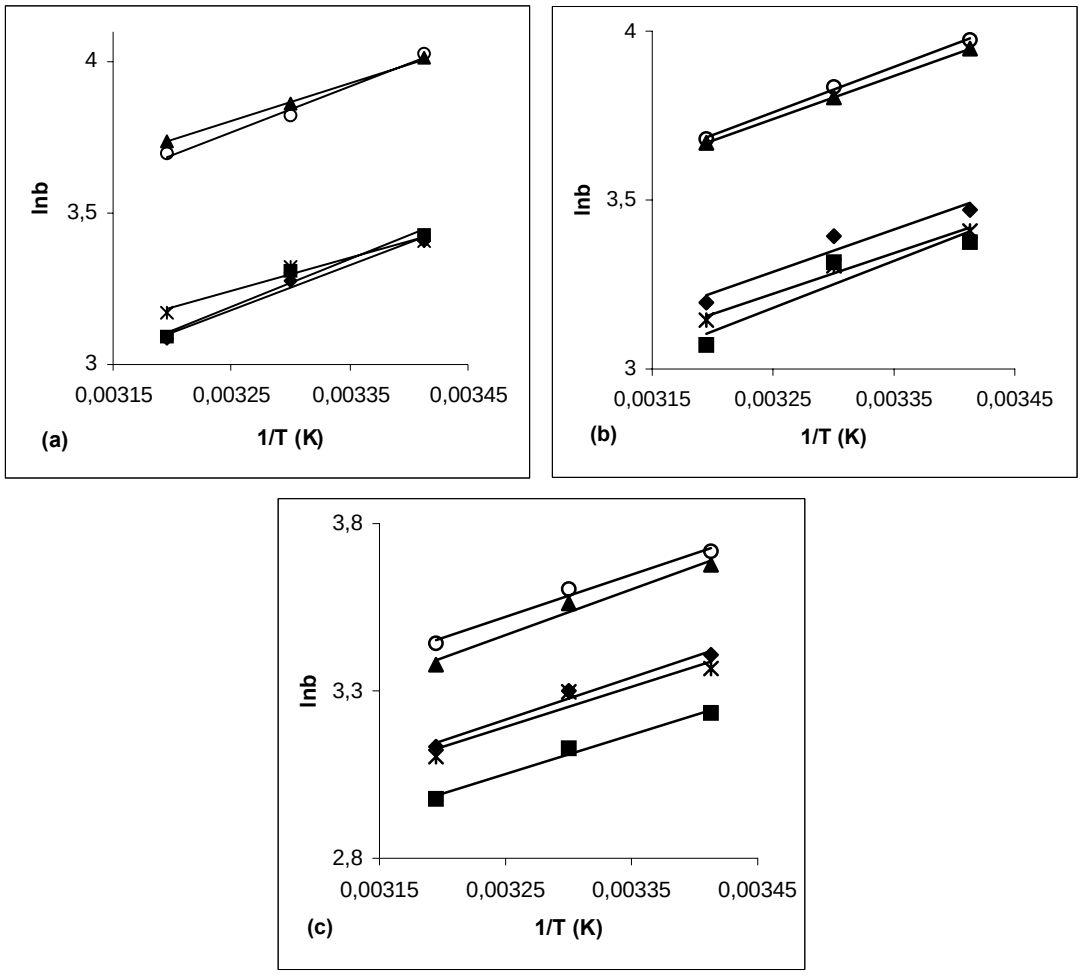
Adsorban	Ağır Metal	T (K)	Langmuir Izotermi			Freundlich Izotermi			D-R Izotermi			
			b (mg g^{-1})	K (L mg^{-1})	R^2	Kf	1/n	R^2	X'_m (mg g^{-1})	K' (mol^2 kJ^{-2})	E (kJ mol^{-1})	R^2
Fenton ile modifiye Çam Kabuğu (HMÇK)	Cd(II)	293	35,35	0,00187	0,984	7,66	0,552	0,905	17,53	0,024	4,56	0,835
		303	26,45	0,00174	0,995	6,50	0,549	0,829	16,37	0,029	4,15	0,833
		313	21,93	0,00279	0,991	4,45	0,588	0,818	14,57	0,039	3,58	0,810
	Pb(II)	293	30,86	0,00175	0,985	9,15	0,481	0,831	18,40	0,021	4,93	0,936
		303	27,32	0,00191	0,998	7,75	0,493	0,800	16,68	0,023	4,67	0,862
		313	21,98	0,00338	0,997	4,56	0,558	0,930	12,97	0,022	4,72	0,836
	Cu(II)	293	55,25	0,00076	0,980	13,89	0,526	0,963	23,30	0,014	6,06	0,820
		303	47,62	0,00097	0,994	11,38	0,537	0,951	22,51	0,017	5,49	0,836
		313	42,02	0,00114	0,998	9,45	0,561	0,945	20,81	0,018	5,27	0,794
	Ni(II)	293	56,18	0,00061	0,956	16,37	0,503	0,879	29,62	0,019	5,09	0,955
		303	45,66	0,00157	0,981	9,20	0,538	0,933	22,51	0,022	4,80	0,884
		313	40,32	0,00191	0,987	7,74	0,548	0,928	20,68	0,023	4,62	0,853
	Cr(VI)	293	30,21	0,00931	0,970	3,36	0,605	0,989	11,94	0,022	4,72	0,760
		303	27,78	0,01104	0,979	2,84	0,627	0,983	11,58	0,028	4,26	0,985
		313	23,81	0,01226	0,985	2,62	0,625	0,973	11,09	0,029	4,12	0,762
Fenton ile modifiye Çam Kozalağı (FMÇKz)	Cd(II)	293	32,15	0,00391	0,992	4,94	0,602	0,950	15,61	0,027	4,30	0,811
		303	29,76	0,00414	0,995	4,65	0,598	0,944	15,17	0,027	4,28	0,806
		313	24,45	0,00488	0,995	3,97	0,581	0,916	14,04	0,030	4,09	0,807
	Pb(II)	293	29,24	0,00286	0,993	6,13	0,570	0,932	14,55	0,022	4,81	0,852
		303	27,55	0,00359	0,996	5,19	0,589	0,941	13,64	0,022	4,72	0,820
		313	21,55	0,00325	0,997	4,52	0,556	0,927	12,91	0,022	4,72	0,837
	Cu(II)	293	51,81	0,00110	0,990	10,73	0,566	0,976	21,78	0,016	5,57	0,799
		303	44,84	0,00103	0,992	11,00	0,524	0,941	22,20	0,017	5,50	0,840
		313	39,22	0,00130	0,995	8,96	0,538	0,930	20,30	0,018	5,29	0,801
	Ni(II)	293	53,19	0,00082	0,988	12,66	0,565	0,947	24,06	0,019	5,16	0,866
		303	46,30	0,00164	0,979	8,87	0,549	0,947	21,90	0,021	4,87	0,865
		313	39,68	0,00193	0,987	7,72	0,548	0,926	20,61	0,023	4,62	0,854
	Cr(VI)	293	30,10	0,00954	0,965	3,26	0,615	0,983	12,10	0,026	4,43	0,778
		303	27,25	0,01100	0,982	2,88	0,626	0,982	11,56	0,028	4,26	0,765
		313	23,20	0,01236	0,990	2,61	0,620	0,971	11,02	0,029	4,13	0,765
Fenton ile modifiye Meşe Talaşı (HMMT)	Cd(II)	293	30,21	0,00507	0,993	4,18	0,611	0,955	14,88	0,029	4,15	0,803
		303	27,10	0,00565	0,994	3,85	0,602	0,943	14,27	0,030	4,09	0,803
		313	22,94	0,00622	0,992	3,56	0,575	0,920	13,42	0,030	4,06	0,811
	Pb(II)	293	25,38	0,00272	0,998	5,54	0,572	0,928	13,82	0,022	4,80	0,831
		303	22,83	0,00325	0,995	4,96	0,557	0,911	13,16	0,022	4,75	0,830
		313	19,65	0,00240	0,996	4,45	0,544	0,914	12,69	0,022	4,74	0,841
	Cu(II)	293	39,53	0,00092	0,993	12,45	0,488	0,885	21,58	0,017	5,42	0,919
		303	35,21	0,00165	0,992	8,59	0,526	0,940	17,56	0,017	5,47	0,834
		313	29,33	0,00232	0,992	6,68	0,527	0,916	15,68	0,018	5,24	0,795
	Ni(II)	293	41,15	0,00088	0,977	15,18	0,405	0,813	26,34	0,014	5,89	0,974
		303	36,76	0,00120	0,988	12,00	0,426	0,858	22,70	0,015	5,75	0,960
		313	31,25	0,00135	0,993	9,48	0,462	0,892	19,38	0,017	5,47	0,930
	Cr(VI)	293	28,99	0,00560	0,995	3,93	0,609	0,958	14,41	0,029	4,17	0,794
		303	27,03	0,00650	0,995	3,57	0,606	0,956	13,89	0,030	4,08	0,796
		313	22,27	0,00659	0,996	3,28	0,583	0,934	13,07	0,031	4,00	0,806

4.4.4. Fenton reaktifi ile modifiye edilen ağaç malzemeleri kullanılarak ağır metal adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi ve adsorpsiyon termodinamiğinin belirlenmesi

Fenton reaktifi ile modifiye edilen ağaç malzemeleri kullanılarak ağır metal adsorpsiyonunda termodinamik hesaplamaların sonuçları Tablo 4.4.6'da verilmiştir. Gibbs serbest enerjisinin negatif olması ve sıcaklıkla azalması adsorpsiyon prosesinin normal şartlarda kendiliğinden gerçekleşebildiğini ve sıcaklık artışı ile birlikte istemliliğinin azaldığını göstermektedir. Bu da prosesin fiziksel adsorpsiyon olduğunun bir göstergesidir. Şekil 4.4.7'deki grafikler ağır metallerin adsorpsiyonunun sıcaklık artışı ile azaldığını görülmektedir. Bütün prosesin adsorpsiyon entalpisi ekzotermik olduğu bulunmuştur (ΔH = -9.0 ile -13.0 kJ mol^{-1} arasında). Bu sonuç da adsorpsiyon mekanizmasının öncelikli olarak fiziksel olduğunu ve ağır metal-adsorban kompleksinin enerji olarak kararlı olduğunu göstermektedir. Tablo 4.4.6 ayrıca entropi değişiminin (ΔS) negatif olduğunu yani adsorpsiyonla birlikte düzensizliğin artığını göstermektedir.

Tablo 4.4.6: Fenton ile modifiye ağaç malzemeleri kullanılarak kesikli sistemde farklı sıcaklıklarda Cd (II), Pb(II), Cu(II), Ni(II), ve Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonu için elde edilen Termodinamik sabitler

Adsorban çeşidi	Ağır metal iyonu	T (K)	ln$b$	ΔG (kJ mol^{-1})	ΔH (kJ mol^{-1})	ΔS (kJ mol^{-1} K^{-1})
Fenton ile modifiye Çam Kabuğu (FMÇK)		293	3,56	-8,67	-18,192	-0,0326
	Cd(II)	303	3,28	-8,24		
		313	3,09	-8,02		
		293	3,430	-8,34	-12,878	-0,015
	Pb(II)	303	3,308	-8,32		
		313	3,090	-8,03		
		293	4,012	-9,76	-10,426	-0,002
	Cu(II)	303	3,863	-9,72		
		313	3,738	-9,71		
		293	4,029	-9,80	-12,653	-0,010
	Ni(II)	303	3,821	-9,61		
		313	3,697	-9,60		
		293	3,408	-8,29	-9,030	-0,002
	Cr(VI)	303	3,324	-8,36		
		313	3,170	-8,24		
Fenton ile modifiye Çam Kozalağı (FMÇKz)		293	3,471	-8,44	-16,187	-0,0257
	Cd(II)	303	3,393	-8,53		
		313	3,197	-8,30		
		293	3,376	-8,21	-12,878	-0,0153
	Pb(II)	303	3,316	-8,34		
		313	3,070	-7,98		
		293	3,948	-9,60	-10,426	-0,0023
	Cu(II)	303	3,803	-9,56		
		313	3,669	-9,53		
		293	3,974	-9,66	-12,653	-0,0098
	Ni(II)	303	3,835	-9,64		
		313	3,681	-9,56		
		293	3,408	-8,29	-9,030	-0,0024
	Cr(VI)	303	3,305	-8,31		
		313	3,144	-8,17		
Fenton ile modifiye Meşe Talaşı (FMMT)		293	3,408	-8,29	-10,458	-0,0073
	Cd(II)	303	3,300	-8,30		
		313	3,133	-8,14		
		293	3,234	-7,86	-9,725	-0,0063
	Pb(II)	303	3,128	-7,87		
		313	2,978	-7,74		
		293	3,677	-8,94	-11,328	-0,0080
	Cu(II)	303	3,561	-8,96		
		313	3,378	-8,78		
		293	3,717	-9,04	-10,451	-0,0047
	Ni(II)	303	3,605	-9,07		
		313	3,442	-8,94		
		293	3,367	-8,19	-9,972	-0,0059
	Cr(VI)	303	3,297	-8,29		
		313	3,103	-8,06		



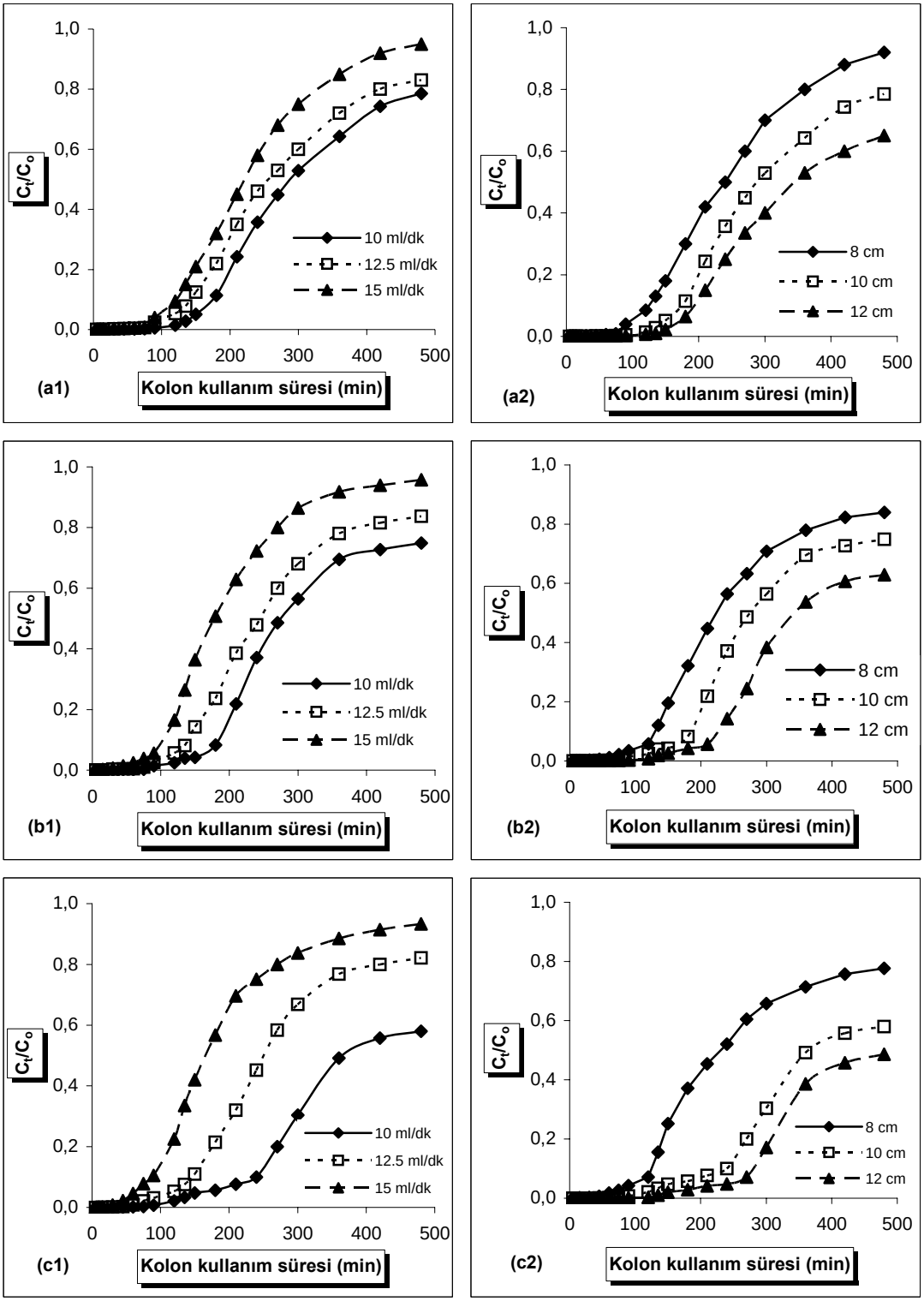
Şekil 4.4.7: Fenton reaktifi ile modifiye ağaç malzemeleri kullanılarak kesikli sistemde ağır metallerin adsorpsiyonunda termodinamik verilerin hesaplanması için Langmuir izoterm sabitinin (ln *b*) sıcaklıkla değişimini gösteren (1/T) grafikler. Tablo 4.4.6'daki termodinamik parametreler bu grafiklerden hesaplandı; (a): Fenton ile modifiye çam kabuğu; (b), Fenton ile modifiye çam kozalağı; (c), Fenton ile modifiye meşe talaşı (♦: Cd(II); ■: Pb(II); ▲: Cu(II); o: Ni(II); ∗: Cr(VI))

4.4.5. Dolgulu kolonlarda Fenton reaktifi ile modifiye edilen ağaç malzemeleri kullanılarak ağır metal adsorpsiyonu

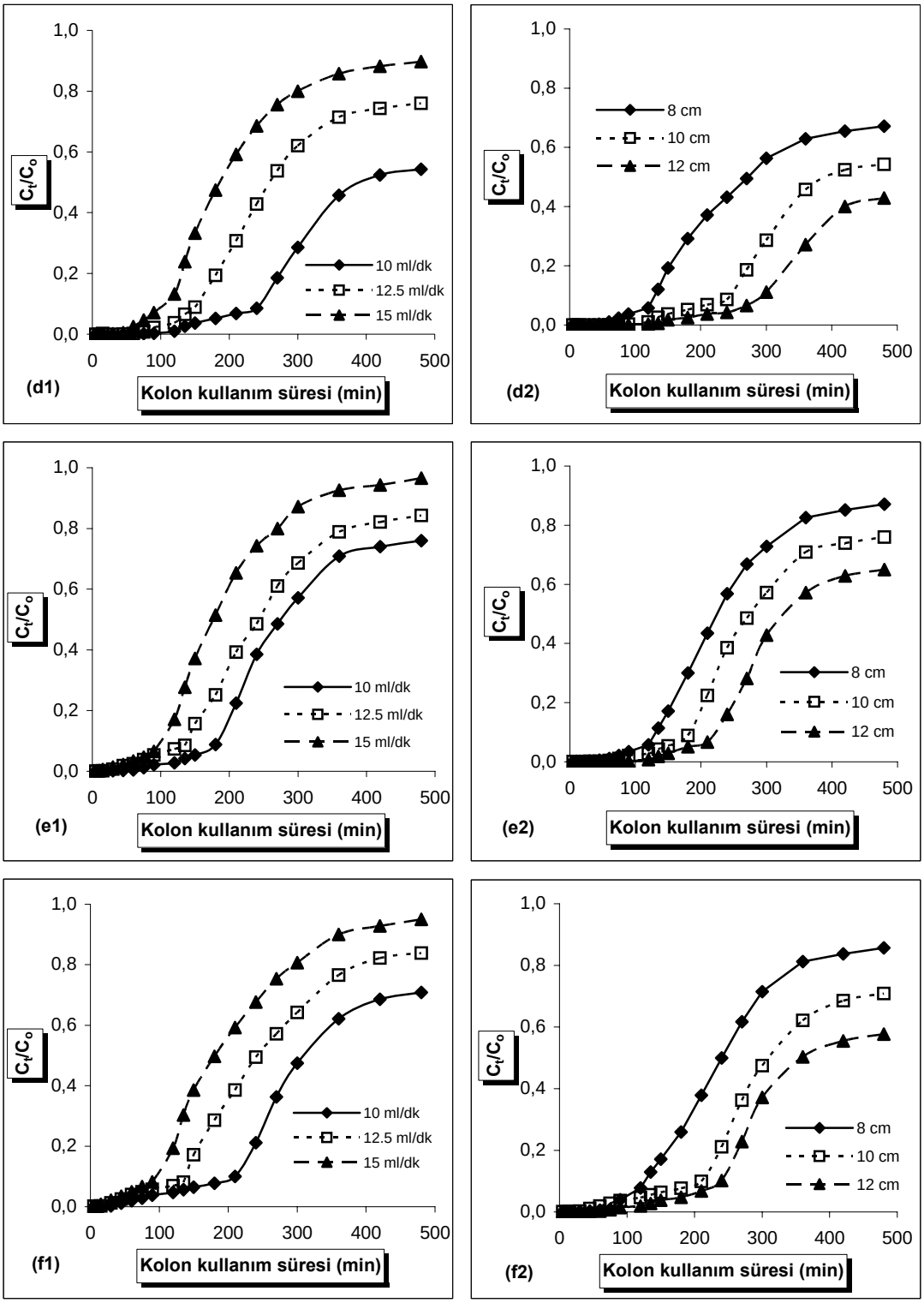
Fenton ile modifiye ağaç malzemeleri kullanılarak ağır metal adsorpsiyonu için kırılma noktası (doygunluk noktası) sonuçları Şekil 4.4.8-12'deki grafiklerde verilmektedir. Burada C_t, t süresince kolondan geçerek çıkan metal iyonu konsantrasyonunu ve C_o, giriş metal iyonu konsantrasyonunu ifade etmektedir. Şekillerden de görülebileceği üzere yüksek debilerde ve düşük kolon

yüksekliklerinde daha dik bir eğri elde edilmiş ve kırılma noktası kolondan geçen hacme karşı çizilen C_t/C_o grafiğinde sola doğru kaymıştır.

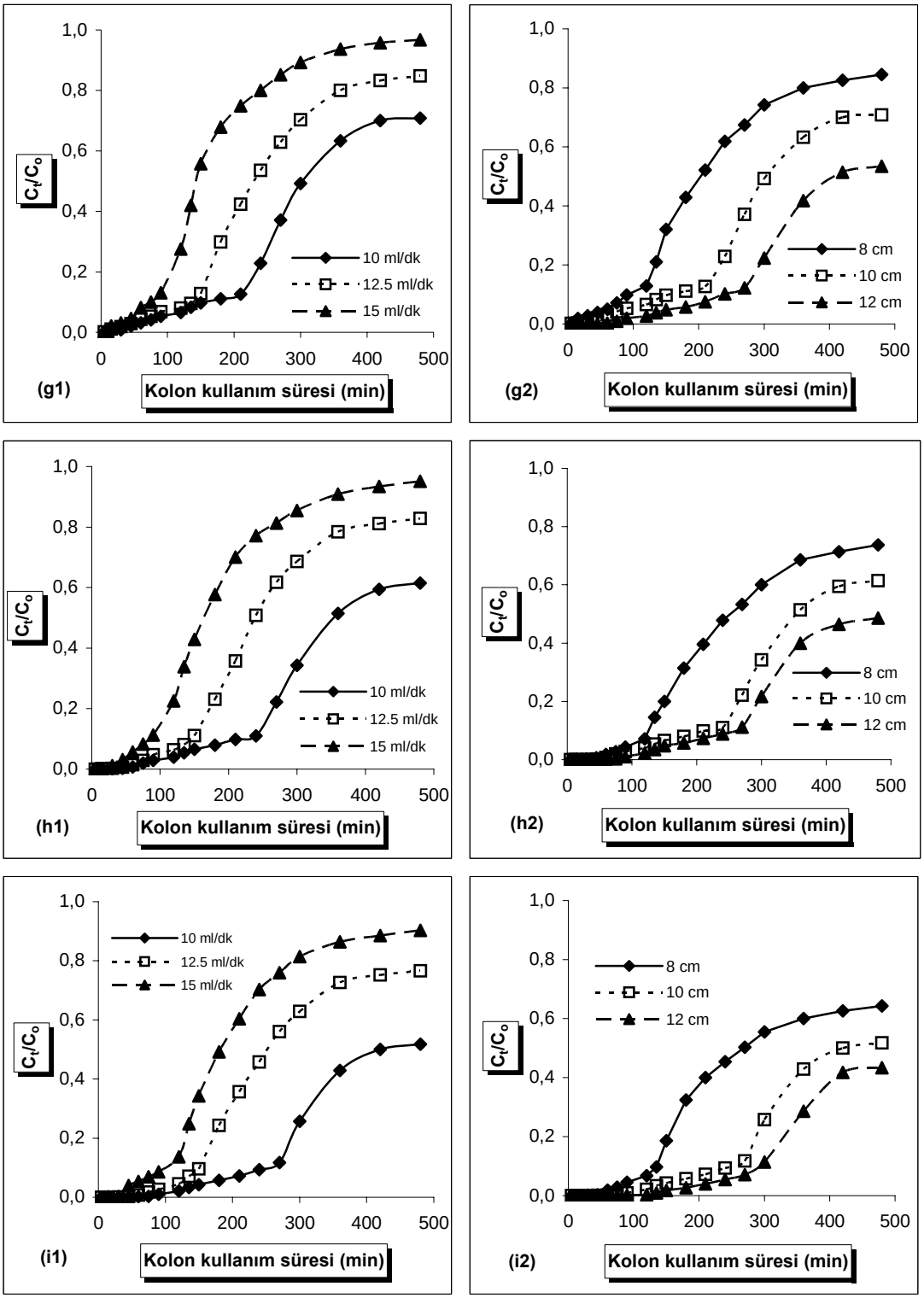
Kolon kinetiği parametrelerinin hesaplanmasında Thomas modeli (Thomas, 1944) kullanılmış ve elde edilen değerler Tablo 4.4.7'de verilmiştir. Akış debisinin artması aynı süre içerisinde düşük debilere göre daha fazla ağır metal iyonunun adsorban ile temas etmesine neden olmuş, bu yüzden de adsorpsiyon kapasitesi dengeye daha hızlı bir şekilde ulaşmış ve debinin artması ile de dengeye ulaşma hızı artmıştır. Bununla birlikte düşük debilerde metal iyonları FMÇK kolonunda daha uzun süre kalmışlar ve bu yüzden de giderim verimleri daha yüksek olmuştur. Aynı şekilde adsorpsiyon kapasiteleri de debinin artması ile azalmıştır. Kırılma noktası grafiklerine bakıldığında bu durumun genellikle farklı debiler için kırılma noktalarının bir birlerine uzak olduğu çalışmalarda gerçekleştiği görülmüştür. Ayrıca kolon yüksekliği arttıkça adsorpsiyon bölgelerinin artması ile kolonun kullanım süresi yani doygunluğa ulaşma süresi artmıştır.



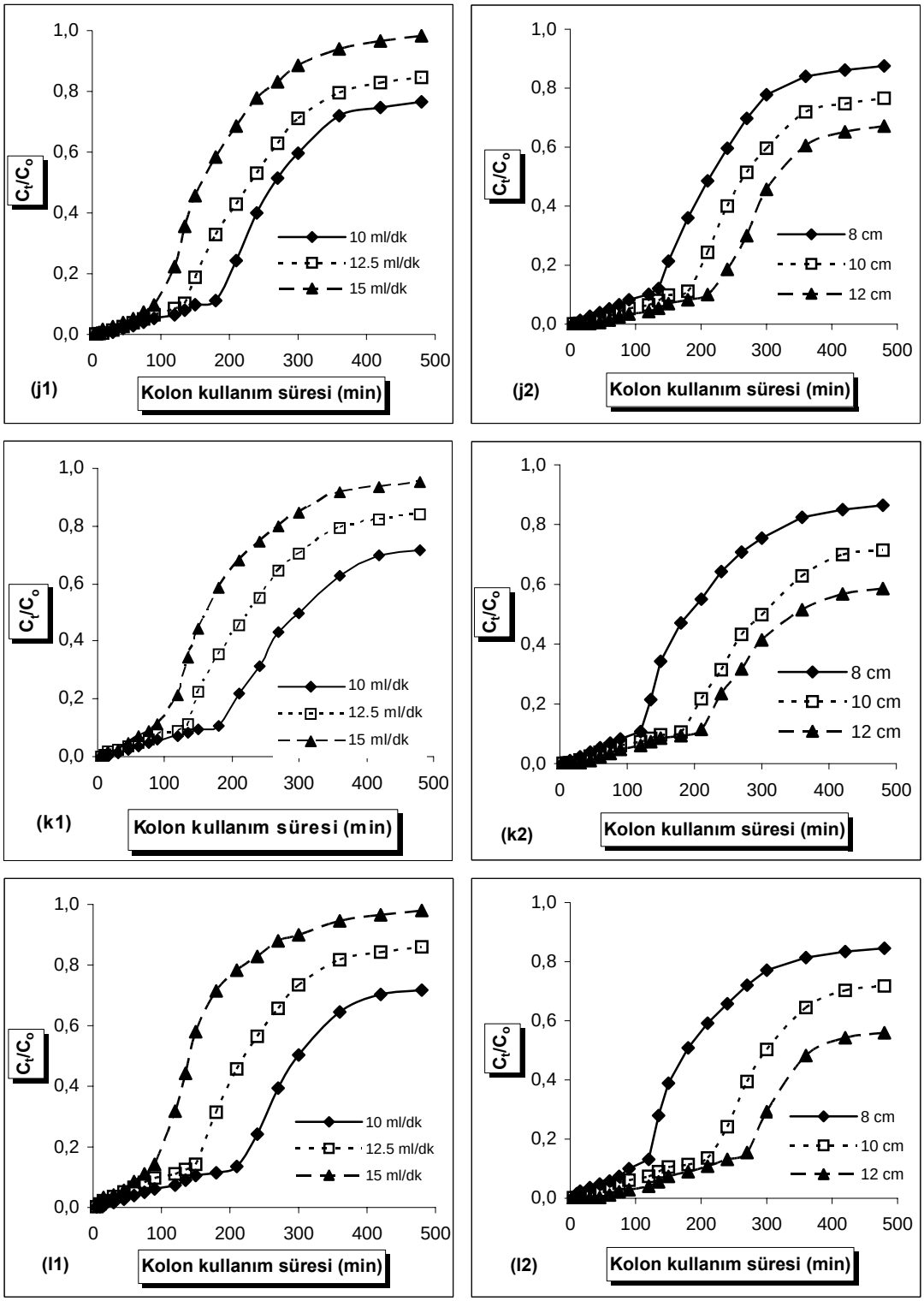
Şekil 4.4.8: Dolgulu kolonlarda Fenton ile modifiye ağaç malzemeleri kullanılarak ağır metal adsorpsiyonunda kırılma noktası grafikleri (kolon iç çapı: 1,5 cm); (a1): Fenton ile modifiye çam kabuğu (FMÇK) ile Cd adsorpsiyonu için debinin etkisi, (a2): FMÇK ile Cd adsorpsiyonu için adsorban yüksekliğinin etkisi, (b1): FMÇK ile Pb adsorpsiyonu için debinin etkisi, (b2): FMÇK ile Pb adsorpsiyonu için adsorban yüksekliğinin etkisi; (c1): FMÇK ile Cu adsorpsiyonu için debinin etkisi, (c2): FMÇK ile Cu adsorpsiyonu için adsorban yüksekliğinin etkisi. Bu şekillerden hesap edilen kinetik veriler Tablo 4.4.7'de özetlenmiştir



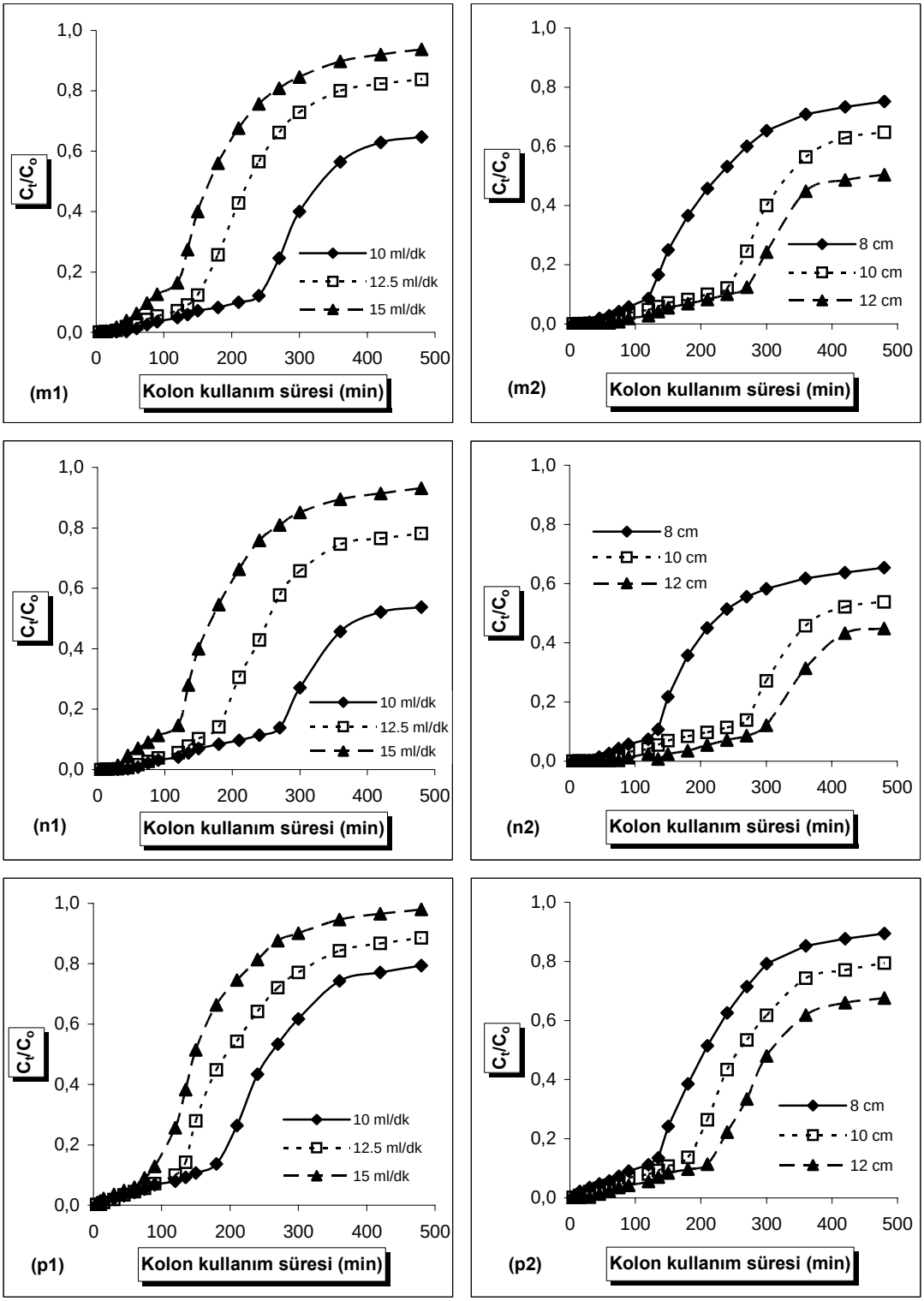
Şekil 4.4.9: Dolgulu kolonlarda Fenton ile modifiye ağaç malzemeleri ile ağır metal adsorpsiyonunda kırılma noktası grafikleri (kolon iç çapı: 1,5 cm); (d1): Fenton ile modifiye çam kabuğu (FMÇK) ile Ni adsorpsiyonu için debinin etkisi, (d2): FMÇK ile Ni adsorpsiyonu için adsorban yüksekliğinin etkisi, (e1): FMÇK ile Cr adsorpsiyonu için debinin etkisi, (e2): FMÇK ile Cr adsorpsiyonu için adsorban yüksekliğinin etkisi; (f1): Fenton ile modifiye çam kozalağı (FMÇKz) ile Cd adsorpsiyonu için debinin etkisi, (f2): FMÇKz ile Cd adsorpsiyonu için adsorban yüksekliğinin etkisi. Bu şekillerden hesap edilen kinetik veriler Tablo 4.4.7'de özetlenmiştir



Şekil 4.4.10: Dolgulu kolonlarda Fenton ile modifiye ağaç malzemeleri kullanılarak ağır metal adsorpsiyonunda kırılma noktası grafikleri (kolon iç çapı: 1,5 cm); (g1): Fenton ile modifiye çam kozalağı (FMÇKz) ile Pb adsorpsiyonu için debinin etkisi, (g2): FMÇKz ile Pb adsorpsiyonu için adsorban yüksekliğinin etkisi, (h1): FMÇKz ile Cu adsorpsiyonu için debinin etkisi, (h2): FMÇKz ile Cu adsorpsiyonu için adsorban yüksekliğinin etkisi; (i1): FMÇKz ile Ni adsorpsiyonu için debinin etkisi, (i2): FMÇKz ile Ni adsorpsiyonu için adsorban yüksekliğinin etkisi. Bu şekillerden hesap edilen kinetik veriler Tablo 4.4.7'de özetlenmiştir



Şekil 4.4.11: Dolgulu kolonlarda Fenton ile modifiye ağaç malzemeleri ile adsorpsiyonda kırılma noktası grafikleri (kolon iç çapı: 1,5 cm); (j1): Fenton ile modifiye çam kozalağı (FMÇKz) ile Cr adsorpsiyonu için debinin etkisi, (j2): FMÇKz ile Cr adsorpsiyonu için adsorban yüksekliğinin etkisi, (k1): Fenton ile modifiye meşe talaşı (FMMT) ile Cd adsorpsiyonu için debinin etkisi, (k2): FMMT ile Cd adsorpsiyonu için adsorban yüksekliğinin etkisi; (l1): FMMT ile Pb adsorpsiyonu için debinin etkisi, (l2): FMMT ile Pb adsorpsiyonu için adsorban yüksekliğinin etkisi. Bu şekillerden hesap edilen kinetik veriler Tablo 4.4.7'de özetlenmiştir



Şekil 4.4.12: Dolgulu kolonlarda Fenton ile modifiye ağaç malzemeleri kullanılarak ağır metal adsorpsiyonunda kırılma noktası grafikleri (kolon iç çapı: 1,5 cm); (m1): Fenton ile modifiye meşe talaşı (FMMT) ile Cu adsorpsiyonu için debinin etkisi, (m2): FMMT ile Cu adsorpsiyonu için adsorban yüksekliğinin etkisi, (n1): FMMT ile Ni adsorpsiyonu için debinin etkisi, (n2): FMMT ile Ni adsorpsiyonu için adsorban yüksekliğinin etkisi, (p1): FMMT ile Cr adsorpsiyonu için debinin etkisi, (p2): FMMT ile Cr adsorpsiyonu için adsorban yüksekliğinin etkisi. Bu şekillerden hesap edilen kinetik veriler Tablo 4.4.7'de özetlenmiştir

Tablo 4.4.7: Dolgulu kolonlarda Fenton ile modifiye ağaç malzemeleri kullanılarak ağır metal adsorpsiyonunda Thomas denkleminden elde edilen kinetik veriler (*den., deneysel sonuçlar; *hes., hesaplama sonuçları)

Adsorban Türü	Ağırmetal iyonu	Q (ml min^{-1})	q^{*}_{den} (mg g^{-1})	q^{*}_{hes} (mg g^{-1})	k_{th} (ml min^{-1} mg^{-1})	Giderim verimi (%)	R^2
Fenton ile modifiye çam kabuğu (FMÇK)	Cd(II)	10,0	4,140	9,507	0,828	0,985	0,95
		12,5	3,846	8,471	1,107	0,975	0,93
		15,0	4,540	9,397	1,157	0,960	0,90
	Pb(II)	10,0	5,778	8,667	0,886	0,917	0,97
		12,5	5,424	8,577	1,071	0,918	0,98
		15,0	4,460	7,307	1,414	0,944	0,95
	Cu(II)	10,0	7,560	9,543	0,886	0,900	0,92
		12,5	5,841	7,988	1,250	0,890	0,94
		15,0	4,226	5,853	1,886	0,894	0,92
	Ni(II)	10,0	7,680	14,827	0,486	0,914	0,99
		12,5	5,974	8,341	1,286	0,910	0,99
		15,0	5,463	6,977	1,757	0,867	0,95
	Cr(VI)	10,0	5,742	8,643	0,829	0,911	0,96
		12,5	5,400	7,972	1,000	0,914	0,88
		15,0	4,415	7,749	1,157	0,934	0,92
Fenton ile modifiye çam kozalağı (FMÇKz)	Cd(II)	10,0	6,615	9,436	0,657	0,900	0,83
		12,5	5,427	8,192	0,893	0,919	0,81
		15,0	4,340	7,107	1,200	0,919	0,89
	Pb(II)	10,0	6,418	8,858	0,629	0,873	0,82
		12,5	5,719	8,406	0,857	0,871	0,66
		15,0	4,104	6,574	1,157	0,869	0,85
	Cu(II)	10,0	7,476	9,276	0,800	0,890	0,83
		12,5	5,831	8,060	1,143	0,889	0,90
		15,0	4,190	5,999	1,714	0,887	0,93
	Ni(II)	10,0	8,338	10,062	0,829	0,882	0,89
		12,5	5,933	7,966	1,321	0,904	0,94
		15,0	5,436	6,818	1,586	0,863	0,84
	Cr(VI)	10,0	5,598	7,721	0,771	0,889	0,83
		12,5	5,299	8,264	0,857	0,897	0,86
		15,0	4,266	7,548	1,029	0,903	0,85
Fenton ile modifiye meşe talaşı (FMMT)	Cd(II)	10,0	5,634	7,875	0,714	0,894	0,79
		12,5	5,253	8,422	0,750	0,889	0,79
		15,0	4,199	6,923	1,114	0,889	0,87
	Pb(II)	10,0	6,353	9,390	0,543	0,864	0,79
		12,5	5,625	9,645	0,571	0,857	0,73
		15,0	4,050	7,979	0,771	0,857	0,93
	Cu(II)	10,0	7,380	9,106	0,771	0,879	0,81
		12,5	5,751	8,237	0,964	0,876	0,87
		15,0	4,131	6,081	1,543	0,874	0,93
	Ni(II)	10,0	8,138	9,985	0,714	0,861	0,8
		12,5	6,761	8,914	1,000	0,859	0,88
		15,0	5,373	7,186	1,286	0,853	0,85
	Cr(VI)	10,0	5,436	8,214	0,629	0,863	0,77
		12,5	5,063	8,082	0,821	0,857	0,86
		15,0	4,118	7,919	0,857	0,871	0,92

4.5. Rejenerasyon Çalışmaları

Adsorbanların rejenere edilmesi adsorpsiyon proseslerini daha ekonomik yapmak açısından çok önemli bir basamaktır. Bu çalışmada ilk olarak değişik desorbanların etkisini belirlemek amacı ile Fenton ile modifiye çam kabuğu (FMÇK)'nun 0,1 M HCl, 0,1 M NaOH ve saf su kullanılarak rejenerasyonu incelenmiştir (Tablo 4.5.1). Daha sonra en iyi rejenerasyon veriminin elde edildiği desorban kullanılarak (0,1 M HCl) diğer modifiye ağaç malzemeleri için rejenerasyon çalışmaları yapılmıştır. Adsorplanan ağır metal iyonlarının geri kazanılması ve tekrar kullanılabilirliği endüstriyel uygulamalarda önemli bir referans noktasıdır. FMÇK'unun tekrar kullanılabilirliğini göstermek amacı ile ağır metal iyonlarının adsorpsiyon/desorpsiyon döngüsü aynı adsorban kullanılarak üç defa tekrarlanmıştır (Tablo 4.5.1). İlk döngüde rejenere edilmiş adsorbanın kapasitesi orijinal haline göre yaklaşık % 90-95 seviyelerinde olmuştur. Bu değer üçüncü döngüde % 77-83 değerine düşmüştür. Rejenerasyon NaOH ve saf su kullanıldığında etkili olmamıştır. Desorpsiyon amacı ile HCl kullanıldığında, FMÇK yüzeyinde tutunmuş olan ağır metal iyonları ortamda çok fazla bulunan H^+ iyonları tarafından kopartılarak çözeltiye alınmakta ve adsorban yüzeyi tamamamen H^+ iyonları ile kaplanmaktadır. Böylece ağır metal iyonları H^+ ile rekabet edememekte ağır metal iyonları adsorban yüzeyinden çözeltiye salınmaktadırlar. Ancak bazik şartlar altında, negatif olarak yüklenen adsorban yüzeyleri ağır metal iyonlarını salmak yerine daha fazla adsorplamaktadırlar. Fenton ile modifye çam kabuğunun adsorpsiyon verimliliğinin saf su için düşük çıkarken rejenere NaOH ile rejenerasyondan sonra adsorpsiyon verimliliğinin biraz daha yüksek çıkması yüzeyin negatif olarak yüklenmesindendir. Tablo 4.5.1 ve Tablo 4.5.3'e bakıldığında her döngüde verimin biraz daha azalmasına rağmen rejenerasyon verimindeki azalışın modifiye çam kabuklarında daha fazla olduğu görülmektedir. Bu durumun çam kabuklarında çözünebilir tanen, hemselüloz ve selüloz benzeri bileşenlerin kozalak ve talaşa göre daha fazla olması ve asit rejenerasyonu ile bunların kabuktan ayrılması sonucu olduğu düşünülmektedir. Burada şunu da belirtmek gerekir ki, kozalak ve talaşın rejenerasyon veriminin kabuktan yüksek olması bunların adsorpsiyon kapasitelerinin

kabuktan daha yüksek olduğu anlamına gelmemektedir. Rejenerasyon veriminin yüksek olması orijinal adsorpsiyon kapasitesi ile rejenerasyondan sonraki adsorpsiyon kapasitesinin birbirne yakın olduğunun göstergesidir.

Tablo 4.5.1: Değişik desorbanların ardışık adsorpsiyon/desorpsiyon (A/D) döngüsünde Fenton ile modifiye çam kabuğu (FMÇK) için rejenerasyon verimliliğine etkileri (temas süresi: 90 dk.; T: 298 K)

Rejenerasyon kimyasalları	A/D döngüsü	Rejenerasyon verimi (%)*				
		Cd(II)	Pb(II)	Cu(II)	Ni(II)	Cr(VI)
0,1 M HCl	1	90	90	93	95	81
	2	83	85	88	90	73
	3	78	80	82	83	67
0,1 M NaOH	1	70	72	77	79	82
	2	60	63	65	68	75
	3	45	45	50	53	63
Saf su	1	60	60	65	68	58
	2	50	50	53	55	47
	3	42	45	48	50	40

* Rejenerasyon verimi, % = (rejenere malzemenin adsorpsiyon kapasitesi/orjinal adsorsiyon kapasitesi)×100.

Tablo 4.5.2: Değişik desorbanların ardışık adsorpsiyon/desorpsiyon (A/D) döngüsünde Fenton ile modifiye çam kabuğu (FMÇK) için ağır metal geri kazanım verimliliğine etkileri (temas süresi: 90 dk.; T: 298 K)

Rejenerasyon kimyasalları	A/D döngüsü	Ağır metal geri kazanım verimi (%)*				
		Cd(II)	Pb(II)	Cu(II)	Ni(II)	Cr(VI)
0,1 M HCl	1	95	93	93	95	60
	2	90	88	88	92	52
	3	85	85	80	87	45
0,1 M NaOH	1	30	35	42	45	78
	2	25	30	33	36	65
	3	20	23	25	30	55
Saf su	1	30	30	40	40	35
	2	22	20	30	32	27
	3	18	15	20	25	20

* AMİ geri kazanım verimi, % = (çözeltiye geçen ağır metal miktarı/adsorplanan ağır metal miktarı)×100.

Tablo 4.5.2 ve Tablo 4.5.4'de rejenerasyondan sonra ağır metallerin geri kazanım verimleri verilmiştir. Sonuçlara göre ağır metallerin geri kazanım verimleri de yüksek değerlerdedir. Rejenerasyon veriminin ağır metal geri kazanım veriminden yüksek olduğu durumlarda geri tekrar adsorplanan ağır metal iyonu miktarı kazanılan ağır metal iyonundan daha fazla olmaktadır. Bu durumda Freundlich izoterminde de ifade edilen katlı adsorpsiyon olduğu söylenebilir. izoterm sonuçlarının verildiği

Tablo 4.2.5, 4.3.5 ve 4.4.5'e bakıldığında NMÇKz ile Cd ve Pb adsorpsiyonunda ve NMMT ile Cd(II), Pb(II), Cu(II) ve Ni(II) adsorpsiyonunda Freundlich izotermi için korrelasyon katsayısının daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu adsorbanlar ve ağır metaller için Tablo 4.5.3 ve 4' bakıldığında rejenerasyon verimlerinin geri kazanım verimlerinden daha yüksek olduığu görülmektedir. Sonuçlar göstermektedir ki, modifiye ağaç malzemeleri ağır metal iyonlarının adsorpsiyonu için ilk adsorpsiyon kapasiteslerinden biraz kayıp da olsa tekrar tekrar kullanılabilmektedirler.

Tablo 4.5.3: Farklı adsorbanlar için 0,1 N HCl ile yapılan rejenerasyon çalışmaları (temas süresi: 90 dk.; T: 298 K)

Adsorban çeşidi	A/D döngüsü	Rejenerasyon verimi (%)*				
		Cd(II)	Pb(II)	Cu(II)	Ni(II)	Cr(VI)
HMÇK	1	93	94	94	95	85
	2	87	88	90	90	80
	3	80	82	85	85	77
HMÇKz	1	95	95	95	96	83
	2	88	88	90	90	78
	3	82	82	85	86	70
HMMT	1	93	93	94	95	83
	2	89	90	92	92	76
	3	83	85	88	88	72
NMÇK	1	91	91	93	93	80
	2	81	83	85	85	73
	3	77	77	80	80	68
NMÇKz	1	92	93	94	95	80
	2	86	86	90	90	76
	3	80	82	86	88	73
NMMT	1	93	93	95	95	83
	2	90	91	92	92	80
	3	88	88	87	88	78
FMÇK	1	90	90	93	95	81
	2	83	85	88	90	73
	3	78	80	82	83	67
FMÇKz	1	92	92	95	95	80
	2	88	88	90	90	75
	3	85	85	87	87	73
FMMT	1	90	90	93	93	75
	2	85	86	88	88	70
	3	82	84	85	85	67
PMÇK	1	88	88	90	90	76
	2	80	80	83	83	68
	3	75	75	78	78	62
PMÇKz	1	89	90	93	94	78
	2	86	86	90	90	74
	3	84	84	88	88	71
PMMT	1	88	89	92	92	78
	2	84	85	88	88	74
	3	81	81	85	85	70

* Rejenerasyon verimi, % = (rejenere malzemenin adsorpsiyon kapasitesi/orjinal adsorsiyon kapasitesi)×100.

Tablo 4.5.4: Farklı adsorbanlar için 0,1 N HCl ile yapılan ağır metal geri kazanım çalışmalarının sonuçları (temas süresi: 90 dk.; T: 298 K)

Adsorban çeşidi	A/D döngüsü	Ağır metal geri kazanım verimi (%)*				
		Cd(II)	Pb(II)	Cu(II)	Ni(II)	Cr(VI)
HMÇK	1	85	83	87	90	65
	2	77	75	80	83	55
	3	70	70	72	75	50
HMÇKz	1	82	80	85	85	63
	2	75	73	77	80	55
	3	67	67	70	73	48
HMMT	1	80	82	85	85	63
	2	73	75	75	80	52
	3	66	68	70	72	45
NMÇK	1	93	92	95	95	70
	2	85	85	88	90	65
	3	80	78	80	84	60
NMÇKz	1	90	90	95	96	72
	2	86	85	91	92	68
	3	82	82	86	88	60
NMMT	1	90	88	92	92	73
	2	85	85	88	88	65
	3	80	78	83	84	60
FMÇK	1	95	93	93	95	60
	2	90	88	88	92	52
	3	85	85	80	87	45
FMÇKz	1	95	95	93	97	60
	2	92	90	87	95	55
	3	88	85	83	90	48
FMMT	1	93	92	90	95	60
	2	90	85	86	90	50
	3	82	82	80	86	42
PMÇK	1	90	90	92	95	60
	2	85	82	85	87	55
	3	78	75	78	80	48
PMÇKz	1	92	90	95	95	62
	2	86	86	90	92	55
	3	82	80	85	86	50
PMMT	1	88	90	93	95	60
	2	85	86	86	90	54
	3	80	80	82	85	48

* AMİ geri kazanım verimi, % = (desorbe olarak çözeltiye geçen ağır metal miktarı/adsorplanan ağır metal miktarı)×100.

4.6. Modifikasyon Maliyetleri

Adsorban olarak kullandığımız malzeme ağaç malzemeleri olduğu ve bunlarda orman endüstrisinin atık ürünü oldukları için maliyetleri gözardı edilebilmektedir. Ayrıca bu kaynaklar bol ve bulunması kolay olduğu için kullanılan malzemenin rejenerasyon maliyetinden kaçınmak için rejenere edilmeden deponi sahalarında veya yakma fırınlarında bertarafı da mümkündür. Ancak adsorbanlara yapılan modifikasyon işlemleri maliyeti bir miktar artırmaktadırlar. Ağaç malzemelerinin 1 kg'ının modifikasyon maliyetleri amarikan doları cinsinden şu şekilde bulunmuştur; HCl modifikasyonu için ~1,32$ kg^{-1}, NaOH modifikasyonu için ~3,84$ kg^{-1}, Fenton modifikasyonu için ~18,85$ kg^{-1}, polimer modifikasyonu için ~22,54$ kg^{-1}, aseton modifikasyonu için ~24,0$ kg^{-1}, kloroform modifikasyonu için ~31,2$ kg^{-1}, tetraetilen glikol modifikasyonu için ~60,0$ kg^{-1}, dietil eter modifikasyonu için ~24,0$ kg^{-1} ve glikol modifikasyonu için ~68,75$ kg^{-1}. Bununla birlikte diğer klasik arıtma işlemlerine bakıldığında yukarıda bahsedilen modifikasyon işlemlerinden çok daha pahalı oldukları görülmektedir. Örneğin; kimyasal çöktürme için kullanılan NaOH 96 $ kg^{-1} [EMD Chemicals Pellets (ACS) 500 g; 48,5 $], iyon değiştirici reçine 390 $ kg^{-1} [Dowex(r) 50WX8-100 ion-exchange resin 500 g; 195,3 $] ve aktif karbon 145 $ kg^{-1} [Aktifleştirilmiş Hindistan cevizi kömürü, EMD Chemicals 500 g; 77,4 $] civarında maliyetlere sahiptirler (fishersci. com). Tablo 4.6.1'de birim Amerikan doları maliyeti ile giderilebilecek ağır metal miktarları verilmiştir (mg $\$^{-1}$). Tablodan da görülebileceği üzere modifiye ağaç malzemeleri diğer klasik arıtma metotları ile rekabet edebilecek düzeydedirler.

Tablo 4.6.1: Değişik metotlar için adsorpsiyon kapasiteleri (mg g^{-1}) ve birim maliyet ile giderilebilecek ağır metal miktarları (mg $\$^{-1}$)

Arıtma metodu	Kaynak	Adsorpsiyon kapasitesi (mg g^{-1})					Birim maliyet başına kapasite (mg $\$^{-1}$)*
		Cd^{2+}	Pb^{2+}	Cu^{2+}	Ni^{2+}	Zn^{2+}	
NaOH ile çökeltme	Meunier ve ark., 2006	6,2	8,0	9,5	9,6	7,9	99, 100, 85, 83, 65
İyon değiştirici reçine	Pehlivan, ve Altun, 2006	270	425	146	138	154	608, 575, 1770, 640, 1124
Aktif karbon	Üçer ve ark., 2006	1,51	–	2,23	–	1.23	15, 9, 10
HCl ile modifiye çam kabuğu	Bu çalışma	10,5	11,4	13,1	15,3	–	7955, 8606, 9902, 11583
NaOH ile modifiye çam kabuğu	Bu çalışma	50,0	49,0	55,9	101	–	13021, 12813, 14549, 26302
Fenton ile modifiye çam kabuğu	Bu çalışma	35,3	49,0	55,3	56,2	–	1875, 2601, 2931, 2980
HCl ile modifiye çam kozalağı	Bu çalışma	10,0	11,4	12,1	14,2	12,0	7598, 8598, 9182, 10742, 9053
NaOH ile modifiye çam kozalağı	Bu çalışma	35,8	33,3	39,1	54,1	34,4	9333, 8680, 10172, 14076, 8948
Fenton ile modifiye çam kozalağı	Bu çalışma	32,2	29,2	51,8	53,2	30,1	1706, 1551, 2749, 2822, 1597
HCl ile modifiye meşe talaşı	Bu çalışma	2,4	2,8	3,2	3,3	1,7	1826, 2091, 2450, 2500, 1294
NaOH ile modifiye meşe talaşı	Bu çalışma	7,1	6,9	10,0	15,6	6,3	1857, 1789, 2594, 4049, 1635
Fenton ile modifiye meşe talaşı	Bu çalışma	30,2	25,4	39,5	41,2	29,0	1603, 1346, 2097, 2183, 1538

* Maliyet sıraları soldan sağa doğru iyonların sırasına göredir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Yapılan bu çalışmadan çıkarılabilecek bazı sonuçlar aşağıda maddeler halinde verilmiştir.

- Ağaç malzemeleri (çam kabuğu, çam kozalağı ve meşe talaşı) yapısal olarak lignin, selüloz ve hemi selülozdan oluşmaktadır. Yapılan modifikasyonlarda lignin yüzdeleri artarken, selüloz ve hemiselüloz yüzdeleri azalmıştır. Ayrıca suda çözünerek KOİ'yi artıran fenolik bileşikler de azalmıştır. Bu değişimler yapılan FTIR analizlerinde de gözlenmiştir.
- Ağaç malzemelerinin SEM görüntüleri gözenekli bir yapıda olduklarını göstermektedir. Gözenekliliğin modifikasyonla arttığı görülmüştür. Buna göre adsorpsiyon işlemlerinde en verimli adsorban gözenekliliği en fazla olan modifiye edilmiş çam kabukları olmuştur.
- Ağaç malzemelerinin zeta potansiyellerinin negatif olduğu belirlenmiştir. Bu da adsorpsiyonu artıran bir etkendir.
- Modifikasyon işlemleri içerisinde ağır metal iyonlarının giderimi için en uygun kimyasalın NaOH olduğu, diğerlerinin de büyükten küçüğe Fenton, polimerleştirme ve HCl modifikasyonu şeklinde sıralandığı görülmüştür.
- Bu tez çalışmasında kullanılan doğal maddeler için adsorpsiyonu arttıran etkenlerin polifenolik lignin bileşenleri ve gözeneklilik olduğu düşünülmektedir.
- Ağır metal iyonları ile deneyde kullanılan adsorbanlar arasında oluşan reaksiyonlar için tahmin edilen muhtemel mekanizmalar arasında Ligninin fenolik guplarının (OH^-) ağırmetaller ile kompleks oluşturmaları (Ryan ve Drysdale, 1988; Goy, 1993), metal iyonlarının polisakkaritlerin karboksilik gupları ($RCOO^-$) ile reaksiyona girmesi (Flomina, 1967, 1969) ve selüloz ile hidrate ağırmetal iyonlarının [$Me(H_2O)_6^{+2}$] hidrojen bağı ile bağlanması (Placket ve ark., 1987) sayılabilir.

- Ağır metal iyonlarının adsorpsiyon kapasiteleri büyükten küçüğe şöyle sıralanmıştır: Ni(II), Cu(II), Cd(II), Pb(II), Cr(VI). Bu sıralamada ağır metal iyonlarının iyonik çaplarının da etkili olduğu düşünülmektedir.
- Adsorpsiyonun dengeye ulaşma süresi uzadıkça sistemin birinci tip kinetik verilere daha çok uyduğu ve adsorpsiyonda difüzyonun daha etkin bir basamak olduğu görülmüştür. Dengeye ulaşma süresi kısaldıkça ise ikinci tip kinetik baskın olmuştur.
- İzoterm çalışmalarında sistem genel olarak Langmuir izotermine daha çok uymuştur. Bununla birlikte Freundlich ve D-R izotermlerinden de yüksek R^2 değerleri elde edilmiştir. D-R izotermlerinden elde edilen adsorpsiyon enerjilerine bakıldığında sistemde fiziksel adsorpsiyonun daha baskın olduğu görülmüştür.
- Yaptığımız bu çalışmada adsorpsiyon işlemlerinin termodinamik olarak normal sıcaklıklarda kendiliğinden gerçekleşebildiği ve genellikle sıcaklıkla adsorpsiyonun azaldığı görülmüştür.
- Kullanılan bütün adsorbanların doğal ve ekonomik olması ayrıca bunların orman endüstrisinin atıkları arasında olmaları pratiğe dönük önemli bir avantajdır. Modifikasyonlarla maliyetler bir miktar artmakla birlikte hala klasik adsorbanlarla rekabet edebilecek seviyede oldukları görülmüştür. Bu tez çalışmasında kimyasal olarak modifikasyonunu yaptığımız adsorbanların atık sulardan ağır metallerin gideriminde kullanılabileceği düşünülmektedir.
- Kimyasal olarak modifiye edilmiş adsorbanların atık sulardan boyaların ve organik kirleticilerin gideriminde de kullanılabileceği düşünülmektedir.

6. KAYNAKLAR

Aharoni, C., Sparks, D. L. 1991 Kinetics of soil chemical reactions - A theoretical treatment. In Rates of Soil Chemical Processes, D.L. Sparks and D.L. Suarez, ed., Soil Science Society of America, Madison, WI, p.1-18.

Ahn, D.H., Chang, W.S., Yoon, T.I. 1999 Dyestuff wastewater treatment using chemical oxidation, physical adsorption and fixed bed biofilm process. Process Biochemistry 34: 429–439.

Alkan, M., Demirbaş, Ö., Doğan, M. 2005 Electrokinetic properties of sepiolite suspensions in different electrolyte media, J. Colloid. Interf. Sci. 281: 240–248.

Al-Asheh, S., Banat, F., Al-Rousan, D. 2003 Beneficial reuse of chicken feathers in removal of heavy metals from wastewater. Journal of Cleaner Production 11: 321–326.

Al-Degs, Y., Khraisheh, M.A.M., Tutunji, M.F. 2001 Sorption of lead ions on diatomite and manganese oxides modified diatomite. Wat. Res. 35(15): 3724–3728.

Alıcılar, A., Özer, D. 2001 Removal of chromium pollution in waters by adsorption on natural sepiolite in packed beds. Fresenius Env. Bulletin, 10(8): 679.

Altin, O., Ozbelge, H.O., Dogu, T. 1998. Use of general-purpose adsorption isotherms for heavy metal-clay mineral interactions. J. Colloid. Interf. Sci. 198: 130–140.

American Society for Testing and Materials, Method D4749. 1994 Standard Test Method for Performing the Sieve Analysis of Coal and Designating Coal Size. USA.

Anonim, 1998 Tappi Test Methods. Tappi Press, Atlanta, Georgia.

Argun, M.E., Dursun, S. *Baskıda* A new approach to modification of natural adsorbent for heavy metal adsorption. Bioresource Technology.

Argun, M.E. *Baskıda* Use of clinoptilolite for the removal of nickel ions from water: kinetics and thermodynamics. J. Hazard. Mater.

Argun, M.E., Dursun, S., Özdemir, C., Karatas, M. 2007 Heavy metal adsorption by modified oak sawdust: Thermodynamics and kinetics. J. Hazard. Mater. 141(1): 77-85.

Argun, M.E., Dursun, S. 2006 Removal of heavy metal ions using chemically modified adsorbents. Journal of International Environmental Application&Science. 1(1-2): 54-62.

Argun, M.E., Dursun, S., Özdemir, C., Karatas, M. 2006 Industrial heavy metal pollution and hazardous effects on ecology: waste management perspective. VI-th International Scientific Conference. Modern Management of Mine Producing, Geology and Environmental Protection SGEM, 445-451.

Argun, M.E., Dursun, S., Gür, K., Özdemir, C., Karatas, M., Doğan, S. 2005a Nickel adsorption on the modified pine tree materials. Environmental Technology 26(5): 479-488.

Argun, M.E., Dursun, S., Gür, K., Özdemir, C., Karatas, M., Doğan, S. 2005b Adsorption of copper on the modified wood (pine) materials. Cellulose

Chemistry and Technology 39(5-6): 581-593.

Baba, Y., Hirakawa, H. 1992 Selective Adsorption of Palladium (II), Platinum (IV), and Mercury (II) on a New Kitosan Derivative Possessing Pyridyl Goup. Chem. Lett. 10: 1905-1908.

Babel, S., Kurniawan, T.A. 2004 Cr(VI) removal from synthetic wastewater using coconut shell charcoal and commercial activated carbon modifed with oxidizing agents and/or chitosan. Chemosphere 54: 951–967.

Bailey, R.P., Bennett ,T., Benjamin, M.M. 1992 Sorption onto and recovery of Cr (VI) using iron-oxide-coated sand, Water Sci. Technol. 26: 1239-1244.

Bai, R.S., Abraham, T.E. 2002 Studies on enhancement of Cr(VI) biosorption by chemically modified biomass of *Rhizopus nigricans*. Water Res. 36: 1224–1236.

Benkli, Y.E., Can, M.F., Turan, M., Çelik, M.S. 2005 Modification of organo-zeolite surface for the removal of reactive azo dyes in fixed-bed reactors. Water Research 39(2-3): 487-493.

Bering, B.P., Dubinin, M.M., Serpinsky, V.V. 1972 On thermodynamics of adsorption in micropores, J Colloid Interf. Sci. 38: 185-194.

Berkeley, R.C.W. 1979 Chitin, kitosan and their degadative enzymes. In Microbial Polysaccharides, eds. Berkeley, R.C.W., Gooday, C.W. ve Elwood, D.C., s. 205-236. Academic Press. New York.

Bricka, R.M., Hill, D.O. 1989 Metal immobilization by solidification of hydroxide and xanthate sludges. In Environmental Aspects Of Stabilization And Solidification Of Hazardous And Radioactive Wastes, ASTM STP 1033, eds. P. L. Cote ve T. M. Gilliam, s. 257-272. American Society for Testing and Materials, Philadelphia.

Brown, A.P., Brown J.M., Allen, S.J. 2001 The aplication of kudzu as a medium for the adsorption of heavy metals from dilute aqueus wastestreams, Bioresource Technology, 78: 195-201.

Bryant, P.S., Petersen, J.N., Lee J.M., Brouns, T.M. 1992 Sorption of heavy metals by untreated redfir sawdust, Appl. Biochem. Biotechnol. 34-35: 777-788.

Cadena, F., Rizvi, R., Peters, R.W. 1990 Feasibility studies for the removal of heavy metals from solution using tailored bentonite. In Hazardous and Industrial Wastes, Proceedings of the Twenty-Second Mid-Atlantic Industrial Waste Conference, Drexel University, s. 77-94.

Cambra, K., Martinez, T., Urzelai, A., Alanzo, E. 1999 Risk analysis of a farm area near a lead- and cadmium-contaminated industrial site. J. Soil Contam. 8: 527–540.

Chena, J.P., Wub, S., Chong, K.H. 2003 Surface modification of a granular activated carbon by citric acid for enhancement of copper adsorption. Carbon 41: 1979–1986.

Chen, J.P., Wu, S., Chong, K.H. 2003 Surface modification of a granular activated carbon by citric acid for enhancement of copper adsorption. Carbon 41: 1979–1986.

Chen X.H., Gosset T., Thevenot D. R. 1990 Batch copper ion binding and exchange properties of peat. Water Res. 24(12): 1463-1471.

Chuah, T.G., Jumasiah, A., Azni, I., Katayon, S., Thomas Choong, S.Y. 2005 Rice husk as a potentially low-cost biosorbent for heavy metal and dye removal: an overview. Desalination 175: 305-316.

Cooney, D.O. 1998. Adsorption design for wastewater treatment, 1st ed. Lewis Pub., London.

Dakiky, M., Khamis, M., Manassra, A., Mer'eb, M. 2002 Selective adsorption of chromium VI in industrial wastewater using low-cost abundantly available adsorbents. Adv. Environ. Res. 6: 533-540.

Demirbas, A. 2004 Adsorption of lead and cadmium ions in aqueous solutions onto modified lignin from alkali glycerol delignication. Journal of Hazardous Materials B109: 221–226.

Deng, L., Su, Y., Su, H., Wang, X., Zhu, X. 2007 Sorption and desorption of lead (II) from wastewater by green algae *Cladophora fascicularis*. Journal of Hazardous Materials 143: 220–225.

Denizli, A., Garipcan, B., Karabakan, A., Say, R., Emir, S., Patır, S. 2003 Metal-complexing ligand methacryloylamidocysteine containing polymer beads for Cd(II) removal. Separation and Purification Technology 30: 3–10.

Desborough, G.A. 1995 Acetic acid leachability of lead from clinoptilolite-rich rocks that extracted heavy metals from polluted drainage water in colorado, U.S. Geological Survey (Preliminary Report). Open-File Report s. 95-49.

Donia, A.M., Atia, A.A., El-Boraey, H. Mabrouk, D.H. 2006 Uptake studies of copper(II) on glycidyl methacrylate chelating resin containing Fe_2O_3 particles. Separation and Purification Technology 49: 64–70.

Dudka, S., Miller, W.P. 1999 Permissible concentrations of arsenic and lead in soils based on risk assessment. Water Air Soil Pollut. 113: 127–132.

Dursun Ş. 2005 Removal of nitrite from the synthetic wastewater on wood saw dust material. Cellulose Chemistry and Technology 38: 1–8.

Farajzadeh, M.A., Monji, A.B. 2004 Adsorption characteristics of wheat bran towards heavy metal cations. Sep. Purif. Technol. 38: 197–207.

Flomina, E.E. 1967. Chemistry of İnteraction of CCA-235 Antiseptic With Wood., Izv. Vyssh. Uched. Zaved., Les. Zh., 10 (6),118–122.

Flynn, C.M., Carnahan, T.G., Lindstrom, R.E. 1980 Adsorption of heavy metal ions by xanthated sawdust. report of investigations, No. 8427. United States Bureau of Mines.

Freeland, G.N., Hoskinson, R.M., Mayfield, R.J. 1974 Adsorption of mercury from aqueous solutions by polyethylenimine-modified wool fibers, Envir. Sci. Technol. 8(10): 943-944.

Gaballah, I., Kilbertus, G. 1998 Recovery of heavy metal ions through decontamination of synthetic solutions and industrial effluents using modified barks. J. Geochem. Explor. 62: 241-286.

Galiatsatou, P., Metaxas, M., Rigopoulou, V.K. 2002 Adsorption of zinc by activated carbons prepared from solvent extracted olive pulp. Journal of Hazardous Materials B91: 187–203.

Gibert, O., de Pablo, J., Cortina, J.L., Ayora, C. 2005 Municipal compost-based mixture for acid mine drainage bioremediation: Metal retention mechanisms. Applied Geochemistry 20: 1648–1657.

Giffin, R.A., Frost, R.R., Au, A.K., Robinson, G.D., Shrimp, N.F. 1977 Attenuation of pollutants in municipal landfill leachate by clay minerals: heavy metal adsorption. Environ. Geol. Notes 79, s. 1-47.

Goel, J., Kadirvelu, K., Rajagopal, C., Garg, V.K. 2005 Removal of lead(II) by adsorption using treated granular activated carbon: Batch and column studies. Journal of Hazardous Materials 125(1-3): 211-220.

Gover, M., Narayanaswamy, M.S. 1982 Removal of hexavalent chromium by adsorption on fly ash. J. Inst. Eng. (India) Environ. Eng. Div. EN 1 63, s. 36-39.

Goy, D., 1993. Nouveau Procede De Depollution Des Effluents Industriels Contenant Des Metaux Lourds, Ph.D. thesis, INPL, Vandœouvre.

Goyal, N., Jain , S.C., Banerjee, U.C. 2003 Comparative studies on the microbial adsorption of heavy metals. Advances in Environmental Research 7: 311–319.

Guibal, E., Saucedo, I., Jansson-Charrier, M., Delanghe, B., Le Cloirec, P. 1994 Uranium and vanadium sorption by kitosan and derivatives. Water Sci. Technol. 30(9): 183-190.

Gupta, S.S., Bhattacharyya, K.G. 2006 Adsorption of Ni(II) on clays. J. Colloid. Interf. Sci. 295: 21–32.

Hirabuyashi, Y., Murayama, T. 1978 Wood-derived adsorbents for mercury ion, Patent JA 53062790, s. 3.

Ho, Y.S., Nag, J.C.Y., McKay G. 2000 Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: review. Separation and Purification Methods 29(2): 189–232.

Ho, Y.S., Wase, D.A.J., Forster, C.F. 1996 Kinetic studies of competitive heavy metal adsorption by sphagnum moss peat. Environ. Technol. 17: 71-77.

Ho, Y.S., Wase, D.A.J., Forster, C.F. 1995 Batch nickel removal from aqueous solution by sphagnum moss peat. Water Res. 29: 1327-1332.

Ho, Y.S., Wase, D.A.J., Forster, C.F. 1994 The Adsorption of divalent copper ions from aqueous solution by sphagnum moss peat. Trans. IChemE 72B(3): 185-194.

Holan, Z.R., Volesky, B., Prasetyo, I. 1993 Biosorption of cadmium by biomass of marine algae. Biotechnol. Bioeng. 41(8): 819-825.

Horsfall Jr, M., Abia, A.A., Spiff, A.I. 2006 Kinetic studies on the adsorption of Cd^{2+}, Cu^{2+} and Zn^{2+} ions from aqueous solutions by cassava (Manihot sculenta Cranz) tuber bark waste. Bioresource Technol. 97: 283–291.

Hsien, T.Y., Rorrer, G. L. 1995 Effects of acylation and crosslinking on the material properties and cadmium ion adsorption capacity of porous kitosan beads. Separ. Sci. Technol. 30(12): 2455-2475.

https://www1.fishersci. com

http://www.lenntech.com/heavy-metals.htm

Ikada Y., Zhang J., Kato K., Uyama Y. 1995 Surface graft polymerization of glycidyl methacrylate onto polyethylene and the adhesion with epoxy resin. J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem. 33: 2629-2638.

Ishii H., Minegishi, M., Lavitpichayawong, B., Mitani, T. 1995 Synthesis of kitosan-amino acid conjugates and their use in heavy metal uptake. Int. J. Biol. Macromol. 17(1): 21-23.

Iwakura, Y., Kurosaki, T., Uno, K., Imai, Y. 1964 Reactive fiber. II. chemical reactivities of cellulose fiber grafted with glycidyl methacrylate. J. Polym. Sci. Part C Polym. Symp., 0(4): 673-698.

Jang, L.K., Nguyen, D., Geesy, G.G. 1995 Effect of pH on the absorption of Cu(II) by alginate gel. Water Res. 29(1): 315-321.

Jeon, C., Höll, W.H. 2003 Chemical modification of chitosan and equilibrium study for mercury ion removal. Water Research 37: 4770-4780.

Jeon, C., Park, J.Y., Yoo, Y.J. 2002 Characteristics of metal removal using carboxylated alginic acid. Water. Res. 36: 1814–1824.

Kapoor, A., Viraraghavan, T. 1996 Treatment of metal industrial wastewater by fly ash and cement fixation. J. Environ. Eng. ASCE 122(3): 243.

Karataş M. 2007 Removal of cadmium from water using clinoptilolite. Asian J. Chem. 19(5): 3963-3970.

Karataş, M., Dursun, Ş., Özdemir, C., Argun, M.E. 2006 Heavy metal accumulation in irrigated soil with wastewater. Journal of Selçuk University Agriculture Faculty 20(38): 64-67.

Karataş, M., Dursun, S., Özdemir, C., Argun, M.E., Dogan, S. 2005 Heavy metals levels in wastewater of konya city (Turkey). 13th International Syposium of MESAEAP, on Environmental Pollution and its Impact on Life in the Mediterranen Region. 13: 189-189.

Kawamura, Y., Mitsuhashi, M., Tanibe, H., Yoshida, H. 1993 Adsorption of metal ions on polyaminated highly porous kitosan chelating resin. Ind. Eng. Chem. Res. 32(2): 386-391.

Keskinkan, O., Goksu, M.Z.L., Basibuyuk, M., Forster, C.F. 2004 Heavy metal adsorption properties of a submerged aquatic plant (*Ceratophyllum demersum*). Bioresour. Technol., 92: 197-200.

Khare, S.K., Panday, K.K., Srivastava, R.M., Singh, V.N. 1987 Removal of victoria blue from aqueous solution by fly ash. J. Chem. Technol. Biotechnol. 38: 99-104.

Kodama, S., Habaki, H., Sekiguchi, H., Kawasaki, J. 2002 Surface modification of adsorbents by dielectric barrier discharge. Thin Solid Films 407: 151–155.

Krishnan, K.A., Anirudhan, T.S. 2003 Removal of cadmium(II) from aqueous solutions by steamactivated sulphurised carbon prepared from sugar-cane bagasse pith: Kinetics and equilibrium studies. Water SA 29 (2): 147-156.

Kumar, A., Rao, N.N., Kaul, S.N. 1999 Alkali-treated straw and insoluble straw xanthane as low cost adsorbents for heavy metal removal-preparation, characterization and aplication. Bioresource Technology X: 133-142.

Kurita, K., Koyama, Y., Taniguchi A. 1986 Studies on chitin. IX. crosslinking of water-soluble chitin and evaluation of the products as adsorbents for cupric ion. J. Appl. Polymer Sci. 31(5): 1169-1176.

Kurita, K., Sannan, T., Iwakura, Y. 1979 Studies on chitin. VI. binding of metal cations. J. Appl. Polymer Sci. 23: 511-515.

Kütahyalı, C., Eral, M. 2004 Selective adsorption of uranium from aqueous solutions using activated carbon prepared from charcoal by chemical activation. Separation and Purification Technology 40: 109–114.

Lai, C.H., Chen, C.Y. 2001 Removal of metal ions and humic acid from water by iron-coated filter media. Chemosphere 44: 1177-1184.

Leusch, A., Holan, Z.R., Volesky, B. 1995 Biosorption of heavy metals (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) by chemically-reinforced biomass of marine algae. J. Chem. Tech. Biotechnol. 62: 279-288.

Leppert, D. 1990 Heavy metal sorption with clinoptilolite zeolite: alternatives for treating contaminated soil and water. Mining Eng. 42(6): 604-608.

Li, Q., Wu, S., Liu, G., Liao, X., Deng, X., Sun, D., Hu, Y., Huang, Y. 2004 Simultaneous biosorption of cadmium (II) and lead (II) ions by pretreated biomass of *Phanerochaete chrysosporium*. Separation and Purification Technology 34: 135–142.

Liu, C.W., Liang, C.P., Huang, F.M., Hsueh, Y.M. 2006 Assessing the human health risks from exposure of inorganic arsenic through oyster (*Crassostrea gigas*) consumption in Taiwan. Science of the Total Environment 361: 57– 66.

Liu, C.F, Xu, F., Sun, J.X., Ren, J.L., Curling, S., Sun, R.C., Fowlere, P., Baird M.S. 2007 Physicochemical characterization of cellulose from perennial ryegrass leaves (Lolium perenne). Carbohydrate Research 341: 2677–2687.

Liu, X.D., Tokura, S., Haruki, M., Nishi, N., Sakairi, N. 2002 Surface modification of nanoporous glass beads with kitosan and their adsorption property for transition metal ions. Carbohyd. Polym. 49: 103-108.

Lo, S.L., Tsao, Y.C. 1997 Economic analysis of waste minimization for electroplating plants. Water Science and Technology 36(2-3): 383-390

Low, K.S., Lee, C.K., Cheong, F.Y., Lim, G.S. 1993 Enhancement effect of dye-coating on the sorption of copper by moss. J. Environ. Sci. Health. A 28(8): 1689-1704.

Luo, Y., Rimmer, D. 1995 Zinc-cooper interaction affecting plant growth on metal contaminated soil. Environ Pollut. 88: 79-83.

Márquez, G.E., Ribeiro, M.J.P., Ventura, J.M., Labrincha, J.A. 2004 Removal of nickel from aqueous solutions by clay-based beds. Ceram. Int. 30: 111-119.

Manju, G.N., Raji, C., Anirudhan, T.S. 1998 Evaluation of coconut husk carbon for the removal of arsenic from water. Water Resource 32(10): 3062–3070.

Masri, M.S., Reuter, F.W., Friedman, M. 1974 Binding of metal cations by natural substances. J. Appl. Polymer Sci. 18: 675-681.

Melby R.L. 1975 Polymers for selective chelation of transition metal ions. J. Am. Chem. Soc. 97(14): 4044-4051.

Metaxas, M., Kasselouri-Rigopoulou ,V., Galiatsatou, P., Konstantopoulou, C., Oikonomou, D. 2002 Thorium removal by different adsorbents. Journal of Hazardous Materials. X: 71-82.

Meunier, N., Drogui, P., Montané, C., Hausler, R., Mercier, G., Blais, J.F. 2006 Comparison between electrocoagulation and chemical precipitation for metals removal from acidic soil leachate. J. Hazard. Mater. 137(1): 581-590.

McKay, G. 1984 The adsorption of basic dye onto silica from aqueous solution-solid diffusion model. Chem. Eng. Sci. 39(1): 129-138.

McKay, G. Allen, S.J. 1980 Surface mass transfer processes using peat as an adsorbent for. Dyestuffs. Can. J. Chem. Eng. 58: 521-526.

McLelland, J.K., Rock, C.A. 1988 Pretreating landfill leachate with peat to remove metals. Water Air Soil Poll. 37: 203-215.

Mineral Resources Institute Technical Report Series 1985 Use of alabama peat as an adsorbent for heavy metals. MRI Technical Report Series, T.R. No. 12.

Ming, D.W., Dixon, J.B. 1987 Quantitative determination of clinoptilolite in soils by a cation-exchange capacity method. Clays Clay Miner. 35: 463-468.

Mohan, D., Singh, K.P. 2002 Single- and multi-component adsorption of cadmium and zinc using activated carbon derived from bagasse-an agricultural waste. Water Research 36: 2304–2318.

Manohar, D.M., Krishnan, K.A., Anirudhan, T.S. 2002 Removal of mercury(II) from aqueous solutions and chlor-alkali industry wastewater using 2-mercaptobenzimidazole-clay. Water Research 36: 1609–1619.

Monser, L., Adhoum, N. 2002 Modified activated carbon for the removal of copper, zinc, chromium and cyanide from wastewater. Separation and Purification Technology 26: 137–146.

Murathan, A., Gürü, M., Alıcılar, A. *In Press* Production of appropriate adsorbent from oak valonia for the adsorption of copper II from aqueous solution. Fresen. Environ. Bull.

Nakano, Y., Takeshita, K., Tsutsumi, T. 2001 Adsorption mechanism of hexavalent chromium by redox within condensed-tannin gel. Wat. Res. 35: 496-500.

Namasivayam, C., Yamuna, R.T. 1995 Adsorption of chromium (VI) by a low-cost adsorbent: Biogas residual slurry. Chemosphere 30: 561-578.

Navarro, R.R., Sumı, K., Matsumura, M. 1999 Improved metal affinity of chelating adsorbents through graft polymerization. Wat. Res. 33: 2037-2044.

Neyens, E., Baeyens, J. 2003 A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. J. Hazard. Mater. 98(1-3): 35-50.

Niu, H., Xu, X. S., Wang, J. H. 1993 Removal of lead from aqueous solutions by penicillium biomass. Biotechnol. Bioeng. 42: 785-787.

Nollet, H., Roels, M., Lutgen, P., Meeren, P., Verstraete, W. 2003 Removal of PCBs from wastewater using fly ash. Chemosphere 53: 655–665.

Notthakun, S., Crittenden, J.C., Hand, D.W., El-behlil, A.M., Arora, H., Vaitheswaran, K. 1989 Prediction of granular activated carbon process performance using mass transfer models. Proceedings of a Technology Transfer Conference: Design and Use of Granular Activated Carbon-Practical Aspects, Denver, CO, AWWA Research Foundation.

Oliver, M.A. 1997 Soil and human health: a review. Eur. J. Soil Sci. 48: 573-592.

Orhan, Y., Büyükgüngör, H. 1993 The removal of heavy metals by using agicultural wastes. Water Sci. Technol. 28(2): 247-255.

Özdemir, C., Karatas, M., Dursun, S., Argun, M.E., Dogan, S. 2005 Effect of $MnSO_4$ on the chromium removal from leather industry wastewater. Environ. Technol. 26: 397-400.

Ozdemir, G., Ceyhan, N., Manav, E. 2005 Utilization of an exopolysaccharide produced by Chryseomonas luteola TEM05 in alginate beads for adsorption of cadmium and cobalt ions. Bioresource Technology 96: 1677–1682.

Panday, K.K., Prasad, G., Singh, V.N. 1984 Removal of Cr(VI) from aqueous solutions by adsorption on fly ash-wollastonite. J. Chem. Tech. Biotechnol. A 34: 367-374.

Pehlivan, E., Altun, T. 2006 The study of various parameters affecting the ion exchange of Cu2+, Zn2+, Ni2+, Cd2+, and Pb2+ from aqueous solution on Dowex 50W synthetic resin. J. Hazard. Mater. B134: 149-156.

Petersen, J.N., Davison, B.H., Scott, C.D., Blankinship, S.L. 1991 Size changes associated with metal adsorption onto modified bone gelatin beads. Biotechnol. Bioeng. 38: 923-928.

Pizzi, A. 1982 The chemistry and kinetic behavior of copper–chromium–arsenic and boron wood preservatives. II. fixation of the Cu and Cr system on wood. J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed. 20: 707–724.

Plackett, D.V., Ainscough, E.W., Brodie, A.M. 1987. The Examination of Preservative-Treated Radiata Pine Using Electron Spin Resonance Spectroscopy.

The International Research Goup on Wood Preservation. 18th Annual Meeting, Honey Harbour, Ont., 11 pp.

Pradas, E.G., Sanchez, M.V., Cruz, F.C., Viciana, M.S., Perez, M.F. 1994 Adsorption of cadmium and zinc from aqueous solution on natural and activated bentonite. J. Chem. Tech. Biotechnol. 59: 289-295.

Pradhan, S., Shukla, S.S., Dorris, K.L. 2005 Removal of nickel from aqueous solutions using crab shells. J. Hazard. Mater. B125: 201–204.

Pradhan, J., Das, S.N., Thakur, R.S. 1999 Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution by using activated red mud, Journal of Colloid and Interface Science 217: 137–141.

Qian, J., Shan, X., Wang, Z., Tu, Q. 1996 Distribution and plant availability of heavy metals in different particle-size fractions of soil. Sci. Tot. Environ. 187: 131-141.

Raji, C., Anirudhan, T.S. 1998 Batch Cr(VI) removal by polyacrylamide-grafted sawdust: kinetics and thermodynamics. Wat. Res. 32: 3772-3780.

Randall, J.M., Bermann, R.L., Garrett, V., Waiss, A.C.Jr. 1974 Use of bark to remove heavy metal ions from waste solutions. Forest Prod. J. 24(9): 80-84.

Rao, M., Parwate, A.V. and Bhole, G.A. 2002 Removal of Cr^{6+} and Ni^{2+} from aqueous solution using bagasse and fly ash. Waste Manegement X: 821-830.

Reichard, C. 1988 Solvents and solvent effects in organic chemistry, Ebel, H.F., Ed., VCH: Weinheim, Germany.

Roberts, E.J., Rowland, S.P. 1973 Removal of mercury from aqueous solutions by nitrogen-containing chemically modified cotton. Envir. Sci. Technol. 7(6): 552-555.

Reddy, B.R., Mirghaffari, N., Gaballah, I. 1997 Removal and recycling of copper from aqueous solutions using treated indian barks. Resource Conservation and Recycling X: 227-245.

Rorrer, G.L., Hsien, T.Y., Way, J.D. 1993 Synthesis of porous-magnetic b for removal of cadmium ions from waste water. Ind. Eng. Chem. Res. 32: 2170-2178.

Roy, D., Geenlaw, P.N., Shane, B.S. 1993 Adsorption of heavy metals by green algae and gound rice hulls. J. Environ. Sci. Health. A 28(1): 37-50.

Ryan, K.G., Drysdale, J.A. 1988 X-ray analysis of copper chromium and arsenic within the cell walls of treated hard-woods-new evidence against the microdistribution theory. J. Inst. Wood Sci.: 108–113.

Said, O.B., Shalmor, M.B., Egila, J.N. 1992 A Note on the binding of nickel and copper ions by cellulosic materials. Bioresource Technol. 43: 63-65.

Sarin, V., Pant, K.K. 2006 Removal of chromium from industrial waste by using eucalyptus bark. Bioresource Technology 97: 15–20.

Saygideger, S., Gulnaz, O., Istifli, E.S., Yucel, N. 2005 Adsorption of Cd(II), Cu(II) and Ni(II) ions by Lemna minor L.: Effect of physicochemical environment. J. Hazard. Mater. B126: 96–104.

Selatnia, A., Madani, A., Bakhti, M.Z., Kertous, L., Mansouri, Y., Yous, R. 2004 Biosorption of Ni^{2+} from aqueous solution by a NaOH-treated bacterial dead *Streptomyces rimosus* biomass. Minerals Engineering 17: 903–911.

Sengupta, A.K., Zhu, Y., Hauze, D. 1991 Metal (II) ion binding onto chelating exchangers with nitrogen donor atoms: some new observations and related implications. Environ. Sci. Technol. 25: 481-488.

Sharma, D.C., Forster, C.F. 1994 The treatment of chromium wastewaters using the sorptive potential of leaf mould. Bioresource Technol. 49: 31-40.

Sharma, D.C., Forster, C.F. 1993 Removal of hexavalent chromium using sphagnum moss peat. Water Res. 27(7): 1201-1208.

Sharma, C., Gupta, G.S., Prasad, G., Rupainwar, D.C. 1990 Use of wollastonite in the removal of Ni(II) from aqueous solutions. Water Air Soil Poll. 49: 69-79.

Shigetomi, Y.H., Hori, Y., Kojima, T. 1980 Removal of arsenate in wastewater with an adsorbent prepared by binding hydrous iron(III)oxide with polyacrylamide. Bull. Chem. Soc. Jpn. 53: 1475-1476.

Shubha, K.P., Raji, C., Anirudhan, T.S. 2001 Immobilization of heavy metals from aqueous solutions using polyacrylamide grafted hydrous tin (IV) oxide gel having carboxylate functional groups. Wat. Res. 35(1): 300-310.

Shukla, S.R., Pai, R.S. 2005 Adsorption of Cu(II), Ni(II) and Zn(II) on modified jute fibres. Bioresource Technol. 96: 1430–1438.

Shukla, A., Zang, Y.H., Dubey, P., Margrave, J.L., Shukla, S.S. 2002 The role of sawdust in the removal of unwanted materials from water. J. Hazard. Mater. 95: 137-152.

Shukla, S.R., Sakhardande, V.D. 1992 Column studies on metal ion removal by dyed cellulosic materials. J. Appl. Polymer Sci. 44: 903-910.

Spahn, H., Schlunder, U. 1975 The scale-up of activated carbon columns for water purification based on results from batch test. I. Theoretical and experimental determination of adsorption rates of single organic solutes in batch tests. Chem. Eng. Sci. 30: 529–537.

Srivastava, S.K., Singh, A.K., Sharma, A. 1994 Studies on the uptake of lead and zinc by lignin obtained from black liquor - a paper ındustry waste material. Environ. Technol. 15: 353-361.

Taty-Costodes, V.C., Fauduet, H., Porte, C., Delacroix, A. 2003 Removal of Cd(II) and Pb(II) ions, from aqueous solutions, by adsorption onto sawdust of *Pinus sylvestris*. J. Hazard. Mater. B105: 121–142.

Taylor, R.W., Hassan, K., Mehadi, A.A., Shuford, J.W. 1995 Kinetics of zinc sorption by soils. Comm. Soil Sci. Plant Analy. 26: 1761-1771.

T.C. Çevre ve Orman Bakanlığı, 2004 Türkiye su kirliliği kontrolü yönetmeliği, Resmi gazete 25687 sayılı yayın.

Terashima, I., Tomita, S., Matsuda, Y., Abe, K. 1978 Removing agents for poisonous metals. Patent JA 7832891, s 3.

Thomas, H.C. 1944 Heterogeneous ion exchange in a flowing system. J. Am. Chem. Soc. 66: 1664–1666.

Tong, P., Baba, Y., Adachi, Y., Kawazu, K. 1991 Adsorption of metal ions on a new chelating ion-exchange resin chemically derived from kitosan. Chem. Lett. 9: 1529-1532.

Tüzün, I., Bayramolu, G., Yalçın, E., Başaran, G., Çelik, G., Arıca, M.Y. 2005 Equilibrium and kinetic studies on biosorption of Hg(II), Cd(II) and Pb(II) ions onto microalgae *Chlamydomonas reinhardtii*. Journal of Environmental Management 77: 85–92.

Üçer, A., Uyanik, A., Aygün, Ş.F. 2006 Adsorption of Cu(II), Cd(II), Zn(II), Mn(II) and Fe(III) ions by tannic acid immobilised activated carbon. Sep. Purif. Technol. 47: 113–118.

Vaughan, T., Seo, C.W., Marshall, W.E. 2001 Removal of selected metal ions from aqueous solution using modified corncobs. Bioresource. Technol. 78: 133-139.

Veit, M.T., Tavares, C.R.G., Costa, S.M.G., Guedes, T.A. 2005 Adsorption isotherms of copper(II) for two species of dead fungi biomasses. Process Biochemistry. 40: 3303–3308.

Viera, R.G.P., Filho, G.R., de Assuçao, R.M.N., Meireles, C.S., Vieira, J.G., de Oliveira, G.S. 2007 Synthesis and characterization of methylcellulose from sugar cane bagasse cellulose. Carbohydrate Polymers 67: 182–189.

Viraraghavan, T., Kapoor, A. 1994 Adsorption of mercury from wastewater by bentonite. Appl. Clay Sci. 9: 31-49.

Volesky, B., Prasetyo, I. 1994 Cadmium removal in a biosorption column. Biotechnol. Bioeng. 43: 1010-1015.

Warshawsky A. 1986 Modern research in ion exchange. In Ion Exchange: Science and Technology, ed. A. E. Rodriguez. NATO ASI Series, Martinus Nijho. Publishers, Boston, MA, s. 67-116.

Weber, W.J.Jr., Morris, J.C. 1964 Equilibria and capacities for adsorption on carbon. J. Sanitary Eng. Div. Proceed. Am. Soc. Civil Eng. 90: 79-107.

Weber, W.J.Jr., Morris, J.C. 1963 Kinetics of adsorption on carbon from solution. J. Sanitary Eng. Div. Proceed. Am. Soc. Civil Eng. 89: 31-59.

Wilson, M.W., Edyvean, R.G. 1994 Biosorption for the removal of heavy metals from industrial wastewaters. Institution of Chemical Engineers Symposium Series. Environ. Biotechnol X: 89-91.

Wise, E.L., Karl, H.L. 1962 Cellulose and Hemicellulose in Pulp and Paper Science and Technology. C. Earl Libby (Editör), Mc Graw Hill Book Co., Cilt:1, New York.

Yamaguchi, T., Tatsumoto, H. 1974 Removal of heavy metals from wastewaters. Patent JA 74102567, s. 3.

Yang H., Yan R., Chen H., Lee D.H., Zheng C. 2007 Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. Fuel Baskıda.

Yang, T.C., Zall, R.R. 1984 Absorption of metals by natural polymers generated from seafood processing wastes. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 23: 168-172.

Yata, S., Mukudai, J., Kajita, H. 1979 Morphological studies on the movement of substances into the cell wall of wood, II. Diffusion of Copper Compounds Into the Cell Wall. Mokuzai. Gakkaishi. 25(3): 171–176.

Yılmaz, A.E., Boncukcuoglu, R., Yılmaz, M.T., Kocakerim, M.M. 2005 Adsorption of boron from boron-containing wastewaters by ion exchange in a continuous reactor. Journal of Hazardous Materials B117: 221–226.

Yu, L.J., Shukla, S.S., Dorris, K.L., Shukla, A., Margrave, J.L. 2002 Adsorption of chromium from aqueous solutions by maple sawdust. Journal of Hazardous Materials X: 53-63