

**T.C.
MANİSA CELAL BAYAR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS
KİMYA ANABİLİM DALI
ANALİTİK KİMYA BİLİM DALI**

**DOĞAL ATIK ADSORBANLAR KULLANILARAK SULARDAN
KURŞUN İYONU(Pb^{+2}) GİDERİMİ**

Ömer ERGÜVENERLER

**Danışman
Doç. Dr. Şerif TARGAN**



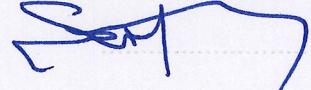
MANİSA-2017

TEZ ONAYI

Ömer ERGÜVENERLER tarafından hazırlanan " **Doğal Atık Adsorbanlar Kullanılarak Sulardan Kurşun İyonu(Pb^{+2}) Giderimi**"adlı tez çalışması 09/02/2017 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri önünde Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Kimya Anabilim Dalı**'nda **YÜKSEK LİSANS** olarak başarı ile savunulmuştur.

Danışman

Doç. Dr. Şerif TARGAN
Celal Bayar Üniversitesi



Jüri Üyesi

Doç. Dr. V. Nüket TİRTOM
Celal Bayar Üniversitesi



Jüri Üyesi

Doç. Dr. Nur AKSUNER
Ege Üniversitesi



Jüri Üyesi

Doç. Dr. Süleyman KOÇAK
Celal Bayar Üniversitesi



Jüri Üyesi

Prof. Dr. İbrahim KULA
Muğla Üniversitesi



Ömer
ERGÜVENERLER

**DOĞAL ATIK ADSORBANLAR KULLANILARAK SULARDAN
KURŞUN İYONU(Pb^{+2}) GİDERİMİ**

2017

TEZ ONAYI

Ömer ERGÜVENERLER tarafından hazırlanan " **Doğal Atık Adsorbanlar Kullanılarak Sulardan Kurşun İyonu(Pb⁺²) Giderimi**"adlı tez çalışması 09/02/2017 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri önünde Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Kimya Anabilim Dalı**'nda **YÜKSEK LİSANS** olarak başarı ile savunulmuştur.

Danışman	Doç. Dr. Şerif TARGAN Celal Bayar Üniversitesi	
Jüri Üyesi	Doç. Dr. V. Nüket TİRTOM Celal Bayar Üniversitesi	
Jüri Üyesi	Doç. Dr. Nur AKSUNER Ege Üniversitesi	
Jüri Üyesi	Doç. Dr. Süleyman KOÇAK Celal Bayar Üniversitesi	
Jüri Üyesi	Prof. Dr. İbrahim KULA Muğla Üniversitesi	

TAAHHÜTNAME

Bu tezin Celal Bayar Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde, akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını ve kullanılan tüm literatür bilgilerinin referans gösterilerek tezde yer aldığını beyan ederim.

Ömer ERGÜVENERLER



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
İÇİNDEKİLER	I
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	III
TABLO DİZİNİ	IV
TEŞEKKÜR.....	V
ÖZET.....	VI
ABSTRACT	VII
1. GİRİŞ	1
2. SU VE SU KİRLİLİĞİ.....	3
2.1. Kuramsal Temeller	6
2.1.1. Ağır Metaller.....	6
2.1.1.1. Ağır Metallerin Kullanıldıkları Yerler	7
2.1.1.2. Ağır Metal Atıkları.....	8
2.1.1.3. Ağır Metal Atıklarının Çevre Sağlığına Etkileri	8
2.1.1.4. Ağır Metallerin Giderim Yöntemleri.....	11
2.1.1.5. Ağır Metallerin Etkileri	12
2.1.2. Kurşun	13
2.2. Adsorpsiyon.....	19
2.2.1. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler	21
2.2.2. Adsorplayıcı Maddeler	23
3. ADSORPSİYON İZOTERMLERİ	24
3.1. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi	24
3.2. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi	25
3.3. Dubinin–Radushkevich (DR) izoterm denklemi.....	25
3.4. Temkin Adsorpsiyon İzotermi.....	26
3.5. Brunauer, Emmett Ve Teller İzotermi (B.E.T)	27
3.6. Adsorpsiyon Kinetiği	28
3.7. Adsorpsiyon Termodinamiği	31
4. LİTERATÜR TARAMASI.....	33
5. DENEYSEL KISIM.....	38
5.1. Amaç	38
5.2. Metod	38
5.3. Kullanılan Cihazlar	38
5.4. Kullanılan Maddeler ve Çözücüler	38
5.5. Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması	39
5.5.1. Stok Kurşun (II) Çözeltisi	39
5.5.2. Ara Stok Kurşun (II) Çözeltisi	39
5.5.3. Standart Kurşun (II) Çözeltileri	39
5.5.4. Hidroklorik Asit Çözeltisi	39
5.5.5. CH ₃ COOH / CH ₃ COO ⁻ Tamponu	39
5.5.5.1. Asetik Asit Çözeltisi.....	39
5.5.5.2. Sodyum Asetat Çözeltisi	39
5.5.6. Tris / HCL Tamponu	40
5.5.6.1. Tris Çözeltisi	41
5.5.7. NH ₃ / NH ₄ ⁺ Tamponu	40
5.6. Deneysel Kısım	41
5.6.1. Adsorbanların Hazırlanması.....	41

5.6.2. Deneyin Yapılışı	41
5.6.3. Sonuçlar	42
5.6.3.1. Kurşun Adsorpsiyonuna İlişkin Hesaplamalar	42
5.6.3.2. Kurşun Adsorpsiyonuna Temas Süresinin Etkisi	42
5.6.3.3. Kurşun Adsorpsiyonuna Sıcaklığın Etkisi	45
5.6.3.4. Kurşun Adsorpsiyonuna pH'ın Etkisi	52
5.6.3.5. Kurşun Adsorpsiyonuna Derişimin Etkisi.....	54
5.6.3.6. Langmuir ve Freundlich İzotermlerinin Hesaplanması.....	57
6. ADSORPSİYON KARAKTERİZASYONU	62
6.1. Asma Yapağı ve Kayısı Çekirdeğı Kabuğı Sem Görüntüleri	62
6.2. Kayısı Çekirdeğı Kabuğı EDX Görüntüleri	65
7. TARTIŞMA VE SONUÇLAR	67
KAYNAKLAR	70
ÖZGEÇMİŞ	77



ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 1 Ağır Metallerin Vücut Sıvısındaki Konsantrasyona Bağlı Olarak Etkileri.	13
Şekil 2 Kurşun Yayınımı (Katı ve Sulu Ortam Toplam) kg/km ² /yıl	15
Şekil 3.1 Polanyi Karakteristik Eğrisi	25
Şekil 5.1 Kurşun Tayininde Kullanılan Kalibrasyon Grafiği.....	41
Şekil 5.2. Asma Yaprığının Kurşun(II) İyonlarını Adsorplama Performansının Zamanla Değişim Grafiği	44
Şekil 5.3. Kayısı Çekirdeğinin Kurşun (II) İyonlarını Adsorplama Performansının Zamanla Değişim Grafiği	44
Şekil 5.4. Asma Yaprığının Kurşun (II) İyonlarını Adsorplama Performansının Sıcaklığa Bağlı Değişim Grafiği	46
Şekil 5.5. Kayısı Çekirdeğinin Kurşun (II) İyonlarını Adsorplama Performansının Sıcaklığa Bağlı Değişim Grafiği	47
Şekil 5.6. Asma Yaprığı Üzerine Kurşun (II) Adsorpsiyonu İçin lnK _d ' ye Karşı 1/T Grafiği.....	49
Şekil 5.7. Kayısı Çekirdeği Üzerine Kurşun (II) Adsorpsiyonu İçin lnK _d 'ye Karşı 1/T Grafiği.....	50
Şekil 5.8. Asma Yaprığının Kurşun (II) İyonlarını Adsorplama Performansının pH'la Değişim Grafiği.....	54
Şekil 5.9. Kayısı Çekirdeğinin Kurşun (II) İyonları Adsorplama Performansının pH'la Değişim Grafiği	54
Şekil 5.10. Asma Yaprığının Kurşun (II) İyonlarını Adsorplama Performansının Derişime Bağlı Değişim Grafiği.....	57
Şekil 5.11. Kayısı Çekirdeğinin Kurşun (II) İyonlarını Adsorplama Performansının Derişime Bağlı Değişim Grafiği.....	57
Şekil 5.12. Asma Yaprığının Üzerine Kurşun (II) İyonunun Adsorpsiyonu İçin Freundlich Grafiği.....	61
Şekil 5.13. Asma Yaprığının Üzerine Kurşun (II) İyonunun Adsorpsiyonu İçin Langmuir Grafiği	61
Şekil 5.14. Kayısı Çekirdeğinin Üzerine Kurşun (II) İyonunun Adsorpsiyonu İçin Freundlich Grafiği.....	62
Şekil 5.15. Kayısı Çekirdeğinin Üzerine Kurşun (II) İyonunun Adsorpsiyonu İçin Langmuir Grafiği	62
Şekil 6.1 Asma Yaprığı (Adsorpsiyon Öncesi) SEM Görüntüsü	63
Şekil 6.2 Asma Yaprığı Pb ²⁺ Adsorpsiyonundan Sonra SEM Görüntüsü	63
Şekil 6.3 Asma Yaprığı Pb ²⁺ Adsorpsiyonundan Sonra SEM Görüntüsü	64
Şekil 6.4 Kayısı Çekirdeği Kabuğu (Adsorpsiyon Öncesi) SEM Görüntüsü... ..	64
Şekil 6.5 Kayısı Çekirdeği Kabuğu Pb ²⁺ Adsorpsiyonundan Sonra SEM Görüntüsü.....	65
Şekil 6.6 Pb ²⁺ İçin Kayısı Çekirdeği Kabuğu EDX Görüntüsü.....	66

TABLO DİZİNİ

	Sayfa
Tablo 2.2. Kurşun'un Fiziksel Özellikleri	18
Tablo 5.1. Temas Süresinin Asma Yapracağının Kurşun (II) İyonlarını Adsorplama Performansına Etkisi	43
Tablo 5.2. Temas Süresinin Kayısı Çekirdeğinin Kurşun (II) İyonlarını Adsorplama Performansına Etkisi	43
Tablo 5.3. Asma Yapracağının Kurşun (II) İyonlarını Adsorplama Performansına Sıcaklığın Etkisi	45
Tablo 5.4. Kayısı Çekirdeğinin Kurşun (II) İyonlarını Adsorplama Performansına Sıcaklığın Etkisi	46
Tablo 5.5. Asma Yapracağının Kurşun (II) Adsorpsiyonu İçin Sıcaklığa Bağlı K_d Dağılma Katsayısı Verileri	48
Tablo 5.6. Kayısı Çekirdeğinin Kurşun (II) Adsorpsiyonu İçin Sıcaklığa Bağlı K_d Dağılma Katsayısı Verileri	49
Tablo 5.7. Asma Yapracağının Kurşun (II) İyonları Adsorplama Performansına pH' ın Etkisi	53
Tablo 5.8. Kayısı Çekirdeğinin Kurşun (II) İyonları Adsorplama Performansına pH' ın Etkisi	53
Tablo 5.9. Asma Yapracağının Kurşun (II) İyonlarını Adsorplama Performansına Derişimin Etkisi	55
Tablo 5.10. Kayısı Çekirdeğinin Kurşun (II) İyonlarını Adsorplama Performansına Derişimin Etkisi	56
Tablo 5.11. Asma Yapracağının Üzerine Kurşun (II) Adsorpsiyonu İçin Langmuir ve Freundlich İzotermi Verileri	59
Tablo 5.12. Kayısı Çekirdeğinin Üzerine Kurşun (II) Adsorpsiyonu İçin Langmuir ve Freundlich İzotermi Verileri	60

TEŞEKKÜR

Çalışmamın her aşamasında bana destek olan, bilgi ve deneyimleri ile lisansüstü öğrenim hayatımın tüm zorlu aşamalarında maddi manevi her yönden yol gösteren danışman hocam Sayın Doç.Dr. Şerif TARGAN' a, bilgi ve tecrübeleri ile beni aydınlatan ve desteğini hiç eksik etmeyen, sevgili hocam Sayın Doç. Dr. V. Nüket TİRTOM' a ve ayrıca denemelerimde yardımcı olan Doktora öğrencisi Feyza ERGÜVENERLER'e ve öğrenim hayatım boyunca beni maddi ve manevi olarak destekleyen ve hep yanımda olan aileme yürekten teşekkür ederim.

Ömer ERGÜVENERLER
Manisa, 2017



ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

Doğal Atık Adsorbanlar Kullanılarak Sulardan Kurşun İyonu(Pb^{+2}) Giderimi

Ömer ERGÜVENERLER

Celal Bayar Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Şerif TARGAN

Ağır metaller yaygın kullanımları nedeniyle en zararlı çevresel kirleticilerdendir. Bunlardan özellikle Pb^{2+} ortamda düşük miktarda bulunsan bile canlılar üzerine olumsuz tesirlere sahiptir ve belli bir değerin üzerinde bulunursa toksik etki gösterir. Bu kirlilik parametreleri özellikle insan sağlığını etkilemektedir. Bu yüzden atıkların çevreye salınmadan önce metal iyonlarının ortamdaki uzaklaştırılması önemlidir. Sudan ağır metallerin giderimi için günümüzde yaygın olarak kullanılan yöntemlerden birisi de ağır metallerin adsorpsiyonudur. Son yapılan çalışmalarda doğal atık adsorbanların kullanılması, düşük maliyet ve çevreye katkı sağlaması açısından öne çıkmaktadır.

Bu çalışmada, asma yaprağı ve kayısı çekirdeği sulu çözeltilerden kurşunun giderilmesi için doğal adsorban olarak kullanılmıştır. Doğal adsorbanlar ile metalin bağlama kapasitesi için optimizasyon çalışmalarının ilk aşamasında optimum temas süresi belirlendi. Bu amaçla, Pb^{2+} iyonu içeren çözeltiler ile, asma yaprağı ve kayısı çekirdeği farklı sürelerde muamele edildi ve asma yaprağı için optimum süre 120 dk, kayısı çekirdeği için optimum süre 15 dk olarak tespit edildi. Daha sonra adsorbanların metal bağlama kapasitesi üzerine pH, sıcaklık ve Pb^{2+} iyonu derişiminin etkileri incelendi.

Ayrıca, adsorpsiyon çalışmalarında elde edilen sonuçların Freundlich, ve Langmuir izotermine uygunluk analizleri de araştırıldı.

Anahtar Kelimeler: (Kurşun, Adsorpsiyon, Ağır Metal, Doğal Adsorban, AAS)

2017, 78 sayfa

ABSTRACT

M.Sc. Thesis

The Removal of Lead Ions(Pb^{+2}) from Waste Water Using Natural Adsorbents

Ömer ERGÜVENERLER

**Celal Bayar University
Graduate School of Applied and Natural Sciences
Department of Chemistry**

Supervisor: Assoc. Dr. Şerif TARGAN

Heavy metals are the most harmful environmental pollutants, due to widespread use. Even if particularly Pb^{2+} is found in the low portion in the environment, it has negative effects on the living organisms and if it is above of a certain dergree, it shows a toxic effect. This, of course, will create adverse effects on living features. Therefore, before being released of waste to the environment, the removal of the metal ions from environment is significant. One widely used method today for the removal of heavy metals from water in the use of natural waste is adsorbent in studies of heavy metals. According to the last studies, the usage of natural waste absorbent is seen more convenient in terms of providing contribution to environment and low cost.

In this study, in order to clear Pb from aqueous solution vine leaf and kernel of apricot is used as natural adsorbent. In the first process of the studies of optimisation for the natural adsorbent which is prepared and the capacity of metal adsorbation, the optimum contact time is determined. For this reason, natural adsorbents and the solutions which contain Pb^{2+} ion is treated in different times and the optimum time is determened as for vine leaf; 120 minutes, for kernel of apricot 15 minutes. Then the effects of the concentration of Pb ion pH and heat over the capacity of metal adsorbtion of natural adsorbent are researched.

In addition, the analysis results which is obtained in the adsorbtion studies are researched in terms of the convenience to the isotherm of Langmuir and Freundlich.

Keywords:**(Lead, Adsorption, Heavy Metals, Naturel Adsorbent, AAS)**

2017, 78 pages

1.GİRİŞ

Son yıllarda dünyamız ileri teknolojik ve bilimsel gelişim yaşarken, canlı yaşamının temeli olan ekolojik dengenin bozulması tehlikesi ile de karşı karşıya gelmiştir. Çevre kirliliğinin yol açtığı bu sorunun çözümüne yönelik çalışmalar yapılması gerekmektedir [1].

Günümüzde karşılaşılan ciddi sorunlardan biri de sanayi ve diğer atıklardan kaynaklanan çevre kirlenmesidir. Daha çok endüstriyel atıklardan ağır metaller, toprak, hava ve su için önemli kirleticiler arasındadır. Kirlenen bu sahalar bünyesinde barındırdığı canlı organizmalar için büyük tehlikeler oluşturmaktadır. Bu nedenle zamanımızın en önemli konusu olan endüstrileşmenin ve hızlı nüfus artısının ortaya çıkardığı çevre kirlenmesine uygulanabilir, ekonomik ve kesin bir çözüm getirmektir. Kirlenmiş çevreyi temizlemek oldukça pahalı ve kompleks tesisler gerektiren uzun bir çalışma ile mümkündür. Bu sebeple su, toprak ve havanın kirlenmesini önleyici tedbirlerin alınmasına çalışmak daha da önem kazanmaktadır.

Yukarıda belirtilen alanlardan en önemlisi su kirliliğidir. Çünkü toprak ve havada kirlilik oluşturan materyaller zamanla yağmur ve kar gibi etkenlerle suya geçmektedir. Ayrıca zararlı maddeler canlı organizmalar tarafından su ile birçok yoldan kolay ve yaygın olarak alınabilmektedir. Suda bulunan ağır metaller; bitkiler, hayvanlar ve su ürünleri tarafından depo edilirler. Böylece insanlar bütün yiyecek ve içecekleri ile birlikte belirli miktarlarda metalleri de alırlar. Özellikle toksik organik atıkların metallerle birleşerek veya başka bileşiklere dönüşerek daha toksik hale geçmeleri önemli sorunlar oluşturmaktadır. Bu nedenle tarım, hayvancılık ve içme suyu olarak kullanılacak suların ağır metal kirliliğini dünyaca kabul edilen limite indirgenmesi gerekmektedir. Kirli suların temizlenmesinde, suyun orijinine, türüne, temizlendikten sonra kullanım amacına ve yöre kaynaklarına göre değişik yöntemler kullanılmaktadır [2].

Endüstri atık sularında, çevre için büyük tehdit oluşturan ağır metal

kirliliği büyük önem taşır. Ağır metaller organik kirlilikler gibi kimyasal ve biyolojik yollarla parçalanamazlar. Ancak farklı bileşiklere dnştirler. Dönüşme nasıl olursa olsun metal iyonu kaybolmaz, hatta bazen daha toksik ve suda çözünen bileşikler meydana getirebilirler. Ağır metaller canlı sağlığını ciddi bir biçimde etkilemektedir. Eser miktarda alındıklarında bir dereceye kadar zararlı bir etkisi gzlenmeyebilen ağır metaller, canlı bünyesinde birikmeye olan meyilleri nedeniyle etkili dozlara ulaşıp ciddi rahatsızlıklara ve hatta ölümlere yol açabilmektedir [1].

Ağır metal uzaklaştırmak amacıyla kullanılacak adsorbanların uygun yüzey özelliklerine sahip olması gerekir. Bu özelliklerden en önemlisi yüzey alanı ve aktif merkez sayısıdır. Bu sebeple ağır metali yüzeyde tutacak fizikokimyasal veya kimyasal özelliklerin adsorbanda olması gerekir [3].

Yapılan çalışmanın amacı AAS yöntemi ile doğal adsorbanlarla muamele edilmiş kurşun çözeltilerinin standart çözeltiye göre değişimi incelenerek, adsorbanların kurşunu adsorplamasının gözlenmesidir.

2.SU VE SU KİRLİLİĞİ

Çevre insanların ve diğer canlıların yaşamları boyunca ilişkilerini sürdürdükleri ve karşılıklı olarak etkileşim içinde bulundukları fiziki, biyolojik, sosyal, ekonomik ve kültürel ortamdır. Çevrenin doğal yapısı ve bileşiminin bozulması, değişmesi ve böylece insanların olumsuz yönde etkilenmesi çevre kirlenmesi olarak tanımlanabilir.

Su, tüm yaşam formları için gerekli olan tatsız ve kokusuz bir maddedir. Su insanlar için hayati bir öneme sahiptir. Küçük miktarda çıplak gözle bakıldığında renksizdir. Dünya üzerinde farklı şekillerde bol miktarda bulunur. Doğada kimyasal olarak saf su bulunmaz. Suyun içinde mutlaka çözünmüş veya süspansiyon halinde yabancı maddeler bulunur. Bunlar anorganik, organik katı ve sıvı maddeler veya çözünmüş gazlar olabilir [3].

Su kaynağının fiziksel, kimyasal, radyoaktif, bakteriyolojik ve ekolojik özelliklerinin olumsuz olarak değişmesi şeklinde gözlenen doğrudan veya dolaylı yoldan biyolojik kaynaklarda, balıkçılıkta, insan sağlığında, su kalitesinde ve suyun diğer amaçlarla kullanılmasında engelleyici bozulmalar oluşturacak enerji atıklarının veya madde boşaltılmasını ifade etmektedir. Yeryüzündeki serbest su, dünya yüzeyinde 1100 metre kalınlığında homojen bir tabaka oluşturacak niteliktedir. Bu açıdan incelendiğinde yeryüzündeki suyun canlıların ihtiyacını karşılayacak kadar çok olduğu ve dolayısıyla bitmeyeceği düşünülebilir. Ancak toplam su miktarının % 97,6'sı tuzlu sudur ve bu insanların gereksinimlerini karşılayacak özelliğe sahip değildir.

Karadaki toplam su miktarı yeryüzündeki suların %2,4'ünü oluşturmaktadır.

Dünyadaki yaşam suyun varlığı ile devam etmektedir. Bitki ve hayvan vücutlarının büyük bir kısmını su oluşturmaktadır. Bir insanın vücut ağırlığının %60'ından fazlasını su meydana getirir. Bazı organlarda, örneğin beyinde su

%75 civarındadır.

Su kaynaklarından faydalanmayı olumsuz şekilde etkileyip özelliğini düşürecek seviyelerde suyun içinde bulunan organik, anorganik, radyoaktif ve biyolojik maddeler suyun kirliliğini göstermektedir.

Suyun kirlenmesiyle suyun kalitesi bozulur. Genel bir ifadeyle suyun doğal durumunu bozan tüm katımlar suyu kirletir, kullanım amacına uygunluluğunu engeller. Canlıların yaşamasını zorlaştıracak, ekosistem dengesini bozacak her şey doğrudan veya dolaylı su kirliliği olarak karşımıza çıkar. Kirlenme olgusunun su açısından önemi; suyun fiziksel, kimyasal ve biyolojik niteliğini olumsuz yönde etkilemesi ve kullanım alanlarının kısıtlanması, biyolojik yaşantıyı bozmasıyla bünyesinde barındırabileceği, salgın hastalıklara yol açan mikroorganizmalardan ve kimyasal kirleticilerden kaynaklanmaktadır [4].

Su ortamına, insan eliyle madde veya enerji aktarımıyla da su kirlenir. Örneğin hava kirlenmesi sonucu, asit yağmurları dolaylı olarak suyu ve toprağı kirletecektir. Buradan havayı kirleten her nesne, suyu da kirletir diyebiliriz. İnsan ve hayvan atıkları da suyu biyolojik olarak kirletir.

Suyun kirlenmesindeki en önemli faktör suyun çözücü özelliğidir. Bu özellik maddenin yapısına bağlıdır. Su çoğu iyonik maddeleri ve alkol, üre, şeker gibi organik maddeleri çok çözerken, hidrokarbonları, yağları ve bazı tuzları çözmez. İçme suyu zehirli elementler, mikroorganizmaları ve mikropları barındırmamalı, bünyesinde fenol, organik klor bileşikler, nitrat, nitrit, amonyum, sülfür gibi anyonlar bulunmamalıdır.

Aynı zamanda su kirliliği, göllerin yaşlanmasına ve kurumasına yol açan ötrofikasyon hızını artırır. Böylece suyun çeşitli amaçlarla insanlar tarafından kullanılması da kısıtlanmış olur. Böcekilaçlarının, sanayi atıklarının ve diğer zehirli madde atıklarının, sudaki çözünmüş oksijeni bitirmesi, balıkların toplu ölümüne yol açar.

Böcek öldürücüler, tarım ilaçları ve kimyasal gübreler de suyun kirlenmesinde önemli rol oynarlar. Bu tarım atıklarının etkileri, kent ve kentlerin çevresindeki yerleşim birimlerinin atıkları kadar büyük boyutlarda olmamasına karşın etkin kirleticilerdir.

Evlerin, ticaret ve sanayii kuruluşlarının sebep olduğu kanalizasyon atıkları su kirlenmesine neden olan faktörlerin başlıcalarıdır. Sudan yararlanan sanayii kuruluşları da bir dizi değişik etkisi olan kirleticilerin sulara karışmasına sebep olur. Sanayileşmenin gelişmesi, sanayii atıklarının, kanalizasyon atıklarını geçmesine yol açmıştır.

Su kirliliğine sebep olan başlıca sanayi dalları, kimya, petrol , kağıt ve demir-çeliktir. Enerji santralleride yüksek miktarda atık ısının sulara karışmasına neden olur. Plastik üretiminde kullanılan mataryeller, insan hayatı haricinde, hayvan ve bitki yaşamı içinde büyük tehlike oluşturmaktadır.

Türkiye’de Marmara Denizi, Haliç, İzmit ve İzmir Körfezleri, Burdur Gölü su kirliliğinin en yüksek olduğu yerlerdir. Ayrıca, yoğun turizm etkileri ve enerji santrallerinin varlığı Akdeniz kıyılarını da olumsuz olarak etkilemektedir.

Su kirliliğine yol açan diğer faktörde atık ısıdır. Isısal kirlenme, kimyasal ve biyolojik reaksiyonları hızlandırır çözünmüş oksijen miktarının hızla azalmasına neden olur. Suyun sıcaklığı balıkların yaşamasına engel olabilecek seviyelerde olabilir. Bu durum, zararlı alglerin gelişmesine de imkan sağlayarak, besleyici madde atıkları, kimyasal gübre ve insan atıkları, deterjan gibi kirleticilerin etkisini artırır [4].

2.1.Kuramsal Temeller

2.1.1.Ağır Metaller

Yoğunlukları 4,5 - 5 g/cm³ değerinin üzerinde bulunan bütün metaller ağır metal olarak isimlendirilir. Bu grup içerisinde kurşun, kadmiyum, demir, krom, kobalt, arsenik, nikel, bakır, cıva ve çinko olmak üzere 60 tan fazla metal yer alır [5, 6]. Her ne kadar metallerin yoğunluk değerlerine bakılarak ekolojik sistemdeki etkileri tanımlanmaya çalışılsa da gerçekte metallerin yoğunluk değerleri onların biyolojik etkilerini tanımlayamaz. Örneğin yoğunluğu 3,65 g/cm³ olan baryumun veya 4,51 g/cm³ olan titanyumun biyolojik sistemlere kadmiyum (8,65 g/cm³), kurşun (11,34 g/cm³) veya lantanit grubu metallere göre (5,25 - 9,84 g/cm³) etkilerinin daha farklı olduğu mutlaklıdır. Bir elementin yoğunluğu gerçekte periyodik sistemdeki (grup ve gruptaki sıra) yerinin, kimyasal özellikleri de elementin bulunduğu grubun fonksiyonudur. Metallerin ekolojik sisteme olan etkileri söz konusu olduğunda metalin bulunduğu grubun ele alınması ve bu özelliğin vurgulanması biyolojik etki açısından çok daha anlamlıdır.

Doğal dolanım mekanizmalarına giren ağır metaller, endüstriyel, insan eliyle ya da doğal kaynaklardan çevreye dahil olurlar. Bunu ayırabilmek için deniz ortamı, yer kabuğu ve atmosferde sıkça bulunan sodyum elementini referans alarak herhangi bir metalin ortamdaki sodyum konsantrasyonlarına göre oranlarını karşılaştırmak suretiyle zenginleştirme faktörleri yardımıyla, ortamlarda biriken metallerin kaynakları tespit edilebilmektedir. Bu metallere örnek olarak kurşun, kadmiyum, bakır, krom, selenyum, cıva, çinko metalleri gösterilebilir. Bu metallerin hepsi canlı organizmalarda zehir etkisi oluşturmaktadır [8].

Toksik etki gösteren maddeler, suda düşük konsantrasyonlarda bulunduklarında dahi insan sağlığını olumsuz etkilemekte, hastalıklara hatta ölümlere sebep olabilmektedir. Örneğin, vücutta Hg miktarı 25 mg olduğunda nörolojik bozukluklar, 25-100 mg arası görme ve işitme kayıpları, denge

bozuklukları ve parmak uçlarında his kaybı, 200 mg ın üstündeki birikimlerde ise körlük, sağırılık, felç ve ölüm olayları meydana gelmektedir. Eser miktarda dahi zehir etkisi yapabilen bu maddeler arasında en önemlileri, Sb, As, Ag, Be, Cr, Cd, Pb, Cu, Mn, Hg, Se, Ni, T, V, Zn elementleridir. Bunların hem toksik ve kanserojen etkileri hem de canlı organizmalarda birikme eğilimi vardır. Krom, kurşun, civa, mangan, kadmiyum, kobalt, bakır, nikel ve çinko gibi metaller doğada genellikle sülfür, karbonat, oksit, ve silikat mineralleri olarak bulunurlar. Sudaki çözünürlükleri çok azdır. Atık suyun içindeki bor, ağır metal ve benzeri zehirli maddeler; toprak özelliklerine ve iklim şartına göre toprakta birikebilir, bitki tarafından alınabilir ya da suda kalabilir.

Bazı ülkeler faydalı su kullanımları için (içme, sulama, kullanma, su ürünleri yetiştiriciliği v.b.) toksik metallere çeşitli sınırlamalar getirmiştir. Ayrıca yine bu faydalı kullanımlar için ulusal ve uluslararası birçok kurum (WHO, EPA, TSE gibi) bazı standartlar geliştirmişlerdir. Mesela ülkemizde TS266 olarak geçen kriterde içme sularına ait kimyasal özellikler içinde müsaade edilen maksimum ağır metal konsantrasyonları belirlenmiştir. Ayrıca yine farklı ülkeler atık su deşarjları, değerlendirilecek arıtma çamurları ile sulamada kullanılan atık sulardaki ağır metaller için farklı kısıtlar getirmişlerdir. Ülkemizde de ‘Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği’nde (SKKY) bu kriterler belirtilmiştir [7].

2.1.1.1 Ağır Metallerin Kullanıldıkları Yerler

Ağır metaller, farklı endüstrilerde geniş bir kullanım alanına sahiptirler. Bunların en bilinenleri; Alaşım Üretimi, Seramik Üretimi, Metal Kaplamacılık, Fotoğrafçılık Endüstrisi, Pil Üretimi, Pigment Üretimi, Kurşun Üretim Prosesleri, Boya Endüstrisi ağır Endüstri Faaliyetleri, Katalizör olarak kullanılma şeklinde sıralanabilir [9].

2.1.1.2.Ağır Metal Atıkları

Endüstriyel proseslerde kullanılan ağır metallerin atıkları çok büyük oranda ilgili endüstrinin atık sularında çözünmüş olarak bulunur. Atık sularda bulunan ağır metal iyonları endüstriyel tesisten dışarıya atık madde şeklinde salınmaktadır. Ağır metal bulunan atık suların çevreye ve canlı organizmalara ciddi boyutlarda zararı vardır. Bundan dolayı arıtma tesis ve sistemlerinin önemi daha da artmaktadır [8].

2.1.1.3Ağır Metal Atıklarının Çevre Sağlığına Etkileri

Çok düşük miktarlarda dahi yüksek toksik etkisi olan ağır metaller, kirlenmiş sularda metal, tuz, katyon ve kısmen anyon şeklinde bulunurlar. Bunlar hem kirlenmiş suların kendiliğinden temizlenmesini engelleyebilir, hem de suların arıtılmış halde sulamada kullanılmasını ve arıtma çamurlarının gübre olarak kullanılmasını sınırlandırabilirler [10].

Metallerin genellikle hepsi biyolojik ortamda birikim yapar. Bu birikim sadece metal için besin zincirinin farklı kademelerinde değişik zenginleştirme faktörleri şeklinde kendini belli eder. Kirlenme olarak bakıldığında ise ortamlarda ve oradan geçtikleri canlıların bünyesinde yoğunlaşan bu elementler tesir edecekleri dozlara ulaştıklarında ciddi hastalık ve ölümlere sebep olan toksik maddelerdir.

Çevrede bulunan ağır metallerin zehir derecesi, pH, çözünmüş oksijen, çözeltinin yenilenme frekansı, artan sıcaklık, çözeltideki diğer maddeler ve sinerjik etki gibi faktörlere bağlıdır. İki ya da bir ağır metalle başka bir madde arasındaki sinerjik etki gözlemlendiğinde mesela, bakır- çinko kombinasyonları bazen tek başına bakır veya çinkodan daha zehirlidir. Başka bir örnek ise bakır ile amonyaktır. Bakır (II) iyonlarının amonyağa karşı affinitesi oldukça fazladır. Bu iyonlar NH_3 gazı ile birleşerek $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ bakır tetra amin kompleksi oluşturur. Bu kompleks toksiklik olarak bakırla aynı değerdedir.

Pb, Cd, Zn, Hg, Cu gibi ağır metaller sulara eser miktarlarda bulunurlar. Bu elementlerin hepsi su canlıları için zehir etkisi göstermektedir. Çoğu 1 ppm sınırında öldürücüdürler. Bundan dolayı çevresel düzenlemelerde ağır metallerin deşarj standartlarının yeri önemlidir [8].

Toksik ağır metallerin yüzeysel sular ve yeraltı sularına karışmaları, canlılar için oluşturabileceği tehlike nedeniyle, son yıllarda önem arz etmektedir. Ağır metallerin yüzeysel sulara verilmesi, arıtma sularının ziraatte kullanılması, endüstride arıtılmamış ya da yetersiz arıtılmış çıkış sularının yüzeysel sulara deşarj edilmeleri, günümüzde önemli bir problem haline gelmiştir. Aynı zamanda toksik ağır metaller insanlar ve hayvanlar üzerinde olduğu kadar, ürünler üzerinde de tehlikeli olabilmektedir [11].

Ağır metallerin çoğu toksik özelliğe sahiptir. Sulu ortamlarda biyolojik olarak parçalanmayıp gıda zinciri ile canlıların bünyesinde birikerek canlılarda tahribata neden olur. Kitle halindeki balık ölümleri genellikle, zehirli maddelerin su yataklarına karışması sonucunda meydana gelmektedir. Metallerin öncelikli etkisi sucul bitki ve hayvan organizmalarınadır. Ancak yiyeceklerdeki biyoakümüleyasyonu ve biyokonsantrasyonu ile sonuçlanan ikincil etkileri de günümüzde gözlenebilmektedir. Bu durum sucul olmayan türlerin de toksik olarak etkilenmesi ile sonuçlanmaktadır [12].

Denizlerde yapılan araştırmalar Se, Fe, Mn, Ce, Co gibi elementlerin doğal olarak yer kabuğundan sulara karıştığını, Mg, K ve Ca elementlerinin deniz suyunun doğal bileşenleri olup hava ortamına deniz kıyılarında dalgaların püskürtmesi yoluyla geçtiğini, buna karşı Zn, Cd, Cu, Hg, Pb, As, Ag, Sb, Cr ve Se gibi kronik ve akut zehirliliği yüksek elementlerin atmosfere insan aracılığıyla karıştıktan sonra denize ve yer kabuğuna karıştığı tespit edilmiştir. Bu bilgiler söz konusu metal gruplarının hava/yer kabuğu ve hava/deniz arasındaki zenginleştirme etkenlerinin yüksek olmasından anlaşılır.

Kuşkusuz bu metallerin bir kısmı akarsular, drenaj yolları, atık su deşarjları, atmosferde taşınım gibi bilinen yollar olmak üzere, birçok faaliyet ve yolla karalardan ve atmosferden denizlere, göllere, yer altı sularına ve

toprağa karışabilmektedir. İşte böylece karadaki kirletici kaynaklardan çıkıp hem sıvı kirletici deşarjları hem de atmosferde taşınarak doğal su ortamına karışabilmektedir [13].

Ağır metallerden toksik etkisi çok olanlardan biri de civa (Hg)'dır. Civa yer kabuğunun temel elementlerinden biri olduğundan su, toprak, hava ve canlılarda az miktarda da olsa civaya rastlanmaktadır. Su ortamındaki organik civa bileşikleri toksik açıdan ayrı bir önem taşımaktadır. Bu bileşikler bitkisel ve hayvansal yağlarda erimekte ve özellikle ilkel canlılarda pasif adsorpsiyon yolu ile toplanarak besin zincirine girmektedir. Bunun neticesinde kirlenmiş sulara yaşayan canlılarda büyük bir hızla civa birikimi gözlenmektedir. İnorganik civa tuzları ve civa buharı ile oluşan zehirlenmelerde genellikle civa içeren organ böbreklerdir. Ayrıca organik civa zehirlenmelerinde görülen en sık rahatsızlıklar nörolojik bulgulardır. Bunlardan başlıcaları parestezi, dişarti, atoksi ve sağırliktır. Organik civa zehirlenmelerinin en ciddişi 1971-72 yıllarında Irak'ta olmuş ve beş yüzden fazla insanın ölümüne sebep olmuştur. Bu olayın ithal buğdaylardan dolayı olduğu ve bu ürünlerde fungusit (bir mantar çeşidi) kullanıldığı saptanmıştır [14].

Endüstriyel kullanımı 50 yıl öncesine dayanan kadmiyum (Cd) zehirli bir metaldir. 1946 yılında Japonya'da "itai-itai" hastalığı olarak bilinen bu epidemik olayın kadmiyumdan kaynaklandığı anlaşılmıştır [15].

Hastalığın görüldüğü yerdeki nehrin maden ocaklarından kaynaklanan atık sular ile kirlendiğı tespit edilmiştir. Pıl imalathaneleri yakınlarındaki bulunan havadaki kadmiyum yoğunluğu 4-5mg/m³ gibi yüksek düzeylere çıkabilir. Normal şartlarda havadaki yoğunluğu 0.02 mg/m³'tür. Yiyeceklerde 1-150 mg/m³ ve daha yüksek konsantrasyonlarda da hayvan karaciğer ve böbreklerinde bulunur. Gıdalarda yüksek düzeylerde kadmiyum alınması aniden zehirlenmelere neden olabilir. 16 mg/L Cd içeren suların tüketilmesi ile abdominal ağrı, kusma ve bulantı gibi şikayetler gözlenmiştir. Düşük miktarda kadmiyum alınmasına bağılı olarak, iskelet ve kardiovasküler sistemde de bozukluklar meydana gelmektedir [12].

2.1.1.4 Ağır Metallerin Giderim Yöntemleri

Atık sulardan ağır metallerin giderimi için çeşitli fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtma yöntemleri kullanılabilir ve bazı durumlarda birden fazla prosesin etkin bir kombinasyonu gerekmektedir. Ayrıca bu yöntemlerin neredeyse hepsinin maliyeti yüksek ve arıtma işlemi gerektiren ikincil atıklar meydana gelmektedir [16].

Ağır metal giderim yöntemleri genel olarak;

Çöktürme ; Graviteli çökeltim (fiziksel arıtım) yanı sıra Kireç Sütü, Sodyum Sülfid, Sodyum Hidroksit, Demir (III) Klorür gibi kimyasal madde kullanılarak çöktürme işlemi ile ağır metal giderimi gerçekleştirilebilmektedir. Çöktürme işleminin ardından susuzlaştırma ünitesine ihtiyaç vardır.

Elektroliz ; Elektrik akımı vermek suretiyle bir sıvı içinde çözünmüş kimyasal bileşiklerin ayrıştırılması işlemi de giderim yöntemlerine alternatiftir.

Demineralizasyon ; Deiyonizasyon olarak da bilinir, suyun iyon değiştiricisi üzerinden tüm iyonların alınması işlemi diğer bir alternatif giderim yöntemidir.

Ultrafiltrasyon; 0,1 mikrona kadar partiküller içi makromoleküler ayırma sağlar. Bütün moleküler tuzlar ve çok küçük boyuttaki moleküller bu yöntem ile atık sulardan giderilebilmektedir.

Ters Osmoz ; Ters osmoz teknolojisi, en hassas membran filtrasyon teknolojisidir. Atık suyun tekrar kullanılabilmesini sağlamak amacıyla, genelde endüstriyel atık su arıtımında kullanılan çözünmüş organik ve anorganik maddelerin sudan giderilmesi ya da geri kazanılması amacıyla yüksek basınç uygulanan bir sistemdir.

Bu yöntemler atık sulardan ağır metal giderimine alternatif

yöntemlerdir. Ancak bu arıtma sistemleri genellikle kombineli arıtım gerektirip, yüksek maliyetli arıtım teknolojileridir.

2.1.1.5 Ağır Metallerin Etkileri

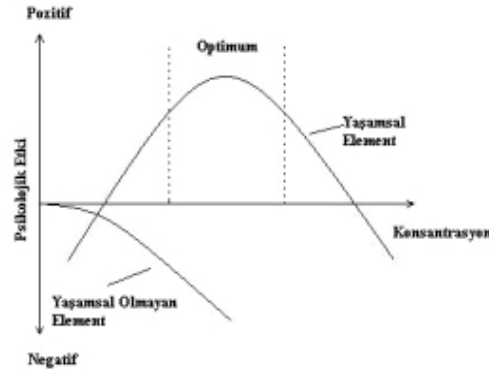
Ağır metaller biyolojik işlemlere katılma derecelerine göre yaşamsal ve yaşamsal olmayan olarak derecelendirilirler. Yaşamsal olarak belirlenenlerin organizma yapısında belirli bir konsantrasyonun üzerinde bulunmaları gereklidir ve bu metaller biyolojik reaksiyonlara katıldıklarından dolayı düzenli olarak besin yoluyla alınmaları gerekmektedir. Mesela bakır, hayvanlarda ve insanlarda kırmızı kan hücrelerinin ve çoğu oksidasyon ve redüksiyon prosesinin vazgeçilmezidir. [5, 17].

Ancak yaşamsal olmayan ağır metaller çok düşük konsantrasyonda bile psikolojik yapıyı etkileyip sağlık problemlerine sebep olabilir. Kükürtlü enzimlere bağlanan cıva bu grubun en iyi örneğidir [5, 18].

Bir ağır metalin yaşamsal olup olmadığı dikkate alınan organizmaya göre değişir. Örneğin nikel, bitkiler için zehir etkisi gösterirken, hayvanlarda iz element olarak bulunur.

Bazı sistemlerde ağır metallerin etki mekanizması konsantrasyon ile orantılıdır. Bu tür organizmalarda metallerin konsantrasyonu dikkate alınmalıdır. Ağır metallerin vücut sıvısındaki konsantrasyona bağlı olarak etkileri şekil 1 de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi ağır metaller konsantrasyon sınırını aştıklarında toksik etki gösterirler. Bu genel gösterimin tersine ağır metaller canlı bünyelerde sadece konsantrasyonlarına göre etki göstermezler, bu etki canlı türüne ve metal iyonunun yapısına bağlıdır (kimyasal yapısı, çözünürlük değeri, kompleks ve redoks oluşturma yeteneği, çevrede bulunma sıklığına, vücuda alınış şekline, lokal pH değeri vb.). Bundan dolayı düzenli olarak tüketildiğinden içme sularının ve yiyeceklerin bulunduğu

maksimum konsantrasyon sınır değerleri belirlenmiş ve yasal kuruluşlar tarafından düzenli olarak kontrol edilmesi zorunludur.



şekil 2.1 Ağır metallerin vct sıvısındaki konsantrasyona bağlı olarak etkileri.

Ağır metallerin insan metabolizmasında oluşturdukları tahribat ve etkin oldukları aşamaları sistemler açısından bakılırsa, bunları fizyolojik ve taşınım sistemlerine etki edenler, alerjen olarak etki edenler, kimyasal reaksiyonlara etki edenler, kanserojen ve mutojen olarak yapı taşlarına etki edenler ve spesifik etki edenler olarak sınıflandırılabilirler.

2.1.2.Kurşun

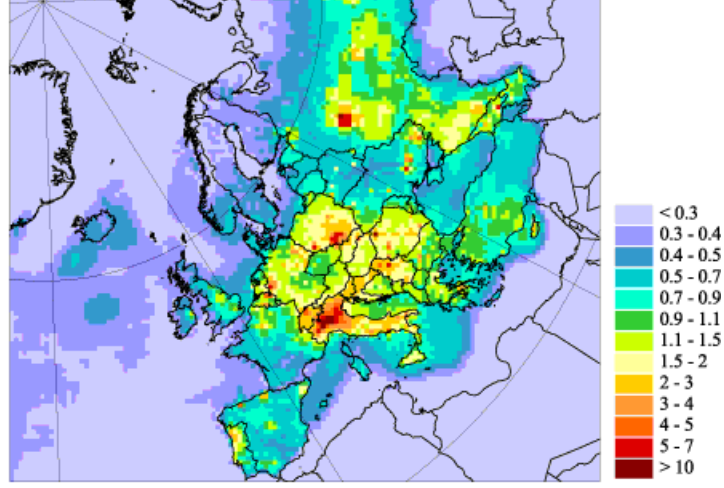
Biyosfere insan faaliyetlerine bağlı olarak yayılan kurşun, bundan 4000-5000 yıl öncesinde, antik uygarlıklar tarafından gümüş üretimi sırasında yan ürün olarak keşfedilmiş ve tarihte kurşun üretimi ve kullanımı giderek artmıştır. Kurşun, Roma İmparatorluğunda su borularında, su saklama kaplarında kullanılmış ve günümüz bilim adamları ve tarihçileri bu kullanım şeklinin Roma İmparatorluğunun sonunu hazırladığı görüşünde birleşmiştir [5].

Doğada eser miktarlarda ama her yerde bulunabilen, mavimsi-gümüş grisi renge sahip bir ağır metaldir. Anorganik ve organik olmak üzere iki şekilde bulunur. Organik kurşun bileşiği, petrol yapısına eklenen formudur

(WHO, 2001). Kurşunlu benzin kullanımı atmosfere salınan kurşunun en önemli kaynağıdır [19].

Kurşun insan faaliyetleri ile ekolojik sisteme en önemli zararı veren ilk metal olma özelliği taşımaktadır. Kurşun atmosfere metal veya bileşik olarak yayılır ve her durumda toksik özellik taşıdığından (çalışma ortamında izin verilen sınır 0,1 mg/m³) çevresel kirliliğe neden olan en önemli ağır metaldir. 1920' lerde kurşun bileşikleri (Kurşun tetraetil Pb(C₂H₅)₄) benzine ilave edilmeye başlanmıştır ve bu kullanım alanı kurşunun ekolojik sisteme yayılmasında büyük bir rol oynamaktadır (227.250 ton/yıl ABD [5].

Günümüzde kurşunsuz benzin kullanımının artmasıyla atmosfere kurşun yayılımı azalmakla birlikte, kurşunsuz benzin bileşiminde bulunan kurşun pek çok birincil metal üretim aşamasından atmosfere kurşun ve bileşiklerinin yayılması devam etmektedir. Dünyada en fazla kurşun kullanımı kuzey Amerikada olup yıllık tüketim 1,300,000 ton civarına ulaşır ve bu kullanım şartlarında atmosfere atılan miktar yıllık 600,000 ton seviyelerine ulaşır. Şekil 2 de Avrupa üzerinde kurşun emisyonu dağılımı verilmiştir. Kurşun dağılımı incelendiğinde sanayileşme ve araba kullanımının kurşun yayılımı arasındaki ilişki açık bir şekilde görülmektedir [5].



Şekil 2.2 Kurşun yayılımı (katı ve sulu ortam toplam) $\text{kg/km}^2/\text{yıl}$ (2001) [20]

Ağır metallerden olan kurşun; özel bir tadı ve kokusu olmayan mavimsi gri renkli bir metaldir. Çevreye yayılan kurşun kendiliğinden parçalanmaz, havada 10 gün asılı kalabilir, topraktaki kurşunun çoğu havadan kaynaklanır. Kurşun toprak partiküllerine yapışır ve topraktaki kurşun asidik ve yumuşak olmadıkça yeraltı ve içme sularına karışmaz. Toprak ve suda uzun süre kalabilir. Vücuda havadan solunarak, içme suları ve besinlerle, ayrıca sigara dumanından alınabilir [1].

Kurşunlu benzin ve boya maddelerinin yanı sıra yiyecekler ve su da kurşun kaynağı olabilmektedir. Özellikle endüstri ve şehir merkezlerine yakın alanlarda yetiştirilen yiyecekler; tahıllar, bahçe meyveleri, baklagiller ve birçok et ürünü bünyesinde normal seviyelerin üzerinde kurşun bulundurur. Su borularında kullanılan kurşun kaynakları ve eski evlerde bulunan kurşun tesisatlarda, kurşunun suya karışmasına neden olur. Kozmetik malzemelerde bulunan pek çok pigment ve diğer ana maddelerde kurşun barındırılır. Ayrıca sigara ve böcek ilaçları da kurşun kaynakları arasında yer alırlar. Endüstride kuyumculuk alanında altın rafinasyonu ve geri kazanımı sırasında uygulanan “Kal” işlemi gayri resmi olarak önemli oranda kurşunun oksit halinde atmosfere atılmasına sebep olmaktadır [1].

İnsan vücudundaki kurşun miktarı ortalama 125-200 mg civarındadır ve normal şartlar altında insan vücudu normal fonksiyonlarla günde 1-2 mg kadar kurşunu atabilme yeteneğine sahiptir. Pek çok insanın maruz kaldığı günlük miktar 300-400 mg ı geçmemektedir. Ancak eski iskeletler üzerinde yapılan kemik analizleri günümüz insanı kemiklerinde, atalarımızdakinin 500-1000 katı kadar fazla kurşun bulunduğunu göstermektedir. [1,17,21]

Kurşunun vücutta absorpsiyonu çocuklarda daha fazla olmakla beraber normalde % 5 gibi düşük bir oranda gerçekleşir. Bu oran kalsiyum ve demir gibi birçok mineralin vücut tarafından emiliminin önüne geçmektedir. Kurşun kana karıştıktan sonra kemiklere ve diğer dokulara gitmekte veya dışkı ve böbrekler ile vücuttan atılmaktadır. Kemiklerde biriken kurşun zamanla (yarılanma ömrü yaklaşık 20 yıl) çözünerek böbreklere zarar vermeye başlar. Kurşun bir çeşit nörotoksindir ve anormal beyin ve sinir sistemi fonksiyonlarına neden olur.

Kurşun vücuttaki hemen hemen tüm organ ve dokuları etkilemektedir. En duyarlı sistem, özellikle de çocuklar için, merkezi sinir sistemidir. Kurşun ayrıca böbreklerde ve bağışıklık sisteminde de hasara neden olur. Etkiler kurşunun solunum ya da sindirim yoluyla alınmış olmasına göre değişiklik göstermez. Özellikle çok küçük ve doğmamış çocuklar üzerinde çok tehlikeli etkileri vardır. Erken doğum, düşük doğum ağırlığı, yeni doğanda mental gerilik, öğrenme güçlükleri ve küçük çocuklarda gelişme geriliğine neden olabilir. Yetişkinlerde ise bellekte zayıflama, reaksiyon zamanında düşme, parmaklarda ve el ve ayak bileklerinde zayıflama, kansızlık, kan hastalıkları, düşüklükler ve erkeklerde üreme sisteminde bozukluklara neden olabilir. Hayvan deneyleri kurşun asetat ve kurşun fosfatın kanserojen olduğunu düşündürmektedir. İnsanda yeterli kanıt yoktur. Kurşun kanda ölçülebilir [1].

Yapılan araştırmalarda çocukların kanında kurşun miktarı arttıkça IQ seviyesinin azaldığı saptanmıştır. Ayrıca kurşun nörotoksik özelliğinden dolayı sinir sisteminde iletimin azalmasına da sebep olur [22].

Ekolojik olarak kurşun katı olarak çökme eğilimindedir ve spesifik durumlar dışında kompleks oluşturmaz. Genellikle doğaya salınan kurşun zor çözünür bileşikler ($(\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Pb}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$, $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$), (PbCO_3) (PbS). oluşturur. Bundan dolayı beslenme zincirinde yer alan bitkilerden kurşun alınımı olmamaktadır [23,24].

Besin zincirinde kurşun, çoğunlukla midye türü kalsiyumlu kabuklular üzerinden ve kalsiyuma bağlı olarak alınmaktadır. Tek hücreli canlıların ve balıkların 0,04 – 0,198 mg/l inorganik kurşun ihtiva eden suları tolere edebildikleri fakat daha düşük miktarlarda kurşunun besin yoluyla alınmasında akut zehirlenmelere sebep olduğu tespit edilmiştir [22].

Kurşun zehirlenmelerinin önlenmesinin en kolay yolu temasın ortadan kaldırılmasıdır. Etkisinin azalmasıyla birlikte çevresel riskler ile ilgili önlemler daha etkin olarak kullanılmaktadır. Ancak kurşunun kullanıldığı sanayide çalışanlarda (kurşun ve çinko metalürji sanayi, kaynak operasyonları, demir dışı metal dökümcülüğü, akü sanayi vb.) riskler devam etmektedir [5, 6, 25, 26].

Tablo2.1 Kurşun'un Fiziksel Özellikleri [27].

<i>Atomik Özellikleri</i>		<i>Mekanik Özellikleri</i>	
Atom ağırlığı	207,21	Sertlik (Moh's)	1,5
Atom Numarası	82	Brinell sertliği(adi Pb)	3,2-4,5
Periyodik durumu	4. grup; 6. periyot	Brinell sertliği(kimy asal Pb)	4,5-6,0
Sembolü	Pb	Külçe Pbgerilmedirenci(odasıcaklı ğında 2.5 cm ² için)	2000
Kristal sistemi	Regüler		3600
Valans değeri	2veya4	Haddelenmiş Pb gerilmedire nci(15 ⁰ C'de)	15200
Sabit izotopları	204;206;207;208	Haddelenmiş Pb gerilmedire nci(-75 ⁰ C'de)	
Radyoaktif izotopları	209;210;211;214		
<i>Kütle Özellikleri</i>		<i>Elektriksel Özellikler</i>	
Özgülağırlık(20 ⁰ C'de)	11,34	20 ⁰ C'de elektrik direnci	20,65 cm ² /mikroohm
327.4 ⁰ C'de katı Pb yoğunluğu	11,005	100 ⁰ C'de elektrik direnci	27,02 cm ² /mikroohm
327.4 ⁰ C'de sıvı Pb yoğunluğu	10,686	İzafi elektrik iletkenliği(Cu=100)	7,82
Buhar Pb yoğunluğu(Hidroje n=1'egöre)	103,6	İzafi elektrik direnci(Cu=100)	1,280
<i>Termal Özellikleri</i>			
Erime noktası	327,4 ⁰ C	Kaynama noktası(1 atm)	1525 ⁰ C
Buharbasıncı(2100 ⁰ C)	11,7 atm	İzafisiiletkenliği(Ag=100)	8,2
0 ⁰ C'determalkapasite	0,0303 gr/kal	327.4 ⁰ C'de termalkapasite	0,340gr/kal
0 ⁰ C'de ısı iletkenliği,cm ² , cm,	0,083 ⁰ C/kal	100 ⁰ C'de ısı iletkenliği,cm ² , cm,	0,081 ⁰ C/kal

2.2.Adsorpsiyon

Bir fazda bulunan iyon ya da moleküllerin, bir diğer fazın yüzeyinde yoğunlaşması ve konsantre olmasına adsorpsiyon denir [28]. Adsorban olarak çeşitli doğal ve sentetik maddeler kullanılmaktadır. Bunlar arasında aktif karbon, metal hidroksitler, tarım atıkları, kimyasal olarak modifiye edilmiş odun kökenli maddeler, poli etilen tereftalat lifi gibi selülozik ve polimerik malzemeler ve reçineler sayılabilir. Ayrıca şelatlaşma yapan reçineler, taşıyıcı matriksler, polimerik hidrojeller ve mikrosiferlerden meydana gelen spesifik adsorbanlar endüstriyel atıklardan metallerin seçici ekstraksiyonu için kullanılmaktadır.

Polimer ve karbonlu olmak üzere iki çeşit reçine vardır. Polimer türü polar sıvı içindeki non-polarları veya non-polar içindeki polarları ayırabilirler. Karbonlu reçineler ise aktif karbonla polimer adsorbanlar arası bir özelliktedir. Reçineler yatak veya kolonlar halinde olup, atık su bu kütle içerisinde geçirilir. Adsorplama kapasitesine geldikten sonra buhar, asit, kostik, tuz veya çözücü ile rejenere edilir. Adsorbanın seçiminde rol oynayan en önemli etken maliyet ve verimdir. Adsorban olarak zirai atıklar (findık kabuğu, mısır koçanı gibi) kullanılması durumunda maliyet düşürülebilmektedir [10].

Adsorpsiyon, iyon ve moleküllerin bir maddenin yüzeyine tutunması olayıdır ve maddenin sınır yüzeyinde moleküller arasındaki kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından ileri gelir. Fiziksel, kimyasal ve iyonik olmak üzere üç tip adsorpsiyondan sözedilebilir.

- a) Fiziksel adsorpsiyon:** Adsorpsiyon ısı -20 kJmol^{-1} civarında olan etkileşimler sonundaki tutunmalar fiziksel adsorpsiyon denir. Fiziksel adsorpsiyon, katı yüzey ile adsorplanan madde molekülleri arasındaki fiziksel çekim kuvvetleri sonucu oluşan adsorpsiyon şeklidir. Fiziksel adsorpsiyonda adsorplanan moleküllerini adsorplayıcı yüzeyine bağlayan kuvvetler, zayıf Van der Waals kuvvetleridir. Çekim kuvvetleri zayıf olduğu için desorpsiyon daha kolay ve hızlıdır. Fiziksel adsorpsiyon genellikle düşük sıcaklıkta

gözenir ve bağı olarak düşük enerjili bir adsorpsiyon ile karakterize edilir. Fiziksel adsorbsiyon tersinir olup, proses çok çabuktur. Sıcaklık arttıkça fiziksel adsorpsiyon genellikle azalmaktadır. Bu tür adsorpsiyonda adsorplanmış tabaka birden fazla molekül kalınlığında (çok tabaka) da olabilir [2,28,31].

b) Kimyasal adsorpsiyon: Adsorpsiyon ısısı -200 kJmol^{-1} civarında olan etkileşme sonundaki tutunmalara ise kimyasal adsorpsiyon denir. Adsorplanan molekülleri ile adsorplayıcı yüzey molekülleri ya da atomları arasındaki kimyasal bağdan ileri gelir. Bu tür adsorpsiyonda kimyasal etkileşim söz konusu olduğu için daha güç desorpsiyon olur. Kimyasal olarak adsorplanmış moleküller ara yüzeyde serbest olarak hareket edemezler. Bu tür adsorpsiyonda adsorplanan, adsorplayıcı üzerindeki aktif merkezlerle kuvvetli bağlar oluşturur. Adsorplayıcı ve adsorplanan arasındaki bağ, kimyasal tepkimelerde olduğu gibi sıcaklık artışıyla daha da kuvvetlenir [2, 31, 32, 33].

c) İyonik adsorpsiyon: Adsorplanan ve adsorplayıcı arasındaki elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisi ile iyonların yüzeydeki yüklü bölgelere tutunması olayıdır. Burada adsorplayıcı ve adsorplanan maddenin zıt elektrik yüklerine sahip olması ve yüzeylerin birbirini çekmesi önemlidir. Elektrik yükü fazla olan ve küçük çaplı iyonlar daha iyi adsorplanırlar. Adsorpsiyon işlemini yukarıda özetlenen adsorpsiyon çeşitlerinden biri ile açıklamak zordur. Birçok durumda fiziksel ve kimyasal aktivasyon birlikte olur. Bu nedenle bir adsorpsiyon olayında fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonu ayırt etmek kolay değildir. Bazı maddeler düşük sıcaklıklarda fiziksel, yüksek sıcaklıklarda ise kimyasal olarak adsorplanabilirler. Birçok adsorpsiyon olayında farklı adsorpsiyon türleri birlikte veya ardarda görülebilmektedir [30, 31].

2.2.1. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

Adsorbentin yüzey alanı, tanecik boyutu, adsorpsiyon sıcaklığı, pH, adsorbatın çözünürlüğü, molekül büyüklüğü, karıştırma hızı gibi çeşitli faktörler adsorpsiyona etki etmektedir [34].

a) Adsorbentin Yüzey Alanı; adsorpsiyon işleminde adsorbentin spesifik yüzey alanı, adsorpsiyon yüzdesini etkilemektedir. Adsorbentin toplam yüzey alanının adsorpsiyonda kullanılabilir kısmına "spesifik yüzey alanı" denir. Belirli kütledeki katı adsorbentin adsorpsiyon yüzdesi, katı adsorbentin birim yüzey ağırlığı ve gözenekli olmasıyla artar. Böylece adsorpsiyon olayında adsorbentin yüzey alanı arttıkça adsorplanan madde miktarı da artmaktadır.

b) Adsorbentin Tanecik Boyutu; adsorpsiyon sırasında, adsorbentin tanecik boyutu adsorpsiyon hızını etkilediğinden dolayı çok önemlidir. Adsorpsiyon hızı, tanecik boyutu küçüldükçe artmaktadır. Çünkü daha küçük taneciklerin yüzey alanı daha büyüktür ve adsorbat madde ile teması daha fazla olacağı için böyle yüzeylerde adsorpsiyon yüksek oranda gerçekleşir.

c) Adsorbentin Gözenek Boyutu; genellikle mikro, mezo ve makro olmak üzere gözenek boyutu üç sınıfa ayrılmaktadır. 0,8- 2 nm arasındaki adsorbentler mikropor, 2-50 nm arasındakiler mezopor, 50 nm nin üzerindeki ise makropor yapıdadırlar. Gözenek genişliğinin büyük olması adsorbat moleküllerin gözeneklere daha kolay nüfus etmesini sağlayarak adsorpsiyonun daha kolay olmasını sağlar. sık gözenekli yüzeylerde adsorpsiyon olayı daha az meydana gelir.

- d) Adsorbatın Çözünürlüğü;** genellikle bir maddenin adsorpsiyonu bulunduğu ortamdaki çözünürlüğü ile ilgidir. Adsorbatın çözünürlüğü arttıkça adsorbent çözelti arasındaki bağ o kadar güçlü ve adsorpsiyon da o kadar fazla olur. Ayrıca; adsorbatın çözünürlüğü adsorpsiyon dengesini kontrol eder.
- e) Karıştırma Hızı;** adsorpsiyon hızı ortamın karıştırma hızına bağlı olarak değişmektedir. Genellikle adsorpsiyon artan karıştırma hızıyla artar. Çünkü karıştırma hızının artmasıyla adsorbent ile adsorbat arasındaki etkileşim artıp daha fazla adsorpsiyon olmaktadır. Ancak belli bir karıştırma hızından sonra adsorpsiyonda azalmalar olabilir. Bu yüzden maksimum adsorpsiyon olması için limit karıştırma hızı belirlenmelidir.
- f) Çözelti pH' ısı;** adsorpsiyonu etkileyen en önemli parametrelerden biri de pH'dır. Çünkü ortamın pH'sı hem adsorbentin yapısını hem de adsorbatın iyonlaşmasını etkiler. Ortamın pH'sı pozitif ve negatif adsorbat moleküllerinin iyonlaşarak çözünmesini de etkiler. Bazı maddeler düşük pH'da daha çok iyonlaşırken, bazıları da yüksek pH'da iyonlaşarak daha fazla adsorpsiyona neden olurlar.
- g) Sıcaklık;** adsorpsiyonda önemli bir parametre olup adsorpsiyon hızını etkiler. Adsorpsiyon sıcaklığa bağlı olarak endotermik veya ekzotermik şekilde gerçekleşir. Genellikle, adsorpsiyonda sıcaklık arttığında reaksiyon hızının arttığı düşünülmektedir.

2.2.2. Adsorplayıcı Maddeler

Adsorpsiyon prosesinin etkinliğini artırabilmek için uygun adsorbanın seçilmelidir. Uygun adsorban, ortamdaki maddeyi maksimum verimde giderebilecek; yüksek seçicilik, kapasite ve uzun işleme ömrüne sahip adsorbandır. Adsorbanın kapasitesi, aktif merkezlerin kimyasal özelliklerine, adsorbana ve adsorpsiyon ortamının koşullarına göre farklılık gösterir. İyi bir adsorbanın temel özelliği birim kütle başına geniş yüzey alanına sahip olmasıdır.

Adsorpsiyon işleminde çok sayıda adsorban kullanılmaktadır. Bunlar arasında tüm dünyada atıksu arıtımında yaygın olarak kullanılan aktif karbondur. Fakat maliyetinin fazla olmasından dolayı kullanımında kısıtlamalara yol açmaktadır. Aktif karbon ayrıca inorganik maddelerin giderim performansını artırmak amacıyla kompleks yapıcı ajanlarda barındırmaktadır. Bu durum maliyet bakımından uygun olmadığı için küçük ölçekli sanayilerde aktif karbon kullanımını kısıtlar. Belirtilen bu problemlere göre aktif karbon yerine alternatif olabilecek doğal, endüstriyel ve tarımsal atıklardan elde edilen adsorbanlar kullanılmaktadır. Bu adsorbanlar düşük maliyetleri, arıtımda gösterdikleri verimleri ve yüksek metal bağlama özelliğine sahip olmaları sebebiyle dikkat çekmektedirler. Ağır metal gideriminde bilinen ve uygulamalarına sıklıkla rastlanan adsorbanlar arasında kitosan, zeolit, kil, atık çamur, lignin, linyit, narenciye kabuğu gibi çeşitli endüstriyel ve tarımsal atıklar vardır [29,35].

3. ADSORPSİYON İZOTERMLERİ

Sabit sıcaklıkta adsorbent tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge konsantrasyonu arasındaki (gaz adsorpsiyonu durumunda denge basıncı) bağıntıya adsorpsiyon izotermi denir. Adsorpsiyon izotermi, adsorbentin kapasitesi ve adsorpsiyon enerjisi, adsorpsiyonun ne türde olduğu gibi önemli bilgileri verir [29,31,36].

Adsorpsiyon izoterminde; adsorban madde tarafından tutulan maddenin miktarı, tutulan maddenin derişiminin ve sıcaklığın birer fonksiyonudur. Adsorpsiyon dengesi verileri izotermi, izobarlar ve izosterler cinsinden çizilebilir. Bir adsorpsiyon süreci, en iyi şekilde izotermi, izobarlar ve izosterler cinsinden çizilebilir [31,37]. Başlıca izoterm çeşitleri; Freundlich, Langmuir, Dubinin-Radushkevich, Brunauer-Emmet-Teller, Sylgin-Frumkin, Hill, Temkin, Fowler, Harkins-Jura izotermi, En yaygın kullanılan izotermi Freundlich ve Langmuir denklemleridir [29,38-42].

3.1. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi

Freundlich izotermi, heterojen yüzeyde meydana gelen fiziksel ve tersinir olabilen bir adsorpsiyona işaret eder. Aynı zamanda bu izoterm, heterojen yüzey üzerinde adsorpsiyon ısısının ve ilgisinin eşit dağılmadığı, çok tabakalı adsorpsiyon için de kullanılabilir [29,34,43]. Freundlich adsorpsiyon izotermi sıklıkla aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (3.1)$$

Bu denklemin lineer hali;

$$\log q_e = \log K_F + 1/n \log C_e \quad (3.2)$$

şeklinde ifade edilir. Burada, $\ln q_e$ 'nin $\ln C_e$ 'ye karşı çizilen doğrusal grafiğin eğiminden n değeri, kesişiminden K_F değeri hesaplanır.

Denklemden;

q_e : Birim adsorban ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

C_e : Denge anında çözeltide adsorplanmadan kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L)

K_F : Adsorpsiyon kapasitesi (mmol/g)

n : Yüzey bağlanma enerjisiyle ilgili sabittir.

3.2. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

Langmuir izoterminde yüzeyde adsorplanan moleküllerin tek tabaka halinde adsorplandığı, adsorpsiyonda yüzeyin her tarafının örtülmediği yer yer örtülmelerin olduğu, yüzeyin her tarafında adsorpsiyon enerjisinin aynı olduğu ve yüzeyde tutunan moleküller arasında etkileşme olmadığı gibi varsayımlar geliştirilmiştir [34]. Langmuir izotermi aşağıdaki denklemle ifade edilir;

$$q_e = Q_o b C_e / (1 + b C_e) \quad (3.3)$$

Bu denklemin lineer hali;

$$C_e/q_e = 1/bQ_o + C_e/Q_o \quad (3.4)$$

şeklinde ifade edilir. Burda;

C_e : Denge anında çözeltide adsorplanmadan kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L),

q_e : Adsorbentin birim kütlesi başına adsorplanan madde miktarı (mg/g),

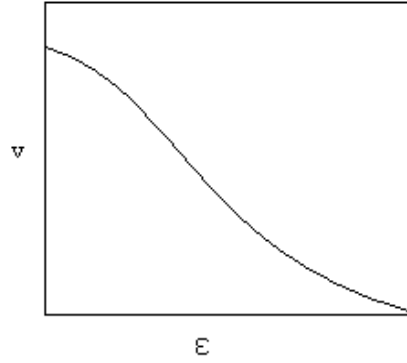
b : Adsorpsiyon enerjisini ifade eden Langmuir sabiti (L/mg),

Q_o : Adsorpsiyon kapasitesini ifade eden Langmuir sabiti (mg/g)'dir.

C_e/q_e nin, C_e değerine karşı çizilen grafiğin eğimi $1/Q_o$, kesişimi ise $1/bQ_o$ 'a eşittir. b değeri ise kesişimden, Q_o değeri eğimden hesaplanır.

3.3. Dubinin–Radushkevich (DR) izoterm denklemi

Dubinin ve Radushkevich, Şekil 3.1'deki Polanyi karakteristik eğrisini mikro gözenek hacimlerinin adsorpsiyon potansiyeline göre değişimini veren bir Gauss dağılımı olduğunu ileri sürmüşler ve bu eğrinin denklemini,



Şekil 3.1 Polanyi karakteristik eğrisi

$$v = v_{mi} \exp (-k\varepsilon^2/\beta^2) = v_{mi} \exp [(-k/\beta^2)R^2T^2 \ln^2(P_0/P)] \quad (3.5)$$

şeklinde vermişlerdir [31,44]. Bu denklemin logaritması alındıktan sonra bazı basitleştirmeler yapılarak pratikte çok kullanılan sırayla aşağıdaki eşitliklere geçilmiştir.

$$\ln v = \ln v_{mi} - (B/\beta^2) T^2 \ln^2(P_0/P) \quad (3.6)$$

$$\ln v = \ln v_{mi} - D \ln^2(P_0/P) \quad (3.7)$$

Buradaki $B = kR^2$ adsorplayıcıya bağlı bir sabiti, β adsorplanan maddeye bağlı bir sabiti, $D = (B/\beta^2)T^2$ adsorplayıcı ve adsorplanan yanında sıcaklığa da bağlı bir sabiti, v_{mi} ise özgül mikrogözenek hacmini, polonyi potansiyelini, q adsorplanan iyonların mmol/g cinsinden ifadesini, q_m Dubinin ve Radushkevich tek tabaka kapasitesini göstermektedir. Son bağıntının grafiğinden elde edilen eğrinin doğrusal kısmının uzantısından $\ln v_{mi}$ değeri okunmakta ve v_{mi} özgül mikro gözenek hacmine geçilmektedir [31,45].

3.4. Temkin adsorpsiyon izotermi

Temkin izotermi sorpsiyon ısısındaki düşüşün logaritmik yerine lineer düşüş gösterdiği sistemler için kullanılmaktadır [51]. Temkin adsorpsiyon izotermi, adsorbat-adsorbat etkileşimlerinin adsorpsiyon üzerindeki dolaylı

olan etkilerini ifade eden bir adsorpsiyon izotermidir. Temkin izotermine göre, tabakadaki bütün moleküllerin adsorpsiyon ısısı lineer olarak azalmaktadır. Temkin izotermi genel olarak eşitlik (3.8)'de gösterilmiştir [7,47].

$$q_e = (RT/b) \ln (AC_e) \quad (3.8)$$

Temkin izoterminin doğrusal hale getirilmiş şekli de eşitlik (3.9)'da verilmiştir.

$$q_e = (RT/b) \ln (A) + (RT/b) \ln (AC_e) \quad (3.9)$$

RT/b yerine B yazılır ve A ile B Temkin sabitleri olarak adlandırılır. Burada R ; gaz sabiti ($J \text{ mol}^{-1}K^{-1}$), T ise ; ortamın sıcaklığıdır (K).

3.5.Brunauer, Emmett Ve Teller İzotermi (B.E.T)

Bu adsorpsiyon izotermi Brunauer, Emmett ve Teller tarafından tek tabakalı Langmuir işlemlerinin genelleştirilmesiyle, multimoleküler adsorpsiyon için adsorpsiyon eşitlikleri elde etmişlerdir. Bu izoterm aşağıdaki varsayımları kabul eder :

Adsorbantın yüzeyi monomoleküler bir tabaka tarafından kaplanmadan önce bir takım multimoleküler tabakalar oluşur. Adsorpsiyon dengesi gerçekleştiğinde tabakalardan her biri için bir denge hali oluşur [1].

Birinci tabaka dışında, bağ enerjisinin sorumlu kuvvetleri gazın sıvılaştırmadaki kuvvetlerin aynısıdır. Bu varsayımlardan hareketle aşağıdaki bağıntı yazılabilir;

$$V = V_m c p / (p_0 - p) [1 + (c-1) (p/p_0)]$$

V: p basıncında ve T sıcaklığında adsorplanmış olan gazın hacmi

Po: T sıcaklığında adsorbantın buhar basıncı

V_m: yüzey mono moleküler bir tabaka ile kaplandığında adsorplanmış gaz hacmi

c : sıcaklığa bağlı bir sabit olup şöyle yazılır;

$$c = e (E_1 - E_L) / RT$$

E₁: birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı,

E_L: gazın sıvılaşma ısısıdır.

BET izoterm bağıntısındaki terimler düzenlenerek yeniden yazılırsa;

$$p / V (p_0 - p) = 1 / V_{mc} + c - 1 / V_{mc} p/p_0 \quad \text{denklemini elde edilir.}$$

3.6.Adsorbsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiğinin anlaşılması ile etkin adsorbat-adsorban temas süresi yani alıkonma süresi bulunur. Bir çözeltideki adsorbatın adsorban tarafından adsorplanması 4 temel basamakta gerçekleşmektedir [28,48,49,50]:

1. Film tabakası difüzyonu (Bulk solution transport); bu basamak adsorpsiyon düzeneğinde belirli bir hareketlilik (karıştırma) olduğu için çoğunlukla ihmal edilir.

2. Sınır tabakası difüzyonu (film mass transfer/boundary layer diffusion); adsorbat çözelti içinden adsorbanın gözeneklerine (yüzey sınır tabakasına) doğru ilerler.

3. Parçacık içi difüzyon (intraparticle diffusion); adsorbat adsorbanın gözenek boşluklarına hareket ederek adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerler.

4. Sorpsiyon; adsorbatın adsorbanın gözenek yüzeyinde tutunmasıdır.

Eğer adsorbanın bulunduğu faz hareketsiz ise, birinci basamak en yavaş ve adsorpsiyon hızını belirleyen basamak olabilmektedir. Bu nedenle, eğer akışkan hareket ettirilirse, yüzey tabakasının kalınlığı azalacağı için adsorpsiyon hızı artacaktır. Son basamak ölçülemeyecek kadar hızlı olduğundan ve ilk basamak da iyi bir karıştırma olduğu düşünülerek adsorpsiyon hızına aksi bir etki yapmayacakları için 2. ve 3. basamaklar hız belirleyicidir [28,48,49,51]. Sınır tabakası difüzyonu adsorpsiyon işleminin ilk birkaç dakikasında etkili olmaktadır, ama parçacık içi difüzyon ise daha fazla zaman almaktadır. Bu nedenle parçacık içi difüzyonun hız belirleyici

ana basamak olduğu bildirilmektedir. Adsorpsiyon işleminin ilk birkaç dakikasında sınır tabakası difüzyonunun etkisinin olup olmadığının anlaşılması için $\log C_t / C_0$ değerinin zamana karşı grafiği çıkartılır (Eşitlik 3.10). Meydana gelen eğrinin doğrusallığı ne kadar bire yakınsa sınır tabakası difüzyonunun etkisinin o kadar önemli olduğu söylenebilir. Adsorpsiyon işlemine parçacık içi difüzyonunun etkisinin bulunması için ise q_t değerinin zamanın kareköküne (Eşitlik 3.11) karşı grafiği çizilerek anlaşılır. Eğim hız sabitini verecektir [52].

$$-kt = 2.303 \log C_t / C_0 \quad (3.10)$$

C_t : Her bir temas zamanında çözeltide kalan adsorbat değişimi (mg/L)

C_0 : Başlangıçtaki adsorbat değişimi (mg/L)

k : sınır tabakası difüzyonu sabiti (zaman⁻¹)

$$k_p = q_t / t^{0.5} \quad (3.11)$$

q_t : t zamanında birim adsorban üzerine adsorplanan adsorbat miktarı (mg/g)

t: zaman (dakika)

k_p : parçacık içi difüzyon hız sabiti (mg/g dakika^{0.5})

Adsorpsiyon hızının uygunluk gösterdiği kinetik modeli belirlemek için kullanılan eşitlikler şunlardır [45,47, 48, 49]:

Birinci derece Lagergren eşitliği:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - k_{1,ad} t / 2.303 \quad (3.12)$$

Yalancı ikinci dereceden reaksiyon hız eşitliği:

$$1/q_t = [1/ k_{2,ad} q_{eq}^2] + (1/q_{eq}).t \quad (3.13)$$

İkinci derece hız eşitliği;

$$1/ (q_e - q_t) = (1/q_e) + kt \quad (3.14)$$

$k_{1,ad}$: Lagergren adsorpsiyon hız sabiti (dakika⁻¹)

$k_{2,ad}$: Yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.dakika)

k : İkinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.dakika)

q_e : Denge meydana geldiği zaman adsorbe edilen madde miktarı (mg/g)

q_{eq} : Hesaplanan adsorbe edilen madde miktarı (mg/g)

q_t : Herhangi bir zamandaki adsorbe edilmiş olan madde miktarı (mg/g)

$\log(q_e - q_t)$, t / q_t ve $1 / (q_e - q_t)$ değerlerinin t değerine karşı ayrı ayrı grafiğe konulmalarıyla, sırasıyla $k_{1,ad}$, $k_{2,ad}$ ve k değerleri hesaplanır.

Deneylerden elde edilen veriler, grafikler yardımıyla değerlendirilerek adsorpsiyona en uygun izoterm ve adsorpsiyon hızının derecesi bulunur.

Adsorban kapasitesi, adsorban yüzeyini ve adsorbata olan yatkınlığını açıklayan ve denge çalışmaları ile bulunan izoterm katsayılarının yardımı ile ortaya konmaktadır. Birçok durumda denge kapasitesi bilinmemektedir. Ama, yalancı ikinci dereceden hız denklemi sayesinde etkili adsorpsiyon kapasitesi ve başlangıç sorpsiyon hızı rahatlıkla hesaplanabilmektedir. Yalancı ikinci dereceden elde edilen katsayılar yardımı ile ortaya konulan yalancı izotermiler ile adsorpsiyon kapasitesi hesaplanabilmektedir. Ho ve Wang yalancı ikinci dereceden reaksiyon eşitliğinden elde ettikleri katsayıları kullanarak yalancı izotermi ortaya koymuşlardır. Böyle bir durumdan söz etmek için öncelikle adsorpsiyon işleminin yalancı ikinci dereceden hız denklemine uyması gerekir. Eşitlik 3.13 yardımı ile elde edilen q_{eq} değeri kullanılarak Eşitlik 3.15 ile C_{ep} hesaplanır.

$$C_{ep} = C_0 - q_{eq} m_s / V \quad (3.15)$$

C_{ep} : Hesaplanan, işlem sonrası çözeltide kalan adsorbat konsantrasyonu (mg/L)

C_0 : Başlangıç adsorbat konsantrasyonu (mg/L)

m_s : kullanılan adsorban kütlesi (g)

V : deney toplam hacmi (L)

3.7 Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyonda adsorbat, birikim ile daha düzenli hale geçtiği için entropi azalır. Adsorpsiyonun spontane olması (kendiliğinden olabilme) için eşitlik 3.16 'de ΔH^0 ve ΔG^0 değerlerinin negatif (ekzotermik) olması gerekir [28,55,56,57].

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (3.16)$$

ΔG^0 : Serbest enerji değişimi, Gibbs serbest enerjisi (kJ/mol)

ΔH^0 : Entalpi değişimi (kJ/mol)

ΔS^0 : Entropi değişimi (kJ/mol)

T : Mutlak sıcaklık (Kelvin)

Belirli bir sıcaklıkta yapılan adsorpsiyon işleminin Gibbs serbest enerjisini bulmak için öncelikle denge sabiti olan K_c Eşitlik 3.17 yardımı ile hesaplanır [28,41, 55,56].

$$K_c = C_a / C_e \quad (3.17)$$

K_c : Denge sabiti

C_a : Adsorban tarafından tutulan madde konsantrasyonu (mg/L)

C_e : Çözeltide kalan madde konsantrasyonu (mg/L)

Eşitlik.3.17 yardımı ile bulunan K_c sabitinin başlangıç boyar madde konsantrasyonlarına (C_0) karşı grafiğe dökülmesi ile bulunan (oluşan doğrunun kesim noktası) K_c^0 , Eşitlik.3.18'e yerleştirilerek adsorpsiyonun Gibbs serbest enerjisi bulunur.

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_c^0 \quad (3.18)$$

$$\ln K_c^0 = (\Delta S^0 - \Delta H^0) / (RT) \quad (3.19)$$

R: Gaz sabiti (8.314 J/mol K)

Eşitlik 3.19 kullanılarak, $\ln K_c^0$ değerinin $1/T$ değerine karşı grafiğe geçirilmesiyle oluşan doğrunun eğimi ve kesim noktası ile ΔH^0 ve ΔS^0 değerleri hesaplanmaktadır.

ΔH^0 'ın pozitif değerleri adsorpsiyonun endotermik, ΔG^0 'nin negatif değerleri adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu göstermektedir. Diğer bir deyişle adsorpsiyon işleminin uygulanabilirliği entalpi ve Gibbs serbest enerjisinin negatif olması ile anlaşılabilir. ΔS^0 'nin pozitif değerleri ise katı/çözelti ara yüzeyindeki rastlantısallığın artışı göstermektedir.

4. LİTERATÜR TARAMASI

Adsorban olarak limon kabuğu kullanılarak yapılan çalışmalar pek fazla görülmemektedir. Günümüze kadar limon kabuğu ile ilgili yapılan bazı çalışmalar olmuştur. Bhatnagar vd.'nin yaptığı çalışmada biyosorbent olarak limon kabuğu kullanılarak sulu çözeltilerden kobaltın giderimi araştırılmıştır. Arslanoğlu vd., limondan hazırlanan bir sorbenti, sulu çözeltideki Cd^{+2} , Cr^{+3} , Ni^{+2} , Pb^{+2} ve Zn^{+2} ağır metallerinin sorpsiyon davranışlarını araştırmak için kesikli sorpsiyon deneylerinde kullanmışlardır. Kumar ve Porkodi, limon kabuğunu kullanarak limon kabuğu üzerinde metilen mavisinin sorpsiyonu üzerine araştırmalar yapmıştır [29,58-61].

Pascucci P.R., üçlü metal sistemi (kurşun, bakır ve çinko) tutunma durumları ile dördü metal sisteminin (kurşun, bakır, çinko ve kadmiyum) *chlorella vulgaris* ile adsorpsiyonunu incelemiş olup *chlorella vulgaris* üzerinde bu dört metalin tutunma kapasitesi, su yosununun kütlesine bağlı olarak yaklaşık $20^{\circ}C$ 'de zamanla arttığını gözlemlenmiştir. Su yosunlarının metalleri tutma sırası, çözeltinin konsantrasyonuna, zamana, su yosununun kütlesine, pH ile bağlantılı kinetik özelliklere bağlı olarak değiştiğini tespit etmişlerdir. Ayrıca tutma prosesleri çözelti ısisına göre termodinamik özelliklere de bağlı olduğunu vurgulamışlardır [29,62].

S.H. Halim., A.M.A. Shehata. M.F. El-Shatat araştırmalarında atık sularda bulunan kurşunu uzaklaştırmak amacıyla kemik tozu (hayvan kemiği), aktif karbon, bitki tozu (nil gülü), ticari karbon ve seramik gibi doğal malzemelerin adsorpsiyon kapasiteleri üzerinde çalışmışlardır. Bu çalışmada V/M oranı 500ml/g seçilmiştir. Kurşun konsantrasyonu, pH ve temas süresi gibi parametrelerin adsorpsiyona etkileri incelenmiştir. Kurşun yüklenme yüzdesi kemik tozunda 15dk, aktif karbonda 30 dk., bitki tozunda 45 dk. ve ticari karbonda 120 dk. sonra denge durumuna gelmektedir. Kurşunun yüklenme yüzdesi pH değerinin artmasıyla artmaktadır. Sentetik ve endüstriyel atık su örnekleri çeşitli doğal malzemelerle temas süresi 3 saat alınarak pH 4 te muamele edilmiş olup, çalışmanın sonucunda kurşunun kemik tozunda %100, aktif karbonda %90, bitki tozunda %80, ticari karbonda %50 oranında

tutulduğu, seramikte ise kurşunun hiç tutunmadığı belirlenmiştir [29,63].

Diğer bir çalışmada Naseem, bentonit kili ile Pb^{2+} giderimi incelenmiştir. pH=3.4'de bentonit ile 20 mg /g Pb^{2+} adsorpsiyon kapasitesi sağlanmıştır. Radyoaktif atıklar ve sezyum için de bentonit kullanımının uygunluğu ortaya konmuştur. Kil mineralleri endüstriyel uygulamalar için kullanıldığında, kabarma faktörü hesaba katılmalıdır. Çünkü farklı yapı özellikleri ve iyon değiştirme mekanizmalarına bağlı olarak belirgin basınç düşmeleri gözlenebilir. Bu durum zeolitlerden farklıdır, zeolitler sıvı ortama yerleştirildiklerinde kabarma göstermezler. Killerin ağır metal giderimindeki etkinliğine rağmen zeolitler daha kolay bulunabilir ve daha ucuzdurlar [64].

Modifiye edilmiş meşe palamudu posası ile Pb^{2+} , Zn^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarının adsorpsiyonu adlı çalışmada ise 1 g/L adsorban kütlesinde ve pH 5-6'da Pb^{2+} giderim 28 verimi diğerlerine nazaran daha yüksek çıkmış ve %75 verim elde edilmiştir. Zn ve Cd metalleri için ise %50 -45 seviyelerinde giderim olmuştur [7,39].

Ar vd. yaptıkları çalışmada, atık sulardaki kurşunun dolgu kolonlarda uzaklaştırılmasını araştırmışlardır. Kolonda dolgu maddesi olarak meşe palamudu kullanmışlardır. Atık su olarak ise kurşun nitrat bileşiğinden hazırlanan 7,5 ppm' lik Pb^{2+} çözeltisini kullanmışlardır. Meşe palamudunun adsorpladığı maksimum Pb^{2+} miktarının 0,24 mg/L olduğunu tespit etmişlerdir [1,65].

Gharaibeh ve çalışma arkadaşları tarafından, prosese tabi tutulmuş zeytin işletmesi atıklarının (SROOMP) içme suyunda eser miktarda bulunan Cr(III), Ni(II), Pb(II), Cd(II) ve Zn(II) gibi ağır metallerin giderilmesindeki etkinliği araştırılmıştır. Kesikli sistemde, elektron mikroskobu (SEM) ve X-ışını floresanı (XRF) kullanılarak bu maddenin adsorbent olarak ağır metalleri atık sudan uzaklaştırma fizibilitesi incelenmiştir. Sonuçlar SROOMP'ın sulu çözeltilerden adsorpsiyonla Pb(II) ve Zn(II) gidermede kullanılabileceğini (veriler Freundlich izotermine uymaktadır), fakat bu çalışmada incelenen diğer ağır metalleri uzaklaştırmadığını göstermiştir [1,66].

Vaughan ve çalışma arkadaşları, yaptıkları çalışmada mısır koçanlarının metal iyonu adsorbenti olarak kullanılmasını araştırmışlardır. Mısır koçanlarının, doğal adsorpsiyon kapasitelerini artırmak için, 0,6 M sitrik asit (CA) veya 1,0 M fosforik asit (PA) ile modifiye edilmiştir. Yıkama ve modifiye işlemlerinin mısır koçanının adsorpsiyon etkinliği üzerine etkisi, beş farklı metal iyonuyla (kadmiyum, bakır, kurşun, nikel ve çinko) ayrı ayrı ve her metalin 20 mM konsantrasyonda bulunduğu karışım çözeltisiyle araştırılmıştır. Sonuçlar, Amberlite IRC-718, Amberlite 200, Duolite GT-73 ve carboxymethylcellulose (CMC) reçineleriyle karşılaştırılmıştır. Modifiye edilmiş mısır koçanının Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} ve Zn^{2+} iyonları için Duolite GT-73 ile aynı adsorpsiyon etkinliğine sahipken, Ni^{2+} ve Zn^{2+} için CMC'den daha etkin olduğu tespit edilmiştir. Karışım da ise, modifiye mısır koçanının Cd^{2+} ve Cu^{2+} iyonları için Duolite GT-73 ile aynı adsorpsiyon etkinliğine sahip olduğu, etkinliğin Pb^{2+} için Amberlite IRC-718 ile aynı ya da bundan daha fazla olduğu görülmüştür. Modifiye örneklerin adsorpsiyon kapasiteleri, Amberlite IRC-718, Amberlite 200 ve Duolite GT-73 reçinelerinkine karşılaştırılmıştır. Ticari reçinelerin genellikle modifiye mısır koçanlarından daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu ifade edilmiştir. Buna karşın, bakır ve kurşun iyonları için modifiye mısır koçanının adsorpsiyon kapasitesinin, Duolite GT-73 ile aynı, fakat Amberlite IRC-718 ve Amberlite 200'den daha küçük olduğu belirtilmiştir. Bu çalışmada, seçilen metal iyonuna ve diğer metal iyonlarının mevcudiyetine bağlı olarak, kimyasal işlemlerle modifiye edilmiş mısır koçanlarının bu ticari katyon değiştirici reçinelerle en azından aynı adsorpsiyon özelliklerine sahip olduğu tespit edilmiştir [67,69].

Vazquer ve çalışma arkadaşları, asidik formaldehit çözeltisi ile önceden işleme tabi tutulmuş Pinus fındık çamı kabukları üzerine çinko, bakır ve kurşun adsorpsiyonuna çözelti pH'nın etkilerini incelemişlerdir. Denge verilerinin Freundlich izotermine uyduğu görülmüştür. Kabuğun piyasadaki adsorbanlarla karşılaştırılabilecek etkinlikte ve daha düşük maliyetle atık sudaki toksik iyonları uzaklaştırılabilecek mükemmel bir adsorban olduğu belirtilmiştir [1,68,69].

Mutlu S. fındikkabuğu ve üzüm çekirdeğinden üretilen aktif karbonlar

ile kurşun iyonlarının adsorpsiyonu çalışmasında; bitkisel artık maddeler olan fındikkabuğu ve üzüm çekirdeğinden üretilmiş aktif karbonlar ile adsorpsiyon yöntemiyle sulu çözeltiden kurşun iyonlarının giderilmesi gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, farklı özelliklere sahip aktif karbonlar ile, adsorpsiyon sistemlerinin tasarımıda önemli olan adsorbat çözeltisinin pH ve sıcaklık değerleri ile kurşun iyonu derişimi gibi proses parametrelerinin adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkileri deneysel olarak incelenmiş ve adsorpsiyon mekanizmasının aydınlatılması için Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modelleri ile deney sonuçları arasındaki uyum incelenmiştir. Deneysel sonuçlar kullanılarak türetilen izoterm modellerinden en uygun olanının Freundlich izoterm modeli olduğu belirlenmiştir. Adsorbat çözeltisinin pH ve sıcaklık değerleri ile kurşun iyonu derişiminin adsorpsiyon kapasitesine olan etkileri iki seviyeli tam faktöriyel tasarım tekniğine göre değerlendirilmiş ve her bir aktif karbon için deneye dayalı denklemler türetilmiştir. Ayrıca, adsorpsiyon sürecini temsil eden kinetik parametreler, hayali ikinci mertebeden kinetik model ile hesaplanmıştır. Son olarak; fındikkabuğu ve üzüm çekirdeğinden üretilmiş aktif karbonların adsorpsiyon öncesi ve sonrasındaki mikroyapı görüntüleri karşılaştırılmış ve bu adsorbanlarla sulu çözeltiden kurşun iyonlarının adsorplanabildiği gözlenmiştir [69,70].

Araç E. sulu çözeltideki kurşun ve bakır iyonlarının sepiyolit ile adsorpsiyonu çalışmasında, Eskişehir yöresinden alınmış sepiyolit sulu çözeltilerdeki kurşun (II) ve bakır (II) iyonlarını adsorplama kapasitesinin, çalışma koşullarına bağlı olarak derişimi incelenmiştir. Bu amaçla, adsorpsiyon süresi, çözelti pH değeri, sıcaklık ve başlangıç iyon derişimi gibi parametrelerin adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkileri belirlenmiştir. Başlangıç iyon derişimi, sıcaklık ve pH değerlerinin sepiyolit adsorpsiyon kapasitelerine etkisi 23 faktöriyel tasarıma göre istatistiksel olarak da değerlendirilmiş ve korelasyon katsayıları 1,000-0,997 arasında olan ampirik eşitlikler türetilmiştir. Adsorpsiyon deney sonuçlarının Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermine uygunlukları araştırılmıştır. Adsorpsiyon sürecini temsil eden kinetik parametreler, hayali ikinci mertebe kinetik model kullanılarak hesaplanmıştır [69,71].

Deney sonuçları, başlangıç iyon derişimi arttıkça adsorpsiyon kapasitesinin arttığını; ancak iyon giderim yüzdesinin azaldığını göstermiştir. Çözelti pH değeri arttıkça adsorplanan kurşun miktarının arttığı, adsorplanan bakır iyonu miktarının ise çözelti pH değerinden etkilenmediği gözlenmiştir. Sıcaklığın adsorpsiyon kapasitesine önemli derecede bir etkiye sahip olmadığı; ancak artan sıcaklıkla beraber adsorpsiyon kapasitesinde bir miktar artışın meydana geldiği gözlenmiştir. Adsorpsiyon deney sonuçlarına en uygun izoterm modelinin hem kurşun (II) hem de bakır (II) iyonları için Freundlich izoterm modeli olduğu belirlenmiştir. Bu çalışmada gerçekleştirilen adsorpsiyon süreçleri için hızı belirleyici adımın kimyasal etkileşimler yoluyla adsorpsiyon olduğu tespit edilmiştir. İstatistiksel değerlendirme sonucunda adsorpsiyon kapasitesi üzerinde en etkin parametrenin başlangıç iyon derişimi olduğu saptanmıştır [69,71].

Arslanoğlu H., Tümen F. sitrik Asitle Modifiye Edilmiş Şeker Pancarı Küspesi ile Sulu Çözeltilerden Pb^{2+} ve Cd^{2+} Giderilmesi çalışmasında, sitrik asitle modifiye edilerek aktifleştirilmiş şeker pancarı küspesi (MŞPK) ile sulu çözeltilerden Pb^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarının giderilmesi üzerine başlangıç pH'sı, MŞPK dozu, sıcaklık, metal iyonu başlangıç konsantrasyonu ve temas süresi gibi parametrelerin etkileri kesikli deneylerle incelenmiştir. Deneysel kinetik verilerin yalancı II. mertebe modeline uyduğu ve aktivasyon enerjisinin Pb^{2+} ve Cd^{2+} adsorpsiyonu prosesleri için sırasıyla 20,68 ve 38,61 kJ mol⁻¹ olduğu bulunmuştur. Artan sıcaklıkla başlangıç adsorpsiyon hızı artmakla beraber adsorpsiyon etkinliği bir miktar azalmaktadır. Denge verilerinin Langmuir izotermine daha iyi uyduğu ve Pb^{2+} ve Cd^{2+} adsorpsiyonu prosesleri için maksimum adsorpsiyon kapasitelerinin 25°C'de sırasıyla yaklaşık 310 ve 115 mg g⁻¹ olduğu hesaplanmıştır. Termodinamik analizler Pb^{2+} ve Cd^{2+} adsorpsiyonu proseslerinin ekzotermik olduğunu ($\Delta H^\circ Pb = -35,68$ kJ mol⁻¹, $\Delta H^\circ Cd = -21,19$ kJ mol⁻¹) ve kendiliğinden gelişen karakterde olduğunu göstermiştir [69,72].

5. DENEYSEL KISIM

5.1. Amaç

Bu araştırmada doğada bulunan ve atık olarak nitelendirilen doğal materyallerin kullanılması ile sulardan Kurşun (II) giderimi amaçlanmıştır.

Bu amaçla adsorban olarak asma yaprağı ve kayısı çekirdeği kabuğu doğrudan kullanılmıştır.

5.2. Metod

Adsorpsiyon işlemleri kesikli (Batch) yöntem kullanılarak yapılmıştır. Adsorpsiyondan sonra çözeltide adsorplanmadan kalan Kurşun(II) derişimi hava-asetilen alevinde atomik absorpsiyon spektrometresi ile ölçülmüştür.

5.3. Kullanılan Cihazlar

Tüm kurşun tayinleri için Varian marka 220 FS model Atomik Absorpsiyon Cihazı kullanılmıştır. Tüm çözelti pH'leri Hanna Instruments marka pH metre ile ölçülmüştür. Kurutma işlemleri için Nüve EN 400 marka etüv kullanılmıştır. Adsorpsiyon çalışmaları kesikli sistemde yapılmış olup tespit edilen süre için karıştırma amacıyla Labart marka SH-5 model manyetik karıştırıcı kullanılmıştır.

5.4. Kullanılan Maddeler ve Çözücüler

Stok Kurşun (II) çözeltisi, $Pb(NO_3)_2$ 'ten hazırlanmış olup hazırlama sırasında saf su kullanılmıştır. pH çalışmaları için CH_3COOH , CH_3COONa , Tris, NH_3 , HCl kullanılmıştır. Denemelerde kullanılan bütün reaktifler, analitik reaktif özeliğine sahip olup kullanılan su bidistiledir.

Adsorban olarak asma yaprağı ve kayısı çekirdeği kullanılmıştır. Adsorban parçalanıp öğütüldükten sonra, 100 meshlik elekten geçirilmiştir. Kullanılan adsorbanlara modifikasyon işlemi uygulanmamıştır.

pH çalışmalarında pH 2 için HCl tamponu pH 3-4 için asetat tamponu, pH 7-8 için tris-HCl tamponu kullanılmıştır.

5.5. Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması

5.5.1. Stok Kurşun (II) Çözeltisi

1000 mg/L Kurşun(II) çözeltisi hazırlamak için, 1,5990 ±0,0002g Pb(NO₃) alınarak saf su ile çözülüp 1000 mL'lik balon jojeye alınarak üzerine saf su ilave edilmiştir.

5.5.2. Ara stok Kurşun (II) Çözeltisi

Ara stok 100 mg/L Kurşun (II) çözeltisi, 1000 mg/L stok Kurşun (II) çözeltisinden 5 mL alınarak 50 mL' lik balon jodede saf su ile tamamlanarak hazırlanmıştır.

5.5.3. Standart Kurşun (II) Çözeltileri

Ara stok 100 mg/L Kurşun (II) çözeltisinden 5, 10, 15, 20, 25 mg/L Kurşun (II) standartları hazırlamak için sırasıyla 1.25 , 2.5 , 3.75 ,5 ve 6.25 mL alınarak 25 mL' lik balon jodede saf su ile tamamlanmıştır. pH çalışmalarında kullanılan standart Kurşun (II) çözeltileri ise ilgili tampon çözelti ile 25 mL' e tamamlanmıştır.

5.5.4. Hidroklorik Asit Çözeltisi

0,1M HCl çözeltisi hazırlamak için %37' lik HCl çözeltisinden 4,17 mL alınarak 500 mL'lik balon jodede üzeri saf su ile tamamlanmıştır.

0,1M HCl' den pH 2 tamponu hazırlanmıştır.

5.5.5. CH₃COOH / CH₃COO⁻ Tamponu

5.5.5.1. Asetik Asit Çözeltisi

0,1M CH₃COOH çözeltisi hazırlamak için %100' lük CH₃COOH çözeltisinden 2,85 mL alınarak 500mL' lik balon jodede saf su ilave edilerek tamamlanmıştır.

5.5.5.2. Sodyum Asetat Çözeltisi

0,1M CH_3COONa çözeltisi hazırlamak için 4,1g $\pm 0,02\text{g}$ CH_3COONa tartılıp saf su ile çözüldükten sonra 500 mL' lik balon jojeye aktarılarak üzeri saf su ile tamamlanmıştır.

pH'si 3 olacak şekilde $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$ tamponu hazırlamak için 98,26 mL 0,1M CH_3COOH + 1,74 mL 0,1M NaOH alınarak pH' ın 3 olup olmadığı pH metre ile kontrol edilerek hazırlanmıştır.

pH'si 4 olacak şekilde $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$ tamponu hazırlamak için, 16,6 mL 0,1M CH_3COOH + 83,4 mL 0,1M CH_3COONa alınarak pH' ın 4 olup olmadığı pH metre ile kontrol edilerek hazırlanmıştır.

pH'si 5 olacak şekilde $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$ tamponu hazırlamak için, 32,2 ml 0,1M CH_3COONa + 67,8 ml 0,1M CH_3COOH alınarak pH' ın 5 olup olmadığı pH metre ile kontrol edilmiştir.

pH'si 6 olacak şekilde $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$ tamponu hazırlamak için, 48,69 ml 0,1M CH_3COONa + 51,31 ml 0,1M CH_3COOH alınarak pH' ın 6 olup olmadığı pH metre ile kontrol edilmiştir.

5.5.6. Tris / HCl Tamponu

5.5.6.1. Tris Çözeltisi

0,2M Tris çözeltisi için 12,114g $\pm 0,02\text{g}$ Tris tartılıp saf su ile çözüldükten sonra 500 mL' lik balon jojeye alınıp üzeri saf su ile tamamlanmıştır.

pH'si 7,2 olacak şekilde Tris / HCl tamponu hazırlamak için, 45 mL daha önceden hazırlanmış olan 0,1M HCl + 25 mL 0,2M Tris alınarak pH'ın 7,2 olup olmadığı pH metre ile kontrol edilip hazırlanmıştır.

pH'si 8 olacak şekilde Tris / HCl tamponu hazırlamak için, 27,5mL

daha önceden hazırlanmış olan 0,1M HCl + 25 mL 0,2M Trisalınarak pH'ın 8 olup olmadığı pH metre ile kontrol edilmiştir.

pH'sı 9 olacak şekilde Tris / HCl tamponu hazırlamak için, 25 mL 0,2M Tris + 5 mL 0,1M HCl alınarak pH 'ın 9 olup olmadığı pH metre ile kontrol edilmiştir.

5.5.7. $\text{NH}_3 / \text{NH}_4^+$ Tamponu

%25' lik NH_3 çözeltisinden 7,5 mL alınarak 500 mL' lik balon jode üzeri saf su ile tamamlanarak 0,2 M NH_3 çözeltisi hazırlanmıştır.

pH' si 10 olacak şekilde $\text{NH}_3 / \text{NH}_4^+$ tamponu hazırlamak için, 25 mL 75 mL 0,2 M NH_3 + 0,1 M HCl alınarak pH ' ın 10 olup olmadığı pH metre ile kontrol edilmiştir.

5.6. Deneyisel Kısım

5.6.1. Adsorbanların Hazırlanması

Kurşun giderimi ile ilgili literatür taranarak uygun adsorban olarak asma yaprağı ve kayısı çekirdeği seçildi. Adsorbanlar kurutulduktan sonra öğütülerek 100 meshlik elekten geçirildi.

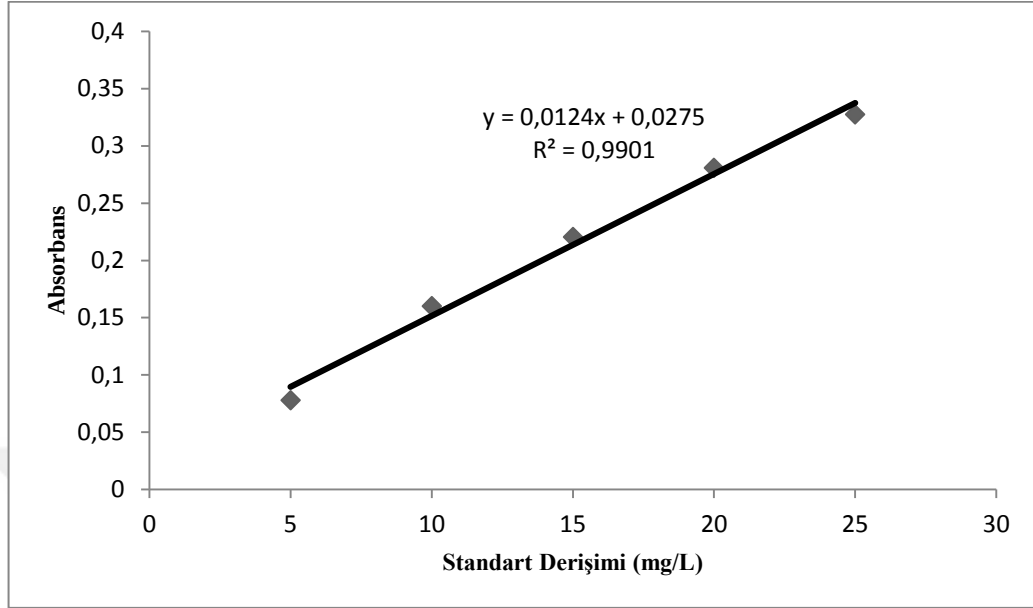
Adsorbanlar modifikasyon işlemi uygulanmadan kullanılmıştır.

5.6.2. Deneyin Yapılışı

Adsorpsiyon denemelerinde 100 mL' lik beherlere 0,25 g kuru adsorbanlardan alınıp 25 mL hacminde 20 mg/L Kurşun (II) çözeltileri eklenerek manyetik karıştırıcıyla karıştırılmıştır.

Adsorpsiyon performansını etkileyen temas süresi, pH, sıcaklık ve çözelti derişim değerleri incelenmiştir. Çözelti adsorbandan ayrıldıktan sonra çözeltide adsorplanmadan kalan kurşun derişimi atomik absorpsiyon spektrometresi ile hava-asetilen alevinde ölçülmüştür. Şekil 6.1' de hava-

asetilen alevinde kurşun tayininde kullanılan kalibrasyon grafiği görülmektedir.



Şekil 5.1. Kurşun Tayininde Kullanılan Kalibrasyon Grafiği

Optimal ölçüm koşulları altında kurşun tayini için kalibrasyon grafiği 5-25 mg/L Kurşun (II) derişim aralığında çizilmiştir.

Standart sapma $\pm 0,045$ olarak bulunmuştur.

5.6.3. Sonuçlar

5.6.3.1. Kurşun Adsorpsiyonuna İlişkin Hesaplamalar

Adsorbanlardaki % kurşun adsorpsiyonunun maksimum olduğu değerler optimum çalışma koşullarını vermektedir. % Adsorpsiyon değeri aşağıdaki denklemden hesaplanmıştır.

$$\% \text{Adsorpsiyon} = \frac{C_i - C_e}{C_i} \times 100$$

C_i : Başlangıçtaki kurşun miktarı (mg)

C_e : Çözeltide kalan kurşun miktarı (mg)

5.6.3.2. Kurşun Adsorpsiyonuna Temas Süresinin Etkisi

Adsorpsiyon performansını etkileyen değerlerden temas süresini belirlemek için 0,25 g adsorban üzerine 25 mL 20 mg/L Kurşun (II) çözeltisi eklendikten sonra 5, 10, 15, 20, 30, 60, 120, 180, 240 dk süreler boyunca karıştırma hızı 160 rpm' ye ayarlı manyetik karıştırıcıyla karıştırılmıştır.

Karıştırma işleminden sonra çözeltiler santrifüjlenerek adsorbandan ayrılmıştır. Karıştırma işlemi bittikten sonra çözeltide adsorplanmadan kalan Kurşun (II) derişimleri ayrı ayrı atomik absorpsiyon spektrometresi ile ölçülmüştür. Bu ölçümlerin sonucunda optimum temas süresi belirlenmiştir.

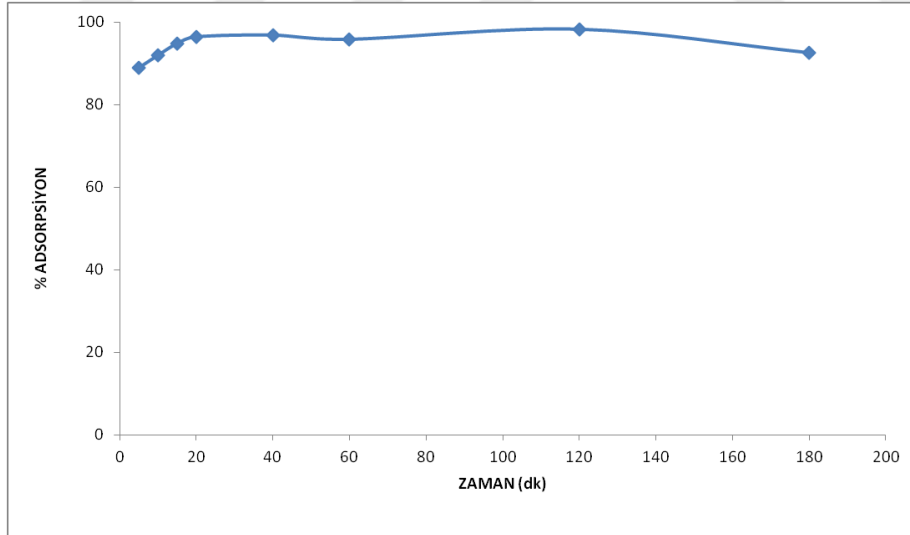
Asma yaprağı ve kayısı çekirdeğı kabuklarının Kurşun (II) iyonlarını adsorplama performansına karıştırma süresinin etkisine ilişkin elde edilen veriler Tablo 5.1 ve Tablo 5.2 ' de verilmiş olup zamana karşı oluşturulan değışim grafiğı Şekil 5.2 ve Şekil 5.3 ' de görölmektedir.

Tablo 5.1 Temas Süresinin Asma Yaprağının Kurşun (II) İyonlarını Adsorplama Performansına Etkisi

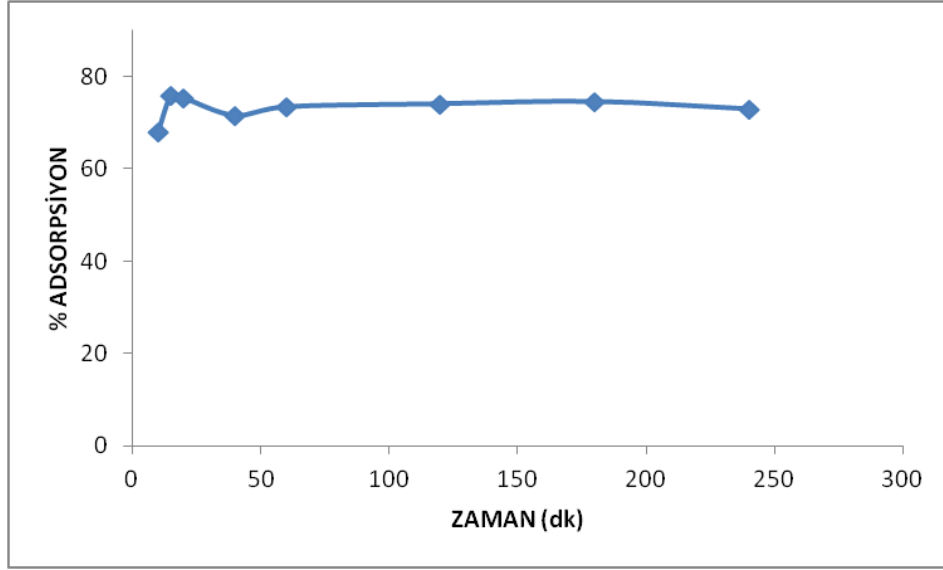
Karıştırma süresi (dk)	Adsorpsiyon işlemi sonrasında çözeltide kalan Pb^{+2} miktarı (mg/L)	Adsorblanan Pb^{+2} miktarı (mg/g)	%Adsorpsiyon
5	2,19	1,781	89,0
10	1,6	1,84	92,0
15	1,04	1,896	94,8
20	0,72	1,928	96,4
40	0,64	1,936	96,8
60	0,84	1,916	95,8
120	0,36	1,964	98,2
180	1,48	1,852	92,6

Tablo 5.2 Temas Süresinin Kayısı Çekirdeğinin Kurşun (II) İyonlarını Adsorplama Performansına Etkisi

Karıştırma süresi (dk)	Adsorpsiyon işlemi sonrasında çözeltide kalan Pb^{+2} miktarı (mg/L)	Adsorblanan Pb^{+2} miktarı (mg/g)	%Adsorpsiyon
10	6,385	1,3615	68,08
15	4,835	1,5165	75,84
20	4,944	1,5056	75,28
40	5,705	1,4295	71,48
60	5,320	1,4680	73,41
120	5,188	1,4812	74,06
180	5,088	1,4912	74,56
240	5,415	1,4585	72,94



Şekil.5.2. Asma Yaprığının Kurşun (II) İyonlarını Adsorplama Performansının Zamanla Değişim Grafiği



Şekil 5.3. Kayısı Çekirdeğinin Kurşun (II) İyonlarını Adsorplama Performansının Zamanla Değişim Grafiği

Gözlemlenen değerler ile pH, sıcaklık, Kurşun (II) derişimi denemelerinde optimum temas süresinin % adsorpsiyonun en yüksek olduğu süreler asma yaprağı için 120 dk, kayısı çekirdeği için 15 dk olarak belirlenmiştir.

5.6.3.3. Kurşun Adsorpsiyonuna Sıcaklığın Etkisi

Adsorbanların Kurşun (II) adsorpsiyonu için optimum sıcaklığın belirlenmesi amacıyla 0,25 g adsorban üzerine 20 mg/L 25 mL Kurşun (II) çözeltisi eklendikten sonra sırasıyla 20, 25, 30, 35, 40°C’ de optimum karıştırma süresi boyunca 160 rpm’ de karıştırılıp çözelti ve çökelek kısımları ayrılmıştır . Standartlar hazırlanıp ölçümleri alınmıştır.

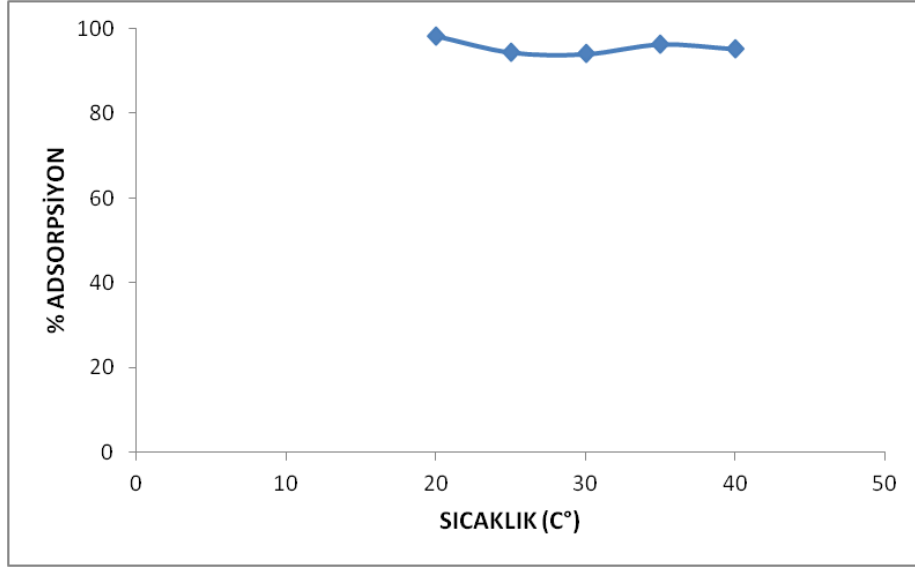
Tablo 5.3 ve 5.4 te Kurşun (II) adsorpsiyonunun sıcaklığa bağlı değişimine ait değerler, Şekil 5.4, 5.5’ te ise Kurşun (II) adsorpsiyonunun sıcaklığa bağlı değişim grafiği görülmektedir.

Tablo 5.3 Asma Yapracağının Kurşun (II) İyonlarını Adsorplama Performansına Sıcaklığın Etkisi

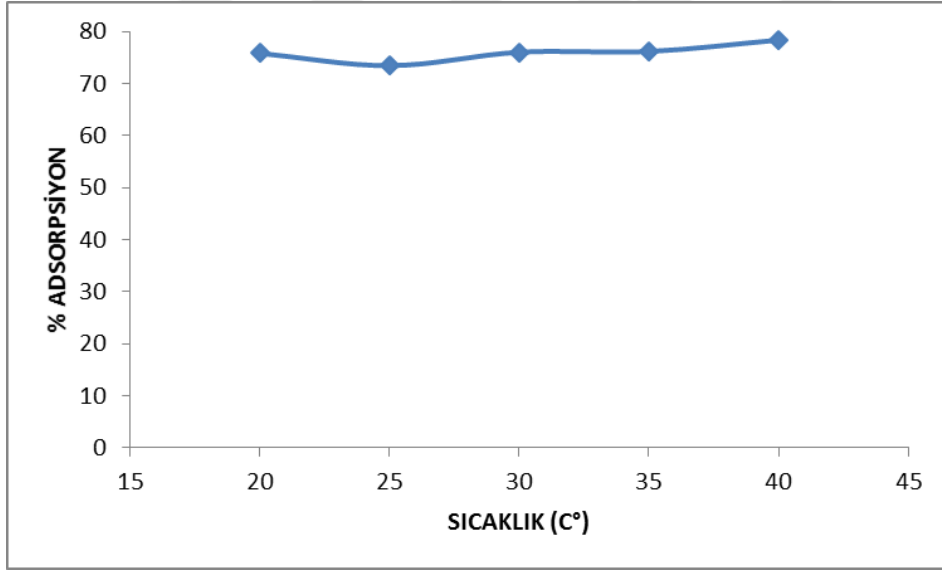
Sıcaklık (°C)	Adsorpsiyon işlemi sonrasında çözeltide kalan Pb ⁺² miktarı (mg/L)	Adsorblanan Pb ⁺² miktarı (mg/g)	%Adsorpsiyon
20	0,36	1,964	98,20
25	1,12	1,888	94,40
30	1,2	1,880	94,00
35	0,75	1,925	96,25
40	0,84	1,916	95,18

Tablo 5.4 Kayısı Çekirdeğinin Kurşun (II) İyonlarını Adsorplama Performansına Sıcaklığın Etkisi

Sıcaklık (°C)	Adsorpsiyon işlemi sonrasında çözeltide kalan Pb ⁺² miktarı (mg/L)	Adsorblanan Pb ⁺² miktarı (mg/g)	%Adsorpsiyon
20	4,835	1,5165	75,84
25	5,310	1,4690	73,46
30	4,795	1,5205	76,04
35	4,765	1,5235	76,18
40	4,325	1,5675	76,38



Şekil 5.4 Asma Yaprakının Kurşun (II) İyonlarını Adsorplama Performansının Sıcaklığa Bağlı Değişim Grafı



Şekil 5.5 Kayısı Çekirdeğinin Kurşun (II) İyonlarını Adsorplama Performansının Sıcaklığa Bağlı Değişim Grafı

Adsorbanlar üzerine Kurşun (II) adsorpsiyonu için sıcaklığa bağlı Kd dağılım katsayısı aşağıdaki eşitlikten bulunarak Tablo 5.5 ve 5.6' da bulunan değerler verilmiştir.

$$K_d = \frac{C_i - C_e}{C_e}$$

C_i: Başlangıçtaki Pb⁺² miktarı (mg)

C_e: Çözeltide kalan Pb⁺² miktarı (mg)

Adsorbanların Kurşun (II) adsorpsiyonuna ait performans kriterleri incelendikten sonra adsorpsiyon (ΔH), Gibbs Serbest Enerjisi (ΔG) ve adsorpsiyon entropisi (ΔS) incelendi.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (6.1)$$

$$\Delta G = -RT \ln K_d \quad (6.2)$$

Eşitlik 6.2' de ΔG yerine $\Delta H - T\Delta S$ konularak eşitliğin her iki tarafı $-RT$ ' ye bölünürse aşağıdaki denklem elde edilir

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H_{ads}}{RT} \quad (6.3)$$

K_d: Adsorpsiyon dağılım katsayısı (mL/g)

R: İdeal gaz sabiti (8,314 j.mol/K)

T: Sıcaklık (K)

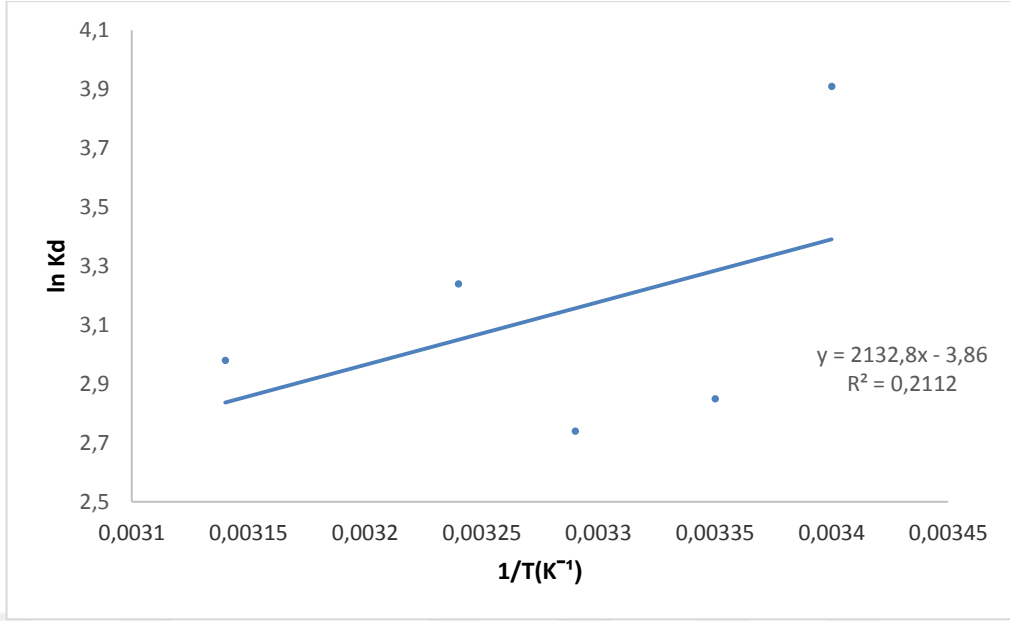
$\ln K_d$ ' ye karşı $1/T$ grafiği çizilirse, $y=mx+n$ şeklinde bir denklem elde edilir. Bu denklemde $m=\Delta H / R$ ve $n= \Delta S / R$ olur. Böylece ΔH ve ΔS değerleri bulunmuş olur. $\Delta G=\Delta H-T\Delta S$ denkleminde ΔH ve ΔS yerine konulursa ΔG bulunabilir.

Tablo 5.5 Asma YapracağınınKurşun (II) Adsorpsiyonu İçin Sıcaklığa Bağlı K_d Dağılma Katsayısı Verileri

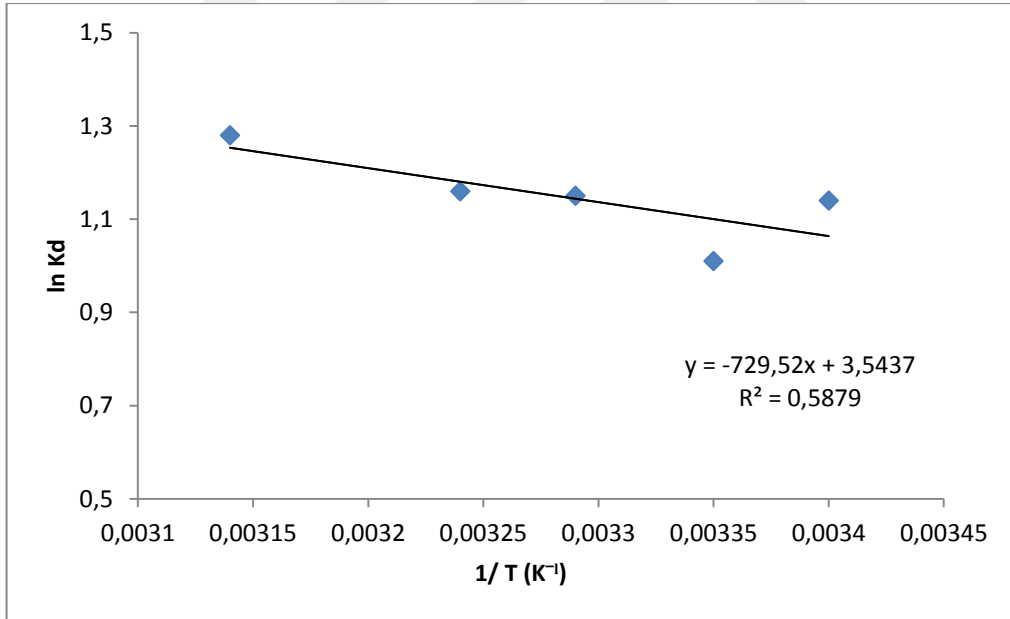
Sıcaklık (°C)	T (K)	K_d	$\ln K_d$
20	293,15	50,28	3,91
25	298,15	17,34	2,85
30	303,15	15,60	2,74
35	308,15	25,60	3,24
40	318,15	19,72	2,98

Tablo 5.6 Kayısı Çekirdeğinin Kurşun (II) Adsorpsiyonu İçin Sıcaklığa Bağlı K_d Dağılma Katsayısı Verileri

Sıcaklık (°C)	T (K)	K_d	$\ln K_d$
20	293,15	3,13	1,14
25	298,15	2,77	1,01
30	303,15	3,17	1,15
35	308,15	3,19	1,16
40	318,15	3,62	1,28



Şekil 5.6 Asma Yaprığı Üzerine Kurşun (II) Adsorpsiyonu için $\ln K_d$ ' ye Karşı $1/T$ Grafiği



Şekil 5.7 Kayısı Çekirdeği Üzerine Kurşun (II) Adsorpsiyonu için $\ln K_d$ ' ye Karşı $1/T$ Grafiği

Adsorbanların üzerine Kurşun (II) adsorpsiyonu entalpisi (ΔH) grafiğinin eğiminden (m) hesaplanmıştır.

Asma yaprağı için;

$$y = 2132,8x - 3,86 \quad (6.4)$$

Eşitlik 6.4' te x'in kat sayısı eğime eşittir ve eşitlik 6.5' te “-ΔH/R” ye denk gelir. Böylece entalpi (ΔH) hesaplanmış olur.

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{R T} \quad (6.5)$$

$$-\Delta H / R = 2132,8$$

$$-\Delta H / 8,314 = 2132,8$$

$$\Delta H = -17732,0992 \text{ j.mol}^{-1}$$

Adsorbanlar üzerine Kurşun (II) adsorpsiyonu entropisi (ΔS) grafiğin y eksenini kestiği yerden (n) hesaplanmıştır.

$$\Delta S / R = -3,86$$

$$\Delta S / 8,314 = -3,86$$

$$\Delta S = -32,09204 \text{ j.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

Adsorbanlar üzerine Kurşun (II) adsorpsiyonuna ati Gibbs Serbest Enerjisi (ΔG) aşağıdaki denklem yardımıyla bulunabilir.

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

$$\Delta G = - 17732,0992 - 293,15 \times (- 32,09204)$$

$$\Delta G = -17732,0992 + 9407,7815$$

$$\Delta G = - 8324,3177 \text{ j/mol}$$

$$\Delta G = - 8,3243 \text{ kj/mol}$$

Kayıslı kabuğu için;

$$y = -729,52x + 3,5437 \quad (6.4)$$

Eşitlik 4.4' te x'in kat sayısı eğime eşittir ve eşitlik 4.5' te “-ΔH/R” ye denk gelir. Böylece entalpi (ΔH) hesaplanmış olur.

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{R T} \quad (6.5)$$

$$-\Delta H / R = - 729,52$$

$$-\Delta H / 8,314 = - 729,52$$

$$\Delta H = 6065,2293 \text{ j.mol}^{-1}$$

Adsorbanlar üzerine Kurşun (II) adsorpsiyonu entropisi (ΔS) grafiğinin y eksenini kestiği yerden (n) hesaplanmıştır.

$$\Delta S / R = 3,5437$$

$$\Delta S / 8,314 = 3,5437$$

$$\Delta S = 29,4623 \text{ j.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

Adsorbanlar üzerine Kurşun (II) adsorpsiyonuna ati Gibbs Serbest Enerjisi (ΔG) aşağıdaki denklem yardımıyla bulunabilir.

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

$$\Delta G = 6065,2293 - 293,15 \times (29,4623)$$

$$\Delta G = 6065,2293 - 8636,8732$$

$$\Delta G = - 2571,6439 \text{ j/ mol}$$

$$\Delta G = - 2,5716 \text{ kJ/mol}$$

Kurşun (II) için Termodinamik parametreler			
Adsorbanlar	ΔG° (kJ mol⁻¹)	ΔH° (J mol⁻¹)	ΔS° (J mol⁻¹ K)
Asma yaprağı	-8,3243	-17732,0992	-32,0920
Kayısı çekirdeği kabuğu	-2,5716	6065,2293	29,4623

5.6.3.4 Kurşun Adsorpsiyonuna pH' ın Etkisi

Kurşun (II) adsorpsiyonuna pH' ın etkisini belirlemek için pH 2, 3, 4, 7, 8, 9, 10, 11' lik tampon ortamında Kurşun (II) standartları hazırlanmıştır. Hazırlanan standarttan 25 mL alınarak 0,25 g adsorbanla belirlenen optimum süre boyunca 160 rpm' de manyetik karıştırıcı ile karıştırılıp çözelti ve çökelek kısımları birbirinden ayrılmıştır. Sonra standartlar hazırlanıp ölçümleri alınmıştır.

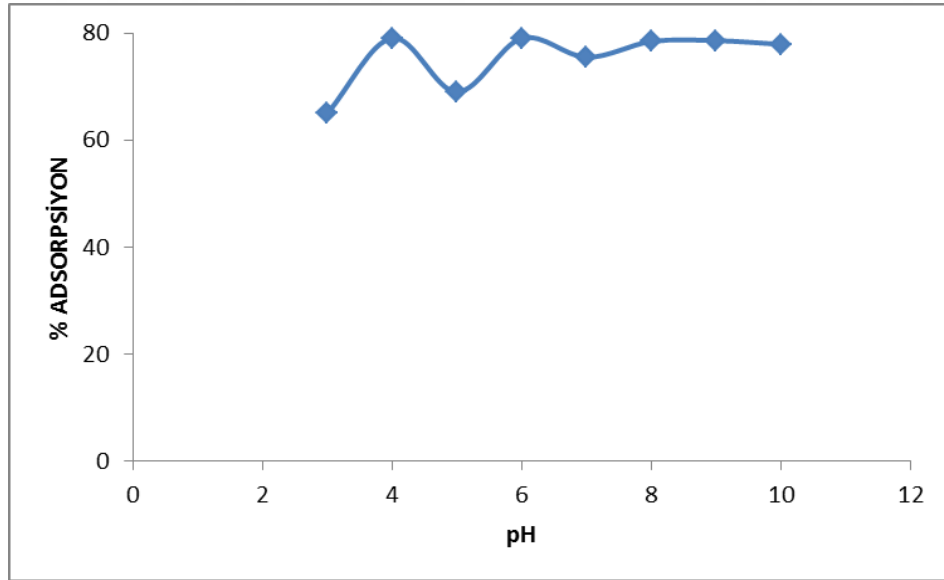
Adsorbanların Kurşun (II) iyonlarını adsorplama performansına pH' ın etkisine ilişkin veriler Tablo 5.7 ve 5.8' de verilmiş olup bununla ilgili değişim ise Şekil 5.8 ve 5.9' da görülmektedir.

Tablo 5.7 Asma Yapracağının Kurşun (II) İyonları Adsorplama Performansına pH' ın Etkisi

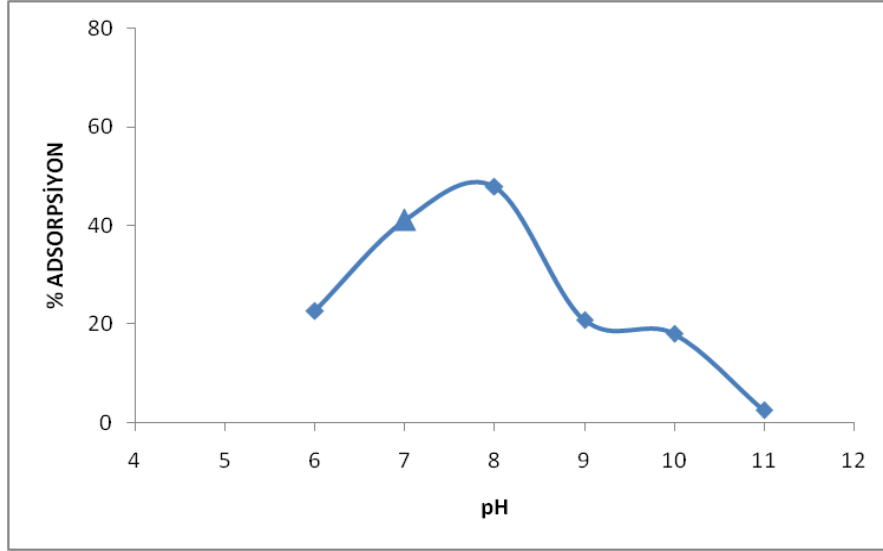
pH	Adsorpsiyon işlemi sonrasında çözeltide kalan Pb⁺² miktarı (mg/L)	Adsorblanan Pb⁺² miktarı (mg/g)	%Adsorpsiyon
3	7	0,065	65,01
4	4,184	0,079	79,08
5	6,1517	0.069	69,01
6	4,13	0.079	79,03
7	4,904	0,075	75,49
8	4,312	0,078	78,44
9	4,28	0,078	78,60
10	4,4167	0,077	77,90

Tablo 5.8 Kayısı Çekirdeğinin Kurşun(II) İyonları Adsorplama Performansına pH'ın Etkisi

Ph	Adsorpsiyon işlemi sonrasında çözeltide kalan Pb ⁺² miktarı (mg/L)	Adsorblanan Pb ⁺² miktarı (mg/g)	%Adsorpsiyon
3	Adsorpsiyon görülmemiştir.		
4			
5			
6	15,465	0,4535	22,68
7	11,78	0,8220	41,10
8	10,45	0,9550	47,76
9	11,67	0,4165	20,82
10	16,395	0,3605	18,04
11	19,495	0,0505	2,54



Şekil 5.8 Asma Yaprığının Kurşun (II) İyonlarını Adsorplama Performansının pH'la Değişim Grafiği



Şekil 5.9 Kayısı Çekirdeğinin Kurşun (II) İyonları Adsorplama Performansının pH'la Değişim Grafiği

5.6.3.5 Kurşun Adsorpsiyonuna Derişimin Etkisi

Adsorbanların Kurşun (II) adsorpsiyonuna derişimin etkisini belirlemek amacıyla 0,25 şer g adsorban üzerine sırasıyla 5, 10, 20, 40, 60, 80, 100, 200, 400, 600, 800, 1000, 1500, 2000, 3000, 4000 mg/L 25 mL Kurşun (II) çözeltisi eklendikten sonra optimum süre boyunca muamele edilip çözelti ve çökelek kısımları birbirinden ayrılmıştır. Sonra standartlar hazırlanarak ölçüm alınmıştır.

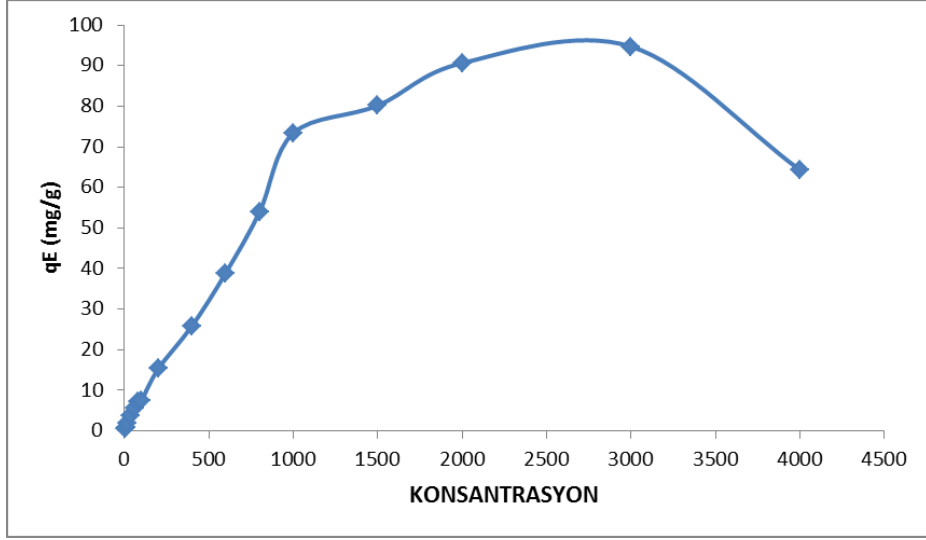
Adsorbanların Kurşun (II) iyonlarını adsorplama performansına Kurşun (II) derişiminin etkisine ilişkin değerler Tablo 5.9 ve 5.10' da verilmiş olup adsorplanan Kurşun (II) miktarına ait değişim Şekil 5.10 ve 5.11' de görülmektedir.

Tablo 5.9 Asma Yapracağının Kurşun (II) İyonlarını Adsorplama Performansına Derişimin Etkisi

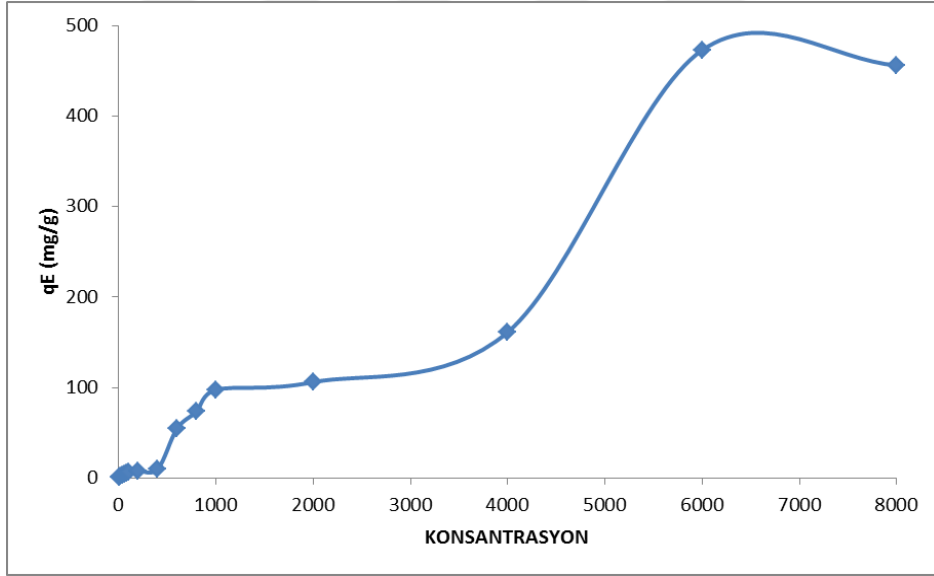
Pb⁺² derişimi (mg/L)	C_e(mg/L)	q_e(mg/g)
5	0,75	0,425
10	1,74	0,825
20	0,36	1,964
40	3,03	3,697
60	4,98	5,502
80	8,36	7,164
100	25,85	7,415
200	47,05	15,295
400	141,50	25,851
600	210,90	38,911
800	260,80	53,921
1000	266,25	73,375
1500	698,25	80,175
2000	1093,50	90,651
3000	2052,75	94,720
4000	3357,00	64,301

Tablo 5.10 Kayısı Çekirdeğinin Kurşun (II) İyonlarını Adsorplama Performansına Derişimin Etkisi

Pb⁺² derişimi (mg/L)	C_e(mg/L)	q_e(mg/g)
5	1,208	0,3792
10	2,412	0,7588
20	4,835	1,5165
40	9,796	3,0204
60	14,725	4,5275
80	27,460	5,2540
100	38,851	6,1151
200	121,101	7,8901
400	301,501	9,8501
600	53,702	54,6301
800	65,001	73,5001
1000	25,002	97,5002
2000	940,501	105,9501
4000	2388,002	161,2002
6000	1270,501	472,9501
8000	3440,001	456,0011



Şekil 5.10 Asma Yaprakının Kurşun (II) İyonlarını Adsorplama Performansının Derişime Bağlı Değişim Grafiği



Şekil 5.11 Kayısı Çekirdeğinin Kurşun (II) İyonlarını Adsorplama Performansının Derişime Bağlı Değişim Grafiği

5.6.3.6 Langmuir ve Freundlich izotermelerinin hesaplanması

Langmuir modeli homojen yüzeyler üzerindeki adsorpsiyona uygulanmaktadır. Langmuir modeli, adsorban yüzeyindeki belli sayıda aktif merkeze tek tabakalı adsorpsiyonu kabul eden ve belli kirletici derişiminde yüzeyin doygunluğa eriştiğini varsayan teorik bir modeldir.

Langmuir modelinin doğrusallaştırılmış şekli şöyledir [13, 46, 69]:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q^0} C_e + \frac{1}{bQ^0}$$

C_e: Denge durumunda adsorplanmadan çözültide kalan çözünen derişimi (mg L⁻¹)

q_e: Denge durumunda birim adsorban ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı (mg g⁻¹ adsorban)

b: Adsorpsiyon net entalpisi ile ilgili bir sabit.

Q⁰: Yüzeyde tam bir tek tabaka oluşturmak için adsorbanın birim ağırlığında adsorplanan madde miktarı (mg g⁻¹)

C_e' ye karşı C_e/q_e grafiğı çizilir ve bu grafikten Q⁰ ve b adsorpsiyon sabitleri bulunur.

Freundlich modeli kirletici derişimi arttıkça, dengede adsorplanan miktarların arttığı, heterojen yüzeylerdeki adsorpsiyonu ifade eden bir modeldir. Bu modelin doğrusallaştırılmış şekli aşağıdaki gibidir.

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

K_F ve n sırasıyla adsorpsiyon kapasitesini ve ilgisini gösteren sabitlerdir.

Adsorbanların üzerine Kurşun (II) adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich izeotermi çizilip sabit değerler hesaplanmıştır.

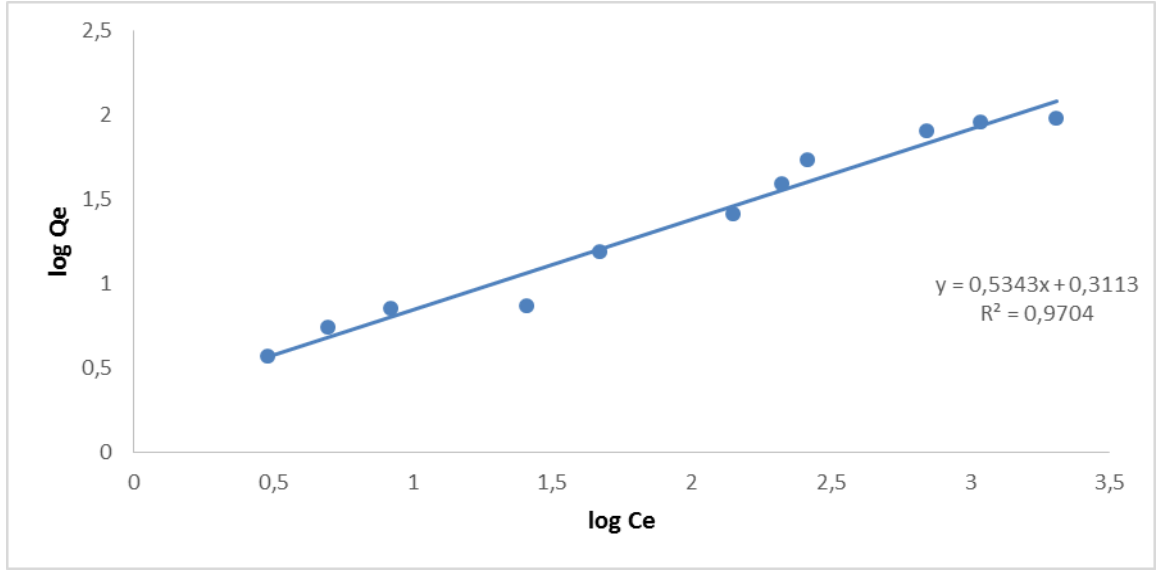
Kurşun (II) adsorpsiyonu için elde edilen veriler Tablo 5.11, 5.12' de verilmiş olup ve buna ait çizilen Langmuir ve Freundlich izoterm grafikleri Şekil 5.12, 5.13, 5.14, 5.15' de görölmektedir.

Tablo 5.11 Asma Yaprığının Üzerine Kurşun (II) Adsorpsiyonu İçin Langmuir ve Freundlich İzotermi Verileri

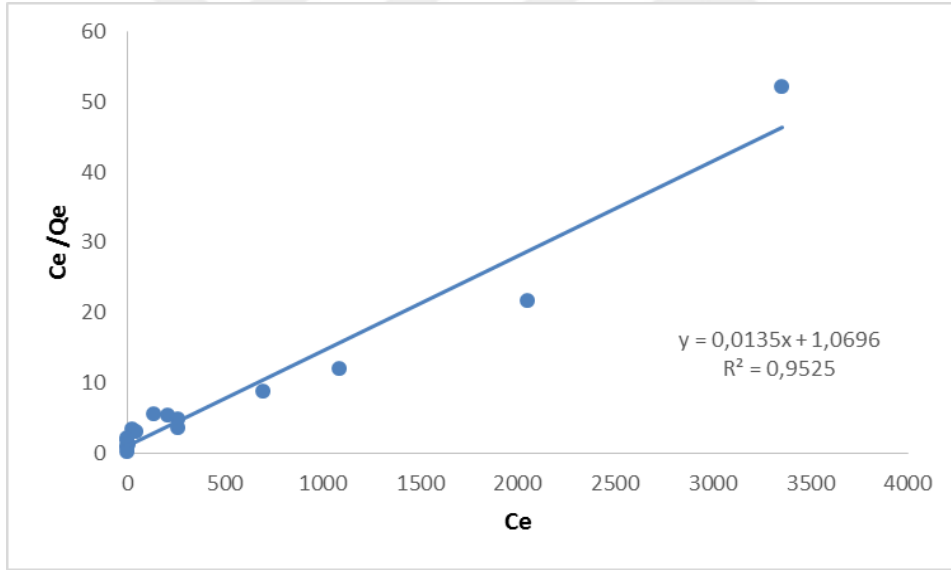
Pb⁺² Derişimi (mg/L)	q_e(mg/g)	C_e	Log q_e	Log C_e	C_e / q_e
5	0,425	0,75	-0,3716	-0,1249	1,7647
10	0,825	1,74	-0,0832	0,2417	2,1078
20	1,964	0,36	0,2931	-0,4436	0,1832
40	3,697	3,03	0,5678	0,4814	0,8195
60	5,502	4,98	0,7405	0,6972	0,9051
80	7,164	8,36	0,8551	0,9222	1,1660
100	7,415	25,85	0,8701	1,4124	3,4861
200	15,295	47,05	1,1845	1,6725	3,0761
400	25,851	141,50	1,4124	2,1507	5,4738
600	38,911	210,90	1,5900	2,3240	5,4202
800	53,921	260,80	1,7317	2,4163	4,8367
1000	73,375	266,25	1,8655	2,4250	3,6286
1500	80,175	698,25	1,9040	2,8440	8,7090
2000	90,651	1093,50	1,9573	3,0388	12,0628
3000	94,720	2052,75	1,9764	3,3123	21,6717
4000	64,301	3357,01	1,8082	3,5259	52,2083

Tablo 5.12 Kayısı Çekirdeğinin Üzerine Kurşun (II) Adsorpsiyonu İçin Langmuir ve Freundlich İzotermi Verileri

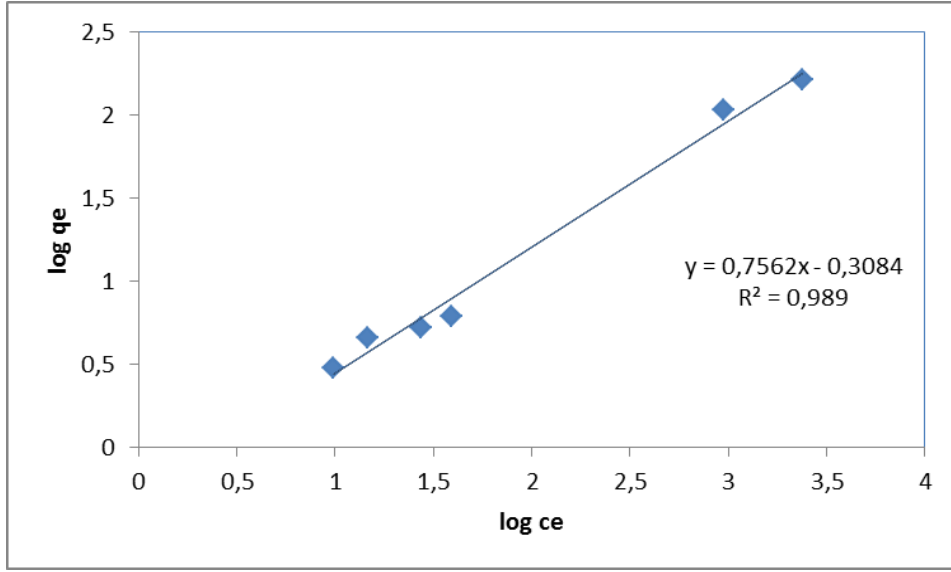
Pb⁺² Derişimi (mg/L)	q_e(mg/g)	C_e	Log q_e	Log C_e	C_e / q_e
5	0,3792	1,208	-4,211	0,08020	3,1856
10	0,7588	2,412	-0,1198	0,3823	3,1787
20	1,5165	4,835	0,1808	0,6843	3,1882
40	3,0204	9,796	0,4800	0,9910	3,2432
60	4,5275	14,725	0,6558	1,1680	3,2523
80	5,2540	27,460	0,7204	1,4387	5,2264
100	6,1151	38,851	0,7863	1,5893	6,3532
200	7,8901	121,101	0,8970	2,0831	15,3485
400	9,8501	301,501	0,9934	2,4792	30,6091
600	54,6301	53,702	1,7374	1,7299	0,9829
800	73,5001	65,001	1,8662	1,8129	0,8843
1000	97,5002	25,002	1,9890	1,3979	0,2564
2000	105,9501	940,501	2,0251	2,9733	8,8768
4000	161,2002	2388,002	2,2073	3,3780	14,8138
6000	472,9501	1270,501	2,6748	3,1039	2,6863
8000	456,0011	3440,001	2,6589	3,5365	7,5438



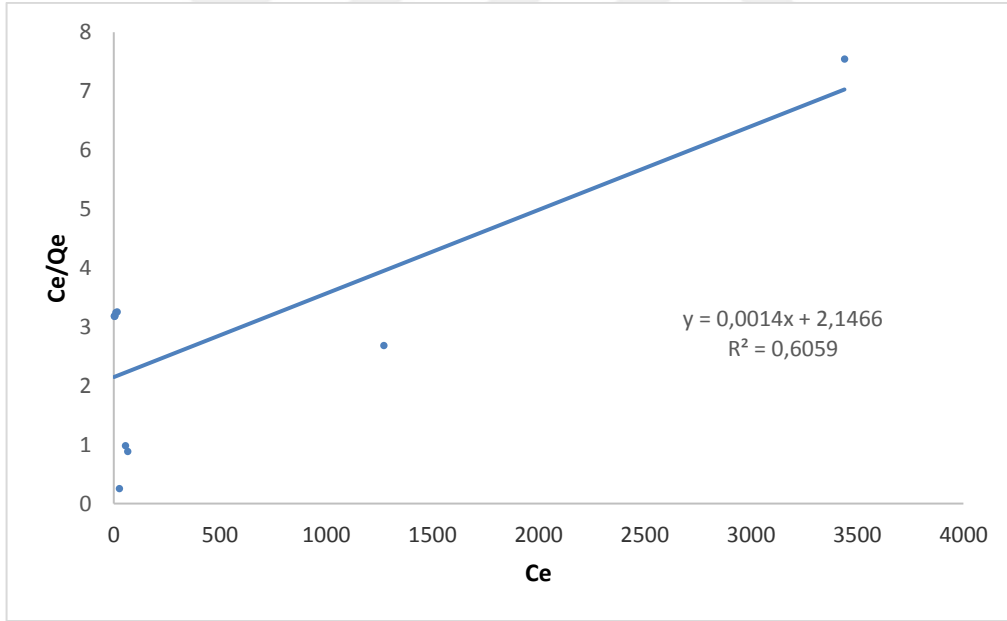
Şekil 5.12 Asma Yaprığının Üzerine Kurşun (II) İyonunun Adsorpsiyonu İçin Freundlich Grafiği



Şekil 5.13 Asma Yaprığının Üzerine Kurşun (II) İyonunun Adsorpsiyonu İçin Langmuir Grafiği



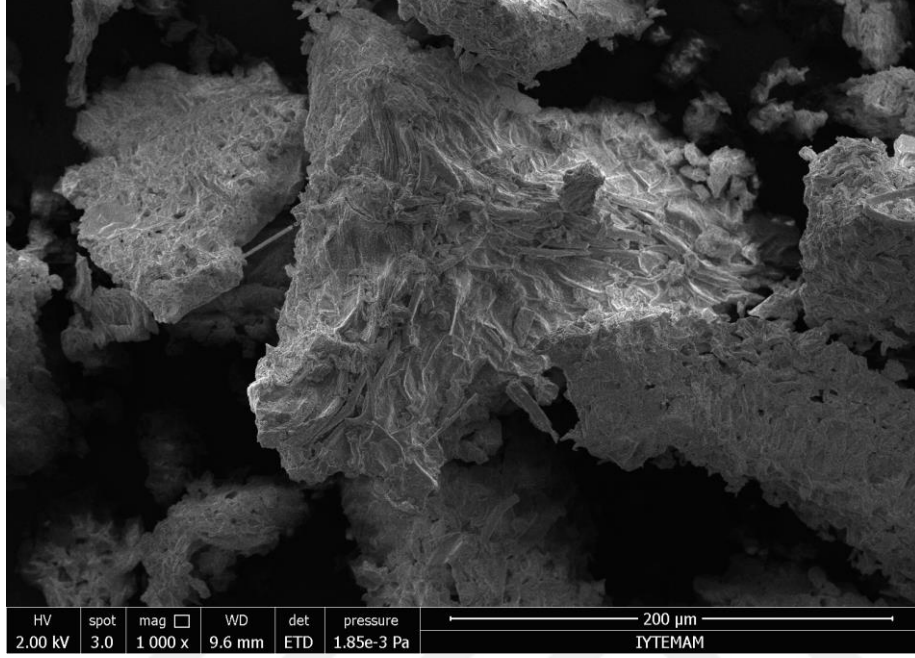
Şekil 5.14 Kayısı Çekirdeğinin Üzerine Kurşun (II) İyonunun Adsorpsiyonu İçin Freundlich Grafiği



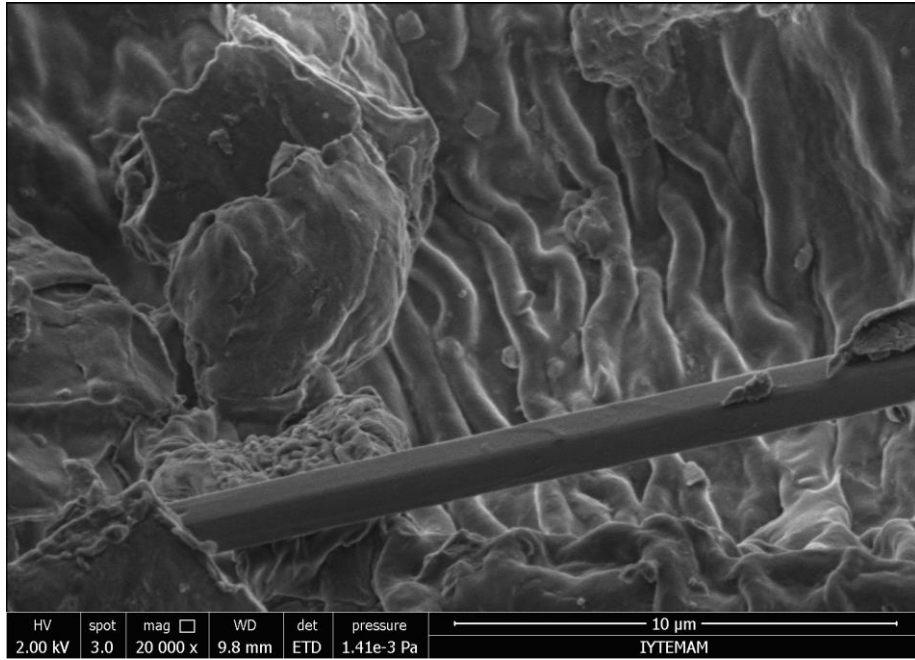
Şekil 5.15 Kayısı Çekirdeğinin Üzerine Kurşun (II) İyonunun Adsorpsiyonu İçin Langmuir Grafiği

6. ADSORPSİYON KARAKTERİZASYONU

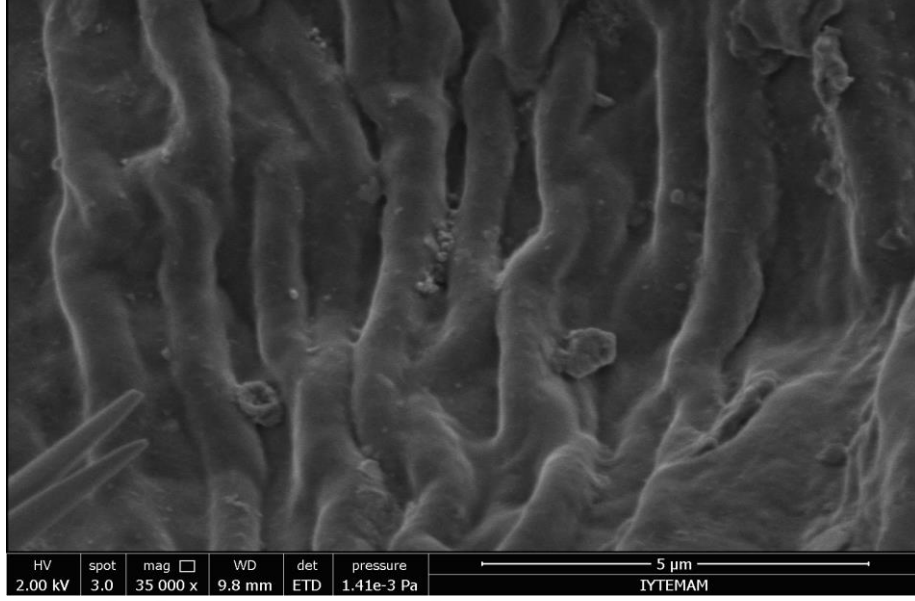
6.1 Asma Yapağı ve Kayısı Çekirdeği Kabuğu SEM Görüntüleri



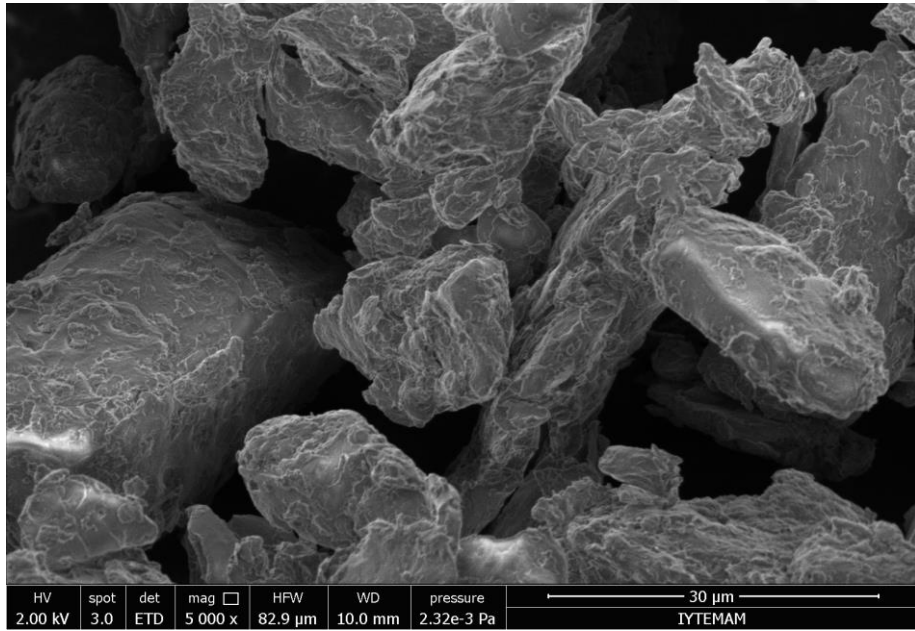
Şekil 6.1 Asma Yapağı (Adsorpsiyon Öncesi) SEM Görüntüsü



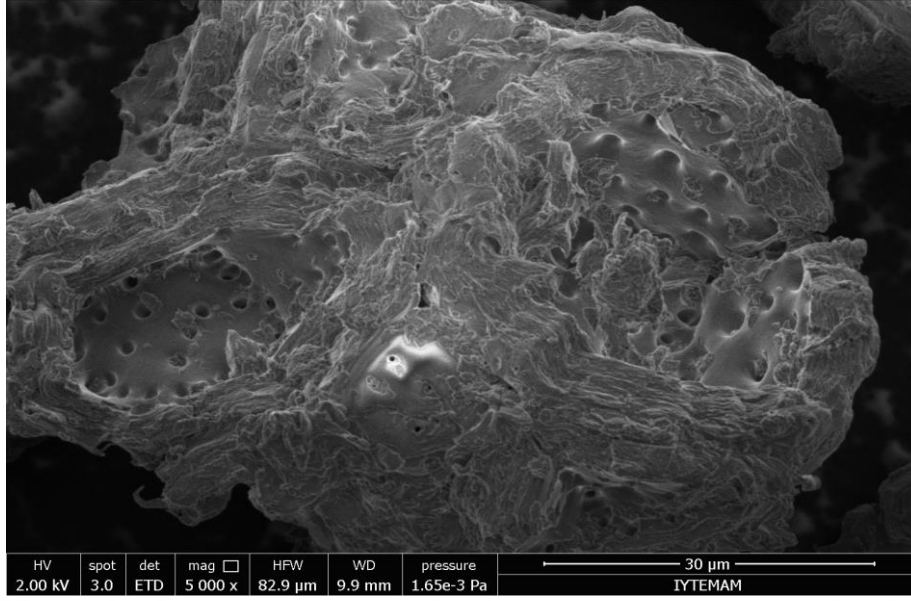
Şekil 6.2 Asma Yapağı- Pb²⁺ Adsorpsiyonundan Sonra SEM Görüntüsü



Şekil 6.3 Asma Yaprığı- Pb^{2+} Adsorpsiyonundan Sonra SEM Görüntüsü

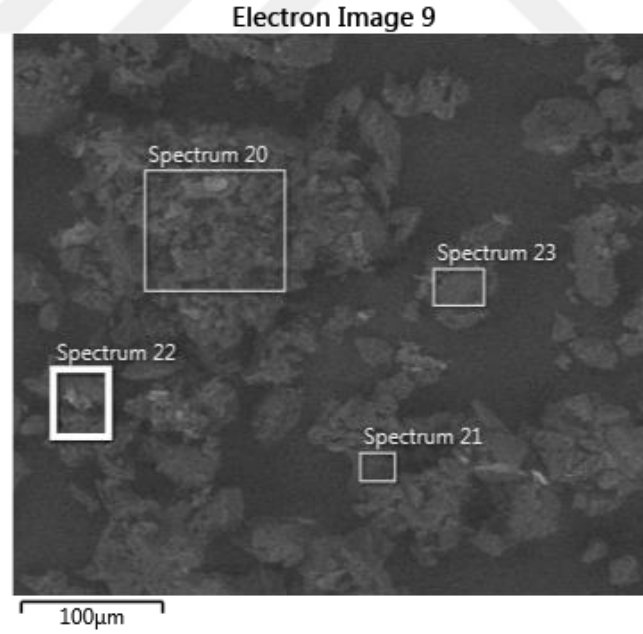


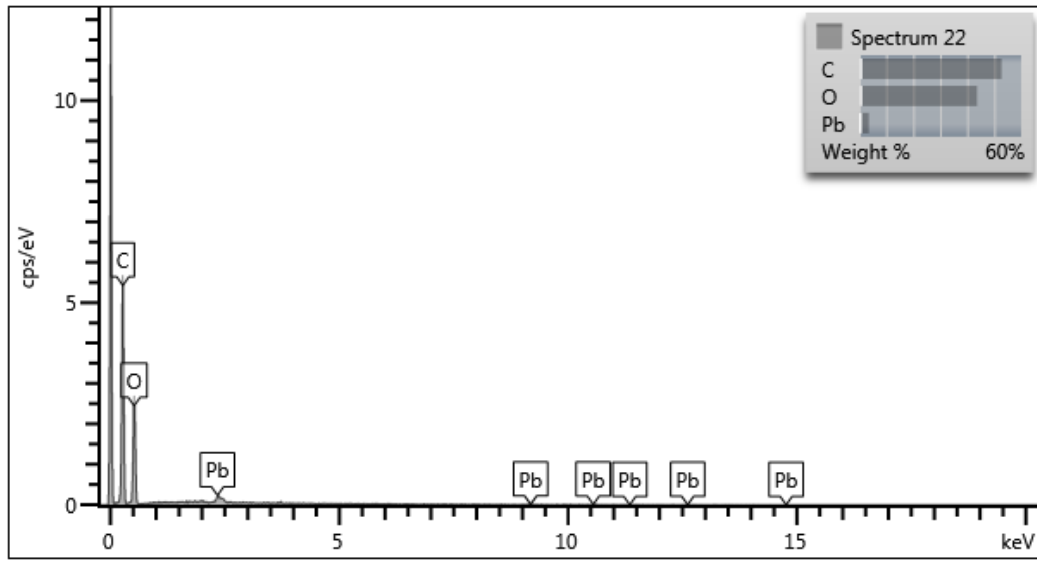
Şekil 6.4 Kayısı Çekirdeği Kabuğu (Adsorpsiyon Öncesi) SEM Görüntüsü



Şekil 6.5 Kayısı Çekirdeği Kabuğu Pb^{2+} Adsorpsiyonundan Sonra SEM Görüntüsü

6.2 Kayısı Çekirdeği Kabuğu EDX Görüntüleri





Element	Wt%	Atomic %
C	52.76	61.56
O	43.60	38.19
Pb	3.65	0.25
Total:	100.00	100.00

Şekil 6.6 Pb^{2+} İçin Kayısı Çekirdeği Kabuğu EDX Görüntüsü

7. TARTIŞMA VE SONUÇLAR

Bu çalışmada doğada bulunan ve atık olarak adlandırılan doğal materyallerin kullanılması ile sulardan Kurşun (II) giderimi amaçlanmıştır. Adsorban olarak asma yaprağı, kayısı çekirdeği doğrudan kullanılmıştır. Bu amaçla kesikli sistem ile Kurşun (II) iyonları standart çözeltileri, 0,25 g adsorbanla karıştırılmıştır. Adsorpsiyon kapasitesine etki eden temas süresi, pH, sıcaklık ve derişim değerleri incelenmiştir.

İlk olarak adsorpsiyon performansına etki eden parametrelerden temas süresi belirlenmiştir. Buna göre 0,25 g asma yaprağı ile 20 mg\L Kurşun (II) muamele edildiğinde optimum süre 120 dk, kayısı çekirdeği kabuğu için 15 dk bulunmuştur. Asma yaprağının 120 dk sürede %98,2 Kurşun (II) giderdiği, kayısı çekirdeğinin 15dk sürede %75,84 Kurşun (II) giderdiği bulunmuştur.

En yüksek adsorpsiyona sahip adsorbanların Kurşun (II) iyonu adsorpsiyonuna pH etkisi incelenmiştir. Bunun sonucunda en yüksek adsorpsiyonun tamponsuz ortamda olduğu bulunmuştur (pH=7,25).

Sıcaklık parametresi incelendiğinde ise, adsorbanların Kurşun (II) iyonları adsorpsiyonunun ekzotermik olması sebebiyle sıcaklığın yükselmesiyle adsorpsiyon düşmektedir. Optimum sıcaklığın 20°C olduğu görülmüştür.

Adsorbanların Kurşun (II) giderimine ilişkin performans kriterleri incelendikten sonra adsorpsiyon entalpisi (ΔH), adsorpsiyon entropisi (ΔS), Gibbs serbest enerjisi (ΔG) hesaplanmıştır. Bulunan değerler asma yaprağı için sırasıyla şöyledir; $-17732,0992 \text{ j.mol}^{-1}$, $-32,09204 \text{ j.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ve $-8324,3117 \text{ j.mol}^{-1}$. Kayısı çekirdeği için bulunan değerler sırasıyla; $6065,2293 \text{ j.mol}^{-1}$, $29,4623 \text{ j.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ve $-2571,6439 \text{ j.mol}^{-1}$ dür.

Sabit sıcaklık ve basınçta kendiliğinden gerçekleşen adsorpsiyon sırasındaki serbest entalpi değişimi yani adsorpsiyon serbest entalpisi ΔG her zaman eksi işaretlidir. Diğer taraftan sıvı ortamında daha düzensiz olan tanecikler katı yüzeyinde tutunarak daha düzenli hale geldiğinden dolayı

adsorpsiyon sırasındaki entropi değişimi yani adsorpsiyon entropisi ΔS de her zaman eksi işaretlidir. Adsorpsiyon serbest entalpisi ve adsorpsiyon entropisinin daima eksi işaretli olması adsorpsiyon sırasındaki entalpi değişiminin yani adsorpsiyon entalpisi $\Delta H'$ nin daima eksi işaretli olmasını gerektirmektedir. Adsorpsiyon ısısı olarakta adlandırılan adsorpsiyon entalpisinin eksi işaretli olması adsorpsiyon olayının daima ısı veren yani ekzotermik olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon ısısı katı yüzeyine doymamış kuvvetlerle adsorplanan tanecikler arasındaki etkileşimlerden kaynaklanmaktadır.

$\Delta H'$ nin -20 kJ mol^{-1} civarında olması etkileşimler sonundaki tutulmaların fiziksel adsorpsiyon, -200 kJ mol^{-1} civarında olması ise etkileşimler sonundaki tutulmaların kimyasal adsorpsiyon olduğunu göstermektedir [73]. Asma yaprağının Kurşun (II) adsorpsiyonuna ilişkin bulunan ΔH değerinin $-17,7320 \text{ kJ.mol}^{-1}$, kayısı çekirdeğinin Kurşun (II) adsorpsiyonuna ilişkin bulunan ΔH değerinin $6,0652 \text{ kJ.mol}^{-1}$ olması ve kısa sürede olması olayın fiziksel bağlanma şeklinde olduğunu düşündürmektedir.

Asma yaprağının Kurşun (II) iyonu adsorpsiyon izotermine ait veriler Tablo 5.11' de verilmiş ve ilgili eğriler Şekil 5.12 ve Şekil 5.13' de çizilmiştir. Oluşturulan eğrilerden asma yaprağı tarafından adsorplanan Kurşun (II) iyonlarının Freundlich izotermine ($R^2= 0,9704$) ve Langmuir izoterminin ($R^2= 0,9525$) her ikisine de uygun olduğu görülmektedir. Ancak Freundlich izotermine daha yatkın olduğunu söyleyebiliriz. Freundlich modeli, kirletici derişimi arttıkça, dengede adsorplanan miktarların arttığı, heterojen yüzeylerdeki adsorpsiyonu ifade eden bir modeldir.

Kayısı çekirdeğinin Kurşun (II) iyonu adsorpsiyon izotermine ait veriler Tablo 5.12' de verilmiş ve ilgili eğriler Şekil 5.14 ve Şekil 5.15' de çizilmiştir. Oluşturulan eğrilerden kayısı çekirdeği tarafından adsorplanan Kurşun (II) iyonlarının Freundlich izotermine ($R^2= 0,9890$ uygunluk göstermektedir (Langmuir izotermine ait $R^2= 0,6059$ bulunmuştur).

Freundlich izoterm grafiğinden hesaplanan kapasiteler, asma yaprağı için; $n= 1,8716$, $k_F= 2,048$ olarak bulunmuştur (n :Adsorpsiyon yoğunluğu,

k_F : Adsorpsiyon kapasitesi), kayısı çekirdeği kabuğu için; $n = 1,3224$, $k_F = 0,4916$ değerleri bulunmuştur.

Asma yaprağının giderim kapasitesi, 120 dk, 20°C ve tamponsuz ortamda yaklaşık olarak 94,72 mg Kurşun (II) / g asma yaprağı olarak bulunmuştur. Kayısı çekirdeği kabuğu giderim performansı, 15 dk, 20°C ve tamponsuz ortamda yaklaşık olarak 472,95 mg Kurşun (II) / g kayısı çekirdeği olarak bulunmuştur. Kullanılan adsorbanların Kurşun (II)'yi adsorplamasının diğer bir nedeni ise selülozik yapıda olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Selülozik yapılar birçok anyonik, katyonik gruplar ve adsorpsiyon için boşluklar bulunmaktadır. Kurşun (II)'nin bu boşluklara ve anyonik gruplara tutunarak adsorbanlara adsorplandığı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Dönmez, R., Doğal Kil Mineralleri Kullanılarak Atık Sulardan Kurşun(II) İyonunun Adsorpsiyonu, Celal Bayar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya, Manisa, 2006, 104. (Yüksek Lisans Tezi).
- [2] Kabaş, N.G., Modifiye Edilmiş Pomza İle Ağır Metal Uzaklaştırılması, SÜLEYMAN Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya, Isparta, 2007, 78 s, (Yüksek Lisans Tezi).
- [3] Önverdi, A., Pirit ve Sentetik Demir Sülfür Kullanılarak Sulu Çözeltilerden Cu(II), Cd(II) ve Pb(II) Giderimi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ, 2005
- [4] Fırat, B., Atık Sulardan Pb(II) ve Cu(II) İyonlarının Yumurta Kabuğu ile Uzaklaştırılması ve Optimum Koşulların Belirlenmesi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2007 (Yüksek Lisans Tezi).
- [5] Kahvecioğlu Ö, Kartal G, Güven A, Timur S, 2009. Metallerin Çevresel Etkileri-I, Metalurji, 136.Sayı, http://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi136/d136_4753.pdf.
- [6] Dökmeci İ, Dökmeci AH, Toksikoloji Zehirlendirmede Tanı ve Tedavi, 4.Baskı, Nobel Tıp Kitabevleri, 2005.
- [7] Duman, O., Doğal Nano Killer İle Atık Sulardan Zn^{+2} ve Pb^{+2} Ağır metallerinin Giderilmesi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği, Konya, 2012, 62 s. (Yüksek Lisans Tezi.)
- [8] Mutluay, H., Su Kimyası, Beta Basım, Yayın, Dağıtım A.Ş., İstanbul, 1996.
- [9] Örnek, A., 2006, Modifiye edilmiş meşe palamudu posası ile Pb^{2+} , Zn^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarının adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 3.
- [10] Boysan, F., Poliüre-Poliamin Reçinesi Kullanılarak Atık Sulardaki Ağır Metal Kirliliğinin Adsorpsiyonla Gideriminin İncelenmesi, Sakarya Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü, Mayıs 2008 (Doktora Tezi).
- [11] Atanassova, I., 1999, "Competitive Effect of Copper, Zinc, Cadmium and Nickel on Ion Adsorption and Desorption by Soil Clays", Water, Air and

Soil Pollution, 113, 115-125.

[12] Klassen, C.D., Amdur, M.O., and Doull, J., 1986, "Toxicology." 3th Ed. Macmillan Publishing Company, NewYork.

[13] Atalay, D.E., Modifiye Edilmiş Talaşla Ağır Metal Uzaklaştırılması, Süleyman Demirel Üniv., Isparta, 2007 (Yüksek Lisans Tezi).

[14] Castaing, P., Assor, R., , "Heavy Metal Origin And Concentration In The Sediments Of The Pointe A Pitre Bay", Env. Geo. Water Science; 8(4), 175-184,1986

[15] Tonguç, E., " Meslek Hastalığı Klavuzu Broşürleri", Türk Tabipler Birliği Yayını, Ankara, 1992

[16] Özacar, M., Yılmaz, G., Şengil, İ.A., 2002, Kalsine Alunit Üzerine Dispers Boyaların Adsorpsiyonu, SAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 6(1), 40-44.

[17] B. Bigersson, O. Sterner, E. Zimerson, Chemie und Gesundheit "Eine verständliche Einführung in die Toxikologie", VCH Verlagsgesellschaft, 1988, ISBN 3-527-26455-8

[18] John H. Duffus, Howard G.J. Worth, "Fundamental toxicology for chemists", Cambridge, UK : Royal Society of Chemistry Information Services, c1996

[19] Örün, E., Yalçın, S., Kursun, Civa, Kadmiyum: Çocuk Sağlığına Etkileri ve Temasın Belirlenmesinde Saç Örneklerinin Kullanımı, Ankara Üniversitesi Çevre Bilimleri Dergisi, 2011, 3(2), 73-81

[20] http://www.msceast.org/hms/res_field.html

[21] John H. Duffus, "Environmental toxicology", New York : Wiley, 1980

[22] European Commission DG ENV. E3 Project ENV.E.3/ETU/2000/0058, "Heavy Metals in Waste" February 2002, Danimarka

[23] Alexander Rether, 2002, Doktora Tezi, Münih Teknik Üniversitesi, Entwicklung und Charakterisierung wasserlöslicher Benzoyl thioharnstoff funktionalisierter Polymere zur selektiven Abtrennung von Schwermetallionen aus Abwässern und Prozesslösungen

[24] <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/phs5.html>

[25] Klaassen CD, 2009ç (Çeviri: Kalkan Ş, Soner BC), Ağır Metaller ve Ağır Metal Antagonistleri (Konu:65), Brunton LL, Lazo JS, Parker KL (Editors), (Çeviri Editörü: Süzer Ö), Tedavinin Farmakolijik Temeli, Nobel Tıp Kitapevleri, 2009

[26] Bakar, C., Baba, A., Metaller Ve İnsan Sağlığı: Yirminci Yüzyıldan Bugüne Ve Geleceğe Miras Kalan Çevre Sağlığı Sorunu, 1.Tıbbi Jeoloji Çalıştayı, 30 Ekim–1 Kasım 2009, Ürgüp Bld., Kültür Merkezi, Ürgüp/ Nevşehir, 162-185.

[27] DPT, Sekizinci Beş Yıllık kalkınma Planı, “Madencilik ÖİK Raporu Metal Madenler Alt Komisyonu Kurşun-Çinko-Kadmiyum Çalışma Grubu Raporu” Ankara, 2001, 69-75.

[28] Şahan, A., Farmosetik Maddelerin Aktif Çamur Arıtma Prosesinde Abiyotik Gideriminin İncelenmesi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği, Adana, 2007, 79 s, (Yüksek Lisans Tezi)

[29] Ergüvençler, F. Doğal Atık Adsorbanlar Kullanarak Sulardan Toksik Metal Giderimi, Celal Bayar Ün., Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya, Manisa, 2015, 78, (Yüksek Lisans Tezi)

[30] Berkem, A.R. ve Baykut, S., Fizikokimya- Adsorpsiyon, İstanbul Üniversitesi, Kimya Fakültesi, İstanbul, 1984.

[31] Karaman, İ.,Soma Linyitinin Fiziksel Aktivasyonu ve Aktiflenmiş Ürüne Boyarmadde Adsorpsiyonu, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği, Ankara, 2010, 122 s, (Yüksek Lisans Tezi)

[32] Arıkan, N., Sudaki Bazı Kirleticilerin Aktif Karbonla Giderilmesi., Uludağ Üniversitesi, Bursa, 1991, 110 s (Yüksek Lisans Tezi)

[33] Yener, J.. Atık Sulardaki Fenol ve Klorofenollerin Adsorpsiyon Yöntemi ile Giderilmesi., Hacettepe Üniversitesi, 108 s., Ankara, 1997, (Yüksek Lisans Tezi)

[34] Koçer, O., Zeytin Posası (Pirina) Üzerine Malaşit Yeşili’nin Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyonu, Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya, Kilis, 2013, 67s, (Yüksek Lisans Tezi)

- [35] Filiz, E., Doğal Kaynaklardan Elde Edilen Adsorbanlarla Sulardan Ağır Metal Giderimi, İstanbul Teknik Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2007 (Yüksek Lisans Tezi).
- [36] Kertmen, M., "Fabrika Atıklarının Neden Olduğu Boyar Madde Kirliliklerinin Biyolojik Adsorbent Kullanılarak Sulu Ortamdan Adsorpsiyon Tekniği İle Uzaklaştırılması"., Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2006, (Yüksek Lisans Tezi)
- [37] Karabulut, S., Karabakan, A., Denizli, A., Yürüm, Y., ‘‘Batch Removal of Copper (II) And Zinc (II) From Aqueous solution With Low-Rank Turkish Coals’’ *Separation and Purification Technology*, 2000, 18, 177-184.
- [38] Ng, J.C.Y., Cheung, W.H., McKay, G., Equilibrium studies for the sorption of lead from effluents using chitosan, *Chemosphere*, 2003,52,1021-1030.
- [39] Wong, Y. C., Szeto, Y. S., Cheung, W. H., McKay, G., Adsorption of acid dyes on chitosan-equilibrium isotherm analyses, *Process Biochem.*, in press 2003.
- [40] Aksu, Z., Yener, J., A comparative adsorption/biosorption study of mono-chlorinated phenols onto various sorbents, *Waste Management*, 2001, 21, 695-702.
- [41] Aksu, Z., Biosorption of Reactive Dyes by Dried Activated Sludge: Equilibrium and Kinetic Modelling. *Biochemical Eng. J.*, 2001, 7,79-84.
- [42] Aksu, Z., Çalık, A., Dursun, A. Y., Demircan, Z., Biosorption of iron(III)-cyanide complex anions to *Rhizopus arrhizus*: application of adsorption isotherms, *Process Biochem.*, 1999, 34,483-491.
- [43] Erdoğan, S.İ., Tekstil Atık Sularındaki Boyarmaddelerin Lignin İle Adsorpsiyonu, Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya, Denizli, 2010, 90, (Yüksek Lisans Tezi)
- [44] Dubinin, M.M. and Radushkevich, L.V. 1947. *Proc. Acad. Sci. USSR*, 55, 331.
- [45] Sarıkaya, Y. 1997. *Fizikokimya*. Gazi Kitabevi, Ankara

- [46] Ho, Y. S., Porter, J. F., McKay, Equilibrium Isotherms Studies for the Sorption of Divalent Metal Ions onto Peat: Copper, Nickel and Lead Single Component Systems, *Water, Air and Soil Pollution*, 2002, 141, 1-33.
- [47] Temkin, M.J., Pyzhev, V., 1940, "Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalysis, *Acta Physiochim*", *Acta Pysiochim USSR*, 12, 217.
- [48] Chu, H. C. and Chen, K. M., 2002a. Reuse of Activated Sludge Biomass: I. Removal of Basic Dyes from Wastewater by Biomass. *Process Bio.*, 37: 595- 600.
- [49] Keskinan, O., Goksu, M. Z. L., Yuceer, A., Basibuyuk, M., Forster, C. F., 2003. Heavy Metal Adsorption Characteristics of A Submerged Aquatic Plant (*Myriophyllum spicatum*). *Process Biochem.*, 39(2): 179-183.
- [50] Sawyer, C. N., McCarty, P. L., 1978. *Chemistry for Environmental Engineering*, McGraw Hill Inc., Singapore, 519s.
- [51] Basibüyük, M. and Forster, C.F., 2003. An Examination of Adsorption Characteristics of a Basic Dye (Maxilon Red BL-N) on to Live Activated Sludge System. *Process Biochem.*, 38: 1311-1316.
- [52] Waranusantigul, P., Pokethitiyook, P., Kruatrachue, M., Upatham, E. S., 2003. Kinetics of Basic Dye (methylene blue) Biosorption by Giant Duckweed (*Spirodela polyrrhiza*). *Environmental Pollution*, 125: 385-392.
- [53] Ho, Y. S., McKay, G., 1999. Pseudo-Second Order Model for Sorption Processes. *Process Biochem.*, 34: 451-465.
- [54] Messina, P. V., Schulz, P. C., 2006. Adsorption of Reactive Dyes on Titania- Silica Mesoporous Materials, *J. of Colloid and Interface Science*, 299: 305-320.
- [55] Dakikiy, M., Khamis, M., Manassra, A., Mer'eb, M., 2002. Selective Adsorption of Chromium (VI) in Industrial Wastewater Using Low-Cost Abundantly Available Adsorbents. *Advances in Environ. Res.*, 6: 533-540.
- [56] Nollet, H., Roels, M., Lutgen, P., An Der Meeren, P., Verstraete, W., 2003. Removal of PCBs From Wastewater Using Fly Ash, *Chemosphere*, 53: 655-665.

- [57] Ho, Y. S., Wang, C. C., 2004. Pseudo-Isotherms for the Sorption of Cadmium Ion onto Tree Fern. *Process Biochem.*, 39: 759-763.
- [58] Kumar, K. V. and Porkodi, K. 'Relation between some two- and three-parameter isotherm models for the sorption of methylene blue onto lemon peel *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 138(3), 633-635.
- [59] Arslanoglu, H., Altundoğan H.S., Tumen, F., 'Preparation of cation exchanger from lemon and sorption of divalent heavy metals' *Bioresource Technology*, 2008, 99, 2699–2705.
- [60] El-Helow, E.R and El-Ahawany, M.A., 'Lichenase production by catabolite repression-resistant *Bacillus subtilis* mutants: Optimization and formulation of an agro-industrial by-product medium', *Enzyme and Microbial Technology*, 1999, 24, 325–331.
- [61] Bhatnagar, A.K. and Minocha, M.S.' Adsorptive removal of cobalt from aqueous solution by utilizing lemon peel as biosorbent' *Biochemical Engineering Journal*, 2010, 48, 181–186.
- [62] Pascucci, P.R., "Simultaneous multielement study of binding of metal in solution by an Algal biomass, *Chlorella Vulgaris*, *Analytical Letters*, 1993, 26(3), 445-455.
- [63] Halim S.H., Shehata A.M.A., El-Shatat M.F., "Removal of lead ions from industrial waste water by different types of natural materials" chemistry department, Faculty of Science, Pergamon, *Water Research*, 2003, 1678-1683.
- [64] Naseem R., Tahir S.S., 2001, "Removal of Pb (II) from aqueous/acidic solutions by using bentonite as an adsorbent", *Water Res.*, 35, 3982-3986.
- [65] Ar, I., Murathan, A., Alıcılar, A., Gürü, M., 1998, Sulu Fazlarda Kurşun Giderimi, 3.Ulusal Kimya Mühendisleri Kongresi, Atatürk Üniversitesi, Erzurum.
- [66] Gharaibeh, S. H., Abu-El-Sha'r W. Y., Al-Kofahi. M. M., 1998. Removal of Selected Heavy Metals from Aqueous Solutions Using Processed Solid Residue of Olive Mill Products, *Wat. Res.*, Vol. 32, No. 2, 498-502.
- [67] Vaughan, T., Seo, W. C, Marshall, E. W., 2000, Removal of Selected

Metal Ions from Aqueous Solution Using Modified Corncobs, Food and Nutrition Research, Department of Human Environment and Family Sciences, North Carolina A&T State University, Greensboro, USA.

[68] Vazquer, G., Antorrena, G., Gonzales, J., Doval M. D., 1994, Adsorption of Heavy Metal Ions by Chemically Modified Pinus Pinaster Bark, Biotransformations, Production Technologies, v 48, n 3. s 251-255.

[69] Çetinkaya, S., Doğal Atık Adsorbanlar Kullanılarak Sulardan Kurşun ve Kadmiyum (Pb^{2+} , Cd^{2+}) Gideriminin Araştırılması, Celal Bayar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya, Manisa, 2016, 85, (Yüksek Lisans Tezi)

[70] Mutlu, S., Fındık Kabuğu ve Üzüm Çekirdeğinden Üretilen Aktif Karbonlar İle Kurşun İyonlarının Adsorpsiyonu, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Anabilim Dalı: Kimya Mühendisliği Programı: Kimya Mühendisliği, İstanbul 2009, (Yüksek Lisans Tezi).

[71] Araç, E., Sulu Çözeltideki Kurşun ve Bakır İyonlarının Sepiyolit İle Adsorpsiyonu, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü. Yüksek lisans tezi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Kimya Mühendisliği Programı Anabilim Dalı: Herhangi Mühendislik, Bilim Programı: Herhangi Prog 2014, 83 s.

[72] Arslanoğlu, H., Tümen, F., Sitrik Asitle Modifiye Edilmiş Şeker Pancarı Küspesi ile Sulu Çözeltilerden $Pb(II)$ ve $Cd(II)$ Giderilmesi, Fırat Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Fırat Univ. Journal of Engineering 23279, Elazığ, 2015, 27(1), 85-99.

[73] Targan, Ş., Tirtom, V.N. , “Arsenic Removal from Aqueous System Using Modified Chestnut Shell”, Desalination and Water Treatment, 2014, DOI:10.1080/19443994.2014.942377.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Ömer ERGÜVENERLER

Doğum Yeri ve Yılı : İzmir, 1986

Medeni Hali : Evli

Yabancı Dili : İngilizce

E-posta : omer.ergvnrlr@gmail.com

Eğitim Durumu

Lise : Bandırma Kültür Eğitim Vakfı(Y.D.A) , 2000-2004

Lisans : Celal Bayar Üniversitesi, Kimya Bölümü, 2005-2011

Yüksek Lisans : Celal Bayar Üniversitesi, Kimya Bölümü, 2014-2017
(Halen)