BİR NANO ADSORBENT İLE
ATIKSULARDAN KURŞUN GİDERİMİ

Taner ÇELİK

Yüksek Lisans Tezi
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Temel İşlemler ve Termodinamik Bilim Dalı
Prof. Dr. Oral LAÇİN
2015
Her Hakkı Saklıdır

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BİR NANO ADSORBENT İLE ATIKSULARDAN KURŞUN GİDERİMİ

Taner ÇELİK

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
Temel İşlemler ve Termodinamik Bilim Dalı

ERZURUM
2015

Her hakkı saklıdır

T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TEZ ONAY FORMU

BİR NANO ADSORBENT İLE ATIKSULARDAN KURŞUN GİDERİMİ

Prof. Dr. Oral LAÇİN danışmanlığında, Taner ÇELİK tarafından hazırlanan bu çalışma 02/10/2015 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı – Temel İşlemler ve Termodinamik Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak **oybirliği(3/3)** ile kabul edilmiştir.

Başkan	: Prof. Dr. Oral LAÇİN	*İmza*	:
Üye	: Yrd. Doç. Dr. Bahar BAYRAK	*İmza*	:
Üye	: Yrd. Doç. Dr. Tuba YETİM	*İmza*	:

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulu 08.../10.../2015 tarih ve ..39../...1395..... nolu kararı ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. Ertan YILDIRIM
Enstitü Müdürü

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

BİR NANO ADSORBENT İLE ATIKSULARDAN KURŞUN GİDERİMİ

Taner ÇELİK

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Temel İşlemler ve Termodinamik Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Oral LAÇİN

Bu çalışmada, adsorbent olarak seçilen nano-hidroksiapatit (n-HA) ile kesikli proses yöntemi uygulanarak kurşun (II) (Pb^{+2}) iyonlarının adsorpsiyonu incelenmiştir. Adsorpsiyona etki eden parametreler olarak; sıcaklık, pH, adsorbent miktarı ve karıştırma hızı seçilmiştir. Bu parametreler ışığında; adsorpsiyon kapasitesi, adsorpsiyon izotermleri, adsorpsiyon kinetik modellerine uygunluk ve adsorpsiyon termodinamiği incelemeleri yapılmıştır.

İnceleme sonunda n-HA adsorbenti ile Pb^{+2} gideriminde elde edilen deneysel verilerden optimum sonuçlar şu şekilde bulunmuştur: sıcaklık 30 °C, pH 6, karıştırma hızı 300 rpm adsorbent miktarı 0,17 g ve maksimum adsorpsiyon kapasitesi 1020,41 mg/g'dir. Ayrıca, Freundlich izoterm modeline uyumlu olduğu ve adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci mertebe reaksiyon kinetik modeline uyduğu, adsorpsiyon termodinamiğinden fiziksel adsorpsiyonla adsorplandığı ve adsorpsiyon işleminin kendiliğinden gerçekleşen ekzotermik bir proses olduğu anlaşılmıştır.

2015, 94 sayfa

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Kurşun (II), Nano-Hidroksiapatit, Adsorpsiyon Kinetiği, Termodinamik

ABSTRACT

Master Thesis

LEAD REMOVAL FROM SEWAGE WITH A NANO ADSORBENT

Taner ÇELİK

Atatürk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemical Engineering
The Science of Unit Operations and Thermodynamics
Supervisor: Prof. Dr. Oral LAÇİN

The adsorption of lead (II) (Pb^{+2}) ions by applying nano- hydroxyapatite (n- HA) and the discontinous process method which were selected as adsorbents, were examined in this study. The selected parametres which affect adsorption; heat, pH, the adsorbent amount, and the mixing speed. In the consideration of these parametres were these factors examined: the adsorption capacity, adsorption isoterms, conformty to adsorption kinetics models, and the adsorption thermodynamics.

The optimum results of experimental data derived from the n- HA adsorbent and the Pb^{+2} removal at the end of the examination were found in this way: heat 30°C, pH 6, mixing speed 300 rpm, adsorbent amount 0,17 g and the maximum adsorption capacity 1020,41 mg/g. By the way, it was determined that it was consonant to the Freundlich isotherm model and to the pseudo- second level reaction kinetics model of the adsorption kinetics, that it was adsorbed with physical adsorption from the adsorption thermodynamics, and it was a spontaneous exothermic process of the adsorption process.

2015, 94 pages

Keywords: Adsorption, Lead (II), Nano- Hydroxyapatite, Adsorption Kinetics, Thermodynamics.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimim ve tez çalışmalarımda gösterdiği destek, yardım ve değerli görüşlerinden dolayı saygıdeğer hocam Sayın Prof. Dr. Oral LAÇİN'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca kimyasal madde, deney araç ve gereçleri kullanımında her türlü desteği sağlayan Kimya Mühendisliği Bölümü Başkanlığı ve personeline teşekkürlerimi sunarım.

Tezime yardımcı olan sevgili eşime ve çocuklarıma sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Taner ÇELİK
Eylül, 2015

İÇİNDEKİLER

ÖZET i
ABSTRACT ii
TEŞEKKÜR iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ vii
ŞEKİLLER DİZİNİ ix
ÇİZELGELER DİZİNİ xiii
1. GİRİŞ 1
2. KURAMSAL TEMELLER 3
2.1. Hidroksiapatit 3
2.1.1. Hidroksiapatite genel bakış 4
2.1.2. Hidroksiapatit üretim yöntemleri 6
2.2. Kurşun 8
2.2.1. Kurşunun insanlar sağlığı üzerine etkisi 11
2.2.2. Kurşun giderme yöntemleri 13
2.2.2.a. Kimyasal çöktürme 13
2.2.2.b. Ultrafiltrasyon sistemler 13
2.2.2.c. İyon değiştirme yöntemi 14
2.2.2.d. Ters osmoz 14
2.3. Adsorpsiyon 15
2.3.1. Adsorpsiyon türleri ve tipleri 16
2.3.1.a. Fiziksel adsorpsiyon 17
2.3.1.b. Kimyasal adsorpsiyon (Kemisorpsiyon) 19
2.3.1.c. İyonik (Değişim) adsorpsiyon 20
2.3.1.d. Biyolojik adsorpsiyon 20
2.3.2. Adsorpsiyona etki eden parametreler 21
2.3.2.a. Adsorbentin yüzey alanı 21
2.3.2.b. Adsorbanın gözenek büyüklüğü 22
2.3.2.c. Adsorbanın tanecik boyutu 22
2.3.2.d. Adsorbatın çözünürlüğü 23

2.3.2.e. Adsorpsiyon ortamının pH değeri 23
2.3.2.f. Adsorpsiyon sıcaklığı 24
2.3.2.g. Karıştırma hızı 24
2.3.2.h. Temas süresi 25
2.3.3. Adsorpsiyon izotermleri 25
2.3.3.a. Langmuir izotermi 27
2.3.3.b. Freundlich izotermi 30
2.3.3.c. Brunauer, Emmett ve Teller (BET) izotermi 31
2.3.3.d. Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermi 31
2.3.3.e. Temkin izotermi 33
2.3.3.f. Redlich–Peterson izotermi 34
2.3.4. Adsorpsiyon kinetiği 35
2.3.4.a. Yalancı birinci mertebe reaksiyon kinetiği 36
2.3.4.b. Yalancı ikinci mertebe reaksiyon kinetiği 37
2.3.4.c. Partikül içi difüzyon modeli 38
2.3.5. Adsorpsiyon termodinamiği 39
2.4. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi 40
2.4.1. Işık kaynakları 41
2.4.1.a. Oyuk katot lambaları 42
2.4.1.b. Elektrotsuz boşalım lambaları 43
2.5. Yapılan Çalışmaların Literatür Özetleri 44
3. MATERYAL ve YÖNTEM 47
3.1. Kullanılan Kimyasallar 47
3.2. Kullanılan Cihaz ve Malzemeler 49
3.3. Deney Yöntemi 51
3.3.1. Temas süresinin etkisinin incelenmesi 51
3.3.2. Adsorbent miktarı etkisinin incelenmesi 52
3.3.3. pH miktarının etkisinin incelenmesi 53
3.3.4. Sıcaklığın etkisinin incelenmesi 54
3.3.5. Karıştırma hızının etkisinin incelenmesi 55
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA 57
4.1. Genel Bakış 57

4.2. Pb^{+2} Çözeltisinin Konsantrasyon-Absorbans Kalibrasyon Grafiği 61
4.3. Pb^{+2} Adsorpsiyonuna Temas Süresinin Etkisi 62
4.4. Pb^{+2} Adsorpsiyonuna Adsorbent Miktarının Etkisi 65
4.5. Pb^{+2} Adsorpsiyonuna pH'ın Etkisi 66
4.6. Pb^{+2}Adsorpsiyonuna Sıcaklığın Etkisi 67
4.7. Pb^{+2} Adsorpsiyonuna Başlangıç Konsantrasyonun Etkisi 68
4.8. Pb^{+2} Adsorpsiyonuna Karıştırma Hızının Etkisi 70
4.9. Kinetik Çalışmaları 71
4.10. İzoterm Çalışmaları 80
4.11. Adsorpsiyon Termodinamiği 85
5. SONUÇ ve ÖNERİLER 88
KAYNAKLAR 90
ÖZGEÇMİŞ 95

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

b	Adsorpsiyon ısısyla ilgili değer
C	Adsorbent ile adsorbat arasında oluşan tabakanın kalınlığı
C_e	Denge konsantrasyonu
C_0	Adsorbatın başlangıç konsantrasyonu
E	Adsorpsiyonun ortalama serbest enerjisi
q_e	Denge durumundaki katı fazda tutunan madde konsantrasyonu
q_m	Adsorbentin tek tabaka kapasitesi
q_s	Teorik doygunluk kapasitesi
q_t	t sürede adsorplanan madde miktarı
h	Adsorpsiyon başlangıç hızı
K	Adsorpsiyon denge sabiti
k_a	Adsorpsiyon hız sabiti
k_d	Desorpsiyon hız sabiti
K_d	Denge sabiti
K_f	Adsorban kapasitesi
K_r	Redlich–Peterson izoterm sabiti
k_i	Partikül içi difüzyon hız sabiti
K_t	Maksimum bağlanma enerjisine karşılık gelen denge bağlanma sabiti
k_1	Adsorpsiyon hız sabiti
k_2	Adsorpsiyon hız sabiti
M	Molalite
m	Çözeltideki adsorbatın miktarı
n	Heterojenlik faktörü
R_L	Langmuir izoterminin esas karakteristik denge faktörü
R	Gaz sabiti
rpm	Dakikada ki devir hızı
S_S	Adsorbentin yüzey alanı
T	Sıcaklık
t	Zaman

V	Hacim
θ	Adsorbat tarafından kaplanan kesir
ε	Polanyi potansiyeli
αR	Redlich–Peterson izoterm sabiti
β	Redlich-Peterson izoterm üssü
ΔG^0	Serbest enerji değişimi
ΔH^0	Entalpi değişimi
ΔS^0	Entropi değişimi

Kısaltmalar

AAS	Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi
AM	Adsorbent Miktarı
EPA	Çevre Koruma Ajansı
EC	Avrupa Birliği
KH	Karıştırma Hızı
n-HA	Nano-Hidroksiapatit
TSE	Türk Standardları Enstitüsü
UV	Ultraviole
IUPAC	Uluslar Arası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
WHO	Dünya Sağlık Örgütü

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. HA kristal yapısında atomların yerleşimi 3
Şekil 2.2. Kurşun cevheri numunesi 9
Şekil 2.3. Adsorbent içerisinde ve yüzeyinde gözenek ve film difüzyonu 15
Şekil 2.4. Çözeltiden katı adsorpsiyonu için izotermlerin sınıflandırılması 17
Şekil 2.5. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon 20
Şekil 2.6. Farklı konsantrasyonlardaki metal iyonlarının farklı pH değerlerinde çökmesi 24
Şekil 2.7. Langmiur izotermi 29
Şekil 2.8. Freundlich izotermi 31
Şekil 2.9. Dubinin-Radushkevich izotermi 32
Şekil 2.10. AAS'nin akış şeması 41
Şekil 2.11. Oyuk katot lambası 42
Şekil 2.12. Elektrotsuz boşalım lambaları 43
Şekil 3.1. Sol-jel yöntemiyle hidroksiapatit sentezine ait akış diyagramı 48
Şekil 3.2. Kullanılan pH metre 49
Şekil 3.3. Kullanılan elektronik terazi 49
Şekil 3.4. Kullanılan çalkalayıcı 50
Şekil 3.5. Kullanılan atomik absorpsiyon spektrofotometresi 50
Şekil 3.6. Adsorpsiyonda temas süresinin etkisine ait akış diyagram 52
Şekil 3.7. Adsorpsiyonda adsorbent miktarının etkisine ait akış diyagramı 53
Şekil 3.8. Adsorpsiyonda pH'ın etkisine ait akış diyagramı 54
Şekil 3.9. Adsorpsiyonda sıcaklığın etkisine ait akış diyagramı 55
Şekil 3.10. Adsorpsiyonda karıştırma hızının etkisine ait akış diyagramı 56
Şekil 4.1. 24h yaşlandırma süresi sonucu üretilen 750°C'de sinterlenmiş numunenin XRD spektrumu 58
Şekil 4.2. 24h yaşlandırma süresi onucu üretilen numunenin SEM fotoğrafı (X30.000 - X80.000). 58
Şekil 4.3. 24h yaşlandırma süresi sonucu üretilen 750°C'de sinterlenmiş numunenin SEM fotoğrafı (X30.000- X50.000) 59

Şekil 4.4. Su bazlı sol-jel yöntemiyle 24h yaşlandırma süresi sonucu üretilen numuneye ait TG/DTA diyagramı 60
Şekil 4.5. 24h yaşlandırma süresi sonucu üretilen numunenin HR-TEM fotoğrafları ... 60
Şekil 4.6. Standart Pb^{+2} çözeltisinin kalibrasyon grafiği 62
Şekil 4.7. Pb^{+2} adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi (T=25°C C_0=500 ppm Pb^{+2} pH=4.96 (doğal pH) KH= 200 rpm AM= 0.1 g)..... 63
Şekil 4.8. Pb^{+2} adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi (T=25°C C_0=1000 ppm Pb^{+2} pH=4.92 (doğal pH) KH= 200 rpm AM=0.1 g)..... 63
Şekil 4.9. Pb^{+2} adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi (T=25°C C_0=1500 ppm Pb^{+2} pH=4.95 (doğal pH) KH=200 rpm AM=0.1 g)..... 64
Şekil 4.10. Pb^{+2} adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi (T=25°C C_0=2000 ppm Pb^{+2} pH=4.95 (doğal pH) KH=200 rpm AM=0.1 g)..... 64
Şekil 4.11. Pb^{+2} adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi (T=25°C C_0=2500 ppm Pb^{+2} pH=5.02 (doğal pH) KH=200 rpm AM= 0.1 g)..... 65
Şekil 4.12. Pb^{+2} adsorpsiyonuna adsorbent miktarının etkisi (T=25°C C_0=1500 ppm Pb^{+2} pH=4.95 (doğal pH) KH=200 rpm t= 60 dk) 65
Şekil 4.13. Pb^{+2} adsorpsiyonuna pH'ın etkisi (T=25°C, C_0=1500 ppm, Pb^{+2}, AM=0.1 g, KH=200 rpm, t=60 dk) 66
Şekil 4.14. Pb^{+2} adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi (AM=0,1 g C_0=1500 ppm Pb^{+2} pH=4.95 (doğal pH) KH=200 rpm t=60 dk) 68
Şekil 4.15. Pb^{+2} adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonunun etkisi (T=25°C AM=0,1 g Doğal pH'larında KH=200 rpm t=60 dk)..... 69
Şekil 4.16. Pb^{+2} adsorpsiyonuna karıştırma hızının etkisi (T=25°C AM=0,1 g pH=4.95 (doğal pH) C_0=1500 ppm Pb^{+2} t=60 dk) 70
Şekil 4.17. 500 ppm'lik kurşun (II) çözeltisinin giderimin de yalancı birinci mertebe reaksiyon kinetiği modeli (T= 25°C AM=0,1 g pH=4.96 (doğal pH) t=60 dk KH=200 rpm)..... 72
Şekil 4.18. 1000 ppm'lik kurşun (II) çözeltisinin giderimin de yalancı birinci mertebe reaksiyon kinetiği modeli (T=25°C AM=0,1 g pH=4.92 (doğal pH) t= 60 dk KH=200 rpm)..... 72

Şekil 4.19. 1500 ppm'lik kurşun (II) çözeltisinin giderimin de yalancı birinci mertebe reaksiyon kinetiği modeli(T=25°C AM=0,1 g pH=4.95 (doğal pH) t=60 dk KH=200 rpm)..... 73
Şekil 4.20. 2000 ppm'lik kurşun (II) çözeltisinin giderimin de yalancı birinci mertebe reaksiyon kinetiği modeli (T=25^{o}C AM=0,1 g pH=4.95 (doğal pH) t= 60 dk KH=200 rpm)..... 73
Şekil 4.21. 2500 ppm'lik kurşun (II) çözeltisinin giderimin de yalancı birinci mertebe reaksiyon kinetiği modeli(T=25°C AM=0,1 g pH=5.02 (doğal pH) t= 60 dk KH=200 rpm)..... 74
Şekil 4.22. 500 ppm'lik kurşun (II) çözeltisinin giderimin de yalancı ikinci mertebe reaksiyon kinetiği modeli (T=25°C AM=0,1 g pH=4.96 (doğal pH) t= 60 dk KH=200 rpm)..... 75
Şekil 4.23. 1000 ppm'lik kurşun (II) çözeltisinin giderimin de yalancı ikinci mertebe reaksiyon kinetiği modeli (T=25°C AM=0,1 g pH=4.92 (doğal pH) t= 60 dk KH=200 rpm)..... 75
Şekil 4.24. 1500 ppm'lik kurşun (II) çözeltisinin giderimin de yalancı ikinci mertebe reaksiyon kinetiği modeli (T=25°C AM=0,1 g pH=4.95 (doğal pH) t=60 dk KH=200 rpm)..... 76
Şekil 4.25. 2000 ppm'lik kurşun (II) çözeltisinin giderimin de yalancı ikinci mertebe reaksiyon kinetiği modeli (T=25°C AM=0,1 g pH=4.95 (doğal pH) t=60 dk KH=200 rpm)..... 76
Şekil 4.26. 2500 ppm'lik kurşun (II) çözeltisinin giderimin de yalancı ikinci mertebe reaksiyon kinetiği modeli (T=25°C AM=0,1 g pH=5.02 (doğal pH) t= 60 dk KH=200 rpm)..... 77
Şekil 4.27. 500 ppm'lik kurşun (II) çözeltisinin giderimin de partikül içi difüzyon reaksiyon kinetiği modeli (T=25°C AM=0,1 g pH=4.96(doğal pH) t= 60 dk KH=200 rpm)..... 78
Şekil 4.28. 1000 ppm'lik kurşun (II) çözeltisinin giderimin de partikül içi difüzyon reaksiyon kinetiği modeli (T= 25°C AM=0,1 g pH=4.92(doğal pH) t= 60 dk KH=200 rpm)..... 78

Şekil 4.29. 1500 ppm'lik kurşun (II) çözeltisinin giderimin de partikül içi difüzyon reaksiyon kinetiği modeli (T=25°C AM=0,1 g pH=4.95 (doğal pH) t=60 dk KH=200 rpm) 79
Şekil 4.30. 2000 ppm'lik kurşun (II) çözeltisinin giderimin de partikül içi difüzyon reaksiyon kinetiği modeli(T=25°C AM=0,1 g pH=4.95 (doğal pH) t=60 dk KH=200 rpm) 79
Şekil 4.31 2500 ppm'lik kurşun (II) çözeltisinin giderimin de partikül içi difüzyon reaksiyon kinetiği modeli (T=25°C AM=0,1 g pH=5.02(doğal pH) t=60 dk KH=200 rpm) 80
Şekil 4.32. Farklı başlangıç konsantrasyonlarına ait, Pb^{+2} adsorpsiyonun Langmuir izoterm grafiği (T=25°C AM=0,1 g, Doğal pH'larında t=60 dk KH=200 rpm) 82
Şekil 4.33. Farklı başlangıç konsantrasyonlarına ait, Pb^{+2} adsorpsiyonun Freundlich izoterm grafiği (T=25°C AM=0,1 g, Doğal pH'larında t= 60 dk KH=200 rpm) 83
Şekil 4.34. Farklı başlangıç konsantrasyonlarına ait, Pb^{+2} adsorpsiyonun D-R izoterm grafiği (T=25°C AM=0,1 g, doğal pH'larında t=60 dk KH=200 rpm) 83
Şekil 4.35. Farklı başlangıç konsantrasyonlarına ait, Pb^{+2} adsorpsiyonun Temkin izoterm grafiği (T=25°C AM=0,1 g, Doğal pH'larında t= 60 dk KH=200 rpm) 84
Şekil 4.36. Farklı başlangıç konsantrasyonlarına ait, Pb^{+2} adsorpsiyonun Redlich-Peterson izoterm grafiği(T=25°C AM=0,1 g, Doğal pH'larında t= 60 dk KH=200 rpm) 85
Şekil 4.37. Adsorpsiyon termodinamiğine ait grafik 86

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. HA'nın fizikokimyasal, mekanik ve biyolojik özelikleri 5
Çizelge 2.2. HA sentezleme yöntemleri 8
Çizelge 2.3. Dünya kurşun tüketiminin kullanım alanlarına göre dağılımı 11
Çizelge 4.1. Sentezlenen örneklere ait kafes parametreleri ve kristal çapları 57
Çizelge 4.2. Nano-hidroksiapatit yüzey analiz sonuçları 61
Çizelge 4.3. AAS cihazında tayini yapılan Pb^{+2} standart çözeltilere ait absorbans değerleri 62
Çizelge 4.4. Yalancı birinci mertebe reaksiyon kinetiği modeline ait elde edilen parametreler 74
Çizelge 4.5. Yalancı ikinci mertebe reaksiyon kinetiği modeline ait elde edilen parametreler 77
Çizelge 4.6. Partikül içi difüzyon modeline ait elde edilen parametreler 80
Çizelge 4.7. Langmuir izotermine ait elde edilen veriler tablosu 82
Çizelge 4.8. Freundlich izotermine ait elde edilen sabitler tablosu 83
Çizelge 4.9. D-R izotermine ait elde edilen veriler tablosu 84
Çizelge 4.10. Temkin izotermine ait elde edilen veriler tablosu 84
Çizelge 4.11. Redlich-Peterson izotermine ait elde edilen veriler tablosu 85
Çizelge 4.12. Adsorpsiyon termodinamiğine ait parametreler tablosu 86

1. GİRİŞ

İnsan ve çevreye zarar veren maddelerin başında ağır metaller gelmektedir. Ağır metalleri bertaraf etmek için çözüm yolları her geçen yıl geliştirilmektedir. Bu çözüm metotlarından birisi olan adsorpsiyon, hem düşük maliyet hem de farklı adsorbentlerin bulunmasıyla kolay kullanılabilirlik ve bulunabilirlik açısından önem kazanmaktadır.

Kurşun elementinin birçok kullanım alanı bulunmaktadır. Bu kullanım alanlarının fazla olması sebebiyle insanoğlu ve tüm tabiattaki canlılar, dolaylı veya direkt kurşuna maruz kalabilmektedirler. Kurşun elementinin insan sağlığı üzerine birçok olumsuz etkisi vardır. Bu olumsuz etkilerin en önemlileri şu şekilde belirtilmektedir:

Polinöropati, ensefalit, anemi, hipertansiyon, özellikle çocuklarda bilişsel fonksiyonlarda bozulma, böbrek fonksiyon bozuklukları, bağışıklık sistemi bozuklukları, üreme fonksiyonlarında muhtemel bozulmalar ve muhtemel kanserojen etki (sınıf 2B) olarak özetlenmektedir (Bakar vd 2009).

İçme sularında kurşunun kabul edilebilir limit değeri, WHO (Dünya Sağlık Örgütü) standartlarına göre 0,01 mg/L, Ülkemizde ise TSE-266 standardına göre içme sularında kabul edilebilir maksimum kurşun sınır değeri 0.01 mg/L'dir, EC standartlarına göre ise içme sularındaki kurşun sınır değeri 0,01 mg/L ile EPA'nın Birinci Derece İçme Suyu Yönetmelik verilerine göre kurşunun limit değeri 0,015 mg/L'dir (EPA 2009; Permoakdeniz 2015).

Sağlık Bakanlığı tarafından hazırlanan 2013 tarih ve 28580 sayılı Resmi Gazetede yayınlanan "İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelikte Değişiklik Yapılmasına Dair Yönetmelik" çerçevesinde 39. Maddesi kapsamında Parametreler ve Sınır Değerleri başlığı altındaki kurşunun sınır değerini 10 µg/L olarak belirlenmiştir (Resmi Gazete 2013).

Kurşun'un insan sağlığı üzerine çok ciddi sağlık sorunları oluşturduğundan, bulunduğu ortamdan bertaraf edilerek limit değerlere çekilme zorunluğu bulunmaktadır. Kurşun elementi bulunduğu ortamdan giderimini sağlamak amacıyla;

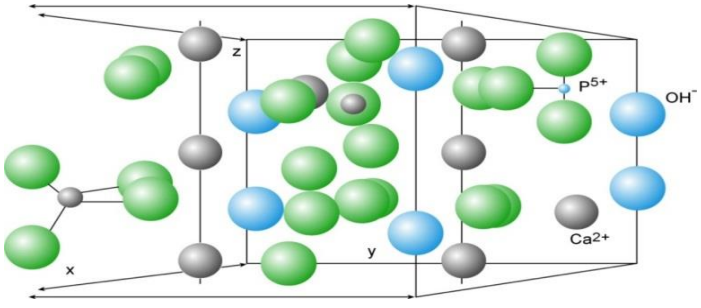
Adsorbent olarak seçilen n-HA (nano-hidroksiapatit) adsorpsiyon olayı ile kullanılabilirlik, uygulanabilirlik ve adsorpsiyon kapasitesi açısından araştırılması ile kendiliğinden gerçekleşen bir proses olup olmadığı hakkında bir fikir elde etmek için, kesikli proses yöntemi uygulanarak kurşun (II) (Pb^{+2}) iyonlarının adsorpsiyonu incelenmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Hidroksiapatit

Son zamanlarda adsorbent olarak fosfatlı bileşiklerin kullanımı yaygınlaşmıştır. Çünkü yapılan birçok çalışmalarda özellikle sudan ağır metal gideriminde ve su kalitesinin iyileştirilmesinde fosfatlı bileşiklerin adsorplama kapasiteleri yüksektir. Fosfat mineralleri grubuna dahil olan apatitlerin genel formülü $Ca_5(PO_4)_3(OH, F, Cl)$'dir. En genel apatit mineralleriflоroapatit $[Ca_5(PO_4)_3F]$, kloroapatit $[Ca_5(PO_4)_3Cl]$ ve hidroksiapatit $[Ca_5(PO_4)_3OH]$ olarak bilinmektedir. HA genel formülü $[Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2]$ olup, çift çekirdekli metal iyonlarını gidermede yüksek adsorplama kapasitesine sahip tek inorganik bileşiktir (Alessia *et al*. 2006).

Saf hidroksiapatitler, teorik kompozisyon olarak ağırlıkça %39.68 Ca, %18.45 P içermektedir. Ca/P oranı mol yüzdesi olarak 1,677'dir. Apatit ailesinin üyesi olan, genellikle kalsiyumca fakir veya karbonapatit olarak bilinen biyolojik apatitler ise stokiometri, kompozisyon, fiziksel ve mekanik özellikler olarak hidroksiapatitlere oranla farklılık göstermektedirler (Hench and Wilson 1993). Hidroksiapatitin atomların tam olarak yerlerini gösteren kristal yapısı ilk olarak, bir mineralden, Beevers ve McIntyre tarafından belirlenmiş, daha sonra Kay tarafından, sentetik hidroksiapatit kullanılarak düzeltilmiştir (Köseoğlu 2009). Şematik gösterimi olarak Şekil 2.1'de gösterilmiştir.



Şekil 2.1. HA kristal yapısında atomların yerleşimi

2.1.1. Hidroksiapatite genel bakış

Kalsiyum apatitler bilim adamları arasında özel bir ilgiye sahiptirler çünkü bunlar hem doğadaki inorganik fosforun en önemli kaynağıdırlar hem de insanoğlunun kemik ve dişleri biyolojik apatitten oluşmaktadır. HA (hidroksiapatit**)** yapısal ve kimyasal olarak az çözünen kalsiyum fosfat tuzları ailesine aittir ve kemiklerle dişlerin temel mineral bileşeni olarak yapısal prototiptir, yani ilk örnektir. İyi tanımlanmış HA, mükemmel biyouyumluluğa sahiptir ve biyomedikal malzeme olarak geniş bir şekilde kullanılmaktadır. HA, yüksek biyouyumluluğu ve kemik iletkenliği ile bilinir ve yaygın olarak kemiği temsil eden malzeme olarak kullanılır. HA; kemik ve diş gibi doğal kaynaklardan doğrudan ayrıştırılabildiği gibi, midye kabuğu, yumurta kabuğu veya kalsiyum içeren doğal olmayan başka malzemelerin fosfat bileşikleriyle reaksiyonu yoluyla anorganik olarak da elde edilebilmektedir (İpekoğlu vd 2003).

Saf kalsiyum fosfatlar yapısal olarak üç farklı gruba ayrılabilir. (i) apatit grubu;$Ca_{10}(PO_4)_6X_2$. Bu gruba hidroksiapatit (X = OH), florapatit (X = F) ve apatit yapısına bağlı olarak oktakalsiyum fosfat (OCP), [Oktakalsium bis(hidrojenfosfat), tetrakis(fosfat) pentahidrat], $Ca_8(HPO_4)_2(PO_4)_4{\cdot}5H_2O$ ve tetrakalsiyum fosfat (TTCP), $Ca_4(PO_4)_2O$, (ii) gliserit grubu; trikalsiyum fosfatın (TCP), $Ca_3(PO_4)_2$ tüm polimorfları bu gruba dahildir, (iii) Ca-PO_4 tabakalı bileşikler; bu gruba dikalsiyum fosfat dihidrat (DCPD), $CaHPO_4{\cdot}_2H_2O$, susuz dikalsiyum fosfat (DCPA), $CaHPO_4$ ve monokalsiyum fosfat, $Ca(H_2PO_4)_2{\cdot}H_2O$ ve $Ca(H_2PO_4)_2$ dahildir (Mathew *et al.* 2001).

Çizelge 2.1'de HA'in fizikokimyasal, mekanik ve biyolojik özelikleri verilmiştir (Murugan and Ramakrishna 2005). Porlu yapıya sahip olan hidroksiapatitlerin biyoaktiviteleri ve non-toksik olma özellikleri daha yüksektir (Leventouri 2006).

Çizelge 2.1. HA'nın fizikokimyasal, mekanik ve biyolojik özelikleri (Murugan and Ramakrishna 2005)

Özellikler	Deneysel Veri
Molekül formülü	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$
Ca/P oranı	1.67
Kristal yapı	Hegzagonal
Space grup	$P6_3/m$
Hücre boyutları (Å)	a=b=9.42, c=6.88
Young modülü (GPa)	80 – 110
Elastiklik modülü (GPa)	114
Baskı dayanımı (MPa)	400 – 900
Gerilme dayanımı (MPa)	115 – 200
Yoğunluk ($g.cm^{-3}$)	3.16
Bağıl yoğunluk (%)	95 – 99.5
Kırılma dayanımı (MPa $m^{1/2}$)	0.7 – 1.2
Sertlik (HV)	600
Bozunma sıcaklığı (°C)	> 1000
Erime noktası (°C)	1614
Dielektrik sabiti	7.40-10.47
Isıl iletkenlik ($W.cm^{-1}K^{-1}$)	0.013
Biyoaktiflik	Yüksek
Biyouygunluk	Yüksek
Biyobozunma	Düşük
Hücresel uygunluk	Yüksek
Osteokondüktif	Yüksek

HA ile ağır metallerin adsorpsiyonu sırasında ilk aşama HA'nın yüzeyinde hızlı bir şekilde gerçekleşen kısmi bozulma, ikinci aşama ise metal iyonunun HA içerisine difüze olmasıdır. HA içindeki Ca^{+2} iyonlarının diğer metal iyonları ile yer değiştirmesi ve metal iyonlarının HA bünyesine tekrar yerleşmesi son aşamadır. Sorpsiyon mekanizması, HA'den ayrılan Ca^{+2} iyonlarının ile bu sırada HA içine difüze olan katyon iyonlarının molar oranları (Q_S) ile açıklanabilir. Eğer Qs=1 olursa, HA'den ayrılan ve HA'e tutulan katyon miktarları eşittir; yani HA ile çözelti arasındaki yer değiştiren iyonların miktarları birbirlerine eşittir. Eğer Qs>1 olursa, adsorban yüzeyinin kompleks yapısından dolayı tutunan metal iyonları, ayrılan metal iyonlarından fazla olur. Eğer Qs<1 olursa, HA çözünmesi, yeni fosfat fazının oluşması ve HA bünyesine

çökmesi ortamdaki düşük metal iyon konsantrasyonu varlığında gerçekleşir. Genelde Qs ya 1'den büyük ya da 1'e eşit olur. Bu da yüzey kompleksi ve iyon değişim mekanizmalarının uyumu içerisinde gerçekleşir. Yapılan birçok çalışmada sulu ortamda metallerin adsorbana bağlanma sırasında pH'da bir düşme olduğu gözlenmiştir. Çünkü HA'e metal sorpsiyonu sırasında H^+ iyonu ortama verilir, asidite yükselir (Alessia *et al.* 2006).

2.1.2. Hidroksiapatit üretim yöntemleri

HA(hidroksiapatit**)** sentezi ilk kez 1963 yılında Hayek tarafından kimyasal çöktürme yöntemi kullanılmıştır. Daha sonraları fosfat tuzları ve su-bazlı kalsiyum içeren çözeltilerden kimyasal çöktürme veya asit-baz titrasyonu gibi yöntemlerle de elde edilmiştir. Biyoseramiğin kullanım yerine göre de üretim yöntemleri (sert doku değişimi, doku ve protezlerin birleştirilmesi vb.) farklılık arzeder. Sert doku yerine kullanımlarda, gözenekli yapı çevre dokuların protezlere nüfuzu ve tutturulması için belirli oranda istense de, gerekli olan en önemli özellik ise mukavemetidir. Biyoseramik malzemelerin mukavemeti, yoğunluğuyla artıkça artar. Bu malzemenin mukavemetinin artması isteniyorsa, yoğunluk arttırıcı işlemlerden geçirilmesi gereklidir. Dokunun gelişimi ve biyoseramiğin implant ile bütünleşmesi gerekir. Böylece gözenekli malzemeler, yüksek alan/hacim oranına sahip olduğundan biyouyumluluk da yüksek olur (Benlioğlu 2011).

$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ bileşimindeki hidroksiapatit doğal olarak ya da yapay yollarla elde edilebilir. Sentetik olarak HA sentezleme yöntemleri üç ana başlıkta incelenir. Bunlar sol-jel yöntemi, çöktürme yöntemi ve hidrotermal yöntemlerdir. Bu yöntemler ile sıcaklık ve pH değerleri kontrol edilerek istenen belirli morfolojide HAP kristali üretmek mümkündür (Roeder *et al.* 2006).

Hidroksiapatitlerdeki gözenek miktarı, kristallik derecesi gibi fiziksel özellikler, hidroksiapatit tozlarının farklı üretim metotları ile sentezlenmesi yolu ile kontrol edilebilir. Hidroksiapatitler değişik yollarla amorf ve kristal yapıda; kaplama, toz veya

jel halinde yapay olarak üretilebilir. Ancak, mekanik olarak yüksek kırılganlık ve düşük esneklik gibi istenmeyen özellikleri, kompozit ve polimer katkılarla giderilmeye çalışılır (Ekmen 2009).

Biyoseramik uygulamalarında kullanılan HA tozları genel olarak sulu çözeltilerden kimyasal metotlar kullanılarak sentezlenmektedir. Kalsiyum hidroksiapatit pH değeri 4.2'den yüksek olan sulu çözeltilerde az çözünür. HA, kalsiyum fosfat bileşikleri içinde dayanıklı yapıya sahip olanıdır. Bununla birlikte, yüksek alkali ortamda sentezlenen HA tozlarının yüksek sinterleme sıcaklıklarında (1100-1300°C) bile oldukça yüksek termal dayanıklılığa ve saf faza sahip olduğu görülmüştür. Nötr ve az asidik sulu çözeltilerde HA tozlarının kimyasal sentezinin daha karışık ve zor bir iş olduğu bilinmektedir (Bayraktar vd 1999).

HA nanotanecikleri, bugüne kadar çeşitli yöntemlerle elde edilmeye çalışılmıştır. Bunların arasında hidrotermal, emülsiyon, kimyasal çöktürme, sulu çözeltiden sentezleme, sol-jel, ultrasonik ısıma, ters misel, mikrodalga-hidrotermal, hidrotermal-mikroemülsiyon, elektrokimyasal ve mekanokimyasal gibi yöntemler sayılabilir. Bugüne kadar yapılan HA sentezleme yöntemlerinin bazıları Çizelge 2.2'de özetlenmiştir.

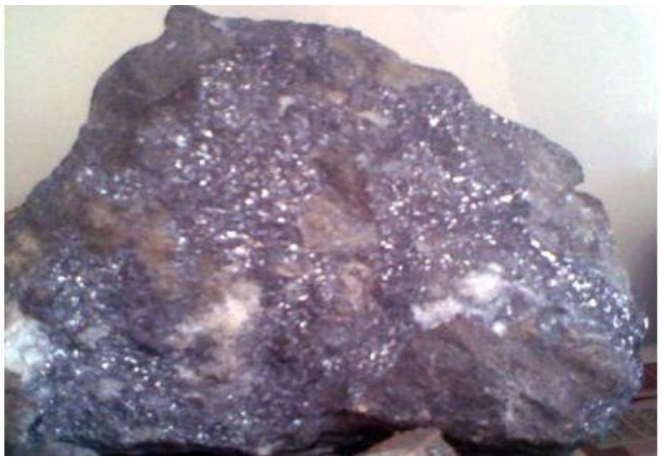
Çizelge 2.2. HA sentezleme yöntemleri (Benlioğlu 2011)

Yöntem	Tanecik Büyüklük Aralığı
Hidrotermal Yöntem	Genişlik: 15-25nm Uzunluk: 130-170nm
Biyomimetik Yöntem	Boyut: ~ 50nm
Sulu Çözeltiden Sentezleme	Genişlik: 20-30nm Uzunluk: 50-60nm
pH-Sok Dalga Yöntemi	Boyut: 40-120nm
Ultrasonik Yöntem	Boyut: 20nm
Ters Misel Yöntemi	Çap: 8-15nm Uzunluk: 25-50nm
Mikrodalga-Hidroermal Yöntem	Çap: 10-30nm Genişlik: 4-15nm Uzunluk: 20-50nm
Kimyasal Çöktürme Yöntemi	Boyut: 8-20nm
Emülsiyon Yöntemi	Boyut: 100-4000nm
Sol-jel Yöntemi	Boyut: 50-150nm
Hidrotermal-Mikroemülsiyon Yöntemi	Çap: 25-40nm
Elektrokimyasal Yöntem	Çap: 583nm
Mekanokimyasal Yöntem	Boyut: 20-23nm

2.2. Kurşun

Kullanılmakta olan en eski metallerden biridir. Kurşun (Pb) mavi-gümüş renkte bulunan atom numarası 82 ve atom kütlesi 207,19 olan bir elementtir. Erime noktası 327,5°C ile

kaynama noktası 1740°C' dir. Yer kabuğunda bulunma sıklığı ton başına 12,5 g' dır. Doğal olarak bulunabilen metaller arasında yer almaktadır. Kurşunun en çok rastlanılan cevherleri, sülfür minerali galen (PbS) ve onun oksitlenmiş ürünleri olan serüsit ($PbCO_3$) ve anglezittir ($PbSO_4$) (Denizli vd 2005). Kurşun cevherine örnek Şekil 2.2'de gösterilmiştir.



Şekil 2.2. Kurşun cevheri numunesi

Kurşun; korozyona karşı mukavemeti olan, kolayca şekil verilebilen ve yüksek özgül ağırlığına (11,4 g/cm^3) sahip bir elementtir. Kurşun bakıra göre mukayese edilirse, kötü bir ısı ve elektrik iletkenliğine sahiptir. Radyasyon ve ses geçirgenliği oldukça azdır ve dış tesirlere karşı dayanıklıdır. Eğer asetat ve nitrat gibi çözülebilir kurşun tuzu örtü olarak meydana gelirse korozyonu karşı mukavemet düşük olur. Hidrojenden biraz daha fazla elektropozitif olduğu için sulu asitlerden hidrojen çıkarabilir. Bu bakımdan en elverişli asit, kurşun nitratın suda çözünen bir tuz olması sebebiyle, seyreltik nitrat asididir (Yerlikaya 2008).

İçme sularında kurşunun kabul edilebilir limit değeri, WHO (Dünya Sağlık Örgütü) standartlarına göre 0,01 mg/L, Ülkemizde ise TSE-266 standardına göre içme sularında kabul edilebilir maksimum kurşun sınır değeri 0.01 mg/L'dir, EC standartlarına göre ise içme sularındaki kurşun sınır değeri 0,01 mg/L ile EPA'nın Birinci Derece İçme Suyu

Yönetmelik verilerine göre kurşunun limit değeri 0,015 mg/L'dir (EPA 2009; Permoakdeniz 2015).

Kurşun miktarı insan vücudunda tahmini olarak toplam 125-200 mg civarındadır ve insan vücudu normal koşullarda günde 1-2 mg kadar kurşunu atabilme yeteneğine sahiptir. Besin yoluyla alınan kurşun miktarı günlük 0,15-0,5 mg/L aralığında değişmektedir. Yetişkinler için kandaki kurşunun sınır değeri 25 mg/L'dir (Sarkar 2002).

Kurşun doğada çok az miktarlarda fakat yaygın bir coğrafyada bulunur. Büyük oranda tuzları ve metal oksitleri şeklinde yağmurla birlikte tekrar yeryüzüne inen kurşun bileşikleri limit değerlerini zorlamaktadır. Kurşun kirliliği kurşun madenleri ve metal endüstrilerinin bulunduğu alanlarda, akü ve pil fabrikaları, petrol rafinerileri, boya endüstrisi ve patlayıcı sanayii atık sularında da istenilmeyen miktarda kurşuna rastlanır. Pil fabrikası atık sularında 5,66 mg/L, asidik maden drenajlarında 0,02-2,5 mg/L, tetra etilkurşun üreten fabrika atık sularında 125-150 mg/lt organik, 66-85 mg/L inorganik kurşun kirliliğine rastlanır (Bakar vd 2009).

Kurşun saf metal olarak kullanılabildiği gibi diğer metallerle alaşım yapılarak ve kimyasal bileşik olarak da kullanılabilir. Başlıca kullanım alanları şöyledir; Kurşunun ana kullanım alanı akü imalatıdır. Bunun dışında yeraltı haberleşme kabloları kurşun ile izole edilir. Kurşun tetraetil ve metil bileşikleri, benzine oktan ayarlayıcı olarak katılır. Ayrıca radyasyonu en az geçiren metal kurşun olması sebebiyle x ışınlarından korunmada kullanılır. Renkli televizyon tüplerinde ve mühimmat imalinde de önemli kullanım alanları oluşmuştur (Tombul 2005). Çizelge 2.3'te Dünya kurşun tüketiminin kullanım alanlarına göre dağılımı verilmiştir.

Çizelge 2.3. Dünya kurşun tüketiminin kullanım alanlarına göre dağılımı (Tombul 2005)

Kullanım Alanı Tüketim Oranı (%)	**Tüketim Oranı (%)**
Akü imali	60
Kablo izolasyonu	5,5
Hadde ve diğer ürünler	8,0
Mühimmat	2,5
Alaşımlar	4,0
Kimyasal maddeler ve pigmentler	13,0
Benzin katkısı	3,0
Diğer	4,0
Toplam	**100**

2.2.1. Kurşunun insanlar sağlığı üzerine etkisi

Kurşun vücuda şu yollarla alınır;

İnhalasyon ile yani havanın solunmasıyla alınan kurşun vücuttaki alveoler yüzeylerin geçirgen olması nedeniyle toksik etki oluşturmaktadır.

Sindirim ile yoluyla da alınan kurşun absorbe edilerek kanla dokulara iletilir. İnce barsak villuslarından kurşun, kalsiyum, fosfor, demir ve bakır gibi mineraller kan içerisine hızla emilirler. Bu emilim sırasında villuslar bu elementler içerisinde bir öncelik sırası olmadığı için, yeterince kalsiyum alamayan hamilelerin, genç ve çocukların kurşun zehirlenmesine daha duyarlı olacağı; dengeli mineral alan bireylerin ise, kurşuna karşı nispeten korunmuş olacakları düşünülmektedir. Çocukların hipokalsemi durumunda, erişkinlerden %25-40 daha fazla kurşun bulunmaktadır.

Deriden emilim yoluyla da kurşun alınır. Deriden inorganik kurşun bileşiklerin emilim sağlamadığı ileri sürülmesine rağmen boyalara katılan kurşun oksit ve kurşun karbonat bileşiklerinin, işçilerin temasıyla geçtiği bilinmektedir (Dündar vd 2005).

Kurşun elementinin insan sağlığı üzerine birçok olumsuz etkisi vardır. Bu olumsuz etkilerin en önemlileri: bağışıklık sistemi bozuklukları, böbrek fonksiyon bozuklukları, ensefalit, polinöropati, hipertansiyon, anemi, bilişsel fonksiyonlarda bozulma (özellikle çocuklarda), üreme fonksiyonlarında muhtemel bozulmalar ve muhtemel kanserojen etki (sınıf 2B) olarak özetlenmektedir. (Bakar vd 2009).

Kurşun, vücut içerisinde akciğerler veya bağırsaklardan kan dolaşımına ve oradan da diğer organlara geçer uzun bir süreç içerisinde idrar ve dışkı yoluyla dışarı atılır. Kurşun zehirlenmesi vücudun bütününü etkileyebilmesine rağmen en çok merkezi sinir sistemi ve böbrekleri etkilemektedir. Bununla birlikte, öğrenme ve davranış sorunlarına yol açabilmektedir (Labtestsonline 2015).

Kurşun zehirlenmelerinin önleyebilmek için temasın ortadan kaldırılması gerekir. Kurşunun olumsuz etkilerinin azaltılması ve çevresel riskler ile ilgili alınacak güvenlik önlemleri günden güne daha etkin bir şekilde kullanılmaktadır. Ancak kurşunun yer aldığı sanayilerde (kurşun ve çinko metalürji sanayi, kaynak operasyonları, demir dışı metal dökümcülüğü, akü sanayi vb.) çalışanlarda kurşuna maruz kalma riskleri bulunmaktadır. Bu nedenle kurşun kontaminasyonu ihtimalin olduğu çalışma alanlarında;

- ❖ Kurşun giderimi için gerekli mühendislik çalışmaları yapılarak önlemler alınmalıdır.
- ❖ Yeterince havalandırma yapılmalıdır.
- ❖ İşçilere uygun işyeri elbisesi verilmelidir.
- ❖ Tezgahlar, raflar, duvarlar ve döşemeler su ile yıkanmalı ya da ıslak bezle silinmelidir.
- ❖ Maske mutlaka kullanılmalıdır.

❖ Çalışma ortamında havadaki kurşun miktarı; 10 m^3 havada 1,5 mg'dan fazla olmamalıdır.

❖ Personel kişisel temizliğe çok önem verilmelidir. (Bakar vd 2009).

2.2.2. Kurşun giderme yöntemleri

Kurşun gideriminde uygulanan bazı yöntemler; kimyasal çöktürme, ultrafiltrasyon sistemler, iyon değiştirme yöntemi, ters osmoz, adsorpsiyon şeklinde verilebilir.

2.2.2.a. Kimyasal çöktürme

Ağır metallerin güç çözünen ortak tuzlarının oluşturulması esasına dayanır. Hidroksitler, sülfüller, fosfatlar ve karbonatlar halinde çökebilirler. Ağır metaller genellikle minumum çözünürlük sağlayan bir ph değerinde kireç ya da kostik soda kullanılarak; karbonatları ve hidroksitleri şeklinde çöktürülürler. Çöktürme işleminde minumum çözünebilirlik noktası metallere göre değişir (Beyazıt vd 1998).

Atık sularda kurşun genelde karbonat ($PbCO_3$) ya da hidroksit [$Pb(OH)_2$] halinde çöktürülerek giderilir. Kurşun Na_2CO_3 ilavesiyle karbonat halinde verimli bir şekilde çöktürülür, sonuçta çıkış kurşun derişimleri pH 9,0-9,5 arasında 0,01-0,03 mg/L arasındadır. Kireçle pH 11,5'de çöktürme sonucu çıkış derişimleri 0,019-0,2 mg/L arasındadır. Sodyum sülfürle pH 7,5-8,5 arasında sülfür halinde çöktürme sonucu çıkış derişimi 0,01 mg/L'ye ulaşlabilir (Wesley *et al.* 2000).

2.2.2.b. Ultrafiltrasyon sistemler

Çözünmüş ve küçük partikülleri ortamdan uzaklaştırmak amacıyla kullanılan basınç sürüklemeli membran proseslerdir. 0,1-0,01 μm arasındaki partikülleri tutmak amacıyla kullanılır. Ultrafiltrasyon membranı delik çapı 0,05-1 nm arasında değişmektedir. (Ateş 2006).

2.2.2.c. İyon değiştirme yöntemi

İyon değiştirme kurşun gibi ağır metallerin arıtımında kullanılan etkili bir yöntemdir. Bu yöntem ayrıca, endüstriyel proses sularının hazırlanmasında, suların yumuşatılmasında ve deiyonizasyonunda da kullanılmaktadır. İyon değiştirme, çözünür olmayan katı maddenin yüzeyindeki anyon veya katyonun, çözeltideki benzer yüklü iyon ile iyon değiştirici kolonda yer değiştirmesi prensibi esasına dayanır. Bu amaçla istenmeyen metallerin tutulması için alüminyum silikatlar, zeolitler, sentetik reçineler ve sülfotlanmış karbonlu maddeler kullanılır. İyon değiştirici reçineler hafif ve gözenekli katılardır. Küçük küreler veya tabaka şeklinde olabilirler. İyon değiştiricilerin önemli bir karakteristiği seçici özellikler göstermeleridir. İyon değiştirme eser miktarda metallerin gideriminde ideal yöntemlerden biri olmasına rağmen kullanım alanları sınırlıdır. İyon değiştirici reçinelerde yağ, gres, kum, kil, silika, organik maddeler ve mikroorganizmalardan kaynaklanan kirlilik meydana gelebilir ancak rejenerasyon işlemiyle bu kirlilik giderilerek seçicilik özelliği tekrar kazanılmaktadır (Mutlu 2009).

2.2.2.d. Ters osmoz

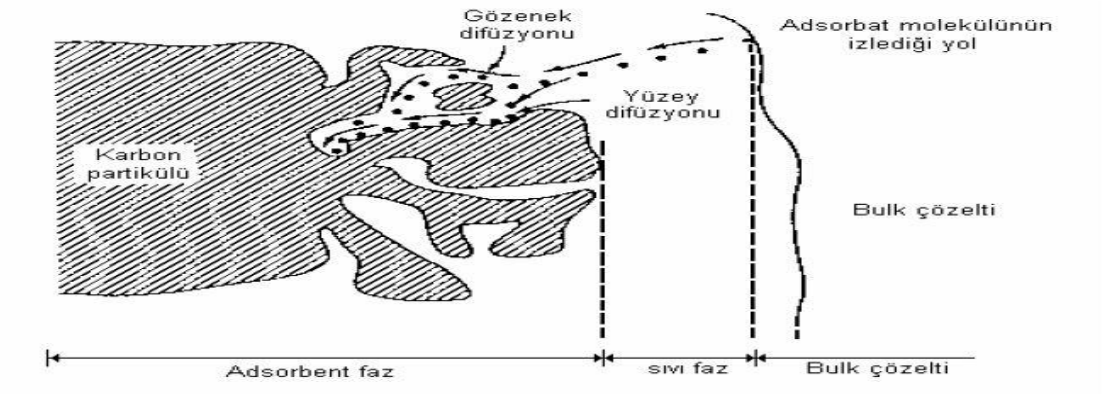
Bilinen en hassas membran filtrasyon teknolojisi, ters osmoz teknolojisidir. Atık suların tekrar kullanılabilmesini amacıyla, genellikle endüstriyel atık su arıtımında kullanılmaktadır. Atık su içerisinde çözünmüş anorganik ve organik maddelerin uzaklaştırılmasında veya geri kazanılması amacıyla yüksek basınç uygulanan bir prosestir.

Membranlar son zamanlarda filtrasyon olarak yaygın kullanılmaktadır. Bu membranlar üzerinde küçük gözenekler halinde, polimerik (plastik) veya seramik yapıdaki malzemelerden oluşur. Katı maddelerin yanı sıra içerisinde çözünmüş inorganik ve organik maddelerin büyük bölümünü tutarlar (Wu and Li 2013).

2.3. Adsorpsiyon

İlk defa adsorpsiyon olayı, 1773 yılında Scheele ve 1777 yılında Abbe Fontana tarafından keşfedilmiştir. Adsorpsiyon konusunda yapılan araştırmaların 1930 yılına kadar olanını McBain, 1942 yılına kadar olanını S. Brunaer ve 1951 yılına kadar kimya mühendisliğinde kullanılma yerlerine göre Manntell tarafından özetlemiştir (Gregg *et al.* 1982).

Adsorpsiyon tanım olarak atom, iyon ya da moleküllerin bir katı yüzeyinde fiziksel ve/veya kimyasal kuvvetler yardımıyla tutunması işlemidir. Daha genel bir tanım ise, bir fazda bulunan iyon ya da moleküllerin, diğer bir fazın yüzeyinde yoğunlaşması ve birikmesi işlemidir Adsorpsiyon işleminde adsorplanan maddeye adsorbat denir. Adsorbatlar bir ya da birden fazla sayıda olabilirler. Yüzeyinde adsorpsiyon olayının gerçekleştiği maddeye ise adsorbent denilmektedir. İyi bir adsorbentin temel özelliği birim kütle başına geniş yüzey alanına sahip olmasıdır (Yıldız 2005). Bir adsorbent içerisinde meydana gelen adsorpsiyon olayı Şekil 2.3'te gösterilmektedir.



Şekil 2.3. Adsorbent içerisinde ve yüzeyinde gözenek ve film difüzyonu (Yılmaz 2007)

Sabit basınçta bir gaz veya buhar, aktifleşmiş katı ile etkileştiğinde gazın hacminin küçüldüğü, aynı işlem sabit hacim altında gerçekleştiğinde ise bu kez gazın basıncının düştüğü gözlenir. Bunun bir sonucu olarak, gazın veya buharın bir kısmı katı tarafından

tutulmaktadır. Bu olayda gaz veya buhar molekülleri katının yüzeyinde tutulurlar ve adsorpsiyon olayı gerçekleşir (Tetik 2001).

Adsorpsiyonun yüksek hacimlerdeki atık sularda bulunan düşük konsantrasyonlu kirleticilerin gideriminde etkin ve düşük maliyetli bir yöntem olması, bu yöntemin tercih edilme sebebi olmaktadır (Aksu 2001).

2.3.1. Adsorpsiyon türleri ve tipleri

Adsorplama tipinin belirlenmesinde etkili olan faktörler, elektriksel çekim, Van der Waals etkileşmesi ve kimyasal yapıdır. Adsorbent ve adsorbat arasındaki etkileşmeye bakarak, adsorblama tipinin, fiziksel veya kimyasal olduğundan bahsedilebilir (Karaboyacı 2010).

Çözeltilerde adsorpsiyon için üç tip ara yüzey bulunmaktadır: sıvı-buhar, sıvı-sıvı ve sıvı-katı'dır. Çözeltiden adsorpsiyon çalışmalarının çoğu aşağıdaki gibi olmasına rağmen, farklı şekilerde izotermler de mevcuttur. Giles, çeşitli adsorpsiyon izotermlerini incelemiş ve bunları dört grupta toplamıştır. Bunlar; L-,S-, H-, ve C- tipleridir. Bu gruplama, orijinde izoterm eğrisinin başlangıç eğimine dayanır.

L-tipi: Bu tipte, başlangıç eğimi çözeltideki madde derişimi ile artmamaktadır. Bu özellik, adsorbatın yüzey fazlası arttıkça adsorpsiyon yüzeyinin artan miktarı ve düşük derişimdeki maddenin, adsorbana yüksek relatif ilgisinin bir sonucudur. Langmuir izotermi olarak da adlandırılır.

S-tipi: Katı çözeltisi içindeki maddenin derişimi ile artan bir başlangıç eğimiyle karakterize edilir. S-tipi izotermi şu şekilde meydana gelir:

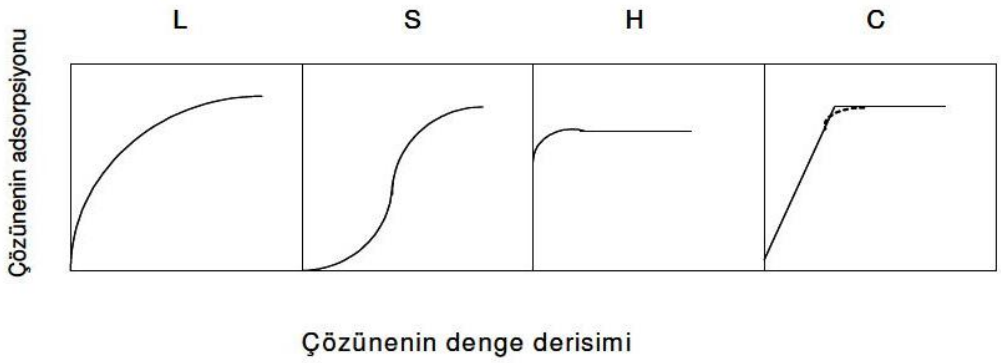
- Adsorbat monofonksiyonel ise,
- Çözücü kuvvetle adsorbe edilirse,

- Adsorplanmış tabakalar içindeki moleküller arası çekim kuvvetli ise

Mono fonksiyonel ile kastedilen, beş karbondan fazla atomu olan alifatik sistemde veya bir aromatik molekülün tek bir bağlanma noktasına sahip olmasıdır. S- tipi izoterm tercih edilmeyen bir adsorpsiyon tipidir.

H-tipi: L- tipi izotermin aşırı uç formudur. Bu izotermin başlangıç eğimi çok büyüktür. Adsorbat ile katı faz arasındaki yüksek ilginin sebebi, aralarındaki spesifik etkileşim veya van der waals etkileşimlerinin olmasından dolayıdır.

C-tipi: Maksimum adsorpsiyona kadar, katı çözeltisinde madde derişiminden bağımsız ve sabit kalan eğim ile karakterize edilmektedir.. Bu tip izoterm, maddenin ara yüzey ile dışındaki çözelti arasında sabit dağılımı ile veya adsorbatın yüzey fazlarının artışı ile adsorpsiyon yüzeyinin orantılı olarak artmasından elde edilir (Uğur 2005).



Şekil 2.4. Çözeltiden katı adsorpsiyonu için izotermlerin sınıflandırılması (Montgomery 1985)

2.3.1.a. Fiziksel adsorpsiyon

Adsorplanan moleküller adsorbentin yüzeyine Van der Waals çekim kuvvetleri ile veya moleküller arası çekim kuvvetleriyle bağlanırlar. Polar ve apolar yüzeylerde adsorpsiyon işlemi oluşabilir. Fiziksel adsorpsiyonda, moleküller arası çekim kuvveti, kimyasal adsorpsiyon işlemindeki kuvvete göre çok daha zayıftır. Moleküller

adsorplayan maddenin yüzeyine tek katlı veya çok katlı tabaka halinde tutunurlar. Adsorpsiyon dengesi hızlı ve tersinir olarak gerçekleşir.

Fiziksel adsorpsiyon ile kimyasal adsorpsiyon beş tip ara yüzeyden oluşabilir. Bu ara yüzeyler; katı-katı, katı-sıvı, katı-gaz, sıvı-sıvı, sıvı-gaz'dır. Katı-sıvı ve katı-gaz en önemli ara yüzeylerdir. Bir katı yüzeyine bir gaz tutunuyorsa ve bu fiziksel adsorpsiyon olarak gerçekleşiyor ise, gazın fiziksel tutunma kuvveti, yerçekimi kuvvetinden büyük ancak kimyasal bağ kuvvetinden oldukça küçüktür. Fiziksel kuvvetle tutunan molekül, yüzeyde belli yerlere bağlanmaz.

Fiziksel adsorpsiyonda; taneciğin yüzeyden ayrılması kolaydır. Yüzeyden ayrılma işlemi diğer bir taneciğin yerine geçmesi ile olur. Bu olay fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonu birbirinden ayırmada temel farkı oluşturur.

Polar yüzeylerde adsorpsiyon: Bazı moleküllerde elektronların atom etrafındaki dağılışı asimetriktir. Molekülün bir ucu pozitif, bir ucu negatif ise bu tür moleküllere polar moleküller denilmektedir. Yüzeyi polar olan katı adsorbent ile polar olan bir gaz veya sıvı adsorbat arasındaki çekim kuvveti, pozitif ve negatif yüklere dayanır. Polar bir yüzeye sıvının adsorpsiyonu, sıvı içerisindeki taneciklerin yüklenme durumundan kolaylıkla etkilenebilir. Hidrojen ve hidroksil iyonlarının tuzlardan meydana gelen bazı iyonlar yüzeyde adsorplanır ve sıvının adsorplanan miktarının değişmesine neden olur.

Apolar yüzeylerde adsorpsiyon: Bazı moleküllerde atom etrafında elektronlar simetrik olarak dağılım gösterirler. Bu tür moleküller kutupsuzdur ve apolar molekül denir. Apolar maddelerin arasındaki çekim kuvveti elektrik yükleri farkının olmamasından dolayı kolaylıkla açıklanması zordur.

Adsorpsiyon mekanizmasının belli bir zaman aralığında, molekülün her bir kısmının pozitif ve negatif olarak değişmesinden dolayı apolar fiziksel adsorpsiyon mekanizması gerçekleşmektedir. (Pattersen *et al.* 1970).

2.3.1.b. Kimyasal adsorpsiyon (Kemisorpsiyon)

Kimyasal adsorpsiyonda, moleküller veya atomlar genellikle bir kovalent bağ oluşumuyla yüzeye yapışırlar ve adsorban yüzeyinde, koordinasyon sayılarını maksimuma çıkaracak yerler bulmaya çalışırlar. Kemisorpsiyon entalpisi, fizisorpsiyon entalpisinden daha büyüktür ve değeri −200 kJ/mol civarındadır.

Kemisorpsiyonda yüzeyle en yakın adsorplanmış atom arasındaki uzaklık fizisorpsiyona göre daha kısadır. Kimyasal olarak adsorplanmış bir molekül, yüzey atomlarının doymamış değerliklerini karşılamak üzere parçalanabilir ve kemisorpsiyonun bir sonucu olarak yüzeyde bu moleküllerden oluşan parçaların bulunması, katı yüzeylerin reaksiyonları katalizlemesine yol açar.

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması şu şekilde yapılabilir.

a) Adsorplayıcı ile adsorplanan arasındaki kuvvet, fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma olayına; kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal tepkimelerde etkin olan kuvvetlere benzer. Bu nedenle fiziksel adsorpsiyon yüzey yoğunlaşması; kimyasal adsorpsiyonu ise yüzey tepkimesi olarak adlandırılır.
b) Adsorpsiyon ısısı, fiziksel adsorpsiyonda gazların yoğunlaşma ısıları, kimyasal adsorpsiyonu ise kimyasal tepkime ısıları ile aynı büyüklüktedir.
c) Fiziksel adsorpsiyon, çok düşük sıcaklıklarda herhangi bir adsorplayıcı- adsorplanan ilişkisi arasında meydana gelebilir. Bu olay ikilinin türünden bağımsızdır. Ancak kimyasal adsorpsiyon, adsorplayıcı ve adsorplanan arasında özel bir kimyasal etkileşim olduğu zaman gerçekleşir. Bu olay ikilinin türüne bağlıdır.
d) Fiziksel adsorpsiyon hızlı gerçekleşir. Kimyasal adsorpsiyonun hızını ise aktivasyon enerjisi belirler.
e) Sıcaklık arttıkça fiziksel adsorpsiyon azaldığı halde kimyasal adsorpsiyon artar.
f) Kimyasal adsorpsiyon en fazla tek moleküllü şekilde olabilir.

Fiziksel adsorpsiyon ise tek moleküllü veya çok moleküllü tabaka şeklinde gerçekleşebilir.

g) Fiziksel adsorpsiyon tersinir olduğu için adsorplanmış bir gaz, sıcaklığı yükseltilip, basıncı düşürülerek kolayca desorplanabilir. Ancak kemisorplanmış bir gazın desorpsiyonu çok zordur ve desorpsiyon ürünleri adsorplayıcı ile adsorplanan arasındaki kimyasal tepkimenin ürünü olabilir. Bu nedenle fiziksel adsorpsiyon, adsorplayıcı ile adsorplananın tekrar kazanılması için bazı sistemlerde tercih edilmektedir (Çaylak 2007). Fiziksel adsorpsyonla kimyasal adsorpsiyonlarını geçiş halleri Şekil 2.5' te gösterilmektedir.

Şekil 2.5. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon

2.3.1.c. İyonik (Değişim) adsorpsiyon

Değişim adsorplaması, iyon değiştirmeye dayanan adsorplama tipidir. Bir maddenin iyonlarının, diğer maddenin yüzeyindeki yüklü alanlara doğru elektrostatik çekim sonucu birikmesidir. Değişim adsorplaması, adsorbat ile adsorbent yüzeyi arasındaki elektriksel çekim kuvvetinden dolayı gerçekleştiği için elektrik yükü fazla olan iyonlar ve küçük boyutlu iyonlar daha iyi adsorbe olurlar (Smith 1981).

2.3.1.d. Biyolojik adsorpsiyon

Biyosorpsiyon terimi, aerobik veya anaerobik metabolizma yoluyla oksidasyondan ziyade esasen hücre duvarında gerçekleşen, metabolizmadan bağımsız belirli sayıda prosesi (fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon, elektrostatik etkileşim, iyon değişimi,

kompleksleşme, ve mikroçökelme) ifade eder. Biyosorpsiyonun başlıca tercih sebepleri arasında yüksek selektivite ve verim, uygun fiyat ve iyi giderme verimi sayılabilir.

Biyosorpsiyon genellikle atıksulardan ağır metal arıtımında kullanılmasına rağmen kirlenmiş doğal sular ve endüstriyel atıklardan organiklerin giderimi konusunda da gelecek vadeden bir teknolojidir. Hem canlı hem de ölü biyokütle (ısı ile öldürülmüş, kurutulmuş, asit ve/veya kimyasal olarak muamele görmüş) tehlikeli organiklerin gideriminde kullanılabilir.

Bununla beraber, biyosorbent olarak sadece ölü ve canlı mikroorganizmalar kullanılmamaktadır. Bol miktarda bulunan hammaddeler veya diğer endüstriyel faaliyetlerden kaynaklanan atıklar biyosorbent olarak kullanılabilirler ve iyon değiştirici reçinelerin performansıyla karşılaştırılabilecek düzeylerde performans gösterebilirler (Yılmaz 2007).

2.3.2. Adsorpsiyona etki eden parametreler

Adsorpsiyona etki eden parametreler arasında bazıları; yüzey alanı, gözenek büyüklüğü, tanecik boyutu, çözünürlüğü, pH, sıcaklık, karıştırma hızı, temas süresi.

2.3.2.a. Adsorbentin yüzey alanı

Adsorpsiyon bir yüzey olayıdır. Dolayısıyla spesifik yüzey alanıyla orantılıdır. Toplam yüzey alanının içerisinde adsorpsiyona uygun olan kısmı, spesifik yüzey alanı seklinde tanımlanır. Adsorplayıcının yüzey alanının geniş, tanecik boyutunun küçük ve gözenekli yapıda olması genel olarak adsorpsiyonu artırıcı etmenleridir. Ayrıca yüzeyde bulunan fonksiyonel gruplar da adsorplayıcının adsorplama davranışını etkileyen önemli faktörlerdendir (Karaman 2010).

2.3.2.b. Adsorbanın gözenek büyüklüğü

Adsorbanın gözenek yapısı adsorpsiyon mekanizmasına yön veren diğer bir önemli parametredir. Adsorbanın gözenek yapısı denildiğinde gözeneklerin büyüklüğü, toplam adsorban hacmi içerisindeki oranı ve gözenek boyut dağılımı anlaşılmaktadır. Uluslar Arası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği (International Union of Pure and Applied Chemistry–IUPAC) tarafından adsorban olarak kullanılan maddeler gözenek boyutlarına göre dört sınıfa ayrılmıştır. Buna göre gözenek yarıçapı;

- 25 nm'den büyük olanlar makro gözenekli,
- 25 ile 1 nm arasında olanlar mezo gözenekli,
- 1 ile 0,4 nm arasında olanlar mikro gözenekli,
- 0,4 nm'den küçük olanlar submikro gözenekli

olarak adlandırılmaktadır. Adsorpsiyon sırasında makro gözenekler adsorbat moleküllerinin adsorban içerisine girmesine, mezo gözenekler daha iç bölgelere ilerlemesine olanak sağlarken mikro gözeneklerde genellikle moleküllerin tutulması gerçekleşmektedir (Othmer 2008).

2.3.2.c. Adsorbanın tanecik boyutu

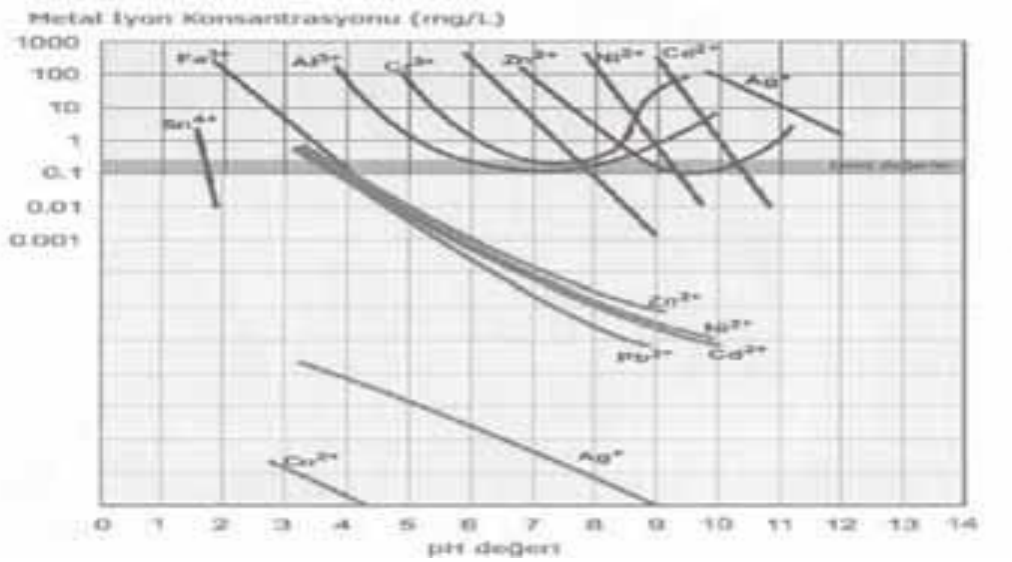
Bir karbon taneciğinin boyutu, adsorpsiyon hızını etkileyen parametrelerdendir. Tanecik boyutu küçüldükçe adsorpsiyon hızı artmaktadır. Sabit boyutta sahip parçacıkların adsorpsiyon hızı ve adsorpsiyon oranı belli bir doz aralığında adsorban miktarı ile yaklaşık lineer olarak değişir. Bu miktar, çözelti fazında kalan safsızlık derişimlerinde büyük değişiklikler meydana getirmemektedir. Eğer kalan safsızlık derişimde büyük farklar bulunuyor ise, adsorpsiyon kapasitesi ve hızını değiştiren ikinci bir değişkenin olduğuna işaret etmektedir (Berkan 2010).

2.3.2.d. Adsorbatın çözünürlüğü

Adsorblama olayında en önemli parametrelerinden birisi de adsorblama dengesini kontrol eden adsorbatın çözünürlüğüdür. Genel olarak bir maddenin adsorblanma miktarıyla bu maddenin adsorblanmasının gerçekleştiği ortamdaki çözünürlüğü ile ters bir ilişki vardır. Çözünürlük ne kadar yüksek olursa adsorbat ve çözelti arasındaki bağ o kadar kuvvetli olur bu durumda da adsorblama miktarı da o kadar düşük olmasına neden olur. Bunun yanında, iyonlaşan moleküller ele alındığında, nötr moleküllerin, yüklü moleküllere göre daha iyi adsorblandığı görülmektedir (Karaboyacı 2010).

2.3.2.e. Adsorpsiyon ortamının pH değeri

pH, adsorplama olayını etkileyen en önemli faktördür. Adsorplama olayının meydana geldiği çözeltinin pH değeri adsorblama miktarını büyük ölçüde etkilemektedir. Adsorplama olayının gerçekleşeceği çözeltinin pH' ında hidrojen (H^+) ve hidroksil (OH^-) iyonlarının kuvvetli bir şekilde yüzeye tutunmalarından dolayı, diğer iyonların adsorplanmasını etkilemektedir. Farklı iyonlar farklı pH değerlerinde adsorblama yeteneğine sahiptirler. Örneğin anyonik iyonların düşük pH değerlerinde adsorbe olmaları, beklenirken katyonik iyonlar yüksek pH değerlerinde adsorbe olmaları beklenir. Bunun durum adsorbent yüzeyinin pozitif veya negatif yüklenmesi ile ilgilidir. pH parametresinin etkisi, adsorplayıcının cinsine, çözeltideki davranışına ve adsorplanan iyonların cinsine göre değişmektedir (Tchobanoglous *et al.* 1991). Farklı konsantrasyonlardaki metal iyonlarının farklı pH değerlerinde çökmesi Şekil 2.6'da gösterilmiştir.



Şekil 2.6. Farklı konsantrasyonlardaki metal iyonlarının farklı pH değerlerinde çökmesi (Tchobanoglous *et al.* 1991)

2.3.2.f. Adsorpsiyon sıcaklığı

Sıcaklık adsorpsiyon prosesine etki eden en önemli parametrelerden birisidir. Sıcaklık çözelti fazındaki iyonların veya moleküllerin iyonlaşması ve çözünmesi üzerine etki etmektedir. Sıcaklığın artışına paralel olarak adsorpsiyonun artması, yüksek sıcaklıklarda adsorbantın aktif alanlarının artması ile açıklanabilir. Artan sıcaklıklarda adsorpsiyondaki artış adsorbant yüzeyindeki porların genişlemesine bağlanabilir. Artan sıcaklık numune hacmi içindeki yüzey ve bağlanma sınırı arasındaki adsorbat moleküllerin transferini hızlandırmaktadır. Bu da daha fazla molekülün adsorbe edilmesini sağlamaktadır (Akgül 2009).

2.3.2.g. Karıştırma hızı

Adsorpsiyonda karıştırma hızına bağlı olarak ya por difüzyonu ya da film difüzyonu ile kontrol edilmektedir. Düşük karıştırma hızlarında tanecik etrafındaki sıvı film kalınlığı fazla olacağından film difüzyon hızı, adsorpsiyonu sınırlayan etmen olacaktır. Eğer sistemde yeterli bir karışım sağlanır ise, film difüzyon hızı, hızı sınırlandıran etmen olan

por difüzyon noktasına doğru artar. Genellikle por difüzyonu, kesikli proseslerde yüksek karıştırma hızlarında adsorpsiyon hızını sınırlayıcı etmen olabilmektedir (Berkan 2010).

2.3.2.h. Temas süresi

Adsorplama çalışmalarında adsorplama hızı ve miktarına etki eden en önemli parametrelerden bir tanesi de temas süresidir. Adsorplama olayında temas süresi adsorbentin mevcut olan yüzey alanının yüksek olması sonucunda adsorplama miktarında bir artış beklenmektedir. Zaman ilerledikçe azalan yüzey alanları nedeniyle veya adsorbat miktarının azalmasına bağlı olarak adsorplama miktarının düşmeye başlaması gerekir. Denge değerine ulaşılmasıyla birlikte adsorplama dış yüzey yerine adsorbentin gözeneklerinde gerçekleşmekte ve iç yüzey alanının daha az olması nedeniyle, artan temas süresi, adsorplamanın azalmasına yol açmaktadır. Gözeneği az olan adsorbentlerde denge noktasına kısa bir sürede ulaşılmakta ve adsorplama hızı ise zamanla hızla düşmektedir. Adsorbentin gözenek boyutu büyük ya da gözenek sayısı çok miktarda ise, denge noktasına daha geç ulaşılmaktadır (Yu *et al.* 2000).

2.3.3. Adsorpsiyon izotermleri

Adsorplama sırasında çözelti belli bir miktardaki adsorbent ile temas ettirildiğinde, çözeltide adsorblanan maddenin konsantrasyonu, adsorblayıcı madde üzerindeki konsantrasyonla dengeye gelene kadar azalır. Adsorblama dengesi kurulduktan sonra, adsorblanan maddenin çözelti fazındaki konsantrasyonu sabit kalır. Bir adsorbent ile adsorbe edilen madde miktarı, çözelti içerisindeki adsorbatın konsantrasyonu olarak saptanır. Sabit sıcaklıkta, denge durumunda çözeltide kalan adsorbat konsantrasyonuna karşı, bir gram adsorbent başına adsorbe edilen madde miktarı grafiğe çizilerek adsorblama izotermi denilen bir fonksiyon elde edilir. Adsorblama izotermlerini matematiksel olarak ifade eden birçok model ortaya konulmuştur. Bir adsorblamanın hangi izoterme daha uygun olduğunu bulmak için verilen tüm izoterm denklemlerine uygulanır. Elde edilen verilerin doğrusal bir grafik oluşturması izoterm çeşidi hakkında

bilgi sahibi olmamızı kolaylaştırır. Elde edilen eğrinin korelasyon katsayısı 1'e en yakın olan o adsorblama için en uygun izotermdir. Adsorpsiyon sistemlerinin tasarlanmasında ve modellerin oluşturulmasında denge izotermleri çok önemli bir faktördür. Bir adsorbentin kapasitesinin hesaplanmasında aşağıdaki eşitlik kullanılır (Seader and Herley 1998; Kılıç 2004).

$$q_e = \frac{(C_o - C_e).V}{m} \tag{2.1}$$

Burada q_e; denge durumundaki katı fazda tutunan madde konsantrasyonu (mg/g),

C_0; adsorplanan maddenin veya kirleticinin (adsorbat) başlangıç konsantrasyonu (mg/L),
m; çözeltideki adsorbatın miktarı (g),
C_e; denge konsantrasyonu (mg/L),
V; kullanılan çözeltinin hacmini (L) göstermektedir.

Ayrıca adsorpsiyon yüzdesi ise,

$$\%\ Adsorpsiyon = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \tag{2.2}$$

eşitliği ile hesaplanır.

Genel olarak adsorbentin birim ağırlığında adsorbe olan madde miktarı artan derişimle artar. Adsorpsiyon sürecindeki doğrusal olmayan bu artış en iyi şekilde izotermlerden anlaşılabilir. İzoterm verilerinin analizi, sonuçların temsili ve dizayn amaçları için kullanılması açısından son derece önemlidir. Adsorpsiyon izotermleri; spesifik yüzey alanına, katı adsorbanın yüzey kimyasına, adsorplanan maddenin yapısına ve ortamın asitliğine bağlıdır. Adsorpsiyon işlemleri için çok sayıda izoterm türetilmiştir. Fakat literatürde en çok adı geçen izotermler; Freundlich, Langmuir, B.E.T. izotermleridir

(Bayazit 2011). Bu çalışmamızda Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich, Temkin ve Redlich–Peterson izotermleri kullanılmıştır.

2.3.3.a. Langmuir izotermi

Yüzey kimyasındaki çalışmalardan dolayı 1932 yılında Nobel ödülünü alan Irving Langmuir (1881-1957) tarafından 1916 yılında kimyasal adsorpsiyon için çok basit bir izoterm denklemi türetilmiştir. Bu izoterme göre, çok sayıda sistemin denge adsorpsiyon davranışını bulmak ve katı yüzeylerinin toplam yüzey alanını belirlemek için kullanılmaktadır.

Bu izoterme göre:

a. Adsorbat molekülü için her bağ noktasının affinitesi aynıdır, yani katı yüzeyi homojendir,
b. Katı yüzeyinde bir adsorbatın adsorpsiyonu tek tabaka adsorpsiyonu ile sınırlıdır,
c. Adsorbanmış moleküller katı yüzeyi etrafında hareket edemezler yani bu moleküller lokalize olmuştur,
d. Adsorbanmış moleküller arası etkileşim söz konusu değildir.

Langmuir izotermi aşağıdaki gibi türetilebilir.

Çözeltide içerisindeki moleküllerin dengede olduğu kabul edilirse aşağıdaki reaksiyon yazılabilir.

$$S_{(yüzey)} + M_{(ag)} \underset{k_d}{\overset{k_a}{\leftrightarrow}} S - M_{(yüzey)} \qquad (2.3)$$

Burada; k_a adsorpsiyon ve k_d desorpsiyon hız sabitleridir. Adsorpsiyonda birbiriyle ilişkili ters iki olay düşünülebilir. Adsorbentin yüzey alanı S_S ve adsorbat tarafından

kaplanan kesir θ ile gösterilirse, adsorpsiyondan dolayı yüzey örtülmesinin değişim hızı, adsorbat tarafından kaplanmamış kesir (1- θ) ve çözeltinin konsantrasyonu (C_e) ile orantılı olacaktır.

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a.(1 - \theta).C_e \tag{2.4}$$

Desorpsiyondan dolayı değişim hızı absorbanmış kesir (θ) ile orantılı olacağından,

$$\frac{d\theta}{dt} = k_d.\theta \tag{2.5}$$

yazılabilir. Yukarıdaki eşitliğe göre, desorpsiyon hızı konsantrasyondan bağımsız, fakat θ'ya bağlı olacaktır. Dinamik dengede bu iki olayın hızı birbirine eşit olacağından:

$$k_a.k_d\ (1 - \theta) = k_d.\theta \tag{2.6}$$

yazılabilir. Bu eşitlikte:

$$K = \frac{k_a}{k_d} \tag{2.7}$$

Yazılır ve düzenlenirse:

$$\theta = \frac{K.C_e}{1+K.C_e} \tag{2.8}$$

elde edilir. Burada K, adsorpsiyon denge sabitidir.

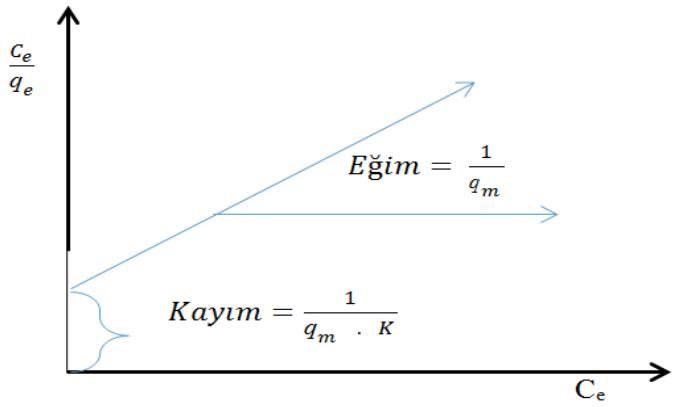
Adsorplayıcının birim kütlesi başına adsorplanan miktarı:

$$q_e = q_m.\theta \tag{2.9}$$

ile verilir. θ'nın değeri yerine yazılır ve düzenlenirse,

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m \ . \ K} + \frac{C_e}{q_e} \tag{2.10}$$

eşitliği elde edilir. Burada, q_m, adsorbentin tek tabaka kapasitesidir (mol/g). Bu eşitlik langmuir eşitliği olarak adlandırılır. $\frac{C_e}{q_e}$, nin C_e'ye karşı eğrisi, eğimi $1/q_m$ ve ekstrapolasyonu $\frac{1}{q_m \ . \ K}$ olan düz bir doğru verecektir Şekil 2.7.'de gösterilmektedir (Abak 2008).



Şekil 2.7. Langmiur izotermi

Langmuir izoterminin esas karakteristik ölçüsü olan denge faktörü, R_L olarak boyutsuz olarak açıklanmaktadır.

$$R_L = \frac{1}{1+K.C_o} \tag{2.11}$$

R_L değerinin 1 sayısından büyük çıkması durumunda adsorpsiyon prosesi elverişsiz, 1 sayısına eşit olması durumunda lineer, 0 ile 1 arasında bir değer olması durumunda istemli (kendiliğinden gerçekleşen) ve 0 olması durumunda ise tersinmez olmaktadır (Annadurai 2008).

2.3.3.b. Freundlich izotermi

İdeal olarak temiz ve homojen olmayan katı yüzeylerindeki adsorpsiyonlar için Freundlich izoterm denklemi önerilmiştir. Freundlich izoterminin geçerliliği için adsorpsiyon olayının tamamen bir fiziksel proses olması yani adsorplanmıs durumda moleküllerin konfigürasyonunda bir değişmenin olmaması gereklidir. Freundlich izotermi şu şekilde yazılabilir:

$$q_e = K_f.C_e^{1/n} \tag{2.12}$$

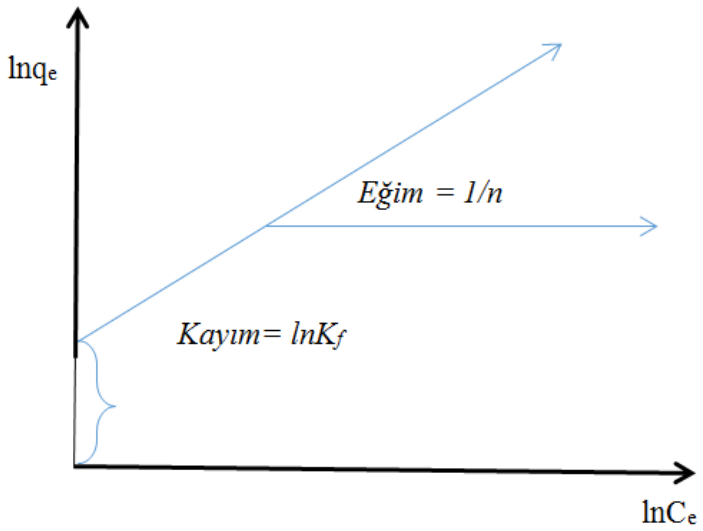
Burada K_f, adsorban kapasitesini ifade eder ve değeri ne kadar büyükse kapasite o kadar yüksektir. n (birimsiz), heterojenlik faktörüdür. Yine K_f ve n, katı adsorbent ve adsorbatın yapısına ve sıcaklığa bağlı deneysel sabitlerdir. Burada n'nin değeri 2 ile 10 aralığında değişir.

Freundlich eşitliğine göre absorbanmış miktar artan konsantrasyonla artar. Böylece bu eşitlik yüksek yüzey örtülmelerinde iyi sonuçlar vermez. Kesinliği dolayısıyla bu izoterm yaygın olarak kullanılır.

Eşitlik (2.12)'nin doğal logaritması alınıp yeniden düzenlendiğinde:

$$lnq_e = lnK_f + (1/n).lnC_e \tag{2.13}$$

eşitliği elde edilir. Çizilen lnq_e -lnC_e grafiğinde eğimden n ve kesimden K_f bulunur. Şematik gösterimi Şekil 2.8'de gösterilmiştir.



Şekil 2.8. Freundlich izotermi

2.3.3.c. Brunauer, Emmett ve Teller (BET) izotermi

BET eşitliği, 1938 yılında geliştirilmiştir. BET izotermine göre moleküller, adsorplayan maddenin yüzeyinde birden fazla tabaka oluştururlar. BET eşitliği, Langmuir eşitliğinde olduğu gibi adsorbent yüzeyini üniform kabul eder. Bir alanda gerçekleşen adsorpsiyon, komşu alandaki adsorpsiyonu etkilemez. Buna ek olarak adsorpsiyon enerjisinin birinci tabakada olduğu kabul edilmektedir. Fakat adsorplanan maddenin yoğunlaşma enerjisi, ilave olarak yeni tabakaların oluşmasına olanak sağlamaktadır (Benefield *et al.* 1982).

2.3.3.d. Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermi

İzotermlerin analizinde kullanılan diğer bir denklem Dubinin – Radushkevich tarafından önerilmiştir.

$$q_e = q_s . e^{-B.\varepsilon^2} \tag{2.14}$$

$$lnq_e = lnq_s - B.\varepsilon^2 \tag{2.15}$$

$$\varepsilon = R.T.\ln[1 + \frac{1}{C_e}] \quad (2.16)$$

q_s ; Teorik doygunluk kapasitesi (mg/g),

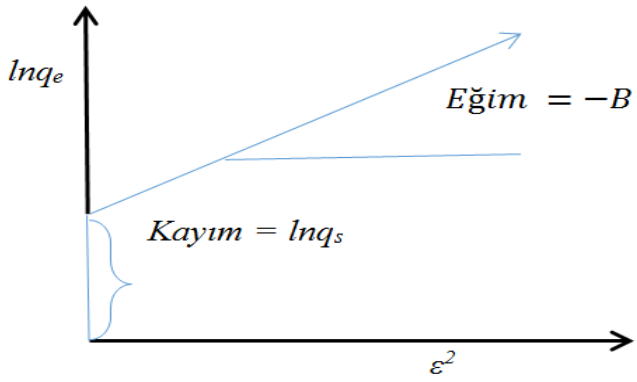
B ; Adsorbanın 1 molü başına adorpsiyonun ortalama serbest enerjisi ile ilgili sabit (mol^2/j^2)

ε ; Polanyi potansiyeli

R ; İdeal gaz sabiti, (8,314 J/mol K),

T ; Sıcaklık, (Kelvin)

Denkleme göre çizilen Dubinin–Radushkevich izotermi grafiği Şekil 2.9'da gösterilmiştir.



Şekil 2.9. Dubinin-Radushkevich izotermi (D-R)

D-R (Dubinin–Radushkevich) izoterm adsorpsiyonun fiziksel ya da kimyasal adsorbsiyon olduğunu hakkında bir fikir edinmemizi sağlar. Bu izoterm, homojen bir yüzey kabulü olmadığı için bu izoterm Langmuir izoterminden daha genel bir yapıya sahiptir. D-R izotermi, oldukça geniş bir derişim aralığında deneysel verileri değerlendirmede yeterli tahminlerde bulunması, sıcaklığın etkisini kapsaması, fiziksel parametrelere dayalı olması ve kolay uygulanabilmesi gibi bazı avantajlara sahiptir.

İzoterm sabitleri q_s ve B, lnq_e - ε^2 grafiğinin eğimi ve kesim noktasından elde edilir. sabiti çözeltiden katı yüzeyine taşınan adsorplanan molekül başına sorpsiyon serbest enerjisi E'yi verir. E adsorpsiyon tipinin tahmininde kullanılır.

$$E = [\frac{1}{\sqrt{2B}}] \quad (2.17)$$

Adsorpsiyonun ortalama serbest enerjisi olan "E" her bir mol adsorplananın yüzeye transferiyle değişen serbest enerjidir.

E değerinin büyüklüğü adsorbsiyon mekanizmasında fiziksel ya da kimyasal adsorpsiyon hakkında tahmin etmeye yarar bilgiler sağlar. E değeri, E<8 kJ/mol ise adsorbsiyonun fiziksel adsorbsiyon olduğu eğer E değeri 8-16 kJ/mol değerleri arasında ise adsorbsiyonun kimyasal bir adsorpsiyon olduğu ileri sürülmüştür.

Bunun dışında çeşitli araştırmacılar aktivasyon enerjisinin büyüklüğünü iyon değişimi sürecinin mekanizmasını irdelemek için de kullanmışlardır.

Eğer ortalama serbest enerji değeri, E < 16 kJ/mol bulunduğunda film difüzyonu kontrollünde olduğu; E değeri 21-38 kJ/mol değerleri arasında bulunduğunda partikül difüzyonu kontrollünde olduğu ile E>50 kJ/mol değerinde bulunması halinde ise kimyasal tepkime kontrollü olarak sınıflandırılmıştır (Kıvanç 2011).

2.3.3.e. Temkin izotermi

Sorpsiyon ısısındaki lineer düşüş olan sistemler için bu model tercih edilmektedir. Temkin adsorpsiyon izoterm modeli adsorbatlar için adsorbentin adsorpsiyon potansiyellerini değerlendirmek için kullanılmaktadır. Temkin ve Pyzhev (1940) adsorbat/adsorbent ilişkisini doğrudan etkilemeyen bazı parametreleri incelemişlerdir. Bu ikili bütün moleküllerin adsorpsiyon ısılarının her tabaka da adsorpsiyon kapasitesi ile lineer bir şekilde değiştiğini ortaya koymuşlardır. Eşitlikler şunlardır.

$$q_e = \frac{R.T}{b} . lnK_t . C_e \quad (2.18)$$

Bu eşitliğin lineer formu aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$q_e = \frac{R.T}{b} . lnK_t + \frac{R.T}{b} . lnC_e \quad (2.19)$$

Bu eşitlikte;

$$B = R.T/b \quad (2.20)$$

Burada;

K_t ; Maksimum bağlanma enerjisine karşılık gelen denge bağlanma sabiti (L/mol)
b ; Adsorpsiyon ısısıyla ilgili değer (J/mol)
B ; Adsorpsiyon sıcaklığına bağlı sabit
T ; Sıcaklık (K)'dir.

q_e'ye karşılık lnC_e çizilirse kayma miktarı $B.lnK_t$, eğim ise B olur. Bu eşitlikten de anlaşıldığı gibi Temkin izotermi ısıya bağlı sistemlerde kullanılmaktadır. Bu izoterm modeli tabakada adsorbat-adsorbent etkileşimlerinden dolayı tüm moleküllerin adsorpsiyon ısısının doğrusal olarak azalması ve bağlanma enerjilerinin düzenli bir dağılımla gerçekleştiği adsorpsiyonu tanımlar (Özcanlı 2012).

2.3.3.f. Redlich–Peterson izotermi

Redlich-Peterson izotermi, hem Langmuir hem de Freundlich izotermlerinin özelliklerini taşıyan bir karma izotermdir. Bu izotermin çok fonksiyonlu olmasından dolayı hem homojen hem de heterojen sistemler için uygulanmaktadır.

İzoterm eğrisinde sürekli bir artıştan sonra adsorpsiyonun meydana geldiği çeşitli tabakalar oluşarak izoterm eğrisi bir plato değerine ulaşır. Redlich–Peterson izoterminin üç izoterm sabitinin belirlenmesi oldukça zor olduğu için pratik uygulamalarda Langmuir ve Freundlich izotermleri gibi kullanılmamaktadır (Baran 2012).

Redlich-Peterson denkleminin doğrusallaştırılmış formu 2.21'de verilmektedir.

$$Log\left[\left(\frac{K_r.C_e}{q_e}\right)-1\right]=\beta.LogC_e+Log(\alpha R) \quad (2.21)$$

$$K_r = q_m.b \quad (2.22)$$

q_m ; Langmuir tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
b ; Langmuir sabiti (L/mg)
K_r ; Redlich–Peterson izoterm sabiti (L/g)
(αR); Redlich–Peterson İzoterm sabiti (1/mg)
β ; Redlich-Peterson İzoterm üssü

$Log\left[\left(\frac{K_r.C_e}{q_e}\right)-1\right]$ karşı $LogC_e$ değerlerine karşılık çizilen grafiğin eğiminden β'yı kayma noktasından [Log(αR)] bulunur (Sivakamur *et al.* 2014).

2.3.4. Adsorpsiyon kinetiği

Adsorpsiyon proseslerinin değerlendirilmesinde iki önemli fizikokimyasal kavram vardır; adsorpsiyon dengesi ve adsorpsiyon kinetikleri. Adsorpsiyon dengesi, ara yüzeydeki adsorbat konsantrasyonu ile çözeltideki adsorbat konsantrasyonu bir dengeye ulaştığında gerçekleşir. Adsorpsiyon dengesi adsorbanın kapasitesini veya adsorplama yatkınlığını belirlemede en önemli parametredir. Ayrıca adsorpsiyon hızının sorbat konsantrasyonundan nasıl etkilendiği, adsorpsiyon kapasitesinden veya adsorbanın karakterinden nasıl etkilendiği gibi verilerin belirlenmesi de çok önemlidir. Kinetik

analizlerden adsorpsiyon işleminin tamamlanması için gerekli temas süresini belirleyen adsorpsiyon hızı belirlenebilmektedir. Adsorpsiyon işlemleri iyon değişimi, şelatlaşma, fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon işlemlerinin bir veya birkaçını içerebilir. Katı fazdaki kimyasal reaksiyonlar hızlıysa ve katı faz transfer işlemleri ile birlikte gitmiyorsa, bütün reaksiyon hızını sıvı faz transferi belirliyor demektir. Örneğin sıvı faz kütle transferi, yüzey film difüzyonu, gözenek difüzyonu gibi. Adsorpsiyonun dengeye ulaşma süresini ve reaksiyon mekanizmasını belirlemek için reaksiyon sistemini açıklayan hız eşitlikleri gerekmektedir. Bu amaçla bir çok denge eşitlikleri türetilmiştir (Bayazit 2011).

2.3.4.a. Yalancı birinci mertebe reaksiyon kinetiği

Lagergren tarafından 1898 yılında önerilen yalancı birinci mertebe kinetik model, katı sıvı sistemleri için adsorban kapasitesinin zamanla değişimini ifade etmekte ve (2.23) numaralı eşitlikte görülen Lagergren denklemine dayanmaktadır.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 \ .(q_e - \ q_t) \tag{2.23}$$

Lagergren denkleminde yer alan qe ve qt sırasıyla denge durumunda ve herhangi bir t zamanında birim miktar adsorban tarafından adsorplanan adsorbat miktarını başka bir ifade ile adsorpsiyon kapasitesini tanımlamakta olup birimleri mg/g'dır. Yalancı birinci mertebe kinetik model denkleminde yer alan k_1 ise adsorpsiyon hız sabiti olup birimi dk^{-1}'dir. (2.22) numaralı kinetik model denkleminin t=0 zamanında q_t=0 ve t=t zamanında q_t=q_t sınır koşullarına göre integrasyonu sonucunda (2.24) ve (2.25) numaralı denklemler elde edilmektedir.

$$ln\ (\frac{qe}{qe-qt}) = k_1.t \tag{2.24}$$

$$log(q_e - q_t) = log\ q_e - \frac{k_1}{2{,}303}\ .t \tag{2.25}$$

Yalancı birinci mertebe kinetik model denkleminde yer alan k_1 ve q_e değerlerini hesaplamak için, $\log(q_e - q_t)$ ile (t) verileri arasında çizilen doğruların eğim ve kayım değerlerinden yararlanılmaktadır.

2.3.4.b. Yalancı ikinci mertebe reaksiyon kinetiği

Adsorpsiyon mekanizmasının açılanabilmesi amacı ile Ho ve McKay tarafından 1998 yılında geliştirilen yalancı ikinci mertebe kinetik model denklemi (2.26) numaralı eşitlikle ifade edilmiştir.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2.(q_e - q_t)^2 \tag{2.26}$$

Denklemde yer alan q_e ve q_t sırasıyla denge anında ve herhangi bir t anındaki adsorplanan adsorbat miktarı olup birimleri mg/g'dır. Birimi g/mg.dk olan k_2 ise adsorpsiyon hız sabitini temsil etmektedir. Yalancı ikinci mertebe kinetik model denklemi t=0 için q_t=0 ve t=t için $q_t = q_t$ sınır koşullarına göre integre edilirse (2.27) numaralı denklem elde edilmektedir.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2.q_e^2} + \frac{t}{g_e} \tag{2.27}$$

(2.27) numaralı eşitliğe göre, t'ye karşı t/ q_t grafiğinin eğim ve kayımından q_e ve k_2 değerleri hesaplanabilmektedir. Yani, denge anında adsorplanan adsorbat miktarı (q_e)hesaplanabilmektedir. Lineer (2.27) numaralı eşitlikteki kayım (h=k_2 q_e^2)adsorpsiyon başlangıç hızı olup birimi mg/g.dk'dır.

Denge anında adsorplanan adsorbat miktarları ile doğrudan ilişkili olan yalancı ikinci mertebe kinetik modelinde, daha çok kimyasal adsorpsiyonun hızı belirleyen adım olduğu kabul edilmektedir. Kimyasal adsorpsiyonun hızı belirleyen adım olması, adsorbat ile adsorban arasında elektron değişimi veya paylaşımı sonucu, bağların yeniden biçimlendirilmesinin söz konusu olduğunu göstermektedir.

Yalancı ikinci mertebe kinetik modelinin birçok adsorban - adsorbat çiftinin deneysel verileri ile uyum gösterdiği literatürde belirtilmiştir. Literatürde yer alan çalışmalarda genel olarak, adsorpsiyon başlangıç hızının (h) başlangıç metal iyon derişimi ile arttığı, hız sabitinin ise (k_2) azaldığı tespit edilmiştir (Güneren 2010).

2.3.4.c. Partikül içi difüzyon modeli

Weber ve Morris tarafından geliştirilen partikül içi difüzyon modeli aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$q_t = k_i . t^{\frac{1}{2}} + C \qquad (2.28)$$

Burada,

k_i ; partikül içi difüzyon hız sabiti (mg/g. dk^2),
C ; adsorbent ile adsorbat arasında oluşan tabakanın kalınlığı hakkında bilgi veren bir sabittir.
q_t ; t sürede adsorplanan madde miktarı (mg/g).
$t^{1/2}$; süre ($dk^{1/2}$)

Hız sabiti k_i, q_t'nin $t^{1/2}$ karşı çizilen grafiğinin eğiminden hesaplanır. C ise kesim noktasından hesaplanır (Baran 2012).

Konsantrasyon artışıyla, yürütücü kuvvet de artar, bu da difüzyon oranının artması neden olur. q_t'nin $t^{1/2'}$ye karşı grafiğinde çoklu lineer korelasyonu gözlenebilir. Grafik doğrusunda gözlemlenen ilk bölüm, film difüzyonunu veya enstantane adsorpsiyon bölümünü olarak gösterilir. İkinci bölüm ise, parçacık içi difüzyonun hız kontrol derecesi olduğu bölümdür. Üçüncü bölüm ise final denge bölümüdür ve bu bölümde parçacık içi difüzyon, çözeltide çok az kalan madde konsantrasyonundan dolayı yavaşlamaya başlayan bölümüdür (Önal vd 2006).

2.3.5. Adsorpsiyon termodinamiği

Adsorpsiyonda adsorplanan, birikim ile daha düzenli hale geçtiği için entropide azalma meydana gelir. Adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleşebilmesi için,

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \tag{2.29}$$

denkleminde ΔH^0 değerinin negatif (ekzotermik) olması gerekir.

ΔG^0 : Serbest enerji değişimi (kJ/mol)
ΔH^0 : Entalpi değişimi (kJ/mol)
ΔS^0 : Entropi değişimi (kJ/mol K)
T : Mutlak sıcaklık (Kelvin)
R : Gaz sabiti (8,314 J/mol K)

Belirli bir sıcaklıkta yapılan adsorpsiyon işleminin Gibss serbest enerjisini bulmak için;

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \tag{2.30}$$

K_d : Denge sabiti
q_e: Adsorbanın birim kütlesinde tutulan madde miktarı (mg/g)
C_e: Çözeltide kalan madde derişimi (mg/L)

2.30 eşitliğinde ki K_d değeri aşağıdaki 2.31 eşitliğinde ki denkleme yerleştirilerek adsorpsiyonun Gibss serbest enerjisi bulunur.

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_d \tag{2.31}$$

2.32'de ki eşitlik kullanılarak, $\ln K_d$ değerinin 1/T değerine karşı grafiğe geçirilmesiyle (Van't Hoff) oluşan doğrunun eğimi ΔH^0'ı ve kesişim noktası da ΔS^0'ı verecektir.

$$ln\ K_d = \Delta S^0/R - \Delta H^0/RT \qquad (2.32)$$

ΔH^0'ın pozitif değerde bulunması adsorpsiyonun endotermik olduğu, ΔG^0'nin negatif değerlerinde bulunması adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir. Diğer bir değişle adsorpsiyon işleminin uygulanabilirolması, entalpi ve Gibss serbest enerjisinin negatif olması ile anlaşılabilir. ΔS°'nin pozitif değerde olması ise katı/çözelti ara yüzeyindeki rastlantısallığın artışının olduğunu göstermektedir (Berkan 2010).

2.4. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi

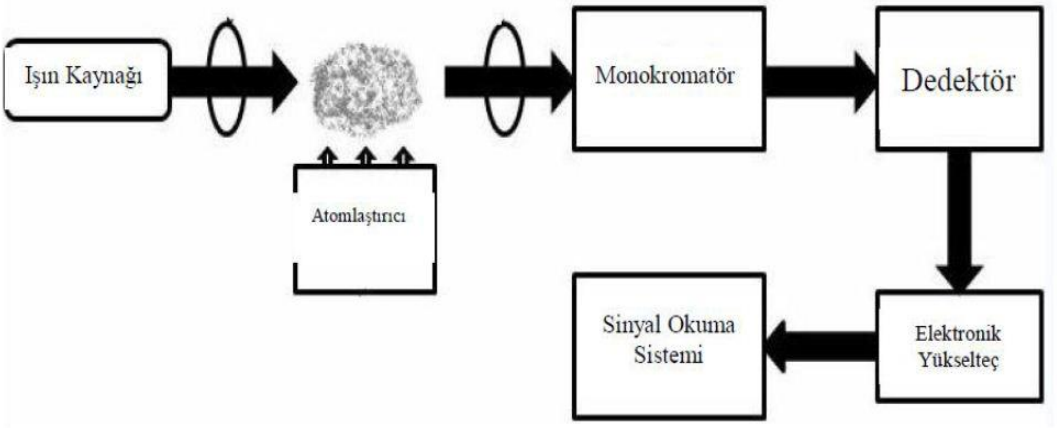
Atomik absorbsiyon spektroskopisinde metallerin büyük bir kısmı ile az sayıda ametal analiz edilir. Atomik absorbsiyon spektroskopisinde numune çözeltisi önce buharlaştırılır, daha sonra gaz halindeki moleküller ısının etkisiyle atomlarına ayrışır ve kaynaktan gelen ışınlara maruz bırakılır. Aynı elementin ışın kaynağından gelen ışınlar absorblanır. Sıvı haldeki numune yükseltgen bir gaz karışımı ile alevin içine püskürtülür. Bu şekilde 70 kadar elementin (metal/yarı metal) analizi yapılabilir. Ametallerin absorbsiyon hattı vakum UV bölgeye düştüğünden ametallerin bu metotla analizleri yapılamaz. Eser miktarda madde analizi yapılabilmektedir. Işığı absorblayan atomlarda temel seviyedeki elektronlar, kararsız uyarılmış enerji düzeylerine geçer ve absorbsiyon miktarı, temel düzeydeki atom sayısına bağlı olarak değişir.

İlke olarak diğer absorbsiyon spektrometrelerine benzeyen atomik absorbsiyon spektrofotometrelerinin en önemli özellikleri, ışımayı yayan ışık kaynağı, atomlaştırıcı, monokromatör ve ışık şiddetinin ölçüldüğü detektördür (Skoog *et al.* 2006).

Atomik absorpsiyon cihazıyla konsantrasyonlar çok düşük hata payı ile tayin edilirler. Bu düşük hatalarda çalışmaların yapılabilmesi için bazı şartların yerine getirilmesi gerekir, bu şartlar yerine getirilmediği vakit hatalar gerçekleşir. Bu hataların başlıca

kaynakları şu şeklidedir: Yakıt ve yakıcının hangi maddeden kullanıldığı, kullanılan yakıt miktarını yakan maddeye oranı, bek alevinin şekli, ortamda bulunan katyon ve anyonların cinsi ve derişim miktarları, ışınların alev içerisinden geçtiği yolun yeri ve uzunluk miktarı, numunenin bek alevi içerisine püskürtülme hızı ve numune damlacıklarının büyüklüğü (alev sıcaklığını etkiler), çözelti viskozitesinin değişik olması, çözelti içinde yer alan organik çözücülerin cinsi ve miktarıdır.

Atomik absorpsiyon spektrofotometrik yöntemin tutarlı, güvenilir sonuçlar elde edilmesi için aletin mekanik, optik ve elektronik yerlerine bağlıdır. Bir atomik absorpsiyon spektrofotometresi Şekil 2.10'da gösterildiği gibidir (M.E.B. 2012).



Şekil 2.10. AAS'nin akış şeması (M.E.B. 2012)

2.4.1. Işık kaynakları

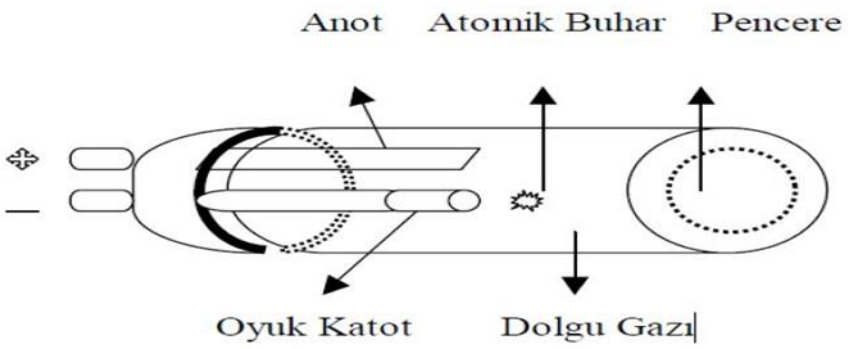
AAS'de ışık kaynağının görevi, numunedeki atomların absorplayacağı dalgaboyundaki ışınları yayabilmesini sağlamaktır. Tayini gerçekleştirilecek elementlerin absorpsiyon hat genişliğinden daha dar emisyon spektrumu veren ışın kaynakları kullanılmalıdır. Aksi taktirde hassasiyetini düşüren düşük absorbans değerleri elde edilir (Özkaynak 2014).

2.4.1.a. Oyuk katot lambaları

Işık kaynağı olarak en yaygın kullanılan oyuk katot lambasıdır. Oyuk katot lambası, silindir seklinde cam çeperli lamba içerisine bir katot ve bir de metal anotu bulunan lambadır. İçerisinde düşük basınca sahip argon veya neon gazı bulunur. Anot yapıldığı metaller; titan, tantal ve tungsten gibi maddelerden yapılabilir. Katot, analiz elementinin uygun bir alaşımı veya çok saf metalinden yapılmıştır.

Lambadaki katot ile anot arasına 600 volta kadar potansiyel uygulandığında, lamba içerisinde ki gaz atomlarına iyonlaşır. Pozitif yüklü gaz atomları katoda doğru büyük bir hız kazanırlar ve katoda çarpmaları neticesinde katottaki metal atomlarını bulunduğu yerlerinden fırlatırlar. Bunula birlikte lambanın içi atomik gazla dolar ve atomlardan bazıları uyarılmış durumdan temel haline geçer. Bunun sonucu olarak katodun yapılmış veya kaplanmış olduğu elementin karakteristik ışını yayılır.

Oyuk katot lambaları uzun silindirik bir yapıda yapıldıklarından, gaz halinde bulunan metal atomları tekrar katot üzerinde toplanırlar. Bunun sonucu lamba uzun süre kullanılabilir. Lambada gereğinden fazla miktarda potansiyel kullanılmaması gerekir. Yüksek potansiyel kullanıldığında gaz halinde çok metal atomu oluşturur. Bunlardan pek çoğu uyarılmamış halde olduklarından, uyarılmış atomların yaydığı ışınları absorbe ederler ve ışın demetinin şiddetini düşürürler (Skoog 1997). Oyuk katot lambasına örnek Şekil 2.11'de şematik olarak gösterilmiştir.

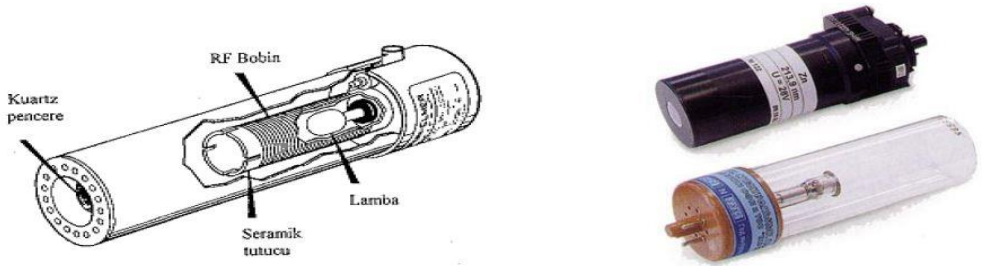


Şekil 2.11. Oyuk katot lambası (M.E.B. 2012)

2.4.1.b. Elektrotsuz boşalım lambaları

Elektrotsuz boşalım lambalarının ışın şiddeti oyuk katot lambasınına göre daha fazladır. Ayrıca maliyet açısından çok ucuza elde edilebilirler. Elektrotsuz boşalım lambaları yüksek frekansta boşalım yapan lambalardır ve 8-10 cm uzunluğunda, 0,5-1 cm çapında, birkaç mg tayin elementini içeren (saf metal veya metal bileşiği) ve birkaç mm Hg basıncında inert gaz (Ar, Ne, He gibi) ile doldurulmuş kapalı kuartz tüplerden oluşmuşlardır. Tüp yüksek frekanslı bir jenaratörün sarımları arasına yerleştirilmiştir ve birkaç wattan 200 watta kadar bir güçle uyarılır. Tüpe hızla değişen elektromanyetik alan uygulanarak yüksek frekans elde edilir ve inert gazın iyonlaşması ile boşalım başlar. Boşalım sonucu oluşan elektronların element atomları ile çarpışarak onları uyarmaları sonucu emisyonu sağlanır. Elektrotsuz boşalım lambaları ile çalışılacak elementlerin, lamba sıcaklığında (500°C-1100°C) yeterli buhar basıncına sahip olmaları gerekir. Eğer metal yeterince uçucu değilse uçuculuğu daha fazla olan halojen tuzları, özellikle iyodürleri kullanılır.

Elektrotsuz boşalım lambaları özellikle vakum UV bölgede büyük avantaja sahiptir, bu avantajı ise tayin edilen elementler için uygun ışın kaynağının bulunmamasıdır. Ayrıca bu bölgede hava, alev ve merceklerin absorpsiyonu ve aynaların zayıf yansıtma özellikleri nedeniyle yüksek ışıma şiddeti sahip olmaları büyük önemlilik arz eder Bu tür lambaların en büyük dezavantajı ise ömürlerinin kısa olmasıdır (Özkaynak 2014). Şekil 2.12'de elektrotsuz boşalım lambaları gösterilmiştir.



Şekil 2.12. Elektrotsuz boşalım lambaları (M.E.B. 2012)

2.5. Yapılan Çalışmaların Literatür Özetleri

Baıllıez *et al.* (2004) çalışmalarında, sulu çözeltiden kurşunun çıkarılması için hidroksiapatit (HA) kapasitesi farklı koşullar altında iyon konsantrasyonu ve reaksiyon süresi, başlangıç metali incelenmiştir. Sentetik hidroksiapatit tarafından kurşun giderimi için 1000-8000 mg/L başlangıç konsantrasyonu sahip Pb^{+2} içeren değişimleri incelenmiştir. Çözeltilerin Pb, Ca analizi, SEM-WDS ve XPS analizi ile ilgili X-ışını difraktometresi talebi alımının mekanizmaları ile karakterize edilir. Klasik adsorpsiyon izotermleri tanımlamak için adsorpsiyon verileri kullanılmıştır. Adsorpsiyon kapasitesi, K_F, 320 mg Pb g^{-1} HA ile adsorpsiyon yoğunluğu, n_F, 2.5 değerleri Langmuir-Freundlich izotermlerinden hesaplandı. Bu izotermler başlangıç pH 5 ve 25°C ortalama partikül boyutu 16 mm idi. HA ile Pb^{+2} giderimden elde edilen bu önemli veriler literatürle benzeşme gösterir.

Janga *et al.* (2008) çalışmalarında, Çeşitli başlangıç Pb^{+2} iyonu konsantrasyonu içeren pH 2-6 değerleri arasında değişen, iki farklı %20-50 wt HAp içeriği içeren kompozit köpükler hazırlanılarak, sulu çözeltilerden Pb^{+2} iyonlarının uzaklaştırılması incelenmiştir. HAp/PU kompozit köpükler, gelişmiş açık gözenekli yapıları ile sulu çözeltilerde Pb^{+2} iyonları için iyi bir adsorpsiyon tercihi olmuştur. Kompozit köpüklerde deki HAp içeriği fazla ise yüksek adsorpsiyon kapasitesi ile Pb^{+2} iyonlarının uzaklaştırılması artar. Uzaklaştırma oranı azalırsa bu durum kompozit köpüklerin içinde daha az homojen HAp bulunduğunu gösterir. Sulu çözeltiler içinde başlangıç Pb^{+2} iyonu konsantrasyonu uzaklaştırılması diğerlerine göre daha yavaştır. Kompozitlerden Pb^{+2} iyonunun uzaklaştırılması sulu çözeltilerin pH değerine bağlı olarak; HAp çözünmesi ve hydroypyromorphite çökelmesi pH 2-3'de daha baskın, HAp/PU kompozit yüzey üzerinde Pb^{+2} iyonlarının adsorpsiyonu ve sulu bir Pb^{+2} çözeltisi içinde Ca^{+2} HAp arasındaki iyon değişim reaksiyonunda pH 5-6'da daha baskın ve her ikisinde de pH 4 de uzaklaştırılma işleminde rekabet içerisindedir. %50 wt HAp içeriğine sahip 150 mg /g'lık maksimum adsorpsiyon kapasitesinde ph 5'de, HAp/ PU kompozit köpük ile Pb^{+2} iyonlarının uzaklaştırma işlemi için Langmuir izoterm modeli en iyi model olarak tarif edilebilir.

Liao *et al.* (2010) çalışmalarında, yumurta kabuğu atıklarından sentezlenen karbonat hidroksiapatit (CHAP) sulu çözeltilerde kurşun iyonu giderilmesi için kullanılmıştır. pH, temas süresi ve başlangıç konsantrasyonunun etkisi kesikli yöntemle deneyler incelenmiştir. Maksimum kurşun iyonunun uzaklaştırılması pH 6'da elde edilmiştir. Adsorpsiyon denge süresi 60 dakika olarak bulunmuştur. Yalancı birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden ve partikül içi difüzyon kinetik modelleri, sorpsiyon proseslerinde kinetik çalışma olarak uygulanmıştır. Yalancı birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden ve partikül içi difüzyon kinetik modellerde kullanılan deneysel verilerde en iyi korelasyonu sağlayan (R^2 >0,9991) yalancı ikinci dereceden kinetik modeldir. Ortamdaki kurşun adsorpsiyonu, CHAP tarafından başlangıç kurşun iyonu konsantrasyonu olarak artmıştır. Maksimum kurşun iyonu adsorbesi 101 mg/g olarak bulunmuştur. Freundlich izotermi denklemi ve Langmuir denklemi ile incelenen konsantrasyon aralığı altında, CHAP üzerinde Pb(II) adsorpsiyonu için iyi bir korelasyon olduğu bulunmuştur (R^2=0,9995). Bu çalışma, sulu çözeltilerden kurşun iyonunun uzaklaştırılmasında CHAP'nin etkin bir adsorban olarak kullanılabileceğini göstermektedir.

Mousa *et al.* (2014) çalışmalarında**,** nano malzeme kalsiyum hidroksiapatit (n-CaHAp) 50-57 nm parçacık boyutu arasında değişmektedir. Sulu çözeltilerden oluşan Pb(II) iyonlarının uzaklaştırılması için kullanılmıştır. Kesikli reaktörde farklı deney koşulları altında araştırılmıştır. pH ve işleme parametreleri etkileri, başlangıç Pb iyon konsantrasyonunda adsorbent dozu incelenmiştir. Ayrıca, kurşun uzaklaştırılmasında Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Kargoner-Rodush Kevich (DKR) çeşitli kinetik modellerde niceliksel olarak değerlendirilerek okunmuştur. n-CaHAp üzerinde Pb iyonları adsorpsiyonu için en uygun model Langmuir izotermi olarak tespit edilmiştir. n-CaHAp parçacıkları üzerinde Pb iyonları için maksimum adsorpsiyon kapasitesi (qmax) 769,23 mg/g n-CaHAp olarak bulunmuştur.

Mohammad *et al.* (2015) çalışmalarında**,** hidroksiapatit nano çubuklar gelişimi (nHAp) ve hidroksiapatit/kitosan nanokompozit (nHApCs) potansiyel sorbentlerde**,** toplu yapılan deneylerde sulu kurşun içeren çözeltilerden kurşun iyonlarının

uzaklaştırılması araştırılmıştır. Yüksek çözünürlüklü transmisyon elektron mikroskobu, enerji dağılımlı X- ışını analizi, X- ışını kırınımı, fourrier dönüşümü, zeta potansiyeli ve kızıl ötesi spektrofotometresi kullanılmıştır. Tüm kombine morfolojisini ortaya çıkarmak için bileşim, kristal yapı, işlevsellik ve hazırlanan sorbentlerin kararlılığı incelenmiştir. Atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile Pb^{+2} iyonları denge konsantrasyonları tespit edilmiştir. Kinetik sorpsiyon sürecinde ilk kurşun iyonları konsantrasyonunda; sorpsiyon kapasitesi, sorbent dozajı ve çözelti pH'ı araştırılmıştır. Yalancı ikinci dereceden kinetik sorpsiyon işleminde dengeye ulaşmak için 20 dakika oldukça yeterli olmuştur. Adsorpsiyon mekanizmasını anlamak için adsorpsiyon izotermlerinden iki model (Freundlich ve Langmuir) verileri ilişkilendirmek için kullanılmıştır. Deneylerde, 200 ml (pH=5.6) çözelti içinde 100 ppm kurşun içeren, 0,4 gr nHAp sorbent dozajı ihtiva eden kurşun iyonları için tam bir uzaklaştırılma elde edilmiştir. Bununla birlikte sorpsiyon kapasiteleri nHAp ve nHApCs kurşun iyonları için sırasıyla, 180 ve 190 mg/g'dır. Bu durum kurşunun uzaklaştırılması için mükemmel bir sonuçtur.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasallar

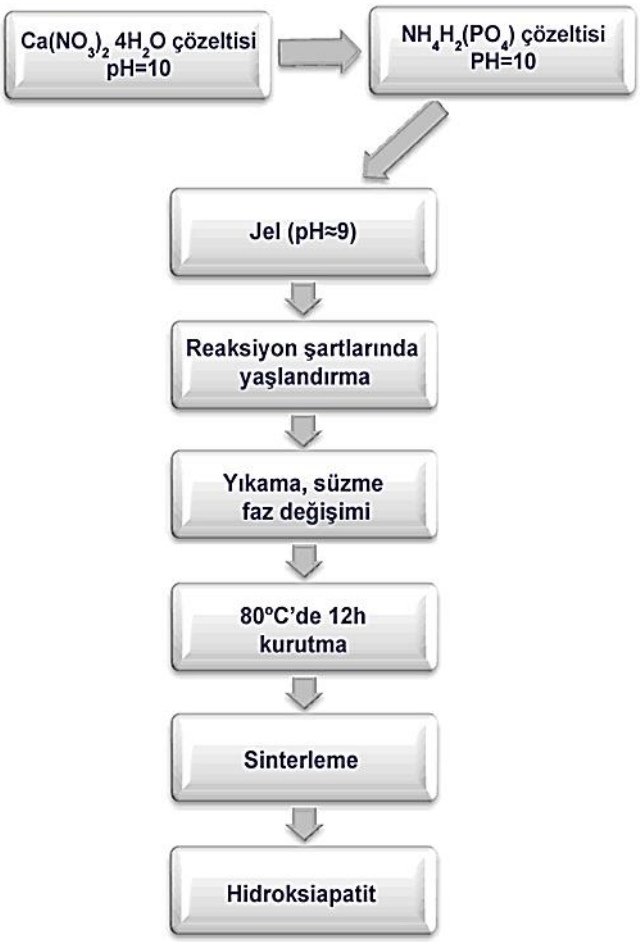
Bu çalışmada, adsorbent olarak nano-hidroksiapatit (n-HA) ve adsorbat olarak kurşun II (Pb^{+2}) kullanılmıştır.

Kurşun(II) Çözeltisi: 10000 mg/L'lik stok Pb^{+2}çözeltisi hazırlamak için 32,29 gr olarak tartılan %99 saflıkta $Pb(NO_3)_2$, 2 L'lik balon-jojede saf su ile çalkalanarak çözüldükten sonra saf su ilavesi yapılarak hacmine tamamlanmıştır. Stok çözeltisinin seyreltilmesiyle 1L'lik balon-jojelerde 500-2500 mg/L'lik Pb^{+2} çözeltileri elde edilmiştir.

Nano-Hidroksiapatit ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$): Laboratuvar ortamında sol-jel metoduyla üretilen nano-hidroksiapatit(n-HA) sentezine ait akış diyagramı Şekil 3.1'de gösterilmiştir (Bakan 2011). Çalışmamızda adsorbent olarak kullanılmıştır.

Amonyak(NH_3) Çözeltisi: Adsorpsiyon üzerine pH'ın etkisini belirlemek amacıyla pH ayarlamada, merck marka %25'lik NH_3 çözeltisi seyreltilerek 0,1 M ve 1 M'lık çözeltiler hazırlanarak kullanılmıştır.

Hidroklorik Asit(HCl) Çözeltisi: Adsorpsiyon üzerine pH'ın etkisini belirlemek amacıyla pH ayarlamada, merck marka %37'lik HCl çözeltisi seyreltilerek 0,1 M ve 1 M'lık çözeltiler hazırlanarak kullanılmıştır.



Şekil 3.1. Sol-jel yöntemiyle hidroksiapatit sentezine ait akış diyagramı

3.2. Kullanılan Cihaz ve Malzemeler

Deneylerde kullanılan ana ekipmanlar aşağıdaki gibidir.

1) pH metre: Crıson Marka Basıc 20 model

Şekil 3.2. Kullanılan pH metre

2) Terazi: Denver Instrument Marka APX-200 model

Şekil 3.3. Kullanılan elektronik terazi

3) **Çalkalayıcı:** Edmund Buhler GmbH Ks-15, TH-15

Şekil 3.4. Kullanılan çalkalayıcı

4) **Atomik Absorpsiyon Spektrofotometre (AAS) cihazı:** Shimadzu AA-670

Şekil 3.5. Kullanılan atomik absorpsiyon spektrofotometresi

3.3. Deney Yöntemi

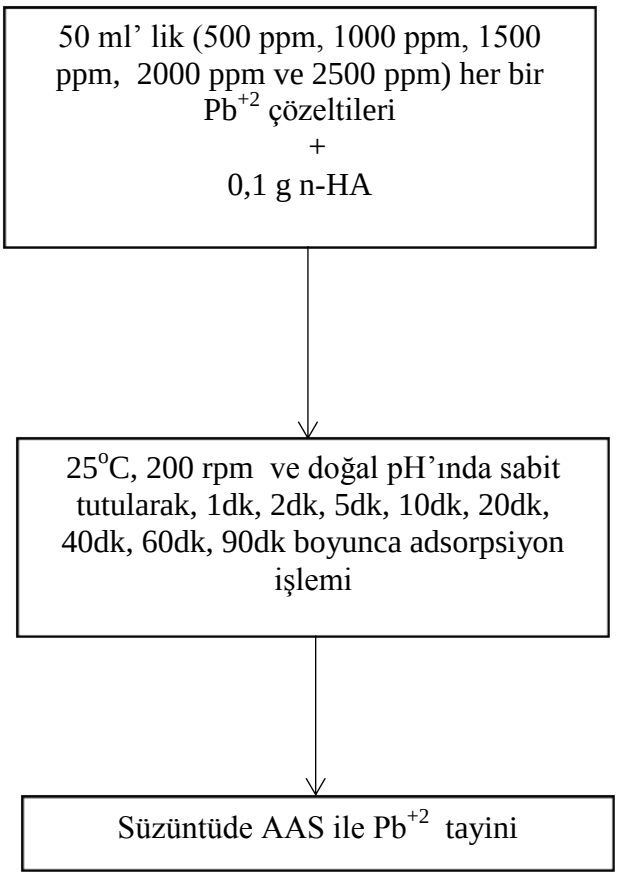
Bu çalışmada, adsorpsiyonla kesikli proses yöntemi uygulanarak Pb^{+2} giderim işlemi gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyona etki eden parametreler ışığında deney prosedürü aşağıdaki gibi gerçekleştirilmiştir;

- Değişik konsantrasyonlarda 50 ml'lik Pb^{+2} çözeltileri hazırlanır,
- 150 ml'lik erlenlere aktarılarak üzerine, 0,1 g n-HA ilavesi yapılır,
- Karıştırma hızı ve sıcaklık değerleri ayarlanarak deney numuneleri çalkalayıcıya yerleştirilir,
- Kronometre yardımıyla adsorpsiyon işlemi başlatılır,
- Belirli zamanlar seçilerek bu zamanlarda deneyler sonlandırılır,
- Deney sonunda karışım mavi bantlı süzgeç kağıdı takılı olan kantitatif hunilerle süzülür,
- Süzüntüde, 283,3 nm de AAS ile Pb^{+2} tayini yapılır.

Adsorpsiyona etki eden parametreler; temas süresi, adsorbent miktarı, sıcaklık, pH, başlangıç konsantrasyonu ve karıştırma hızı olarak seçilmiş ve parametre etkileri aşağıdaki gibi incelenmiştir.

3.3.1. Temas süresinin etkisinin incelenmesi

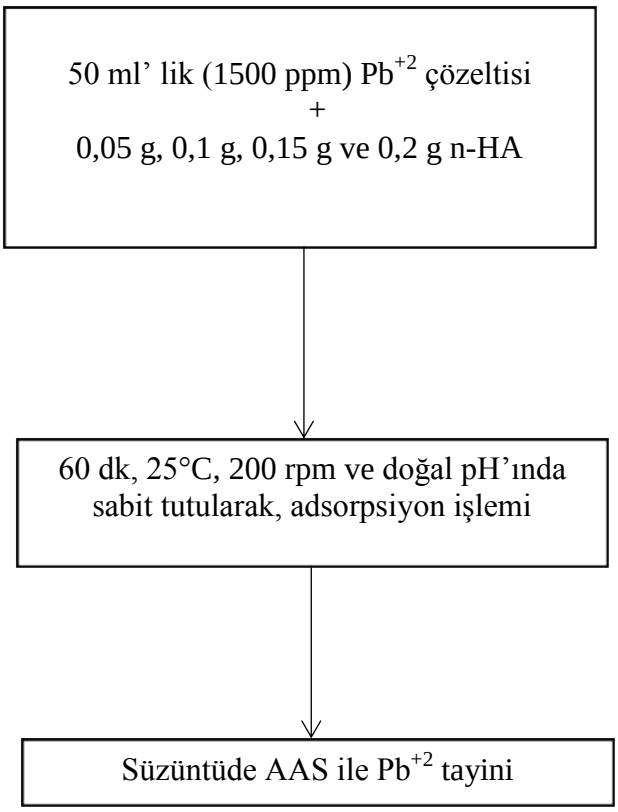
Adsorpsiyon olayını etkileyen parametrelerden temas süresini incelemek amacıyla; stok çözeltisinin seyreltilmesiyle hazırlanan 500-2500 ppm'lik Pb^{+2} çözeltilerinden 50'er ml alınarak 150 ml'lik erlenlere aktarılmıştır. Her biri için 1-90 dk. sürelerde 0,1 g n-HA adsorbent ilave edilmiş, 25°C, 200 rpm karıştırma hızı ve kendi doğal pH'ında sabit tutularak farklı konsantrasyonlardaki Pb^{+2} çözeltilerinin her biri için ayrı ayrı kesikli proses yöntemiyle deneyler yapılmıştır. Adsorpsiyon deneyi sonunda Pb^{+2} iyonun tayini AAS cihazında gerçekleştirilmiştir. Temas süresininin etkisi için yapılan işlemler Şekil 3.6'da gösterilmektedir.



Şekil 3.6. Adsorpsiyonda temas süresinin etkisine ait akış diyagram

3.3.2. Adsorbent miktarı etkisinin incelenmesi

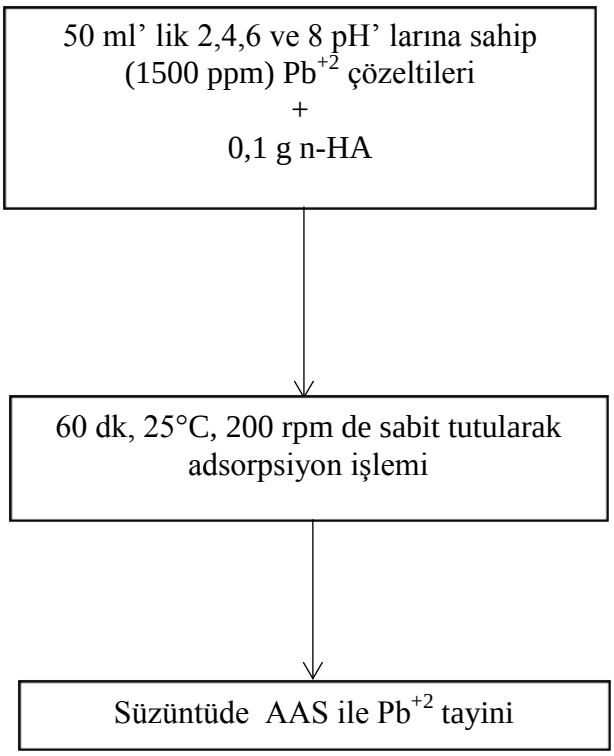
Adsorpsiyonla Pb^{+2} gideriminde adsorbent miktarı (AM)'nı incelemek amacıyla; 1500 ppm'lik Pb^{+2} konsantrasyonuna sahip çözeltiden 50 ml alınarak 150 ml erlene aktarılarak 60 dk, 25°C, 200 rpm karıştırma hızı ile sabit doğal pH'ında 0,05-0,2 g n-HA adsorbent miktarlarının her biri için ayrı ayrı deneyler yapılmıştır. Adsorbent miktarının etkisini belirlemede yapılan deneyin akış diyagramı Şekil 3.7'de gösterilmiştir.



Şekil 3.7. Adsorpsiyonda adsorbent miktarının etkisine ait akış diyagramı

3.3.3. pH miktarının etkisinin incelenmesi

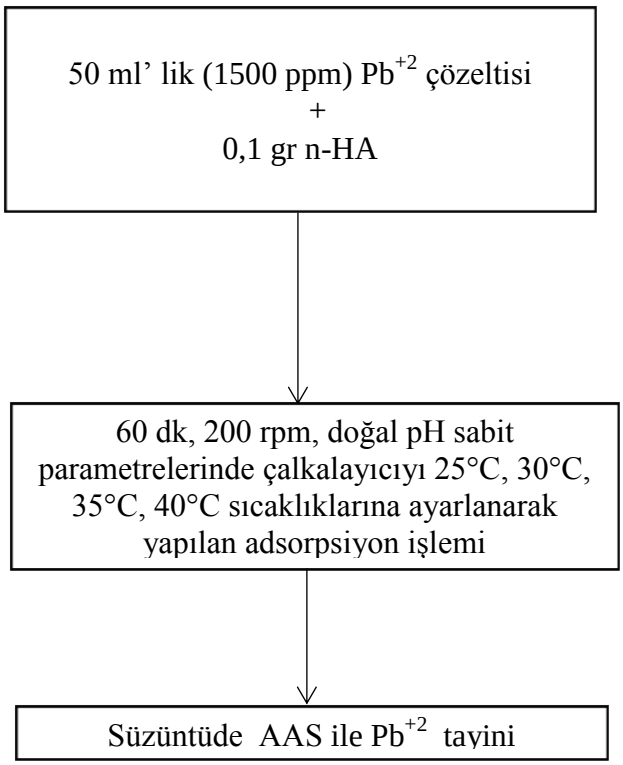
Adsorpsiyonda pH miktarını incelemek amacıyla; 0,1 M ve 1 M HCl çözeltisi ile 0,1 M ve 1 M NH_3 çözeltileriyle ile 2-8 pH'larına ayarlanan 1500 ppm Pb^{+2} çözeltisinden 50'er ml alınarak 150 ml erlenlere aktarılmıştır. 0,1 g n-HA adsorbenti katılarak 60 dk, 25°C, 200 rpm karıştırma hızıyla adsorpsiyon işlemine maruz bırakılmıştır. pH miktarının etkisini belirlemede yapılan deneyin akış diyagramı Şekil 3.8'de verilmiştir.



Şekil 3.8. Adsorpsiyonda pH'ın etkisine ait akış diyagramı

3.3.4. Sıcaklığın etkisinin incelenmesi

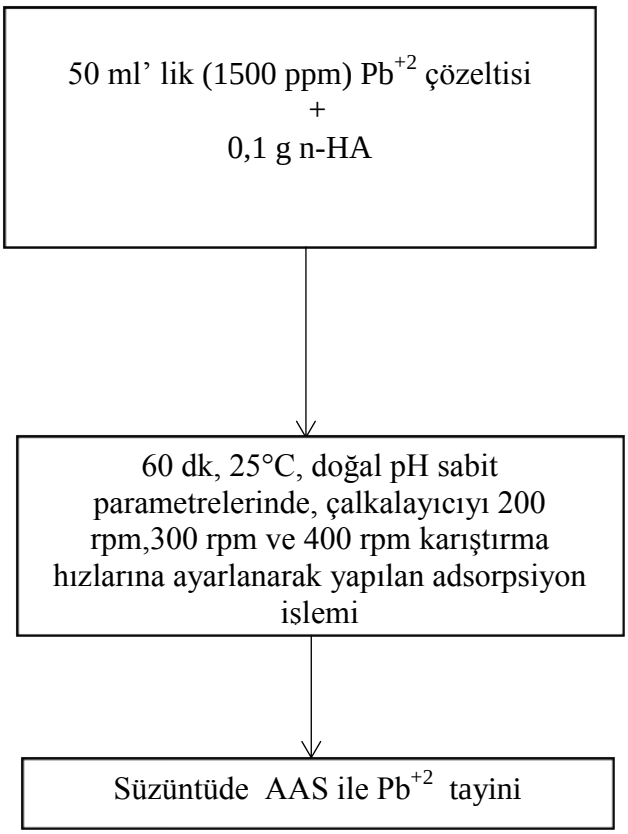
Adsorpsiyonda sıcaklığın etkisini incelemek amacıyla; 1500 ppm Pb^{+2} çözeltisinden 50'er ml alınarak 150 ml'lik erlenlere aktarılırmıştır. 0,1 g n-HA ilave edilerek 200 rpm karıştırma hızı, 60 dk temas süresi ve doğal pH'ında sabit tutulmuştur, çalkalayıcıyı 25-40°C sıcaklılara ayarlayarak her bir farklı sıcaklık için ayrı ayrı deneyler yapılır. Sıcaklığın etkisini belirlemede yapılan deneyin akış diyagramı Şekil 3.9'da verilmiştir.



Şekil 3.9. Adsorpsiyonda sıcaklığın etkisine ait akış diyagramı

3.3.5. Karıştırma hızının etkisinin incelenmesi

Adsorpsiyona etki eden karıştırma hızı (KH)'nın etkisini incelemek amacıyla; 1500 ppm Pb^{+2} çözeltisinden 50'er ml alınarak 150 ml erlenlere aktarılmıştır. 0,1 g n-HA ilavesi yapılarak 25°C ve doğal pH değerinde sabit tutularak karıştırma hızı 200-400 rpm arasında ayarlanmıştır. Her bir farklı karıştırma hızında ayrı ayrı deneyler yapılmıştır. Karıştırma hızının etkisini belirlemede yapılan deneyin akış diyagramı parametreler Şekil 3.10'da verilmiştir.



Şekil 3.10. Adsorpsiyonda karıştırma hızının etkisine ait akış diyagramı

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. Genel Bakış

Pb^{+2} çözeltisinin adsorpsiyonu için seçilen, adsorbent olarak kullanılan n-HA, laboratuvar ortamında su bazlı sol-jel yöntemiyle deneysel olarak sentezlenmiş olup XRD, TG/DTA, SEM ve TEM görüntüleri aşağıdaki gibidir (Bakan 2011).

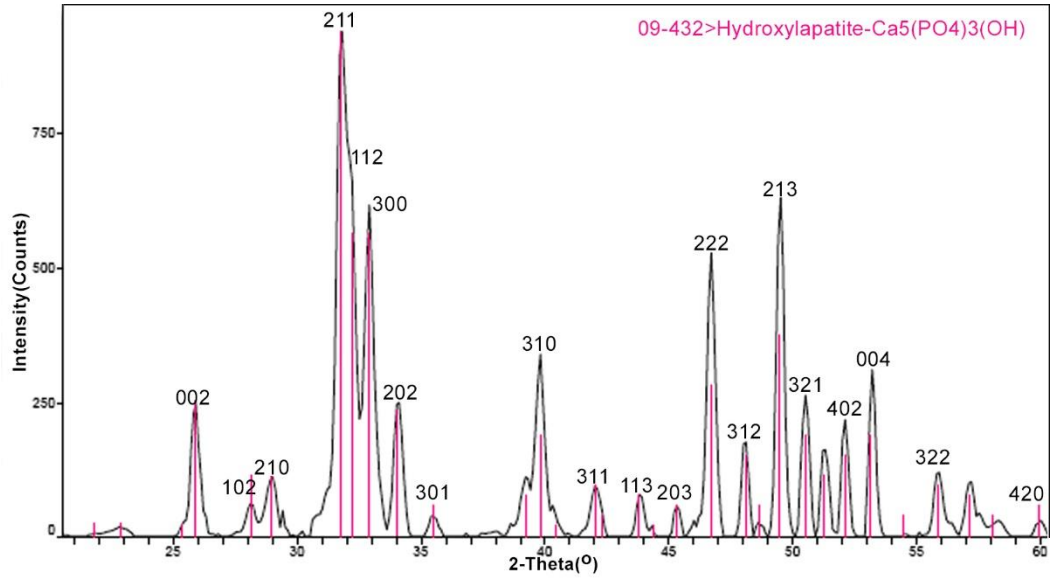
Çizelge 4.1'de su bazlı sol-jel yöntemiyle sentezlenen n-HA numunelerine ait kafes parametreleri ve kristal çapları görülmektedir.

Çizelge 4.1. Sentezlenen örneklere ait kafes parametreleri ve kristal çapları (Bakan 2011)

Örnek	Kafes paramatreleri		Birim hücre hacmi $(Å)^3$	Kristal çapları (nm)	
	a_0 (Å)	c_0 (Å)		d [002]	d [300]
n-HA[a]	9.418	6.888	528.80		
İnsan kemiği[b]	9.419	6.880	-		
12h yaşlandırma	9.440	6.891	531.86	25.56	38.11
24h yaşlandırma	9.411	6.879	527.67	25.24	39.51
48h yaşlandırma	9.423	6.885	529.44	22.97	19.86
SDS ilaveli	9.415	6.876	527.77	22.89	39.51
CTAB ilaveli	9.398	6.922	529.46	21.89	34.33
SB-12 ilaveli	9.402	6.858	525.00	26.28	40.81

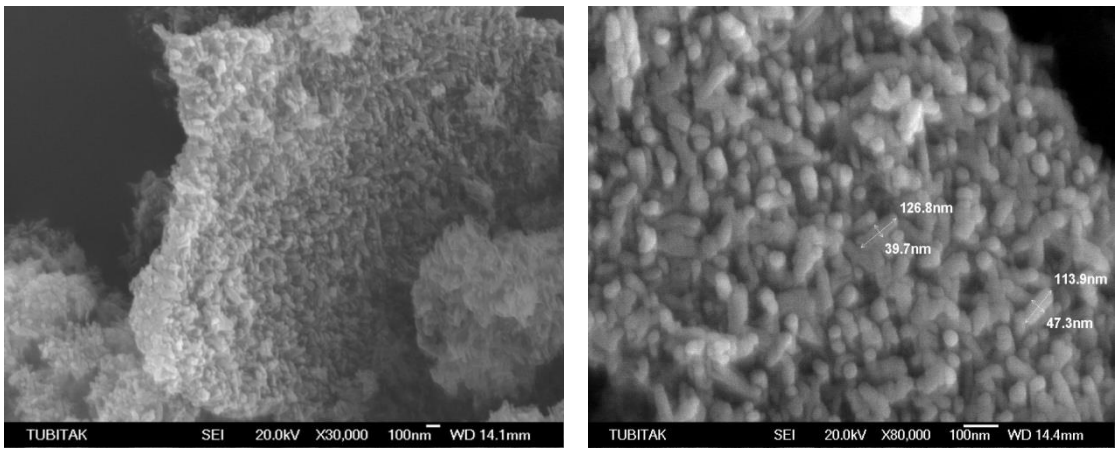
*a: International Centre for Diffraction Data (ICDD)-(JCSD 09-432)
*b: (Tas 2000b)

Çizelge 4.1'de referans n-HA'da 9.418, insan kemiğinde 9.419 olan a_0 kafes parametresi ve referans n-HA'da 6.888, insan kemiğinde 6.880 olan c_0 kafes parametresi su bazlı sol jel yöntemiyle üretilen örneklerle uyuştuğu görülmektedir. Su bazlı sol-jel yöntemiyle 24h yaşlandırma süresi sonucu sentezlenen n-HA'nın kristal çapı Debye-Sherrer eşitliği kullanılarak hesaplanmış ve kristal çapının 25.24 nm olarak bulunmuştur. Sentezlenen n-HA'nın XRD spektrumu Şekil 4.1'de verilmiştir.

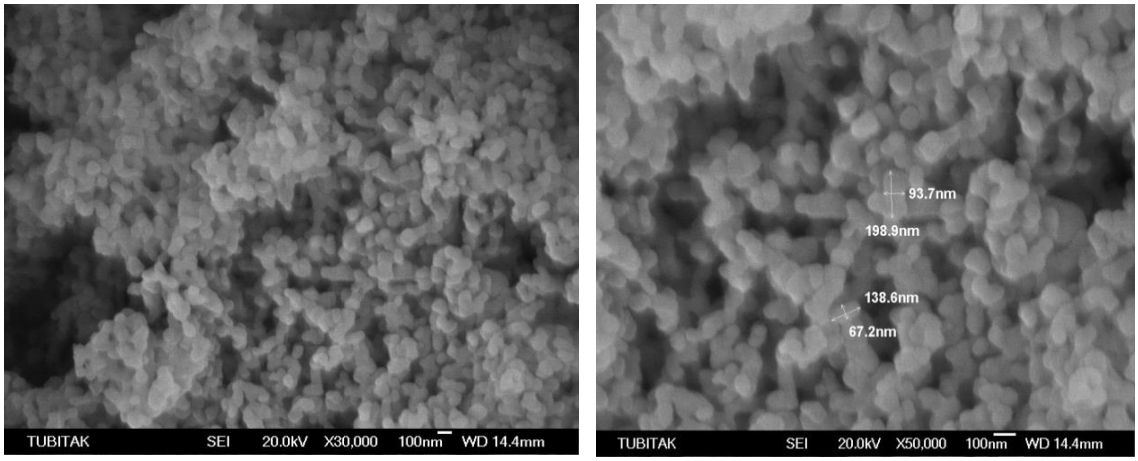


Şekil 4.1. 24h yaşlandırma süresi sonucu üretilen 750°C'de sinterlenmiş numunenin XRD spektrumu (Bakan 2011)

Sentezlenen n-HA'nın sinterlenmemiş ve sinterlenmiş SEM görüntüleri Şekil 4.2 ve Şekil 4.3'te verilmiştir.



Şekil 4.2. 24h yaşlandırma süresi onucu üretilen numunenin SEM fotoğrafı (X30.000 - X80.000) (Bakan 2011).



Şekil 4.3. 24h yaşlandırma süresi sonucu üretilen 750°C'de sinterlenmiş numunenin SEM fotoğrafı (X30.000- X50.000) (Bakan 2011)

Şekil 4.2 ve Şekil 4.3'te SEM fotoğrafları incelendiğinde, iğne yapılı n-HA nano partikülleri gözlemlendiği sol-jel yöntemiyle sentezlendikten sonra sinterleme işlemine tabi tutulan ve tutulmayan numunelerin boyutlarındaki farklılıklar da SEM fotoğraflarında açıkça görülmektedir. Sinterleme işlemi sonrasında iğne yapılı n-HA partiküllerinin büzüşmesine kıvrılmasına ve boyutlarının büyümesine neden olmuştur.

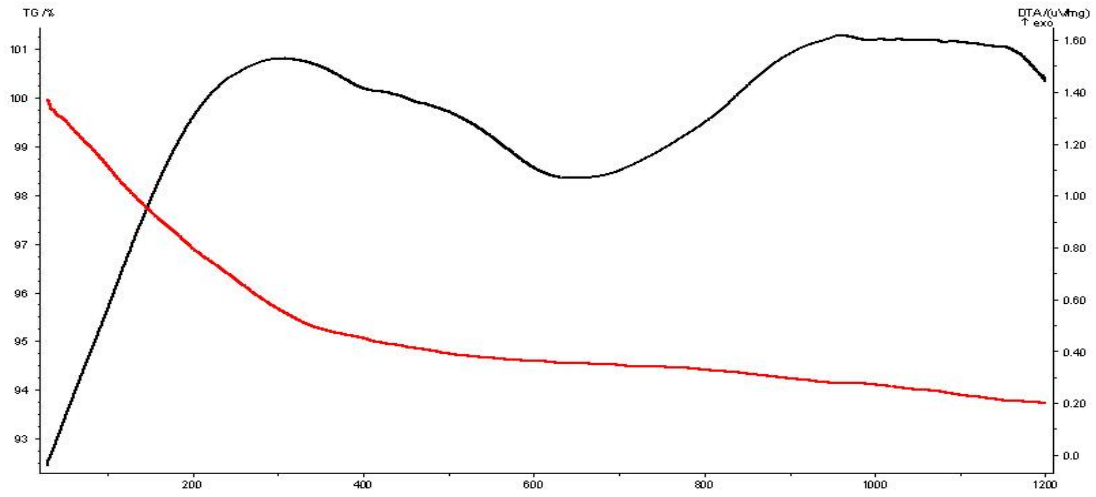
Hidroksiapatit yüksek sıcaklıklarda diğer kalsiyum fosfatlarına bozunabilir. Bozunma reaksiyonu için literatürde aşağıdaki 4.1 ve 4.2 eşitlikleriyle muhtemel reaksiyonlar önerilmiştir.

$$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 \leftrightarrow 2\ \beta\text{-}Ca_3(PO_4)_2 + Ca_4P_2O_9 + \uparrow H_2O \qquad (4.1)$$

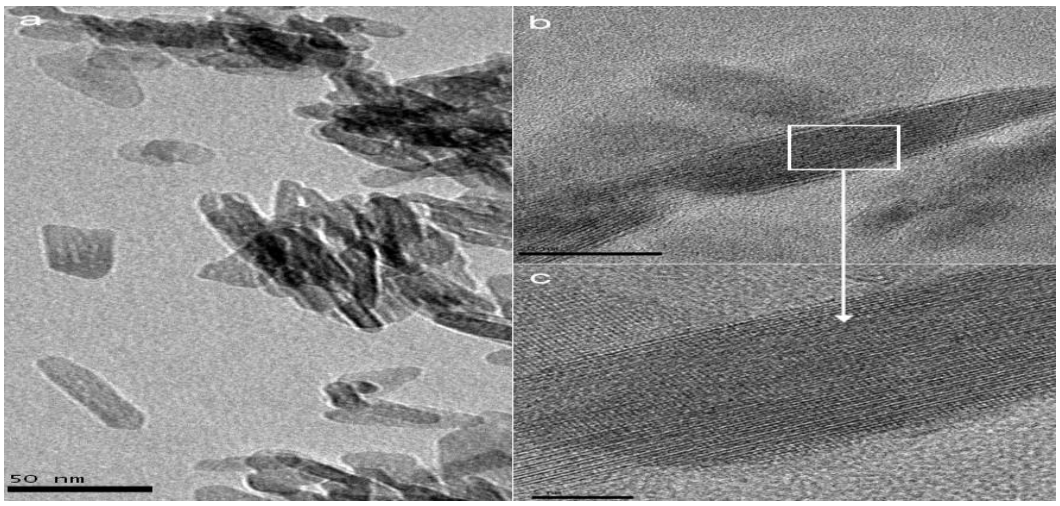
$$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 \leftrightarrow 3\ \beta\text{-}Ca_3(PO_4)_2 + CaO + \uparrow H_2O \qquad (4.2)$$

Hem Şekil 4.4'de TG/DTA termogramlarından hem de Şekil 4.1'de ki 750°C'de sinterlenmiş numuelere ait XRD spektrumlarında hidroksiaptit haricinde diğer kalsiyum fosfatlara ait pikler bulunmadığından elde edilen ürünün termal kararlılığa sahip saf n-HA olduğu söylenebilir. DTA analizinde de n-HA transformasyonunu gösteren

herhangi bir pik gözlenmemiştir. Dolayısıyla sentezlenen n-HA partiküllerinin termal kararlılığa sahip olduğu söylenebilir.



Şekil 4.4. Su bazlı sol-jel yöntemiyle 24h yaşlandırma süresi sonucu üretilen numuneye ait TG/DTA diyagramı (Bakan 2011)



Şekil 4.5. 24h yaşlandırma süresi sonucu üretilen numunenin HR-TEM fotoğrafları

Şekil 4.5'te (a); ortalama en boy oranı 4 ve ortalama partikül çapı 10 nm olan iğne yapılı kristallerinin TEM cihazında aydınlık alan görüntüsüdür. (b); ortalama çapı 13

nm boyu ise 60 nm olan tek bir kristale ait aydınlık alan görüntüsü olup (c) de ise bu taneciğe ait kristal düzlemler belirgin bir şekilde görülmektedir (Bakan 2011).

n-HA'nın adsorbentinin Quantachrome Nova2 cihazında yapılan yüzey analiz sonuçları Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Nano-hidroksiapatit yüzey analiz sonuçları (Soyak 2012)

	Yüzey Alanı (m^2/gr)			**Por Hacmi* (cm^3/gr)**			**Ortalama Por Çapı (nm)**		
	S^a	**S^b**	**S^c**	**V^a**	**V^b**	**V^c**	**dp^a**	**dp^b**	**dp^c**
n-HA	12,96	55,81	31,66	0,023	0,032	0,010	7,02	9,67	3,10

a: BET izotermine göre b: Langmiur izotermine göre c: D-R izotermine göre

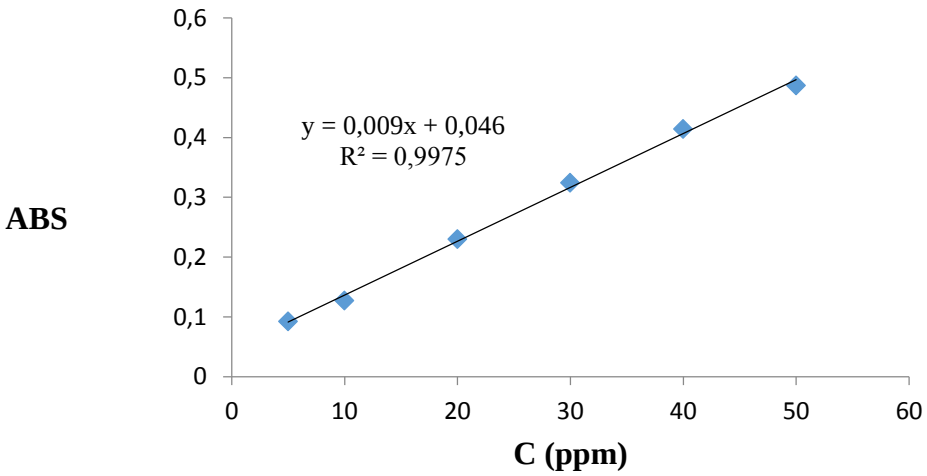
Çizelge 4.2 deki tablo değerlerine bakıldığında BET yüzey alanı ve katyon yarıçapı arasındaki ilişki belirgin olmadığı, genel olarak iyon değişim prosesleri için daha büyük katyonlu adsorbanlarda yüzey, azot moleküllerinin girişini önleyecek kadar n-HA pürüssüzdür. Bu sebeple BET yüzey alanı düşük çıkmaktadır. BET yüzey alanını düşüren başka bir neden ise büyük atom yarıçaplı katyonların, mineral yapı içeresindeki küçük porların tıkanmasıdır (Soyak 2012).

4.2. Pb^{+2} Çözeltisinin Konsantrasyon-Absorbans Kalibrasyon Grafiği

Pb^{+2} iyonlarının AAS ile tayini için öncelikle 5-50 ppm'lik standart çözeltiler hazırlanarak cihazın kalibrasyonu yapılmıştır. Standart çözeltilere karşılık AAS cihazında okunan değerler Çizelge 4.3'te verilerden elde edilen kalibrasyon grafiği ise Şekil 4.6'da gösterilmiştir.

Çizelge 4.3. AAS cihazında tayini yapılan Pb^{+2} standart çözeltilere ait absorbans değerleri

C(ppm)	Absorbans
5	0,092
10	0,127
20	0,23
30	0,324
40	0,414
50	0,487

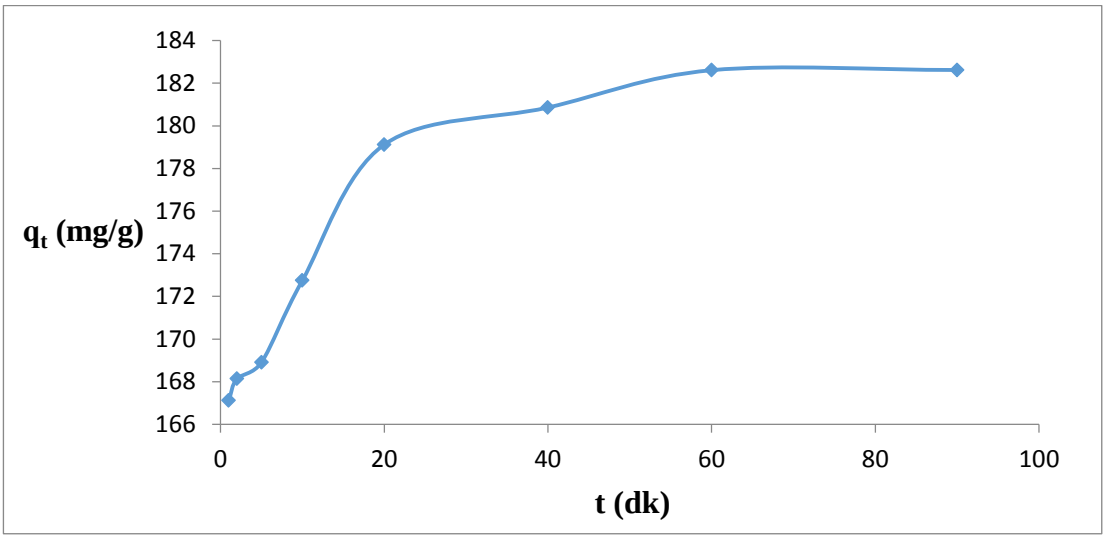


Şekil 4.6. Standart Pb^{+2} çözeltisinin kalibrasyon grafiği

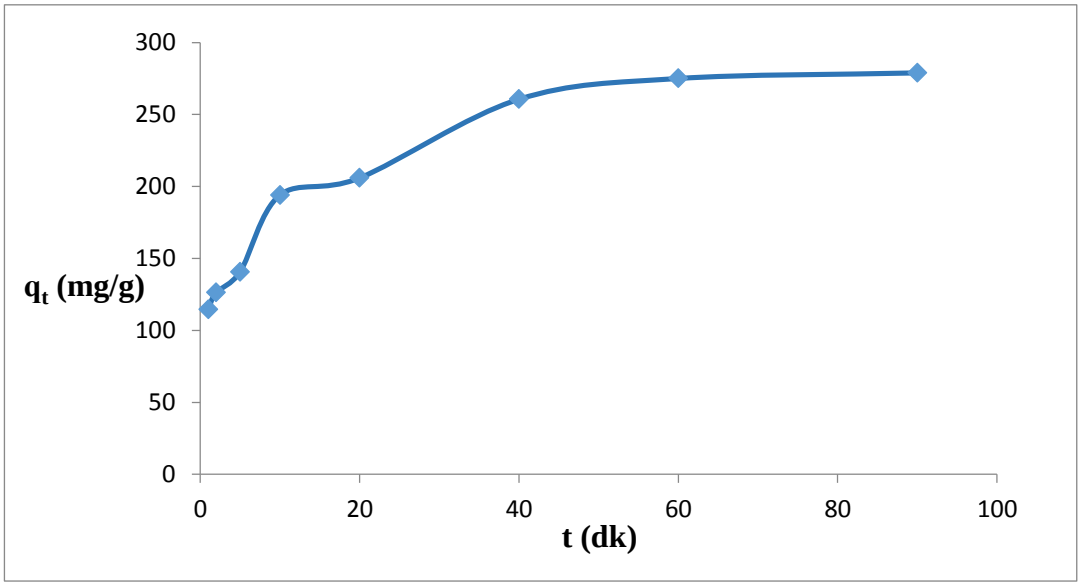
4.3. Pb^{+2} Adsorpsiyonuna Temas Süresinin Etkisi

Kısım 3.3.1'de yapılan giderim işleminden elde edilen deney verileri ışığında belirli sürelerde adsorbentin gramı başına adsorplanan miktarlar Eşitlik (2.1) ile hesaplanarak elde edilen grafikler Şekil 4.7- 4.11'de verilmiştir.

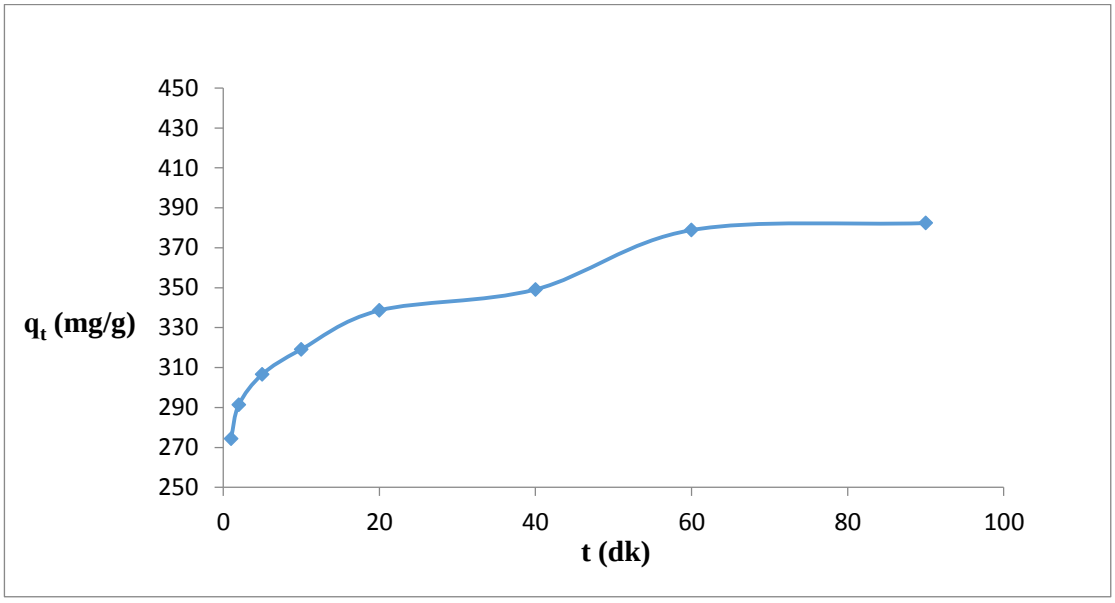
Bu şekiller incelendiğinde yaklaşık 60 dk sonunda adsorpsiyon denge süresine ulaşıldığı görülmektedir. Dolayısıyla bundan sonraki deneylerde adsorpsiyon denge süresi 60 dk olarak sabit alınmıştır.



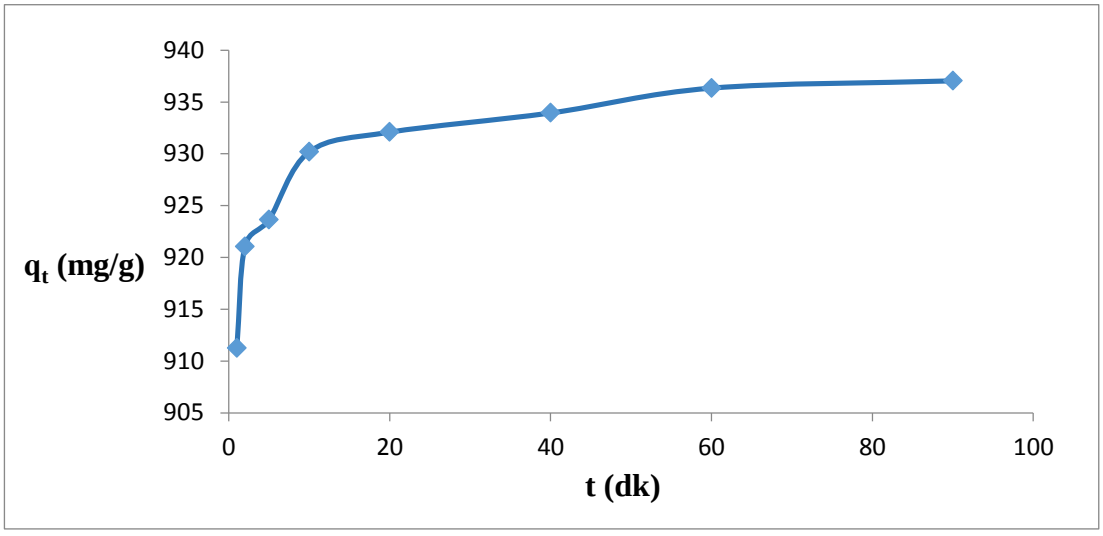
Şekil 4.7. Pb^{+2} adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi (T=25°C C_0=500 ppm Pb^{+2} pH=4.96 (doğal pH) KH= 200 rpm AM= 0.1 g)



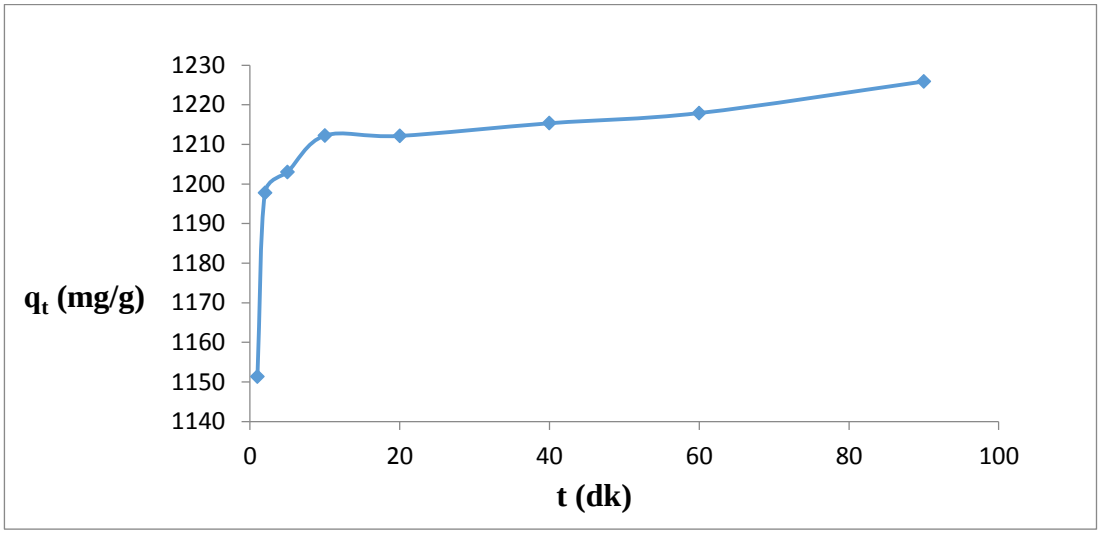
Şekil 4.8. Pb^{+2} adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi (T=25°C C_0=1000 ppm Pb^{+2} pH=4.92 (doğal pH) KH= 200 rpm AM=0.1 g)



Şekil 4.9. Pb^{+2} adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi (T=25°C C_0=1500 ppm Pb^{+2} pH=4.95 (doğal pH) KH=200 rpm AM=0.1 g)



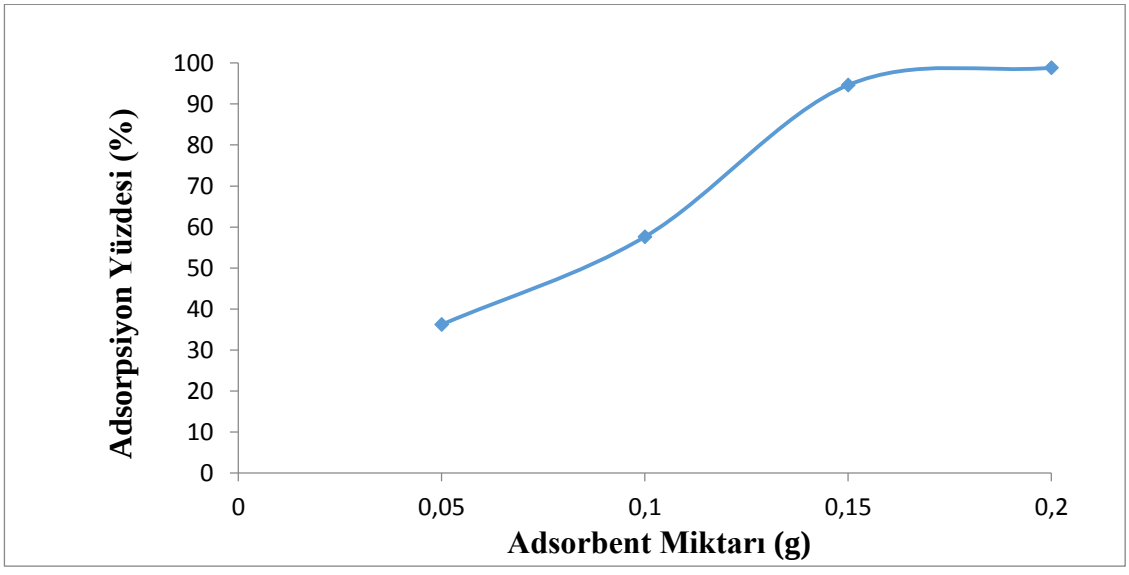
Şekil 4.10. Pb^{+2} adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi (T=25°C C_0=2000 ppm Pb^{+2} pH=4.95 (doğal pH) KH=200 rpm AM=0.1 g)



Şekil 4.11. Pb^{+2} adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi (T=25°C C_0=2500 ppm Pb^{+2} pH=5.02 (doğal pH) KH=200 rpm AM= 0.1 g)

4.4. Pb^{+2} Adsorpsiyonuna Adsorbent Miktarının Etkisi

Kısım 3.3.2'de yapılan giderim işleminden elde edilen deney verileri ışığında belirli adsorbent miktarlarında Eşitlik (2.2) ile hesaplanan adsoroplama yüzdelerine ait elde edilen grafik Şekil 4.12'de verilmiştir.



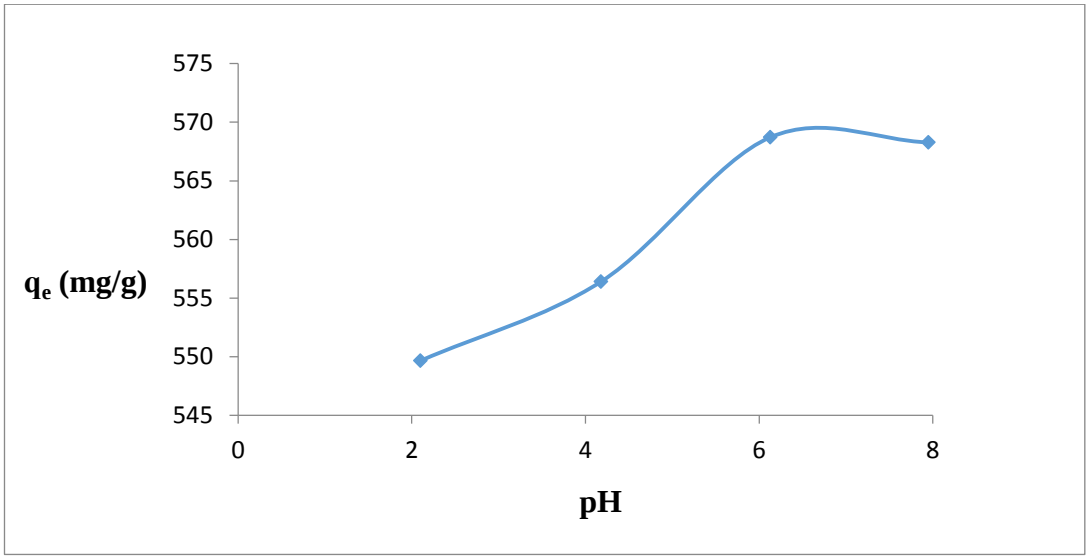
Şekil 4.12. Pb^{+2} adsorpsiyonuna adsorbent miktarının etkisi (T=25°C C_0=1500 ppm Pb^{+2} pH=4.95 (doğal pH) KH=200 rpm t= 60 dk)

Şekil 4.12'i incelendiğinde; adsorbent miktarı 0,05 g'dan 0,1 g'a çıkarıldığında adsorpsiyon yüzdesi 36,18'den 59,82'ye artmıştır. Adsorbent miktarı 0,15 g ve 0,2 g çıkarılmasıyla sırasıyla adsorpsiyon %94,61 ve %98,84 olarak bulunmuştur. Adsorbent miktarı ile adsorpsiyon yüzdesi artmasının sebebi adsorpsiyon site sayısının artışından dolayıdır.

Adsorbent konsantrasyonunun artmasıyla adsorplanan metal iyon konsantrasyonu artar fakat adsorbent konsantrasyonunun belirli bir değerinden sonra doygunluğa yaklaştığından adsorplanan metal iyon konsantrasyonu çok fazla değişmez (Niu *et al.* 2007). Pb^{+2} adsorpsiyonu için optimum adsorbent miktarı 0,17 g olarak bulunmuştur.

4.5. Pb^{+2} Adsorpsiyonuna pH'ın Etkisi

Kısım 3.3.3'te yapılan giderim işleminden elde edilen deney verileri ışığında belirli pH'larda adsorbentin gramı başına adsorplanan miktarlar Şekil 4.13'te grafik edilmiştir.



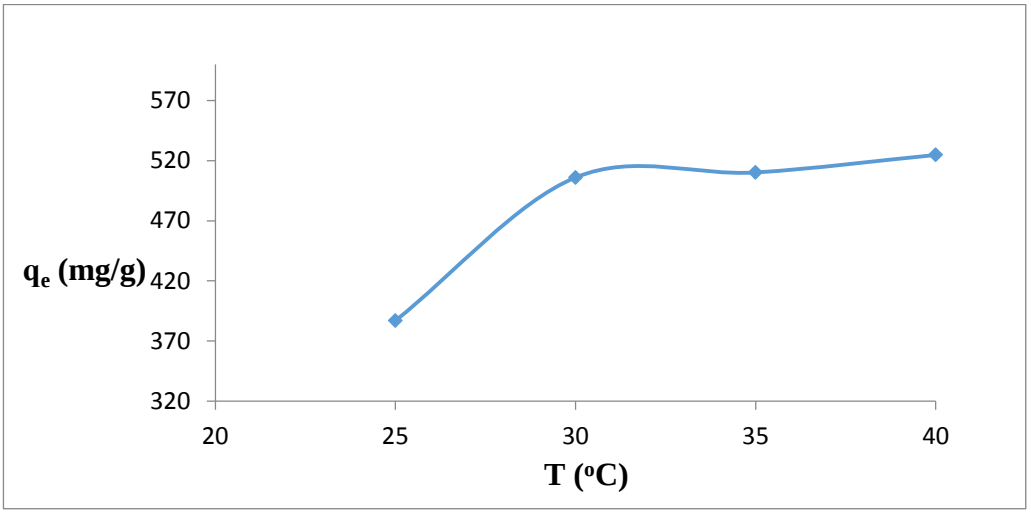
Şekil 4.13. Pb^{+2} adsorpsiyonuna pH'ın etkisi (T=25°C, C_0=1500 ppm, Pb^{+2}, AM=0.1 g, KH=200 rpm, t=60 dk)

Özellikle metallerin sıvı ortamdan adsorpsiyonunda çözeltinin pH değerindeki değişiklik, ortamdaki metal iyonlarında hidroliz, çökme, redoks reaksiyonları ve kompleks bileşikler oluşturma gibi etkilere sebebiyet verebilmektedir. Düşük pH'larda ortamdaki H^+ iyonlarının fazla olmasından dolayı adsorban taneciklerinin etrafını H^+ iyonları kuşatır. Dolayısıyla asitliğin fazla olduğu ortamlarda metal iyonları adsorbentin yüzeyine fazlaca temas edemezler. Yüksek pH'larda ise pH artışı ile H^+ iyonu derişimi düşmeye başlarken metal iyonu derişimi sabit kalır. Böylece metal iyonu ile H^+ iyonu yarışması metal lehine gelişir ve daha yüksek adsorpsiyon gözlenir. Bunun sonucunda metal iyonları hidroksitlerle çeşitli kompleks yapılar oluşturduklarından çoğunlukla negatif veya nötr olurlar. Örneğin $Pb(OH)_3$ veya $Pb(OH)_2$ vs. (Duran 2012).

Şekil 4.13'e bakıldığında ortamın pH'ı 2-6 arasında adsorbentin gramı başına adsorplanan madde miktarında yüksek bir artışın meydana geldiği, Pb^{+2} iyonları adsorpsiyonu için pH arttıkça adsorpsiyon miktarının arttığı, asidik pH'larda adsorbentin gramı başına adsorplanan madde miktarının düşük olduğu, bunun nedeni ise, asidik ortamda H^+ iyonu derişiminin çok fazla olmasından dolayı, adsorban yüzeyinin uç kısımlarının protonlanarak pozitif yük kazanması ile asidik ortamlarda adsorpsiyon kapasitesinin düştüğü düşünülmektedir. Yüksek pH'larda yüzeyin pozitif yükü azalacağından etkileşimin daha fazla artmasına sebep olmaktadır. Bununla birlikte, Şekil 2.6'dan Pb^{+2} ağır metal iyonun, pH=6'dan daha yüksek değerlerde hidroksitleri şeklinde çökelmeler meydana getirmesinden dolayı optimum pH 6,0 olarak kabul edilmiştir.

4.6. Pb^{+2}Adsorpsiyonuna Sıcaklığın Etkisi

Kısım 3.3.4'te yapılan giderim işleminden elde edilen deney verileri ışığında belirli sıcaklıklarda adsorbentin gramı başına adsorplanan miktarlar Şekil 4.14'de grafik edilmiştir.



Şekil 4.14. Pb^{+2} adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi (AM=0,1 g C_0=1500 ppm Pb^{+2} pH=4.95 (doğal pH) KH=200 rpm t=60 dk)

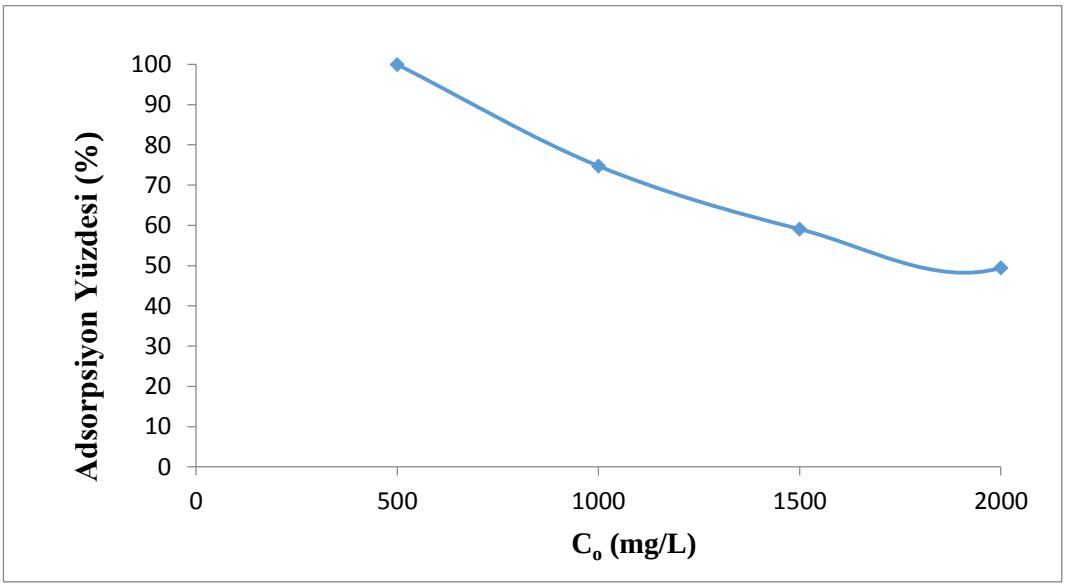
Şekil 4.14 incelendiğinde, 25-30°C arasında adsorbentin gramı başına adsorplanan miktarının arttığı, 35°C ve 40°C'de adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 510,175 mg/g ve 524,725 mg/g olarak bulunmuştur. Bu durum, sıcaklık artışıyla adsorbentin gramı başına adsorplanan miktarının artışının devam ettiği ancak yüksek sıcaklıklara çıkıldıkça sıcaklıklar arası adsorpsiyon kapasite değerlerinin birbirine yaklaşmaktadır.

Artan sıcaklıklarda adsorpsiyondaki artış, adsorbent yüzeyindeki porların genişlemesine bağlanabilir. Artan sıcaklık numune hacmi içindeki yüzey ve bağlanma sınırı arasındaki adsorbat moleküllerin transferini hızlandırır. Bu da daha fazla molekülün adsorbe edilmesini sağlamaktadır (Akgül 2009). Pb^{+2} ağır metal iyonun n-HA ile adsorpsiyonunda optimum sıcaklığın 30°C olduğu söylenebilir.

4.7. Pb^{+2} Adsorpsiyonuna Başlangıç Konsantrasyonun Etkisi

Kısım 3.3.1'de yapılan giderim işleminden elde edilen deney verileri ışığında belirlenen başlangıç konsantrasyonlarında adsorbentin gramı başına adsorplanan miktarlar Şekil 4.15'de grafik edilmiştir.

Adsorbent olarak seçilen n-HA kurşun(II) giderimi için, yapmış olduğumuz bu deneylere başlanmadan önce düşük konsatrasyonda n-HA ile Pb^{+2} giderimi yapılmış, elde edilen verilerde 2. dakikadan itibaren çok yüksek bir verim ile Pb^{+2} iyonlarının tamamen giderimin sağladığından yüksek oranda başlangıç konsantrasyonlarına sahip sulu Pb^{+2} çözeltileri seçilmiştir.



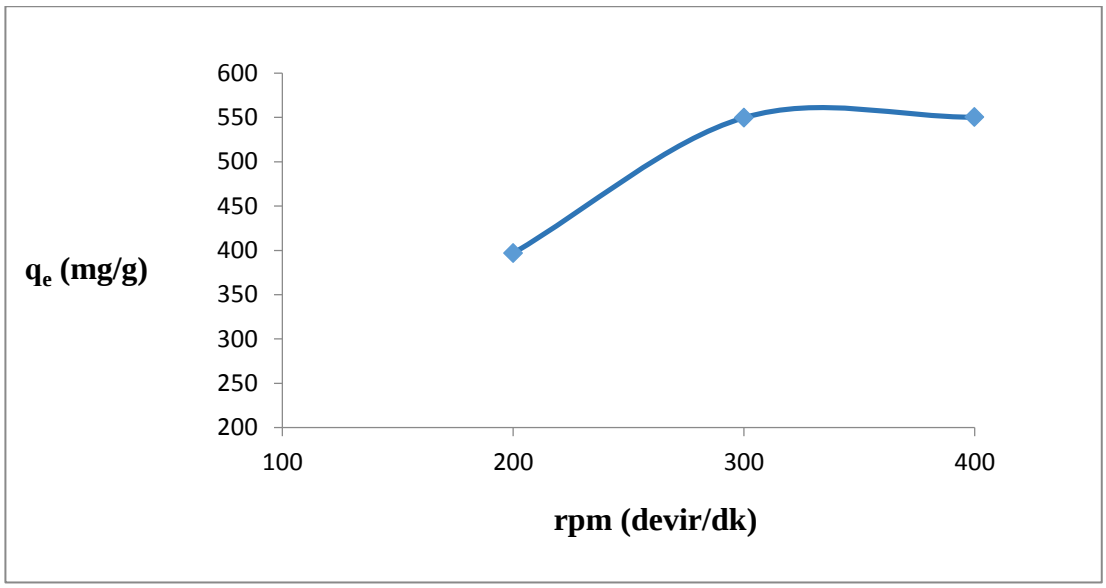
Şekil 4.15. Pb^{+2} adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonunun etkisi (T=25°C AM=0,1 g doğal pH'larında KH=200 rpm t=60 dk)

Şekil 4.15 incelendiğinde; 500-2000 ppm başlangıç konsantrasyonlarına sahip Pb^{+2}'nin adsorpsiyon yüzdeleri sırasıyla; 99,98, 74,75, 59,07, 49,44 ile adsorpsiyon kapasiteleri ise sırasıyla; 182,61, 187,56, 378,85 ve 1033,8 mg/g olarak bulunmuştur. Birim adsorbent başına adsorbe edilen Pb^{+2} miktarının artmasına rağmen, Pb^{+2} adsorpsiyon verimliliği azalmıştır.

Adsorpsiyon verimliliğinin azalmasının sebebi ise başlangıç Pb^{+2} iyon derişimi arttıkça, Pb^{+2}'nin n-HA üzerinde bağlanacağı boş merkezlerin sayısının azalmasından dolayıdır. Birim adsorbent başına adsorbe edilen Pb^{+2} miktarının artmasının sebebi, adsorbent yüzeyindeki boşluklarda adsorbat konsantrasyonlarının artmasıyla daha fazla difüzyon meydana gelmesinden dolayıdır (Kocaoba vd 2007).

4.8. Pb^{+2} Adsorpsiyonuna Karıştırma Hızının Etkisi

Kısım 3.3.5'de yapılan giderim işleminden elde edilen deney verileri ışığında belirli karıştırma hızlarında adsorbentin gramı başına adsorplanan miktarlar Şekil 4.16'da grafik edilmiştir.



Şekil 4.16. Pb^{+2} adsorpsiyonuna karıştırma hızının etkisi (T=25°C AM=0,1 g pH=4.95 (doğal pH) C_0=1500 ppm Pb^{+2} t=60 dk)

Eğer sistemde yeterli bir karışım sağlanır ise, film difüzyon hızı, hızı sınırlandıran etmen olan por difüzyon noktasına doğru artar. Genellikle kesikli sistemlerde yüksek hızda karıştırılan por difüzyonu adsorpsiyon hızını sınırlayıcı etmen olabilmektedir (Şencan 2001). Şekil 4.16 incelendiğinde, 200 rpm ile 300 rpm karıştırma hızları arasında adsorpsiyon kapasitesinde artış sağlandığı, 300 rpm ile 400 rpm karıştırma hızlarına karşılık gelen gram adsorbent başına adsorpsiyon miktarı sırasıyla, 549,7 mg/g ile 550,25 mg/g olarak bulunmuştur. 300 rpm'den 400 rpm karıştırma hızına çıkartıldığında adsorpsiyon kapasite miktarında değişim göstermediği için optimum karıştırma hızının 300 rpm olduğu söylenebilir.

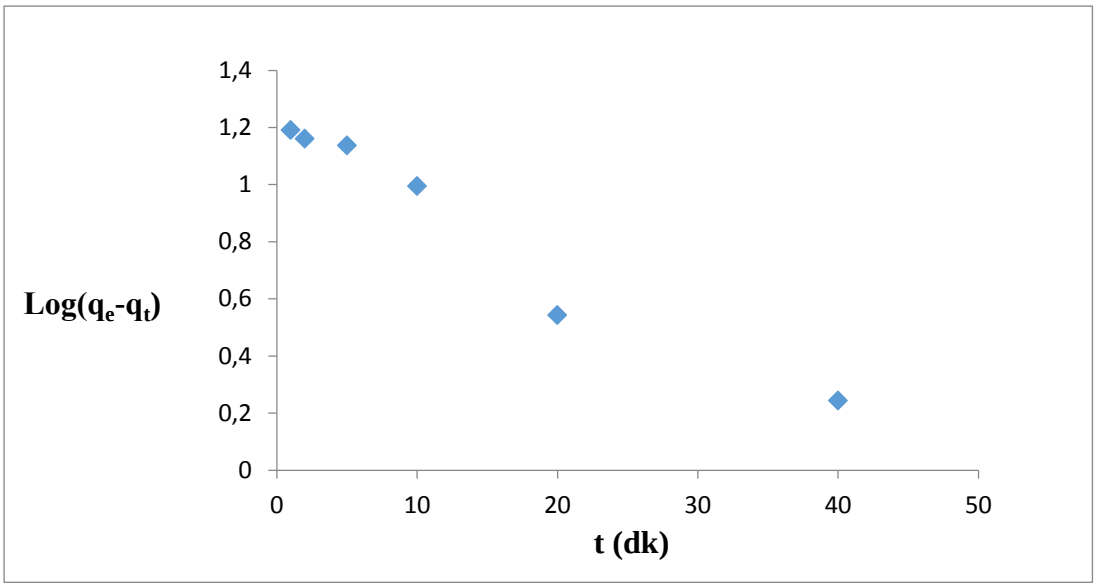
4.9. Kinetik Çalışmaları

Sulu çözeltilerde metal iyonlarının katı bir adsorban tarafından tutulduğu çalışmalarda, gerçekleşen adsorpsiyon sürecini kontrol eden adımın belirlenmesinde; difüzyon şeklinde kütle transferini ve/veya kimyasal etkileşimi esas alan modeller kullanılmaktadır (Mutlu 2009).

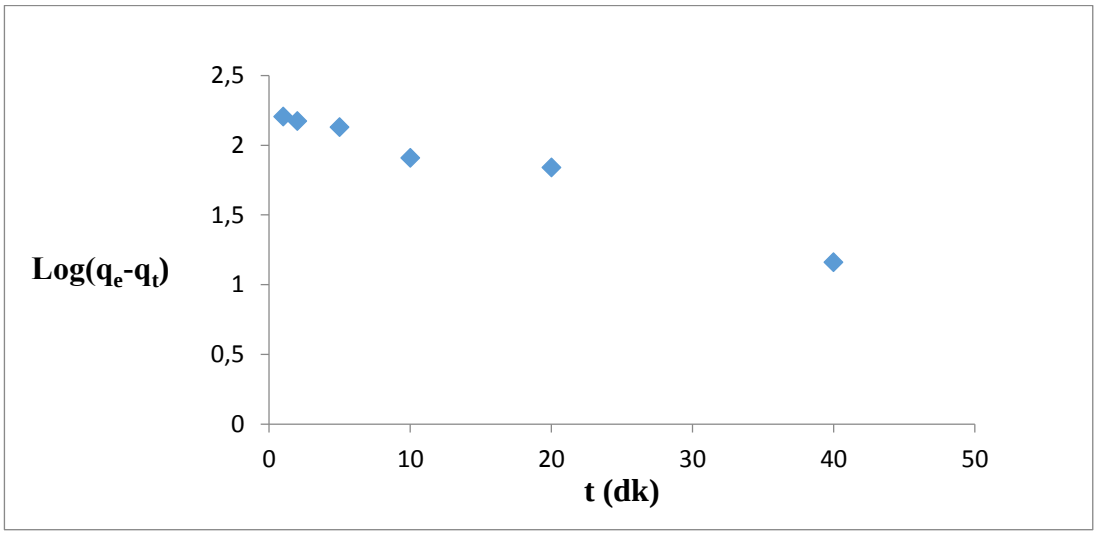
Bu çalışmada, yalancı birinci mertebe reaksiyon kinetiği, yalancı ikinci mertebe reaksiyon kinetiği ve partikül içi difüzyon modelleri incelenmiştir. Üç farklı kinetik modeli için, 500-2500 ppm'lik Pb^{+2} çözeltilerinin; 25°C sıcaklıkta, 200 rpm karıştırma hızında ve doğal pH'ındaki giderim işleminden elde edilen veriler kullanılmıştır.

Bu veriler ışığında üç farklı kinetik modeline ait grafikler Şekil 4.17-4.31'de verilmiştir. Şekil 4.17-4.31'deki grafiklerin eğim ve kayma noktalarından yararlanarak üç farklı kinetik modeline ait veriler elde edilerek Çizelge 4.4, 4.5 ve 4.6'da gösterilmiştir.

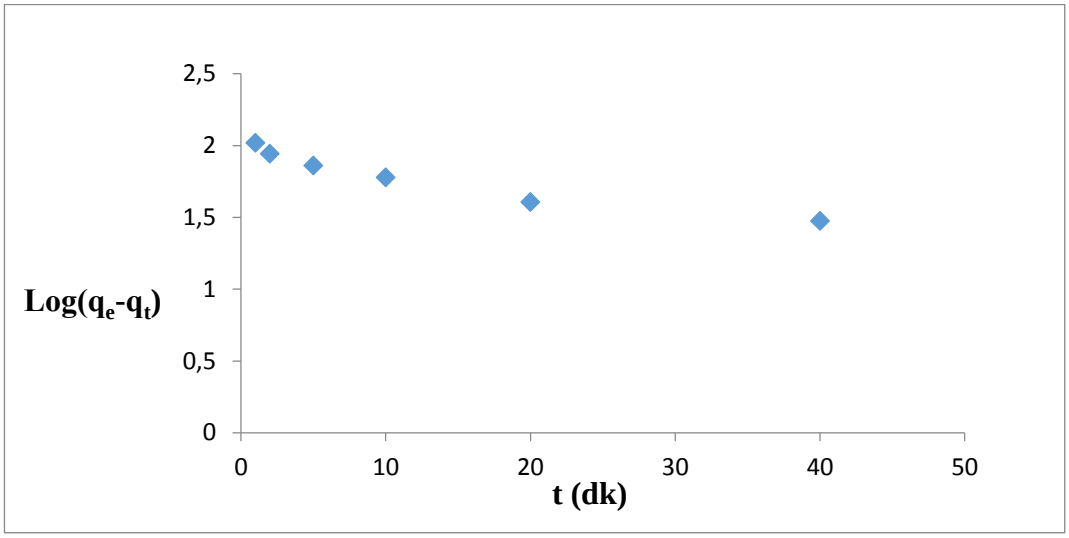
Yalancı birinci mertebe reaksiyon kinetiğinin belirlenmesi için, Şekil 4.17-4.21 grafiklerin eğim ve kayma noktalarından Çizelge 4.4'deki tablo elde edilmiştir. Çizelge 4.4 incelendiğinde; hesaplanan adsorpsiyon kapasitesinin, deneysel olarak bulunan adsorpsiyon kapasitesi sonuçlarına benzerlik göstermemesi, korelasyon katsayılarının bire çok yakın olmaması ve korelasyon katsayıları arasında fazla bir uyumluluk bulunmadığından yalancı birinci mertebe reaksiyon kinetiği çalışmamız için uygun kinetik modeli olmadığı söylenebilir.



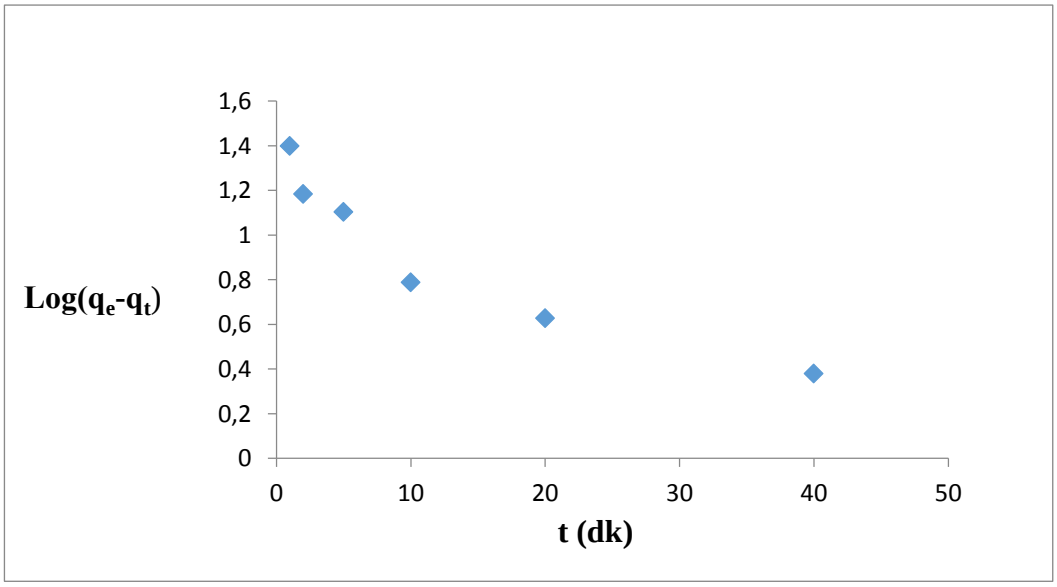
Şekil 4.17. 500 ppm'lik kurşun (II) çözeltisinin giderimin de yalancı birinci mertebe reaksiyon kinetiği modeli (T= 25°C AM=0,1 g pH=4.96 (doğal pH) t=60 dk KH=200 rpm)



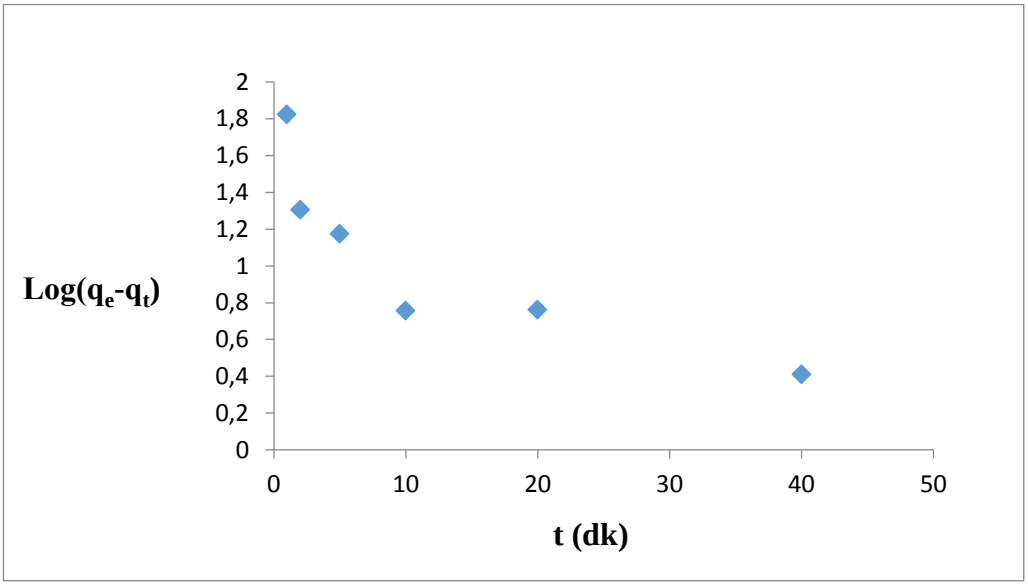
Şekil 4.18. 1000 ppm'lik kurşun (II) çözeltisinin giderimin de yalancı birinci mertebe reaksiyon kinetiği modeli (T=25°C AM=0,1 g pH=4.92 (doğal pH) t= 60 dk KH=200 rpm)



Şekil 4.19. 1500 ppm'lik kurşun (II) çözeltisinin giderimin de yalancı birinci mertebe reaksiyon kinetiği modeli(T=25°C AM=0,1 g pH=4.95 (doğal pH) t=60 dk KH=200 rpm)



Şekil 4.20. 2000 ppm'lik kurşun (II) çözeltisinin giderimin de yalancı birinci mertebe reaksiyon kinetiği modeli (T=25°C AM=0,1 g pH=4.95 (doğal pH) t= 60 dk KH=200 rpm)



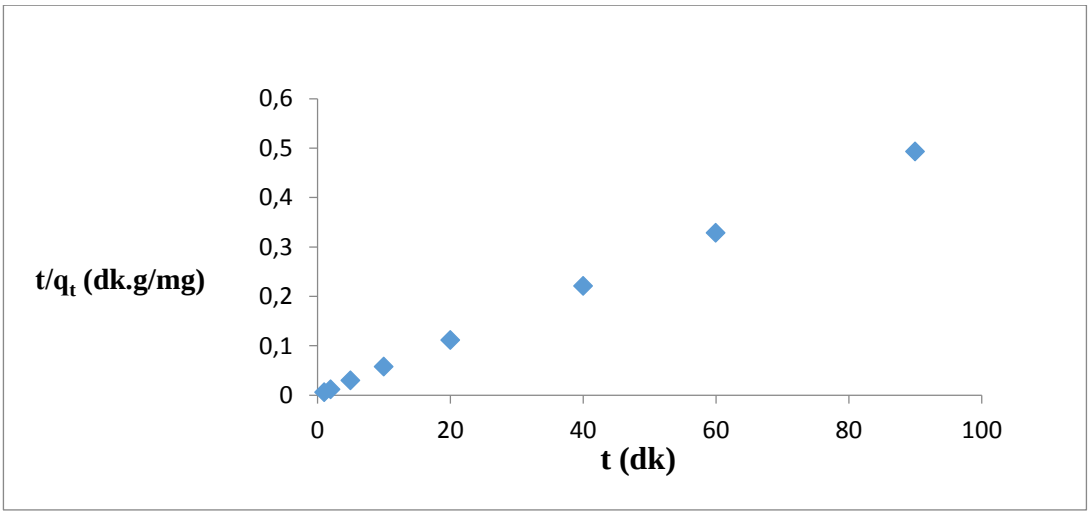
Şekil 4.21. 2500 ppm'lik kurşun (II) çözeltisinin giderimin de yalancı birinci mertebe reaksiyon kinetiği modeli (T=25°C AM=0,1 g pH=5.02 (doğal pH) t= 60 dk KH=200 rpm)

Çizelge 4.4. Yalancı birinci mertebe reaksiyon kinetiği modeline ait elde edilen parametreler

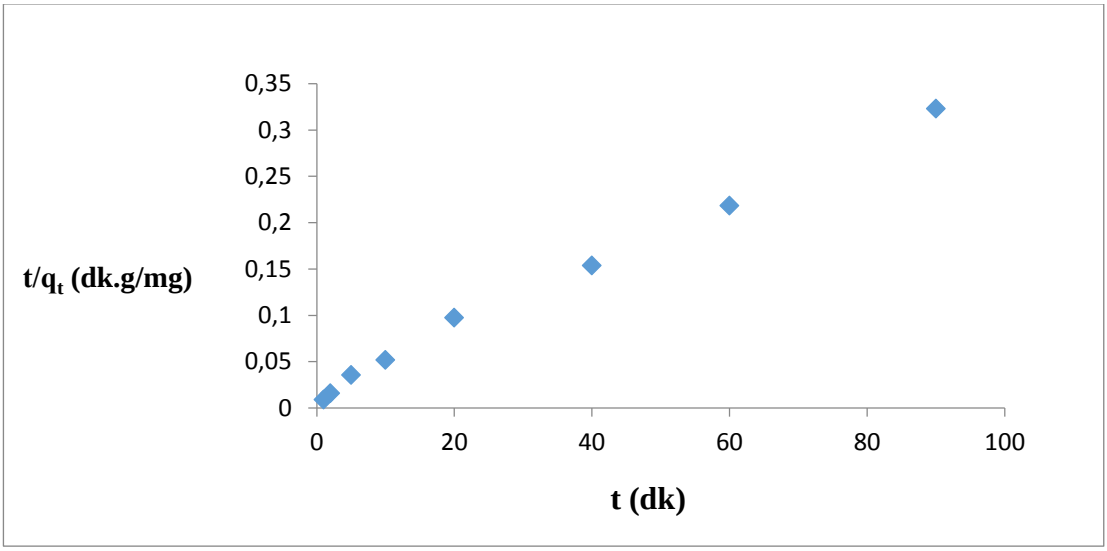
Yalancı birinci mertebe reaksiyon parametreleri	**k_1 (dk^{-1})**	**q_e(hesaplanan) (mg/g)**	**R^2**	**q_e(deneysel) (mg/g)**
500 ppm	0,05942	16,32	0,9587	183
1000 ppm	0,05965	174	0,9719	275
1500 ppm	0,054351	16,65	0,8561	379
2000 ppm	0,034	89,37	0,9126	936
2500 ppm	0,06495	25,43	0,7069	1218

Yalancı ikinci mertebe reaksiyon kinetiğinin verileri Şekil 4.22–4.26'daki grafiklerin eğim ve kayma noktalarından faydalanılarak Çizelge 4.5 elde idilmiştir. Çizelge 4.5 incelendiğinde; hesaplanan adsorpsiyon kapasitesinin, deneysel olarak bulunan adsorpsiyon kapasitesi ile benzerlik göstermesi, korelasyon katsayılarının bire çok yakın olması ve farklı konsantrasyonda ki Pb^{+2} çözeltilerine ait korelasyon katsayılarının

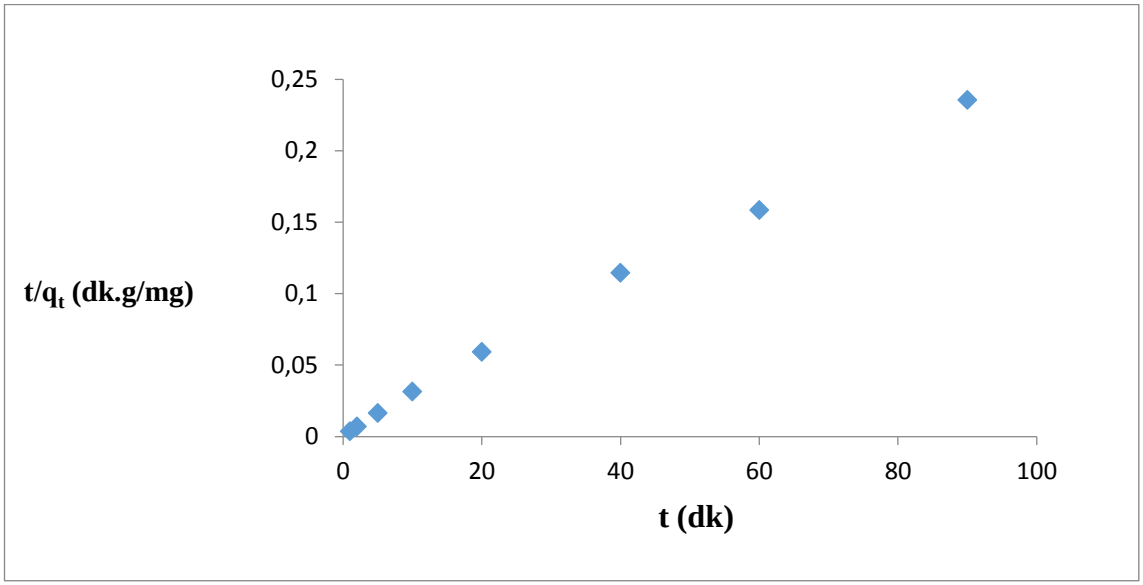
birbirleriyle tutarlılık göstermesi, n-HA adsorbenti ile Pb^{+2} giderim prosesimizdeki en uygun kinetik modelin; yalancı ikinci mertebe reaksiyon kinetik modeli olduğu söylenebilir.



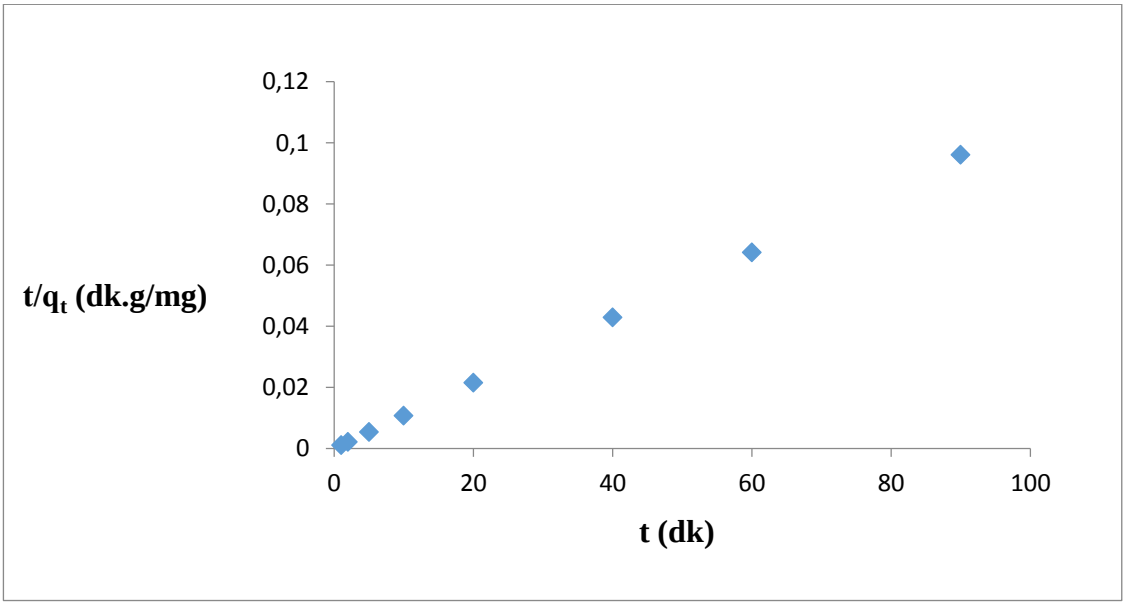
Şekil 4.22. 500 ppm'lik kurşun (II) çözeltisinin giderimin de yalancı ikinci mertebe reaksiyon kinetiği modeli (T=25°C AM=0,1 g pH=4.96 (doğal pH) t= 60 dk KH=200 rpm)



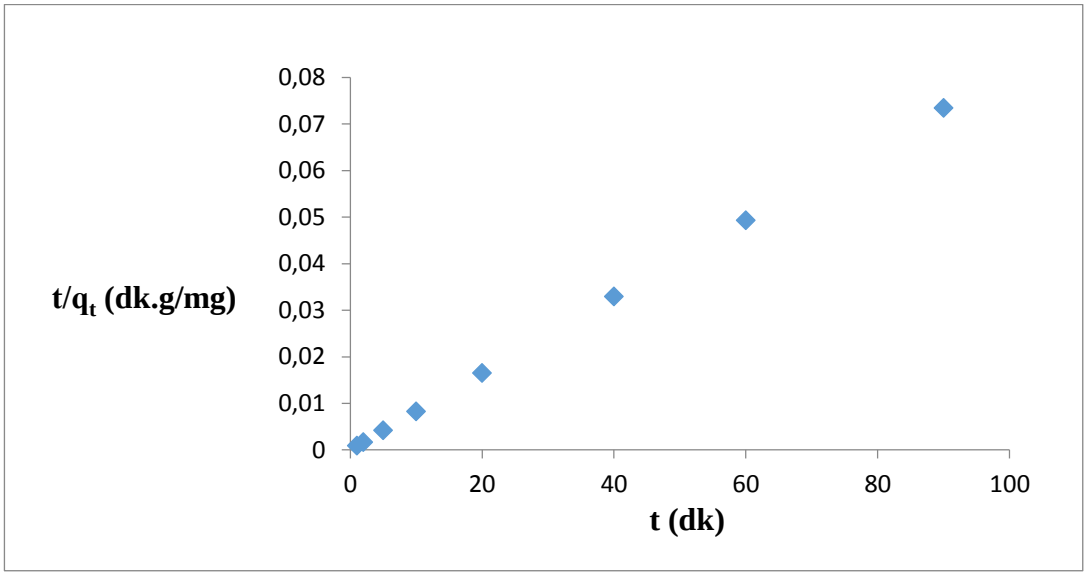
Şekil 4.23. 1000 ppm'lik kurşun (II) çözeltisinin giderimin de yalancı ikinci mertebe reaksiyon kinetiği modeli (T=25°C AM=0,1 g pH=4.92 (doğal pH) t= 60 dk KH=200 rpm)



Şekil 4.24. 1500 ppm'lik kurşun (II) çözeltisinin giderimin de yalancı ikinci mertebe reaksiyon kinetiği modeli (T=25°C AM=0,1 g pH=4.95 (doğal pH) t=60 dk KH=200 rpm)



Şekil 4.25. 2000 ppm'lik kurşun (II) çözeltisinin giderimin de yalancı ikinci mertebe reaksiyon kinetiği modeli (T=25°C AM=0,1 g pH=4.95 (doğal pH) t=60 dk KH=200 rpm)

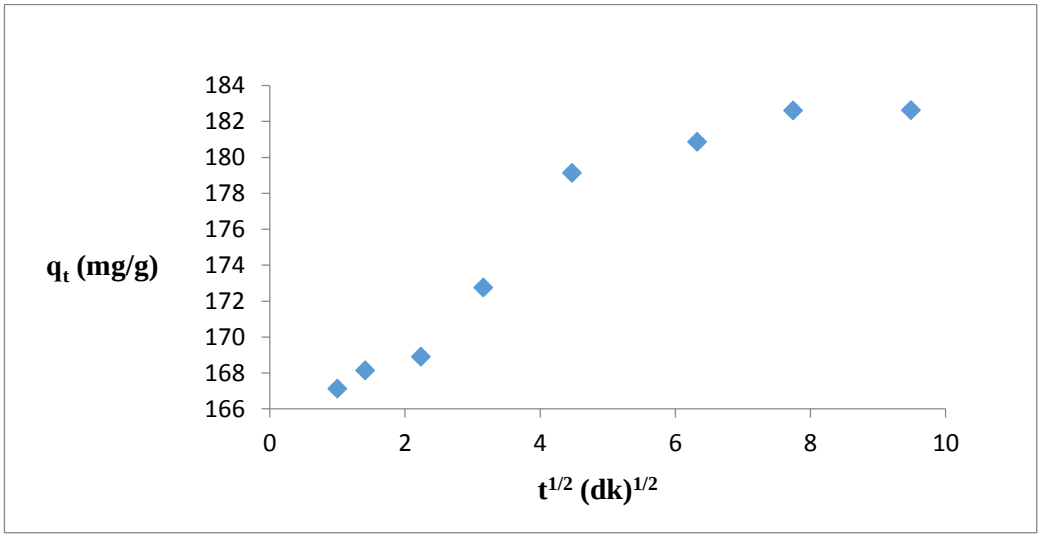


Şekil 4.26. 2500 ppm'lik kurşun (II) çözeltisinin giderimin de yalancı ikinci mertebe reaksiyon kinetiği modeli (T=25°C AM=0,1 g pH=5.02(doğal pH) t= 60 dk KH=200 rpm)

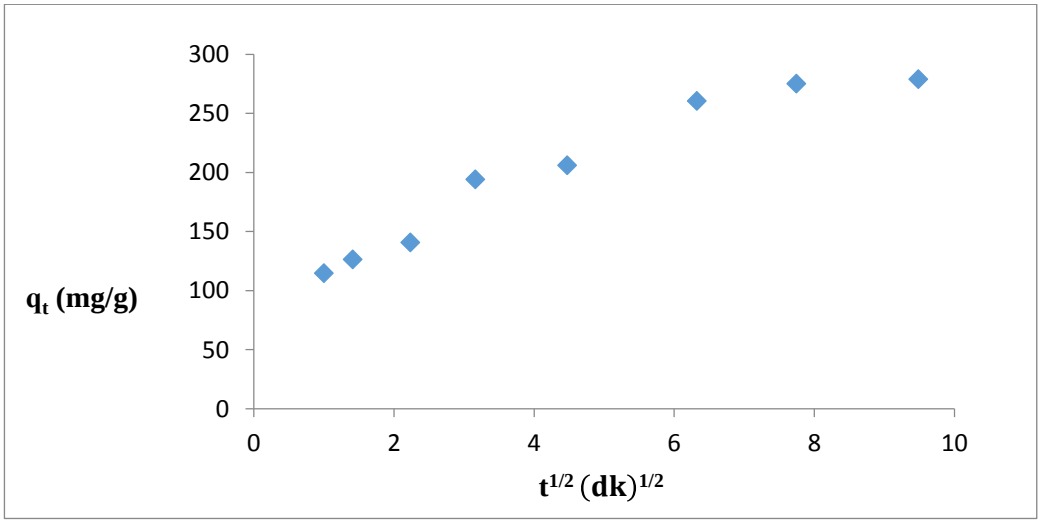
Çizelge 4.5. Yalancı ikinci mertebe reaksiyon kinetiği modeline ait elde edilen parametreler

İkinci mertebe reaksiyon kinetiği	**h (mg/g.dk)**	**k_2 (g/mg.dk)**	**q_e(hesaplanan) (mg/g)**	**R^2**	**q_e(deneysel) (mg/g)**
500 ppm	526,3	0,0159	181,82	0,9999	183
1000 ppm	67,11	0,00078	294,12	0,9961	275
1500 ppm	238,0	0,00161	384,62	0,9984	379
2000 ppm	12500	0,01513	909,09	0,9999	936
2500 ppm	10000	0,0064	1250	0,9999	1218

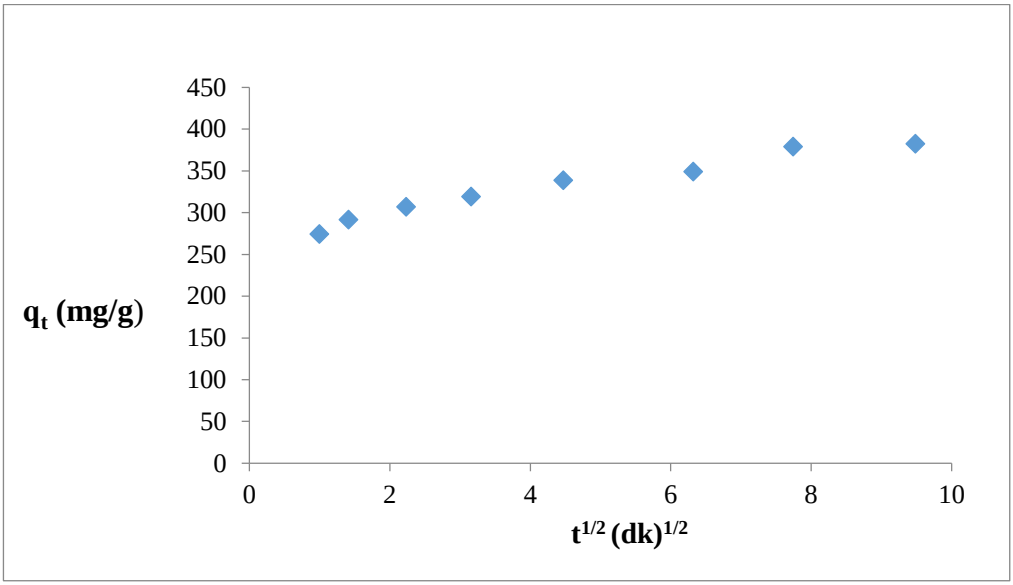
Partikül içi difüzyon modeli sabitlerini belirlemek amacıyla, Şekil 4.27–4.31'deki grafiklerden eğim ve kayma noktalarından yararlanarak Çizelge 4.6'daki veriler elde edilmiştir. Çizelge 4.6'daki veriler incelendiğinde korelasyon katsayılarının bire çok yakın olmaması ve korelasyon katsayıları arasında fazla bir uyumluluk olmamasından dolayı partikül içi difüzyon modeli çalışmamız için uygun kinetik modeli değildir.



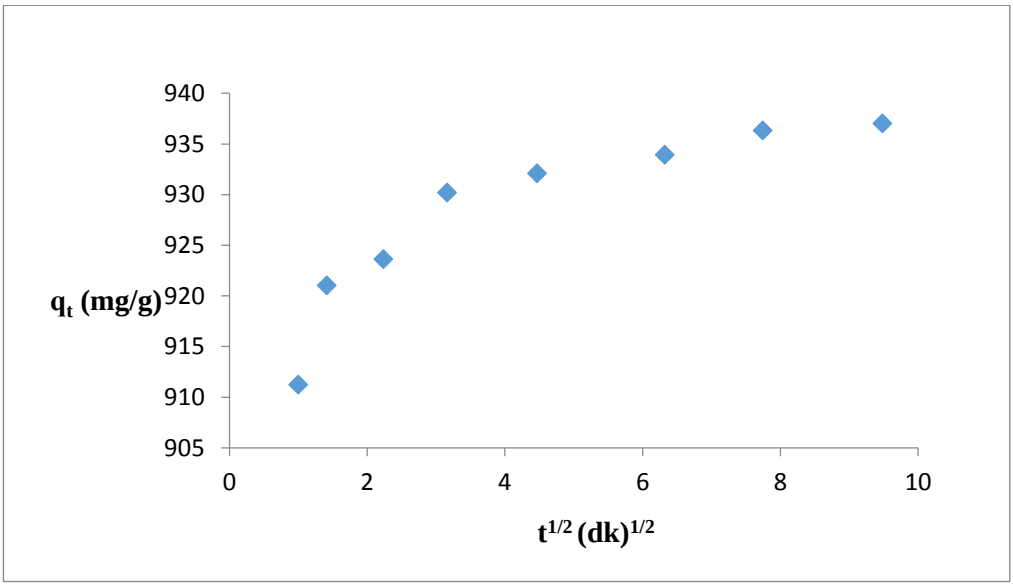
Şekil 4.27. 500 ppm'lik kurşun (II) çözeltisinin giderimin de partikül içi difüzyon reaksiyon kinetiği modeli (T=25°C AM=0,1 g pH=4.96(doğal pH) t= 60 dk KH=200 rpm)



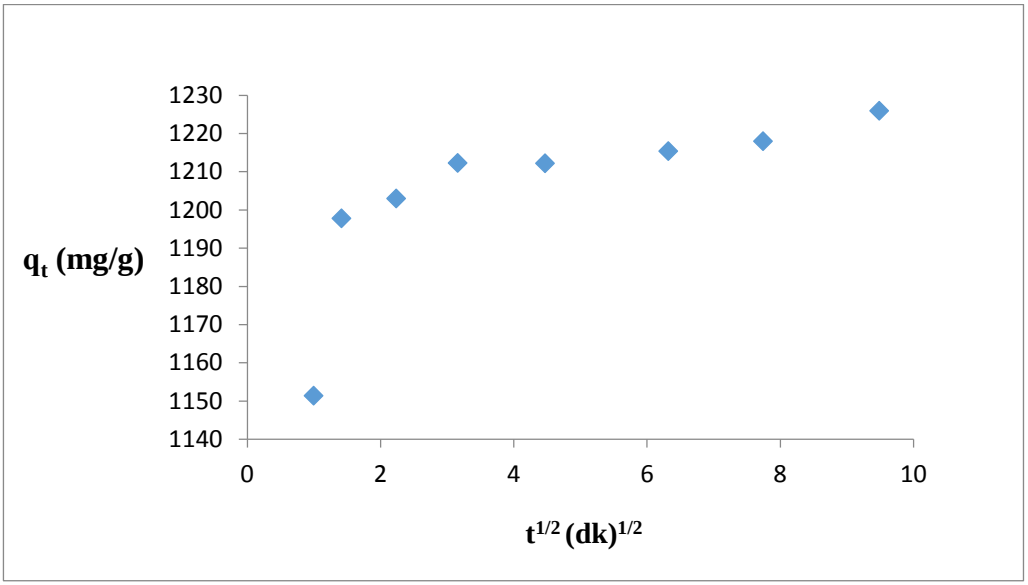
Şekil 4.28. 1000 ppm'lik kurşun (II) çözeltisinin giderimin de partikül içi difüzyon reaksiyon kinetiği modeli (T= 25°C AM=0,1 g pH=4.92(doğal pH) t= 60 dk KH=200 rpm)



Şekil 4.29. 1500 ppm'lik kurşun (II) çözeltisinin giderimin de partikül içi difüzyon reaksiyon kinetiği modeli (T=25°C AM=0,1 g pH=4.95 (doğal pH) t=60 dk KH=200 rpm)



Şekil 4.30. 2000 ppm'lik kurşun (II) çözeltisinin giderimin de partikül içi difüzyon reaksiyon kinetiği modeli(T=25°C AM=0,1 g pH=4.95 (doğal pH) t=60 dk KH=200 rpm)



Şekil 4.31 2500 ppm'lik kurşun (II) çözeltisinin giderimin de partikül içi difüzyon reaksiyon kinetiği modeli (T=25°C AM=0,1 g pH=5.02(doğal pH) t=60 dk KH=200 rpm)

Çizelge 4.6. Partikül içi difüzyon modeline ait elde edilen parametreler

Partikül içi difüzyon modeli parametreleri	**k_i (mg/g.dk^2)**	**C**	**R^2**
500 ppm	2,06	166,04	0,8994
1000 ppm	21,004	105,38	0,9341
1500 ppm	12,398	274,49	0,9575
2000 ppm	2,5213	916,89	0,7706
2500 ppm	5,487	1179,9	0,5417

4.10. İzoterm Çalışmaları

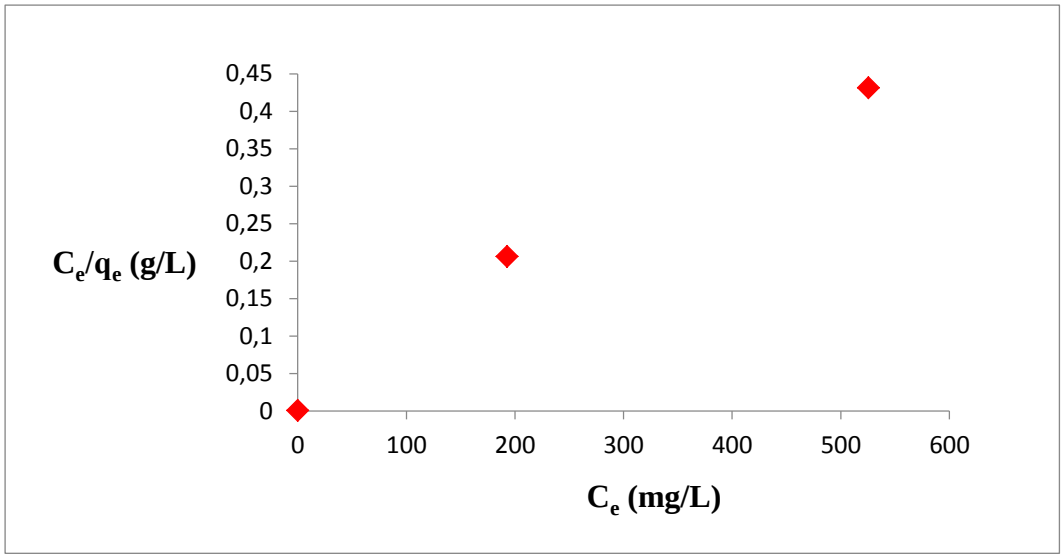
Adsorpsiyon mekanizmasının açıklanması için, deneysel veriler kullanılarak en uyumlu adsorpsiyon izoterm modelinin belirlenmesi için 25°C'de, 200 rpm karıştırma hızında, doğal pH'ında sabit parametrelere sahip Pb^{+2} çözeltisinin adsorpsiyon yöntemiyle gideriminden elde edilen verilerle; Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich (D-

R), Temkin ve Redlich-Peterson beş farklı izoterm çalışması incelenmiştir. Deney sonuçları kullanılarak elde edilen izoterm grafikleri Şekil 4.32–4.36'da gösterilmiştir. Şekillerden elde edilen veriler Çizelge 4.7–4.11'de yer verilmiştir.

Çizelge 4.7–4.11'de yer alan veriler incelendiğinde; Langmiur, Freundlich ve Temkin izotermlerine ait korelasyon katsayıları (R^2) sırasıyla 0,9843, 0,9993 ve 0,9734 olarak bulunmuştur. Bu izotermler içerisinden korelasyon katsayısı bir sayısına en yakın Freundlich izotermi olduğu anlaşılmaktadır. Bu çalışmamız için korelasyon katsayıları baz alındığında uygun izoterm modelin; Freundlich izotermi olduğu söylenebilir. R_L Langmuir boyutsuz denge parametresinin, 0 ile 1 arasında ki değerler içerisinde bulunması, istemli olarak kendiliğinden gerçekleşen bir denge adsorpsiyonu olduğudur.

Freundlich sabiti içerisinde yer alan heterojenlik faktörü (n) değeri 4,773 olarak bulunmuştur. Heterojenlik faktörü 2-10 değerleri arasında yer aldığı görülmektedir. K_f değeri 307,53 $[(mg/g)/(mg/L)^{1/n}]$ olarak bulunmuştur. K_f değerinin yüksek bulunması adsorpsion kapasitesini de olduğunun bir göstergesidir. D-R izoterm parametresi içeresinde yer alan, ortalama serbest enerjisi (E) değeri < 8 kJ/mol olması fiziksel bir adsorpsiyon olduğunu gösterir. Bu çalışma için E değeri 3,54 kJ/mol olarak bulunmuştur. Bulunan bu E değeri, 8 kJ/mol değerinden düşük çıktığından bu çalışma için adsorpsiyon tipinin, fiziksel bir adsorpsiyon olduğu söylenebilir.

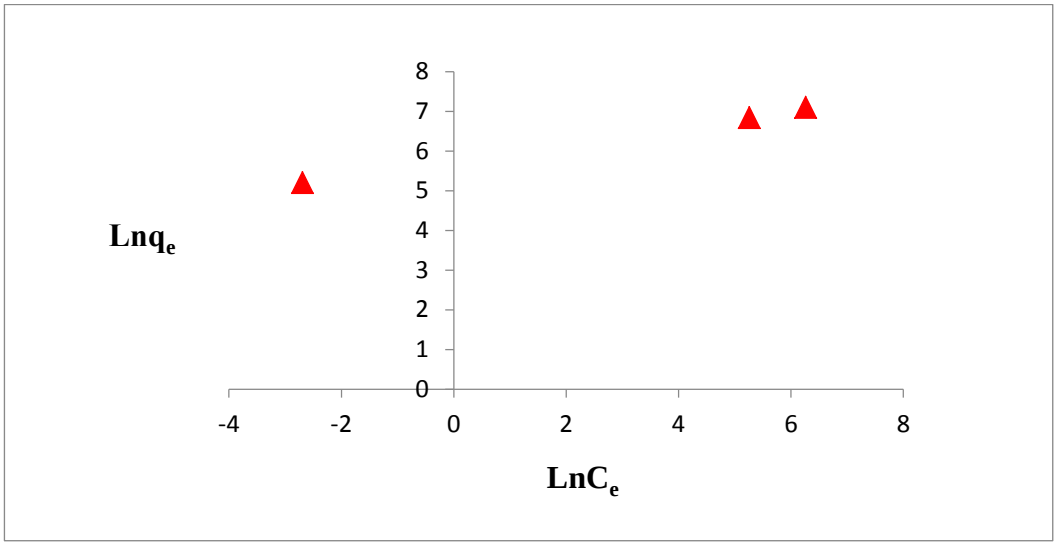
Redlich-Peterson izoterm parametresi içeresinde yer alan β (Redlich-Peterson izoterm üssü) değeri, 0 ile 1 arasında bulunan değerlerden oluşur. β değeri 0 değerine yaklaştıkça izoterm, Freundlich modeline uyumluluk sağlarken, β değeri 1 değerine yaklaştığında ise izoterm Langmuir modeline uyumlu olur (Baran 2012). Bu çalışmada, β değeri 0,3165 olarak bulunmuştur. Bu değer, 0 sayısına daha yakın olması nedeniyle bu çalışma, Freundlich izoterm modeline uygun olduğudur.



Şekil 4.32. Farklı başlangıç konsantrasyonlarına ait, Pb^{+2} adsorpsiyonun Langmuir izoterm grafiği (T=25°C AM=0,1 g, Doğal pH'larında t=60 dk KH=200 rpm)

Çizelge 4.7. Langmuir izotermine ait elde edilen veriler tablosu

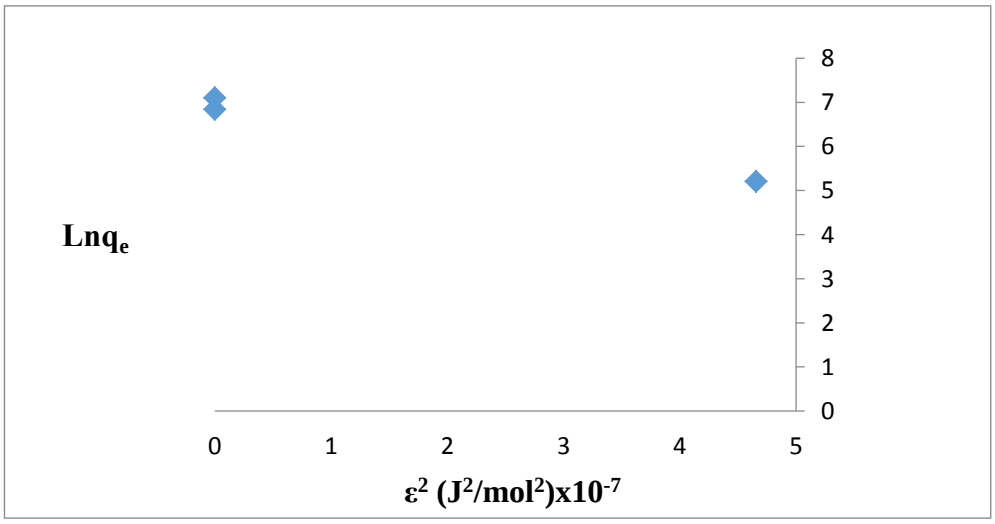
Langmuir sabitleri	**q_m (mg/g)**	**K (L/mg)**	**R^2**	**$R_{L(ppm)}$**
25 ^{0}C	1020,41	0,0493	0,9843	$R_{L(500)}$ = 0,0390
				$R_{L(1500)}$ =0,0394
				$R_{L(2500)}$ =0,03975



Şekil 4.33. Farklı başlangıç konsantrasyonlarına ait, Pb^{+2} adsorpsiyonun Freundlich izoterm grafiği (T=25°C AM=0,1 g, Doğal pH'larında t= 60 dk KH=200 rpm)

Çizelge 4.8. Freundlich izotermine ait elde edilen sabitler tablosu

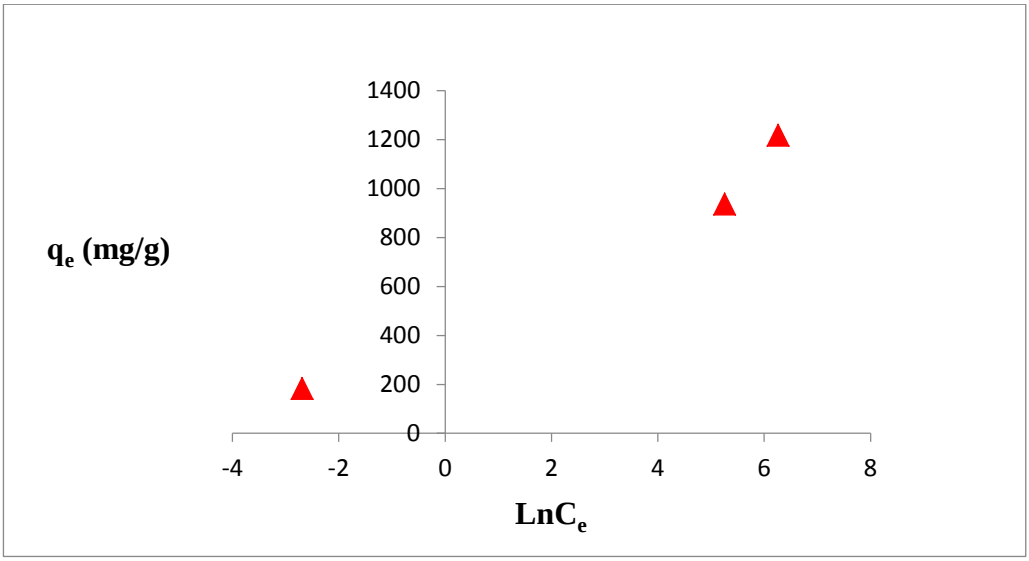
Freundlich sabitleri	**n (g/L)**	**K_f [(mg/g)/(mg/L)$^{1/n}$]**	**R^2**
25°C	4,773	307,53	0,9993



Şekil 4.34. Farklı başlangıç konsantrasyonlarına ait, Pb^{+2} adsorpsiyonun D-R izoterm grafiği (T=25°C AM=0,1 g, doğal pH'larında t=60 dk KH=200 rpm)

Çizelge 4.9. D-R izotermine ait elde edilen veriler tablosu

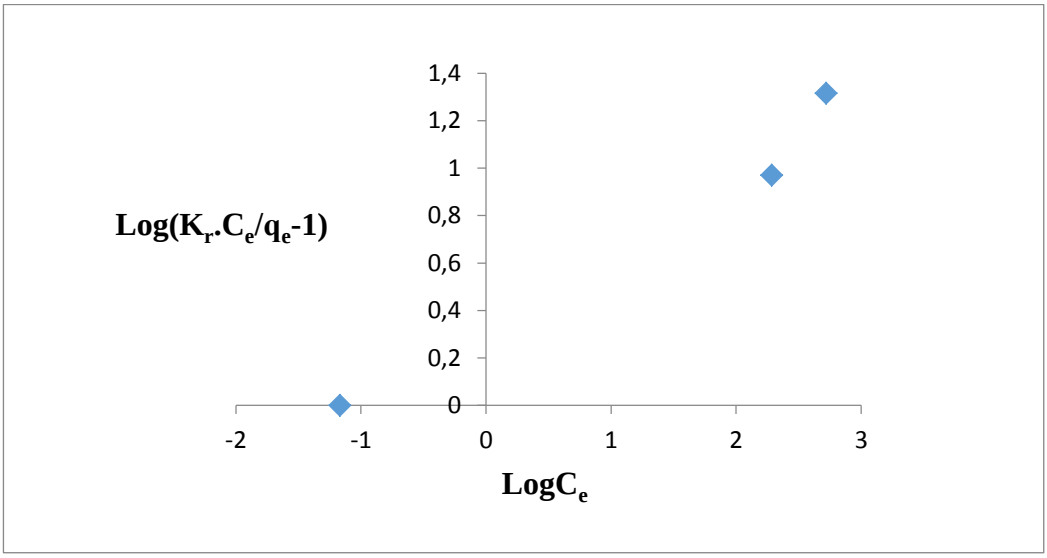
D-R sabitleri	q_s (mg/g)	B (mol^2/J^2)	E (kJ/mol)	R^2
25 ^{0}C	1018,76	$-4x10^{-8}$	3,54	0,9836



Şekil 4.35. Farklı başlangıç konsantrasyonlarına ait, Pb^{+2} adsorpsiyonun Temkin izoterm grafiği (T=25°C AM=0,1 g, Doğal pH'larında t= 60 dk KH=200 rpm)

Çizelge 4.10. Temkin izotermine ait elde edilen veriler tablosu

Temkin sabitleri	K_t (L/gr)	B(Sabit)	R^2
25°C	70,88	107,67	0,9734



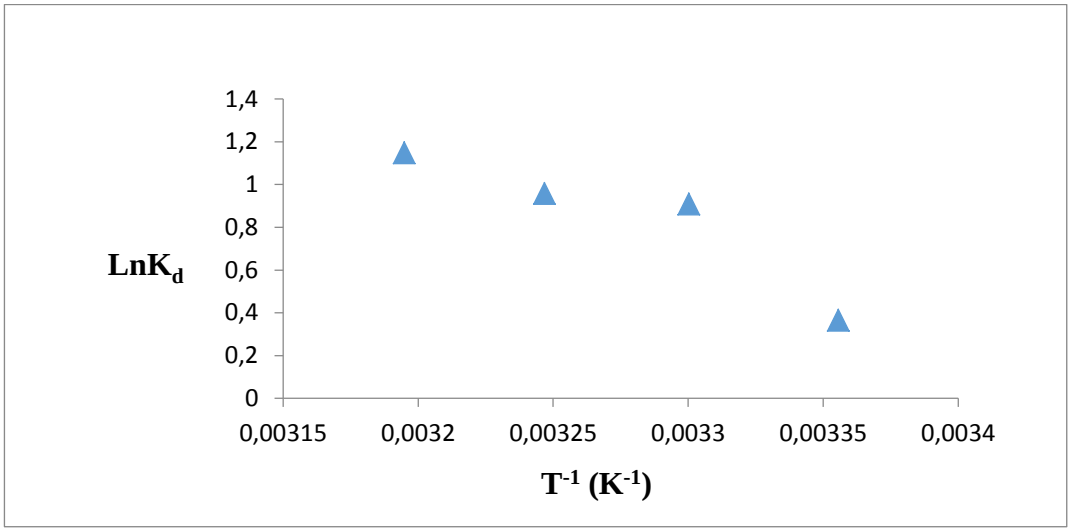
Şekil 4.36. Farklı başlangıç konsantrasyonlarına ait, Pb^{+2} adsorpsiyonun Redlich-Peterson izoterm grafiği(T=25°C AM=0,1 g, Doğal pH'larında t= 60 dk KH=200 rpm)

Çizelge 4.11. Redlich-Peterson izotermine ait elde edilen veriler tablosu

Redlich-Peterson sabitleri	**K_r (L/g)**	**β (İzoterm üssü)**	**αR (1/mg)**	**R^2**
25°C	50,25	0,3165	2,07	0,9767

4.11. Adsorpsiyon Termodinamiği

Mühendislikte entalpi, entropi ve serbest enerji değişimi gibi termodinamik parametre değerleri bir prosesin kendiliğinden gerçekleşip gerçekleşemeyeceğini belirlemek için göz önünde bulundurması gerekir (Kırbıyık 2012). Adsorpsiyon termodinamiğini incelemek amacıyla; 1500 ppm'lik Pb^{+2} çözeltisinden 25-40°C farklı sıcaklıklarda, 0,1 gr n-HA adsorbenti ile 200 rpm karıştırma hızı ve 60 dk temas süresinde Pb^{+2} iyonun giderim prosesinden elde edilen verileri kullanılarak entalpi, entropi ve serbest enerji değişimi gibi termodinamik parametreleri bulmak için Şekil 4.37 grafiğin eğim ve kayma noktasından faydalanarak elde edilen veriler Çizelge 4.12'de verilmiştir.



Şekil 4.37. Adsorpsiyon termodinamiğine ait grafik

Çizelge 4.12 incelendiğinde, entalpisi ΔH^o ve serbest enerjisi ΔG^o değerlerinin negatif çıkması adsorpsiyonun ekzotermik bir reaksiyon olduğu, diğer bir değişle adsorpsiyon işleminin uygulanabilir kendiliğinden gerçekleşen bir adsorpsiyon olduğu, ΔS^o pozitif çıkması ise katı/çözelti ara yüzeyindeki rastlantısallığın artışının olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.12. Adsorpsiyon termodinamiğine ait parametreler tablosu

Termodinamik parametreleri	**ΔH^0(kJ/mol)**	**ΔS^0(kJ/mol/K)**	**ΔG^0(kJ/mol)**
25°C	-8,621	0,0289	-17,203
30°C			-17,38
35°C			-17,52
40°C			-17,66

Adsorpsiyon entalpi değerinin, 5-40 kJ/mol arasında olması fiziksel adsorpsiyondur (Liu 2009). Kimyasal adsorpsiyonun entalpisi, fiziksel adsorpsiyonun entalpisinden daha büyüktür ve değeri −200 kJ/mol civarındadır (Çaylak 2007).

Çizelge 4.12 incelendiğinde, yapmış olduğumuz bu çalışma da entalpi değeri 8,621 kJ/mol olarak bulunmuştur, bu entalpi değeri 5-40 kJ/mol aralığında yer aldığı için fiziksel bir adsorpsiyon olduğu söylenebilir.

n-HA adsorbet yüzeyine Pb^{+2} iyonun Van der Waals çekim kuvvetleri bağlandığı veya moleküller arası çekim kuvvetleriyle bağlandığı. Moleküller arası çekim kuvveti daha zayıf olduğu söylenebilir. Adsorpsiyon işleminin uygulanabilir ve kendiliğinden gerçekleşen ekzotermik bir proses olduğu söylenebilir.

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Kesikli proses yöntemi uygulanarak Pb^{+2} iyonunun n-HA adsorbenti ile giderim işleminde adsorpsiyona etki eden parametreler incelenmiş, 60. dakikadan itibaren giderim işleminin değişmediği, denge temas süresinin 60. dk olduğu, Pb^{+2} çözeltisinin başlangıç konsantrasyonu artıkça adsorplama veriminin azaldığı, adsorpsiyon kapasitesinin arttığı görülmüştür.

25 ^{o}C sıcaklıkta maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 1020,41 mg/g olarak bulunmuştur. Adsorpsiyona etki eden optimum parametre değerleri; 30°C sıcaklık, 6,0 pH, 300 rpm karıştırma hızı ve 0,17 g adsorbent miktarı olarak bulunmuştur.

Adsorpsiyon izoterm modelini belirlemede; korelasyon katsayısı baz alındığında uygun izoterm modelinin; Freundlich izoterm modeli olduğu söylenebilir. Redlich-Peterson izotermi yardımıyla bulunan β değeri 0,3165 olarak bulunmuştur. Bu β değerin sıfır sayısına daha yakın olmasından dolayı Freundlich izoterm modeline de daha da uyumlu olduğu gösterir. Bununla birlikte, hem korelasyon katsayı değeri hem de β değeri verileri baz alındığında bu çalışmaya ait uygun izoterm modelinin, Freundlich izoterm modeli olduğudur. K_f değerinin yüksek miktarda bulunması, adsorpsion kapasitesinin yüksek olduğunun bir göstergesidir.

Adsorpsiyon kinetik modelinin, yalancı ikinci mertebe reaksiyon kinetik modeline uygun olduğu söylenebilir.

Adsorpsiyon termodinamiği acısından ΔH^0(kJ/mol), ΔS^0(kJ/mol/K) ve ΔG^0(kJ/mol) verileri belirlenmiş, entalpi ve serbest entalpi değerleri negatif, entropi değeri ise pozitif değerleri şeklinde bulunmuştur. Entalpi değeri, -8,621 kJ/mol olarak bulunmuştur. Bu entalpi değeri, 5-40 kJ/mol değerleri arasında yer aldığı için adsorpsiyon tipinin fiziksel bir adorpsiyon olduğu söylenebilir.

Fiziksel bir adsorpsiyon olduğunu da doğrulayan, D-R izotermi yardımıyla elde edilen adsorpsiyon ortalama serbest enerjisi (E) değeridir. Bu çalışmada E değeri, 3,54 kJ/mol olarak bulunmuştur. E değeri < 8 kJ/mol'dan düşük olduğu durmalarda adsorpsiyon, fiziksel bir adsorpsiyon olduğunu gösterir. E değeri < 8 kJ/mol'dan düşük olduğu için bu çalışmaya ait adsorpsiyon tipinin, fiziksel bir adsorpsiyon olduğudur.

n-HA adsorbet yüzeyine Pb^{+2} iyonun Van der Waals çekim kuvvetleri ile bağlandığı. Adsorpsiyon işleminin uygulanabilir ve kendiliğinden gerçekleşen ekzotermik bir proses olduğudur.

Tüm bu sonuçlar dikkate alındığında nano-hidroksiapatit kurşun (II) giderimi için uygun bir adsorbent olduğu söylenilebilir.

Öneri olarak, nano-hidroksiapatit kurşun (II) gideriminin desorpsiyon çalışması da incelenip eğer maliyeti düşük çıkarsa adsorbentin rejenarasyon yapılabileceği yönünde ki çalışmada yapılabilir.

KAYNAKLAR

Abak, H., 2008. Sulu Çözeltilerden Metilen Mavisinin Fındık Kabuğu Yüzeyine Adsorpsiyon ve Adsorpsiyon Kinetiği. Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Balıkesir.

Akgül, E., 2009. Demir Çelik Endüstrisi Yüksek Fırın Curufu ve Zeolit Kullanılarak Atıksulardan Kurşun Giderimi. Yüksek Lisans Tezi Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul.

Aksu, Z. ve Akpınar, D., 2001. Competitive Biosorpsion Of Phenol And Chromium From Binary Mixtures Onto Dried Anaerobic Activated Sludge. Biochemical Engineering Journal, 7, 183-193.

Alessia, C., Mignardi, S. and Ferrini, V., 2006. Copper and Zinc Decontamination from Single- and Binary-Metal Solutions Using Hydroxyapatite. Journal of Hazardous Materials, 146 (1–2), 164–170.

Annadurai, G., Ling, L.Y., Lee J.,F., 2008. Adsorption Of Reaktif Dye From An Aqueous Solution By Chitosan: İsotherm, Kinetic And Thermodynamic Analysis. Journal of Hazardous Materials, 152 (1), 337–346.

Ateş, A., 2006. Otomotiv Endüstrisi Atıksularındaki Ağır Metallerin Klinoptilolit Kullanılarak Adsorpsiyonla Giderilmesi. Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi, Sakarya.

Bakar, C., Baba, A., 2009. Metaller ve İnsan Sağlığı: Yirminci Yüzyıldan Bugüne Ve Geleceğe Miras Kalan Çevre Sağlığı Sorunu. 1.Tıbbi Jeoloji Çalıştayı, Ürgüp/ Nevşehir.

Bakan, F., 2011. Biyomadikal Uygulamalar İçin Boyutlu Hidrosiapatit Üretimi ve Karakterizasyonu. Doktara Tezi Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Erzurum.

Baıllıez, S., Nzıhou A., Be`che E., Flamant G. 2004. Removal Of Lead (Pb) By Hydroxyapatıte Sorbent. Process Safety and Environmental Protection, 82(B2), 175–180.

Baran, E., 2012. Tekli ve İkili Sistemde Zeolit Yüzeyine Malachite Green ve Rhodamine B'nin Adsorpsiyonunun Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Kilis.

Bayazit, S. Ş., 2011. Çevresel Kirletici Metallerin Adsorpsionun İncelenmesi. Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul.

Bayraktar, D. ve Tas, A., C., 1999. Chemical Preparation of Carbonated Calcium Hydroxyapatite Powders at 37_C in Urea-containing Synthetic Body Fluids. Journal of the European Ceramic Society, 19, 2573-2579.

Benefield, L., Judkins, J., Weand, B., 1982. Process Chemistry For Water and Wastewater Treatment, Prentice-Hall, Ed: Larry D. Benefield and Joseph F. Judkins. Jr. and Barron L. Weand.

Benlioğlu, S., 2011. Biyomimetik Yöntemle Sentezlenmiş Hidroksiapatit İl Granül Grafit Malzemesinin Üretimi. Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Berkan, P., 2010. Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyon Yöntemiyle Cr(III)'ün Giderimi. Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim, Eskişehir.

Beyazıt, N., Peker, İ., 1998. Atık Sularda Ağır Metal Kirliliği ve Giderim Yöntemleri. 1. Atık Su Sempozyumu, Bildiri Kitabı, Kayseri, 209-215.

Çaylak, E., 2007. Ucuz Adsorban Kullanımıyla Sulardan Cr(VI), Fenol ve Boyar Maddelerin Uzaklaştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.

Denizli, A., Garipcan, B., Karabakan, A., Şenöz, H., 2005. Synthesis and characterization of poly (hydroxyethyl methacrylate-N-methacryloyl-(L)-glutamic acid) copolymer beads for removal of lead ions. Materials Science and engineering, *C* (25), 448-454.

Duran, H., 2012. Sulu Çözeltilerden Cu(II), Pb(II), Cd(II) ve Cr(VI) Gideriminde Şarap Üretim Artığı Üzüm Saplarının Kullanılabilirliği. Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.

Dündar, Y., Aslan, R., 2005. Yaşamı Kuşatan Ağır Metal Kurşunun Etkileri. Kocatepe Tıp Dergisi, Afyon, 6,1-5.

Ekmen,M., 2009. Hidroksiapatit Kanbulristallerinin Kontrollü İlaç Salımında Kullanımı. Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

EPA, 2009. Water On Tap What You Need To Know. Safe Drinking Water Hotline, 800-426-4791, http://www.epa.gov/safewater/ (23.09.2015).

Gregg, S. J., Sing, K. S. W., 1982. Adsorption, Surface Area and Porosity. Academic Pres Inc., 25-36.

Güneren, E., 2010. Sulu Çözeltideki Kurşun Ve Bakır İyonlarının Bentonit İle Adsorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul.

Hench, L.L.,Wilson J., 1993. An Introduction to Bioceramics. Ed. Lary L. Hench, June Wilson, USA, 1-172.

İpekoğlu, M., Gören, Ş., İpek, M., Gümüşpala, S. ve Altuntaş, S., 2003. Hidroksiapatit üretiminde farklı yöntemlerin karşılaştırılması. Biyomedikal Mühendisliği Ulusal Toplantısı, Biyomut, Boğaziçi Üniversitesi, İstanbul.

Janga, S., H., Mina, B.,G., Jeonga, Y.,G., Lyoob, W.,S., Leea, S.,C, 2008. Removal Of Lead İons İn Aqueous Solution By Hydroxyapatite/Polyurethane Composite Foams. Journal of Hazardous Materials, 152 (3), 1285–1292.

Kocaoba, S., Orhan, Y., Akyüz, T., 2007. Kinetics and Equilibrium Studies of Heavy Metal Ions Removal by Use of Natural Zeolite. Desalination, 214 (1-3), 1-10.

Karaboyacı, M., 2010. Modifiye Edilmiş Lignoselülozikler İle Ağır Metal Adorpsiyonu. Doktora Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Isparta.

Karaman, İ., 2010. Soma Linyitinin Fiziksel Aktivasyonu ve Aktifleşmiş Ürüne Boyarmadde Adsorpsiyonu. Yüksek Lisans, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bilim Dalı, Ankara.

Skoog, D., A., Holler, F., J., Nıeman, T., A., 1997. Atomik Spektroskopi. Enstrümantal Analiz İlkeleri, Ankara, Bilim Yayıncılık, Ed: Kılıç, E., Köseoglu, F., Yılmaz, H. 115–272, 673–695.

Kılıç, M., 2004. Kurşun (II) ve Cıva (II) İyonlarının Biyokütle Üzerine Adsorpsiyonunun İncelenmesi. Doktora Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.

Kırbıyık, Ç., 2012. Sulu Çözeltilerden Ağır Metallerin Adsorpsiyonunda Tarımsal Atık Esaslı Aktif Karbonun Kullanımı. Onuncu Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, Koç Üniversitesi, İstanbul.

Kıvanç, B., 2011. Adsorpsiyon ve İyon Değişimi Yöntemi İle Sulu Çözeltilerden Fosfat Gideriminin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri, Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskişehir.

Köseoğlu, N.C., 2009. Hidroksiapatit/ Biyoaktif Cam İnce Filmlerinin Üretilmesi ve in Vitro Davranışlarının İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, GYTE Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.

Labtestsonline, 2011. Kurşun Zehirlenmesi. http://labtestsonline.org.tr/understanding/conditions/leadpoison (06.07.2015).

Leventouri, Th., 2006. Synthetic and Biological Hydroxyapatites: Crystal Structure Questions. *Biomaterials* 3339-3342.

Liao, D., Zheng W., Li X., Yang Q., Yue X., Guo L., Zeng G., 2010. Removal of lead(II) from aqueous solutions using carbonate hydroxyapatite extracted from eggshell waste. Journal of Hazardous Materials, 177 (1–3), 126–130.

Liu, Y., 2009. Is the free energy change of adsorption correctly calculed. J. Chem. Eng. Data, 54, 1466-1470.

Mathew, M., Takagı, S., 2001. Structures of Biological Minerals in Dental Research. J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol., 106, pp1035–1044.

Mohammad, A.M., Salah Eldin, T.A., Hassan, M.A., El-Anadouli, B.E., 2015. Efficient treatment of lead-containing wastewater by hydroxyapatite/chitosan nanostructures. Arabian Journal of Chemistry.

Mousa, S.M., Ammar, N.S., Ibrahim, H.A., 2014. Removal of lead ions using hydroxyapatite nano-material prepared from phosphogypsum waste. Saudi Chemical Society.

M.E.B., 2012. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi. Kimya Teknolojisi, Ankara. 10-11.

Montgomery, J.M., 1985. Water treatment principles and designs, A Wiley-İnterscience Publication. John Wiley&Sons, Inc., USA, 696.

Murugan, R., Ramakrishna, S., Nalwa, H. S., 2005. Hadbook of nano Structuredbiomaterials and Their Applications in Nano Biotechnology. California:Ame rican Scientific Publishers, 68-141.

Mutlu, S., 2009. Fındık Kabuğu Ve Üzüm Çekirdeğinden Üretilen Aktif Karbonlar İle Kurşun İyonlarının Adsorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Niu, C., Wu, W.,Wang, Z., Li, S.and Wang, J., 2007. Adsorption of heavy metal ions from aqueous solution by crosslinked carboxymethly konjac glucomannan. Journal of Hazardous Materials, 141, 209-214.

Permoakdeniz, 2015. İçme Suyu Standartları. http://www.permoakdeniz.com/icme-suyu-standardi.html (23.09.2015).

Resmi Gazete, 2013. İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelikte Değişiklik Yapılmasına Dair Yönetmelik. http://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2013/03/20130307-7.htm (23.09.2015).

Sarkar, B., 2002. Heavy Metals in the Environment. Marcel Dekker Inc. New York.

Smith, J., M., 1981. Chemical Engineering Kinetics. McGraw-Hill International Book, London.

Seader, J., Herley, 1998. Separation Process Principles, John Wiley&Sons, New York.

Sivakumar, S., Muthirulan P., Meenakshi Sundaram M., 2014. Adsorption kinetic and isotherm studies of Azure A on various activated carbons derived from agricultural wastes. King Saud University, Arabian Journal of Chemistry.

Skoog, D.A., Holler, F.J., Crouch, S.R. 2006. Principles of Instrumental Analysis. Brooks Cole. 6. Edition.

Soyak, S., 2012. Nano-Hidroksiapatit Üzerine Malahit Yeşili Adsorpsiyon İncelemesi. Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Erzurum.

Şencan, S., 2001. Düşük Maliyetle Adsorbentler ile Nikel iyonu giderimi. Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Gebze.

Othmer, K. 2008. Seperation Technology. Ed: Vol.1, John Wiley&Sons, USA. 85-156.

Önal, Y., BaÇar, C. A., Eren, D., Sarıcı, Ç., Özdemir, Ç., Depci, T., 2006. "Adsorption kinetics of malachite green onto activated carbon prepared from Tunçbilek lignite"", Journal of Hazardous Materials, B128, 150–157

Özcanlı, İ.F., 2012. Peloid Kullanılarak Pb^{+2}, Ag^{+}, Cd^{+2} ve Hg^{+2}'nin Adsorpsiyon – Desorpsiyon Kapasitelerinin Belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Samsun.

Özkaynak, S., 2014. Türkiye'de Tüketilen Bazı Baklagil, Kuruyemiş Ve Şifalı Bitkilerde Grafit Fırınlı Atomik Absorpsiyon Spektrometri İle Eser Element Tayini. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Tetik, Ş., 2001. Killer Üzerine Asit Boyalarının Adsorpsiyonunun İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi Anadolu Üniv. Fen Bilimleri Enst. Eskişehir.

Tchobanoglous, G., Burton, F. L., 1991. Wastewater Engineering Treatment-Disposal - Reuse. Ed:, McGraw-Hill Inc., New York, USA.

Tombul, B., 2005, Akülerin Çevreye Zararları ve Geri Kazanılması. Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Uğur, A.F., 2005. Investigation of the radioactive material sorption properties of clay minerals and its dependent on the structure and process conditions. PhD Thesis, Çukurova University, Adana.

Yerlikaya, E.. 2008. Atık Sulardan Nikel (II) ve Kursun (II) _yonlarının Adsorpsiyon Metoduyla Uzaklaştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Kütahya.

Yıldız, Ö., 2005. Tanik Asitle Modifiye Edilmiş Mineral Kökenli Bir Adsorban Üzerinde Bazı Ağır Metal İyonlarının Adsorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Samsun.

Yılmaz, N., 2007. Doğal Kil Minareli Bentonit İle Boyar Maddelerin Adsorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Sivas.

Yu, B., Zhang, Y., Shukla, A., Shukla, S., S., Dorris, K., L., 2000. The Removal of Heavy Metal from Aqueous Solutions by Sawdust Adsorbtion-Removal of Copper. Journal of Hazardous Materials, 80, 33-42.

Wesley, W. and Eckenfelder, Jr., 2000. Industrial Water Pollution Control, Mc GrawHill International Editinos, Third Edition.

Wu, N., Li, Z., 2013. Synthesis And Characterization Of Poly(HEA/MALA) Hydrogel And İts Application İn Removal Of Heavy Metal İons From Water. Chemical Engineering Journal 215–216.

ÖZGEÇMİŞ

1984 yılında Elazığ'da doğdu. İlkokul, ortaokul ve lise öğrenimini Elazığ'da tamamladı. 2002 yılında Fırat Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünü kazandı. 2006 yılında Kimya Mühendisliği Bölümünden mezun oldu. 2011 yılında Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde yüksek lisans eğitimine başladı. Halen yüksek lisans eğitimine devam etmektedir. Evli ve iki çocuk babasıdır.