

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**FINDIK KABUĞU VE ÜZÜM ÇEKİRDEĞİNDEN ÜRETİLEN AKTİF
KARBONLAR İLE KURŞUN İYONLARININ ADSORPSİYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Sevil MUTLU

Anabilim Dalı : Kimya Mühendisliği

Programı : Kimya Mühendisliği

TEMMUZ 2009

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**FINDIK KABUĞU VE ÜZÜM ÇEKİRDEĞİNDEN ÜRETİLEN AKTİF
KARBONLAR İLE KURŞUN İYONLARININ ADSORPSİYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Sevil MUTLU
(506051028)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 3 Temmuz 2009

Tezin Savunulduğu Tarih : 8 Temmuz 2009

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Ayşegül ERSOY MERİÇBOYU (İTÜ)
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Gülhayat NASÜN SAYGILI (İTÜ)
Prof. Dr. F. Gülen İSKENDER (İTÜ)

TEMMUZ 2009

ÖNSÖZ

Bana bu çalışmayı gerçekleştirme olanağı sağlayan, tez çalışmam süresince, sahip olduğu bilgi ve deneyimleriyle her türlü sorunun çözümünde yardımcı olan, destek, ilgi ve zamanını hiç esirgemeyen, çok kıymetli hocam Prof.Dr. Ayşegül ERSOY MERİÇBOYU' na sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmama bilgi ve görüşleriyle katkıda bulunan değerli hocam Doç.Dr. Özgül KELEŞ' e, analizlerde yardımcı olan İnci KOL' a, deneysel çalışmalarım sırasında yardımcı olan sevgili arkadaşım Esin KAYMAN' a ve emeği geçen başta İTÜ Kimya Mühendisliğinin değerli öğretim üyeleri olmak üzere tüm hocalarıma teşekkürlerimi sunarım.

Kıymetli dostlarım Hümeysra DURSUN ve Feyza BAŞAR' a teşekkürlerimi sunarım.

Tüm yaşamım boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen, her anımda yanımda olan sevgili annem, babam ve kardeşlerime teşekkürlerimi sunarım.

Mayıs 2009

Sevil MUTLU

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖNSÖZ.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	v
KISALTMALAR.....	vii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	xi
ÖZET.....	xv
SUMMARY.....	xvii
1. GİRİŞ VE AMAÇ.....	1
2. KURŞUN KULLANIMI VE KİRLİLİĞİ	3
2.1 Kurşun.....	3
2.2 Kurşunun Kullanım Alanları.....	4
2.3 Kurşun Kirliliğinin Kaynakları ve Etkileri.....	4
2.4 Kurşun Kirliliği Standartları.....	5
2.5 Atık Sulardaki Kurşun Kirliliğini Giderme Yöntemleri.....	7
2.5.1 İyon değiştirme yöntemi	7
2.5.2 Kimyasal çöktürme yöntemi	7
2.5.3 Membran prosesleri.....	8
2.5.4 Biyolojik sistemler	8
2.5.5 Adsorpsiyon	8
3. KURŞUN KİRLİLİĞİNİN ADSORPSİYON YOLUYLA GİDERİLMESİ....	9
3.1 Adsorpsiyon	9
3.2 Adsorpsiyon Türleri	10
3.2.1 Fiziksel adsorpsiyon	10
3.2.2 Kimyasal adsorpsiyon	10
3.2.3 Değişim adsorpsiyonu	11
3.3 Adsorpsiyon İşlemine Etkileyen Parametreler	11
3.3.1 Adsorbat özellikleri	11
3.3.2 Adsorban özellikleri	12
3.3.3 Adsorpsiyon ortamının özellikleri	13
3.4 Adsorban Türleri ve Özellikleri.....	13
3.5 Adsorpsiyon Yoluyla Kurşun Kirliliğinin Giderilmesi Konusunda Yapılan Çalışmalar	17
4.ADSORPSİYON İZOTERMLERİ VE KİNETİĞİ.....	23
4.1 Adsorpsiyon İzotermi	23
4.1.1 Langmuir izoterm modeli	25
4.1.2 Freundlich izoterm modeli	27
4.1.3 Temkin izoterm modeli	28
4.2 Adsorpsiyon Kinetiği	28
4.2.1 Adsorpsiyondaki kimyasal etkileşimleri temel alan kinetik modeller.....	29
4.2.1.1 Hayali birinci merteye kinetik denklem.....	29
4.2.1.2 Hayali ikinci merteye kinetik denklem.....	29
4.2.1.3 Elovich denklemi.....	30
4.2.2. Adsorpsiyondaki kütle transferini temel alan kinetik modeller.....	31

5. DENEYSEL ÇALIŞMA VE SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ.....	33
5.1 Materyal ve Metot	33
5.1.1 Çalışmada kullanılan malzemeler ve cihazlar	33
5.1.2 Çalışmada kullanılan deneysel metot	35
5.2 Optimum Adsorpsiyon Sürelerinin Belirlenmesi.....	36
5.3 Çözelti pH Değerinin Etkisi	39
5.4 Sıcaklığın Etkisi	42
5.5 Adsorpsiyon İzotermelerinin Türetilmesi	45
5.6 Deney Sonuçlarının İstatiksel Değerlendirmesi	52
5.7 Adsorpsiyon Kinetik Modelinin Belirlenmesi.....	57
5.8 Adsorbanların Mikroyapı Görüntüleri.....	60
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	63
6.1 Sonuçlar	63
6.2 Öneriler	65
KAYNAKLAR.....	67
EKLER.....	73
ÖZGEÇMİŞ.....	83

KISALTMALAR

BET	: Brunauer, Emmet ve Teller
EPA	: United States Environmental Protection Agency
IUPAC	: The International Union of Pure and Applied Chemistry
SEM	: Scanning Electron Microscope
WHO	: World Health Organization

ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1 : Türkiye su kirliliği kontrol yönetmeliğinde farklı sektörlerin atık suları için izin verilen kurşun derişimi (mg/L) değerleri.....	6
Çizelge 5.1: Adsorbanların önemli fiziksel özellikleri ve iyot sayıları.....	33
Çizelge 5.2: Adsorbanların Boehm analizi sonuçları.....	34
Çizelge 5.3 :Fındık kabuğu aktif karbonu ile farklı koşullarda gerçekleştirilen adsorpsiyon sonuçlarından hesaplanan Freundlich, Langmuir ve Temkin izotern katsayıları ile R^2 değerleri.....	46
Çizelge 5.4 : Üzüm çekirdeği aktif karbonu ile farklı koşullarda gerçekleştirilen adsorpsiyon sonuçlarından hesaplanan Freundlich, Langmuir ve Temkin izotern katsayıları ile R^2 değerleri.....	47
Çizelge 5.5 : İstatiksel değerlendirmede kullanılan temel faktörler ve seviyeleri.....	53
Çizelge 5.6 : 2^3 Tam faktöriyel tasarım matrisi ve sonuç değişkenleri.....	53
Çizelge 5.7 : Fındık kabuğu aktif karbonunun adsorpsiyon kapasitesine sıcaklık, pH ve derişimin etkisinin Regresyon analizi sonuçları.....	54
Çizelge 5.8 : Üzüm çekirdeği aktif karbonunun adsorpsiyon kapasitesine sıcaklık, pH ve derişimin etkisinin Regresyon analizi sonuçları.....	54
Çizelge 5.9 : Fındık kabuğu aktif karbonunun adsorpsiyon kapasitesi için ANOVA analizi sonuçları.....	55
Çizelge 5.10: Üzüm çekirdeği aktif karbonunun adsorpsiyon kapasitesi için ANOVA analizi sonuçları.....	55
Çizelge 5.11: Fındık kabuğu aktif karbonu için hayali ikinci mertebe model katsayıları ile farklı derişimlerde deneysel ve hesaplanan kapasite değerleri.....	58
Çizelge 5.12: Üzüm çekirdeği aktif karbonu için hayali ikinci mertebe model katsayıları ile farklı derişimlerde deneysel ve hesaplanan kapasite değerleri.....	59

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 4.1 : Adsorpsiyon izotermelerinin 6 karakteristik tipi.....	24
Şekil 5.1 : Fındık kabuğundan üretilmiş aktif karbon ile farklı derişimlerdeki adsorbat çözeltilerinden kurşun iyonu adsorpsiyonunun zamanla değişimi(T=298K, pH=5).....	37
Şekil 5.2 : Üzüm çekirdeğinden üretilmiş aktif karbon ile farklı derişimlerdeki adsorbat çözeltilerinden kurşun iyonu adsorpsiyonunun zamanla değişimi(T=298 K, pH=5).....	38
Şekil 5.3 : Fındık kabuğu aktif karbonunun 298 K' deki adsorpsiyon kapasitesine çözelti pH değerinin etkisi.....	40
Şekil 5.4 : Fındık kabuğu aktif karbonunun 328 K'deki adsorpsiyon kapasitesine çözelti pH değerinin etkisi.....	40
Şekil 5.5 : Üzüm çekirdeği aktif karbonunun 298 K'deki adsorpsiyon kapasitesine çözelti pH değerinin etkisi.....	41
Şekil 5.6 : Üzüm çekirdeği aktif karbonunun 328 K'deki adsorpsiyon kapasitesine çözelti pH değerinin etkisi.....	41
Şekil 5.7 : Fındık kabuğu aktif karbonunun pH=5' teki adsorpsiyon kapasitesine sıcaklığın etkisi.....	43
Şekil 5.8 : Fındık kabuğu aktif karbonunun pH=2' deki adsorpsiyon kapasitesine sıcaklığın etkisi.....	43
Şekil 5.9 : Üzüm çekirdeği aktif karbonunun pH=5'teki adsorpsiyon kapasitesine sıcaklığın etkisi.....	44
Şekil 5.10 : Üzüm çekirdeği aktif karbonunun pH=2'deki adsorpsiyon kapasitesine sıcaklığın etkisi.....	44
Şekil 5.11 : Fındık kabuğu aktif karbonunun 298K ve pH=2'deki adsorpsiyon kapasitesinin(q_e) izoterm modellerinden hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi değerleri ile karşılaştırılması.....	48
Şekil 5.12 : Fındık kabuğu aktif karbonunun 328K ve pH=2'deki adsorpsiyon kapasitesinin(q_e) izoterm modellerinden hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi değerleri ile karşılaştırılması.....	48
Şekil 5.13 : Fındık kabuğu aktif karbonunun 298K ve pH=5'teki adsorpsiyon kapasitesinin(q_e) izoterm modellerinden hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi değerleri ile karşılaştırılması.....	49
Şekil 5.14 : Fındık kabuğu aktif karbonunun 328K ve pH=5'teki adsorpsiyon kapasitesinin(q_e) izoterm modellerinden hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi değerleri ile karşılaştırılması.....	49

Şekil 5.15 : Üzüm çekirdeği aktif karbonunun 298K ve pH=2'deki adsorpsiyon kapasitesinin(q_e) izoterm modellerinden hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi değerleri ile karşılaştırılması.....	50
Şekil 5.16 : Üzüm çekirdeği aktif karbonunun 328K ve pH=2'deki adsorpsiyon kapasitesinin(q_e) izoterm modellerinden hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi değerleri ile karşılaştırılması.....	50
Şekil 5.17 : Üzüm çekirdeği aktif karbonunun 298K ve pH=5'teki adsorpsiyon kapasitesinin(q_e) izoterm modellerinden hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi değerleri ile karşılaştırılması.....	51
Şekil 5.18 : Üzüm çekirdeği aktif karbonunun 328K ve pH=5'teki adsorpsiyon kapasitesinin(q_e) izoterm modellerinden hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi değerleri ile karşılaştırılması.....	51
Şekil 5.19 : Fındık kabuğu aktif karbonu için hesaplanmış ve deneysel olarak elde edilmiş adsorpsiyon kapasitesi değerlerinin kıyaslanması.....	56
Şekil 5.20 : Üzüm çekirdeği aktif karbonu için hesaplanmış ve deneysel olarak elde edilmiş adsorpsiyon kapasitesi değerlerinin kıyaslanması.....	56
Şekil 5.21 : Fındık kabuğu aktif karbonu için hayali ikinci mertebe adsorpsiyon kinetiği grafikleri (pH=5, T=298 K).....	58
Şekil 5.22 : Üzüm çekirdeği aktif karbonu için hayali ikinci mertebe adsorpsiyon kinetiği grafikleri (pH=5, T=298 K).....	58
Şekil 5.23 : Fındık kabuğu aktif karbonunun adsorpsiyon öncesi mikroyapı görüntüleri.....	60
Şekil 5.24 : Fındık kabuğu aktif karbonunun adsorpsiyon sonrası mikroyapı görüntüleri.....	60
Şekil 5.25 : Üzüm çekirdeği aktif karbonunun adsorpsiyon öncesi mikroyapı görüntüleri.....	61
Şekil 5.26 : Üzüm çekirdeği aktif karbonunun adsorpsiyon sonrası mikroyapı görüntüleri.....	61
Şekil A.1 : Fındık kabuğu aktif karbonu ile 298K ve pH=5'te gerçekleştirilen kurşun adsorpsiyonu deney sonuçlarının Langmuir izotermi ile uyumu.....	74
Şekil A.2 : Fındık kabuğu aktif karbonu ile 298K ve pH=5'te gerçekleştirilen kurşun adsorpsiyonu deney sonuçlarının Freundlich izotermi ile uyumu.....	74
Şekil A.3 : Fındık kabuğu aktif karbonu ile 298K ve pH=5'te gerçekleştirilen kurşun adsorpsiyonu deney sonuçlarının Temkin izotermi ile uyumu.....	74
Şekil A.4 : Fındık kabuğu aktif karbonu ile 328K ve pH=5'te gerçekleştirilen kurşun adsorpsiyonu deney sonuçlarının Langmuir izotermi ile uyumu.....	75
Şekil A.5 : Fındık kabuğu aktif karbonu ile 328K ve pH=5'te gerçekleştirilen kurşun adsorpsiyonu deney sonuçlarının Freundlich izotermi ile uyumu.....	75

Şekil A.6 : Fındık kabuğu aktif karbonu ile 328K ve pH=5'te gerçekleştirilen kurşun adsorpsiyonu deney sonuçlarının Temkin izotermi ile uyumu.....	75
Şekil A.7 : Fındık kabuğu aktif karbonu ile 298K ve pH=2'te gerçekleştirilen kurşun adsorpsiyonu deney sonuçlarının Langmuir izotermi ile uyumu.....	76
Şekil A.8 : Fındık kabuğu aktif karbonu ile 298K ve pH=2'te gerçekleştirilen kurşun adsorpsiyonu deney sonuçlarının Freundlich izotermi ile uyumu.....	76
Şekil A.9 : Fındık kabuğu aktif karbonu ile 298K ve pH=2'te gerçekleştirilen kurşun adsorpsiyonu deney sonuçlarının Temkin izotermi ile uyumu.....	76
Şekil A.10 : Fındık kabuğu aktif karbonu ile 328K ve pH=2'te gerçekleştirilen kurşun adsorpsiyonu deney sonuçlarının Langmuir izotermi ile uyumu.....	77
Şekil A.11 : Fındık kabuğu aktif karbonu ile 328K ve pH=2'te gerçekleştirilen kurşun adsorpsiyonu deney sonuçlarının Freundlich izotermi ile uyumu.....	77
Şekil A.12 : Fındık kabuğu aktif karbonu ile 328K ve pH=2'te gerçekleştirilen kurşun adsorpsiyonu deney sonuçlarının Temkin izotermi ile uyumu.....	77
Şekil A.13 : Üzüm çekirdeği aktif karbonu ile 298K ve pH=5'te gerçekleştirilen kurşun adsorpsiyonu deney sonuçlarının Langmuir izotermi ile uyumu.....	78
Şekil A.14 : Üzüm çekirdeği aktif karbonu ile 298K ve pH=5'te gerçekleştirilen kurşun adsorpsiyonu deney sonuçlarının Freundlich izotermi ile uyumu.....	78
Şekil A.15 : Üzüm çekirdeği aktif karbonu ile 298K ve pH=5'te gerçekleştirilen kurşun adsorpsiyonu deney sonuçlarının Temkin izotermi ile uyumu.....	78
Şekil A.16 : Üzüm çekirdeği aktif karbonu ile 328K ve pH=5'te gerçekleştirilen kurşun adsorpsiyonu deney sonuçlarının Langmuir izotermi ile uyumu.....	79
Şekil A.17 : Üzüm çekirdeği aktif karbonu ile 328K ve pH=5'te gerçekleştirilen kurşun adsorpsiyonu deney sonuçlarının Freundlich izotermi ile uyumu.....	79
Şekil A.18 : Üzüm çekirdeği aktif karbonu ile 328K ve pH=5'te gerçekleştirilen kurşun adsorpsiyonu deney sonuçlarının Temkin izotermi ile uyumu.....	79
Şekil A.19 : Üzüm çekirdeği aktif karbonu ile 298K ve pH=2'te gerçekleştirilen kurşun adsorpsiyonu deney sonuçlarının Langmuir izotermi ile uyumu.....	80

Şekil A.20 : Üzüm çekirdeği aktif karbonu ile 298K ve pH=2'te gerçekleştirilen kurşun adsorpsiyonu deney sonuçlarının Freundlich izotermi ile uyumu.....	80
Şekil A.21 : Üzüm çekirdeği aktif karbonu ile 298K ve pH=2'te gerçekleştirilen kurşun adsorpsiyonu deney sonuçlarının Temkin izotermi ile uyumu.....	80
Şekil A.22 : Üzüm çekirdeği aktif karbonu ile 328K ve pH=2'te gerçekleştirilen kurşun adsorpsiyonu deney sonuçlarının Langmuir izotermi ile uyumu.....	81
Şekil A.23 : Üzüm çekirdeği aktif karbonu ile 328K ve pH=2'te gerçekleştirilen kurşun adsorpsiyonu deney sonuçlarının Freundlich izotermi ile uyumu.....	81
Şekil A.24 : Üzüm çekirdeği aktif karbonu ile 328K ve pH=2'te gerçekleştirilen kurşun adsorpsiyonu deney sonuçlarının Temkin izotermi ile uyumu.....	81
Şekil B.1 : Fındıkkabuğu aktif karbonu için adsorpsiyon kapasitesinin zamanla değişimi (pH=5, T=298 K).....	82
Şekil B.2 : Üzüm çekirdeği aktif karbonu için adsorpsiyon kapasitesinin zamanla değişimi (pH=5, T=298 K).....	82

FINDIK KABUĞU VE ÜZÜM ÇEKİRDEĞİNDEN ÜRETİLEN AKTİF KARBONLAR İLE KURŞUN İYONLARININ ADSORPSİYONU

ÖZET

Hızla ilerleyen sanayileşme ile doğru orantılı olarak miktarları giderek artan çeşitli endüstriyel atıklar çevre kirliliğine sebep olmakta ve toprak, su ve atmosfere karışarak canlı organizmaların yaşamını etkilemektedir. Özellikle endüstriyel atık sulara yer alan önemli bir kirlenici türü olan ağır metaller, biyolojik süreçlerde parçalanamayıp organizmalarda birikebilmekte ve sınır değerleri aştığında canlı yaşamını tehdit edebilmektedir.

Kolay şekil alabilme, düşük elektrik iletkenliği ve düşük erime noktası gibi özellikleriyle kurşun metali; maden cevheri işleme, demir çelik üretimi, pil ve akü imalatı, boya katkı maddelerinin üretimi gibi endüstriyel alanlarda yaygın olarak kullanılan bir metaldir. Bu türden endüstriyel işlemler sonrasında açığa çıkan atık sular, fazla miktarda kurşun bileşiği içerdiğinden bir takım işlemlerden geçirilerek standartlara uygun hale getirilmelidir. Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından belirlenen içme sularındaki kabul edilebilir kurşun iyonu derişimi(0,02 mg/L) dikkate alındığında, yüksek miktarda kurşun bileşiği içeren endüstriyel atık suların kurşun iyonlarının ekonomik bir yöntemle giderilmesi daha da önemli bir hal almaktadır. Atık sularındaki ağır metal iyonlarının giderilmesinde kimyasal çöktürme, ters osmoz ve ultrafiltrasyon gibi membran prosesleri, iyon değiştirme ve adsorpsiyon gibi fizikokimyasal yöntemler uygulanmaktadır. Bu proseslerin birçoğunun yüksek yatırım maliyeti, fazla enerji tüketimi ve karmaşık proses aşamaları gibi dezavantajları vardır. Adsorpsiyon proseslerinde de kullanılan adsorbanların yüksek maliyetleri işletme maliyetlerini artırmaktadır. Fakat, atık/artık niteliği taşıyan maddelerden üretilen adsorbanların kullanımı bu maliyeti düşürmektedir.

Bu çalışmada; bitkisel artık maddeler olan fındık kabuğu ve üzüm çekirdeğinden üretilmiş aktif karbonlar ile adsorpsiyon yöntemiyle sulu çözümlerden kurşun iyonlarının giderilmesi gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, farklı özelliklere sahip aktif karbonlar ile, adsorpsiyon sistemlerinin tasarımda önemli olan adsorbat çözeltisinin pH ve sıcaklık değerleri ile kurşun iyonu derişimi gibi proses parametrelerinin adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkileri deneysel olarak incelenmiş ve adsorpsiyon mekanizmasının aydınlatılması için Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modelleri ile deney sonuçları arasındaki uyum incelenmiştir. Deneysel sonuçlar kullanılarak türetilen izoterm modellerinden en uygun olanının Freundlich izoterm modeli olduğu belirlenmiştir. Adsorbat çözeltisinin pH ve sıcaklık değerleri ile kurşun iyonu derişiminin adsorpsiyon kapasitesine olan etkileri iki seviyeli tam faktöriyel tasarım tekniğine göre değerlendirilmiş ve her bir aktif karbon için ampirik denklemler türetilmiştir. Ayrıca, adsorpsiyon sürecini temsil eden kinetik parametreler, hayali ikinci mertebeden kinetik model ile hesaplanmıştır. Son olarak; fındık kabuğu ve üzüm çekirdeğinden üretilmiş aktif karbonların adsorpsiyon öncesi

ve sonrasındaki mikroyapı görüntüleri karşılaştırılmış ve bu adsorbanlarla sulu çözeltiden kurşun iyonlarının adsorplanabildiği gözlenmiştir.

ADSORPTION OF LEAD IONS BY ACTIVATED CARBON PRODUCED FROM HAZELNUT SHELL AND GRAPESEED

SUMMARY

The amount of various industrial wastes increases proportionally with the rapid industrialization and causes environmental pollution when negatively effects living organism by getting into the soil, water and atmosphere. Heavy metals, that are exist in industrial waste water, are one of the most important contaminants since they do not undergo biological degradation and tend to accumulate in organism. Thus, these contaminants threat the life if they increased beyond the permissible level.

Lead metal is widely used in different industrial areas such as mine ore processing, battery, iron and steel, dye addition agents manufacturing, because it is easily formed and it has lover conductivity and melting point. Since the waste waters resulting from these industrial processes contain large amount of lead ions, some operations should be applied to reduced the lead ion concentration to the standard limit values. The permissible lead ion concentration level in drinking water as set by World Health Organization (WHO) is 0,02 mg/L; thus, the removal of these ions from waste waters with a cost effective treatment becomes more important. For the removal of heavy metal ions from waste waters, chemical precipitation, membrane processes as ultrafiltration and reverse osmosis and some physicochemical methods such as ion exchange and adsorption have been applied. Most of these methods have some disadvantages such as high investment and operating costs, high energy consumption and complicated operation steps. In the adsorption process, on the other hand high cost of the adsorbent used screw up the operating expenses. But, these prices can be reduced by the use of adsorbent produced from different waste materials.

In this study, the uptake of lead ions from aqueous solution were achived with the adsorption method by using activated carbons produced from hazelnut shell and grapeseed which are vegetable wastes. For this purpose, effects of some important design parameters such as pH and temperature values and lead concentration of adsorbate solution on the adsorption capacity were investigated experimentally. The fitting between the experimental results and Langmuir, Freundlich and Temkin isotherm equations were studied to describe the adsorption mechanism. It was observed that Freundlich isotherm is the best fitting model derived from experimental result. Effects of pH and temperature values and lead ion concentration of adsorbate solution on adsorption capacity were statistically analyzed by using two level full factorial design technique and empirical equations were derived for each adsorbent. Furthermore, kinetic parameters related to adsorption mechanism were calculated by using pseudo second order kinetic model equation. Finally, the microstructure images of activated carbon produced from hazelnut shell and grape seed were compared before and after adsorption and it was proved that lead ions can be removed from aqueous solution by using these adsorbents.

1.GİRİŞ VE AMAÇ

Sanayide yaygın olarak kullanılan kobalt, krom, bakır ve kurşun gibi ağır metallerin, hava, su ve toprağa kontrolsüz olarak atılmaları halinde ortaya çıkan toksik etkileri canlı yaşamı tehdit etmektedir. Özellikle çeşitli endüstriyel faaliyetler sonrasında açığa çıkan atık sular, hiçbir işlem görmeden çevreye bırakıldıklarında başta suda yaşayan organizmalara ve bu kaynaklardan yararlanan canlılara zarar vermektedirler. Bu nedenle, su kirliliğinin önemli bir bölümünü oluşturan ve özellikle maden işleme ve çeşitli kimya sanayi sektörlerinden kaynaklanan atık sularda önemli ölçüde bulunan kurşun bileşiklerinin uzaklaştırılarak geri kazanımı son derece önemlidir.

Endüstriyel kaynaklı atık sularda bulunan ağır metaller, kirlenmede taşıdıkları önem ve arıtılma yöntemlerinde karşılaşılan sorunlar açısından dikkatle değerlendirilmesi gereken bir konu olarak karşımıza çıkmaktadır. Uygulanması gereken arıtma teknolojileri, atık suların kalitatif ve kantitatif özellikleri göz önünde bulundurularak belirlenmektedir. Atıksulardan ağır metallerin giderimi için; iyon değişirme, kimyasal çöktürme, ters osmoz, membran filtrasyonu ve adsorpsiyon gibi çeşitli yöntemler uygulanmaktadır. Yatırım ve işletme maliyetleri son derece yüksek olan bu prosesler kıyaslandığında, adsorpsiyon yoluyla ağır metal giderimi yüksek etkinliğe sahip ve aynı zamanda ekonomik bir yöntem olarak karşımıza çıkmaktadır.

Adsorpsiyon proseslerinin ekonomik olabilmesi, bol miktarlarda bulunan, kolay elde edilebilen ve üretim maliyetleri düşük olan adsorbanların kullanılması ile mümkün olabilmektedir. Bu nedenle, endüstriyel uygulamalarda daha çok doğal adsorbanlar tercih edilirken, bunlara alternatif oluşturarak adsorpsiyon faaliyetlerini daha geniş uygulama alanlarında daha ekonomik gerçekleştirebilecek adsorbanların geliştirilmesi konusunda çalışmalar da yapılmaktadır. Özellikle endüstriyel ve bitkisel bazı atıkların adsorban olarak değerlendirilmeleri ile hem atık yönetimi alanında mevcut sorunlara çözüm bulunmakta hem de daha düşük maliyetli adsorbanlar elde edilebilmektedir. Bu çalışmada da adsorban olarak, atık biyokütleler olan fındık kabuğu ve üzüm çekirdeğinden üretilmiş aktif karbonlar tercih edilmiştir.

Bu çalışmanın amacı; sulu çözeltilerdeki kurşun iyonlarının, bitkisel artık maddeler olan fındık kabuğu ve üzüm çekirdeğinden üretilmiş aktif karbonlar ile giderilmesi, sıcaklık, çözelti pH değeri, adsorbat çözeltisinin başlangıç iyon derişimi ve adsorban özellikleri gibi parametrelerin adsorpsiyon sürecine olan etkilerinin incelenmesi ve adsorpsiyon izoterm modeli ve kinetik modelinin belirlenmesi ile adsorpsiyon mekanizmasının aydınlatılmasıdır.

2. KURŞUN KULLANIMI VE KİRLİLİĞİ

2.1 Kurşun

Kurşun, yüksek yoğunluğa, düşük erime noktasına, düşük elektrik ve ısı iletkenliğine sahip, yumuşak ve kolay şekillendirilebilen bir metaldir. Atom numarası 82 olan kurşunun ^{206}Pb , ^{207}Pb ve ^{208}Pb olmak üzere üç izotopu vardır. Yeni kesildiğinde parlak mavimsi beyaz rengi nemli havada oksitlenme sonucu kurşun(II) oksit oluşumu nedeniyle parlaklığını yitirir [1].

Kurşun ilkçağlardan günümüze kadar birçok alanda kullanılmaktadır. Kurşunun yumuşak, kolayca şekil değiştirebilen, düşük sıcaklıklarda eriyen ve aşınma direnci yüksek olan bir metal olması yaygın olarak kullanımını sağlamıştır; ancak bu yaygın kullanım beraberinde kurşun kirliliğini getirmiştir. Kurşun, vücuttaki metabolik faaliyetler için gereklidir ancak yüksek derişimlerde bulunması zehirleyicidir.

Yer kabuğunda yaklaşık 15 mg/kg oranında kurşun bulunmaktadır. Element halindeki kurşun doğada nadir olarak bulunur, genellikle kükürt ve oksijen elementleri ile bileşikleri halinde bulunmaktadır. Doğada en çok bulunan kurşun mineralleri galen (PbS), anglezit (PbSO_4) ve serüsit (PbCO_3)'tir [1,2]. Kurşun üretimi doğal minerallerden veya hurda atıklardan olmak üzere iki şekilde yapılmaktadır. Birinci kalite kurşun doğal minerallerden, ikinci kalite kurşun ise hurda atıklardan (kurşun asit piller, borular, kablolar ve levhalar) üretilmektedir[1-3].

Dünya kurşun rezervinin 100 milyon ton civarında olduğu ve bu rezerve sahip ülkelerin başında Avustralya, ABD, Kazakistan, Kanada ve Çin'in geldiği bilinmektedir. Dünyadaki toplam kurşun üretimi 6 milyon ton civarında olup bunun yaklaşık 3 milyon tonu doğal minerallerden geri kalanı ise hurda atıklardan yapılmaktadır. Bu şartlarda atmosfere atılan kurşun miktarı yıllık yaklaşık 0,6 milyon ton seviyelerine ulaşmaktadır [1,2].

Türkiye'nin kurşun rezervlerinin 0,8 milyon ton olduğu tahmin edilmektedir. Türkiye'de kurşun rezervleri Karadeniz Bölgesi, Keban ve Batı Anadolu Bölgelerinde bulunmaktadır. Cevher işleme tesislerinin kapasitesi 100-150

ton/gün'dür. Yıllık ortalama kurşun üretim miktarı 30 bin ton civarındadır. Ayrıca yılda 18-20 bin ton kurşun metali ithalatı yapılmaktadır [2].

2.2 Kurşun Kullanım Alanları

Kurşun, sanayide kullanılan önemli metallere biridir. Kurşunun kullanım alanlarının başında, dünya çapında kurşun tüketiminin %71'inin gerçekleştiği pil ve akü üretim tesisleri gelmektedir. Kurşun yapı ve inşaat sektöründe; kaplama, çatı sistemlerinde ve duvar kaplamalarında kullanılır. Elektrik iletkenliği düşük olduğu için kabloların kaplanması, X-ray cihazlarının ve nükleer reaktörlerinin radyasyondan korumak amacıyla kaplanması da kullanılır. Geçmişte şehir sularının taşınması için kullanılan boruların yapımında da çok fazla miktarda kurşun kullanılmıştır. Ancak günümüzde PVC kullanımının yaygınlaşması ile kurşun kullanımı azalmıştır. Kurşunun korozyon direnci yüksek olduğu için aşındırıcı sıvıların saklanacağı kapların yapımında kullanılmaktadır. Toz halindeki kurşun cam, sır, cila, seramik, vernik, boya ve PVC için katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Ayrıca az miktarda da olsa benzinin oktan sayısını arttırmak için tetraetil kurşun ve tetrametil kurşun halen kullanılmaktadır. Mermi, lehim ve diğer alaşımların yapımında da kurşun kullanılmaktadır [1-4].

2.3 Kurşun Kirliliğinin Kaynakları ve Etkileri

Kurşun yer kabuğunda eser miktarda bileşikleri halinde bulunmaktadır. Bu bileşiklerin madencilik faaliyetleri ile çıkarılması, arıtımı, üretimi ve geri kazanımı sırasında açığa çıkan kurşun havada, suda ve toprak yüzeyinde birikmektedir [1]. Kurşunun sanayide kullanımı ile açığa çıkan atık suların herhangi bir işlem uygulamadan çevreye bırakılması da doğal su kaynaklarındaki kurşun kirliliğini arttırmaktadır. Özellikle kurşun madenleri ve metal endüstrileri, akü ve pil fabrikaları, petrol rafinerileri ve boya endüstrisi atık sularında istenmeyen oranlarda kurşun kirliliği söz konusudur. Pil fabrikası atık sularında 5,66 mg/L, asidik kurşun maden drenajlarında 0,02-2,5 mg/L, tetraetil kurşun üreten fabrika atık sularında 120-150 mg/L organik, 66-85 mg/L inorganik kurşun kirliliğine rastlanmıştır [5]. Sanayide de kömür, yağ ve atıkların yanması sonucu havaya salınan kurşun küçük parçacıklar halinde uzun süre atmosferde hareket edebilmekte ve yağmurla tekrar yeryüzüne inerek çevreye yayılmaktadır. Ayrıca motorlu taşıtların artmasıyla da hava

kaynaklı kurşun kirliliği de oldukça artmıştır. Özellikle geçmiş yıllarda kurşunlu benzinlerin kullanılması atmosferdeki kurşun miktarını arttırmıştır. Oktan sayısını arttırmak için benzine katılan kurşunun %70-75'i inorganik kurşun tuzları olarak egzoz gazı ile ve %1'i de tetraalkil kurşun şeklinde değişmeden atmosfere atılmaktadır. Kurşunlu benzin kullanılan otomobillerin egzoz gazındaki kurşun miktarı 2-10 mg/L arasında değişmektedir.

Kurşun kirliliğinin olduğu alanlarda yaşayan insanlar, deriyle temas yoluyla, solunum yoluyla, besinlerle ve suyla kurşunu vücutlarına almaktadırlar. Kurşun vücutta kana karışarak dokulara, kemiklere ve organlara ulaşmakta ve zehirleyici etki göstermektedir. Zehirli etki kemiklerde hemen görülmemekte, ancak ileri yaşlarda ortaya çıkmaktadır. Kurşun vücutta öncelikle sinir sistemini etkilemektedir. Yüksek oranda kurşuna maruz kalan kişilerde tansiyon yükselmesi, baş ağrısı, kas ağrısı, sinirsel bozukluklar, kilo kaybı, adele bitkinliği, anemi, kanser ve ölüme sebep olan böbrek ve beyin hasarlarına rastlanmaktadır. Hamilelerde düşüklere ve erkeklerde kısırlığa sebep olmaktadır. Yetişkinler vücuda aldıkları kurşunu %90 oranında vücuttan atarken çocuklar ve bebekler ancak %30 oranında atabilmektedir. Vücuttaki kurşun miktarı kan tahlilleri yapılarak tespit edilebilmektedir. Kurşun bitki köklerinden emilerek bitki zehirlenmelerine de yol açmaktadır. Hayvanlarda kurşunu solunum ya da beslenme yoluyla almaktadırlar [1,3,4].

2.4 Kurşun Kirliliği Standartları

Dünya Sağlık Örgütü'nün (WHO) standartlarına göre içme sularındaki kurşun için 1963'te izin verilen sınır değeri 0,05 mg/L iken 2003 yılında bu değeri 0,02 mg/L'ye düşürülmüştür[6]. Ülkemizde TS-266 standardına göre, içme sularında kabul edilebilir kurşun sınır değeri 0.01 mg/L'dir[7]. EPA standartlarına göre içme sularındaki kurşun derişiminin sınır değeri 0,015 mg/L iken havadaki kurşun derişiminin sınır değeri 1,5 mg/L'dir [8].

İnsan vücudundaki toplam kurşun miktarı tahmini ortalama olarak 125-200 mg civarındadır ve normal koşullarda insan vücudu normal fonksiyonlarla günde 1-2 mg kadar kurşunu atabilme yeteneğine sahiptir. Besin yoluyla alınan kurşun miktarı günlük 0,15-0,5 mg/L aralığında değişmektedir [1]. Yetişkinlerde kandaki kurşunun sınır değeri 25 mg/L'dir [4].

Endüstriyel atık sularındaki kurşun derişimi 200-500 mg/L arasında değişmektedir. Ancak su kalite standartlarına göre bu sulardaki kurşun iyonu derişimi 0,05-0,1 mg/L seviyesinde olmalıdır [9]. Kurşun derişiminin 0,1 mg/L'den fazla olması sularda yaşayan canlılar için zehirli etki oluşturur. Türkiyedeki su kirliliği kontrol yönetmeliğine göre farklı sektörlerin atık suları için izin verilen en yüksek kurşun derişim değerleri Çizelge 2.1'de özetlenmiştir. [5].

Çizelge 2.1 : Türkiye su kirliliği kontrol yönetmeliğinde farklı sektörlerin atık suları için izin verilen kurşun derişimi (mg/L) değerleri [5]

SEKTÖR	KOMPOZİT NUMUNE 2 SAATLİK	KOMPOZİT NUMUNE 24SAATLİK
Maden Sanayii (Seramik ve Topraktan Çanak-Çömlek Yapımı ve Benzerleri)	1	-
Maden Sanayii (Kadmiyum Metali, Demir ve Demir Dışı Metal Cevherleri ve Endüstrisi, Çinko Madenciliği, Kurşun ve Çinkonun Rafinize Edildiği Tesisler, Kalsiyum, Florür, Grafit ve Benzeri Cevherleri)	0.5	-
Cam Sanayii	-	1
Sanayii (Hidrokarbon Üretim Tesisleri)	1	0.5
Kimya Sanayi (Boya, Boya Hammadde ve Yardımcı Madde Üretimi vb.)	2	1
Kimya Sanayii (Petrokimya ve Hidrokarbon Üretim Tesisleri)	1	0.5
Metal Sanayii (Demir-Çelik Üretimi)	-	0.5
Metal Sanayii (Genelde Metal Hazırlama ve İşleme)	2	1
Metal Sanayii (Galvanizleme)	1	-
Metal Sanayii (İletken Plaka İmalatı)	1	-
Metal Sanayii (Akü İmalatı , Stabilizatör İmalı, Birincil ve İkincil Akümülatör, Batarya ve Pil İmalatı vb.)	2	-
Metal Sanayii (Sırlama, Emayeleme, Mineleme Tesisleri)	1	-
Metal Sanayii (Metal Taşlama ve Zımparalama Tesisleri)	1	-
Metal Sanayii (Laklama/Boyama)	1	-
Metal Sanayii (Alüminyum Hariç Olmak Üzere Demir Dışı Metal Üretimi)	2	-
Metal Sanayii (Demir ve Demir Dışı Dökümhane ve Metal Şekillendirme)	2	-
Seri Makina İmalatı, Elektirik Makinaları ve Techizatı, Yedek Parça Sanayii	2	1
Taşıt Fabrikaları (Otomobil, Kamyon, Traktör, Minibüs, Bisiklet, Motosiklet vb. Taşıt Aracı Üreten Fabrikalar)	0.3	-
Küçük ve Büyük Organize Sanayi Bölgeleri ve Sektör BelirlenmesiYapılamayan Diğer Sanayiler	2	1
Katı Artık Değerlendirme ve Bertaraf Tesisleri	2	1

2.5 Atık Sulardaki Kurşun Kirliliğini Giderme Yöntemleri

Atık sulardan kurşun iyonlarının giderilmesi için aşağıdaki yöntemler kullanılmaktadır.

2.5.1 İyon değiştirme yöntemi [10-14]

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 prensibini esas alır. Bu amaçla istenmeyen metallerin tutulması için alüminyum silikatlar, zeolitler, sentetik reçineler ve sülfatlanmış 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.

2.5.2 Kimyasal çöktürme yöntemi [12,14,15]

Kimyasal çöktürme atık sulardan ağır metal ve fosfor giderimi için oldukça yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir [15]. Birçok ağır metalin suda çözünmeyen metal bileşiklerinin oluşturulması prensibine dayanır. Genelde ağır metallerin, çözünürlüğü az olan bileşikleri, hidroksit (OH^-) ve kükürt (S^2) bileşikleridir. Bu nedenle sulardaki ağır metallerin kimyasal çöktürme ile arıtılmasında hidroksit çöktürmesi ve kükürt çöktürmesi yaygın olarak kullanılmaktadır. Genellikle ağır metaller çözünürlüklerinin en az olduğu pH değerinde kostik veya kireç ilavesi ile hidroksit bileşiği olarak çöktürülür. Hidroksit çöktürmesi uygulama kolaylığı, ekonomik olması ve çamur uzaklaştırılmasının kolaylığı açısından yaygın kullanıma sahiptir.

2.5.3 Membran prosesleri [13-18]

Ultrafiltrasyon, bir çözeltildeki katı parçacıkların uygun genişlikte gözenekleri olan yarı geçirgen membran aracılığıyla yüksek basınç altında ayrılmasını esas alır. Ters osmoz işlemine benzer ancak daha düşük basınç uygulanır. Bu yöntem arıtma işlemlerinde kil, mikroorganizmalar, kolloid ve makromolekül özellikteki maddelerin gideriminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Polimerlerin sıcaklığa, pH'a, çözünmeye karşı dirençli olmaları filtre malzemesi olarak tercih edilmelerini sağlamaktadır.

Ters ozmos, yüksek basınçta yarı geçirgen membran ile suyun içerisindeki eriyik halde bulunan organik ve inorganik maddelerin, tuzların, ağır metallerin, virüsler ve bakterilerin atık sulardan uzaklaştırıldığı bir prosestir. Bir pompa ile ozmotik basınçtan daha yüksek bir basınç uygulandığında yarı geçirgen membran sadece saf suyu geçirir, diğer parçacıklar gözeneklerden geçemez ve konsantre su olarak atılır.

2.5.4 Biyolojik sistemler [14,17]

Biyolojik arıtma, atık suda bulunan çözülmüş ya da askıdaki organik maddeleri, mikroorganizmalar tarafından parçalanmasını veya çökebilen biyolojik yumaklar haline dönüştürülmesini esas alır. Suda yaşayan çeşitli algler, bakteriler ve mayalar ağır metal iyonlarını ve radyoaktif elementleri adsorplayarak atık suların arıtılmasını sağlarlar. Bakterilerin arıtma işlemini gerçekleştirebilmeleri için pH, sıcaklık, çözülmüş oksijen, toksik maddeler gibi parametrelerin kontrol altında tutulması gerekmektedir. Biyolojik arıtma sistemleri değişik şekillerde sınıflandırılabilirler. Ancak temel olarak ortamda oksijen varlığına ve yokluğuna göre aerobik ve anaerobik olarak sınıflandırılırlar.

2.5.5 Adsorpsiyon

Atık sulardaki kurşun iyonlarının adsorpsiyon yoluyla giderimi, özellikle maliyeti düşük olan adsorbanlar kullanıldığında diğer yöntemlere kıyasla daha ekonomik ve etkin olabilmektedir. Bu nedenle adsorpsiyon tercih edilen yöntemlerden biri olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu çalışmada da adsorpsiyon yoluyla sulu çözeltilerden kurşun iyonlarının giderilmesi incelenmiş ve Bölüm 3.1'de adsorpsiyon yöntemi ve etki eden faktörler ayrıntılı olarak açıklanmıştır.

3. KURŞUN KİRLİLİĞİNİN ADSORPSİYON YOLUYLA GİDERİLMESİ

3.1 Adsorpsiyon

Geniş bir uygulama alanına sahip olan adsorpsiyon işlemi iki fazı birbirinden ayıran ara yüzeylerde gerçekleşen bir tutunma olayıdır[19]. Adsorpsiyon prosesi ile ilgili çalışmalar daha çok katı adsorbanlar(adsorplayıcı madde) üzerinde sıvı ya da gaz fazların tutulması konusunda yapılmaktadır[19]. Adsorpsiyon prosesinin temeli fazlar arası yüzeyde moleküllere etki eden dengelenmemiş kuvvetlerin ortamdaki diğer moleküllerle etkileşimler sonucu dengelenmesi esasına dayanır. Böylelikle ortamdaki moleküller adsorban yüzeyinde tutulurlar.

Adsorpsiyon işleminin başlıca dört aşamada gerçekleştiği kabul edilmektedir. Sıvı fazdan katı yüzeyine adsorpsiyonun gerçekleştiği bir proseste, sıvı-katı ara yüzeyine doğru olan difüzyon adsorpsiyon işleminin ilk adımı olup “*bulk difüzyon*” olarak adlandırılır. Film difüzyonun gerçekleştiği ikinci aşamada sıvı-katı ara yüzeyine gelen adsorbat molekülleri yüzeydeki bu durgun kısımdan geçerek adsorbanın gözeneklerine doğru ilerler. Bu aşama film kütle transferi veya sınır tabaka difüzyonu teorileri ile gerçekleşmektedir[19]. Gözenek difüzyonu olarak bilinen üçüncü aşamada ise adsorplanacak türlerin farklı boyutlardaki gözeneklerde taşınımı söz konusudur. Son olarak dördüncü aşamada ise birçok kaynakta “*sorpsiyon*” olarak belirtilen adsorbat moleküllerinin uygun boyuttaki gözeneklerde tutunması işlemi gerçekleşir. Bazı kaynaklarda adsorpsiyon için belirtilen bu aşamalar makro taşınım, mikro taşınım ve sorpsiyon olmak üzere üç adımla verilmiştir[20,21]. Burada adsorbatın ara kesitte olan difüzyonu makro taşınım, arakesitten aktif adsorpsiyon merkezlerine doğru olan difüzyonu ise mikro taşınım olarak ifade edilmiştir.

Adsorpsiyon kinetiği ile ilgili çalışmalarda bahsi geçen aşamalardan hangilerinin hız belirleyen adım olduğunun tespiti adsorpsiyon mekanizmasının aydınlatılması için son derece önemlidir.

3.2 Adsorpsiyon Türleri

Adsorpsiyon işleminde etkili olan kuvvetler dikkate alındığında fiziksel, kimyasal ve değişim adsorpsiyonu olmak üzere üç tür adsorpsiyondan bahsedilir.

3.2.1 Fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyonda adsorbat molekülleri ile adsorban yüzeyi arasında fiziksel etkileşimler önemlidir. Genellikle çekim gücü düşük olan van der Waals kuvvetlerinin etkisiyle moleküller katı adsorban yüzeyinde tutulurlar. Katı adsorban yüzeyinde gevşek bir tabaka oluşturan adsorbat molekülleri hareketli durumda kaldığından proses tersinirdir. Fiziksel adsorpsiyon için geçerli olan ve *desorpsiyon* olarak bilinen bu durumda katı yüzey üzerinde yüksek derişimde bulunan moleküller katı yüzeyinden diğer faza hareket edebilirler[20,22].

Tersinir ve düşük sıcaklıklarda gerçekleşme özelliği nedeniyle fiziksel adsorpsiyon işlemi endüstriyel uygulamalarda sıkça kullanılan bir prosestir. Böylelikle adsorpsiyon sonrasında desorpsiyon işlemi ile adsorban rejenere edilerek bir sonraki kullanıma hazır hale gelmekte ayrıca ortamdan uzaklaştırılan moleküllerin geri kazanımı da mümkün olabilmektedir. Son yıllarda mevcut adsorbanlara alternatif olarak sıkça araştırma konusu olan mikrobiyolojik adsorbanlarla metal iyonlarının ortamlardan uzaklaştırılması çalışmalarında da biosorpsiyon başlığı altında fiziksel adsorpsiyon karşımıza çıkmaktadır[23,24].

3.2.2 Kimyasal adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyonun aksine kimyasal adsorpsiyonda moleküller adsorban yüzeyine daha etkili kuvvetler olan iyonik ya da kovalent bağların etkisiyle bağlanırlar. Bu işlem sırasında adsorbatın elektronik yapısı önemli ölçüde değişerek adsorban yüzeyinde monomoleküler bir tabaka oluşur ve adsorban yüzeyinin tamamı bu tabaka ile kaplandığında adsorplama kapasitesi tamamlanır. Kimyasal adsorpsiyon, kimyasal tepkime ile gerçekleşen bir adsorpsiyon olduğundan tersinmezdir. Ayrıca kimyasal adsorpsiyonun enerjisi fiziksel adsorpsiyonla kıyaslandığında daha yüksektir[22,25]. Kimyasal adsorpsiyon özellikle kimyasal reaksiyonlardaki katı katalizör uygulamalarında karşımıza çıkmaktadır.

3.2.3 Değişim adsorpsiyonu

Kaynaklarda *iyonik adsorpsiyon* olarak da geçen değişim adsorpsiyonun temeli elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisiyle iyonların adsorban yüzeyindeki yüklü bölgelere tutunması esasına dayanır. Burada esas olan adsorbanla adsorbat moleküllerinin iyon yükleri ve adsorban molekülünün gözenek yapısıdır. Adsorbanla zıt elektrik yüküne sahip olan iyonlardan yükü fazla olan ve iyon çapı küçük olanlar daha iyi adsorplanırlar. Ortamdaki iyonların eş yüklü olması durumunda daha küçük iyon çapındaki moleküller yüzey tarafından tercih edilirler[22].

Bir adsorpsiyon prosesi bu adsorpsiyon türlerinden bir veya birkaçıyla birlikte açıklanabilmektedir.

3.3 Adsorpsiyon İşlemini Etkileyen Parametreler

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

Etkili olan bu parametreler genel olarak adsorban, adsorbat ve adsorpsiyon ortamının özellikleri olarak sınıflandırılabilir.

3.3.1 Adsorbat özellikleri

Adsorpsiyon sisteminde adsorbatın kimyasal yapısıyla doğrudan bağlantılı özelliklerden çözünürlük oldukça önemli bir parametredir. Çözünürlük yalnızca adsorplanacak moleküllere bağlı olmayıp, esasında sıvı fazdan adsorpsiyon ele alındığında çözücüye ait bir özellik gibi de düşünülebilmektedir. Lundelius'un önerdiği sonrasında da Traube'nin desteklediği yaklaşımlara[19] göre temel prensip olarak adsorplanacak moleküllerin çözünürlüğü yüksek olduğunda, moleküllerin çözelti ortamında kalmak isteyip adsorban yüzeyine daha az ilgi duyacağı kabul edilmektedir. Yani aynı ortamda bulunan türlerden hidrofilik bir madde, hidrofobik bir maddeye göre daha az adsorbe olacaktır. Aynı şekilde yapısında farklı grupları barındıran bir molekülün katı adsorban yüzeyinde tutunması moleküldeki hidrofobik uçlar tarafından gerçekleşecektir.

Adsorbata ait özelliklerden bir diğeri de adsorbat moleküllerinin büyüklüğüdür. Endüstriyel uygulamalarda sisteme en uygun adsorbanın seçilmesinde en başta dikkate alınması gereken özelliklerden biri ortamdaki uzaklaştırılmak istenen ya da geri kazanılmak istenen moleküllerin boyutlarıdır. Molekül büyüklüğü seçilen adsorbanın gözeneklerine göre büyük olan adsorbatın, adsorbanın aktif merkezlerine ulaşma ihtimali düşüktür[19].

Yine adsorbata ait özelliklerden olan iyonizasyon etkisi ortamın pH değeri ile yakından ilgilidir. Bu durumda nötr olan basit moleküller, iyonlaşmış hallerine göre daha fazla adsorbe olur. Kompleks moleküllerde ise iyonizasyon etkisi basit moleküllerde olduğu kadar önemli değildir[19].

3.3.2 Adsorban özellikleri

Adsorbatta olduğu gibi adsorbanın hem kimyasal özellikleri hem de fiziksel özellikleri adsorpsiyonu doğrudan etkileyen parametrelerdir.

Adsorbanın fiziksel özelliklerinden yüzey alanı, tanecik boyutu ve gözenek yapısı adsorpsiyon sürecini önemli ölçüde etkiler. Adsorpsiyon yüzeyde gerçekleşen bir olay olduğundan daha geniş yüzey alanına sahip bir adsorban, adsorpsiyon için uygun koşullar sağlandığında daha fazla molekülü yüzeyinde tutacak dolayısıyla adsorpsiyon kapasitesi artacaktır[19].

Adsorbana ait bir diğer fiziksel özellik olan 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. IUPAC adsorban olarak kullanılan maddeler için gözenek boyutlarını dört sınıfa ayırmıştır. Buna göre yarıçapı 25' nm den büyük olan gözenekler makro gözenek, 1 ile 25 nm arasındaki gözenekler mezo gözenek, 0,4 ile 1 nm aralığındaki gözenekler mikro gözenek ve 0,4 nm' den küçük olan gözenekler ise submikro gözenek olarak adlandırılmaktadır. Adsorpsiyon sırasında makro gözenekler adsorbat molekülünün adsorban içerisine girmesini, mezo gözenekler daha iç bölgelere ilerlemesini sağlarken mikro gözeneklerde ise genellikle moleküllerin tutulması gerçekleşmektedir[22,26].

Adsorbanın yüzey alanı, gözenek dağılımının yanı sıra tanecik boyutu da adsorpsiyonda etkilidir. Belirli miktar adsorban daha küçük parçalar şeklinde adsorpsiyon prosesinde yer aldığı birim adsorbanın yüzeyinde tutacağı molekül

sayısı artacaktır. Ticari olarak toz, granül ve pelet şeklinde adsorbanlar farklı amaçlara yönelik kullanılmaktadırlar[26,27].

Adsorbanın kimyasal karakteri düşünüldüğünde yüzeyindeki fonksiyonel grupların türü ve dağılımı, adsorbanın asidik, bazik ya da nötr durumda olması önemlidir. Özellikle yapıdaki fonksiyonel grupların türü adsorbatı yüzeye çeken kuvvetlerin etkisini belirlemektedir[22].

3.3.3 Adsorpsiyon ortamının özellikleri

Adsorpsiyon ortamının sıcaklığı, pH değeri ve ortamda bulunan moleküllerin çeşitliliği adsorpsiyon veriminde son derece önemlidir. Adsorpsiyonun endotermik ya da ekzotermik olmasına bağlı olarak sıcaklığın etkisi değişmektedir[19,28]. Endotermik adsorpsiyon proseslerinde artan sıcaklıkla adsorbanın belirli bir molekülü adsorplama kapasitesi artarken, ekzotermik adsorpsiyonda adsorpsiyon kapasitesi azalmaktadır.

Ortam pH değeri özellikle adsorbatın çözeltide hangi formda olacağını belirlemektedir. Bilindiği gibi moleküller belirli pH aralığında bir çözücüde çözünürken bu aralığın dışına çıktığında çökebilmektedirler. pH ayrıca adsorbanın yüzey fonksiyonel gruplarını da etkileyeceğinden adsorbata olan ilgisini arttırarak ya da azaltarak da adsorpsiyon kapasitesini etkilemektedir[19,28].

Adsorpsiyon ortamının bileşiminin adsorpsiyona etkisi de yarışan iyonların etkisi olarak tanımlanabilir. Çok bileşenli ortamda bulunan bir madde genellikle saf olarak bulunduğu hale göre daha az adsorplanacaktır. Bu durumda ortamdaki diğer iyonlarda adsorban yüzeyine doğru yöneleceklerinden esas uzaklaştırılmak istenen iyonların daha az sayıdaki merkeze tutunması söz konusu olacaktır[19]. Adsorpsiyonla ilgili gerçek uygulamalarda ortam bileşiminin önceden tespit edilip ona uygun adsorban seçilmesi önemlidir.

3.4 Adsorban Türleri ve Özellikleri

Adsorpsiyon olayı düşünüldüğünde gözenekli hemen her katı adsorban olarak kullanılabilir gibi gözükse de endüstriyel ölçekte bir adsorbanın kullanılabilmesi için;

- Fazla miktarlarda bulunabilmesi,
- Kolay ve ucuz yöntemlerle elde edilebilmesi,

- Fiziksel olarak sağlam olup rejenere edilerek tekrar tekrar kullanılabilmesi,
- Adsorpsiyon ortamlarında kararlı yapıda olup, ortam çözücüsü ile kimyasal reaksiyona girmemesi,
- Ortamdan uzaklaştırılmak istenen ya da geri kazanımı istenen moleküllere karşı yüksek seçicilikte olması gerekmektedir[29,30].

Günümüzde gerek laboratuvar ölçeğindeki çalışmalarda gerekse endüstriyel uygulamalarda kullanılan adsorbanlar en genel ifadeyle doğal ve yapay adsorbanlar olmak üzere iki sınıfa ayrılabilir. Doğal adsorbanlar arasında kok, fuller toprağı, alüminyum oksit, linyit, turba ve doğal zeolitler sıralanabilir. Esas olarak karbon, alüminyum ve silis içeren bu maddeler doğada bol miktarda bulunmakta olup doğrudan adsorban olarak kullanılmakta ve/veya çeşitli aktivasyon işlemlerine uğratarak daha etkin hale getirilebilmektedirler. Alümina silikatlar olarak bilinen yapay zeolitler, silika jel ve karbon içeriğı yüksek olan maddelerin aktifleştirilmeleri sonucu elde edilen aktif karbonlar yapay adsorban sınıfına girmektedirler[25,27].

Endüstriyel uygulamalarda sıklıkla kullanılan adsorbanları oksijen içerikli, karbon içerikli ve polimer yapısında olanlar şeklinde sınıflandırmak da mümkündür. Buna göre silika jel ve zeolitler gibi hidrofilik ve polar olan yapılar oksijen içerikli sınıfa dahil edilirken, hidrofobik ve polar olmayan aktif karbon ve grafit, karbon bazlı adsorbanlar olarak sınıflandırılırlar. Yapısında polar ve/veya polar olmayan grupları barındırabilen polimer bazlı adsorbanlara ise doğal polimer olarak bilinen çitozan (Chitosan) örnek verilebilir[27,31].

Zeolitler yüksek iyon değışim kapasitesine sahip olan tetrahedral molekül ağından oluşmuş kristal yapılı metal silikatlardır[25]. Yapay zeolitler hidrotermal bir takım reaksiyonlarla sodyum alümina silikat ya da diğer silika kaynaklarından elde edilmektedirler. Doğal zeolitler polar yapıda olup, alüminyumsuz silika kaynaklarından polar olmayan zeolitler sentezlemek de mümkündür. Zeolitler yüksek sıcaklıkla muamele edildiklerinde yapılarındaki kanallarda hareketli halde bulunan tek veya iki değerlikli katyonlar diğer iyonlarla yer değıştirebilirler. Bu nedenle zeolitler genellikle değışim adsorpsiyonunda uygulama alanı bulmaktadırlar[31]. Endüstriyel alanda proses havasının kurutulmasında, doğalgazdan karbondioksit uzaklaştırılmasında, reforming gazından karbonmonoksit gideriminde ve atık sulardan ağır metallerin uzaklaştırılmasında zeolitler kullanılmaktadırlar.

Karbonlu katı yakıtların en düşük derecelilerinden olan turba; lignin, selüloz ve hümik asit içeren kompleks yapıda bir mineral olup yapısındaki fonksiyonel gruplar, $200 \text{ m}^2/\text{g}$ ' dan büyük yüzey alanı ve gözenekli yapısıyla ağır metal gideriminde kullanılmaktadır[25,31]. Toprağın önemli inorganik bileşiklerinden olan kil mineralleri negatif yüklü yapıları nedeniyle kation değişim süreçlerinde kullanılmaktadırlar. Doğal bir adsorban olan kilin montmorillonit, kaolin ve mika olmak üzere üç ayrı çeşidi mevcuttur[32]. Doğada bol miktarda bulunan bir biyopolimer olan kitinin deasetilasyonu sonrasında elde edilebilen çitozan atık suların arıtımında tercih edilen ucuz adsorbanlar sınıfında yer almaktadır[33].

Gözenekli yapısı sayesinde yüksek oranda su tutma kapasitesine sahip olan aktif alümina (Al_2O_3) yaklaşık $300-500 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıklarda dehidratasyonla elde edilebilen ve özellikle içme sularındaki florid, arsenik ve selenyumunu filtreleyebilen bir adsorban olduğundan endüstriyel uygulamalarda sıkça kullanılmaktadır. Polietilen üretiminde ve hidrojen peroksit üretiminde gaz ortamlardan arsenik, florid ve sülfürü yüksek seçicilikle adsorbe ederken aynı zamanda reaksiyonda katalizör etkisi göstermektedir[34]. İçme sularındaki floride karşı yüksek seçiciliği sebebiyle içme suyu filtrelerinde kullanılan aktif alümina sodyum hidroksit, sülfürik asit ya da alüm ($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$) ile rejenere edilerek yeniden kullanılabilir.

Adsorpsiyon proseslerinde yaygın olarak kullanılan yapay adsorbanlardan olan aktif karbon, karbon içeriği yüksek olan maddelerden elde edilen geniş yüzey alanı ve özgün gözenek yapısında, belirli bir yapısal formül ile karakterize edilemeyen bir malzemedir. Tarih kayıtlarından Mısırlı ve Sümerlilerin bir aktif karbon olan odun kömürünü tedavi amaçlı olmak üzere tıp alanında ve indirgen olarak bronz üretiminde kullandıkları anlaşılmaktadır[35]. 1856-1863 yılları arasında yayınlanan İngiliz patentinden odun kömürünün renk giderici olarak endüstriyel uygulamalarda kullanıldığı anlaşılmaktadır[36]. Birinci Dünya Savaşı yıllarında Hindistan cevizi kabuğundan elde edilen aktif karbonlar gaz maskelerinde kullanılırken ilerleyen yıllarda Hindistan cevizi ticaretinde yaşanan aksaklıklardan farklı hammaddelerden aktif karbon üretme arayışları başlamıştır. Böylelikle kömürden elde edilmeye başlanan aktif karbon günümüzde birçok farklı materyalden elde edilebilmekte ve atık suların arıtılması başta olmak üzere birçok alanda kullanılmaktadır[37].

Aktif karbonun birçok alanda yaygın kullanılıyor olması çok farklı hammaddelerden çıkılarak, aktifleştirme sürecinde yapılacak düzenlemelerle istenilen yüzey alanı ve

gözenek yapısında aktif karbonların üretilmesi ile açıklanabilir. O halde aktif karbonlarda çeşitliliği sağlayan iki temel unsur üretim için seçilen hammadde ve hammaddenin aktifleştirme sürecinde etkili olan parametreler olarak açıklanabilir.

Endüstriyel alanda oldukça yaygın kullanılan aktif karbonun sıvı faz uygulamalarında granül ve şekilli formdaki aktif karbonlar hareketli bir yatak üzerinde sabitlenir. Genellikle sürekli sistemlerde karşılaşılan bu durumda sıvı faz bu yatak üzerinde akış halindedir ve sıvı içerisinde safsızlık oluşturan ve ortamdan uzaklaştırılmak istenen maddeler yatak üzerindeki aktif karbonlarca tutulurlar. Bu işlemlerde belirli bir zaman sonra yatak doygun hale geleceğinden yedek bir yatakla sistemin sürekliliği sağlanırken kapasitesi dolmuş yataktaki aktif karbonlar rejenere edilmektedirler. Bu şekilde sıvı faz uygulamasına atık suların aktif karbonlarla saflaştırılması örnek verilebilir. Kesikli sistemlerde ise karıştırma tanklarına yerleştirilen aktif karbonlarla ortamda istenmeyen maddeler uzaklaştırılırken kapasitesi dolan aktif karbon kazandan filtrasyon ya da çöktürme ile uzaklaştırılmaktadır[37].

Aktif karbonun bir diğer önemli sıvı faz uygulaması ise metal ekstraktif endüstrisinde karşımıza çıkmaktadır. Altın-siyanür hidrometalurjisinde çözeltiye geçen kompleks altın bileşikleri aktif karbon tarafından geri kazanılmaktadır. Sonrasında aktif karbon yüzeyinden altını almak için desorpsiyon işlemi uygulanmaktadır[30].

Aktif karbonun gaz fazı uygulamalarında, sıvı faza göre daha küçük gözenekleri yoğun şekilde bulunduran aktif karbonlar tercih edilir.

Boya, yapıştırıcı, polimer ve patlayıcı üretimi gibi endüstrilerde yüksek uçuculuktaki organik bileşiklerin doğrudan ortama verilmesi yangın, patlama ve sağlık problemlerine sebebiyet vereceğinden bu durumlarda buhar toplama ve çözücü geri kazanımı işlemlerinde aktif karbonlar kullanılmaktadır. Bu amaçlar için tercih edilen aktif karbonlar mikro gözenekleri yoğun olanlardır. Benzen, sikloheksanon buharları için mezo gözenekli aktif karbonlar kullanılmaktadır. Çözücü geri kazanımı; viskoz rayon sektöründe karbon disülfürün, sentetik deri ve fiberler alanında alkol, aseton, esterler ve toluenin kazanımında, baskı sektöründe toluen, benzen ve petrol eterinin kazanımında önemlidir[30].

Aktif karbon gaz fazı uygulamalarının önemli olduğu diğer bir alanda koruyucu filtrelerin yapımıdır. Özellikle I.Dünya Savaşı sırasında klor gazı tehdidine karşı granül aktif karbon içeren gaz maskeleri yapılmıştır. Yine askeri alanda sinir gazlarına karşı koruma sağlayabilecek ince veya fiber şeklinde aktif karbon içeren koruyucu giysiler kullanılmaktadır. Endüstriyel alanda da havadaki kirleticileri adsorplayabilecek aktif karbonlardan yapılmış filtreler hava şartlandırma kullanılır. Nükleer alanda iyot bileşikleriyle doyurulmuş aktif karbon bileşiklerini radyoaktif iyot bileşiklerini uzaklaştırmak için kullanılmaktadır[30].

Kimyasal endüstrilerde uygulanan gaz saflaştırma işlemlerinde aktif karbonlar tercih edilmektedir. Sülfosorbon prosesi olarak bilinen bir proseste, hidrojen sülfür potasyum iyodürle doygunlaştırılmış aktif karbonla oksijenli ortamda elementel kükürde dönüştürülmektedir. Başka bir proseste karbon disülfür, karbon oksit sülfür ve tiyoller gibi organik sülfürler aşırı oksijen içeren nemli gazlardan uzaklaştırılır[30].

Motorlu araçların egzoz sistemlerinde kullanılan aktif karbon filtreler, endüstriyel baca gazlarından kükürlü bileşenlerin tutulması, karbon yüzeyi ile katalize edilen oksidasyon reaksiyonları, sigara filtrelerinde demir ve çinko oksitleri emdirilmiş aktif karbonlar, aktif karbonun gaz fazı uygulamalarına örnek olarak sıralanabilir[30].

3.5 Adsorpsiyon Yoluyla Kurşun Kirliliğinin Giderilmesi Konusunda Yapılan Çalışmalar

Ağır metal olan kurşun iyonlarının atık sulardan ve çözelti ortamından giderilmesi konusunda literatürde birçok çalışma mevcuttur. Bu çalışmaların genelinde üretilen ya da seçilen adsorbanların kurşun iyonlarına karşı ilgisi, adsorpsiyonda etkili olan parametreler dikkate alınarak incelenmiş bir kısmında ise bunlara ek olarak adsorpsiyon kinetiği ve termodinamiği açıklanmaya çalışılmıştır.

W.Lei ve arkadaşları tütün saplarından elde ettikleri ucuz adsorban ile kurşun(II) iyonlarının adsorpsiyonunu gerçekleştirdikleri çalışmalarında, adsorpsiyon süresinin, başlangıç kurşun iyon derişiminin, adsorban miktarının, pH değerinin ve sıcaklığın adsorpsiyon üzerine etkisini incelemiştir. Adsorpsiyon etkileri incelendiğinde kurşun gideriminde pH'ın etkili olduğu ve optimum pH değerinin 5 olduğu tespit edilmiştir. Adsorpsiyon süresinin 120 dk., pH değerinin 5, adsorban miktarının 0.8 g, sıcaklığın

25°C olduğu optimum koşullarda farklı başlangıç iyon derişimleri (10, 30 ve 50 mg/L) ile yapılan çalışmada maksimum kurşun giderimi sırasıyla %94.37, %92.10 ve %90.43 olarak bulunmuştur. Adsorpsiyona ait Langmuir ve Freundlich izoterm denklemleri türetilmiş; ayrıca adsorpsiyon sürecinin endotermik olduğu tespit edilmiştir[28].

C.K.Singh ve arkadaşları , demirhindi adıyla bilinen bir ağaç türü olan Tamarind tahtalarından elde ettikleri aktif karbon ile kurşun(II) iyonlarının adsorpsiyonunu gerçekleştirdikleri çalışmalarında, adsorpsiyon süresinin, başlangıç kurşun iyon derişiminin, adsorban miktarının ve pH değerinin adsorpsiyon üzerine etkisini incelemiştir. Yapılan çalışmada, 1.2 mg/L derişiminde aktif karbon ve pH değeri 6.5 olan üç farklı derişimdeki (10,20 ve 30 mg/L) Pb(II) çözeltileri kullanılarak optimum adsorpsiyon süresi 40 dk. olarak tespit edilmiştir. Adsorpsiyon ilk 15 dk. çok hızlı artarken zamanla sabitlenmiştir. Düşük başlangıç kurşun iyon derişiminde ve yüksek adsorban miktarında kurşun giderim veriminin arttığı bulunmuştur. Langmuir ve Freundlich izotermelerinden maksimum adsorpsiyon kapasitesi 134.22 mg/g olarak bulunmuş ve literatürdeki diğer adsorbanların kapasiteleri ile karşılaştırılmıştır[38].

M.Madhava Rao ve arkadaşları *Ceiba pentandra* kabuklarından elde ettikleri aktif karbon ile kurşun ve çinko iyonlarının adsorpsiyonunu gerçekleştirdikleri çalışmalarında, adsorpsiyon süresinin, başlangıç kurşun iyon derişiminin, adsorban miktarının ve pH değerinin adsorpsiyon süreci üzerinde etkisini incelemiştir. pH değeri arttıkça adsorpsiyon yüzdesinin arttığı ancak pH=6 değerinden sonra sabitlendiği gözlenmiştir. Adsorban miktarı arttırıldıkça adsorplama verimi artarken adsorpsiyon kapasitesinin düştüğü belirlenmiştir. Ayrıca başlangıç iyon derişimi arttıkça adsorpsiyon yüzdesinin azaldığı ve adsorpsiyon kapasitesinin arttığı belirlenmiştir. Kurşun ve çinko için adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 25.5 ve 24.1 g/mg olarak bulunmuştur[39].

I.Chaari ve arkadaşları farklı koşullarda kalsine ettikleri Tunus killlerinden elde ettikleri adsorban ile kurşun iyonlarının adsorpsiyonunu gerçekleştirdikleri çalışmalarında, adsorpsiyon süresinin, başlangıç kurşun iyon derişiminin, adsorban miktarı ve pH değerinin adsorpsiyon sürecinde etkisini incelemiştir. Optimum adsorpsiyon süresi 20 dk. olarak belirlenmiştir. pH değerinin 1-4.5 olduğu aralıkta, % adsorpsiyon pH artışı ile artarken 4.5-6 değerleri arasında yavaşça azalmıştır. pH=6.5 değerinden sonra Pb²⁺ iyonlarının çöktüğü belirlenmiştir. Sıcaklığın 25°C'den 40°C'e

artması ile maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 25 mg/g'dan 25.44 mg/g'a yükseldiği gözlenmiştir[32].

M.Sekar ve arkadaşları hindistan cevizi kabuklarından elde ettikleri aktif karbon ile kurşun iyonlarının adsorpsiyonunu gerçekleştirdikleri çalışmalarında, adsorpsiyon süresinin, başlangıç kurşun iyon derişiminin, adsorban miktarının, pH değerinin, adsorban tanecik boyutunun ve sıcaklığın adsorpsiyon süreci üzerine etkisini incelemiştirlerdir. Beş farklı başlangıç kurşun iyon derişimi ile yapılan deneyler sonucunda adsorpsiyonun dengeye ulaştığı süre 2 saat olarak belirlenmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi pH= 4.5 değerinde elde edilmiştir. Tanecik boyutu 75 µm'den 850 µm'ye arttığında %adsorpsiyon miktarının azaldığı görülmüştür. Çalışmada kinetik model ve adsorpsiyon izotermi (Langmuir, Freundlich ve Temkin) türetilmiştir. Sıcaklığın etkisi incelenmiş ve adsorpsiyonun endotermik bir proses olduğu tespit edilmiştir[40].

M. Özacar ve arkadaşları tarafından meşe palamudu tanen reçinelerinden elde edilen adsorban ile kurşun iyonlarının adsorpsiyonu incelenmiştir. Çalışmada 75–100 µm tanecik boyutu, 0.1 g/100mL adsorban miktarı, 298K sıcaklık ve pH=4 koşulları için Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin–Radushkevich izotermi türetilmiştir[9].

E. Pehlivan ve arkadaşları şeker pancarı küspesinden elde ettikleri aktif karbon ile kurşun ve kadmiyum iyonlarının adsorpsiyonunu gerçekleştirdikleri çalışmalarında, adsorpsiyon süresinin, başlangıç kurşun iyon derişiminin, adsorban miktarının ve pH değerinin adsorpsiyon sürecine etkisini incelemiştir. pH=5 değerine kadar Pb(II) iyon adsorpsiyonunun arttığı, pH=5'den sonra ise yavaşça azaldığı gözlenmiştir. Adsorban miktarı arttıkça kadmiyum iyon adsorpsiyonunun arttığı belirgin bir şekilde gözlenirken kurşun iyon adsorpsiyonunun bir miktar arttığı sonrasında sabit kaldığı gözlenmiştir. Langmuir, Scatchard ve Freundlich izotermi ile açıklanan adsorpsiyon çalışmasında maksimum adsorpsiyon kapasitesi 43.5 mg/g olarak tespit edilmiştir[41].

T.K.Naiya ve arkadaşları pirinç kabuğu küllerinden elde ettikleri aktif karbon ile kurşun iyonlarının adsorpsiyonunu gerçekleştirdikleri çalışmalarında, adsorpsiyon süresinin, başlangıç kurşun iyon derişiminin, adsorban miktarının, pH değerinin ve sıcaklığın adsorpsiyon sürecine olan etkisini incelemiştir. Adsorban miktarı arttıkça %metal iyon giderimi artmış, ancak 5 mg/L değerinden sonra metal giderim hızı

azalarak dengeye gelmiştir. Optimum pH değerinin 5 ve optimum adsorpsiyon süresinin 1 saat olduğu tespit edilmiştir. Optimum şartlarda tekrarlanan çalışmada %99,3 oranında kurşun giderim verimi elde edilmiştir. Langmuir izotermi ile tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi 91,74 mg/g olarak belirlenmiştir[42].

P.Patnukao ve arkadaşları okalıptus kabuklarından (*Eucalyptus camaldulensis*) elde ettikleri toz haldeki aktif karbon ile kurşun ve bakır iyonlarının adsorpsiyonunu gerçekleştirdikleri çalışmalarında, adsorpsiyon süresinin, başlangıç kurşun iyon derişiminin, pH değerinin ve sıcaklığın adsorpsiyon sürecinde etkisini incelemiştir. Adsorpsiyonun dengeye ulaştığı sürenin başlangıç iyon derişimine bağlı olduğu gözlenmiştir. Yüksek başlangıç derişimine sahip olan kurşun çözeltilerinin düşük derişimlere göre daha uzun zaman sonunda dengeye ulaştığı belirtilmiştir. Sıcaklığın 25°C'den 60°C'e yükselmesi ile adsorpsiyon kapasitesinin 0.55'ten 0.89 mmol/g'a yükseldiği ve adsorpsiyonun endotermik olduğu belirtilmiştir[43].

V.K.Gupta ve arkadaşları kırmızı çamurdan elde ettikleri adsorban ile kurşun ve krom iyonlarının adsorpsiyonunu gerçekleştirdikleri çalışmalarında, pH değerinin, tanecik boyutunun ve sıcaklığın adsorpsiyon sürecine olan etkisini incelemiştir. Yapılan çalışmada belirli bir değere kadar pH arttıkça her iki metal için adsorpsiyon yüzdesi de artmıştır. Maksimum metal adsorpsiyonun kurşun ve krom iyonları için sırasıyla pH=4 ve pH=2 değerlerinde gerçekleştiği belirlenmiştir. Farklı metallerin giderimine pH'ın etkisi, adsorbanın yüzey yükü değişimi ile açıklanmıştır. Farklı tanecik boyutları ile yapılan denemelerde tanecik boyutunun küçülmesi ile adsorpsiyonun gerçekleştiği yüzey alanının artmasından dolayı adsorpsiyon miktarının da arttığı gözlenmiştir. Sıcaklığın artması ile adsorpsiyonun azaldığı ve adsorpsiyonun ekzotermik olduğu tespit edilmiştir[44].

M.Imamoglu ve arkadaşları hasat zamanı toplanan fındık kabuklarını $ZnCl_2$ ile aktive ederek elde ettikleri aktif karbonlar ile kurşun ve bakır iyonlarının adsorpsiyonunu gerçekleştirdikleri çalışmalarında, adsorpsiyon süresinin, başlangıç kurşun iyon derişiminin, pH değerinin ve adsorban miktarının adsorpsiyon sürecine etkisini incelemiştir. pH arttıkça adsorpsiyonun arttığı gözlenmiştir. Başlangıçta pH değeri 6.7 olan çözeltilerin adsorpsiyon işlemi sonrasında denge koşullarındaki pH değeri 5.7 olarak ölçülmüştür. Adsorban miktarının etkisinin incelendiği deney sonuçları, adsorpsiyonun belirli bir değere kadar arttığını sonra sabit kaldığını göstermiştir.

Optimum adsorban miktarı 0,3g/25mL olarak belirlenmiştir. Bakır ve kurşun için adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 6,645 ve 13,05 mg/g olarak bulunmuştur[45].

E.S.Z. El-Ashtoukha ve arkadaşları nar kabuğundan farklı koşullarda elde ettikleri dört adsorban ile kurşun ve bakır iyonlarının adsorpsiyonunu gerçekleştirdikleri çalışmalarında, adsorpsiyon süresinin, başlangıç kurşun iyon derişiminin, pH değerinin ve adsorban miktarının adsorpsiyon sürecine etkisini incelemiştir. Kurşun ve bakır giderimi için en etkili pH değerlerinin sırasıyla 5.6 ve 5.8 olduğu belirlenmiştir. Adsorpsiyon dengeye ulaşma süresi 2 saat olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon izotermi türetildiğinde, dengedeki kurşun adsorpsiyonunun sırasıyla Langmuir, Temkin, Freundlich izotermine uyum sağladığı, bakır adsorpsiyonunun ise sırasıyla Freundlich, Temkin, Langmuir izotermine uyum sağladığı saptanmıştır[46].

R. Ayyappana ve arkadaşları bitkisel atıklardan elde ettikleri karbon ile kurşun iyonlarının adsorpsiyonunu gerçekleştirdikleri çalışmalarında, adsorpsiyon süresinin, başlangıç kurşun iyon derişiminin, pH değerinin ve adsorban miktarının adsorpsiyon sürecine etkisini incelemiştir. Sanayiden aldıkları meyve özü ve şeker küspesinden ve kâğıt sanayiden aldıkları talaşlardan elde ettikleri adsorbanların kurşun adsorpsiyonunu incelendiğinde, en etkin adsorbanın meyve özü olduğu gözlenmiştir. Farklı pH değerleri için yapılan denemelerde maksimum adsorpsiyonun gerçekleştiği pH değeri 5 olarak tespit edilmiştir. pH>5 olması halinde çökme gerçekleşmiştir[47].

N.Gupta ve arkadaşları pirinç kabuklarından elde ettikleri adsorban ile kurşun iyonlarının adsorpsiyonunu gerçekleştirdikleri çalışmalarında, adsorpsiyon süresinin, başlangıç kurşun iyon derişiminin, adsorban miktarının ve sıcaklığın adsorpsiyon süreci üzerindeki etkisini incelemiştir. Farklı başlangıç iyon konsantrasyonları ile yapılan denemelerde optimum adsorpsiyon süresi 30 dakika olarak belirlenmiştir. Sıcaklığın artması ile adsorpsiyonun azaldığı; dolayısıyla adsorpsiyonun ekzotermik olduğu tespit edilmiştir[48].

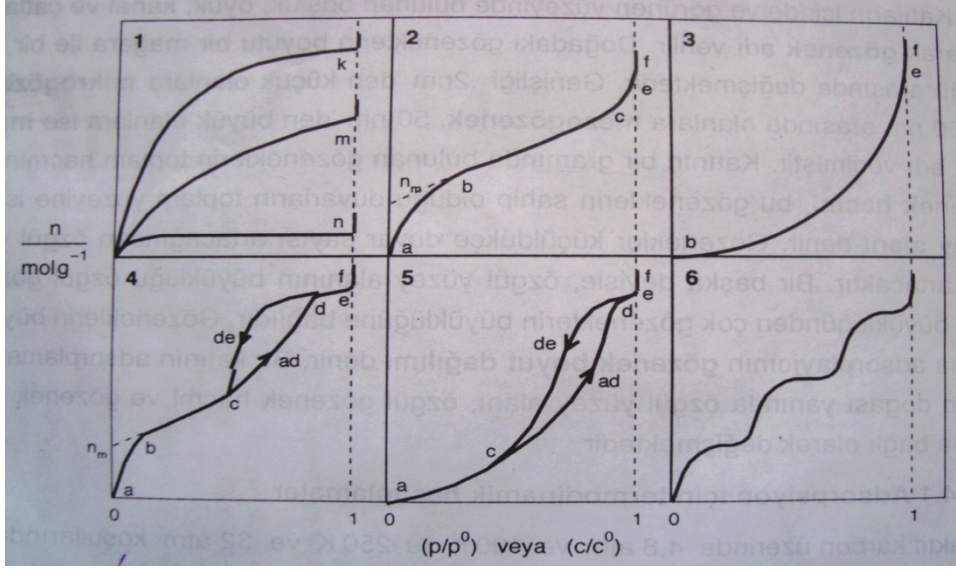
4. ADSORPSİYON İZOTERMLERİ VE KİNETİĞİ

4.1 Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon mekanizmasını açıklamak amacıyla oluşturulan matematiksel modellerdir. Adsorpsiyon olayında, zamanla adsorban yüzeyinde biriken madde miktarı ile çözültide kalan madde miktarı arasında dinamik bir denge oluşur[19]. Sabit sıcaklıkta ve denge durumunda adsorplanan madde miktarının adsorbat derişimiyle değişimi ise adsorpsiyon izoterm eşitlikleri ile ifade edilebilmektedir. Buhar fazından katı yüzeyine adsorpsiyon süreci için derişim, adsorplanan maddenin kısmi basıncı veya mol yüzdesi iken sıvı fazdan katı yüzeyine adsorpsiyon süreci için derişim, bir litre çözültideki adsorbat miktarıdır(g/L, mg/L). Adsorban yüzeyinde biriken madde miktarı ise; birim miktar adsorbanın adsorpladığı madde miktarının kütle, mol ya da adsorplananın gaz veya buhar olması durumunda normal koşullara indirgenmiş hacim olarak ifadesidir[49,50].

Adsorpsiyon süreci ve adsorpsiyon izotermi konusunda birçok çalışma vardır ve adsorpsiyon izotermi farklı şekillerde sınıflandırılmıştır. Çeşitli kaynaklarda[50,51] adsorpsiyon izotermi; buhar ve gaz fazdan adsorpsiyon, sıvı fazda tek ve çok bileşenli adsorpsiyon, homojen ve heterojen yüzeyde adsorpsiyon gibi farklı başlıklar altında incelenmiştir. Fiziksel adsorpsiyon süreçlerine ait izotermi genel olarak Şekil 4.1'de gösterildiği gibi 6 karakteristik sınıfa ayrılabilir[49,50,52]. Bu sınıflandırma, deBoer tarafından yapılmış ve Greg, Sing, Brunauer ve arkadaşları tarafından desteklenmiştir[53].

Daha çok buhar fazından adsorpsiyon için kullanılan bu adsorpsiyon izoterminden; adsorpsiyonun türü ve mekanizmasının yanı sıra adsorbana ait özelliklerden yüzey alanı ve gözenek yapısı hakkında da fikir edinilebilir[54].



Şekil 4.1: Adsorpsiyon izotermelerinin 6 karakteristik tipi[49].

Şekil 4.1'de p/p^0 bağıl denge buhar basıncını, c/c^0 bağıl denge derişimini göstermektedir. Önceden de belirtildiği gibi bu eğriler, birim miktar adsorban tarafından adsorplanan madde miktarının denge derişimine karşı grafiğe geçirilmesi ile elde edilmiştir.

Monomoleküler yani tek tabakalı olan kimyasal adsorpsiyon izotermeleri Şekil 4.1 de yer alan 1 numaralı izoterm eğrisine benzemektedir[49,50,52]. Ayrıca mikro gözenekli katıların adsorpsiyon izotermi k eğrisine benzerken, makro gözenekli katılar için adsorpsiyon izotermi n eğrisine yakındır. Mikro gözenek yapısında olan adsorbanlar ile molekül çapı gözenek büyüklüğüne yakın olan adsorbantların söz konusu olduğu adsorpsiyon proseslerinde elde edilen denge eğrileri, Şekil 4.1 de yer alan 1 numaralı izoterm türündendir.

Şekil 4.1'de 2 ile gösterilen izotermelerde, tek tabakalı adsorpsiyonu çok tabakalı adsorpsiyon izler ve kılcal yoğunlaşma ile adsorpsiyon tamamlanır. Bu tip izoterm grafiklerinden, izoterm eğrisindeki lineer bölgenin uzantısından tek tabaka kapasitesi yaklaşık olarak belirlenebilir[49].

Adsorplama etkinliği çok düşük olan katıların adsorpsiyon izotermeleri Şekil 4.1'de yer alan 3 numaralı adsorpsiyon izotermine benzer eğilim gösterir. Bu modelde birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı kılcal yoğunlaşma ısısından düşüktür. Pek yaygın olmayan bu izoterm tipine en uygun örnek gözenekli olmayan karbon üzerine su buharının adsorpsiyonu işlemidir[52].

4.tür izotermlere mezo gözenek yapısında olan endüstriyel adsorbanların kullanıldığı uygulamalarda sıkça rastlanır. Bu tür izotermilerin en belirgin özelliği, adsorpsiyon histerizi adı verilen olayın gerçekleşmesidir. Histerizis de adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi farklı yollar izler[52].

Adsorplama kapasitesi düşük olan mezo gözenekli katılarda birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından düşük olup kılcal yoğunlaşma fazlasıyla gerçekleşir. Bu durumdaki adsorpsiyon süreci Şekil 4.1'deki 5 numaralı izoterme benzerlik gösterir.

Şekil 4.1'deki 6 numaralı izoterm, mikro gözeneklerin yanı sıra farklı boyutlarda mezo gözenek dağılımına sahip olan katılarda basamaklı olarak seyreden adsorpsiyon durumlarında ortaya çıkan ve pek sık karşılaşılmayan bir izoterm türü olarak açıklanmaktadır[49].

Adsorpsiyon mekanizmasını açıklamak için, deneysel olarak elde edilen verilerin farklı izoterm denklemleri ile olan uyumu incelenerek en uygun izoterm modeli belirlenmektedir. Bu amaçla kullanılan izoterm modellerinden en yaygın olanları Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich, Temkin, BET, Redlich-Peterson, Sips ve Toth olarak sıralanabilir. Bu modellere ait lineerleştirilmiş eşitliklerden elde edilen regresyon katsayıları kıyaslanarak, en büyük regresyon katsayısına sahip olan eşitlik belirlenir. Ancak, adsorplanan ve adsorplayıcı maddelerin özelliklerine bağlı olarak denge adsorpsiyon izoterm modellerinden bir ya da bir kaç adsorpsiyon süreci için uygun olabilmektedir. Bu çalışmadaki deneysel sonuçların yorumlanmasında Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modelleri kullanıldığı için, bu modellere ait ayrıntılı açıklama yapılmıştır.

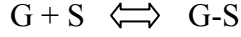
4.1.1 Langmuir izoterm modeli

Langmuir denklemi yüzey kimyası alanındaki çalışmalarıyla bilinen Amerikalı bilim adamı Irwing Langmuir tarafından geliştirilmiştir[53].

Kimyasal adsorpsiyon süreçlerinin açıklanmasında yaygın olarak kullanılan Langmuir izoterm modeli, tek tabakalı fiziksel adsorpsiyon ve çözültiden adsorpsiyon süreçlerinin açıklanmasında da kullanılabilir. Langmuir, adsorbanın mikro gözenek boyutundaki aktif merkezlerinin birden çok tabakada adsorpsiyon

yapamayacak kadar küçük olduklarını vurgulayarak, izoterm modelini tek tabakalı (monomoleküler) adsorpsiyon süreci için geliştirmiştir[49,53].

Adsorban yüzeyinde sıkı bir şekilde istiflenmiş durumdaki molekülleriyle dengede olan gaz haldeki adsorplanan maddeler için kimyasal adsorpsiyon ifadesi aşağıdaki şekilde verilmektedir[53].



Kimyasal adsorpsiyonu açıklayan bu ifadede; G gaz molekülünü, S adsorbanı göstermektedir.

Gaz fazından adsorpsiyon için eşitlik türetilirken aşağıdaki kabuller yapılmıştır[52]:

- Adsorplanan gaz molekülleri buhar fazında ideal davranmaktadır.
- Gaz moleküllerinin adsorpsiyonu monomoleküler olarak gerçekleşmektedir.
- Söz konusu adsorplayıcı homojen bir yüzeye sahiptir; yani, yüzey üzerindeki her bir bölümün adsorplanacak moleküle olan ilgisi aynı seviyededir.
- Adsorplanacak gaz molekülleri arasındaki etkileşimler ihmal edilmektedir.
- Adsorplayıcı yüzeyine tutunan gaz molekülleri yerleşik bir hal alıp yüzey üzerinde hareketsizdirler.

Langmuir eşitliği kinetik yaklaşımdan yararlanılarak türetilebilir. Bu durumda tersinir bir adsorpsiyon prosesi için, sabit sıcaklıkta denge anında adsorpsiyon hızı desorpsiyon hızına eşit olacaktır. Gaz fazından adsorpsiyon için, $k_a p(1 - \theta)$ şeklinde ifade edilen adsorpsiyon hızı, $k_d \theta$ ile verilen desorpsiyon hızına eşitlendiğinde Langmuir denklemi(Eşitlik 4.2) elde edilir.

$$k_a p(1 - \theta) = k_d \theta \quad (4.1)$$

$$\theta = \frac{q}{q_m} = \frac{b p}{1 + b p} \quad (4.2)$$

Eşitlik 4.2'de, q birim miktar adsorbanın adsorpladığı adsorban miktarı(mol), q_m adsorban yüzeyindeki tüm aktif merkezler monomoleküler kaplandığı durumdaki adsorban miktarı(mol/g), p gaz fazdaki adsorbatın kısmi basıncı ve b adsorpsiyon entalpisi hakkında bilgi veren Langmuir sabiti olarak açıklanmaktadır[50].

Sıvı fazından katı yüzeyine adsorpsiyon için Langmuir izoterm modeli Eşitlik 4.3 ile verilmektedir[19,54].

$$q_e = \frac{Q_o b C_e}{1 + b C_e} \quad (4.3)$$

Langmuir eşitliği Eşitlik 4.4 ve 4.5 ile gösterilen iki farklı şekilde lineerleştirilmektedir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b Q_o} + \frac{C_e}{Q_o} \quad (4.4)$$

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q_o} + \left\{ \frac{1}{b Q_o} \right\} \left\{ \frac{1}{C_e} \right\} \quad (4.5)$$

Bu eşitliklerde, C_e denge anında adsorplanan maddenin sıvı fazdaki derişimi(mg/L), q_e adsorbatın denge anında katı yüzeyindeki derişimi(mg/g), Q_o birim ağırlıktaki adsorban yüzeyinin monomoleküler olarak tamamen kaplanabilmesi için gerekli adsorbat miktarı (tek tabaka kapasitesi)(mg/g), b Langmuir sabiti olarak açıklanmaktadır[19].

4.1.2 Freundlich izoterm modeli

Alman fizikokimyacı Freundlich tarafından geliştirilen denklem heterojen yapıdaki adsorban yüzeyinde gerçekleşen fiziksel adsorpsiyon olaylarını açıklamaktadır. Bu denklemle uygunluk gösteren adsorpsiyon sistemlerinde adsorbanın yüzey enerji dağılımı heterojen yapıdadır. Başka bir ifade ile adsorban yüzeyinde adsorplama işlevini yerine getiren bölgelerin her biri farklı farklı adsorplama potansiyeline sahip olup, her bir alanın kendi içerisinde homojen yapıda olduğu kabul edilir[19,52]. Freundlich eşitliği, adsorpsiyon sonrasında adsorplanan moleküllerin adsorban yüzeyinde herhangi bir ayrışma ya da birleşmeye uğramadığı kabulü esas alınarak türetilmiştir. Freundlich izoterm denklemi sıvı fazdan adsorpsiyon için aşağıdaki eşitlikle verilmektedir.

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (4.6)$$

Freundlich eşitliği(Eşitlik 4.6) aşağıdaki şekilde lineerleştirilmektedir.

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (4.7)$$

Eşitliklerde yer alan q_e , denge halinde birim ağırlıktaki adsorbanın adsorpladığı madde miktarı (mg/g) ve C_e adsorbatın sıvı fazdaki derişimidir(mg/L), K_f ve n ,

adsorpsiyon kapasitesi ve yoğunluğu hakkında bilgi veren Freundlich sabitleridir[28].

4.1.3 Temkin izoterm modeli

Temkin ve Phyzhev, adsorbanla adsorbat arasındaki etkileşimden dolayı adsorpsiyon enerjisinde lineer bir azalma olacağı varsayımından çıkarak (4.8) no'lu Temkin izoterm eşitliğini türetmişlerdir. Bu izoterm modelinde adsorbanın yüzeyindeki aktif merkezler doldukça, adsorpsiyon enerjisinin doğrusal olarak azaldığı kabul edilmektedir[55,56].

$$qe = \frac{RT}{b} \ln(K_t C_e) \quad (4.8)$$

Temkin eşitliğinin lineer formu Eşitlik 4.9' da verilmiştir.

$$qe = B \ln K_t + B \ln C_e \quad (4.9)$$

Bu eşitliklerde yer alan b , Temkin sabiti olup adsorpsiyon ısı ile ilgilidir(J/mol). K_t Temkin izoterm sabiti(L/g), R ideal gaz sabiti(8,314 J/molK), T ortam sıcaklığı(K) ve lineer formda yer alan $B = \frac{RT}{b}$ oranıdır.

4.2 Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon işleminin gerçekleştirileceği sistemlerin tasarımının yapılabilmesi için adsorpsiyon mekanizmasının ve kinetiğinin bilinmesi gerekmektedir. Kinetik modeller adsorpsiyon mekanizmasının ve adsorpsiyon süresinin belirlenmesinde kullanılan eşitliklerdir. Adsorpsiyon mekanizması ve süresi adsorbanın fiziksel ve kimyasal özellikleri ile sıcaklık, pH ve karıştırma hızı gibi parametrelere de bağlıdır [9]. Kinetik modeller ile adsorpsiyon sürecini kontrol eden adımın belirlenmesi mümkündür. Ayrıca adsorplanacak bileşenin giderimi için gereken sürenin ve/veya adsorban veriminin belirlenmesi için de adsorpsiyon hız sabitlerinin bilinmesi gerekmektedir [28,57].

Ağır metallerin adsorpsiyon süreçleri genellikle adsorban yüzeyinde bulunan fonksiyonel gruplar ile metal iyonlar arasında gerçekleşen kimyasal etkileşimlerden önemli ölçüde etkilenmektedir. Bu etki özellikle metal organik komplekslerin oluşumu veya katyon değiştirme söz konusu ise gözlenmektedir. Kütle transferi ile ilgili olarak sıvı filmde difüzyon, mikro ve makro gözenekler içine difüzyon gibi

taşınım olayları da adsorpsiyon mekanizmasını ve kinetiğini belirleyen adımlardır [9]. Bu nedenle adsorpsiyon mekanizmasının ve kinetiğinin belirlenmesi için çeşitli araştırmacılar tarafından geliştirilen kinetik modeller; kimyasal etkileşimleri temel alan kinetik modeller ve kütle transferini temel alan kinetik modeller şeklinde iki grup altında verilmiştir.

4.2.1 Adsorpsiyondaki kimyasal etkileşimleri temel alan kinetik modeller

4.2.1.1 Hayali birinci mertebeye kinetik denklem

Lagergren [58] tarafından geliştirilen hayali birinci mertebeye kinetik modele göre katı-sıvı sistemleri için adsorban kapasitesinin zamanla değişimi aşağıdaki eşitlikle ifade edilebilmektedir:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (4.10)$$

Bu eşitlikteki, q_e ve q_t (mg/g) denge durumunda ve herhangi bir t zamanında birim miktar adsorban tarafından adsorplanan adsorbat miktarı (adsorpsiyon kapasitesi), k_1 (dk^{-1}) ise adsorpsiyon hız sabitidir.

(4.10) denkleminin $t=0$ için $q_t=0$ ve $t=t$ için $q_t=q_t$ sınır koşullarına göre integrasyonu sonucunda aşağıdaki eşitlik elde edilmektedir.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303}t \quad (4.11)$$

Lineer olan (4.11) denklemine göre zamana (t) karşı $\log(q_e - q_t)$ değerleri arasında çizilen doğrunun eğiminden ve kayımından sırasıyla k_1 ve q_e değerleri hesaplanır.

4.2.1.2 Hayali ikinci mertebeye kinetik denklem

Ho&McKay [59-62] tarafından geliştirilen hayali ikinci mertebeye kinetik modele göre adsorban kapasitesinin zamanla değişimi aşağıdaki eşitlikle ifade edilmektedir.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (4.12)$$

Eşitlik 4.12'deki k_2 adsorpsiyon hız sabiti olup birimi ($g/mg.dk$)dır.

(4.12) denkleminin $t=0$ için $q_t=0$ ve $t=t$ için $q_t=q_t$ sınır koşullarına göre integrasyonu sonucunda (4.13) denklemi elde edilir.

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2t \quad (4.13)$$

(4.13) denkleminin lineerleştirilip düzenlenmesi ile (4.14) denklemi elde edilir.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (4.14)$$

(4.14) denkleminde göre zamana (t) karşı t/q_t değerleri arasında çizilen doğrunun eğiminden ve kayımdan q_e ve k_2 değerleri hesaplanır.

Hayali birinci ve ikinci derece kinetik denklemlerde adsorpsiyon hızını belirleyen adım olarak, adsorbat ile adsorban arasında elektron değişimi veya paylaşımı sonucu bağların yeniden biçimlendirilmesi yani kimyasal adsorpsiyon kabul edilmektedir[28].

Literatürde sunulan çalışmalarda başlangıç metal derişiminin artırılması ile k_2 hız sabiti değerinin azaldığı gözlenmiştir. Başlangıç metal derişiminin artması katı ve sıvı fazlar arasındaki metal iyonları derişim gradiyentini arttırmakta, buna bağlı olarak adsorbatın adsorban içine kütle transferi de artmaktadır [28]. Bu bulgu hayali ikinci merteye kinetik modelin kabul ettiği kimyasal etkileşimi desteklemektedir. Bu durumda kimyasal etkileşimle adsorpsiyon, adsorban yüzeyinde bulunan polar fonksiyonel gruplar ile metaller arasında gerçekleşmektedir[43].

4.2.1.3 Elovich denklemi

Ho&McKay [63] tarafından geliştirilen Elovich denklemi heterojen katı yüzeylerde gerçekleşen kimyasal adsorpsiyonu açıklamak için geliştirilmiş bir kinetik modeldir [64]. Elovich denkleminin lineerleştirilmiş hali aşağıdaki gibidir:

$$\frac{dq}{dt} = \alpha \exp(-\beta q_t) \quad (4.15)$$

(4.15) denkleminin integrasyonundan aşağıdaki eşitlik elde edilmiştir.

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (4.16)$$

Eşitlik 4.16'da, α (mg/g dk) $t=0$ için adsorpsiyon hız sabitidir, β (g/mg) ise adsorbat tarafından kaplanan yüzeye ve kimyasal adsorpsiyonun aktivasyon enerjisine bağlı olan bir parametredir. (4.16) denkleminde göre $\ln t$ değerlerine karşı q_t değerleri arasında çizilen doğrunun eğiminden ve kayımından sırasıyla β ve α sabitleri hesaplanır.

4.2.2 Adsorpsiyondaki kütle transferini temel alan kinetik modeller

Adsorpsiyon sürecine ve kinetiğine difüzyonun etkisini Weber&Morris[65] aşağıdaki denklemle ifade etmişlerdir.

$$q_t = k_{id}t^{1/2} + C \quad (4.17)$$

(4.17) no'lu denklemdeki k_{id} (mg/g dk^{1/2}) intra-partiküler difüzyon hız sabitidir. Weber&Morris kinetik diyagramına göre $t^{1/2}$ 'ye karşı q_t grafiği tek bir doğrudan ibaretse adsorpsiyon süreci sadece tanecikler arası difüzyon ile kontrol edilmektedir. Ancak grafik eğimleri farklı doğrular içeriyorsa adsorpsiyon sürecini iki ya da daha fazla adım kontrol etmektedir. k_{id} ve C değerleri elde edilen doğrunun eğiminden ve kayımından hesaplanabilmektedir. Literatür çalışmalarında C değerinin sınır tabakasının kalınlığı hakkında bilgi verdiği belirtilmiştir ve bu değer yüksek olması sınır tabaka etkisinin fazla olduğunu göstermektedir[42,46,56,57,66,67].

Adsorpsiyon kinetiğine kütle transfer etkisini gösteren yöntemlerden biri de McKay [68] tarafından geliştirilen ve Eşitlik 4.18'de verilen eşitlikle ifade edilmektedir.

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0} - \frac{1}{1+mk}\right) = \ln\left(\frac{mk}{1+mk}\right) - \left(\frac{1+mk}{mk}\right)\beta S_s t \quad (4.18)$$

Eşitlik 4.18'deki C_t (g/L) herhangi bir t anındaki adsorbat derişimi, C_0 (g/L) başlangıçtaki adsorbat derişimi, β (cm/s) kütle transfer katsayısı, k (L/g) Langmuir sabitlerinden elde edilen bir katsayı, m (g/L) ve S_s (cm⁻¹) sırasıyla tanecik içermeyen adsorbat çözeltisinin birim hacmindeki adsorban taneciklerinin kütlesi ve yüzey alanıdır. m ve S_s değerleri ise (4.19) ve (4.20) denklemleriyle hesaplanabilmektedir.

$$m = \frac{W}{V} \quad (4.19)$$

$$S_s = \frac{6m}{(1-\varepsilon_p)d_p\rho_p} \quad (4.20)$$

4.19 ve 4.20 no'lu denklemlerdeki W (g) adsorban ağırlığını, V (L) tanecik içermeyen adsorbat çözeltisinin hacmini, ε_p adsorban taneciklerinin gözenekliliğini, d_p (cm) tanecik çapını ve ρ_p (g/cm³) ise adsorban yoğunluğunu ifade etmektedir [44,69].

(4.18) denklemine göre zamana(t) karşı $\ln[C_t/C_0 - 1/(1+mk)]$ değerleri arasında çizilen doğrunun eğiminden ve kayımından kütle transfer katsayısı, β hesaplanır.

β değeri adsorbatın sıvı fazdan katı faza transfer hızı hakkında bilgi vermektedir. β değerinin yüksek olması adsorpsiyonun hızlı olduğunu göstermektedir[42,44,69-71].

Adsorpsiyon sürecinin sadece gözenek difüzyonu ile kontrol edildiği durumda aşağıda denklemleri verilen Bangham modeli kullanılmaktadır [42,72-74].

$$\log \log \left(\frac{C_0}{C_0 - q_t m} \right) = \log \left(\frac{k_0 m}{2.303 V} \right) + \alpha \log (t) \quad (4.21)$$

Bu eşitlikteki, V (ml) çözelti hacmi, q_t (mg/g) herhangi bir t anında adsorplanan adsorbat miktarı, α ve k_0 ise sabitlerdir.

5. DENEYSEL ÇALIŞMA VE SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

5.1 Materyal ve Metot

5.1.1 Çalışmada kullanılan malzemeler ve cihazlar

Sulu çözeltilerden kurşun iyonlarının adsorpsiyon yoluyla giderilmesi prosesinde etkili olan parametrelerin incelendiği bu çalışmada kullanılan adsorban ve adsorbata ait özellikler, analizlerde kullanılan malzeme ve cihazların teknik ayrıntıları ile çalışmada izlenen yöntem sırasıyla bu bölümde açıklanmıştır.

Bu çalışmada adsorban olarak kullanılan fındık kabuğu ve üzüm çekirdeği aktif karbonları Özçimen D.[22] tarafından üretilmiş olup bunlara ait önemli fiziksel özellikler ve iyot sayıları Çizelge 5.1’ de verilmiştir.

Çizelge 5.1: Adsorbanların önemli fiziksel özellikleri ve iyot sayıları[22].

Özellikler	Üzüm çekirdeği aktif karbonu	Fındık kabuğu aktif karbonu
Toplam gözenek hacmi (ml/g)	0.3923	0.3497
Gözeneklilik (%)	36.28	30.93
Ortalama gözenek yarıçapı(nm)	30.5	34.0
BET yüzey alanı (m ² /g)	916.2	646.8
Ortalama tanecik çapı (mm)	0.657	1-1.4
İyot sayısı (mg/g)	601	276

Çizelge 5.1’ den görüldüğü gibi üzüm çekirdeğinden üretilmiş aktif karbonun yüzey alanı yaklaşık 916.2 m²/g olup, 646.8 m²/g yüzey alanına sahip olan fındık kabuğu aktif karbonundan büyüktür. Yine çizelgeden görüldüğü gibi üzüm çekirdeği aktif karbonu, fındık kabuğu aktif karbonuna göre daha gözenekli yapıdadır. Toplam gözenek hacmi değerlerine bakıldığında eşdeğer gram üzüm çekirdeği aktif karbonu, fındık kabuğuna göre daha fazla gözenek hacmine sahiptir. Adsorbanlardan fındık

kabuğunun ortalama gözenek yarıçapı 34 nm değeriyle üzüm çekirdeğine nazaran büyüktür.

Özellikle ticari amaçlarla üretilen aktif karbonlarda belirtilen ve adsorbanın adsorpsiyon kapasitesi hakkında bilgi veren iyot sayısı değerleri karşılaştırıldığında üzüm çekirdeği aktif karbonunun 601 mg/g adsorpsiyon kapasitesi ile fındık kabuğu aktif karbonuna göre daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu anlaşılmaktadır.

Adsorbanların kimyasal karakteri hakkında fikir veren yüzey fonksiyonel gruplarının Boehm analizi ile belirlenen miktarları Çizelge 5.2' de verilmiştir.

Çizelge 5.2: Adsorbanların Boehm analizi sonuçları (meq/g)[22].

Adsorban	Bazik Gruplar	Karboksilik Gruplar	Laktonik Gruplar	Fenolik Gruplar	Toplam Asit Grupları
Fındık Kabuğu	0.28	1.97	0.10	0.16	2.23
Üzüm Çekirdeği	0.24	1.28	0.16	0.27	1.71

Çizelge 5.2' den fındık kabuğu aktif karbonunun üzüm çekirdeği aktif karbonuna göre daha fazla miktarda karboksilik gruba sahip olduğu ve toplam değerler dikkate alındığında daha asidik bir adsorban olduğu anlaşılmaktadır.

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

Deneyel çalışmada kullanılan adsorbat çözeltilerinin pH ayarları, seyreltik hidroklorik asit(HCl) ve amonyak(NH₃) çözeltileri ile CyberScan markalı *İon 510* model pH metre ile yapılmıştır.

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

Adsorbat çözeltilerinin adsorpsiyon öncesi ve sonrasındaki kurşun iyonu derişimleri, Perkin Elmer firmasının *AAlyst 800* model atomik adsorpsiyon spektrometresi ile belirlenmiştir. Ölçümler asetilen akış debisinin 2,0 L/dk olduğu ve oksitleyici olarak havanın 17,0 L/dk' lık debiyle aktığı ortamda, kurşun için uygun dalga boyu olan

283,3 nm dalga boyunda Perkin Elmer marka 10 mA'lık kurşun katot lamba kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ölçümler sırasında atomik adsorpsiyon spektrometre cihazının 0,45 ile 20 ppm derişim aralığında kurşun iyonlarını hassas bir şekilde ölçtüğü dikkate alınmış ve cihaz belirli aralıklarla standart kurşun çözeltisi ile kalibre edilmiştir.

Ayrıca adsorpsiyon öncesi ve sonrasında JEOL marka *JSM-T330* model elektron mikroskopuyla, adsorbanların SEM mikroyapı görüntüleri alınmış ve karşılaştırılmıştır.

5.1.2 Çalışmada kullanılan deneysel metot

Bu çalışmada, adsorpsiyon proseslerinde önemli olan çözeltilere ait parametrelerden pH, sıcaklık ve adsorbatın başlangıç iyon derişimi ile adsorbana ait özelliklerin adsorpsiyon kapasitesini ne yönde etkilediği araştırılmış ve bu proses için optimum şartlar belirlenmeye çalışılmıştır. Literatürde yer alan araştırmalar göz önüne alınarak, etkisi incelenecek parametrelerden pH değeri, 2 ve 5; adsorpsiyon sıcaklığı ise 298, 313 ve 328 K olarak seçilmiştir. Adsorbat çözeltilerinden kurşun iyonlarının adsorpsiyonla giderilmesinde; ortalama tanecik çapı 0,657 mm olan üzüm çekirdeği ve 1-1,4 mm aralığında olan fındık kabuğundan üretilmiş, önemli fiziksel özellikleri Çizelge 5.1' de özetlenen toz ve granül şekle sahip aktif karbonlar ile çalışılmıştır.

Deneyle, iki farklı adsorban için eş zamanlı yürütülen çalışmalarla öncelikle sıcaklık ve pH değerlerini sabit tutarak farklı başlangıç iyon derişimleri için optimum adsorpsiyon sürelerinin belirlenmesi; daha sonra, belirlenen optimum süre sabit tutularak farklı başlangıç iyon derişimlerinde, pH ve sıcaklığın etkisinin incelenmesi şeklinde planlanmış ve bu plana göre yürütülmüştür.

Deneysel çalışmalarda, silindirik polipropilen tüplere 50 mg adsorban konulmuş ve üzerine belirli pH ve derişime sahip adsorbat çözeltisinden 4 mL ilave edildikten sonra ağzı sıkıca kapatılmıştır. Polipropilen tüpler belirli sıcaklıktaki çalkalamalı su banyosuna yerleştirilmiş ve adsorpsiyon gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon sonrası çözelti kaba filtre kâğıdından süzöldükten sonra içerdiği kurşun miktarı belirlenmiştir.

Adsorbat çözeltisinin adsorpsiyon öncesi ve sonrasındaki kurşun iyonu derişimleri kullanılarak aşağıdaki eşitlikten, % Adsorpsiyon hesaplanmıştır[28].

$$\% \text{ Adsorpsiyon} = \left(1 - \frac{C_t}{C_0} \right) \times 100 \quad (5.1)$$

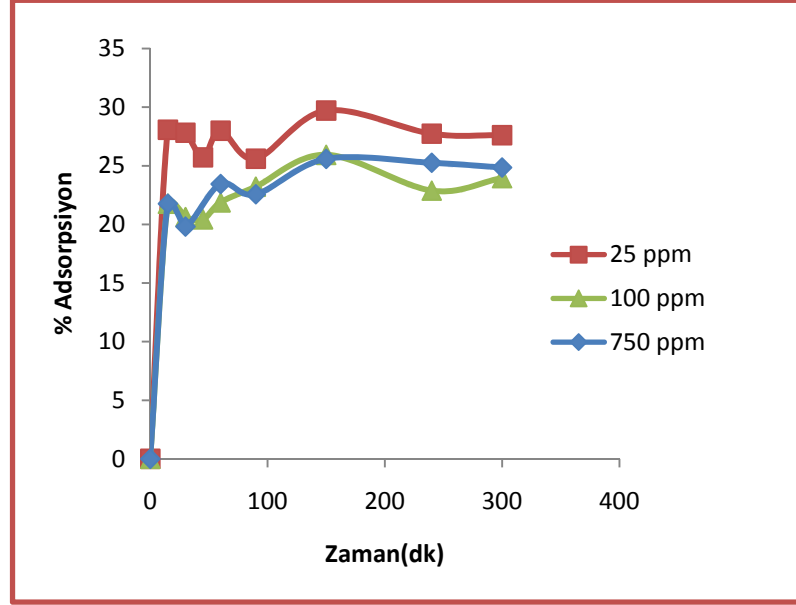
Adsorbanların denge durumunda adsorpladığı kurşun miktarı, q_e (mg/g) ise Eşitlik 5.2 kullanılarak hesaplanmıştır[75].

$$qe = \left[\frac{(C_0 - C_e)}{M} \right] V \quad (5.2)$$

Yukarıda verilen eşitliklerdeki C_0 ve C_t sırasıyla; adsorpsiyon öncesinde ve sonrasında çözeltilerdeki kurşun iyon derişimine(ppm), C_e denge anında çözeltilerdeki kurşun iyon derişimine, M adsorpsiyonda kullanılan kuru adsorban miktarına(g) ve V ise çözeltilerin hacmine(mL) eşittir.

5.2 Optimum Adsorpsiyon Sürelerinin Belirlenmesi

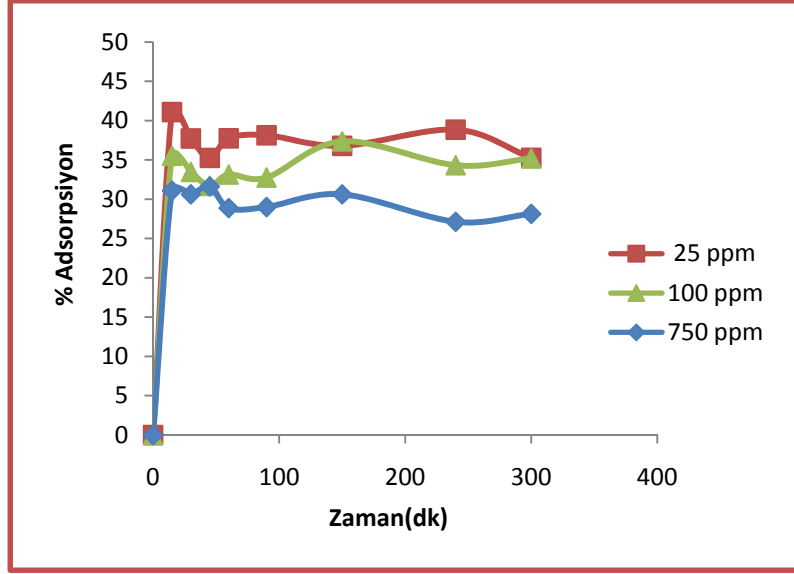
DeneySEL çalışmanın ilk adımında, fındık kabuğu ve üzüm çekirdeği aktif karbonlarının, farklı derişimdeki adsorbat çözeltilerinden kurşun iyonlarını adsorplama yüzdelerinin zamanla değişimi incelenerek optimum adsorpsiyon süresi belirlenmiştir. Daha önce yapılan çalışmalarda, çözeltilerdeki adsorbat derişiminin adsorpsiyon işleminde dengeye ulaşma süresini ve adsorpsiyon kapasitesini etkileyen bir parametre olduğu belirtilmiştir[42-45]. Bu amaçla, çalışmada en yüksek ve en düşük kurşun derişimleri olarak belirlenen 25 ve 750 ppm' lik adsorbat çözeltilerine ek olarak 100 ppm derişimindeki kurşun çözeltilisi ile de çalışılarak optimum adsorpsiyon süresi belirlenmiştir. Kullanılan aktif karbonların; 15, 30, 45, 60, 90, 150, 240 ve 300 dakika olarak belirlenen sürelerde üç farklı derişimdeki adsorbat çözeltilerinden kurşun iyonlarını adsorplama yüzdeleri Eşitlik 5.1 kullanılarak hesaplanmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 5.1 ve Şekil 5.2' de sunulmuştur. Şekil 5.1 ve Şekil 5.2 sırasıyla, fındık kabuğu ve üzüm çekirdeğinden üretilen aktif karbonların, 298 K sıcaklığındaki adsorpsiyon ortamında, pH değeri 5 olan farklı derişimdeki kurşun çözeltilerinden kurşun iyonlarını adsorplama yüzdesinin zamanla değişimini göstermektedir.



Şekil 5.1 : Fındık kabuğundan üretilmiş aktif karbon ile farklı derişimlerdeki adsorbat çözeltilerinden kurşun iyonu adsorpsiyonunun zamanla değişimi(T=298 K, pH=5).

Şekil 5.1 incelendiğinde, 100 ve 750 ppm derişime sahip çözeltiler için ilk 90 dakikada elde edilen % adsorpsiyon değerlerinin birbirine yakın olduğu anlaşılmaktadır. Genel eğilim olarak her üç derişim için, zamanla adsorpsiyon yüzdesi değerinin arttığı ve bir maksimum değer elde edildikten sonra adsorpsiyon dengeye ulaştığı yani yüzde adsorpsiyon değerinin sabitlendiği görülmektedir. Adsorpsiyonun dengeye ulaştığı bu nokta optimum adsorpsiyon süresi olarak belirlenmiştir. 25 ppm' lik adsorbat çözeltisi için, 15 dakika sonrasında % adsorpsiyon 28.07 iken, 90. dakikada 25.60 ve 300 dakika sonrasında ise 27.61 olmuştur. 100 ppm ve 750 ppm derişime sahip çözeltiler için ise, 15 dakika sonrasında yaklaşık olarak % 22'lik adsorpsiyon gerçekleşirken bu değer 90 dakika sonrasında % 23 olmuştur. Her üç derişim için en yüksek kurşun giderimi 150. dakikada gerçekleştiğinden ve bu süreden sonra önemli bir değişiklik gözlenmediğinden, fındık kabuğundan üretilmiş aktif karbon için optimum adsorpsiyon süresi 150 dakika olarak belirlenmiştir. 150. dakikadaki % adsorpsiyon değerleri 25, 100 ve 750 ppm'lik adsorbat çözeltileri için sırasıyla 29.71, 25.93 ve 25,59 olarak belirlenmiştir. Bu değerlere karşı gelen adsorpsiyon kapasiteleri de sırasıyla 0.564, 2.054 ve 14.97 mg/g olmuştur.

Şekil 5.2' de üzüm çekirdeğinden üretilmiş aktif karbon için zamanla adsorpsiyon yüzdesinin değişimi verilmiştir.



Şekil 5.2 : Üzüm çekirdeğinden üretilmiş aktif karbon ile farklı derişimlerdeki adsorbat çözeltilerinden kurşun iyonu adsorpsiyonunun zamanla değişimi(T=298 K, pH=5).

Şekil 5.2' deki eğriler incelendiğinde ilk 15 dakika sonrasında 90.dakikaya kadar adsorpsiyon yüzdesinde küçük artış ve azalışlar şeklinde dalgalanmalar görülmektedir. 100 ve 750 ppm derişime sahip çözeltiler için özellikle 90. dakikadan sonra adsorpsiyon yüzdesi 150. dakikaya kadar çok az artma eğilimi göstermiştir Her üç derişim için adsorpsiyon yüzdesinin zamanla değişimi göz önüne alındığında, üzüm çekirdeğinden üretilmiş aktif karbon için optimum adsorpsiyon süresi 120 dakika olarak belirlenmiştir. Bu süre sonunda elde edilen %adsorpsiyon değerleri 25, 100 ve 750 ppm derişime sahip çözeltiler için sırasıyla 37.5, 35.5 ve 30 olarak belirlenmiş ve bu değerlere karşılık gelen adsorpsiyon kapasitesi değerleri ise sırasıyla 0.74, 2.72 ve 17.7 mg/g olmuştur.

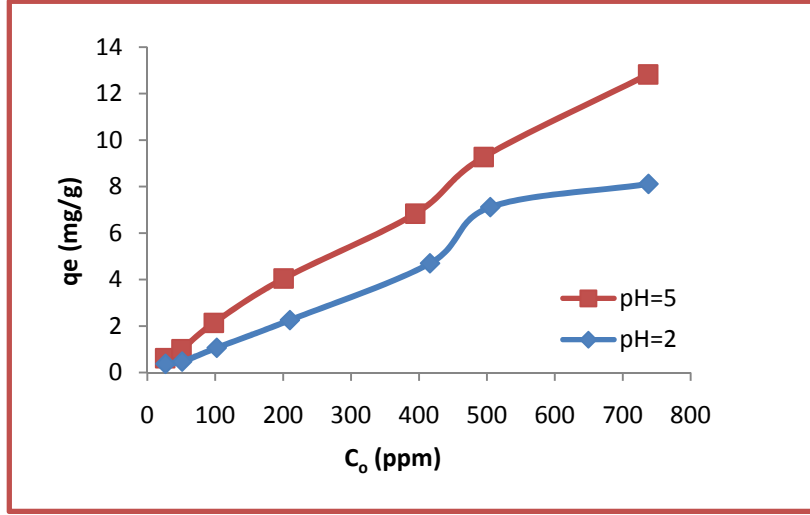
Her iki adsorban için artan derişimle birlikte kurşun iyonlarını adsorplama yüzdesinin azaldığı görülmektedir(Şekil 5.1 ve 5.2). Sabit miktarda adsorbanla, artan adsorbant derişimlerinde adsorplanan miktar artarken adsorpsiyon yüzdesinin azaldığı bilinmektedir. Düşük adsorbat derişimlerinde metal iyonlarının yerleşebileceği yeterli oranda adsorban yüzey alanı olduğundan, derişimdeki küçük değişikliklerle adsorpsiyon yüzdesinde önemli bir değişiklik olmamaktadır. Ancak yüksek adsorbat derişimlerinde, metal iyonlarının adsorban yüzeyinde tutunabileceği alanın oranı düşmekte ve böylece artan iyon derişimi ile birlikte adsorpsiyon yüzdesi de azalmaktadır.[28,45]. Buna bağlı olarak, daha geniş yüzey alanına ve daha küçük tane boyutuna sahip olan üzüm çekirdeği aktif karbonu, fındık kabuğundan elde

edilmiş aktif karbona göre daha fazla kurşun iyonunu adsorplamış ve buna bağlı olarak %adsorpsiyon değerleri daha yüksek olmuştur. Ayrıca her iki adsorban için elde edilen sonuçlardan, ilk aşamada adsorbanın dış yüzeylerinde hızlı bir tutunmanın gerçekleştiği ve dış yüzeydeki aktif merkezlerin kurşun iyonları ile tamamen kaplanmasının ardından iç yüzeylere doğru daha yavaş bir difüzyonun söz konusu olduğu belirlenmiştir.

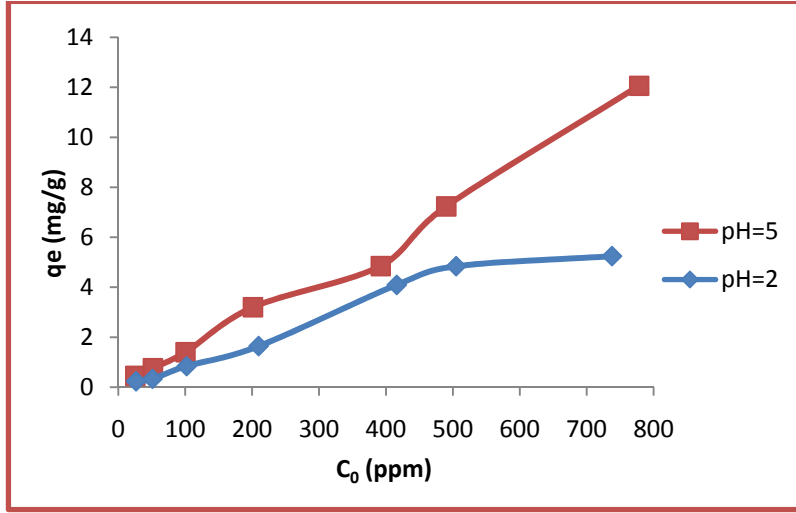
5.3 Çözelti pH Değerinin Etkisi

Adsorpsiyon ortamının pH değeri adsorpsiyon sürecini kontrol eden önemli parametrelerden biridir. Sıvı fazdan katı faza gerçekleşen adsorpsiyon işlemlerinde ortamdaki uzaklaştırılmak istenen adsorbat moleküllerinin iyonik karakteri ve adsorbanın yüzey fonksiyonel grupları ortam pH değerinden önemli ölçüde etkilenmektedir. Özellikle metallerin sıvı ortamdaki adsorpsiyonunda çözeltinin pH değerindeki değişiklik, ortamdaki metal iyonlarında hidroliz, çökme, redoks reaksiyonları ve kompleks bileşikler oluşturma gibi etkilere sebep olabilmektedir[19, 28,76].

Çözelti pH değerindeki değişikliğin adsorpsiyon sürecine etkisini ve adsorbat çözeltisinden kurşun iyonlarının giderilmesinde optimum pH değerini belirlemek için; başlangıç derişimleri 25, 50, 100, 200, 400, 500 ve 750 ppm olan kurşun çözeltileri ile 298 ve 328 K sıcaklıklarında, önceden belirlenen optimum süre sabit tutularak adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Kurşun iyonlarının adsorpsiyon yöntemiyle çözeltilerden giderilmesi konusunda yapılan çalışmalarda 2-6 aralığında değişen pH değerleriyle çalışılmış ve kurşun nitrat çözeltisinde pH>6 olması halinde kurşun iyonlarının çökme eğiliminde olduğu belirlenmiştir[28,45,75]. Bu nedenle bu çalışmadaki adsorpsiyon işlemleri pH değerleri 2 ve 5 olan çözeltilerin kullanılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Çözelti pH değerinin adsorpsiyon kapasitesine etkisi, her bir adsorban için 298 K ve 328 K sıcaklık değerlerinde, belirlenen optimum adsorpsiyon süresi sonrasında sıvı fazda kalan kurşun iyonlarının derişimleri ile adsorbat çözeltisinin başlangıç derişimi kullanılarak 5.2 no' lu eşitlikten hesaplanmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 5.3-5.6'da gösterilmiştir.



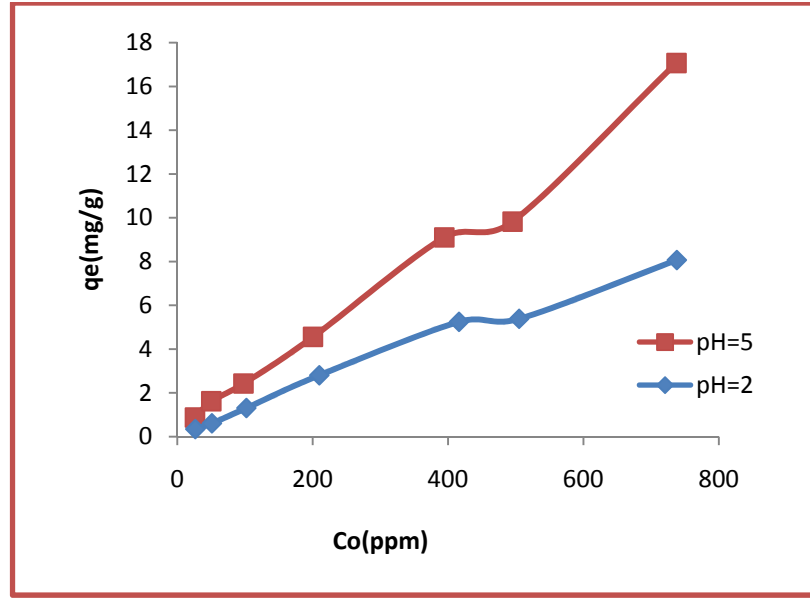
Şekil 5.3 : Fındık kabuğu aktif karbonunun 298 K'deki adsorpsiyon kapasitesine çözelti pH değerinin etkisi.



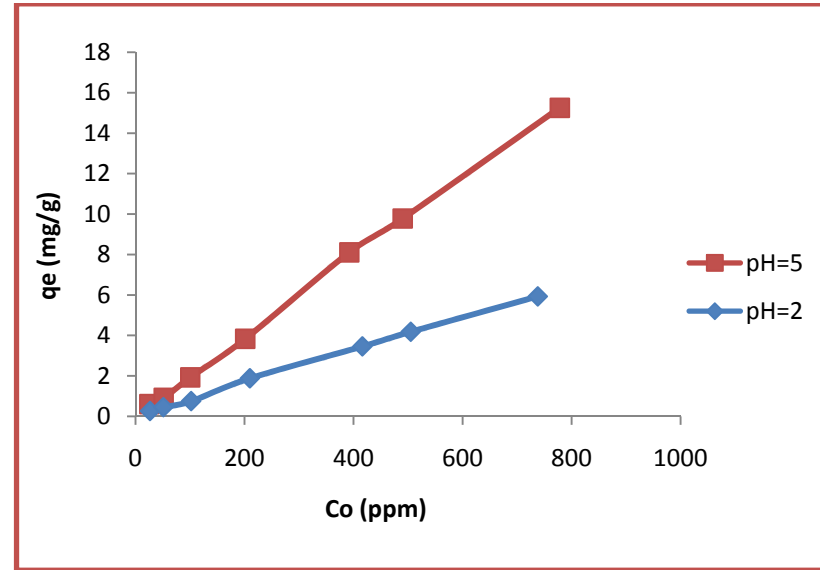
Şekil 5.4 : Fındık kabuğu aktif karbonunun 328 K'deki adsorpsiyon kapasitesine çözelti pH değerinin etkisi.

Şekil 5.3 ve 5.4'teki eğrilerden fındık kabuğundan üretilmiş aktif karbon için, çözelti pH değeri 2'den 5'e yükseldiğinde adsorpsiyon kapasitesinin arttığı anlaşılmaktadır. Her iki sıcaklık değeri için, özellikle başlangıç derişimi 100 ppm'den büyük olan adsorbat çözeltileri kullanılarak gerçekleştirilen adsorpsiyonda, artan pH değeriyle birlikte adsorpsiyon kapasitesinde daha belirgin bir artış gözlenmiştir. Başlangıç derişiminin 100 ppm değerinden küçük olduğu durumlarda ise, pH 2 ve 5 değerlerinde elde edilen adsorpsiyon kapasitesi değerleri birbirine oldukça yakındır. Ayrıca pH değerindeki değişikliğin, adsorpsiyon kapasitesi üzerine olan etkisinin sıcaklığa göre daha fazla olduğu belirlenmiştir. Fındık kabuğu aktif karbonu için pH=5 değerinde 298 K sıcaklıkta gerçekleştirilen adsorpsiyon sonrasında

adsorpsiyon kapasitesi 12.8 mg/g iken, sıcaklık değeri 328 K'e yükseldiğinde adsorpsiyon kapasitesinde çok az azalma gözlenmiş ve bu durumda adsorpsiyon kapasitesi değeri 12.06 mg/g olarak belirlenmiştir. Son olarak, başlangıç derişiminin 750 ppm ve sıcaklığın 298 K olduğu durumda pH=2 değerinde fındık kabuğundan üretilmiş aktif karbonun bir gramı 8,12 mg kurşun adsorplarken, pH değeri 5 olduğunda ise en fazla 12,8 mg kurşun adsorplayabilmektedir. Şekil 5.5 ve Şekil 5.6'da da üzüm çekirdeğinden üretilmiş aktif karbon için, çözelti pH değerindeki değışikliğin adsorpsiyon kapasitesine etkisini gösteren grafikler verilmiştir.



Şekil 5.5 : Üzüm çekirdeği aktif karbonunun 298 K'deki adsorpsiyon kapasitesine çözelti pH değerinin etkisi.



Şekil 5.6: Üzüm çekirdeği aktif karbonunun 328 K'deki adsorpsiyon kapasitesine çözelti pH değerinin etkisi.

Şekil 5.5 ve 5.6' da verilen eğriler incelendiğinde, üzüm çekirdeğinden üretilmiş aktif karbonda da, artan pH ile birlikte adsorpsiyon kapasitesinin arttığı görülmektedir. Fındık kabuğu aktif karbonuyla kıyaslandığında, üzüm çekirdeği aktif karbonunda derişimin etkisi daha belirgindir. Fındık kabuğu aktif karbonuna benzer şekilde, üzüm çekirdeği aktif karbonu için en yüksek adsorpsiyon kapasitesi değeri, 298 K sıcaklığındaki ortamda en yüksek kurşun iyonu derişimi olan 750 ppm'de ve pH=5'te gerçekleştirilen adsorpsiyon sonrasında 17.07 mg/g olarak belirlenmiştir.

Her iki adsorban için söz konusu olan ve artan pH değeriyle birlikte adsorpsiyon kapasitesinde meydana gelen bu artış; alkali ortamda hidronyum iyonlarının derişiminin azalması ile açıklanabilir. Bilindiği gibi, düşük pH değerlerinde adsorpsiyon ortamı asidik karakterde olup alkali ortama göre daha fazla miktarda hidronyum iyonu içerir. Ortamda bulunan hidronyum iyonları adsorbanların yüzeyindeki aktif merkezlere ilgi duyacağından, kurşun iyonları için yarışan iyon etkisi oluşturarak adsorban yüzeyinin pozitif yüklenmesine neden olmaktadır. Bu durumda, ortamdaki pozitif yükteki kurşun iyonları ve pozitif yüklenmiş adsorban yüzeyi arasındaki çekim azalmaktadır. Sulardaki kurşun kirliliğinin adsorpsiyon yöntemiyle giderilmesi konusunda yapılan çalışmalarda da artan pH değeriyle birlikte çözüldüden kurşun adsorsiyonunun arttığı belirtilmiştir[28,75]. Ancak bu artışın pH <6 değerine kadar olduğu ifade edilmiştir. pH >6 olduğunda çözelti ortamındaki kurşun, hidroksil((Pb(OH)₂) formunda ve pH<6 durumunda ise daha çok Pb⁺² şeklinde olduğundan adsorpsiyon işlemleri için optimum pH değeri bu çalışmada da belirtildiği gibi, 5 olarak önerilmiştir.

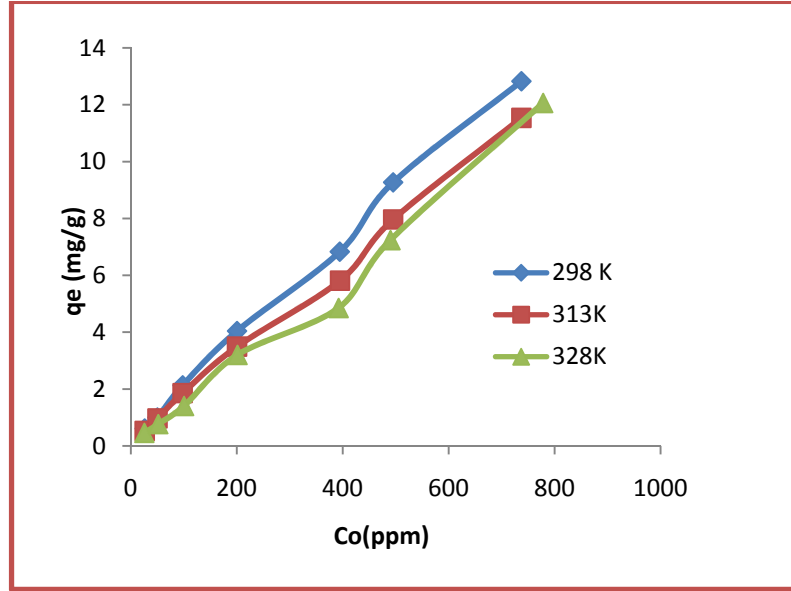
5.4 Sıcaklığın Etkisi

Adsorpsiyon ortamının sıcaklığı özellikle, adsorbat çözeltisinin çözünürlüğü ve vizkozitesi üzerinde etkilidir. Adsorpsiyon süreci genellikle ekzotermik olup, artan sıcaklıkla birlikte adsorpsiyon kapasitesi azalır[19,28]. Fakat, adsorpsiyon yoluyla kurşun iyonlarının giderilmesi konusunda yapılan çalışmaların bir kısmında artan sıcaklıkla birlikte adsorpsiyon kapasitesinin arttığı belirlenmiştir[77-80].

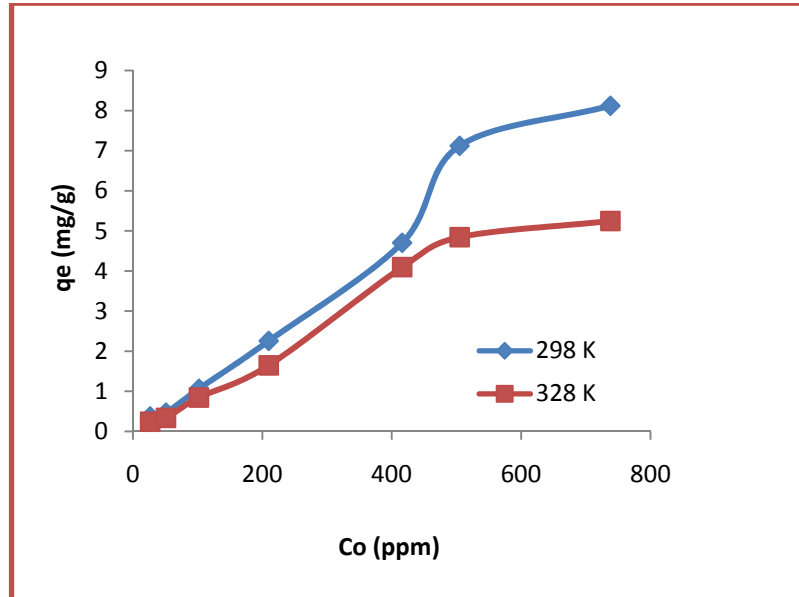
Fındık kabuğu ve üzüm çekirdeği aktif karbonlarıyla, optimum pH değeri olan 5'te 298, 313 ve 328 K olarak belirlenen üç farklı sıcaklık değerinde adsorpsiyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. Farklı pH ve sıcaklıkta adsorbat moleküllerinin

iyonizasyon dereceleri farklı olacağından, pH=5 değerine ek olarak pH=2 değeri için de iki farklı sıcaklıkta(298 ve 328 K) adsorpsiyon işlemi yürütülmüştür.

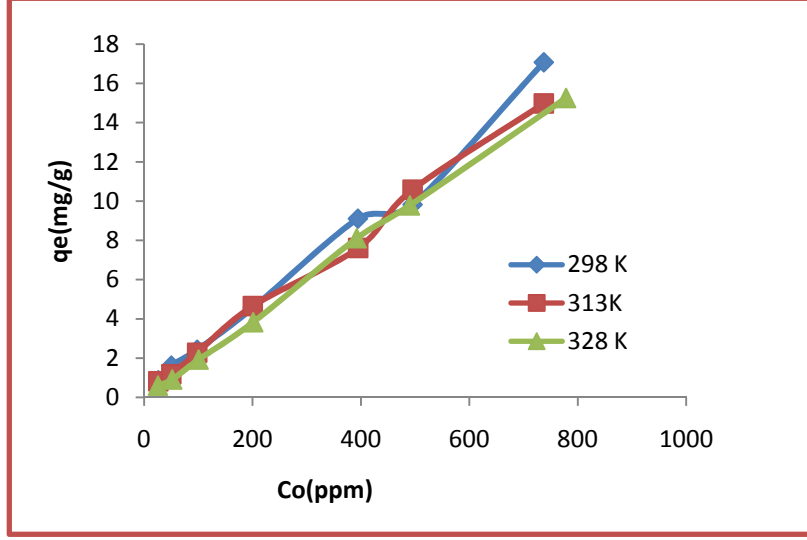
Fındık kabuğu ve üzüm çekirdeğinden üretilmiş aktif karbonların adsorpsiyon kapasitelerinin sıcaklıkla değişimi, Şekil 5.7-5.10' da yer alan grafiklerde gösterilmiştir.



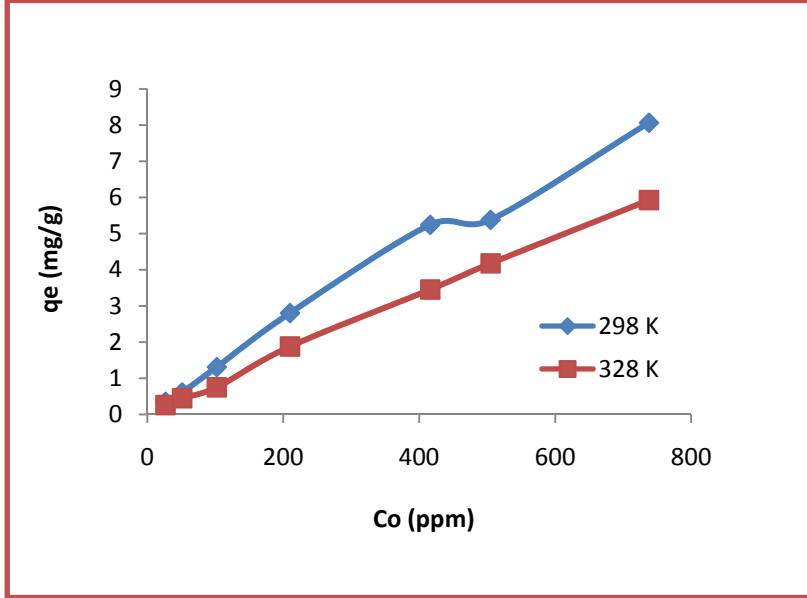
Şekil 5.7: Fındık kabuğu aktif karbonunun pH=5'teki adsorpsiyon kapasitesine sıcaklığın etkisi.



Şekil 5.8: Fındık kabuğu aktif karbonunun pH=2'deki adsorpsiyon kapasitesine sıcaklığın etkisi.



Şekil 5.9 : Üzüm çekirdeği aktif karbonunun pH=5'teki adsorpsiyon kapasitesine sıcaklığın etkisi.



Şekil 5.10 : Üzüm çekirdeği aktif karbonunun pH=2'deki adsorpsiyon kapasitesine sıcaklığın etkisi.

Şekil 5.7 ve 5.8'de verilen grafiklerden fındık kabuğu aktif karbonu için artan sıcaklıkla birlikte adsorpsiyon kapasitesinin azaldığı görülmektedir. Her iki grafikten, adsorbat çözeltisinin başlangıç kurşun iyonu derişiminin nispeten düşük olduğu durumlarda ($C_o < 400$ ppm), her iki pH değeri için sıcaklığın adsorpsiyon kapasitesi üzerine önemli bir etkisinin olmadığı gözlenmiştir. Fındık kabuğu aktif karbonu için en yüksek adsorpsiyon kapasitesi, pH değeri 5 ve başlangıç iyon derişimi 750 ppm olan adsorbat çözeltisi ile 298 K sıcaklığında gerçekleştirilen adsorpsiyon sonrasında 12,8 mg/g olarak elde edilmiştir. Aynı derişim ve pH

değerinde 313 ve 328 K sıcaklıklarında gerçekleştirilen adsorpsiyonlar sonucu belirlenen adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 11,5 ve 11,3 mg/g olmuştur. Ayrıca pH değeri 2 olan çözeltiler kullanılarak gerçekleştirilen adsorpsiyon işlemi için, ancak yüksek derişimlerde sıcaklığın adsorpsiyon üzerine ciddi derecede bir etkisinin olduğu gözlenmiştir. (Şekil 5.8).

Üzüm çekirdeği aktif karbonu için sıcaklığın adsorpsiyon kapasitesine etkisini gösteren Şekil 5.9 ve 5.10'daki grafiklerden, fındık kabuğu aktif karbonuna benzer şekilde artan sıcaklıkla adsorpsiyon kapasitesinin azaldığı görülmektedir. Ancak çözelti pH değerinin 5 olduğu durumda sıcaklık değeri 298 K'den 328 K'e yükseldiğinde, adsorpsiyon kapasitesinde önemli bir değişim olmamıştır. Çözelti pH değerinin düşük olduğu durumda ise azalan sıcaklık ile adsorpsiyon kapasitesinde meydana gelen artış çok daha belirgin olmuştur. Üzüm çekirdeği aktif karbonu için, pH değeri 5 ve kurşun iyonu derişimi 750 ppm olan çözelti kullanıldığında 298 K sıcaklıkta gerçekleştirilen adsorpsiyonda, adsorpsiyon kapasitesinin en yüksek değer olan 17,1 mg/g'a ulaştığı belirlenmiştir.

Sonuç olarak adsorbat çözeltisindeki kurşun iyonlarının, fındık kabuğu ve üzüm çekirdeğinden üretilmiş aktif karbonlarla adsorpsiyonun ekzotermik bir süreç olduğu belirlenmiştir. Adsorpsiyonla kurşun giderimi konusunda yapılan çalışmalardan da farklı adsorbanlarla farklı adsorpsiyon koşullarında endotermik ya da ekzotermik bir süreç oluşabileceği anlaşılmıştır[28,78,81].

Aynı koşullarda gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinde üzüm çekirdeği aktif karbonu adsorpsiyon kapasitesinin fındık kabuğu aktif karbonuna göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Her iki adsorban için, pH değerinin 5 ve sıcaklık değerinin 298 K olduğu koşullarda gerçekleştirilen adsorpsiyon sonucu en yüksek adsorpsiyon kapasiteleri elde edilmiştir.

5.5 Adsorpsiyon İzotermlerinin Türetilmesi

Adsorpsiyon mekanizmasının açıklanması için, deneysel verilerle en uyumlu adsorpsiyon izoterm modelinin belirlenmesi gerekmektedir. Bu amaçla derişimleri 25, 50, 100, 200, 400, 500 ve 750 ppm olan ve pH değerleri 2 ve 5 olarak ayarlanan adsorbat çözeltileri ile 298 ve 328 K sıcaklıkta, optimum sürelerde gerçekleştirilen

adsorpsiyon sonucu elde edilen verilerin Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modellerinden hangisine uyduğu araştırılmıştır.

Her bir adsorpsiyon koşulu için, Bölüm 4’te açıklanan izoterm modellerine ait lineerleştirilmiş 4.5, 4.7 ve 4.9 no’lu eşitliklere göre çizilen adsorpsiyon izoterm grafikleri Ek A’ da verilmiştir.

Kullanılan adsorbanlar için Ek A’ da verilen izoterm grafiklerinden izoterm modellerine ait sabitler ve korelasyon katsayıları hesaplanmış ve sonuçlar Çizelge 5.3 ve 5.4’ te özetlenmiştir.

Langmuir izoterm modeli için, $1/q_e$ ile $1/C_e$ arasında çizilen grafiğin; ordinatı kesim noktasından(kayım) adsorpsiyon tek tabaka kapasitesi olarak verilen Q_0 (mg/g) değeri, eğiminden ise Langmuir sabiti olan b değeri hesaplanmıştır.

Freundlich izoterm modeli için oluşturulan $\log q_e - \log C_e$ grafiklerindeki doğrunun kayım değerinden kapasite hakkında fikir veren K_f , eğim değerinden ise n sabiti hesaplanmıştır.

Lineerleştirilmiş Temkin eşitliği kullanılarak oluşturulan $q_e - \ln C_e$ grafiklerindeki doğrunun eğim değerinden B , $B = \frac{RT}{b_t}$ oranından adsorpsiyon ısı ile ilgili olan b_t (J/mol) sabiti ve doğrunun kayım değerinden K_t (L/g) ile simgelenen Temkin sabiti hesaplanmıştır.

Çizelge 5.3: Fındık kabuğu aktif karbonu ile farklı koşullarda gerçekleştirilen adsorpsiyon sonuçlarından hesaplanan Freundlich, Langmuir ve Temkin izoterm katsayıları ile R^2 değerleri.

Deney Koşulları		Freundlich katsayıları ve R^2 değerleri			Langmuir katsayıları ve R^2 değerleri			Temkin katsayıları ve R^2 değerleri			
T (K)	pH	K_f	n	R^2	Q_0	$b \times 10^{-3}$	R^2	B	K_t	b_t	R^2
298	2	0,013	0.993	0.979	7.133	2,245	0.921	2.372	0.029	1044.60	0.840
	5	0,043	1.112	0.996	18.215	1,810	0.985	3.362	0.038	736.93	0.871
328	2	0.008	0.979	0.983	11.248	0,859	0.961	1.660	0.029	1642.37	0.887
	5	0.024	1.060	0.989	11.198	2,070	0.981	2.928	0.032	931.51	0,783

* Q_0 (mg/g); b_t (Temkin)(J/mol); K_t (L/g)

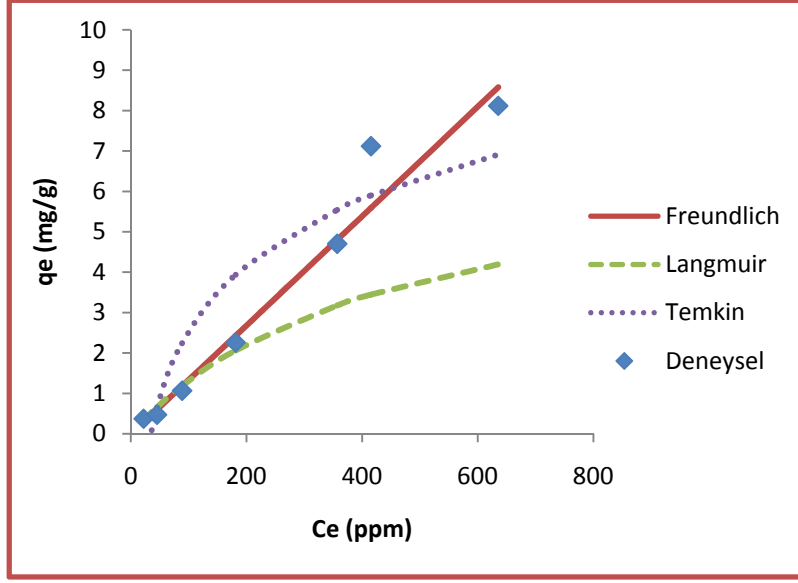
Çizelge 5.4: Üzüm çekirdeği aktif karbonu ile farklı koşullarda gerçekleştirilen adsorpsiyon sonuçlarından hesaplanan Freundlich, Langmuir ve Temkin izoterm katsayıları ile R^2 değerleri.

Deneysel Koşulları		Freundlich katsayıları ve R^2 değerleri			Langmuir katsayıları ve R^2 değerleri			Temkin katsayıları ve R^2 değerleri			
T (K)	pH	K_f	n	R^2	Q_0	$b \times 10^{-3}$	R^2	B	K_t	b_t	R^2
298	2	0,018	1,047	0,995	43,478	0.352	0,997	2,202	0,032	1125,15	0,897
	5	0,096	1,248	0,988	13,106	4,650	0,986	3,911	0,047	633,46	0,799
328	2	0,012	1,042	0,995	9,199	1,202	0,990	1,611	0,029	1676,94	0,868
	5	0,030	1,026	0,991	13,175	2,488	0,957	3,956	0,034	689,42	0,833

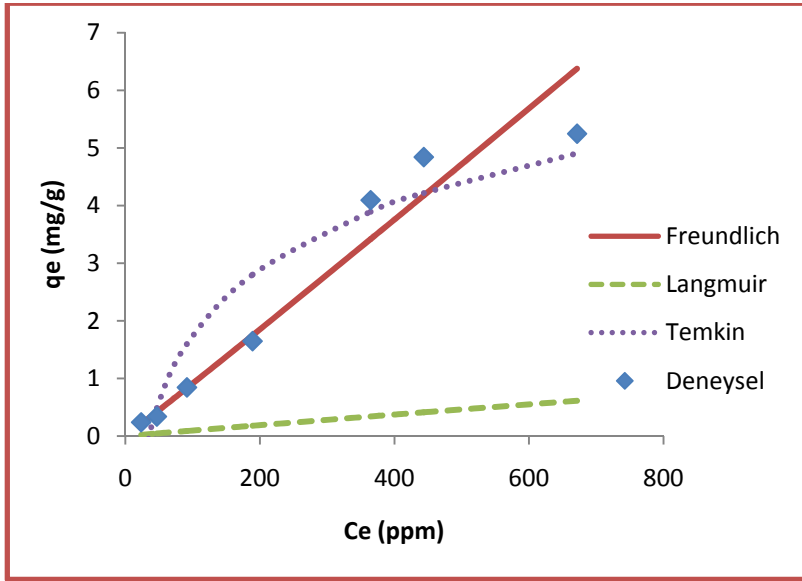
* Q_0 (mg/g); b_t (Temkin)(J/mol); K_f (L/g)

Fındık kabuğu ve üzüm çekirdeğinden üretilmiş aktif karbonların farklı koşullarda kurşun iyonlarını adsorplama mekanizmasına en uygun izoterm modelinin belirlenmesi için, izoterm grafiklerinden hesaplanan ve Çizelge 5.3 ve 5.4' te verilen katsayılar ile deneysel olarak belirlenen denge derişimi(C_e) değerleri 4.3, 4.6 ve 4.8 no'lu denklemlerde yerine konularak farklı C_e değerleri için adsorpsiyon kapasite değerleri(q_e) hesaplanmıştır. Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm model denklemlerinden hesaplanan q_e değerleri ile deneysel olarak belirlenen q_e değerleri Şekil 5.11-5.18'de karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

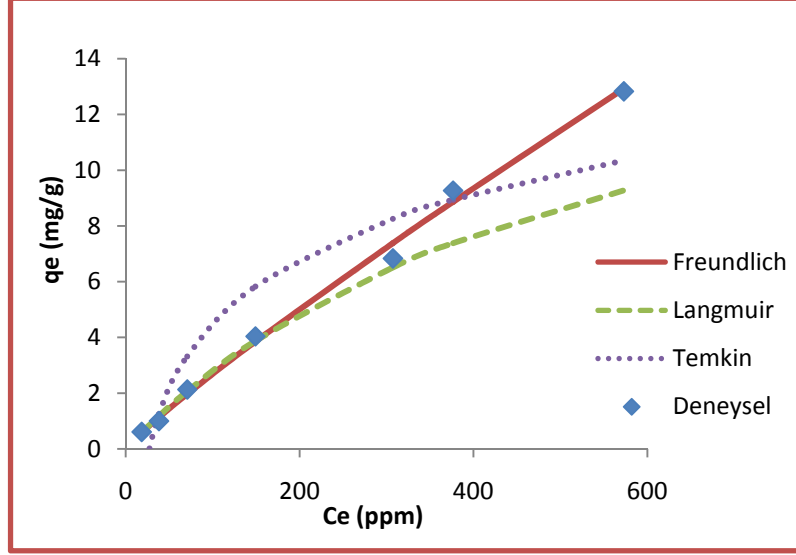
Fındık kabuğu ve üzüm çekirdeği aktif karbonları için Çizelge 5.3 ve 5.4' te özetlenen R^2 değerlerine bakıldığına, farklı koşullarda gerçekleştirilen kurşun adsorpsiyonu mekanizmasının Freundlich ve Langmuir izoterm modelleri ile açıklanabileceği görülmektedir. Ancak, Çizelge 5.3 ve 5.4' teki R^2 değerleri, sulu çözümlerden kurşun adsorpsiyonunun Freundlich ve Langmuir modelleriyle uyumlu olduğunu gösterse de Şekil 5.11-5.18' deki grafiklerden deneysel verilerle en uyumlu izotermin Freundlich modeli olduğu görülmektedir.



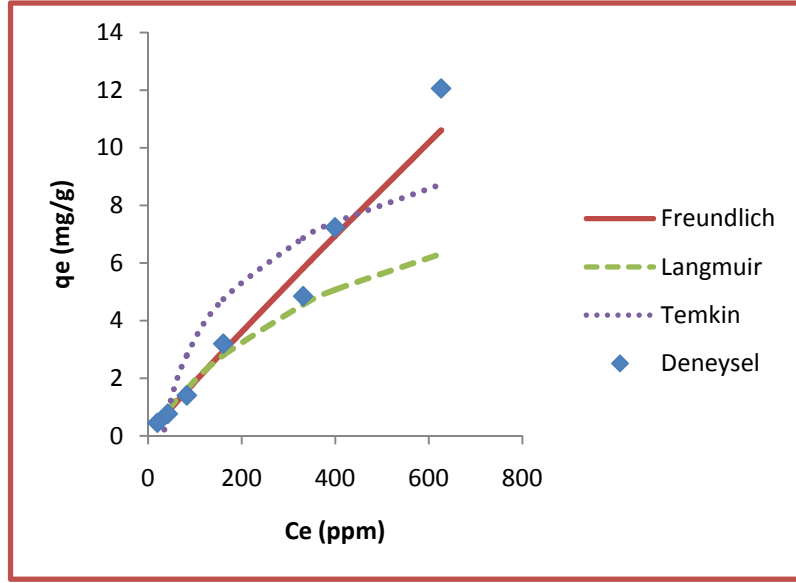
Şekil 5.11: Fındık kabuğu aktif karbonunun 298K ve pH=2'deki adsorpsiyon kapasitesinin(q_e) izoterm modellerinden hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi değerleri ile karşılaştırılması.



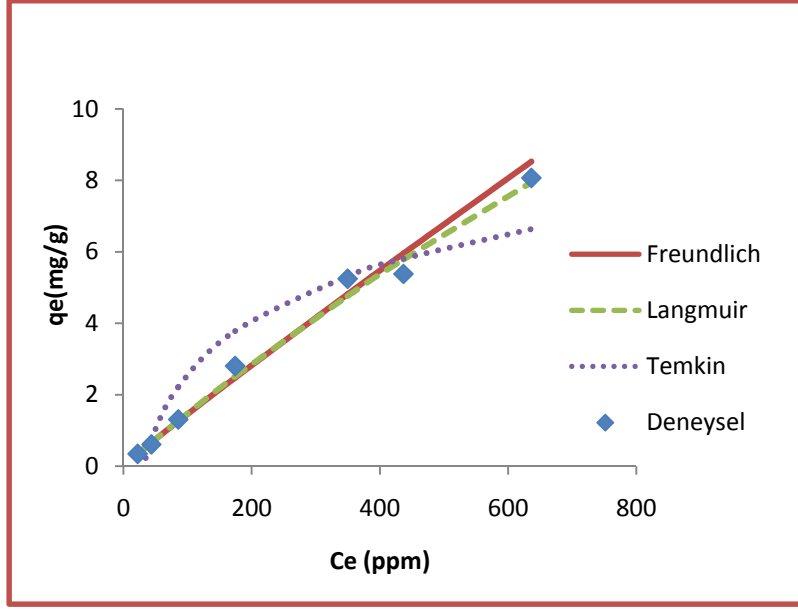
Şekil 5.12: Fındık kabuğu aktif karbonunun 328K ve pH=2'deki adsorpsiyon kapasitesinin(q_e) izoterm modellerinden hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi değerleri ile karşılaştırılması.



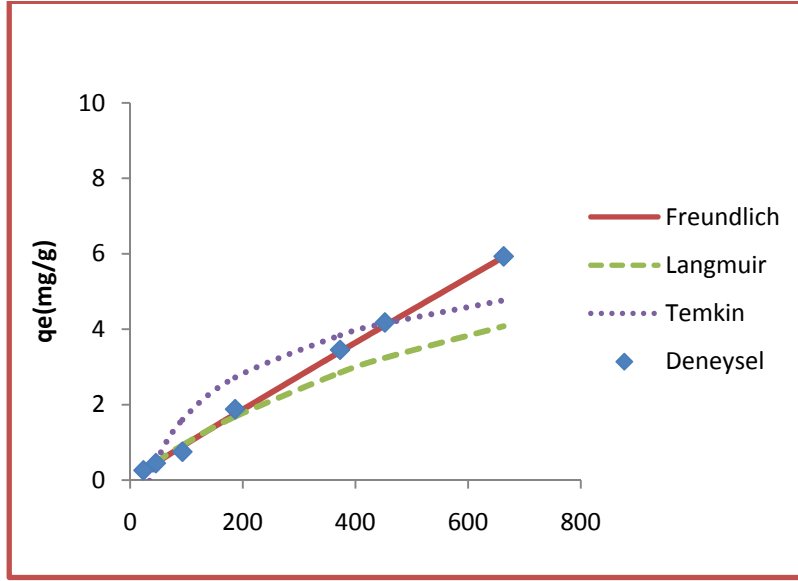
Şekil 5.13: Fındık kabuğu aktif karbonunun 298K ve pH=5'teki adsorpsiyon kapasitesinin(q_e) izoterm modellerinden hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi değerleri ile karşılaştırılması.



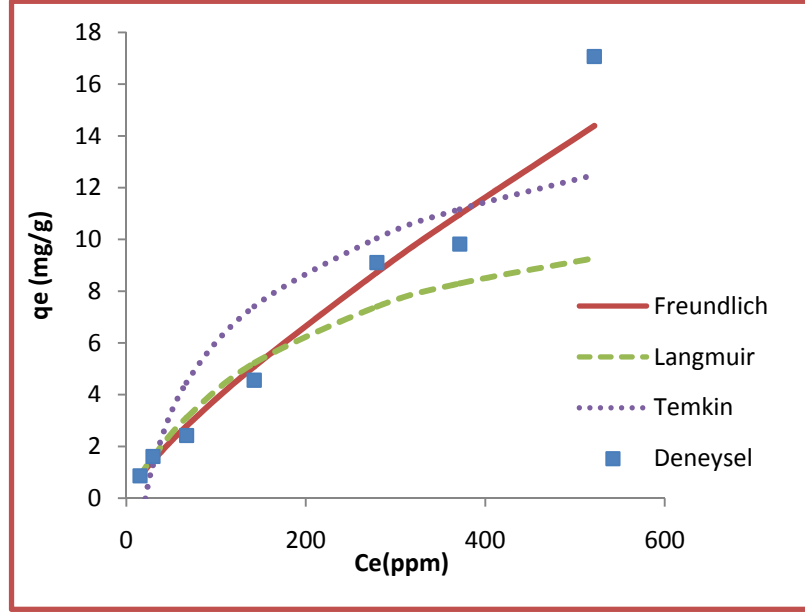
Şekil 5.14: Fındık kabuğu aktif karbonunun 328K ve pH=5'teki adsorpsiyon kapasitesinin(q_e) izoterm modellerinden hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi değerleri ile karşılaştırılması.



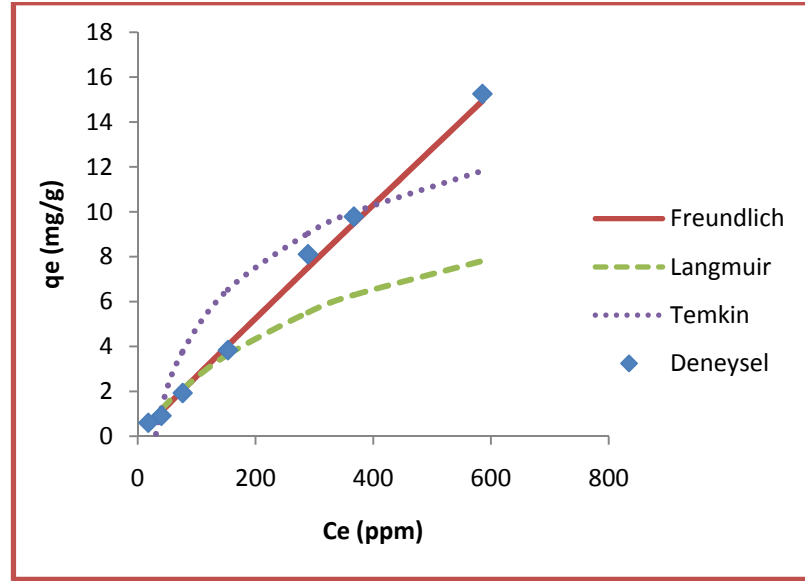
Şekil 5.15: Üzüm çekirdeği aktif karbonunun 298K ve pH=2'deki adsorpsiyon kapasitesinin(q_e) izoterm modellerinden hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi değerleri ile karşılaştırılması.



Şekil 5.16: Üzüm çekirdeği aktif karbonunun 328K ve pH=2'deki adsorpsiyon kapasitesinin(q_e) izoterm modellerinden hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi değerleri ile karşılaştırılması.



Şekil 5.17: Üzüm çekirdeği aktif karbonunun 298K ve pH=5'teki adsorpsiyon kapasitesinin(q_e) izoterm modellerinden hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi değerleri ile karşılaştırılması.



Şekil 5.18: Üzüm çekirdeği aktif karbonunun 328K ve pH=5'teki adsorpsiyon kapasitesinin(q_e) izoterm modellerinden hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi değerleri ile karşılaştırılması.

Şekil 5.11 -5.18' de verilen grafiklerden, denge durumundaki adsorbat çözeltisindeki kurşun iyonu derişiminin 200 ppm'den küçük olduğu durumlarda Freundlich ve Langmuir izotermi ile açıklanabilen karma bir adsorpsiyon süreci olduğu da görülmektedir. Langmuir izoterm modelinin gerçek karakteristiği hakkında bilgi veren boyutsuz R_L eşitliği farklı adsorpsiyon koşullarında deney verilerine

uygulandığında , $0.1 < R_L < 1$ aralığında değişen değerler edilmiştir. Fındık kabuğu aktif karbonu için; Langmuir sabiti kullanılarak $pH=5$ değeri için 298 K'de, çalışma koşullarındaki en düşük adsorbat derişimi olan 25 ppm' de R_L değeri 0,947 olarak, en yüksek derişim olan 750 ppm' de ise 0,373 olarak hesaplanmıştır. Aynı adsorpsiyon koşullarında üzüm çekirdeği aktif karbonu için R_L sırasıyla, 0,896 ve 0,222 olarak belirlenmiştir. $0.1 < R_L < 1$ aralığında değişen bu değerler bu koşullarda elverişli bir adsorpsiyon gerçekleştirildiğini göstermektedir[28, 40, 42].

Freundlich modeli heterojen yüzeylerde çok tabakalı adsorpsiyon önerirken, Langmuir modeli enerji düzeyi bakımından özdeş ve homojen yüzeylerde tek tabakalı tutunmayı esas almakta ve aktif merkezlerde tutunan moleküller arasında herhangi bir etkileşimin olmadığını kabul etmektedir. Buna göre fındık kabuğu ve üzüm çekirdeği aktif karbonları ile gerçekleştirilen kurşun iyonlarının adsorpsiyon süreci heterojen yüzeylerde monomoleküler tutunma olarak tanımlanabilir. Kurşun giderimi konusunda yapılan farklı çalışmalarda da, bu çalışmadakine benzer şekilde her iki adsorpsiyon modeliyle açıklanabilen süreçler belirlenmiştir[28,42,75]. Bu durumda adsorbanların heterojen yüzeyi üzerindeki enerji düzeyi bakımından özdeş merkezlerde adsorbat molekülleri tek moleküllü tabaka oluşturacak şekilde tutunurken, diğer aktif merkezlerde çok tabaka halinde tutunabilmektedirler.

Freundlich izoterm modelinden hesaplanan ve adsorpsiyon kapasitesi hakkında fikir veren K_f katsayıları incelendiğinde; her iki aktif karbon için en yüksek K_f değerinin $pH=5$ ve $T=298$ K olduğu koşullarda gerçekleştirilen adsorpsiyon sonucunda elde edildiği görülmektedir. Ulaşılan bu en yüksek K_f değeri fındık kabuğu aktif karbonu için $0.043 [(mg/g)/(mg/L)^{1/n}]$, üzüm çekirdeği aktif karbonu için ise $0.096 [(mg/g)/(mg/L)^{1/n}]$ olmuştur.

5.6 Deneý Sonuçlarının İstatiksel Deęerlendirmesi

Adsorpsiyon sürecinde etkili olan parametrelerin etki değerlerinin belirlenmesi için farklı koşullarda gerçekleştirilen adsorpsiyon deneyleri sonrasında elde edilen veriler istatistiksel olarak incelenmiştir. Sıcaklık, pH ve adsorbat .çözeltilisindeki kurşun iyonu derişimi olarak belirlenen üç değişkenin, fındık kabuğu ve üzüm çekirdeği aktif karbonlarının kurşun iyonlarını adsorplama kapasitesine olan etkileri 2^3 faktöriyel tasarım yöntemiyle değerlendirilmiştir. İstatistiksel analizde cevap değişkeni (bağımlı değişken) olarak, adsorbanların adsorpsiyon kapasitesi değerleri alınmıştır. İstatistiksel

değerlendirmede kullanılan temel faktörler ve bu faktörlerin alt ve üst seviyeleri Çizelge 5.5'te, deney planını içeren tasarım matrisi ise Çizelge 5.6' da gösterilmiştir. Çizelge 5.6'da yer alan adsorbanlara ait adsorpsiyon kapasitesi değerleri, adsorbanların optimum adsorpsiyon sürelerinde Çizelge 5.5'te yer alan adsorpsiyon koşullarında gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinde elde edilmiştir. İki seviyeli üç parametrelili tam faktöriyel tasarımda parametrelerin temel etki ve etkileşim katsayıları, standart sapma değerleri, anlamlılık seviyeleri Minitab 15 istatistik programı ile hesaplanmıştır.

Çizelge 5.5: İstatiksel değerlendirmede kullanılan temel faktörler ve seviyeleri.

Faktör	Sembol	Alt seviye(-1)	Üst seviye(+1)
Kurşun iyonu derişimi(ppm)	C ₀	25	750
Sıcaklık (K)	T	298	328
pH	pH	2	5

Çizelge 5.6: 2³ Tam faktöriyel tasarım matrisi ve sonuç değişkenleri.

Deney no:	T	pH	C ₀	Üzüm çekirdeği qe	Fındık kabuğu qe
1	-1	+1	-1	0.869	0.610
2	+1	-1	+1	5.929	5.247
3	-1	-1	+1	8.067	8.119
4	-1	+1	+1	17.075	12.827
5	+1	+1	-1	0.599	0.458
6	-1	-1	-1	0.344	0.372
7	+1	-1	-1	0.259	0.241
8	+1	+1	+1	15.257	12.063

Çizelge 5.6'da verilen tasarım matrisine göre Minitab 15'de %95 güvenilirlik seviyesinde gerçekleştirilen analiz sonuçları Çizelge 5.7 ve Çizelge 5.8'de gösterilmiştir.

Çizelge 5.7: Fındık kabuğu aktif karbonunun adsorpsiyon kapasitesine sıcaklık, pH ve derişimin etkisinin Regresyon analizi sonuçları.

Term	Effect	Coef	SE Coef	t	P
Constant		4.9921	0.2635	18.94	0.003
T	-0.9797	-0.4899	0.2635	-1.86	0.204
pH	2.9947	1.4974	0.2635	5.68	0.030
Co	9.1437	4.5719	0.2635	17.35	0.003
T*Co	-0.8382	-0.4191	0.2635	-1.59	0.253
pH*Co	2.7673	1.3836	0.2635	5.25	0.034
S = 0.745328		PRESS = 17.7764			
R-Sq = 99.46%		R-Sq(pred) = 91.32%		R-Sq(adj) = 98.10%	

Çizelge 5.8: Üzüm çekirdeği aktif karbonunun adsorpsiyon kapasitesine sıcaklık, pH ve derişimin etkisinin Regresyon analizi sonuçları.

Term	Effect	Coef	SE Coef	t	P
Constant		6.0499	0.04620	130.94	0.000
T	-1.0777	-0.5389	0.04620	-11.66	0.007
pH	4.8002	2.4001	0.04620	51.95	0.000
Co	11.0642	5.5321	0.04620	119.73	0.000
T*Co	-0.9003	-0.4501	0.04620	-9.74	0.010
pH*Co	4.3677	2.1839	0.04620	47.27	0.000
S = 0.130683		PRESS = 0.5465			
R-Sq = 99.99%		R-Sq(pred) = 99.84%		R-Sq(adj) = 99.96%	

İstatiksel analizde etki değerleri kıyaslandığında; cevap değişkeni üzerine etkisi diğer etkileşimlere göre küçük olan, faktörlerin üçlü etkileşimleri (T*pH*Co) ile sıcaklık ve pH faktörlerinin ikili etkileşimleri(T*pH) ihmal edilmiştir. İstatiksel analizlerin değerlendirilmesinde kabul edilebilir hata değerini veren p değeri oldukça önemlidir. Mühendislik uygulamalarında kabul edilebilir hata en fazla %5 olup, analizlerde % 95 güvenilirlik aranmakta ve daha küçük p değeri daha anlamlı, daha güvenilir sonuçlar vermektedir[82,83]. Çizelge 5.7' de yer alan analiz sonuçları p değerleri dikkat alınarak incelendiğinde, fındık kabuğundan üretilmiş aktif karbonla gerçekleştirilen adsorpsiyonda, $p > 0,05$ değeriyle sıcaklık ve sıcaklık ile derişimin ikili etkileşiminin etkisi istatiksel açıdan anlamlı değildir. Etki değerleri dikkate alındığında ise adsorpsiyon sürecinde en etkili parametre adsorbat çözeltisindeki kurşun iyonu derişimidir. Kurşun iyonlarının üzüm çekirdeğinden üretilmiş aktif karbon ile adsorpsiyonunda ise sıcaklık, pH ve adsorbat derişimi faktörlerinin her birinin etkili olduğu istatiksel açıdan desteklenmiştir.

Çizelge 5.9 ve 5.10' da istatiksel analizde kullanılan parametrelerin adsorpsiyon kapasitesi üzerine olan etkilerinin Anova analizi sonuçları verilmiştir.

Çizelge 5.9: Fındık kabuğu aktif karbonunun adsorpsiyon kapasitesi için ANOVA analizi sonuçları.

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Main Effects	3	187.073	187.073	62.3577	112.25	0.009
2-Way Interactions	2	16.721	16.721	8.3603	15.05	0.062
Residual Error	2	1.111	1.111	0.5555		
Total	7	204.905				

Çizelge 5.10: Üzüm çekirdeği aktif karbonunun adsorpsiyon kapasitesi için ANOVA analizi sonuçları.

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Main Effects	3	293.243	293.243	97.7477	5723.56	0.000
2-Way Interactions	2	39.775	39.775	19.8877	1164.51	0.001
Residual Error	2	0.034	0.034	0.0171		
Total	7	333.053				

Çizelge 5.9 ve 5.10'da yer alan Anova analizi sonuçlarındaki F ve P değerlerinden, faktörlerin adsorpsiyon kapasitesi üzerine olan temel etkilerinin, ikili etkileşimlerine göre daha kuvvetli olduğu görülmektedir.

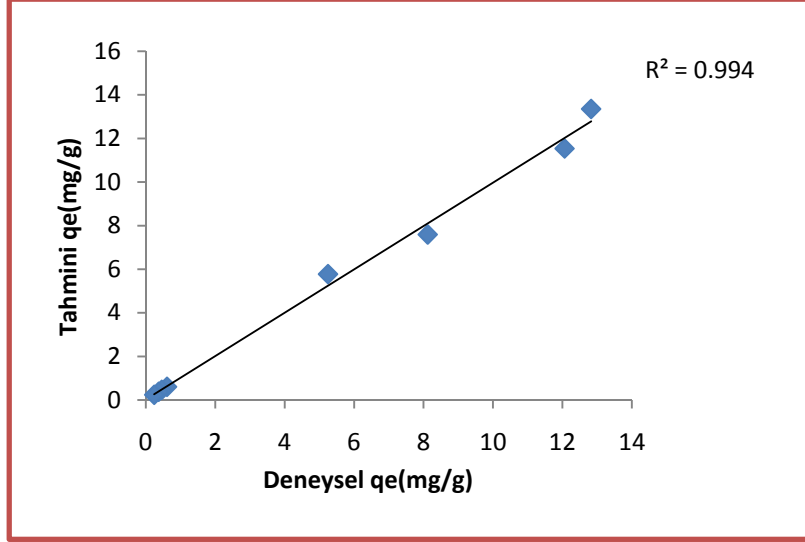
Adsorbanların her biri için Çizelge 5.7 ve 5.8'de yer alan değişkenler ve bu değişkenlerin etkileşimlerine ait etki katsayıları ile oluşturulan model denklemleri Eşitlik 5.3 ve 5.4' te verilmiştir.

$$y_F = 4,9921 + 4,5719X_{C_0} - 0,4899X_T + 1,4974 X_{pH} - 0,4191X_{C_0*T} + 1,3836X_{C_0*pH} \quad (5.3)$$

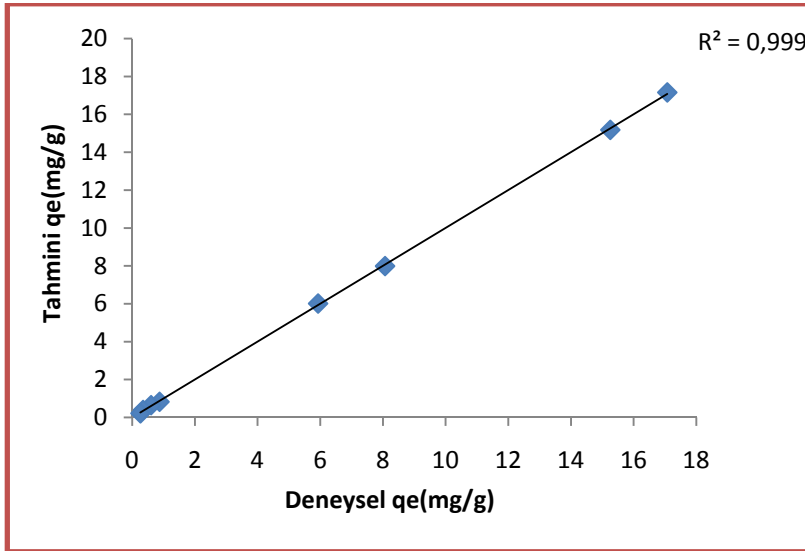
$$y_{\bar{U}} = 6,0499 + 5,5321X_{C_0} - 0,5389X_T + 2,4001 X_{pH} - 0,4501X_{C_0*T} + 2,1839X_{C_0*pH} \quad (5.4)$$

Eşitlik 5.3. ve 5.4'te yer alan y_F ve $y_{\bar{U}}$ sırasıyla, fındık kabuğu ve üzüm çekirdeğinden üretilmiş aktif karbonlar için adsorpsiyon kapasiteleridir. Model denklemlerde yer alan katsayılar incelendiğinde, adsorpsiyon kapasitesi üzerinde en etkili faktörün adsorbat çözeltisindeki kurşun iyonlarının derişimi olduğu görülmektedir. Derişimden sonra kapasite üzerinde en etkili faktörler sırasıyla, adsorbat çözeltisinin pH değeri ile derişim ve pH değerinin ikili etkileşimidir. Diğer değişkenler yanında çok daha az etkili olan sıcaklık da sisteme ters yönde etki etmektedir. Daha önceki bölümlerde de açıklandığı gibi, fındık kabuğu ve üzüm çekirdeğinden üretilen aktif karbonlarla kurşun iyonlarının adsorpsiyonunda adsorpsiyon kapasitesi artan sıcaklıkla azalmaktadır. Ayrıca etkileşimlerin toplam etki değerinin, temel faktörlerin etkisi yanında önemli olduğu görülmektedir.

Eşitlik 5.3 ve 5.4' te verilen model denklemlerinin deneysel sonuçlarla uyumunun kontrolü için, deneylerden elde edilen adsorpsiyon kapasitesi değerleri ve model denklemden hesaplanarak elde edilen kapasite değerleri ile grafikler çizilmiş ve Şekil 5.19 ve 5.20'de verilmiştir.



Şekil 5.19: Fındık kabuğu aktif karbonu için hesaplanmış ve deneysel olarak elde edilmiş adsorpsiyon kapasitesi değerlerinin kıyaslanması.



Şekil 5.20: Üzüm çekirdeği aktif karbonu için hesaplanmış ve deneysel olarak elde edilmiş adsorpsiyon kapasitesi değerlerinin kıyaslanması.

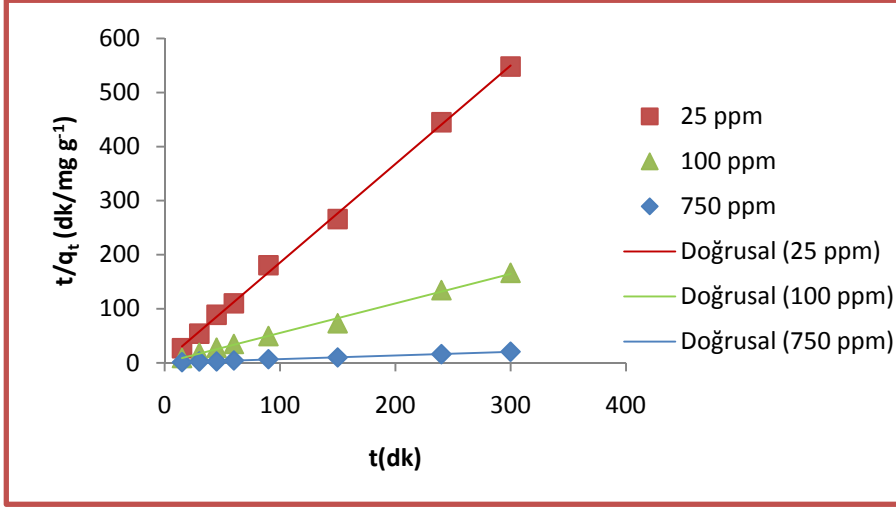
Şekil 5.19 ve 5.20 incelendiğinde her bir adsorban için türetilen ampirik eşitliklerden hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi değerlerinin deneysel kapasite değerleriyle son derece uyumlu olduğu görülmektedir.

5.7 Adsorpsiyon Kinetik Modelinin Belirlenmesi

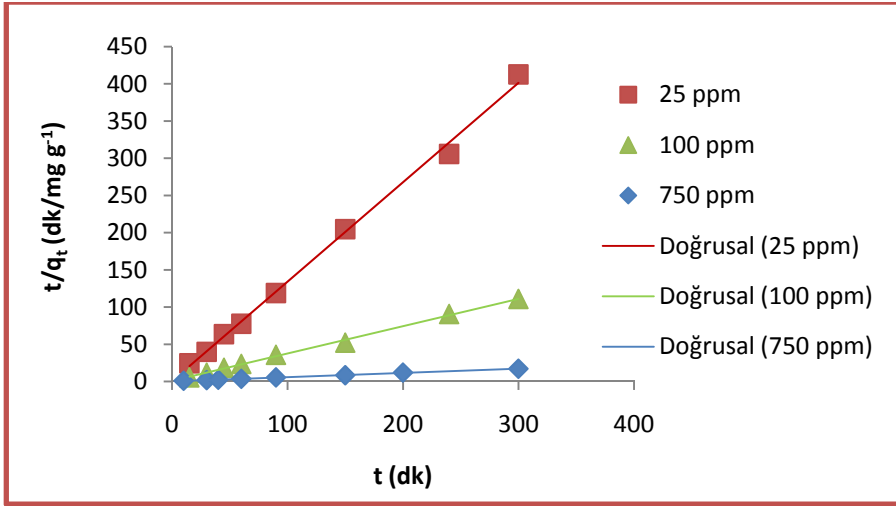
Adsorpsiyon sistemlerinin tasarımında oldukça önemli olan kinetik parametreler, adsorpsiyon hızının ve adsorpsiyon mekanizmasında etkili olan adımların açıklanmasında kullanılmaktadır. Adsorpsiyon süreçlerinin kinetik incelenmesiyle, adsorbat derişimi, adsorpsiyon süresi ve adsorban miktarı gibi değişkenlerin adsorpsiyon mekanizmasına olan etkileri de açıklanabilmektedir[28].

Sulu çözeltilerdeki 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. Sulu çözeltilerdeki kurşun iyonlarının aktif karbonlarla adsorpsiyonu konusunda önceden yapılmış çalışmalarda yüksek karıştırma hızında adsorpsiyon sürecini kontrol eden adımın, kütle transferini esas alan modeller yerine hayali birinci merteye ve/veya hayali ikinci merteye kinetik modelleriyle açıklanabileceği belirtilmiştir[28,42]. Bu sebeple bu çalışmada her iki adsorban için 25, 100 ve 750 ppm derişimindeki ve pH= 5 değerindeki kurşun çözeltileriyle 300 dakikaya kadar zaman aralığında, adsorpsiyon süresinin adsorpsiyon kapasitesine olan etkisi incelenmiş ve elde edilen deneysel verilerle hayali ikinci merteye kinetik modelin uyumluluğu değerlendirilmiştir.

Lineer formu; $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$ şeklinde verilen hayali ikinci merteye kinetik modelle uyumun belirlenmesi için; öncelikle belirli adsorpsiyon süreleri(t) için adsorpsiyon kapasitesi değerleri(q_t) hesaplanmış ve adsorbanların her biri için adsorpsiyon kapasitesinin zamanla değişimini gösteren grafikler çizilmiştir. Fındık kabuğu ve üzüm çekirdeği aktif karbonlarının adsorpsiyon kapasitesinin zamanla değişimini gösteren grafikler Ek B' de verilmiştir. Adsorpsiyon süresine(t) karşılık gelen $\frac{t}{q_t}$ değerleri ile çizilen ve Şekil 5.21 ve 5.22'de verilen kinetik grafiklerinin eğim ve kayım değerinden; denge durumundaki adsorpsiyon kapasitesi(q_e), başlangıç adsorpsiyon hızı($h = k_2 q_e^2$) ve adsorpsiyon hız sabiti(k_2) gibi kinetik parametreler hesaplanmıştır. Adsorbanlara ait, farklı derişimler için hayali ikinci merteye kinetik model katsayıları ile deneysel kapasite değerleri karşılaştırmalı olarak Çizelge 5.11 ve 5.12' de verilmiştir.



Şekil 5.21: Fındık kabuğu aktif karbonu için hayali ikinci mertebe adsorpsiyon kinetiği grafikleri (pH=5, T=298 K).



Şekil 5.22: Üzüm çekirdeği aktif karbonu için hayali ikinci mertebe adsorpsiyon kinetiği grafikleri (pH=5, T=298 K).

Çizelge 5.11: Fındık kabuğu aktif karbonu için hayali ikinci mertebe model katsayıları ile farklı derişimlerde deneysel ve hesaplanan kapasite değerleri.

C ₀ (ppm)	q _e (mg/g) (hesaplanan)	k ₂ (gmg ⁻¹ dk ⁻¹)	h (mgg ⁻¹ dk ⁻¹)	R ²	q _e (mg/g) (deneysel)
25	0,548	1,145	0,344	0,999	0,564
100	1,832	0,449	1,506	0,995	2,054
750	14,837	0,025	5,486	0,997	14,970

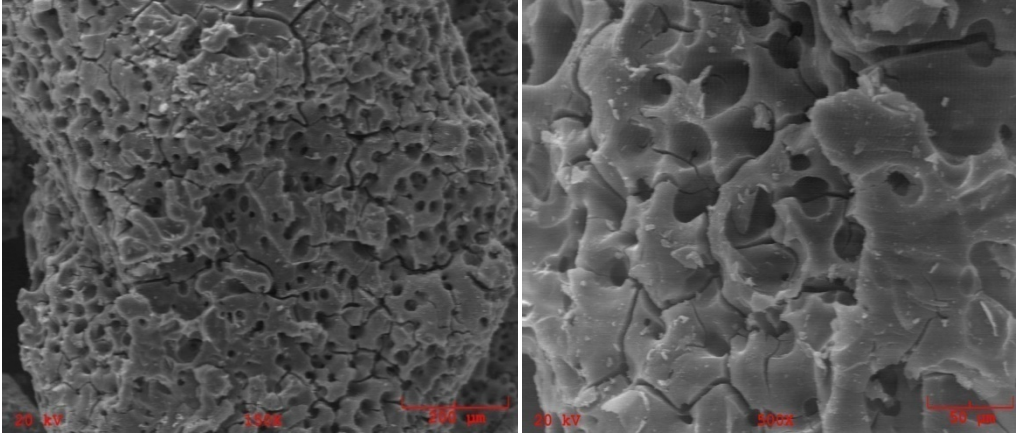
Çizelge 5.12: Üzüm çekirdeği aktif karbonu için hayali ikinci mertebe model katsayıları ile farklı derişimlerde deneysel ve hesaplanan kapasite değerleri.

$C_0(\text{ppm})$	$q_e(\text{mg/g})$ (hesaplanan)	k_2 ($\text{gmg}^{-1}\text{dk}^{-1}$)	h ($\text{mgg}^{-1}\text{dk}^{-1}$)	R^2	$q_e(\text{mg/g})$ (deneysel)
25	0,748	4,103	2,296	0,997	0,74
100	2,724	0,158	1,173	0,998	2,72
750	17,606	0,054	16,694	0,999	17,70

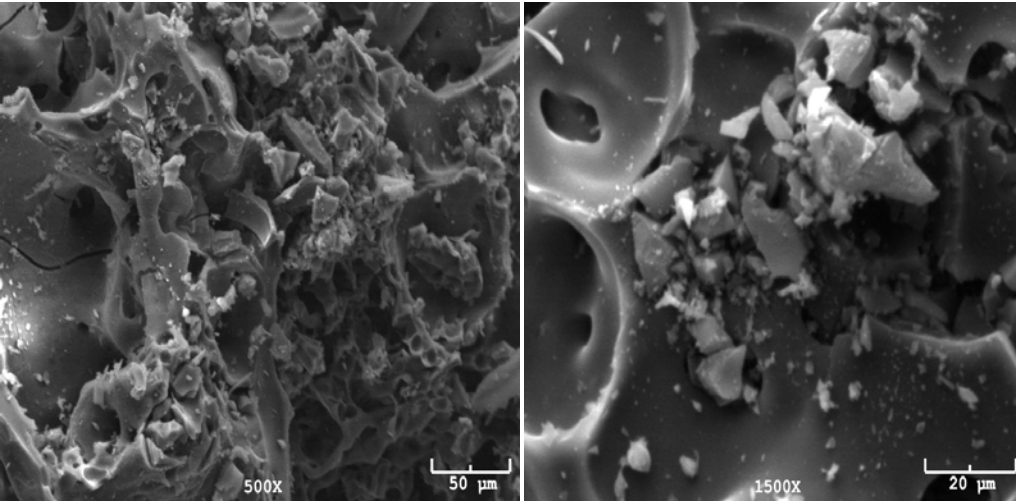
Çizelge 5.11 ve 5.12 incelendiğinde her iki adsorban için artan kurşun iyon derişimiyle birlikte adsorpsiyon kapasitesinin arttığı ve hayali ikinci mertebe hız sabitinin azaldığı görülmektedir. Aynı zamanda artan derişimle birlikte başlangıç adsorpsiyon hızı da artmaktadır. Adsorpsiyon ortamında fazla miktarda kurşun iyonu bulunduğunda, adsorban yüzeyleri hızla ortamdaki iyonlar tarafından kaplanmakta ve zamanla daha yavaş ilerleyen adsorpsiyon süreci dengeye ulaşmaktadır. Fındık kabuğu aktif karbonuna göre daha gözenekli yapıda ve daha küçük tanecik boyutunda olan üzüm çekirdeği aktif karbonunun hız sabiti değerleri daha büyük olduğundan üzüm çekirdeği aktif karbonu ile birim zamanda daha fazla miktarda kurşun iyonu adsorplanabileceği anlaşılmaktadır. Şekil 5.21 ve 5.22'deki lineer doğruların korelasyon katsayıları(R^2)incelendiğinde pH=5 ve 298 K sıcaklığında gerçekleştirilen kurşun adsorpsiyonu mekanizmasının her iki adsorban için hayali ikinci mertebe kinetik modeli ile uyumlu olduğu anlaşılmaktadır. Ayrıca model denkleminde hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi değerleriyle, deneysel olarak belirlenen değerlerin birbirine yakın olduğu görülmektedir. Bu durumda, bu çalışmada gerçekleştirilen adsorpsiyon sürecinde hız belirleyici adımın, kimyasal etkileşimler yoluyla adsorpsiyon olacağı söylenebilir.

5.8 Adsorbanların Mikroyapı Görüntüleri

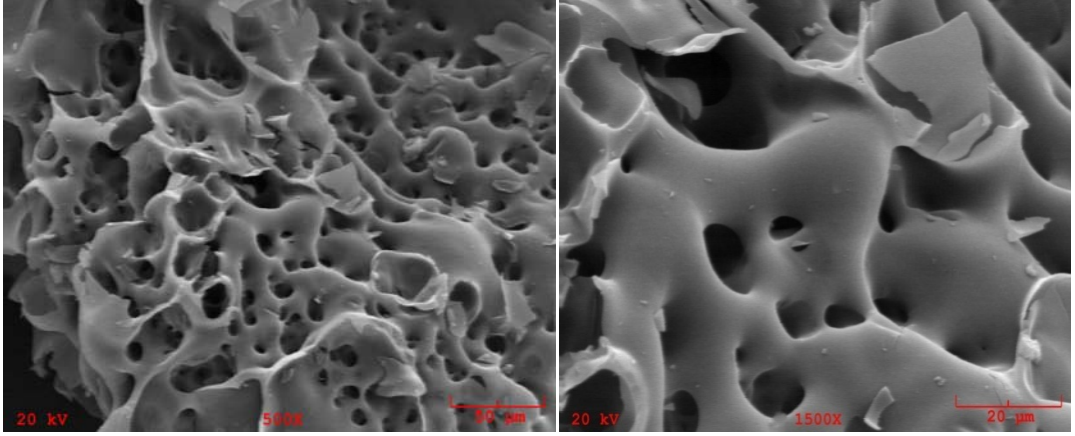
Fındık kabuğu ve üzüm çekirdeğinden üretilmiş aktif karbonların adsorpsiyon öncesi ve sonrasındaki SEM mikro yapı görüntüleri Şekil 5.23-5.26'da görülmektedir.



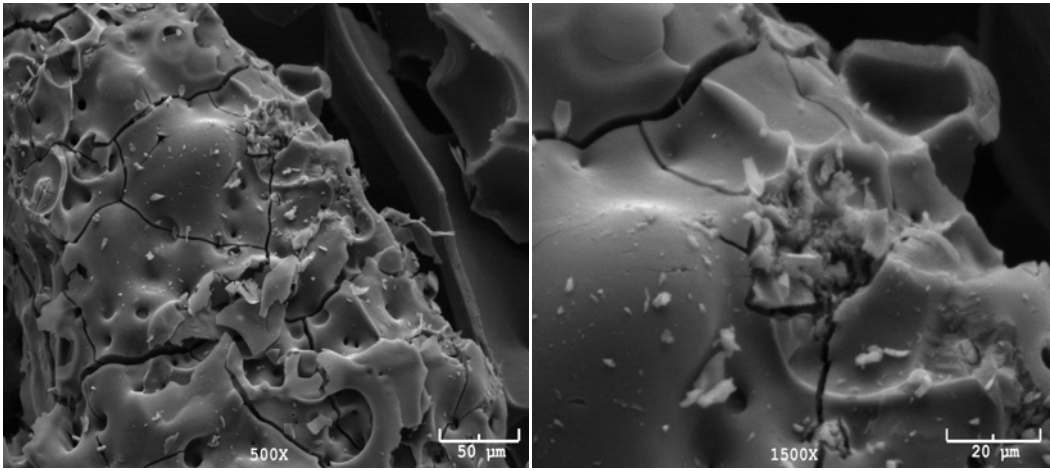
Şekil 5.23: Fındık kabuğu aktif karbonunun adsorpsiyon öncesi mikroyapı görüntüleri.



Şekil 5.24: Fındık kabuğu aktif karbonunun adsorpsiyon sonrası mikroyapı görüntüleri.



Şekil 5.25: Üzüm çekirdeği aktif karbonunun adsorpsiyon öncesi mikroyapı görüntüleri.



Şekil 5.26: Üzüm çekirdeği aktif karbonunun adsorpsiyon sonrası mikroyapı görüntüleri.

Aktif karbonların, pH=5 değerinde ve 750 ppm derişimdeki kurşun çözeltisinden 298 K sıcaklıkta gerçekleştirilen adsorpsiyon işlemi sonrasında alınan mikro yapı görüntüleri incelendiğinde , kurşun iyonlarının aktif karbon yüzeyinde tutunduğu ve amaçlanan adsorplama işleminin başarıyla gerçekleştirildiği görülmektedir.

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

6.1 Sonuçlar

Fındık kabuğu ve üzüm çekirdeğinden üretilmiş aktif karbonlarla, sulu çözeltideki kurşun iyonlarının adsorpsiyonuna sıcaklık, pH, adsorbat derişimi ve adsorban özelliklerinin etkisinin ve ayrıca adsorpsiyon sürecinin izoterm modelleri ve kinetik modeller ile uyumunun incelendiği bu çalışmada elde edilen genel sonuçlar aşağıdaki şekilde sıralanabilir:

- Farklı sıcaklık ve pH değerlerinde gerçekleştirilen kesikli adsorpsiyon deneyleri ile kurşun iyonlarının giderilmesinde optimum süre, fındık kabuğundan üretilmiş aktif karbon için 150 dk, üzüm çekirdeğinden üretilmiş aktif karbon için ise 120 dk olarak belirlenmiş ve fındık kabuğuna göre daha küçük tanecik boyutunda olup, daha geniş yüzey alanı ve daha fazla gözenekliliğe sahip olan üzüm çekirdeği aktif karbonuyla, kısa zamanda daha fazla miktarda kurşun adsorpsiyonun gerçekleştirilebileceği tespit edilmiştir.
- Adsorbat çözeltisinin pH değerinin kurşun iyonlarının adsorpsiyonu sürecinde önemli bir parametre olduğu ve her iki adsorban için adsorpsiyon kapasitesinin artan pH ile arttığı ve ayrıca en etkili adsorpsiyonun pH= 5 olduğu durumda gerçekleştirilebileceği tespit edilmiştir.
- Her iki adsorban için, 298, 313 ve 328 K sıcaklıklarda ve pH 2 ve 5 değerlerinde gerçekleştirilen adsorpsiyon deneyleri sonrasında, adsorpsiyon sıcaklığındaki artışla adsorpsiyon kapasitesinin biraz azaldığı belirlenmiş; yani adsorpsiyon işleminin ekzotermik bir süreç olduğu tespit edilmiştir.
- Adsorpsiyon öncesindeki adsorbat çözeltisindeki kurşun iyonları derişiminin adsorpsiyon süreci üzerinde oldukça etkili bir parametre olduğu belirlenmiştir. Artan kurşun iyonu derişimiyle birlikte adsorpsiyon kapasitesinin arttığı ve her iki adsorban için en yüksek adsorpsiyon kapasitesi değerinin başlangıç kurşun iyon derişimi 750 ppm olan adsorbat çözeltisinden pH =5’de ve 298 K sıcaklıkta optimum adsorpsiyon süresinde gerçekleştirilen

adsorpsiyon sonrasında elde edildiği belirlenmiştir. Bu koşullarda belirlenen en yüksek adsorpsiyon kapasitesi değeri üzüm çekirdeğinden üretilmiş aktif karbon için 17.1 mg/g iken, fındık kabuğundan üretilmiş aktif karbon için 12.8 mg/g olmuştur.

- Her iki adsorban için adsorpsiyon denge durumunda elde edilen deneysel sonuçlardan türetilen Freundlich, Langmuir ve Temkin izoterm modellerine ait R^2 değerleri incelendiğinde, adsorpsiyon sürecinin Freundlich ve Langmuir modelleri ile uyumlu olduğu belirlenmiştir. Fakat izoterm modellerinden hesaplanarak bulunan adsorpsiyon kapasiteleri ile deneysel değerler kıyaslandığında tüm deney koşullarında sisteme en uygun modelin Freundlich izoterm modeli olduğu saptanmıştır.
- Freundlich izoterm denklemlerinden hesaplanan ve adsorbanların adsorpsiyon kapasitesi hakkında fikir veren K_f katsayıları incelendiğinde de üzüm çekirdeğinden üretilmiş aktif karbonun kapasitesinin, fındık kabuğundan üretilmiş aktif karbona göre daha yüksek olduğu belirlenmiş ve yine her iki adsorban için en yüksek kapasitesinin, çözelti pH değerinin 5 ve adsorpsiyon sıcaklığının 298K olduğu koşullarda elde edildiği tespit edilmiştir.
- Adsorbanların adsorpsiyon kapasitesi üzerine sıcaklık, pH ve adsorbat çözeltisindeki kurşun iyonlarının başlangıç derişimi gibi parametrelerin temel etki ve etkileşimleri 2^3 tam faktöriyel tasarım yöntemiyle incelenmiş ve adsorpsiyon kapasitesi üzerinde en etkili parametrenin adsorbat çözeltisindeki kurşun iyonlarının başlangıç derişimi olduğu anlaşılmıştır. Derişimin ardından adsorpsiyon kapasitesini en çok pH değeri ve derişim ile pH ikili etkileşiminin etkilediği belirlenmiştir. İstatiksel değerlendirme sonuçlarından da, sıcaklığın etkisinin diğer temel etkilerle kıyaslandığında ters yönde ve oldukça düşük olduğu saptanmıştır.
- Adsorbanların adsorpsiyon kapasitelerinin tahmini olarak hesaplanabilmesi için, istatiksel analiz sonrasında elde edilen katsayılarla fındık kabuğu aktif karbonu için korelasyon katsayısı (R^2) 0.9946 olan, üzüm çekirdeği aktif karbonu için ise korelasyon katsayısı 0.9999 olan model denklemleri elde edilmiştir.

- Adsorpsiyon mekanizmasında hız belirleyen adımın tespit edilmesi için zamanla adsorpsiyon kapasitesinin değişimi incelenmiş ve her iki adsorban için elde edilen deneysel sonuçların hayali ikinci mertebe kinetik modelle uyumlu olduğu belirlenmiştir. Hayali ikinci mertebe kinetik modelden hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi değerleri ile deneysel olarak elde edilen değerlerin uyumlu olması, adsorpsiyon mekanizmasının hız belirleyen adımının kimyasal etkileşimlerle adsorpsiyon olduğunu göstermiştir.
- Bu çalışmada kullanılan aktif karbonların fiziksel ve kimyasal özellikleriyle uyumlu deneysel sonuçlar elde edilmiştir. Fındık kabuğundan üretilmiş aktif karbona göre, daha geniş yüzey alanı, daha yoğun gözenek yapısı ve daha küçük tanecik boyutuna sahip olan üzüm çekirdeği aktif karbonunun kurşun iyonlarının gideriminde daha etkili bir adsorban olduğu anlaşılmıştır. Aynı derişim ve pH değerlerindeki kurşun çözeltileri ile aynı sıcaklık değerinde gerçekleştirilen adsorpsiyon sonrasındaki sonuçlar kıyaslandığında, her koşulda üzüm çekirdeği aktif karbonunun fındık kabuğuna göre daha etkili bir adsorban olması, adsorbanların fiziksel ve kimyasal özelliklerinin de adsorpsiyon proseslerinde son derece önemli olduğunu göstermiştir.
- Aktif karbonların adsorpsiyon öncesi ve sonrası mikroyapı görüntüleri incelendiğinde ise, adsorbat çözeltisindeki kurşun iyonlarının aktif karbonların yüzeyinde tutunduğu ve dolayısıyla kurşun iyonları adsorpsiyonunun başarıyla gerçekleştirildiği görülmüştür.

6.2 Öneriler

Kurşun iyonlarının adsorpsiyon yoluyla giderilmesi konusunda yapılan araştırmalarda, en etkili ve ucuz maliyetli adsorbanların üretimi ve üretilen bu adsorbanların adsorpsiyon koşullarının iyileştirilmesi gibi konular üzerinde durulmaktadır. Bu çalışmada da, artık biyokütleler olan fındık kabuğu ve üzüm çekirdeğinden üretilmiş aktif karbonlarla kurşun gideriminde etkili olan parametreler incelenmiştir. Deneysel çalışmalardan edinilen tecrübe ve kurşun iyonlarının adsorpsiyonu konusunda yapılan araştırmalardan edinilen bilgiler doğrultusunda çalışmanın güçlü ve zayıf yönleri değerlendirilerek, bazı öneriler aşığıda sıralanmıştır.

- Kurşun iyonlarının adsorpsiyon yoluyla giderilmesinde, doğal olan ve bol bulunan ticari adsorbanlara alternatif olarak özellikle atıkların aktivasyon süreçlerinden geçirilerek yeniden değerlendirilmesine yönelik çalışmalar popüler olmaktadır. Bu çalışmada da bitkisel artıklar olan fındık kabuğu ve üzüm çekirdeğinden üretilmiş adsorbanlar tercih edilmiştir. Fındık kabuğu ve üzüm çekirdeğinin diğer kullanım alanları da göz önüne alınarak, sürdürülebilir ve diğer ticari adsorbanlarla yarışabilecek niteliklere sahip olmaları yönünde çalışmalar yapılabilir.
- Bu çalışmada toz halinde olan üzüm çekirdeği ve granül halde olan fındık kabuğu aktif karbonları kullanılmıştır. Kurşun iyonları giderimindeki etkinliği arttırmak için, fındık kabuğundan üretilmiş aktif karbonun öğütülerek tanecik boyutundaki değişikliğin ve kullanılan adsorbanların miktarındaki değişikliğin adsorpsiyon sürecine olan etkileri incelenebilir. Ayrıca kesikli olarak gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinin, sürekli sistemlerdeki etkinliği de test edilebilir.
- Sıcaklığın adsorpsiyon sürecine olan etkisi adsorpsiyon termodinamiğinin aydınlatılması açısından değerlendirilebilir.
- Adsorpsiyon mekanizmasının aydınlatılmasında difüzyon süreçlerinin etkisi incelenebilir.
- Bu çalışmada kullanılan aktif karbonların kurşun iyonlarının yanında farklı iyonları da içeren atık sulardan kurşun iyonlarını adsorplama özellikleri incelenebilir.

KAYNAKLAR

- [1] Casas, S.C. and Sordo, J., 2006. *Lead Chemistry, Analytical Aspects, Environmental Impact and Health Effects*, Elsevier.
- [2] Madencilik Özel ihtisas Komisyonu Raporu, 2001. Metal Madenler Alt Komisyonu Kurşun-Çinko-Kadmiyum Çalışma Grubu Raporu, *Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı*, ISBN 975- 19- 2858- 3, Ankara.
- [3] U.S. Department of Health and Human Services, 2007. *Toxicological Profile for Lead*, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry.
- [4] Sarkar, B., 2002. *Heavy Metals in the Environment*, Marcel Dekker Inc., New York.
- [5] Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, 2004. Yayımlandığı Resmi Gazete Tarihi: 31 Aralık Cuma 2004, Sayı: 25687.
- [6] Url-1 < <http://who.int/water-sanitation-health/dwq/fulltext.pdf>>, alındığı tarih 6.6.2009.
- [7] TS-266, 2005. Türk Standardı, Sular- *İnsani Tüketim Amaçlı Sular*, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.
- [8] Url-2 < <http://epa.gov/air.criteria.htm>>, alındığı tarih 6.6.2009
- [9] Özacar, M., Şengil, İ.A. and Türkmenler, H., 2008. Equilibrium and kinetic data and adsorption mechanism for adsorption of lead onto valonia tannin resin, *Chemical Engineering Journal*, **143**, 32-42.
- [10] Kolodynska, D., Skwarek, E., Hubicki, Z. and Janusz, W., 2009. Effect of adsorption of Pb(II) and Cd(II) ions in the presence of EDTA on the characteristics of electrical double layers at the ion exchanger/NaCl electrolyte solution interface, *Journal of Colloid and Interface Science*, **333**, 448-456.
- [11] Eroğlu, V., 2002. *Atıksuların tasfiyesi*, Su Vakfı Yayınları, İstanbul.
- [12] Ford, D.L., 1992. *Toxicity Reduction: Evaluation and Control*, Vol. 3, Technomic Publishing Company Inc., Lancaster, PA.
- [13] Cooke, M. and Poole, C.F., 2000. *Encyclopedia of Separation Science*, Vol. 7, Academic Press, London.
- [14] Integrated Pollution Prevention and Control Reference Document on *Best Available Techniques for the Waste Treatments Industries*, European Commission.
- [15] Raousseau, R.V.V., 1987. *Handbook of Separation Process Technology*, Georgia Institute of Technology, Wiley, New York.

- [16] Baker, R.W., 2004. *Membran Technology and Applications*, Second Edition, John Wiley & Sons, England.
- [17] Drinan, J.E., 2001. *Water & Waste Water Treatment*, A Guide for the Nonengineering Professional, CRC Press, USA.
- [18] Svarovsky, L., 2000. *Solid-liquid Separation*, Fourth edition, Butterworth Heinemann.
- [19] Weber, W.J., 1972. *Physicochemical Processes: For Water Quality Control*, Wiley Interscience, NY. pp.199-255.
- [20] Başural, Y., 1996. Çeşitli Adsorbanlarla fosfat giderilmesi, *Yüksek Lisans Tezi* İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [21] Mc Kay, G., *Use of adsorbents for the removal of pollutants from waste water*, CRC Press, USA.
- [22] Özçimen, D., 2007. Çeşitli bitkisel atıkların karbonizasyon yoluyla değerlendirilmesi, *Doktora Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [23] Yuana, H., Zhanga, J., Lua, Z., Mina, H. and Wuc, C., 2009. Studies on biosorption equilibrium and kinetics of Cd²⁺ by *Streptomyces* sp. K33 and HL-12, *Journal of Hazardous Materials*, **164**, 423–431.
- [24] Onyancha, D., Mavura, W., Ngila, J.C., Ongoma, P. and Chacha, J., 2008. Studies of chromium removal from tannery wastewaters by algae biosorbents, *Spirogyra condensata* and *Rhizoclonium hieroglyphicum*, *Journal of Hazardous Materials*, **158**, 605–614.
- [25] Erdoğan, Y.A., 2005. Atık sulardan çeşitli adsorbanlarla arsenik giderimi, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [26] Othmer, K., 2008. *Separation Technology*, Second Edition, Vol.1, John Wiley&Sons, USA. pp.85-156.
- [27] Url-3 <<http://en.wikipedia.org/wiki/Adsorption>>, alındığı tarih 11.4.2009.
- [28] Li, W., Zhang, L., Peng, J., Li, N., Zhang, S. and Guo, S., 2008. Tobacco stems as a low cost adsorbent for the removal of Pb(II) from wastewater: Equilibrium and kinetic studies, *Industrial Crops and Products*, **28**, 294–302.
- [29] Küçükgül, E.Y., 2004. Ticari aktif karbon üretimi ve özelliklerinin belirlenmesi, DEÜ Mühendislik Fakültesi, *Fen ve Mühendislik Dergisi*, **6(3)**, 41-56.
- [30] Aygün, A., 2002. Yerli doğal hammaddelerden aktif karbon üretimi ve adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [31] Filiz, E., 2007. Doğal kaynaklardan elde edilen adsorbanlarla sulardan ağır metal giderimi, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [32] Chaari, I., Fakhfakh, E., Chakroun, S., Bouzid, J., Boujelben, N., Feki, M., Rocha, F. and Jamoussi, F., 2008. Lead removal from aqueous solutions by a Tunisian smectitic clay, *Journal of Hazardous Materials*, **156**, 545–551.

- [33] **Paulino, A.T., Santos, L.B. and Nozaki, J.**, 2008. Removal of Pb^{2+} , Cu^{2+} , and Fe^{3+} from battery manufacture wastewater by chitosan produced from silkworm chrysalides as a low-cost adsorbent, *Reactive & Functional Polymers*, **68**, 634–642.
- [34] **Url-4**<http://en.wikipedia.org/wiki/Activated_alumina>, alındığı tarih 12.4.2009
- [35] **Marsh, H.**, 2002. *Porosity in carbons*, in Foundation Course Lectures, United Kingdom. pp.1-20.
- [36] **Gerhartz, W.**, 1986. *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, **A5.**, 124-140, VCH, Almanya.
- [37] **Kroschwitz, J.I.**, 1992. *Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology*, Fourth. Edition., 1015-1035, John Wiley&Sons, USA.
- [38] **Singh, C.K., Sahu, J.N., Mahalik, K.K., Mohanty, C.R., Mohan, B.R. and Meikap, B.C.**, 2008. Studies on the removal of Pb(II) from wastewater by activated carbon developed from *Tamarind wood* activated with sulphuric acid, *Journal of Hazardous Materials*, **153**, 221–228.
- [39] **Madhava Rao, M., Chandra Rao, G.P., Seshaiyah, K., Choudary, N.V. and Wang, M.C.**, 2008. Activated carbon from *Ceiba pentandra* hulls, an agricultural waste, as an adsorbent in the removal of lead and zinc from aqueous solutions, *Waste Management*, **28**, 849-858.
- [40] **Sekar, M., Sakthi, V. and Rengaraj, S.**, 2004. Kinetics and equilibrium adsorption study of lead(II) onto activated carbon prepared from coconut shell, *Journal of Colloid and Interface Science*, **279**, 307–313.
- [41] **Pehlivan, E., Yanık, B.H., Ahmetli, G. and Pehlivan, M.**, 2008. Equilibrium isotherm studies for the uptake of cadmium and lead ions onto sugar beet pulp, *Bioresource Technology*, **99**, 3520–3527.
- [42] **Naiya, T.K., Bhattacharya, A.K., Mandal, S. and Das, S.K.**, 2008. The sorption of lead(II) ions on rice husk ash, *Journal of Hazardous Materials*, **163**, 1254-1264.
- [43] **Patnukao, P., Kongsuwan, A. and Pavasant, P.**, 2008. Batch studies of adsorption of copper and lead on activated carbon from *Eucalyptus camaldulensis* Dehn. Bark, *Journal of Environmental Sciences*, **20**, 1028–1034.
- [44] **Gupta, V.K., Gupta, M. and Sharma, S.**, 2001. Process development for the removal for the removal of lead and chromium from aqueous solutions using red mud- an aluminium industry waste, *Water Research*, **35(5)**, 1125-1134.
- [45] **Imamoglu, M. and Tekir, O.**, 2008. Removal of copper (II) and lead (II) ions from aqueous solutions by adsorption on activated carbon from a new precursor hazelnut husks, *Desalination*, **228**, 108–113.
- [46] **El-Ashtoukhya, E.S.Z., Amin, N.K. and Abdelwahab, O.**, 2008. Removal of lead (II) and copper (II) from aqueous solution using pomegranate peel as a new adsorbent, *Desalination*, **223**, 162–173.

- [47] **Ayyappana, R., Carmalin, S.A., Swaminathan, K. and Sandhya, S.,** 2005. Removal of Pb(II) from aqueous solution using carbon derived from agricultural wastes, *Process Biochemistry*, **40**, 1293–1299.
- [48] **Gupta, N., Amritphale, S.S. and Chandra, N.,** 2008. Removal of lead from aqueous solution by hybrid precursor prepared by rice hull, *Journal of Hazardous Materials*, **163**, 1194- 1198.
- [49] **Sarikaya, Y.,** 2000. *Fizikokimya*, Gazi Kitapevi, Ankara. pp.633-672.
- [50] **Tien, C.,** 1994. *Adsorption Calculations and Modeling*, Butterworth-Heinemann, MA. pp.15-41.
- [51] **Dabrowski, A. and Tertykh, V.A.,** 1996. *Adsorption on New and Modified Inorganic Sorbents*, Elsevier, Netherlands.
- [52] **Noll, E.K., Gounaris, V. and Hov, W.S.,** 1992. *Adsorption Technology for Air and Water Pollution Control*, Lewis Publishers. pp. 34-48.
- [53] **Condon, J.B.,** 2006. *Surface Area and Porosity determinations by Physisorption Measurements and Theory*, Elsevier, Netherlands. pp.1-90.
- [54] **Inglezakis, V.J. and Pouloupoulos, S.G.,** 2006. Adsorption, ion Exchange and catalysis design of operations and environmental applications, Elsevier, Netherlands. pp. 262-272.
- [55] **Nunes, A.A., Franca, A.S. and Oliveira, L.S.,** 2009. Activated Carbons from waste biomass: An alternative use for biodiesel production solid residues, *Bioresource Technology*, **100**, 1786-1792.
- [56] **Hameed, B.H. and Daud, F.B.M.,** 2008. Adsorption studies of basic dye on activated carbon derived from agricultural waste: Hevea brasiliensis seed coat, *Chemical Engineering Journal*, **139**, 48-55.
- [57] **Nadeem, M., Mahmood, A., Shahid, S.A., Shah, S.S., Khalid, A.M. and McKay, G.,** 2006. Sorption of lead from aqueous solution by chemically modified carbon adsorbents, *Journal of Hazardous Materials*, **B138**, 604–613.
- [58] **Lagergren, S.,** 1898. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar, Band, 24(4)*, 1–39.
- [59] **Ho, Y.S. and McKay, G.,** 1999. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, **34**, 451–465.
- [60] **Ho, Y.S. and McKay, G.,** 1998a. The sorption of lead(II) ions on peat, *Water Research*, **33(2)**, 578-584.
- [61] **Ho, Y.S. and McKay, G.,** 1998b. Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood, *Process Safety and Environmental Protection*, **76B**, 183-191..

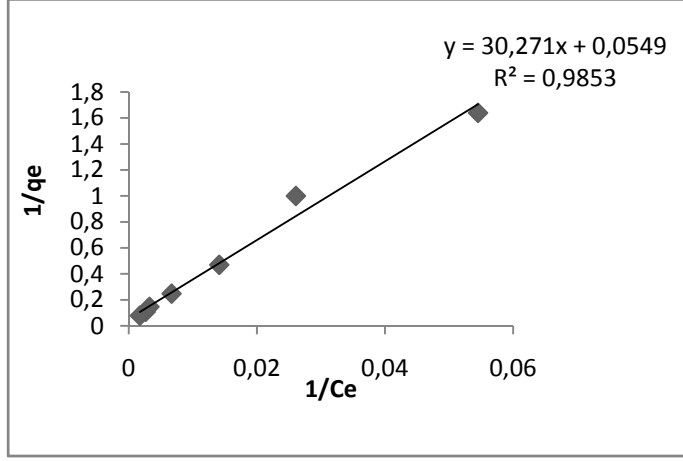
- [62] Ho, Y.S. and McKay, G., 2000. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat, *Water Research*, **34**(3), 735-742.]
- [63] Ho, Y.S. and McKay, G., 1998c. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents, *Process Safety and Environmental Protection*, **76B**, 332-340.
- [64] Bhattacharyya, K.G. and Gupta, S.S., 2006. Adsorption of Fe(III) from water by natural and acid activated clays: Studies on equilibrium isotherm, kinetics and thermodynamics of interactions, *Adsorption*, **12**, 185–204.
- [65] Weber, W.J. and Morris, J.C., 1963. Kinetics of adsorption of Carbon from Solutions *J. Sanit. Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng.*, **89**, 31–63.
- [66] Gerçel, Ö. and Gerçel, H.F., 2007. Adsorption of lead(II) ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from biomass plant material of *Euphorbia rigida*, *Chemical Engineering Journal*, **132**, 289-297.
- [67] Aroua, M.K., Leong, S.P.P., Teo, L.Y., Yin, C.Y. and Daud, W.M.A.W., 2008. Real-time determination of kinetics of adsorption of lead(II) onto palm shell-based activated carbon using ion selective electrode, *Biosource Technology*, **99**, 5786-5792.
- [68] McKay, G., Otterburn, M.S. and Sweeney, A.G., 1981. Surface mass transfer processes during colour removal from effluent using silica, *Water Research*, **15**, 327–331.
- [69] Mittal, A., Kaur, D. and Mittal, J., 2009. Batch and bulk removal of a triarylmethane dye, Fast Green FCF, from wastewater by adsorption over waste materials, *Journal of Hazardous Materials*, **163**, 568–577.
- [70] Naiyaa, T.K., Chowdhury, P., Bhattacharya, A.K. and Das, S.K., 2009. Saw dust and neem bark as low-cost natural biosorbent for adsorptive removal of Zn(II) and Cd(II) ions from aqueous solutions, *Chemical Engineering Journal*, **148**, 68–79.
- [71] Doğan, M., Abak, H. and Alkan, M., 2009. Adsorption of methylene blue onto hazelnut shell: Kinetics, mechanism and activation parameters, *Journal of Hazardous Materials*, **164**, 172–181.
- [72] Mall, I.D., Srivastava, V.C. and Agarwal, N.K., 2007. Adsorptive removal of Auramine-O: Kinetic and equilibrium study, *Journal of Hazardous Materials*, **143**, 386–395.
- [73] Srivastava, V.C., Swamy, M.M., Mall, I.D., Prasad, B. and Mishra, I.M., 2006. Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, **272**, 89–104.
- [74] Mane, V.S., Mall, I.D. and Srivastava, V.C., 2007. Kinetic and equilibrium isotherm studies for the adsorptive removal of Brilliant Green dye from aqueous solution by rice husk ash, *Journal of Environmental Management*, **84**, 390–400.

- [75] **Zhu, S., Hou, H. and Xue, Y.**, 2008. Kinetic and isothermal studies of lead ion adsorption onto bentonite, *Applied Clay Science*, **40**, 171-178.
- [76] **Guo, W., Zhang and Shan, X.**, 2008. Adsorption of metal ions on lignin, *Journal of Hazardous Materials*, **151**, 134-142.
- [77] **Yurtsever, M. and Şengil, I.A.**, 2009. Biosorption of Pb(II) ions by modified quebracho tannin resin, *Journal of Hazardous Materials*, **163**, 58-64
- [78] **Gupta, V.K. and Rastogi, A.**, 2008. Biosorption of lead(II) from aqueous solutions by non-living algal biomass :*Oedogonium* sp. and *Nostoc* sp.—A comparative study, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **64**, 170-178.
- [79] **Elouear, Z., Bouzid, J., Boujelben, N., Feki, M., Jamoussi, F. and Montiel, A.**, 2008. Heavy metal removal from aqueous solutions by activated phosphate rock, *Journal of Hazardous Materials*, **156**, 412-420.
- [80] **Huang, Y.H., Hsueh, C.L., Huang, P.C., Su, L.C. and Chen, C.Y.**, 2007. Adsorption thermodynamic and kinetic studies of Pb(II) removal from water onto a versatile Al₂O₃-supported iron oxide, *Separation and Purification Technology*, **55**, 23-29.
- [81] **Guerra, D.L., Lemos, V.P., Angelica, R.S. and Airoidi, C.**, 2008. The modified clay performance in adsorption process of Pb²⁺ ions from aqueous phase-Thermodynamic study, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **322**, 79-86.
- [82] **Montgomery, D.C.**, 2001. *Design and Analysis of Experiments*, Fifth Edition, John Wiley & Sons, New York.
- [83] **Nabeel, A.J.**, 2009. Studying the influence of process parameters on the catalytic carbon nanofibers formation using factorial design, *Chemical Engineering Journal*, **151**, 367-371.

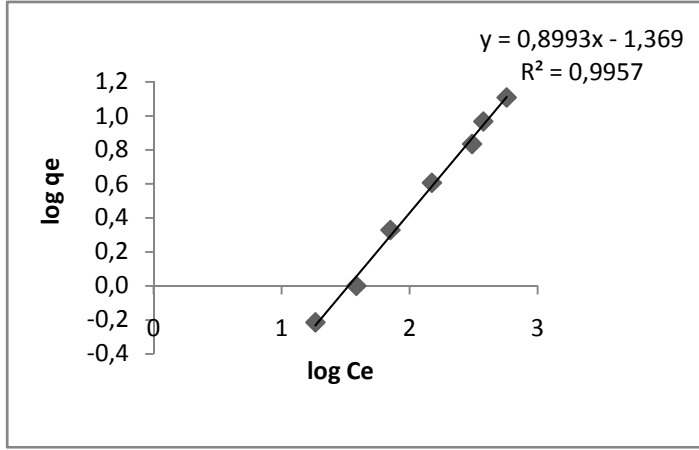
EKLER

EK A : Fındık kabuğu ve üzüm çekirdeğinden üretilmiş aktif karbonlarla kurşun adsorpsiyonu deney sonuçlarının Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermeleri.

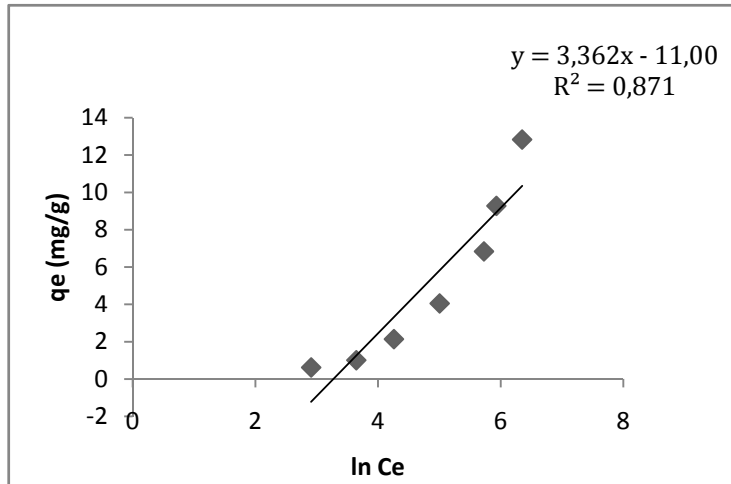
EK B : Fındık kabuğu ve üzüm çekirdeği aktif karbonlarının kurşun adsorpsiyon kapasitelerinin zamanla değişimi.



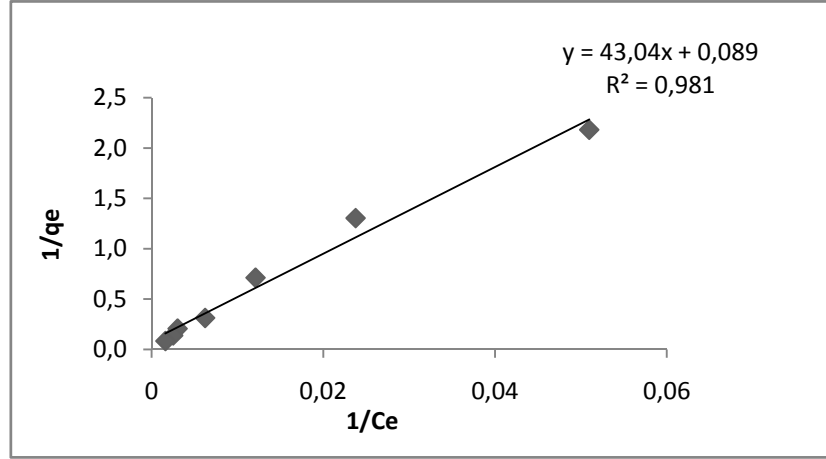
Şekil A.1: Fındık kabuğu aktif karbonu ile 298K ve pH=5'te gerçekleştirilen kurşun adsorpsiyonu deney sonuçlarının Langmuir izotermi ile uyumu.



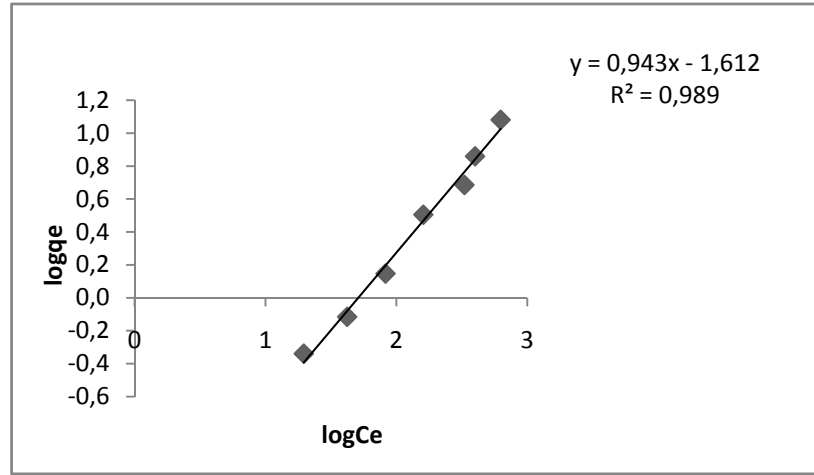
Şekil A.2: Fındık kabuğu aktif karbonu ile 298K ve pH=5'te gerçekleştirilen kurşun adsorpsiyonu deney sonuçlarının Freundlich izotermi ile uyumu.



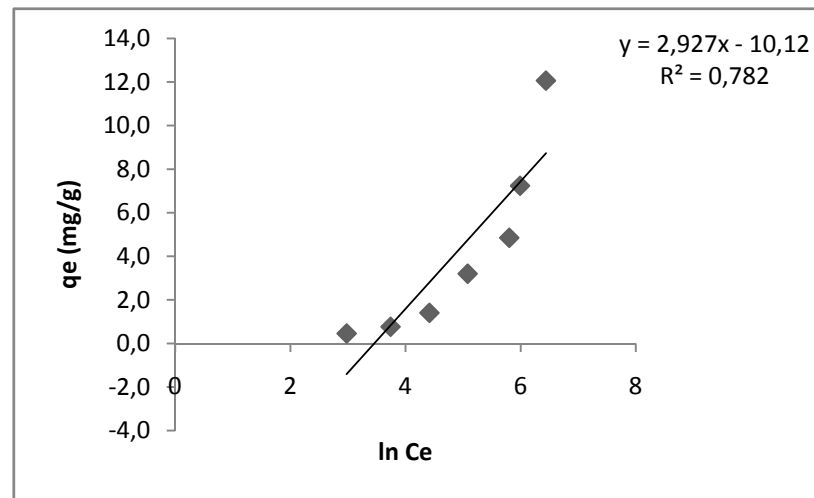
Şekil A.3: Fındık kabuğu aktif karbonu ile 298K ve pH=5'te gerçekleştirilen kurşun adsorpsiyonu deney sonuçlarının Temkin izotermi ile uyumu.



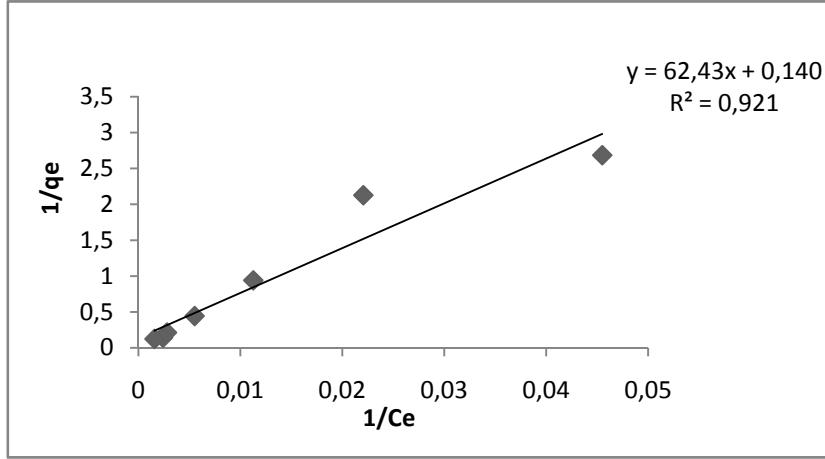
Şekil A.4: Fındık kabuğu aktif karbonu ile 328K ve pH=5'te gerçekleştirilen kurşun adsorpsiyonu deney sonuçlarının Langmuir izotermi ile uyumu.



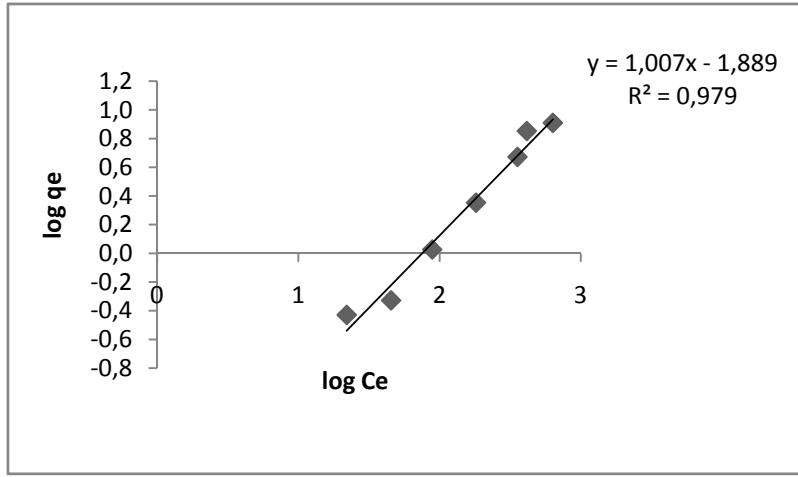
Şekil A.5: Fındık kabuğu aktif karbonu ile 328K ve pH=5'te gerçekleştirilen kurşun adsorpsiyonu deney sonuçlarının Freundlich izotermi ile uyumu.



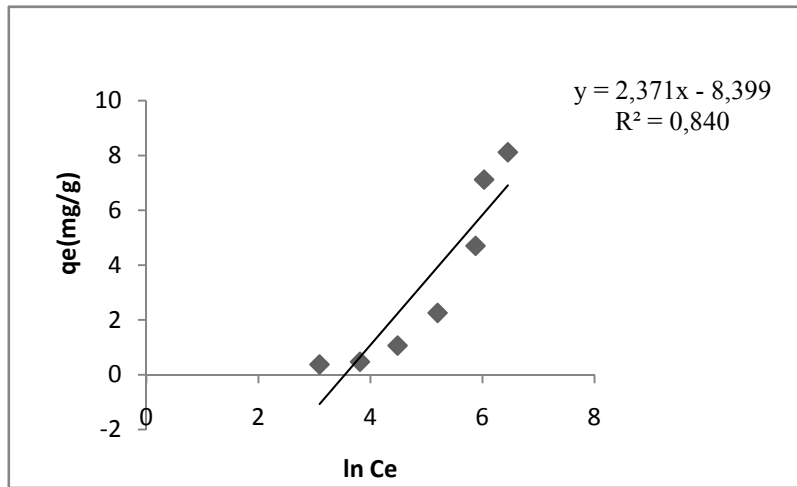
Şekil A.6: Fındık kabuğu aktif karbonu ile 328K ve pH=5'te gerçekleştirilen kurşun adsorpsiyonu deney sonuçlarının Temkin izotermi ile uyumu.



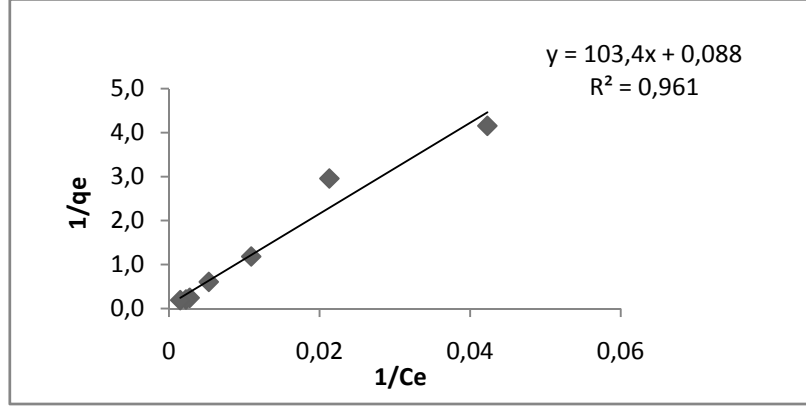
Şekil A.7: Fındık kabuğu aktif karbonu ile 298K ve pH=2’te gerçekleştirilen kurşun adsorpsiyonu deney sonuçlarının Langmuir izotermi ile uyumu.



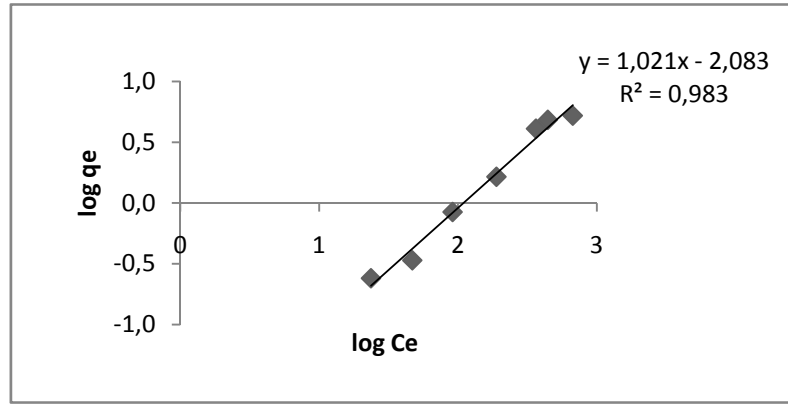
Şekil A.8: Fındık kabuğu aktif karbonu ile 298K ve pH=2’te gerçekleştirilen kurşun adsorpsiyonu deney sonuçlarının Freundlich izotermi ile uyumu.



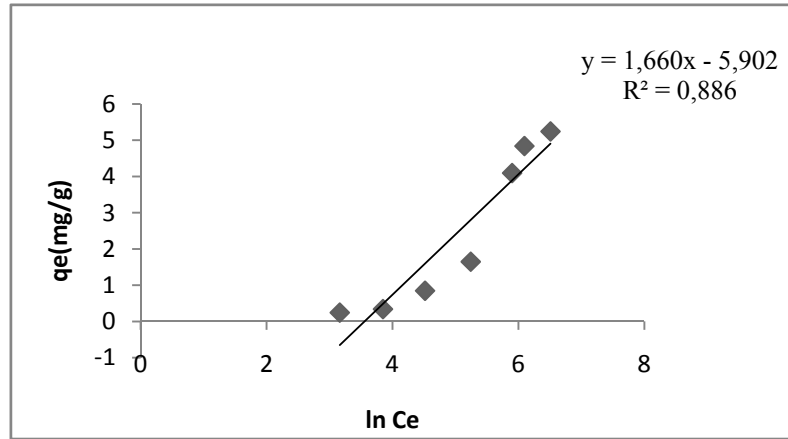
Şekil A.9: Fındık kabuğu aktif karbonu ile 298K ve pH=2’te gerçekleştirilen kurşun adsorpsiyonu deney sonuçlarının Temkin izotermi ile uyumu.



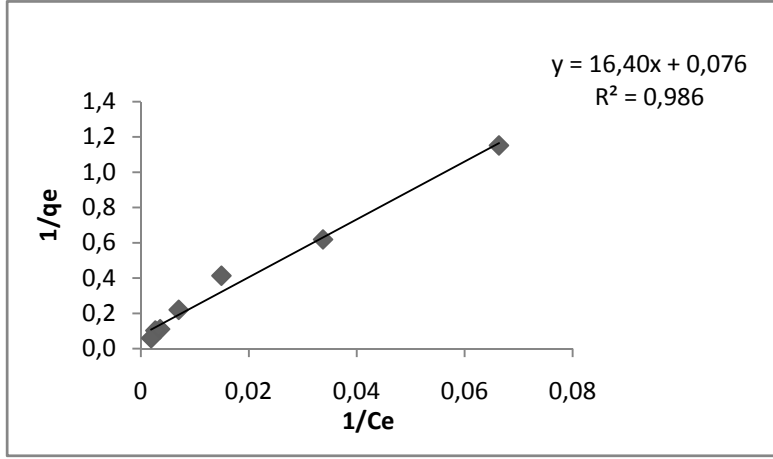
Şekil A.10: Fındık kabuğu aktif karbonu ile 328K ve pH=2’te gerçekleştirilen kurşun adsorpsiyonu deney sonuçlarının Langmuir izotermi ile uyumu.



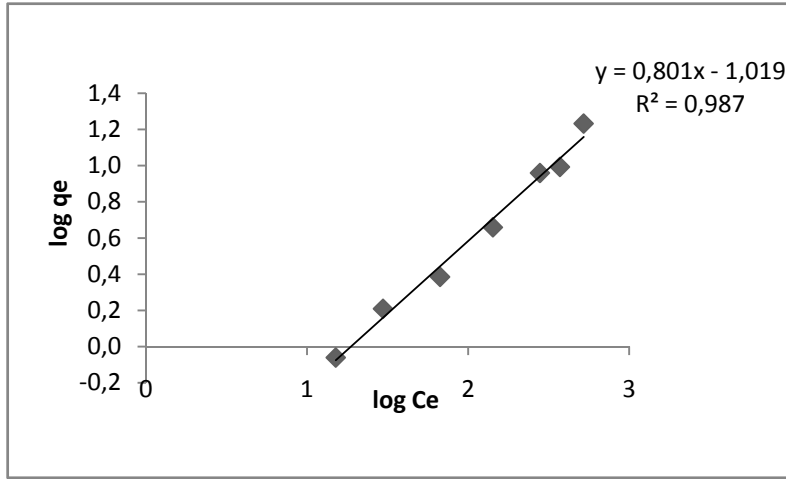
Şekil A.11: Fındık kabuğu aktif karbonu ile 328K ve pH=2’te gerçekleştirilen kurşun adsorpsiyonu deney sonuçlarının Freundlich izotermi ile uyumu.



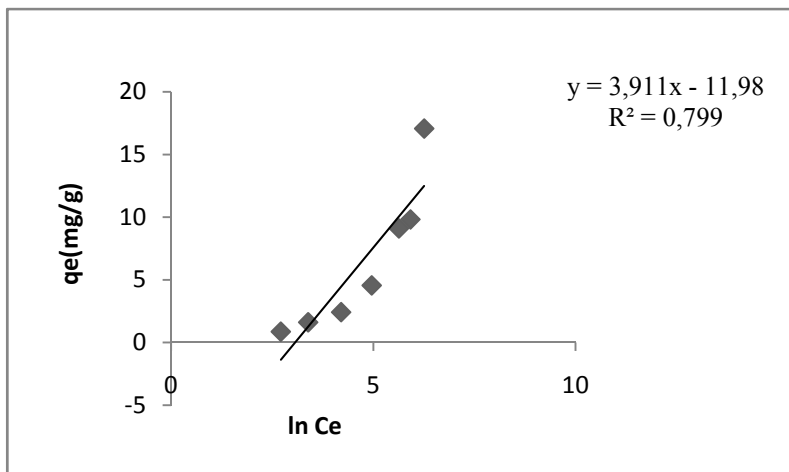
Şekil A.12: Fındık kabuğu aktif karbonu ile 328K ve pH=2’te gerçekleştirilen kurşun adsorpsiyonu deney sonuçlarının Temkin izotermi ile uyumu.



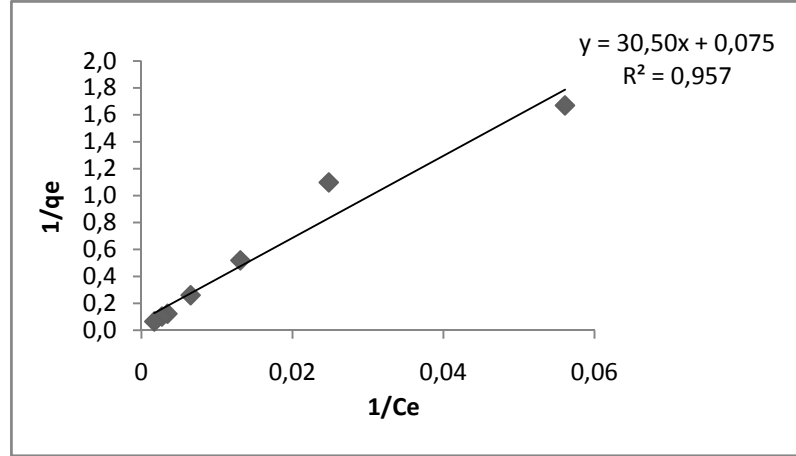
Şekil A.13: Üzüm çekirdeği aktif karbonu ile 298K ve pH=5'te gerçekleştirilen kurşun adsorpsiyonu deney sonuçlarının Langmuir izotermi ile uyumu.



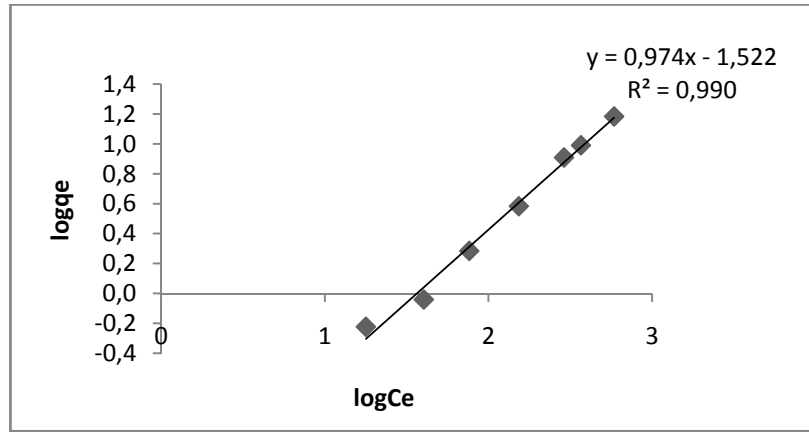
Şekil A.14: Üzüm çekirdeği aktif karbonu ile 298K ve pH=5'te gerçekleştirilen kurşun adsorpsiyonu deney sonuçlarının Freundlich izotermi ile uyumu.



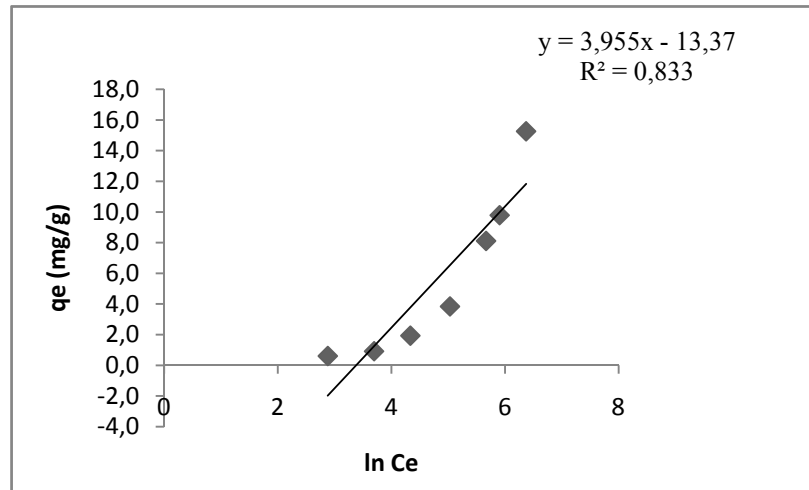
Şekil A.15: Üzüm çekirdeği aktif karbonu ile 298K ve pH=5'te gerçekleştirilen kurşun adsorpsiyonu deney sonuçlarının Temkin izotermi ile uyumu.



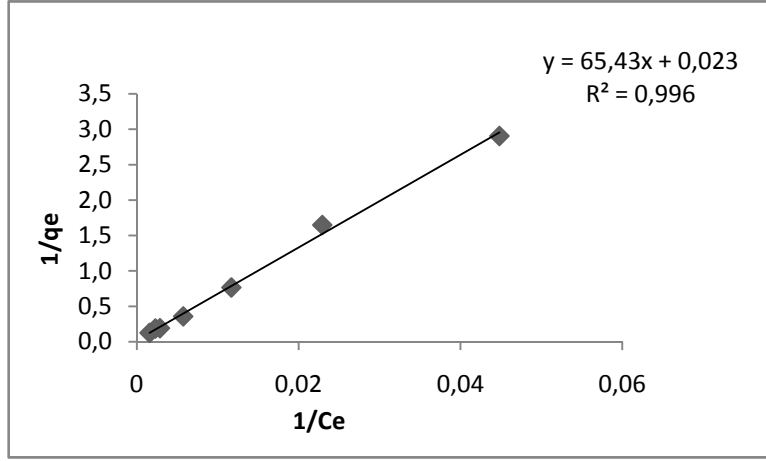
Şekil A.16: Üzüm çekirdeği aktif karbonu ile 328K ve pH=5'te gerçekleştirilen kurşun adsorpsiyonu deney sonuçlarının Langmuir izotermi ile uyumu.



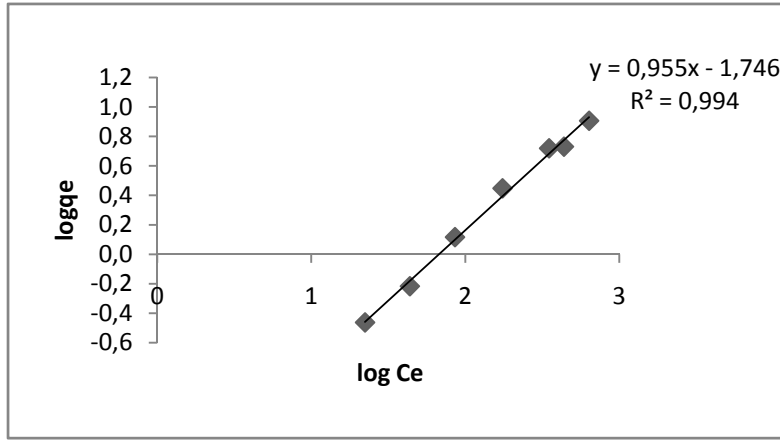
Şekil A.17: Üzüm çekirdeği aktif karbonu ile 328K ve pH=5'te gerçekleştirilen kurşun adsorpsiyonu deney sonuçlarının Freundlich izotermi ile uyumu.



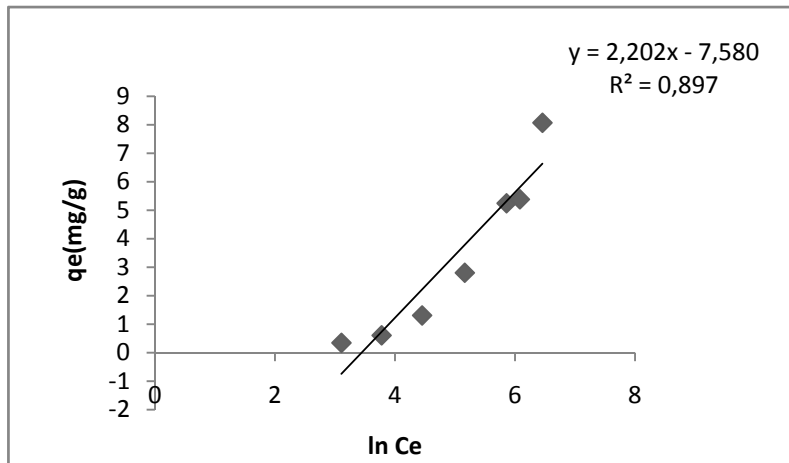
Şekil A.18: Üzüm çekirdeği aktif karbonu ile 328K ve pH=5'te gerçekleştirilen kurşun adsorpsiyonu deney sonuçlarının Temkin izotermi ile uyumu.



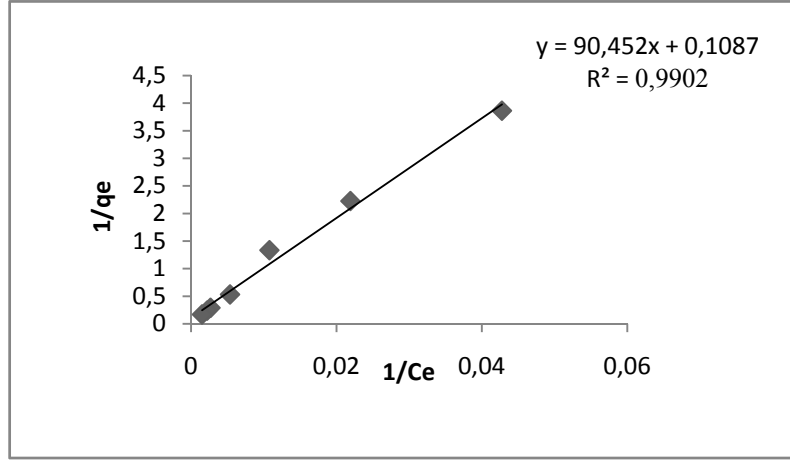
Şekil A.19: Üzüm çekirdeği aktif karbonu ile 298K ve pH=2’te gerçekleştirilen kurşun adsorpsiyonu deney sonuçlarının Langmuir izotermi ile uyumu.



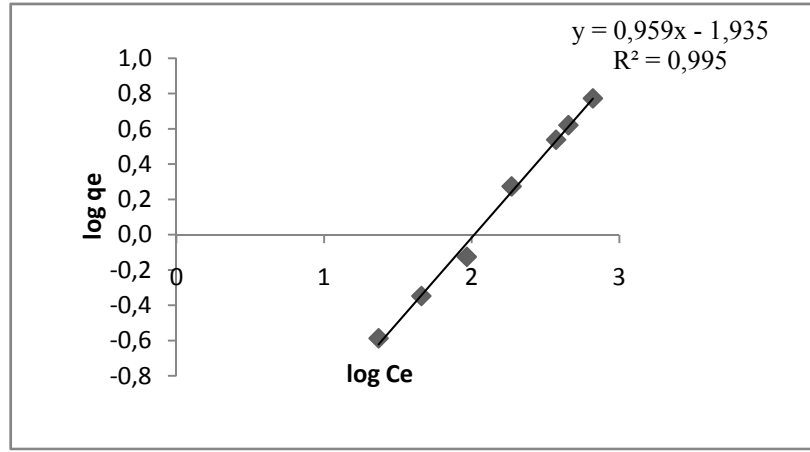
Şekil A.20: Üzüm çekirdeği aktif karbonu ile 298K ve pH=2’te gerçekleştirilen kurşun adsorpsiyonu deney sonuçlarının Freundlich izotermi ile uyumu.



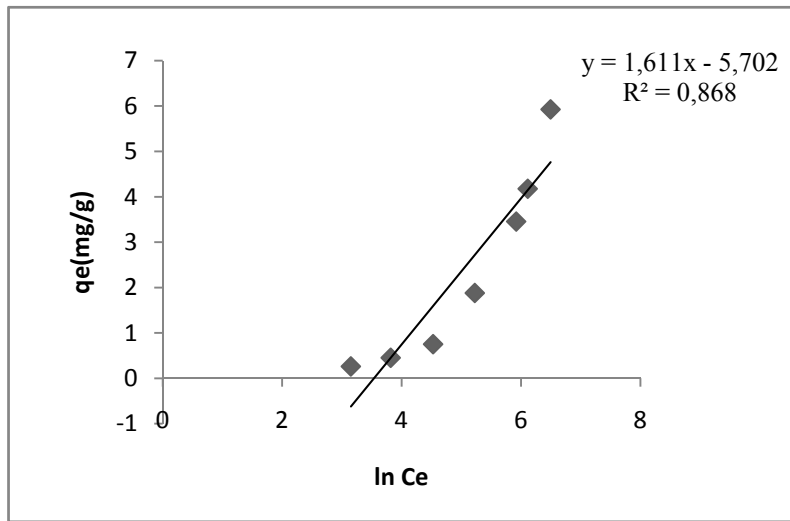
Şekil A.21: Üzüm çekirdeği aktif karbonu ile 298K ve pH=2’te gerçekleştirilen kurşun adsorpsiyonu deney sonuçlarının Temkin izotermi ile uyumu.



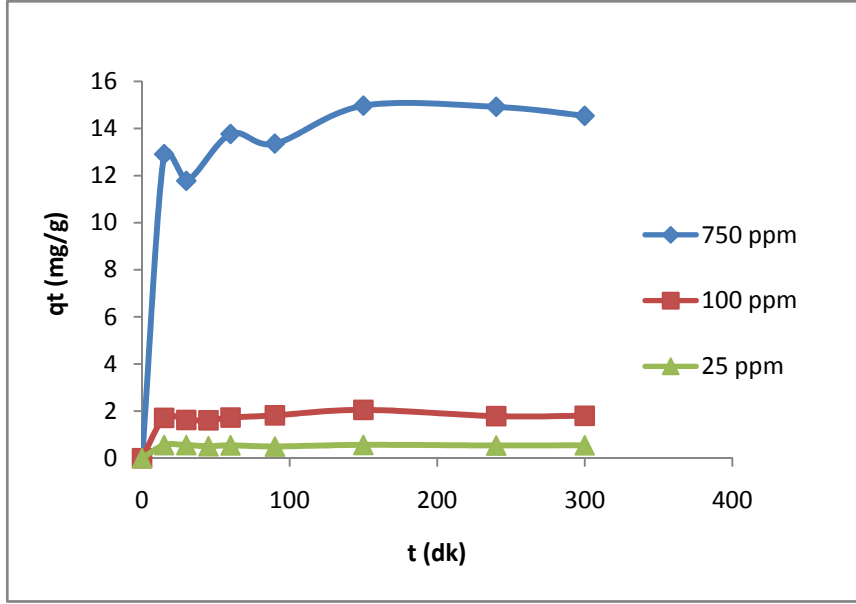
Şekil A.22: Üzüm çekirdeği aktif karbonu ile 328K ve pH=2’te gerçekleştirilen kurşun adsorpsiyonu deney sonuçlarının Langmuir izotermi ile uyumu.



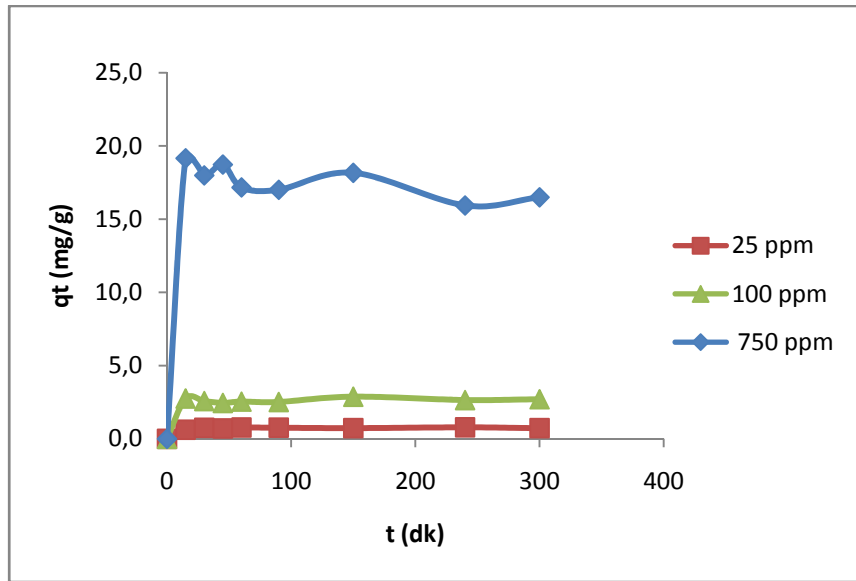
Şekil A.23: Üzüm çekirdeği aktif karbonu ile 328K ve pH=2’te gerçekleştirilen kurşun adsorpsiyonu deney sonuçlarının Freundlich izotermi ile uyumu.



Şekil A.24: Üzüm çekirdeği aktif karbonu ile 328K ve pH=2’te gerçekleştirilen kurşun adsorpsiyonu deney sonuçlarının Temkin izotermi ile uyumu.



Şekil B.1: Fındıkkabığı aktif karbonu için adsorpsiyon kapasitesinin zamanla değişimi (pH=5, T=298K).



Şekil B.2: Üzüm çekirdeği aktif karbonu için adsorpsiyon kapasitesinin zamanla değişimi (pH=5, T=298 K)..

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Sevil MUTLU
Doğum Yeri ve Tarihi: Kdz.EREĞLİ 07/02/1982
Lisans Üniversitesi: Kimya Gazi Üniversitesi, 2004 (Ankara)