

**T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SÜLFÜRİK ASİTLE MUAMELE EDİLMİŞ FINDIK  
ZURUFU İLE KURŞUN (II) VE MANGAN (II)  
İYONLARININ ADSORPSİYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Ahmet VURAL**

**Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA**  
**Enstitü Bilim Dalı : ANALİTİK KİMYA**  
**Tez Danışmanı : Doç. Dr. Mustafa İMAMOĞLU**

**Ağustos 2010**

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SÜLFÜRİK ASİTLE MUAMELE EDİLMİŞ FINDIK  
ZURUFU İLE KURŞUN (II) VE MANGAN (II)  
İYONLARININ ADSORPSİYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ahmet VURAL


Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Enstitü Bilim Dalı : ANALİTİK KİMYA

Bu tez 02/08/2010 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.

  
Doç. Dr. Mustafa İMAMOĞLU  
Jüri Başkanı

  
Y.Doç.Dr.Hüseyin ALTUNDAĞ  
Üye

  
Y.Doç.Dr.Eüsün BOYSAN  
Üye

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmalarım sırasında yardımlarını, zamanını ve ilgisini hiçbir zaman eksik etmeyen, çalışmalarımın her aşamasında değerli önerileri ve bilgileri ile beni yönlendiren tez danışmanım Sayın Doç.Dr. Mustafa İMAMOĞLU' na teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuar çalışmalarımda yardımcı olan ve desteğini esirgemeyen değerli hocam Sayın Y.Doç.Dr. Hüseyin ALTUNDAĞ'a teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimim süresince yanımda olan ve yardımlarını esirgemeyen değerli arkadaşlarım Sezen SİVRİKAYA, Hülya YILDIZ, Gülşah ÖZÇELİK, Arif BALKANCI, Selçuk KARAKAYA, Hilal KUDAY, Buşra SARI ve Hilal DURMAZ'a, teşekkür ederim.

Bu çalışmayı 2010.50.01.015 nolu proje ile destekleyen Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Projeleri Komisyonuna teşekkür ederim.

Yaşamım boyunca hiçbir fedakârlıktan kaçınmayan ve beni her zaman destekleyen aileme, özellikle dedeme ve babaanneme saygı ve sevgilerimi sunarım.

# İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER .....	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ .....	viii
TABLolar LİSTESİ.....	x
ÖZET.....	xii
SUMMARY.....	xiii
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.	
ADSORPSİYON.....	3
2.1. Adsorpsiyon İzotermi.....	4
2.2. İzoterm Denklemleri.....	5
2.2.1. Freundlich denklemi.....	6
2.2.2. Langmuir denklemi.....	6
2.3. Adsorpsiyon Kinetiği .....	7
2.4. Adsorpsiyon Termodinamiği .....	8
2.5. Tek Kademeli Kesikli Adsorpsiyon Sistemi Dizaynı.....	9
2.6. Kurşun (II) ve Mangan (II) Adsorpsiyonu Konusunda Yapılmış Olan Çalışmalar.....	10
2.7. Çalışmanın Amacı.....	13

### BÖLÜM 3.

MATERYAL VE METOD .....	14
3.1. Çalışmada Kullanılan Cihazlar.....	14
3.2. Kullanılan Materyaller.....	15
3.2.1. Adsorban.....	15
3.2.2. Kurşun (II) ve mangan (II) iyonlarının stok çözeltileri.....	15
3.3. Deneysel Çalışma Yöntemi.....	16

### BÖLÜM 4.

SONUÇLAR.....	17
4.1. Kurşun (II) ve Mangan (II) İyonları Adsorpsiyonuna pH Değişiminin Etkisi.....	17
4.2. Kurşun (II) ve Mangan (II) İyonlarının Adsorpsiyonuna Doz Değişiminin Etkisi.....	17
4.3. Kurşun (II) ve Mangan (II) İyonları Adsorpsiyonuna Karıştırma Süresinin Etkisi.....	20
4.4. Kurşun (II) ve Mangan (II) İyonlarının Adsorban Üzerine Tekrar Yükleme Etkisi.....	20
4.5. Kurşun (II) ve Mangan (II) İyonları Adsorpsiyonuna Alkali Metal İyonlarının Etkisi.....	25
4.6. Kurşun (II) ve Mangan (II) İyonlarının Adsorban Üzerinden Desorpsiyonu.....	26
4.7. Kurşun (II) ve Mangan (II) İyonları Adsorpsiyonuna Başlangıç Konsantrasyonu ve Sıcaklığın Etkisi.....	28
4.8. Kurşun (II) ve Mangan (II) Adsorpsiyon İzotermeleri.....	31
4.9. Kurşun (II) ve Mangan (II) Adsorpsiyon Kinetiği.....	35
4.10. Kurşun (II) ve Mangan (II) İyonlarının Adsorpsiyon Termodinamiği.....	38
4.11. Kurşun (II) ve Mangan (II) İyonları İçin Tek Kademeli Kesikli Adsorpsiyon Sistemi Dizayını.....	39

BÖLÜM 5.	
TARTIŞMA VE ÖNERİLER .....	43
KAYNAKLAR.....	45
ÖZGEÇMİŞ.....	48

## SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

$C_o$	: Çözeltinin başlangıç konsantrasyonu, mg/L
$C_e$	: Çözeltinin denge konsantrasyonu, mg/L
$K$	: Langmuir izotermine ait sabit, L/mg
$k_1$	: Birinci derece kinetik hız sabiti ( $\text{dak}^{-1}$ )
$k_2$	: İkinci derece kinetik hız sabiti ( $\text{g/mg.dak}$ )
$K_f$	: Freundlich izotermine ait sabit ( $\text{mg/g}$ )
$m$	: Adsorban miktarı, g
$n$	: Freundlich izoterminde konsantrasyona bağlı bir sabit
$P$	: Gazların kısmı basıncı
$P_o$	: Adsorplanmış maddenin doymuş buhar basıncı
$R$	: İdeal gaz sabiti, $8,314 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$
$T$	: Sıcaklık, K
$t_k$	: Karıştırma süresi
$q_e$	: Adsorplanan miktar, mg/g
$q_{\text{max}}$	: Adsorbe olan maddenin maksimum miktarıyla ilgili Langmuir izotermine ait sabit, mg/g
$\Delta G$	: Gibbs serbest enerji değişimi, $\text{KJmol}^{-1}$
$\Delta H$	: Adsorpsiyonun entalpi değişimi, $\text{KJmol}^{-1}$
$\Delta S$	: Adsorpsiyon entropi değişimi, $\text{Jmol/K}$
AAS	: Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
BET	: Brunauer, Emmett, Teller
$^{\circ}\text{C}$	: Santigrad derece
dak.	: Dakika
g	: Gram
J	: Joule
K	: Kelvin

kJ : Kilojoule  
L : Litre  
mg : Miligram  
mL : Mililitre  
N : Normalite  
nm : Nanometre



## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Adsorpsiyon izotermelerinin beş temel tipi.....	5
Şekil 4.1.	Kurşun (II) ve Mangan (II) iyonlarının adsorplanan miktarının pH ile değişimi.....	18
Şekil 4.2.	Kurşun (II) ve Mangan (II) iyonlarının adsorplanan miktarının aktif karbon miktarı ile değişimi.....	19
Şekil 4.3.	Kurşun (II) ve Mangan (II) iyonlarının yüzde adsorpsiyonunun aktif karbon miktarı ile değişimi.....	20
Şekil 4.4.	Kurşun (II) ve Mangan (II) iyonlarının adsorplanan miktarının karıştırma süresi ile değişimi.....	22
Şekil 4.5.	Tekrar yükleme ile Kurşun (II) iyonunun adsorplanan miktarının değişimi.....	23
Şekil 4.6.	Tekrar yükleme ile Mangan (II) iyonunun adsorplanan miktarının değişimi.....	24
Şekil 4.7.	Kurşun (II) ve Mangan (II) iyonlarının adsorplanan miktarının alkali metal iyonlarının varlığı ile değişimi.....	26
Şekil 4.8.	Asit derişimi ile yüzde desorpsiyonun değişimi.....	27
Şekil 4.9.	Değişik sıcaklıklarda Kurşun (II) iyonunun adsorplanan miktarının başlangıç konsantrasyonu ile değişimi .....	29
Şekil 4.10.	Değişik sıcaklıklarda Mangan (II) iyonunun adsorplanan miktarının başlangıç konsantrasyonu ile değişimi.....	30
Şekil 4.11.	Kurşun (II) iyonunun adsorplanan miktarının sıcaklıkla değişimi.....	30
Şekil 4.12.	Mangan (II) iyonunun adsorplanan miktarının sıcaklıkla değişimi.....	31
Şekil 4.13.	Kurşun (II) iyonunun adsorpsiyon izotermi.....	31
Şekil 4.14.	Mangan (II) iyonunun adsorpsiyon izotermi.....	32

Şekil 4.15. Kurşun (II) iyonu adsorpsiyonuna ait Langmuir izoterm grafiği.....	32
Şekil 4.16. Kurşun (II) iyonu adsorpsiyonuna ait Freundlich izoterm grafiği.....	33
Şekil 4.17. Mangane (II) iyonu adsorpsiyonuna ait Langmuir izoterm grafiği.....	34
Şekil 4.18. Mangane (II) iyonu adsorpsiyonuna ait Freundlich izoterm grafiği.....	34
Şekil 4.19. Yalancı 1. Mertebe Kinetik Model grafiği .....	36
Şekil 4.20. Yalancı 2. Mertebe Kinetik Model grafiği .....	37
Şekil 4.21. Kurşun (II) iyonu adsorpsiyonuna ait $\ln K$ ile $1/T$ 'nin değişimi.....	38
Şekil 4.22. Mangane (II) iyonu adsorpsiyonuna ait $\ln K$ ile $1/T$ 'nin değişimi.....	39
Şekil 4.23. Kurşun (II) iyonunun farklı giderme verimleri için çözelti hacmine karşı adsorban miktarının değişimi.....	41
Şekil 4.24. Mangane (II) iyonunun farklı giderme verimleri için çözelti hacmine karşı adsorban miktarının değişimi.....	42

## TABLolar LİSTESİ

Tablo 3.1.	AAS'nin Pb (II) ve Mn (II) iyonları için çalışma koşulları.....	14
Tablo 4.1.	Kurşun (II) ve Mangan (II) iyonları adsorpsiyonuna pH değişiminin etkisi.....	18
Tablo 4.2.	Kurşun (II) ve Mangan (II) iyonları adsorpsiyonuna doz değişiminin etkisi.....	19
Tablo 4.3.	Kurşun (II) ve Mangan (II) iyonları adsorpsiyonuna karıştırma süresinin etkisi.....	21
Tablo 4.4.	Kurşun (II) iyonu adsorpsiyonuna tekrar yükleme etkisi.....	23
Tablo 4.5.	Mangan (II) iyonu adsorpsiyonuna tekrar yükleme etkisi.....	24
Tablo 4.6.	Kurşun (II) ve Mangan (II) iyonları adsorpsiyonuna alkali metal iyonlarının etkisi.....	25
Tablo 4.7.	Kurşun (II) ve Mangan (II) iyonlarının adsorban üzerinden desorpsiyonu.....	27
Tablo 4.8.	Kurşun (II) iyonu adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonu ve sıcaklığın etkisi.....	28
Tablo 4.9.	Mangan (II) iyonu adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonu ve sıcaklığın etkisi.....	29
Tablo 4.10.	Kurşun (II) iyonu adsorpsiyonuna ait Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri.....	33
Tablo 4.11.	Mangan (II) iyonu adsorpsiyonuna ait Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri.....	35
Tablo 4.12.	Kurşun (II) ve mangan (II) iyonu adsorpsiyonuna için yalancı 1. derece kinetik model eşitliği değerleri.....	36
Tablo 4.13.	Kurşun (II) ve mangan (II) iyonu adsorpsiyonuna için yalancı 2. derece kinetik model eşitliği değerleri.....	37

Tablo 4.14.	Yalancı 1. mertebe ve Yanalıcı 2. mertebe kinetik model sabitleri.....	38
Tablo 4.15.	Kurşun (II) ve mangan (II) iyonları adsorpsiyonu için $\Delta H$ , $\Delta G$ ve $\Delta S$ değerleri.....	39
Tablo 4.16.	Kurşun (II) adsorpsiyonu için tek kademeli kesikli adsorpsiyon sistemi dizayni değerleri.....	40
Tablo 4.17.	Mangan (II) adsorpsiyonu için tek kademeli kesikli adsorpsiyon sistemi dizayni değerleri.....	41

## ÖZET

Anahtar kelimeler: Adsorpsiyon, Kurşun, Mangan, Adsorpsiyon Kinetiği, Adsorpsiyon İzotermi, Aktif Karbon, Fındık Zurufu

Bu çalışmada, fındık zurufundan sülfürik asitle muamele edilerek hazırlanan aktif karbon üzerine, sulu çözeltilerden kurşun (II) ve mangan (II) iyonlarının adsorpsiyonu incelendi. Adsorpsiyon deneyleri kesikli yöntem kullanılarak yapıldı. Çözelti pH'ı, karıştırma süresi, dozaj etkisi, sıcaklık ve başlangıç konsantrasyonu gibi adsorpsiyonda etkili parametreler incelendi. Elde edilen adsorpsiyon verileri Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermine uygulandı. Kurşun (II) ve mangan (II) iyonlarının adsorpsiyon kinetiği ve termodinamiği incelendi. Adsorpsiyon verileri kullanılarak tek kademeli kesikli adsorpsiyon sistemi dizayn edildi.

# **ADSORPTION OF LEAD (II) AND MANGANESE (II) IONS ON SULPHURIC ACID TREATED HAZELNUT HUSK**

## **SUMMARY**

**Key Words:** Adsorption, Lead, Manganese, Adsorption Kinetics, Adsorption Isotherm, Activated Carbon, Hazelnut Husk

In this study, adsorption of lead (II) and manganese (II) ions from aqueous solutions on the activated carbon prepared from hazelnut husks by treating with sulphuric acid. Adsorption experiments were carried out by batch technique. Effective parameters on the adsorption such as solution pH, contact time, dosage, temperature and initial concentration were investigated. The obtained adsorption data were applied to Langmuir and Freundlich adsorption isotherms. Adsorption kinetics and thermodynamics of lead (II) and manganese (II) ions were investigated. A single stage batch adsorbent was designed by using adsorption data.

## BÖLÜM 1. GİRİŞ

Yeryüzündeki kullanılabilir temiz su kaynaklarının azalması, dünya nüfusunun giderek artmasına bağlı olarak su tüketiminin artması ve daha da önemlisi suların ve su kaynaklarının çeşitli kirleticilerle kirlenmesi başta insan olmak üzere tüm canlıların yaşamını zorlaştırmaktadır. Yeryüzündeki sular, güneşin sağladığı enerjiyle sürekli bir döngü içinde bulunurlar. İnsanoğlu, ihtiyaçlarını karşılayabilmek için, suyu bu doğal döngüden alır ve kullandıktan sonra tekrar aynı döngüye geri verir. Bu süreç sırasında suya karışan maddeler suyun fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklerini değiştirerek su kirliliğine sebep olur. Su kirliliğine neden olan unsurları genel olarak nüfus artışı, kentleşme, sanayileşme, tarımsal mücadele ilaçları ve kimyasal gübreler olarak sıralamak mümkündür [1].

Ağır metallerin ekolojik sistemde yayılımının nedenleri, doğal çevrimlerden daha çok insanoğlunun faaliyetleridir. Ağır metal kirliliğinin başlıca nedenlerinden biri sanayileşmeyle birlikte metal cevherlerinin işlenmesi esnasında metallerin doğal çevrimler dışında çevreye yayılımıdır. Bunun yanında ağır metal içeren kömürlerin yakılması metal kirliliğinin diğer önemli bir kaynağıdır. Ağır metaller su kaynaklarına endüstriyel atıklarla veya asit yağmurlarının toprağı ve dolayısı ile bileşimde bulunan ağır metalleri çözmesi ve çözünen ağır metallerin ırmak, göl ve yeraltı sularına ulaşmasıyla geçerler. Ağır metallerin çevreye yayılımında etkili olan en önemli endüstriyel faaliyetler; çimento üretimi, demir çelik sanayi, termik santraller, çöp ve atık çamur yakma tesisleridir [2].

Biyolojik yöntemler ile arıtılması mümkün olmayan ağır metal içeren atık sular, iyon değişimi, ters osmoz, adsorpsiyon, elektrodiyaliz, çözücü ekstraksiyonu, kimyasal çöktürme gibi yöntemler kullanılarak arıtılmaktadır. Bu yöntemler içerisinde iyon değişimi, kimyasal çöktürme, membran prosesleri ve çözücü ekstraksiyonu özellikle

düşük metal konsantrasyonuna sahip atık sular için pahalı ve yetersiz olmaktadır [3,4].

Özellikle düşük konsantrasyonda ağır metal içeren suların arıtılmasında adsorpsiyon, hem etkili hem de ucuz bir yöntem olarak öne çıkmaktadır. Adsorpsiyonda biyolojik materyallerden, mineral oksitlerden, polimerlerden ya da aktif karbonlardan faydalanılmaktadır [5].

Adsorpsiyon ile metal iyonlarının giderimi uygun ve etkili bir yöntem olmakla beraber adsorban olarak kullanılan aktif karbonun pahalı olması bu yöntemin en büyük dezavantajıdır. Bu nedenle son yıllarda aktif karbonun yerini alabilecek ucuz, etkin, temin edilmesi kolay, bol bulunabilen, doğal nitelikli materyallerin, çeşitli endüstriyel yan ürünlerin kullanım olanakları araştırılmaktadır [6].

Ülkemizin önemli tarımsal ürünlerinden birisi de fındıktır. Fındık zurufu ya da çotanağı fındığın dışını saran yeşil renkli kabuk olup, fındık hasadından sonra kahverengini almaktadır. Fındık çotanakları genellikle herhangi bir amaç için kullanılmamakta olup genellikle fındık harmanından sonra açık havada yakılarak ortadan kaldırılmaktadır. Bu nedenle ekonomik katma değeri olmayan fındık zurufunun aktif karbon üretiminde kullanılmasının araştırılması çok önemlidir.

Bu çalışmada, fındık zurufundan sülfürik asitle hazırlanmış aktif karbon ile kurşun (II) ve mangan (II) iyonlarının sulu çözeltilerinden giderilmesi araştırıldı. Pb (II) ve Mn (II) iyonlarının sulu çözeltilerden aktif karbon üzerine adsorpsiyonu kesikli yöntem ile incelendi. Çalışma sonucunda adsorpsiyon değişkenleri tespit edildi.



## BÖLÜM 2. ADSORPSİYON

Atom, iyon ya da moleküllerin bir katı yüzeyinde tutunmasına adsorpsiyon, tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına desorpsiyon, katıya adsorplayıcı ya da adsorban, katı yüzeyine tutunana ise adsorplanan ya da adsorbat adı verilir [7].

Diğer bir ifadeyle, bir katın ya da sıvının sınır yüzeyindeki konsantrasyon değişmesi olayına adsorpsiyon denir. Konsantrasyonun artması halinde pozitif adsorpsiyon, azalması halinde ise negatif adsorpsiyon meydana gelmektedir [8].

Bir çözültide çözülmüş olan maddenin adsorpsiyonu, yüzey gerilimindeki değişiklikten veya elektrostatik kuvvetlerden meydana gelebilir. Çözülmüş madde, yüzeyde ve sıvının içinde farklı dağılıma sahiptir. Gibbs'e göre, yüzey gerilimini azaltan maddelerin ara yüzeydeki derişimleri sıvı içindekinden daha fazla, yüzey gerilimini artıran maddelerin ise daha azdır. Birinci halde adsorpsiyon pozitif, ikinci halde ise negatiftir. Çözülmüş maddelerin adsorpsiyonunda elektrostatik kuvvetler de çok önemlidir. Birçok katı su ile temas ettirildiğinde pozitif ya da negatif bir yük kazanmakta ve zıt yüklü iyonları elektrostatik etkileşimle adsorplamaktadır [8].

Adsorpsiyon ısı  $-20 \text{ kJmol}^{-1}$  civarında olan etkileşmeler sonundaki tutunmalara fiziksel adsorpsiyon,  $-200 \text{ kJmol}^{-1}$  civarında olan etkileşmeler sonundaki tutunmalara ise kimyasal adsorpsiyon denir. Fiziksel adsorpsiyon sırasında atom, molekül ya da iyon şeklinde olabilen adsorplanan tanecikler ile katı yüzeyi arasında zayıf Van der Waals çekim kuvvetleri etkindir. Kimyasal adsorpsiyon sırasında ise tanecikler ile yüzey arasında bir kimyasal bağ ve genellikle kovalent bağ meydana gelir. Tüm fiziksel adsorpsiyonlar ve çoğu kimyasal adsorpsiyonlar ekzotermik olduğu halde bazı kimyasal adsorpsiyonlar endotermik olabilmektedir. Kimyasal adsorpsiyon yalnızca tek tabakalı yani monomoleküler iken fiziksel adsorsiyon tek

tabakalı ya da çok tabakalı yani multimoleküler olabilir. Diğer taraftan fiziksel adsorpsiyonlar tersinir olarak yürürken kimyasal adsorpsiyonlar tersinmezdir [7].

Bir kristal yapıya sahip olsun veya olmasın tüm katılar az ya da çok bir adsorplama gücüne sahiptir. Adsorplama gücü yüksek olan bazı doğal katılar; killer, zeolitler, kömürler şeklinde; yapay katılar ise silika jeller, metal oksitler ve aktif kömürler olarak sıralanabilir [7].

## 2.1. Adsorpsiyon İzotermi

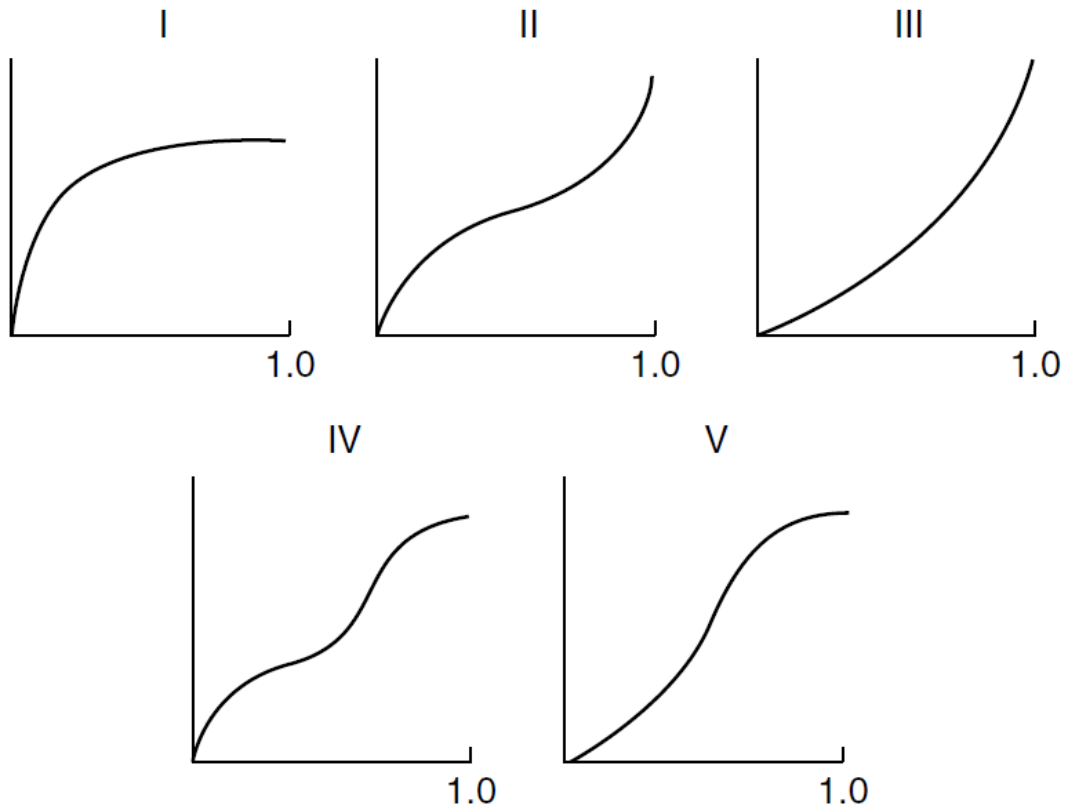
Sabit sıcaklıkta, adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı ya da derişimi arasındaki bağıntıya adsorpsiyon izotermi denir [8].

Buna göre adsorplanan miktar, denge konsantrasyonunun bir fonksiyonudur. Düşük konsantrasyonlarda ya da düşük basınçlarda tüm adsorpsiyon izotermi doğrusaldır [9,10]. Literatürde çok sayıda adsorpsiyon izotermi bulunmasına rağmen, adsorpsiyon izotermi Brunauer ve arkadaşları tarafından beş temel tip olarak sınıflandırılmıştır. Adsorplanan miktar ile  $p/p_0$  arasında çizilen adsorpsiyon izotermi Şekil 2.1'de gösterilmiştir.

Birinci tip izoterm adsorpsiyondaki belli bir artıştan sonra x eksenine paralel olarak devam etmesiyle karakterize edilirler. Burada bir limite erişme durumu söz konusudur. Bu tip izoterm genellikle kimyasal adsorpsiyonda görülmektedir.

İkinci tip izoterm çok tabakalı fiziksel adsorpsiyon gerçekleştiğinde gözlemlenir ve izotermin bir kısmı doğrusal olmasına rağmen grafiğin doğrusallıktan saptığı görülür. Bu tip izoterm BET izotermi ile açıklanır.

Dördüncü tip izoterm düşük basınçlarda ikinci tip izoterm ile aynı yolu izler, fakat daha sonra yüksek basınçlarda eğim azalmaya başlar. Bu izoterm büyük gözenekli adsorbanlarla yapılan adsorpsiyonlarda görülür.



Şekil 2.1. Adsorpsiyon izotermelerinin beş temel tipi [10]

Üçüncü ve beşinci tip izotermeler basınç eksenindeki konveks ile karakterize edilirler. Üçüncü tipteki konvekslik izoterm boyunca devam ederken, beşinci tip izotermde oldukça yüksek basınçlarda bir düzluğe erişilir. Üçüncü tip izoterm, gözeneksiz veya oldukça mikro gözenekli adsorbanlarda elde edilir. Beşinci tip izotermeler ise mezo ve mikro gözenekli adsorbanlarda polar ve polar olmayan adsorbatların adsorpsiyonunda görülür [10].

## 2.2. İzoterm Denklemleri

Deneysel olarak çizilen adsorpsiyon izotermelerini değerlendirmek için çok sayıda matematiksel denklem türetilmiştir. Çözeltilerden adsorpsiyonun incelenmesinde yaygın olarak Freundlich ve Langmuir eşitlikleri kullanılmaktadır.

### 2.2.1. Freundlich denklemi

Freundlich izoterminin,

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (2.2)$$

eşitliği ile verilir. Burada  $q_e$  dengede adsorbanın gramı başına adsorplanan adsorbat miktarıdır.  $K_f$  ve  $1/n$  Freundlich sabitidir.  $K_f$  adsorban kapasitesini ifade eder, değeri ne kadar büyükse kapasite o kadar fazladır ve  $n$  ise heterojenlik faktörüdür [7,8,11].

Eşitliğin doğrusal hali

$$\ln q_e = \ln K_f + 1/n \ln C_e \quad (2.3)$$

ile verilir.  $\ln q_e$  ile  $\ln C_e$  arasında grafik çizilirse düz bir doğru elde edilir ve bu doğrunun eğimi  $1/n$  ve y eksenini kestiği nokta da  $\ln K_f$  değerini verir [8].

### 2.2.2. Langmuir denklemi

Langmuir izoterminin, yüzey düzleminde göç etmeyen adsorbat ile adsorpsiyon enerjileri özdeş olan sınırlı sayıda adsorpsiyon bölgesi içeren bir yüzey üzerine adsorpsiyonun tek tabakalı olduğunu varsaymaktadır. Gazların katı yüzeyinde adsorpsiyonu ile ilgili ilk kantitatif teorik bağıntı Langmuir tarafından önerilmiştir [11].

Langmuir izoterminin aşağıdaki üç kabule dayanır;

1. Adsorpsiyon tek tabakalı kaplanmanın ötesine geçmez.
2. Bütün adsorpsiyon yöreleri eşdeğerdir ve yüzey mikroskobik düzeyde mükemmel derecede düzgündür.
3. Belli bir yörede adsorplanacak molekülün tutunma yeteneği komşu yörelerin boş ya da dolu olmasından bağımsızdır [12].

Langmuir denklemine göre adsorplanmış moleküllerle çözültide kalan moleküller arasında dinamik bir denge vardır. Langmuir denkleminin lineer hali;

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{\max}} + \frac{1}{K \cdot q_{\max}} \quad (2.4)$$

eşitliği ile verilir. Burada;

$q_{\max}$  : Adsorbanın tek tabaka kapasitesi (mg/g),

$C_e$  : Denge anında çözültide kalan adsorbat moleküllerinin derişimi (mg/L),

$K$  : Adsorpsiyon dengesi ve enerjisi ile ilgili Langmuir sabiti (L/mg) dir.

$C_e$ 'ye karşı  $C_e/q_e$  grafiğı çizilirse düz bir doğru elde edilir. Bu doğrunun eğimi  $1/q_{\max}$  ve y eksenini kestiğı nokta  $1/q_{\max}K$  değerini verir [12,13].

### 2.3. Adsorpsiyon Kinetiğı

Bir çözültide adsorpsiyon olgusu dört temel adımda yürür.

1. Adsorbat molekülleri adsorbanı kaplayan bir film tabakasına difüze olur.
2. Film tabakasından adsorbanın gözeneklerine difüze olur.
3. Gözenek boşluklarından adsorpsiyonun oluşacağı yüzeylere difüze olur.
4. Adsorbatın, adsorbanın gözenek yüzeyine tutunması [11].

Metallerin herhangi bir adsorban üzerine adsorpsiyonunu açıklamak için genellikle yalancı 1. mertebe modeli ve yalancı 2. mertebe modeli model kullanılmaktadır.

Lagergren'nin yalancı 1. mertebe modelinde katı yüzeyin farklı konsantrasyonlarda doyurulmasıyla zaman arasında orantılı bir değışim olduğu görülür. Yalancı 1. mertebe eşitliği;

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2.5)$$

ile verilir. Burada;

$q_t$  : Herhangi bir zamanda adsorban üzerindeki bulunan adsorbat miktarı (mg/g),

$k_1$  : Birinci derece kinetik hız sabiti ( $\text{dak}^{-1}$ )'dir.

$\ln(q_e - q_t)$  ile  $t$  arasında grafik çizilirse düz bir doğru elde edilir. Bu doğrunun eğimi  $k_1$  sabitini  $y$  eksenini kestiği nokta ise  $\ln q_e$  değerini verir [14]. Adsorban yüzeyi homojen ve düzgün değilse Yalancı 1. mertebe modeline uymaz. Bu durumda Yalancı 2. mertebe kinetik model kullanılır.

Yalancı 2. mertebe kinetik modeli;

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2.6)$$

eşitliği ile verilir. Burada  $k_2$ ; ikinci derece kinetik hız sabiti ( $\text{g/mg.dak}$ )'dir.  $t/q_t$  ile  $t$  arasında grafik çizildiğinde düz bir doğru elde edilir. Bu doğrunun eğimi  $1/q_e$  değerini  $y$  eksenini kestiği nokta ise  $1/k_2 q_e^2$  değerini verir [15].

#### 2.4. Adsorpsiyon Termodinamiği

Değişik sıcaklıklarda adsorpsiyon davranışının ve ilgili adsorpsiyon prosesinin kendiliğinden ilerleyip ilerlemediğinin incelenmesinde termodinamik parametrelerden yararlanır. Bu parametreler Gibbs serbest enerjisi ( $\Delta G$ ), entalpi ( $\Delta H$ ) ve entalpi ( $\Delta S$ ) dir. Belirli bir sıcaklıkta adsorpsiyon prosesinin Gibbs serbest enerjisini belirleyebilmek için önce denge sabiti bulunmalıdır [7]. Denge sabiti olarak Langmuir sabiti olan  $K$  kullanılabilir [13]. Termodinamik verilerin hesaplanmasında,

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (2.7)$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (2.8)$$

eşitlikleri kullanılır. Burada;

$\Delta G$  : Adsorpsiyon serbest gibbs enerjisi ( $\text{kJ/mol}$ ),

$R$  :  $R$  gaz sabiti ( $8,314 \text{ J/(mol K)}$ ),

- K : Sıcaklık (Kelvin),  
 $\Delta H$  : Adsorpsiyon entalpisi (kJ/mol),  
 $\Delta S$  : Adsorpsiyon entropisi (J/(molK))'dir.

Yukarıdaki 2.7 ve 2.8 eşitliklerinden bir doğru denklemi olan

$$\ln K = -\frac{\Delta G}{RT} = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (2.9)$$

eşitliği elde edilir.  $\ln K$  ile  $1/T$  arasında grafik çizilirse eğim  $-\Delta H/R$  değerini doğrunun y eksenini kestiği nokta ise  $\Delta S/R$  değerini verir [7,13].

$\Delta G$ 'ın negatif olması adsorpsiyonun kendiliğinden olduğu anlamına gelir.  $\Delta H$ 'nın pozitif ise adsorpsiyonun endotermik, negatif ise ekzotermik reaksiyon söz konusudur.  $\Delta S$ 'nin negatif değerleri sistemin düzenli hale geçtiğini gösterirken pozitif değerleri katı ve sıvı ara yüzeyindeki rastlantısallığın artışı ifade eder [11].

## 2.5. Tek Kademeli Kesikli Adsorpsiyon Sistem Dizaynı

Adsorpsiyon izotermi verileri kullanılarak tek kademeli kesikli adsorpsiyon sistemi dizayn edilebilir.

Çözeltide gerçekleşen adsorpsiyon olayı süresince, çözeltilen ortamından uzaklaştırılan adsorbatın miktarı, katı tarafından adsorplanmış olan adsorbatın miktarına eşit olacaktır. Adsorplanan ve çözeltilde kalan adsorbat için kütle denkliği

$$V(C_0 - C_e) = m(q_e - q_0) = mq_e \quad (2.10)$$

eşitliği halinde yazılabilir. Burada;

- V : Çözelti hacmi (L),  
m : Adsorban miktarı (g),  
 $q_0$  : Başlangıçta adsorban üzerindeki adsorbat miktarı (mg/g),  
 $q_e$  : Denge anında adsorban üzerindeki adsorbat miktarı (mg/g)'dir.

2.10 eşitliği düzenlenirse 2.11 eşitliği elde edilir.

$$\frac{m}{V} = \frac{(C_0 - C_e)}{q_e} \quad (2.11)$$

Langmuir izoterminde  $q_e$  değeri 2.12 denklemi ile verilmekte olup 2.11 eşitliğinde yerine yazılırsa 2.13 eşitliği elde edilir.

$$q_e = \frac{q_{\max} \cdot K \cdot C_e}{C_e K + 1} \quad (2.12)$$

$$\frac{m}{V} = \frac{(C_0 - C_e)}{q_e} = \frac{(C_0 - C_e)}{\left(\frac{q_{\max} K \cdot C_e}{1 + K \cdot C_e}\right)} \quad (2.13)$$

2.13 eşitliği kullanılarak, belirli hacimde ve başlangıç konsantrasyonu bilinen çözeltilerden, ağır metal iyonlarının adsorpsiyonla konsantrasyonunu istenen düzeye indirmek için gereken adsorban miktarı tespit edilebilir [16].

## 2.6. Kurşun (II) ve Mangan (II) Adsorpsiyonu Konusunda Yapılmış Olan Çalışmalar

Singh ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, sülfürik asitle hinthurması odunu muamele edilerek sentezlenen aktif karbon adsorban olarak kullanılıp kurşun (II) iyonunun adsorpsiyonu incelenmiştir. Adsorbanın fiziksel ve kimyasal özellikleri, karıştırma süresi, doz etkisi, pH, başlangıç konsantrasyonu gibi çeşitli parametreler çalışılmıştır. Kinetik veriler, yalancı birinci ve ikinci mertebe eşitliklerine uyduğu bulunmuştur. İzoterm denge verileri ise Langmuir ve Freundlich modelleriyle uyumludur. Adsorbanın adsorpsiyon kapasitesi 134,22 mg/g olarak



Langmuir izoterminden bulunmuştur. Karıştırma süresi etkisi pH 6,5 ta çalışılmış ve dengeye gelme süresi 15 dak. olarak belirlenmiştir [17].

Koby ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, kayısı çekirdeği sülfürik asitle muamele edilerek karbonize ve aktive edilmiştir. Kurşun (II) ve diğer bazı ağır metal iyonlarının sulu çözeltilerinden adsorpsiyonu incelenmiştir. Kurşun (II) adsorpsiyonunda optimum pH 3 olarak belirlenmiştir [18].

Gerçel tarafından yapılan çalışmada sütleğenden sülfürik asitle aktif karbon hazırlanmış ve kesikli adsorpsiyon yöntemini kullanarak sulu çözeltiden kurşun (II) adsorpsiyonu incelenmiştir. Aktif karbon, sütleğen bitkisinin % 50'lik sülfürik asit ile muamele edilmesi ve daha sonra 850 °C'de 30 dak. süreyle karbonize edilmesi ile hazırlanmıştır. BET yüzey alanı 741,21m<sup>2</sup>/g olarak bulunmuştur. Yapılan adsorpsiyon çalışmalarında pH, karıştırma süresi, dozaj, başlangıç konsantrasyonu ve sıcaklık gibi parametreler incelenmiştir. Pb (II) adsorpsiyonu için uygun pH 4 olarak bulunmuştur. Sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyonun arttığını belirlenmiştir. Denge verilerinin Langmuir izotermine uyduğu bulunmuş ve Langmuir izoterminden adsorpsiyon kapasitesi (40 °C) 1,35×10<sup>-3</sup> mol/g (279,72 mg/g) bulunmuştur [19].

Sekar ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, Hindistan cevizi kabuğundan sülfürik asitle hazırlanan aktif karbonla Pb(II) iyonunun kinetik ve denge çalışmaları yapılmıştır. Çalışmada doz, tanecik büyüklüğü ve pH gibi adsorpsiyonu etkileyen parametreleri incelemişlerdir. 0,02 M HCl ile %75 desorpsiyon gerçekleştiği tespit edilmiştir. Denge verileri Langmuir, Freundlich ve Tempkin izotermine uygulanmış ve izoterm sabitleri belirlenmiştir. Langmuir izotermine maksimum adsorpsiyon kapasitesi 26,50 mg/g olarak hesaplanmıştır [20].

Macias-Garcia ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, ticari aktif karbon SO<sub>2</sub> ile muamele edilerek hazırlanan çeşitli adsorbanlarla sulu çözeltiden Pb<sup>2+</sup>'nin adsorpsiyon denge ve kinetiği incelenmiştir. Aktif karbonun 900 °C'de SO<sub>2</sub> ile muamele edilmesi, aktif karbonun yapısına kükürdün girmesine sebep olduğu ve bu şekilde hazırlanan modifiye aktif karbonun kurşun (II) adsorpsiyon kapasitesinin yüksek olduğu çalışma sonunda bulunmuştur [21].

Issabayeva ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, sulu çözültiden  $Pb^{2+}$  adsorpsiyonu palmye kabuklarından elde edilen ticari aktif karbon kullanılarak incelenmiştir. Adsorpsiyon deneyleri pH 3 ve 5 olmak üzere iki farklı pH'da çalışılmıştır. Malonik ve borik asidin varlığının adsorpsiyona etkisi incelenmiştir. Denge verileri kullanılarak izoterm parametreleri hesaplanmıştır. Adsorpsiyon kapasitesi pH=3'te 82,0 mg/g, pH=5'te 95,2 mg/g olarak bulunmuştur. Borik asidin adsorpsiyonu etkilemediği, malonik asidin ise azalttığı bulunmuştur [22].

Budinova ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, taze fasulye kabuğu atmosfer basıncı altında 600 °C karbonize edilmiştir. Elde edilen aktif karbonun yüzey alanı 258 m<sup>2</sup>/g olarak belirlenmiştir. Sentezlenen bu aktif karbonla sulu çözültiden  $Mn^{2+}$  ve As (III) adsorpsiyonu gerçekleştirilmiş, adsorpsiyona etki eden pH değişimi ve konsantrasyon etkileri incelenmiştir. Mangan (II) iyonu adsorpsiyonu için optimum pH'nın 2,5 olduğu ve aktif karbonun  $Mn^{2+}$  adsorpsiyon kapasitesinin 23,4 mg/g olduğu hesaplanmıştır [23].

Okoniewska ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, ticari olarak temin edilen aktif karbon  $KMnO_4$  ile modifiye edilerek sulu çözültiden  $Mn^{2+}$  adsorpsiyonu incelenmiştir [24].

Üçer ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, tannik asit immobilize edilen ticari aktif karbonla çeşitli iyonların adsorpsiyonları incelenmiştir. Kullanılan aktif karbonun BET yüzey alanını 325,1 mg/g olarak hesaplanmıştır. Tannik asit immobilize edilmemiş aktif karbonla yapılan mangan adsorpsiyonu çalışmalarda pH'ın artmasıyla adsorpsiyonun arttığı bulunmuş, fakat pH etkisi dışındaki çalışmalarda pH 5,4 seçilerek çalışılmıştır. Aktif karbonun Mn (II) adsorpsiyon kapasitesi ve yüzde adsorpsiyon değerleri sırayla 0,84 mg/g ve 33,7 olarak belirlenmiştir. Tannik asit immobilize edilen aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesi ve yüzde adsorpsiyon değerleri sırayla 1,13 mg/g ve 45,0 olarak bulunmuştur. Tannik asit immobilize edilen aktif karbonla yapılan adsorpsiyon çalışmalarının daha verimli (%11,3) olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca denge verileri kullanılarak Langmiur ve Freundlich izoterm sabitleri belirlenmiştir. 50 mL 0,1M HCl kullanılarak yapılan

desorpsiyon deneylerinde yüzde  $97,7\pm 2,6$  verimle Mn (II) desorpsiyonu gerçekleştirilmiştir [25].

## 2.7. Çalışmanın Amacı

Fındık zurufu genellikle yakılarak yok edilen ve ekonomik değeri olmayan tarımsal bir bitki atığıdır. Bu çalışmada fındık zurufu aktif karbon haline getirilerek ağır metallerin adsorpsiyonla uzaklaştırılması için kullanımı amaçlandı.

Pb (II) ve Mn (II) iyonlarının sulu çözeltilerden adsorpsiyonu incelendi. Adsorpsiyona etki eden karıştırma süresi, pH, başlangıç konsantrasyonu, sıcaklık, adsorban dozu gibi parametrelerin etkileri incelenerek optimum koşullar belirlendi. Deneysel veriler faydalanarak Langmuir ve Frenudlich izotermeler eşitliklerine uygulandı. Pb (II) ve Mn (II) iyonlarının adsorpsiyon kinetiği ve termodinamiği hesaplandı. Ayrıca Pb (II) ve Mn (II) iyonlarını sulu çözeltiden gidermek için tek kademeli kesikli adsorpsiyon sistemi dizayn edildi.

## BÖLÜM 3. MATERYAL VE METOD

### 3.1. Çalışmada Kullanılan Cihazlar

Deneysel çalışmalarda metal iyonlarının konsantrasyonlarının belirlenmesi için Shimadzu AA-6701F model alevli absorpsiyon spektrometresi kullanıldı.

AAS ile analizden önce standart çözeltiler ile ölçüm alınarak kalibrasyon eğrisi çizildi. Cihazın Pb ve Mn elementleri için çalışma şartları Tablo 3.1 de verildi.

Tablo 3.1. AAS'nin Pb (II) ve Mn (II) iyonları için çalışma koşulları

Çalışma Şartları	Tayin Edilen Element	
	Pb	Mn
Lamba Akımı (mA)	4	4
Yakıt	Asetilen	Asetilen
Destek	Hava	Hava
Alev Stokiyometrisi	Oksidasyon	Oksidasyon
Dalga Boyu (nm)	283,3	279,5
Yarık Geniřliđi (nm)	0,5	0,5

Çalışmalarda, pH ölçümleri için Schoot marka CG 840 model pH metre, tartımlar için Shimadzu marka hassas terazi, kurutma için Nüve marka FN 500 model etüv, karıştırma amacıyla Nüve marka ST 402 model sıcaklık kontrollü sallayıcı su banyosu kullanıldı.

## 3.2. Kullanılan Materyaller

### 3.2.1. Adsorban

Çalışmalarda findık zurufundan hazırlanmış ve karakterize edilmiş materyal adsorban olarak kullanılmıştır. Adsorban hazırlamak amacıyla %98 saflıkta 21 g sülfürik asit ve 21 g 53 µm-106 µm tanecik boyutunda findık zurufu birlikte hızlıca ve iyice karıştırıldıktan sonra 24 saat desikatörde bekletilmiştir. 24 saat sonunda yıkama sularının pH'sı 6 olana kadar destile su ile yıkanmıştır. Daha sonra % 1,0'lik sodyum bikarbonat çözeltisinde 24 saat bekletilerek sülfürik asitin kalıntısı giderilmiş ve tekrar destile su ile pH 6 olana kadar yıkanmıştır. Sülfürik asit ile aktifleştirilmiş findık zurufu için 24 saat 105 °C etüvde kurutulmuştur.

Sülfürik asit ile muamele edilmiş findık zurufunun nem içeriği: % 11,3, kül içeriği % 1,30'dur. Elementel analiz sonuçları; % 60,07 C, % 3,61 H, % 0,85 N ve % 1,39 S olarak bulunmuştur. Diğer taraftan, hazırlanan adsorbanın BET yüzey alanı 35,7 m<sup>2</sup>/g olarak bulunmuştur [27].

### 3.2.2. Kurşun (II) ve mangan (II) iyonlarının stok çözeltileri

Kurşun (II) stok çözeltisi olarak konsantrasyonu 1000 mg/L olan Merck marka Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> çözeltisi kullanıldı. Çalışma çözeltileri ve standart çözeltiler stok çözeltilerden hazırlandı.

Mangan (II) stok çözeltisi MnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O'dan mangan iyonu derişimi 1000 mg/L olacak şekilde 1000 mL hacimde hazırlandı. Çalışma çözeltileri ve standart çözeltiler stok çözeltilerden hazırlandı.

### 3.3. Deneysel Çalışma Yöntemi

Kesikli yöntem ile yapılan çalışmada adsorpsiyona etki eden pH değişim etkisi, karıştırma süresi etkisi, doz etkisi, sıcaklık etkisi, konsantrasyon etkisi ve alkali metal iyonu etkisi gibi faktörler incelenirken metal iyonlarına ait çözeltiler, stok çözeltilerin seyreltilmesi ile hazırlandı.

Kesikli yöntemle yapılan adsorpsiyon çalışmaları için 50 mL hacminde ve değişik pH ve konsantrasyondaki Pb (II) veya Mn (II) çözeltileri ile 50 mg adsorban kapaklı bir erlen içine konularak 60 dak. süreyle sallayıcı su banyosunda değişik sıcaklıklarda karıştırıldı. Daha sonra süzgeç kağıdından süzülen çözeltilerdeki Pb (II) veya Mn (II) konsantrasyonları alevli AAS ile ölçüldü. pH etkisi incelenirken çözelti pH sınırı 1 ile 4 aralığına ayarlamak için seyreltik HCl çözeltisi, 4, 4,5, 5,0 ve 5,5'a ayarlamak için ise 10 mL 0,1 M NaCH<sub>3</sub>COO ve gereği kadar seyreltik HCl kullanıldı. Kurşun için pH etkisi dışındaki tüm deneyler pH 4,5'ta, mangan için ise pH 5,5'da, karıştırma süresinin dışındaki tüm deneyler 60 dak.'da, adsorban dozu dışındaki tüm deneyler için 50 mg aktif karbon, sıcaklık etkisi dışındaki tüm deneyler için sıcaklık 25°C alınarak çalışıldı.

Konsantrasyon etkisi değişik sıcaklıklarda çalışılarak bu deneylerden elde edilen veriler Freundlich ve Langmuir izotermine uygulandı. Pb (II) ve Mn (II) iyonlarının adsorpsiyonu için termodinamik nicelikler olan  $\Delta H$ ,  $\Delta G$  ve  $\Delta S$  değerleri hesaplandı.

Ayrıca Pb (II) ve Mn (II) iyonlarının adsorpsiyon kinetiği, karıştırma süresi ile ilgili deneysel verilerin yalancı 1. mertebe modeli ve yalancı 2. mertebe modeline uygulanmasıyla incelendi.

## **BÖLÜM 4. SONUÇLAR**

### **4.1. Kurşun (II) ve Mangan (II) İyonları Adsorpsiyonuna pH Değişiminin Etkisi**

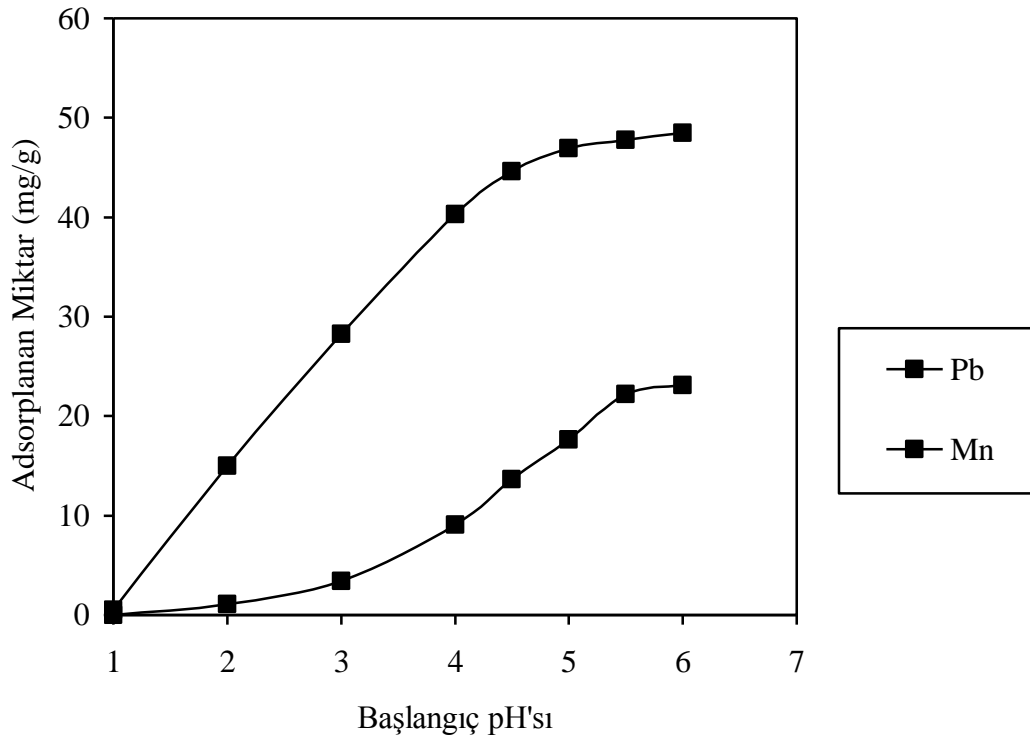
Kurşun (II) ve mangan (II) iyonlarının adsorpsiyonuna pH etkisini incelemek üzere pH'sı 1, 2, 3, 4, 4,5, 5, 5,5 ve 6 olan 50 mg/L konsantrasyonda ve 50 mL hacimde ayrı ayrı Pb (II) ve Mn (II) iyonu çözeltileri hazırlandı. pH'sı 1, 2 ve 3 olan çözeltilerin pH'sını ayarlamak için 0,1 M HCl kullanıldı. pH'sı 4, 4,5, 5, 5,5 ve 6 olan çözeltilerin pH'sını ayarlamak için ise 10 mL hacminde 0,1 M sodyum asetat tampon çözeltisi metal iyonu içeren çözeltiye ilave edildikten sonra gerekli miktarda seyreltik HCl çözeltisi kullanılarak pH ayarlandıktan sonra hacim 50 mL'ye tamamlandı. 0,05 g adsorban ile bilinen pH'da 50 mL hacimdeki çözelti bir erlenin içine koyularak 25 °C sıcaklıkta 60 dak. süreyle karıştırıldı. Deney sonunda adsorban süzgeç kağıdından süzülerek ayrıldı ve elde edilen süzüntülerdeki Pb (II) veya Mn (II) konsantrasyonları AAS ile belirlendi. Deney sonuçları Tablo 4.1 de verildi. Kurşun (II) ve mangan (II) iyonlarının adsorplanan miktarının pH ile değişimi Şekil 4.1 de gösterildi.

### **4.2. Kurşun (II) ve Mangan (II) İyonlarının Adsorpsiyonuna Doz Değişiminin Etkisi**

Kurşun (II) ve mangan (II) iyonlarının adsorpsiyonuna doz değişimini incelemek üzere kurşun çözeltisinin pH'sı 4,5 mangan çözeltisinin ise pH'ı 5,5 olacak şekilde 50 mg/L derişimde ve 50 mL hacimde çözeltiler hazırlandı. Bu çözeltilere 0,01, 0,025, 0,050, 0,075 ve 0,100 g adsorban ilave edilerek 60 dakika süreyle 25 °C de karıştırıldı. Deney sonunda elde edilen süzüntüdeki Pb (II) ve Mn (II) konsantrasyonları AAS ile analiz edildi. Sonuçlar Tablo 4.2 de verildi. Doz miktarı ile adsorplanan miktarın değişimi Şekil 4.2 de gösterildi. Doz miktarı ile % adsorpsiyon değişimi ise Şekil 4.3 de gösterildi.

Tablo 4.1. Kurşun (II) ve mangan (II) iyonları adsorpsiyonuna pH değişim etkisi

pH	Kurşun		Mangan	
	Denge Konsantrasyonu (mg/L)	Adsorplanan Miktar (mg/g)	Denge Konsantrasyonu (mg/L)	Adsorplanan Miktar (mg/g)
1	49,50	0,50	50,00	0,00
2	34,98	15,02	48,90	1,10
3	21,25	28,25	46,62	3,38
4	9,70	40,30	40,90	9,10
4,5	5,40	44,60	36,37	13,63
5	3,05	46,95	32,38	17,62
5,5	2,21	47,79	27,80	22,20
6,0	1,55	48,45	26,90	23,10

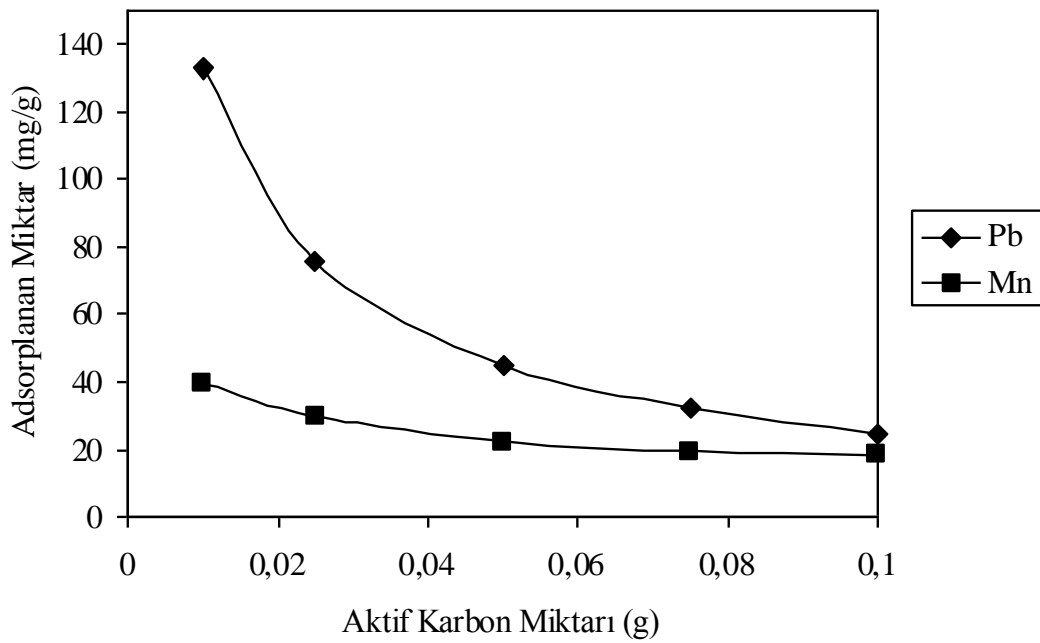


Şekil 4.1. Kurşun (II) ve mangan (II) iyonlarının adsorplanan miktarının pH ile değişimi

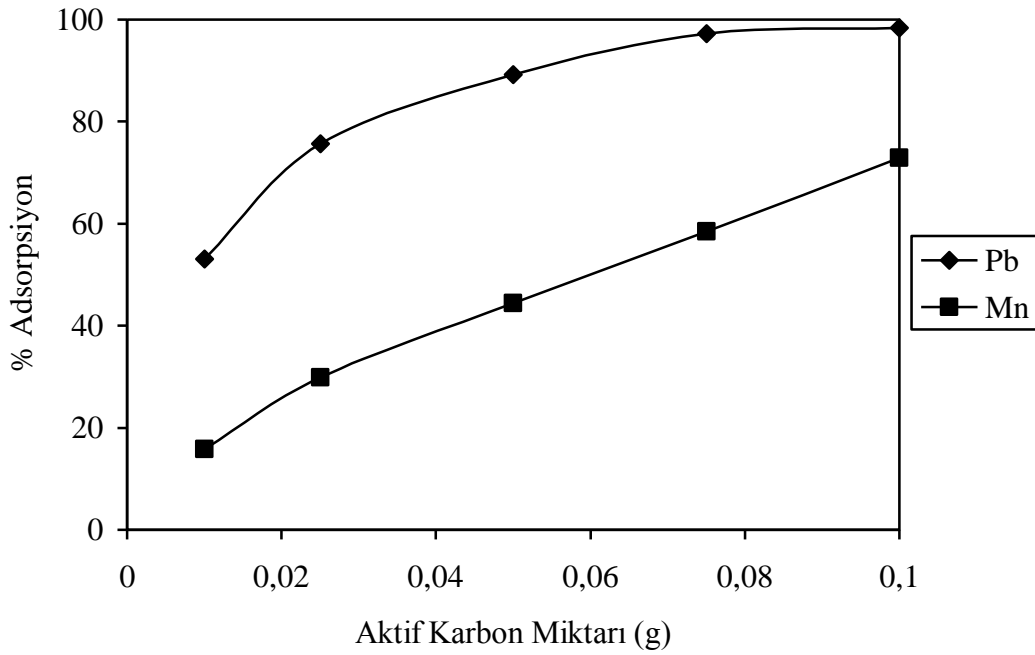


Tablo 4.2. Kurşun (II) ve mangan (II) iyonları adsorpsiyonuna doz değişimi etkisi

Doz (g)	Kurşun			Mangan		
	Denge Konsant. (mg/L)	Ads. Miktar (mg/g)	% Adsorpsiyon	Denge Konsant. (mg/L)	Ads. Miktar (mg/g)	% Adsorpsiyon
0,100	0,79	24,60	98,42	13,52	18,24	72,96
0,075	1,35	32,43	97,3	20,77	19,48	58,46
0,050	5,40	44,60	89,18	27,80	22,20	44,4
0,025	12,19	75,62	75,62	35,05	29,90	29,9
0,010	23,45	132,75	53,1	42,10	39,50	15,8



Şekil 4.2. Kurşun (II) ve mangan (II) iyonlarının adsorplanan miktarının aktif karbon miktarı ile değişimi



Şekil 4.3. Kurşun (II) ve mangan (II) iyonlarının % adsorpsiyonunun aktif karbon miktarı ile değişimi

#### 4.3. Kurşun (II) ve Mangan (II) İyonları Adsorpsiyonuna Karıştırma Süresinin Etkisi

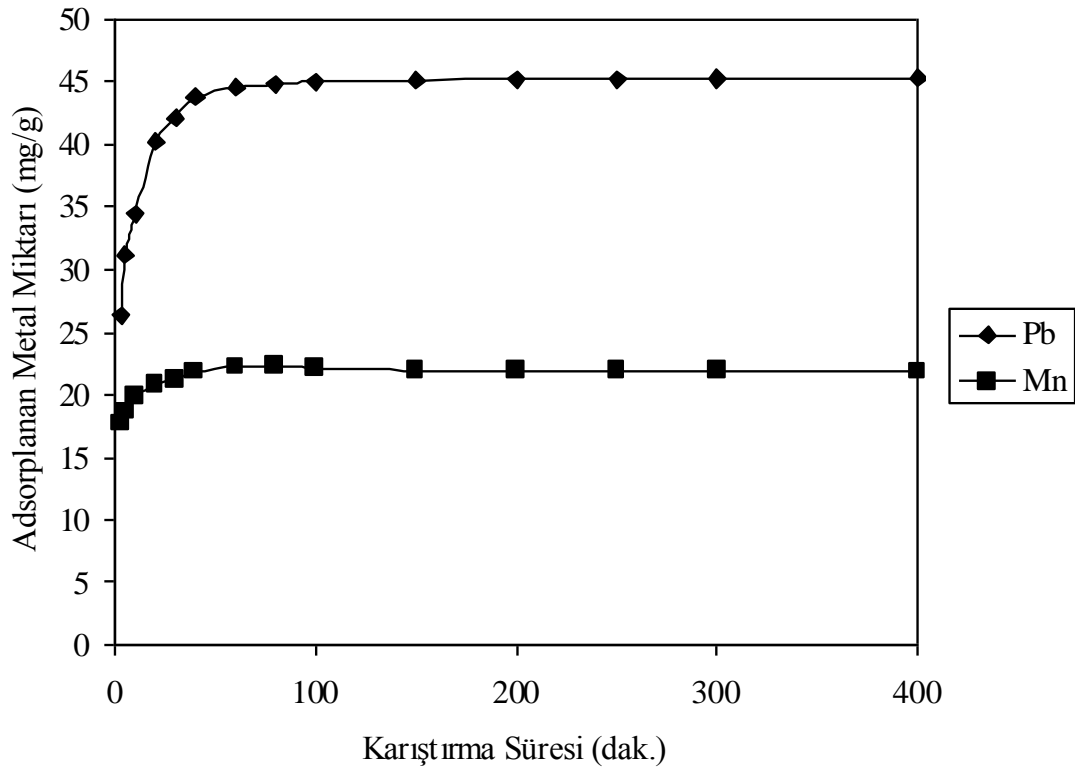
Kurşun (II) ve mangan (II) iyonlarının adsorpsiyonuna karıştırma süresinin etkisini incelemek amacıyla kurşun (II) çözeltisi için pH'sı 4,5 mangan (II) çözeltisi için pH'sı 5,5 olan 50 mg/L ve 50 mL hacimde çözeltiler hazırlandı. Bu çözeltilere 0,05 g adsorban eklendi ve 25 °C de değişik sürelerde karıştırıldı. Sonuçlar Tablo 4.3'de ve adsorplanan miktarın karıştırma süresi ile değişimi Şekil 4.4 da gösterildi.

#### 4.4. Kurşun (II) ve Mangan (II) İyonlarının Adsorban Üzerine Tekrar Yükleme Etkisi

Kullanılmış adsorbanın rejenere edilmeden kurşun (II) ve mangan (II) iyonlarını tekrar adsorplayabilme yeteneğini incelemek üzere kurşun (II) çözeltisi pH'ı 4,5 mangan (II) çözeltisi pH'ı 5,5 olan 50 mg/L ve 50 mL hacimde çözeltileri hazırlandı. Bu çözeltilere 0,05 g adsorban eklenerek 60 dakika süreyle 25 °C de karıştırıldı. Deney sonucunda örnekler AAS ile analiz edildi.

Tablo 4.3. Kurşun (II) ve mangan (II) iyonları adsorpsiyonuna karıştırma süresinin etkisi

Karıştırma Süresi (dak.)	Kurşun		Mangan	
	Denge Konsantrasyonu (mg/L)	Adsorplanan Miktar (mg/g)	Denge Konsantrasyonu (mg/L)	Adsorplanan Miktar (mg/g)
3	23,69	26,31	32,30	17,70
5	18,81	31,19	31,36	18,64
10	15,54	34,46	30,21	19,79
20	9,82	40,18	29,12	20,88
30	7,90	42,10	28,86	21,14
40	6,25	43,75	28,15	21,85
60	5,40	44,60	27,80	22,20
80	5,22	44,78	27,74	22,26
100	4,97	45,03	27,70	22,30
150	4,88	45,12	27,65	22,35
200	4,80	45,20	27,62	22,38
250	4,82	45,18	27,60	22,40
300	4,76	45,24	27,56	22,44
400	4,70	45,30	27,55	22,45

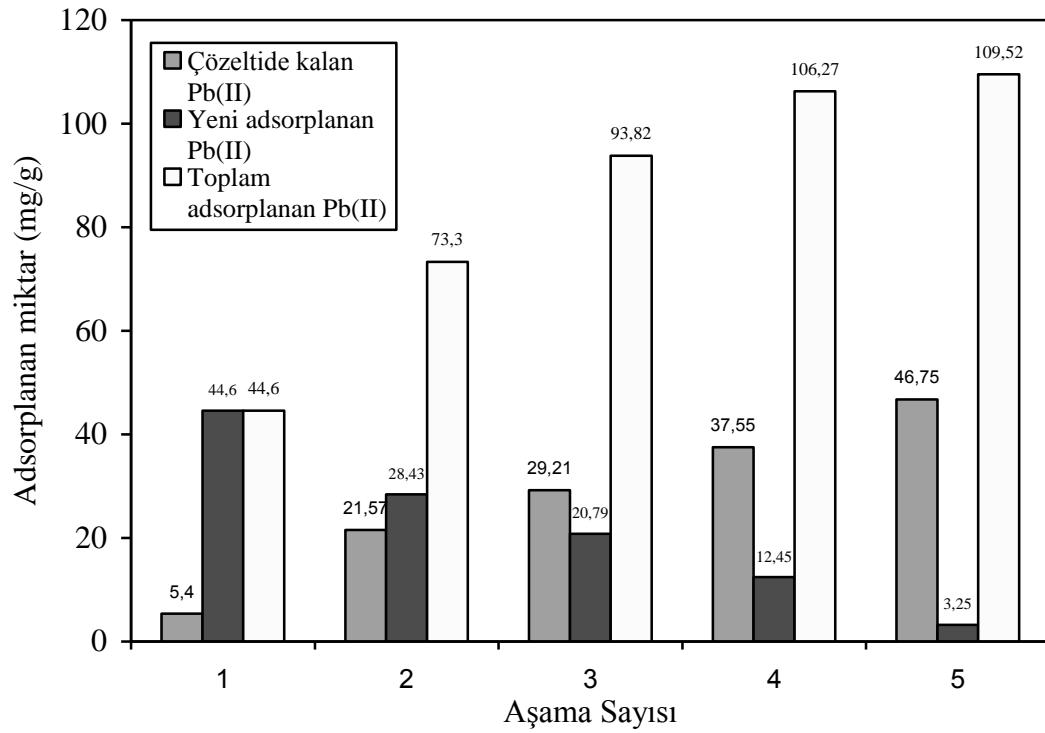


Şekil 4.4. Kurşun (II) ve mangan (II) iyonlarının adsorplanan miktarının karıştırma süresi ile değişimi

Deney sonunda kullanılan adsorban tekrar kullanılmak üzere 60°C sıcaklığa ayarlı etüvde kurutuldu. Sonra kurşun (II) çözeltisi pH'sı 4,5 ve mangan (II) için pH'sı 5,5 olan 50 mg/L konsantrasyonunda 50 mL hacimde yeni kurşun (II) çözeltisi veya mangan (II) çözeltisi ile 60 dakika süreyle 25 °C de tekrar karıştırıldı. Bu işlemler beş kere aynı adsorban kullanılarak tekrar edildi. Deney sonunda elde edilen süzüntülerdeki Pb (II) ve Mn (II) konsantrasyonları AAS ile analiz edildi. Kurşun (II) ve mangan (II) iyonları için sonuçlar, sırasıyla Tablo 4.4 ve Tablo 4.5 de verildi. Tekrar yükleme ile kurşun (II) ve mangan (II) iyonlarının adsorplanan miktarının değişimi sırasıyla Şekil 4.5 ve Şekil 4.6 de gösterildi.

Tablo 4.4. Kurşun (II) iyonu adsorpsiyonuna tekrar yükleme etkisi

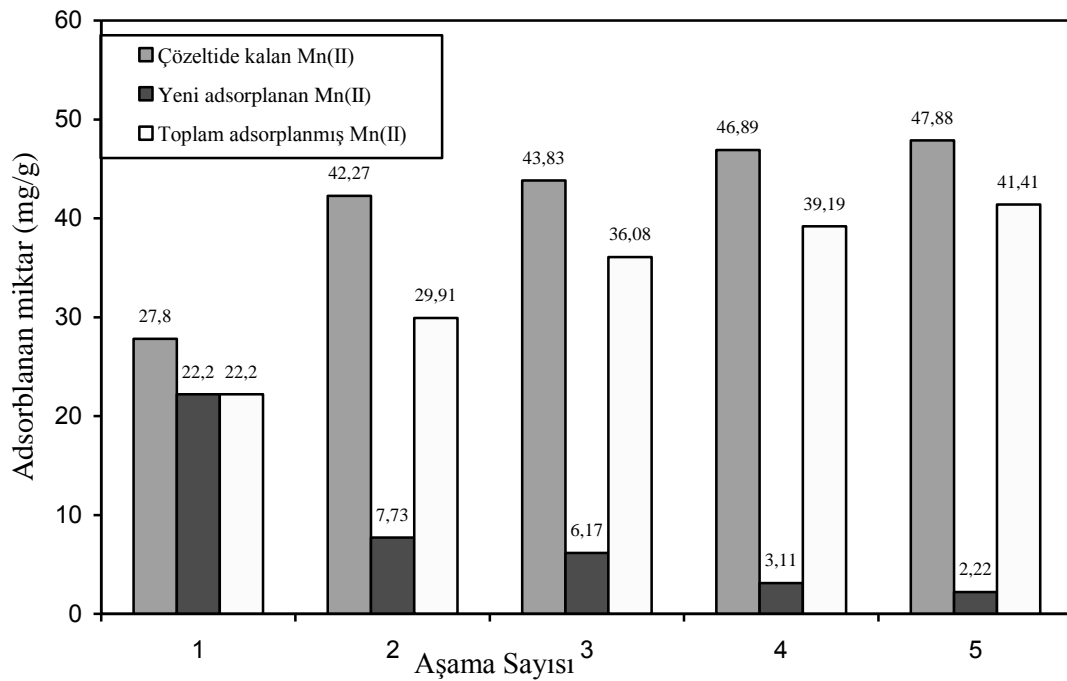
Aşama Sayısı	Denge Konsantrasyonu (mg/L)	Adsorplanan Miktar (mg/g)	Yeni adsorplanan Pb (II) miktarı (mg)	Toplam adsorplanan Pb (II) miktarı (mg)
1	5,40	44,60	44,60	44,60
2	21,57	28,43	28,43	73,03
3	29,21	20,79	20,79	93,82
4	37,55	12,45	12,45	106,27
5	46,75	3,25	3,25	109,52



Şekil 4.5. Tekrar yükleme ile kurşun (II) iyonunun adsorplanan miktarının değişimi

Tablo 4.5. Mangan (II) iyonu adsorpsiyonuna tekrar yükleme etkisi

Aşama Sayısı	Denge Konsantrasyonu (mg/L)	Adsorplanan Miktar (mg/g)	Yeni adsorplanan Mn (II) miktarı (mg)	Toplam adsorplanan Mn (II) miktarı (mg)
1	27,80	22,20	22,20	22,20
2	42,27	7,73	7,73	29,91
3	43,83	6,17	6,17	36,08
4	46,89	3,11	3,11	39,19
5	47,88	2,22	2,22	41,41



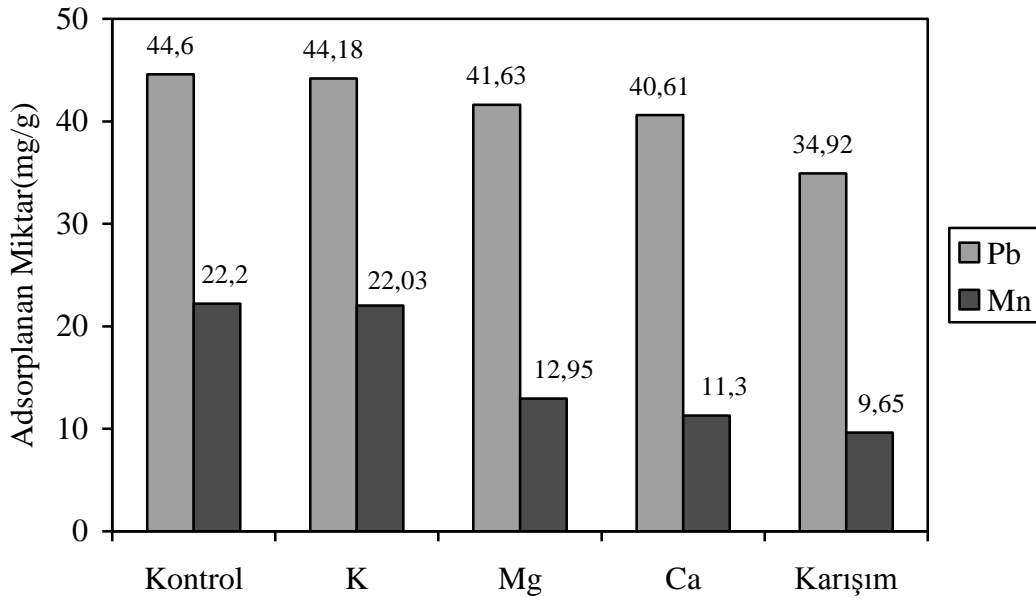
Şekil 4.6. Tekrar yükleme ile mangan (II) iyonunun adsorplanan miktarının değişimi

#### 4.5. Kurşun (II) ve Mangan (II) İyonları Adsorpsiyonuna Alkali Metal İyonlarının Etkisi

Kurşun (II) ve mangan (II) iyonları adsorpsiyonuna  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$  ve  $Mg^{2+}$  alkali metal iyonlarının etkisini incelemek üzere konsantrasyonları 50 mg/L olan kurşun (II) çözeltisi ve mangan (II) çözeltisine içlerinde alkali metal iyonu derişimleri 100 mg/L olacak şekilde alkali metal iyonu çözeltileri koyuldu. Ayrıca kontrol çözeltisi olarak içinde incelenen alkali metalleri içermeyen 50 mg/L konsantrasyonunda kurşun (II) ve mangan (II) çözeltileri hazırlandı. Çalışılan tüm alkali metalleri 100 mg/L derişimde içeren bir karışım çözeltisi hazırlandı. Alkali metal iyonu etkisini incelemek için hazırlanan bütün kurşun (II) çözeltilerinin pH'ı 4,5'e mangan (II) çözeltilerinin pH'ı 5,5'e hidroklorik asit ve sodyum asetat kullanılarak tamponlandı. Bu şekilde hazırlanan örnek çözeltileri 0,05 g adsorban ile 60 dakika süreyle 25 °C de karıştırıldı. Sonuçlar Tablo 4.6 ve alkali metal türü ve konsantrasyonu ile adsorplanan kurşun (II) ve mangan (II) miktarının değişimi ise Şekil 4.7 da gösterildi.

Tablo 4.6. Kurşun (II) ve mangan (II) iyonları adsorpsiyonuna alkali metal etkisi

Alkali Metal Türü	Kurşun		Mangan	
	Denge Konsantrasyonu (mg/L)	Adsorplanan Miktar (mg/g)	Denge Konsantrasyonu (mg/L)	Adsorplanan Miktar (mg/g)
Kontrol	5,40	44,60	27,80	22,20
CaCl <sub>2</sub>	9,39	40,61	38,70	11,30
MgCl <sub>2</sub>	8,37	41,63	37,05	12,95
KCl	5,82	44,18	27,97	22,03
Karışım	15,08	34,92	40,45	9,65



Şekil 4.7. Kurşun (II) ve mangan (II) iyonlarının adsorplanan miktarının alkali metal iyonlarının varlığı ile değişimi

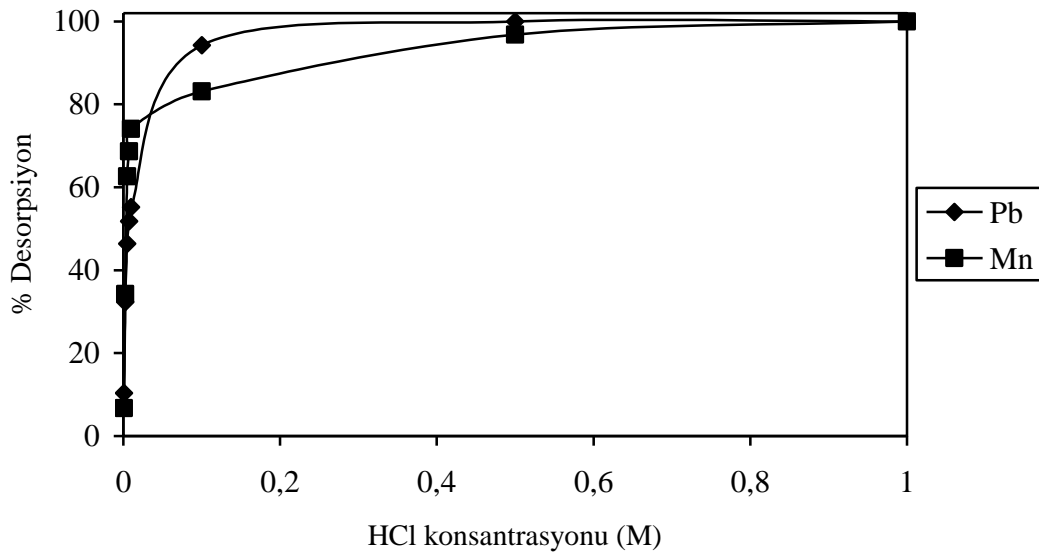
#### 4.6. Kurşun (II) ve Mangan (II) İyonlarının Adsorban Yüzeyinden Desorpsiyonu

Kurşun (II) ve mangan (II) iyonlarının adsorban yüzeyinden desorpsiyonunu incelemek üzere kurşun (II) çözeltisi pH'sı 4,5 mangan (II) çözeltisi pH'sı 5,5 olan 50 mg/L ve 50 mL hacimde çözeltiler hazırlandı ve adsorpsiyon çalışması yapıldı. Deney sonunda elde edilen süzüntüdeki Pb (II) ve Mn (II) konsantrasyonları AAS ile analiz edildi. Adsorpsiyon çalışması sırasında kullanılan adsorban örnekleri 60 °C etüvde kurutuldu. Bu adsorban örnekleri sırasıyla 1,0 M,  $5 \cdot 10^{-1}$  M,  $1 \cdot 10^{-1}$  M,  $1 \cdot 10^{-2}$  M,  $7,5 \cdot 10^{-3}$  M,  $5 \cdot 10^{-3}$  M,  $2,5 \cdot 10^{-3}$  M ve  $1 \cdot 10^{-3}$  M derişimlerde 50 mL hacimde HCl çözeltileri içinde 60 dak. süreyle 25 °C de karıştırıldı ve sonra süzüldü. Deney sonunda elde edilen süzüntüdeki Pb (II) ve Mn (II) konsantrasyonları AAS ile belirlendi. Hesaplanan sonuçlar Tablo 4.7 ve verildi. Asit derişimi ile % desorpsiyonun derişimi Şekil 4.8'da gösterildi.



Tablo 4.7. Kurşun (II) ve mangan (II) iyonlarının adsorban üzerinden desorpsiyonu

Asit derişimi (M)	Kurşun (II) % Desorpsiyonu	Mangan (II) % Desorpsiyonu
1,0000	100	100
0,5000	100	96,84
0,1000	94,30	83,10
0,0100	55,25	74,09
0,0075	51,79	68,69
0,0050	46,41	62,61
0,0025	32,31	34,23
0,0010	10,33	6,71



Şekil 4.8. Asit derişimi ile % desorpsiyonun değişimi

#### 4.7. Kurşun (II) ve Mangan (II) İyonları Adsorpsiyonuna Başlangıç Konsantrasyonu ve Sıcaklığın Etkisi

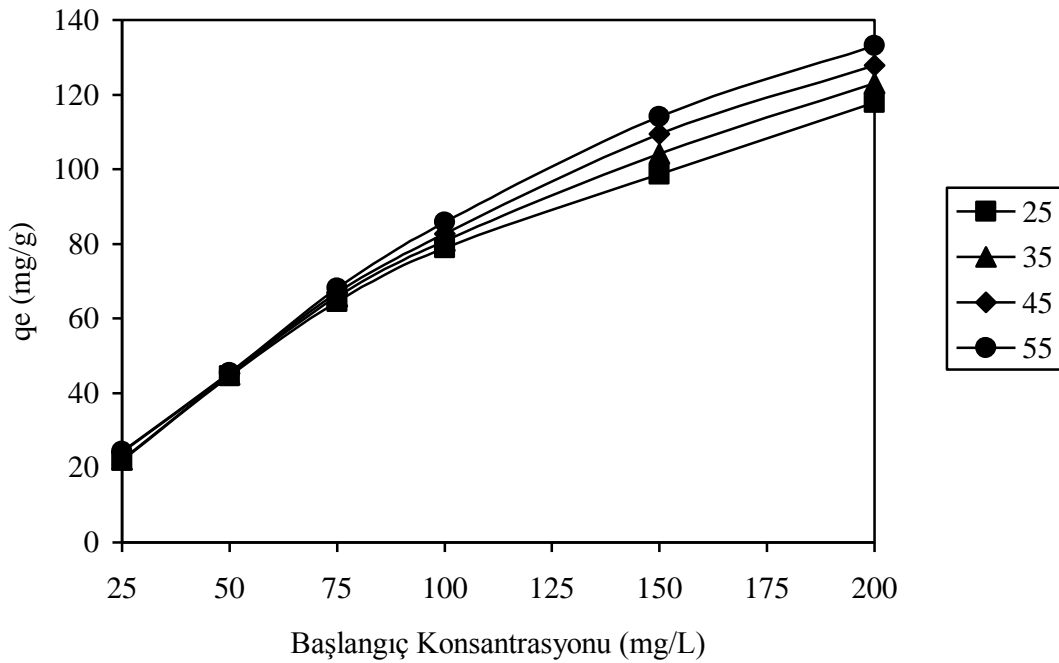
Kurşun (II) ve mangan (II) iyonları adsorpsiyonuna konsantrasyon ve sıcaklık etkisinin incelenmesinde kurşun (II) çözeltisi pH'sı 4,5 mangan (II) çözeltisi pH'ı 5,5 olan 50 mL hacimde 25, 50, 75, 100, 150, 200 mg/L konsantrasyonlarında bir seri çözelti hazırlandı. Her bir çözeltinin içine 0,05 g adsorban koyularak 25, 35, 45 ve 55 °C sıcaklıklarında 60 dakika süreyle karıştırılarak çalışıldı. Deney sonunda elde edilen süzöntüdeki Pb (II) ve Mn (II) konsantrasyonları AAS ile analiz edildi. Kurşun (II) iyonu adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonu ve sıcaklığın etkisi sonuçları Tablo 4.8'de ve mangan (II) iyonu adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonu ve sıcaklığın etkisi sonuçları Tablo 4.9'da verildi. Değişik sıcaklıklarda kurşun (II) ve mangan (II) iyonlarının adsorplanan miktarının başlangıç konsantrasyonu ile değişimi, sırasıyla Şekil 4.9 ve Şekil 4.10 da gösterildi. Kurşun (II) ve mangan (II) iyonlarının adsorplanan miktarının sıcaklık ile değişimi sırasıyla Şekil 4.11 ve Şekil 4.12 de gösterildi.

Tablo 4.8. Kurşun (II) iyonu adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonu ve sıcaklığın etkisi

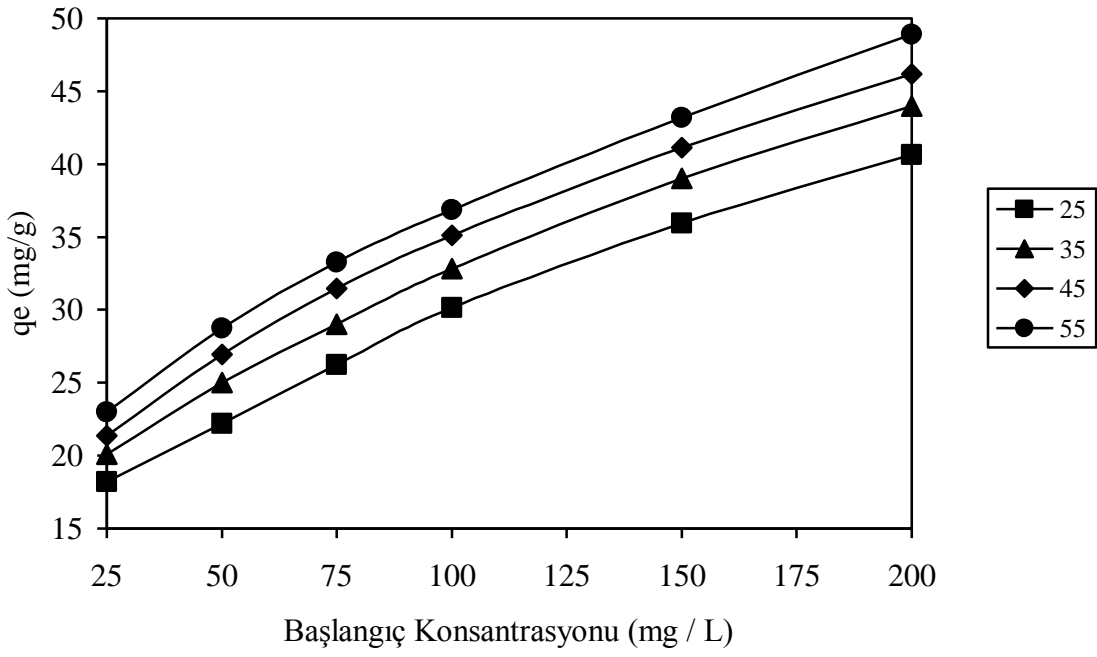
C <sub>0</sub> (mg/L)	25 °C		35 °C		45 °C		55 °C	
	C <sub>e</sub> (mg/L)	q <sub>e</sub> (mg/g)	C <sub>e</sub> (mg/L)	q <sub>e</sub> (mg/g)	C <sub>e</sub> (mg/L)	q <sub>e</sub> (mg/g)	C <sub>e</sub> (mg/L)	q <sub>e</sub> (mg/g)
25	3,11	21,89	2,92	22,08	2,87	24,19	2,83	24,28
50	5,40	44,60	5,10	44,90	4,75	45,25	4,50	45,50
75	10,48	64,52	9,06	65,94	8,09	66,91	6,85	68,15
100	21,05	78,95	19,11	80,89	17,26	82,74	14,16	85,84
150	51,40	98,60	45,90	104,10	40,5	109,5	35,90	114,1
200	82,10	117,9	77,0	123	72,2	127,8	66,80	133,2

Tablo 4.9 Mangan (II) iyonu adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonu ve sıcaklığın etkisi

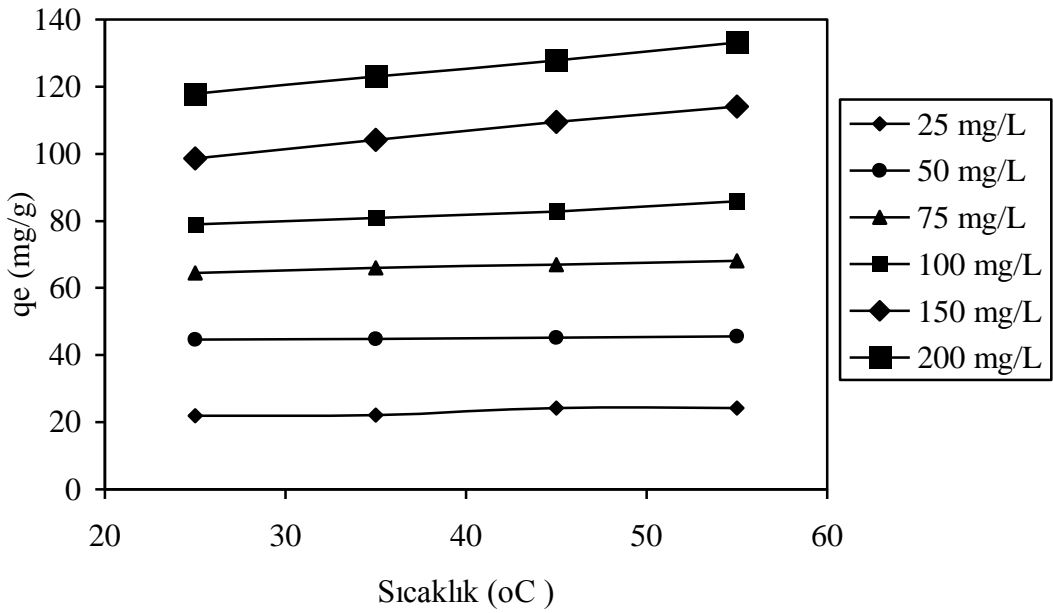
$C_o$ (mg/L)	25 °C		35 °C		45 °C		55 °C	
	$C_e$ (mg/L)	$q_e$ (mg/g)	$C_e$ (mg/L)	$q_e$ (mg/g)	$C_e$ (mg/L)	$q_e$ (mg/g)	$C_e$ (mg/L)	$q_e$ (mg/g)
25	6,80	18,20	4,90	20,10	3,65	21,35	1,99	23,01
50	27,80	22,20	24,48	25,02	23,05	26,95	21,24	28,76
75	48,76	26,24	45,98	29,02	43,52	31,48	41,75	33,25
100	69,85	30,15	67,15	32,85	64,88	35,12	63,15	36,85
150	114,05	35,95	110,96	39,04	108,88	41,12	106,80	43,20
200	159,34	40,66	156,02	43,98	153,80	46,20	151,10	48,90



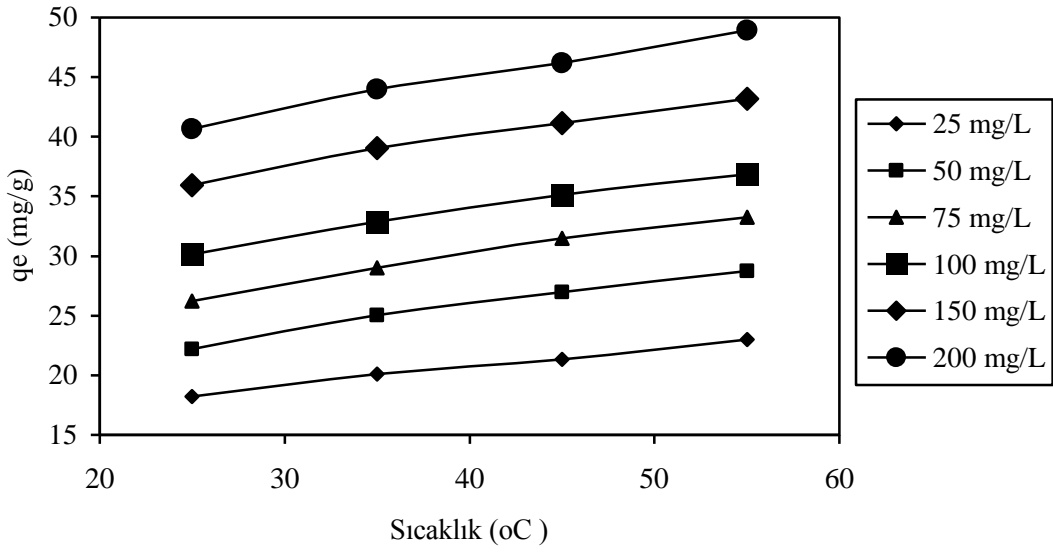
Şekil 4.9. Değişik sıcaklıklarda kurşun (II) iyonunun adsorplanan miktarının başlangıç konsantrasyonu ile değişimi



Şekil 4.10. Değişik sıcaklıklarda mangan (II) iyonunun adsorplanan miktarının başlangıç konsantrasyonu ile değişimi



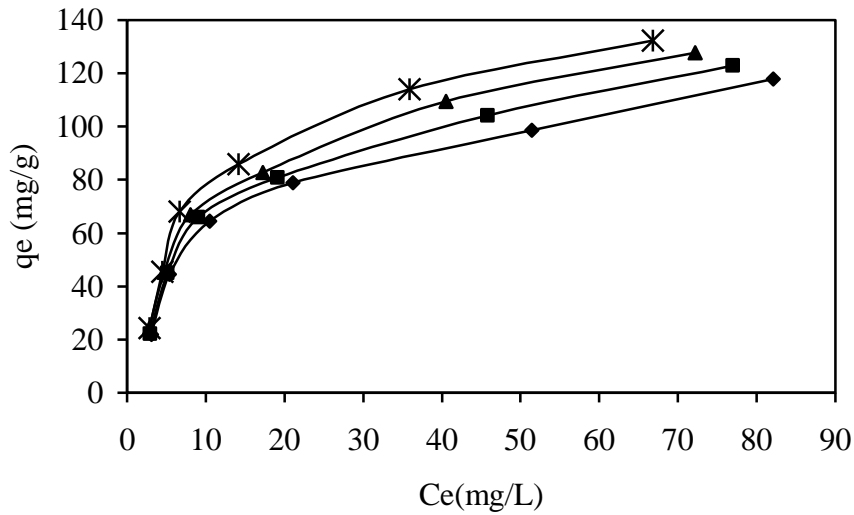
Şekil 4.11. Kurşun (II) iyonunun adsorplanan miktarının sıcaklıkla değişimi



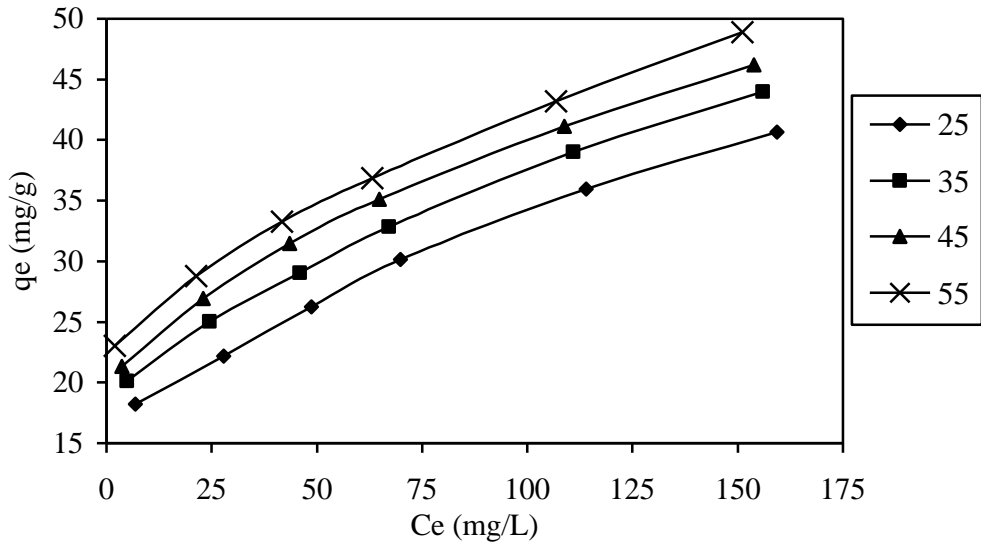
Şekil 4.12. Mangan (II) iyonunun adsorplanan miktarının sıcaklıkla değişimi

#### 4.8. Kurşun (II) ve Mangan (II) Adsorpsiyon İzotermleri

Kurşun (II) ve mangan (II) iyonlarının adsorpsiyonuna ait veriler kullanılarak çizilen adsorpsiyon izotermleri sırasıyla Şekil 4.13 ve Şekil 4.14 de gösterildi.

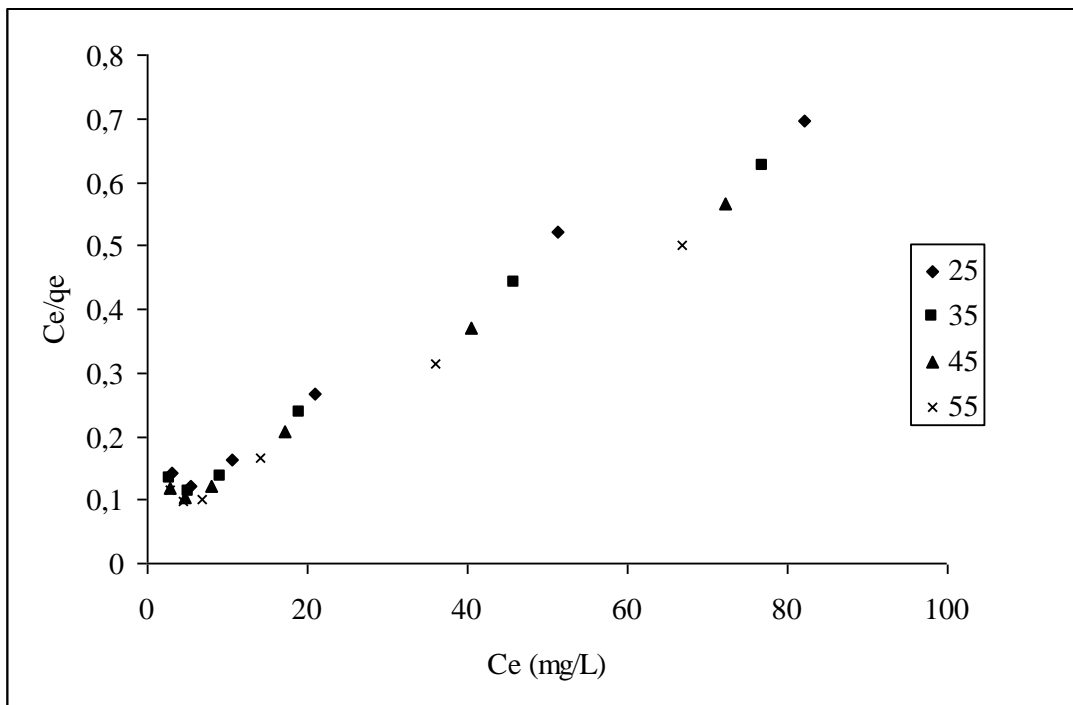


Şekil 4.13. Kurşun (II) iyonunun adsorpsiyon izotermleri

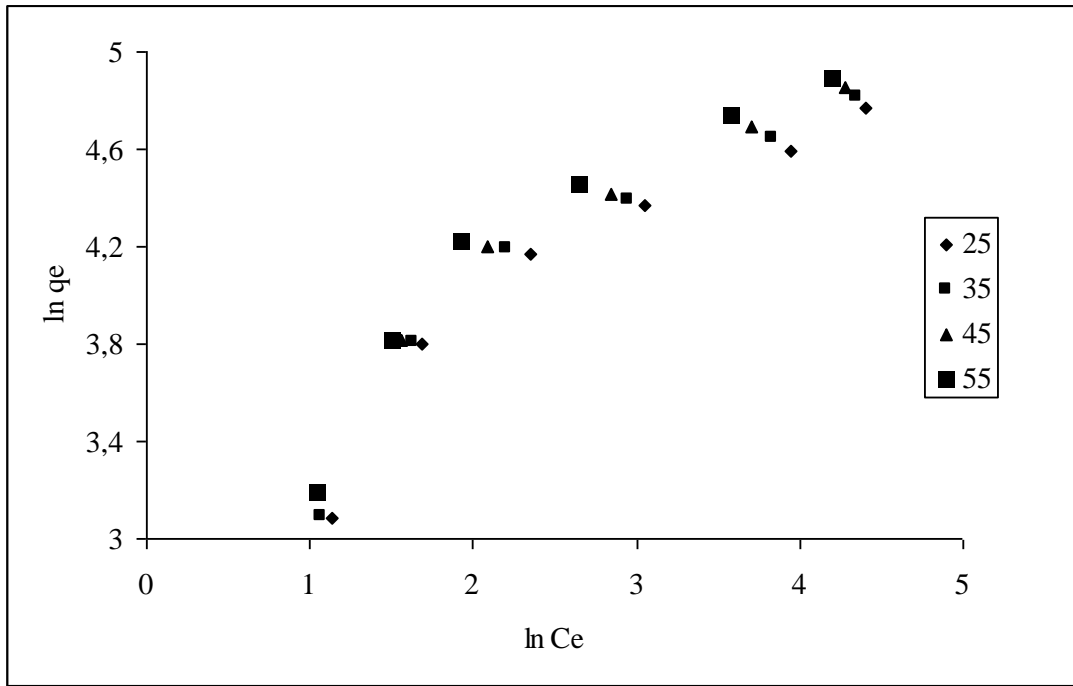


Şekil 4.14. Mangan (II) iyonunun adsorpsiyon izotermi

Kurşun (II) iyonu adsorpsiyonuna ait sonuçlar Langmuir ve Freundlich izotermlerinin lineer grafikleri sırasıyla Şekil 4.15 ve 4.16 da gösterildi ve her iki izotermin sabitleri de hesaplanarak Tablo 4.10 da verildi.



Şekil 4.15. Kurşun (II) iyonu adsorpsiyonuna ait Langmuir izotermi grafiği

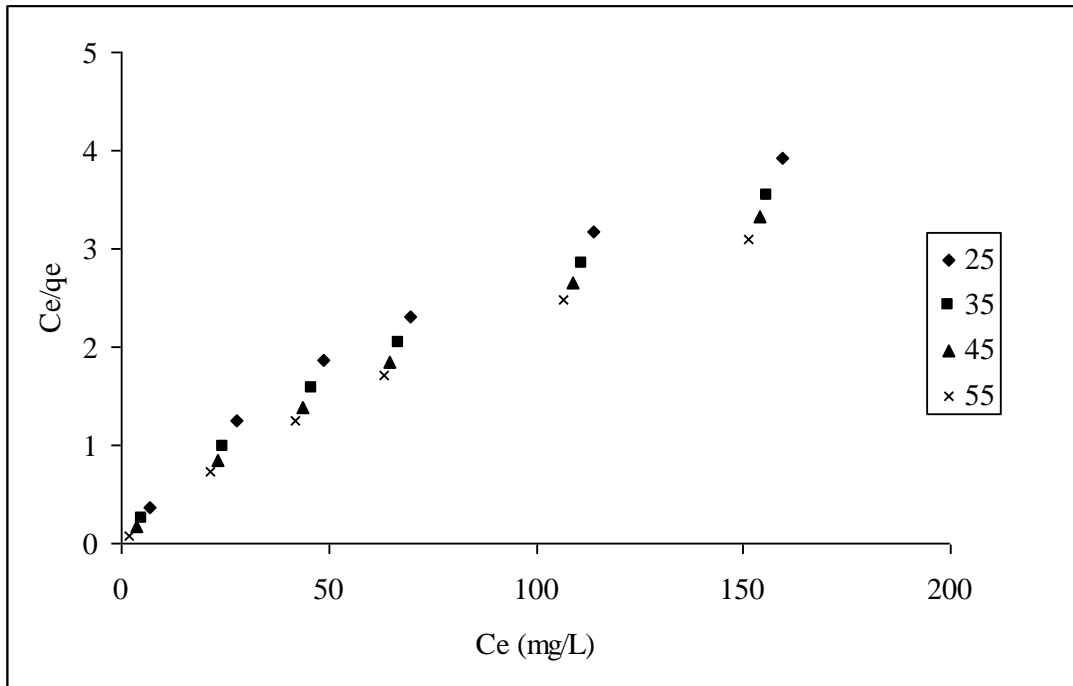


Şekil 4.16. Kurşun (II) iyonu adsorpsiyonuna ait Freundlich izoterm grafiği

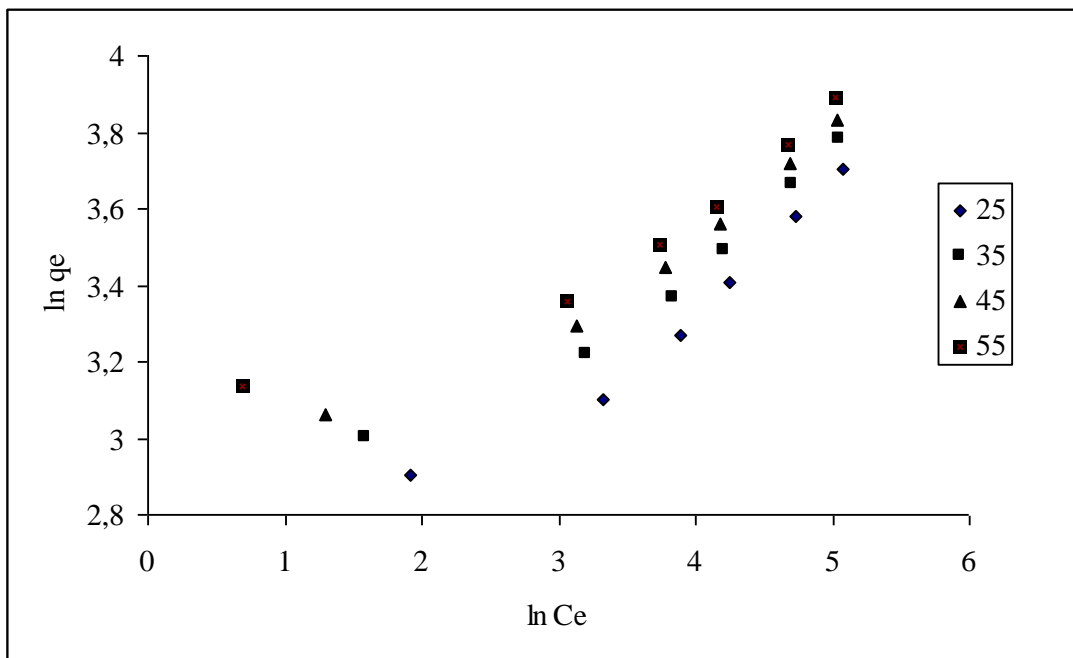
Tablo 4.10. Kurşun (II) iyonu adsorpsiyonuna ait Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri

Sıcaklık (°C)	Langmuir sabitleri				Freundlich sabitleri		
	$q_{max}$ ( $mg\ g^{-1}$ )	$K$ ( $L\ mg^{-1}$ )	$K$ ( $L\ mol^{-1}$ )	$R^2$	$n$	$K_f$ ( $mg\ g^{-1}$ )	$R^2$
25	133,3	$7,39 \cdot 10^{-2}$	15310,3	0,9903	2,20	17,73	0,8954
35	140,8	$7,61 \cdot 10^{-2}$	15767,6	0,9921	2,14	18,29	0,8940
45	147,1	$8,10 \cdot 10^{-2}$	16773,3	0,9945	2,14	19,75	0,9042
55	156,2	$8,39 \cdot 10^{-2}$	17379,8	0,9924	2,07	20,47	0,8807

Mangan (II) iyonu adsorpsiyonuna ait sonuçlar Langmuir ve Freundlich izotermelerinin lineer grafikleri sırasıyla Şekil 4.17 ve 4.18 de gösterildi ve her iki izoterm sabitleri de hesaplanarak Tablo 4.11 de verildi.



Şekil 4.17. Mangan (II) iyonu adsorpsiyonuna ait Langmuir izoterm grafiği



Şekil 4.18. Mangan (II) iyonu adsorpsiyonuna ait Freundlich izoterm grafiği



Tablo 4.11. Mangan (II) iyonu adsorpsiyonuna ait Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri

Sıcaklık (°C)	Langmuir sabitleri				Freundlich sabitleri		
	$q_{max}$ (mg g <sup>-1</sup> )	$K$ (L mg <sup>-1</sup> )	$K$ (L mol <sup>-1</sup> )	$R^2$	$n$	$K_f$ (mg g <sup>-1</sup> )	$R^2$
25	44,8	$3,94 \cdot 10^{-2}$	2166,0	0,9702	3,89	10,3	0,9475
35	47,4	$4,88 \cdot 10^{-2}$	2683,9	0,9736	4,45	13,1	0,9472
45	49,0	$5,79 \cdot 10^{-2}$	3183,0	0,9781	4,91	15,4	0,9501
55	51,0	$6,56 \cdot 10^{-2}$	3606,1	0,9756	5,98	19,1	0,9120

#### 4.9. Kurşun (II) ve Mangan (II) Adsorpsiyon Kinetiği

Kurşun (II) ve mangan (II) iyonlarının kinetiği yalancı 1. ve 2. Mertebe kinetik modellerine uygulandı.

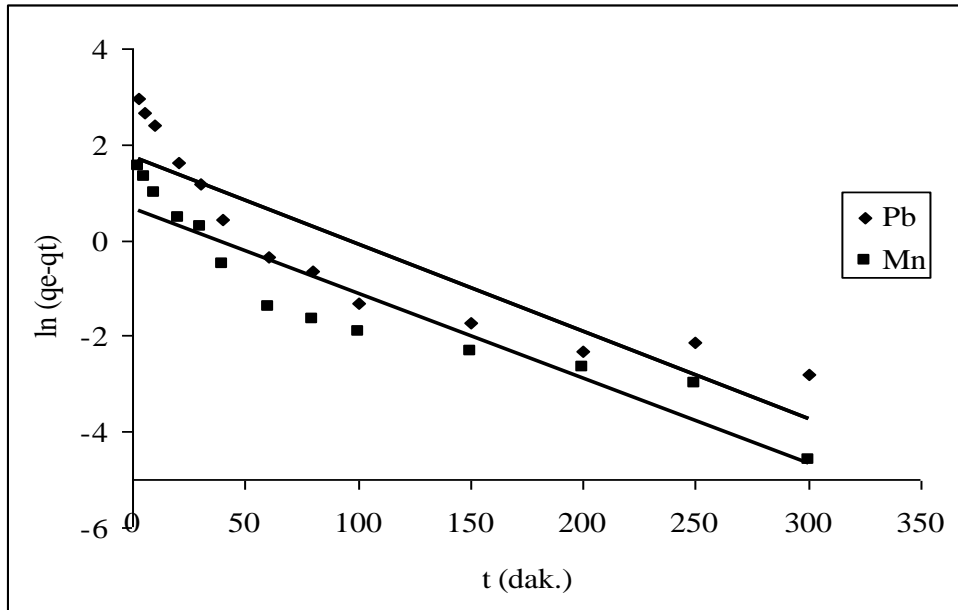
Yalancı 1. mertebe modelinde kullanılan veriler Tablo 4.12 de verildi ve yalancı 1. mertebe model grafiği Şekil 4.19 da gösterildi.

Yalancı 2. mertebe modelinde kullanılan veriler Tablo 4.13 de verilirken modelin grafiği ise Şekil 4.20 de gösterildi.

Yalancı 1. ve 2. mertebe kinetik model sabitleri hesaplanarak Tablo 4.14 de verildi.

Tablo 4.12. Kurşun (II) ve mangan (II) iyonu adsorpsiyonuna için yalancı 1. derece kinetik model eşitliği değerleri

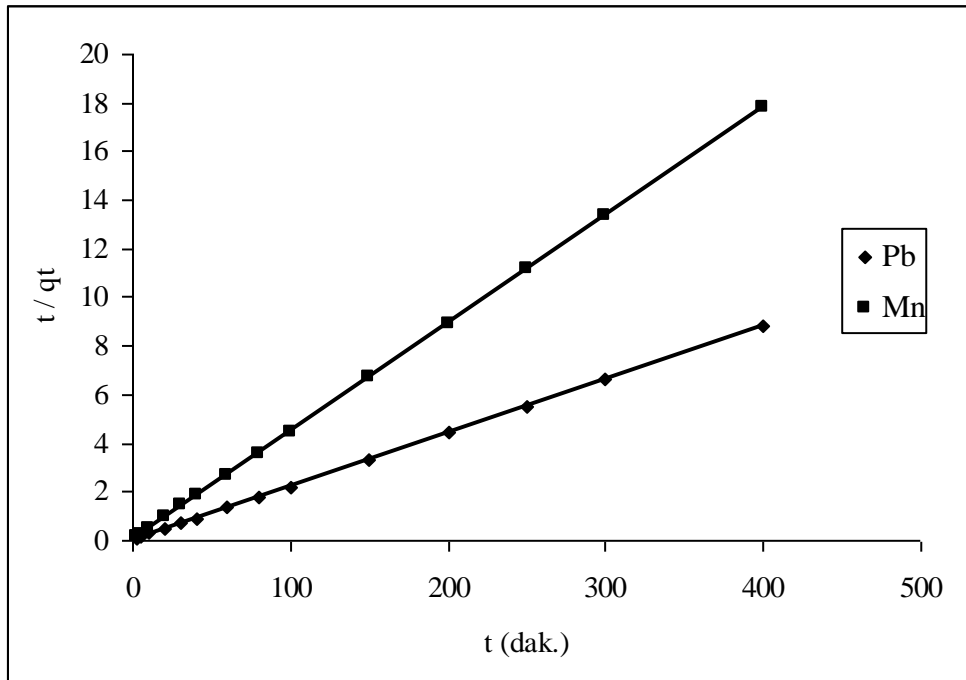
Karıştırma Süresi (dak.)	Kurşun (II) Adsorplanan miktarı (mg/g)	$\ln (q_e - q_t)$	Mangan (II) Adsorplanan miktarı (mg/g)	$\ln (q_e - q_t)$
3	26,31	2,94	17,70	1,55
5	31,19	2,65	18,64	1,33
10	34,46	2,38	19,79	0,97
20	40,18	1,63	20,88	0,45
30	42,10	1,16	21,14	0,27
40	43,75	0,44	21,85	-0,51
60	44,60	-0,36	22,20	-1,38
80	44,78	-0,65	22,26	-1,66
100	45,03	-1,31	22,30	-1,89
150	45,12	-1,71	22,35	-2,30
200	45,20	-2,30	22,38	-2,65
250	45,18	-2,12	22,40	-2,99
300	45,24	-2,81	22,44	-4,60
400	45,30	-	22,45	-



Şekil 4.19. Yalancı 1. Mertebe Kinetik Model grafiği

Tablo 4.13. Kurşun (II) ve mangan (II) iyonu adsorpsiyonuna için yalancı 2. derece kinetik model eşitliği değerleri

Karıştırma Süresi (dak.)	Kurşun(II) Adsorplanan miktarı (mg/g)	$t/q_t$	Mangan(II) Adsorplanan miktarı (mg/g)	$t/q_t$
3	26,31	0,11	17,70	0,17
5	31,19	0,16	18,64	0,27
10	34,46	0,29	19,79	0,51
20	40,18	0,50	20,88	0,96
30	42,10	0,71	21,14	1,42
40	43,75	0,91	21,85	1,83
60	44,60	1,35	22,20	2,70
80	44,78	1,79	22,26	3,59
100	45,03	2,22	22,30	4,48
150	45,12	3,32	22,35	6,71
200	45,20	4,42	22,38	8,94
250	45,18	5,53	22,40	11,16
300	45,24	6,63	22,44	13,37
400	45,30	8,83	22,45	17,82



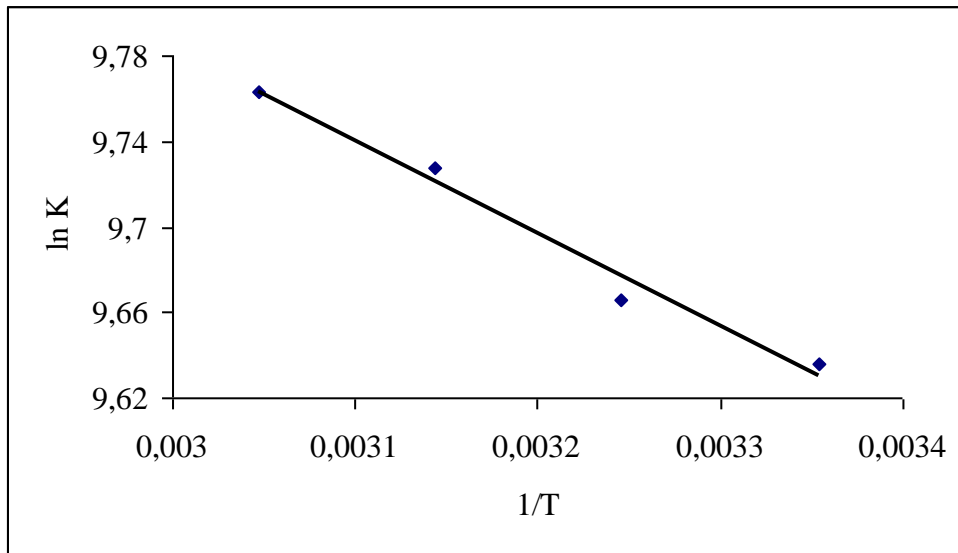
Şekil 4. 20. Yalancı 2. Mertebe Kinetik Model grafiği

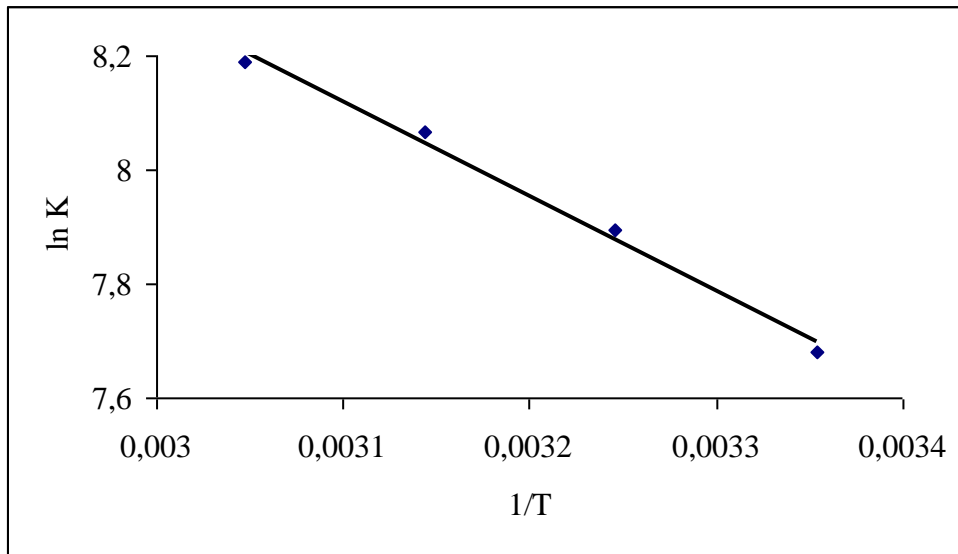
Tablo 4.14. Yalancı 1. mertebe ve Yalancı 2. mertebe kinetik model sabitleri

Element	$q_e$ deneysel (mg/g)	Yalancı 1. Mertebe			Yalancı 2. Mertebe		
		$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	$q_e$ hesaplanan (mg/g)	$R^2$	$k_2$ (g/mg min)	$q_e$ hesaplanan (mg/g)	$R^2$
Pb	44,60	0,0183	5,75	0,8135	0,0106	45,66	1,0000
Mn	22,20	0,0178	1,97	0,8797	0,0366	22,52	1,0000

#### 4.10. Kurşun (II) ve Mangan (II) İyonlarının Adsorpsiyon Termodinamiği

Kurşun (II) ve mangan (II) iyonları adsorpsiyonuna ait  $\ln K$  ve  $1/T$  değişimleri, sırasıyla Şekil 4. 21 ve 4.22 de gösterildi. Kurşun (II) ve mangan (II) iyonları adsorpsiyonu için  $\Delta H$ ,  $\Delta G$  ve  $\Delta S$  değerleri ise hesaplanarak Tablo 4.15 te verildi.

Şekil 4.21. Kurşun (II) iyonu adsorpsiyonuna ait  $\ln K$  ile  $1/T$ 'nin değişimi



Şekil 4.22. Mangan (II) iyonu adsorpsiyonuna ait  $\ln K$  ile  $1/T$ 'nin değişimi

Tablo 4.15. Kurşun (II) ve mangan (II) iyonları adsorpsiyonu için  $\Delta H$ ,  $\Delta G$  ve  $\Delta S$  değerleri

Sıcaklık (°C)	$\Delta G$ (kJ/mol)		$\Delta H$ (kJ/mol)		$\Delta S$ (J/mol K)	
	Pb	Mn	Pb	Mn	Pb	Mn
25	-23,9	- 19,0	3,6	13,9	92,1	110,5
35	-24,8	- 20,2				
45	-25,7	-21,3				
55	-26,6	-22,3				

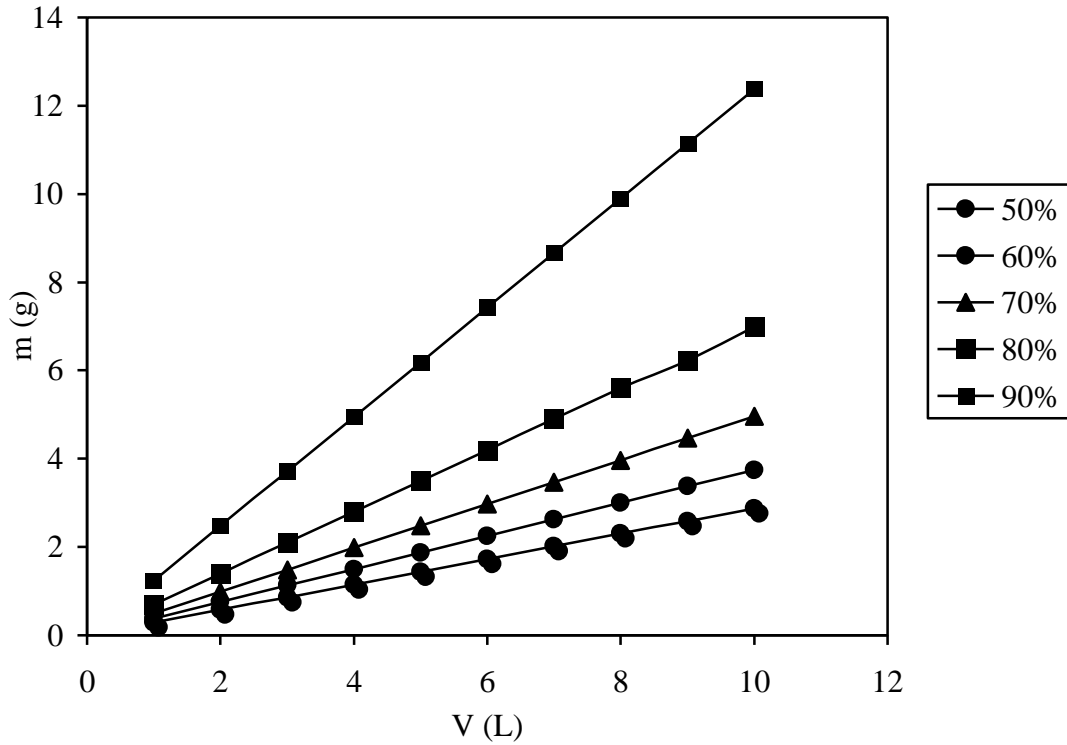
#### 4.11. Kurşun (II) ve Mangan (II) İyonları İçin Tek Kademeli Kesikli Adsorpsiyon Sistemi Dizaynı

50 mg/L konsantrasyondaki kurşun (II) veya mangan (II) iyonlarının farklı hacimlerdeki çözeltilerinden % 50, % 60, % 70, % 80 ve % 90 verimle giderilmesi için gerekli olan sülfürik asitle muamele edilmiş fındık zurufu miktarları hesaplandı.

Pb (II) ve Mn (II) iyonu için tek kademeli kesikli adsorpsiyon sistemi hesaplamalarında 2.12 eşitliği kullanıldı. Kurşun (II) ve mangan (II) adsorpsiyonu için tek kademeli kesikli adsorpsiyon sistemi dizaynı değerleri sırasıyla Tablo 4.16 ve 4.17 de verildi. Kurşun (II) ve mangan (II) iyonunun farklı giderme verimleri için çözelti hacmine karşı adsorban miktarının değişimi sırasıyla Şekil 4.23 ve 4.24 te gösterildi.

Tablo 4.16. Kurşun (II) adsorpsiyonu için tek kademeli kesikli adsorpsiyon sistemi dizaynı değerleri

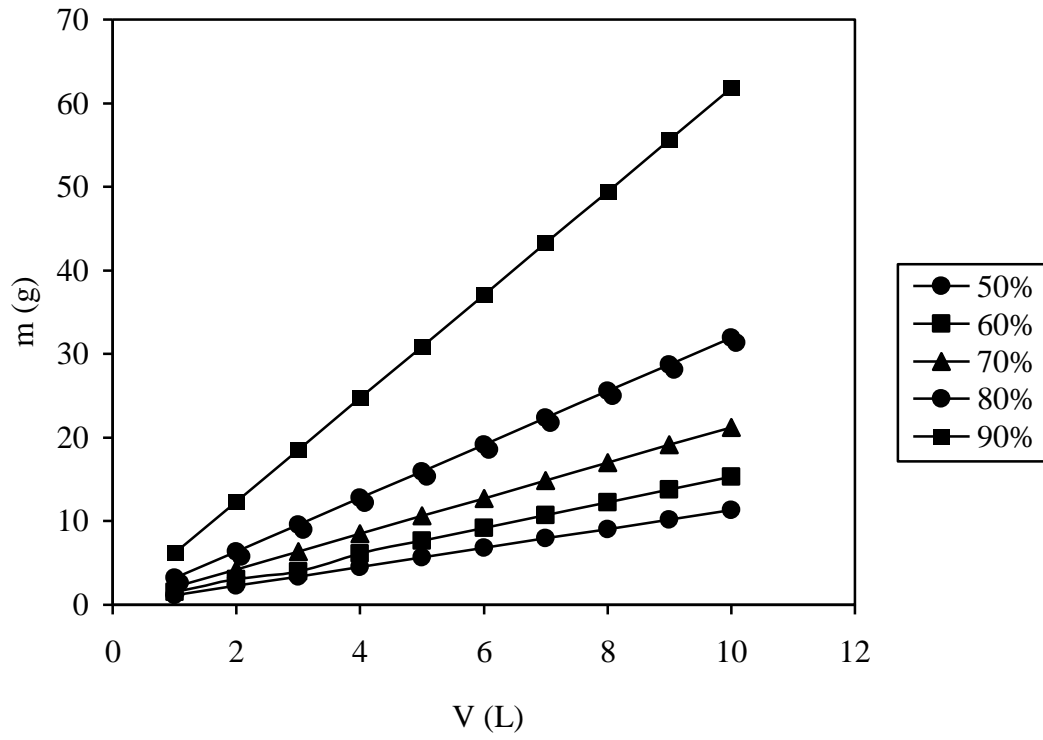
<b>Hacim (L)</b>	<b>%50 Kurşun(II) giderilmesi için gerekli adsorban miktarı</b>	<b>%60 Kurşun(II) giderilmesi için gerekli adsorban miktarı</b>	<b>%70 Kurşun (II) giderilmesi için gerekli adsorban miktarı</b>	<b>%80 Kurşun (II) giderilmesi için gerekli adsorban miktarı</b>	<b>%90 Kurşun (II) giderilmesi için gerekli adsorban miktarı</b>
1	0,2875	0,3750	0,4958	0,6999	1,2374
2	0,5750	0,7450	0,9916	1,3999	2,4749
3	0,8625	1,1249	1,4874	2,0999	3,7123
4	1,1499	1,4999	1,9832	2,7998	4,9498
5	1,4374	1,8749	2,4790	3,4998	6,1872
6	1,7249	2,2499	2,9749	4,1998	7,4246
7	2,0124	2,6249	3,4707	4,8998	8,6621
8	2,2999	2,9999	3,9665	5,5997	9,8995
9	2,5874	3,3749	4,4623	6,2997	11,1369
10	2,8749	3,7498	4,9581	6,9997	12,3748



Şekil 4.23. Kurşun (II) iyonunun farklı giderme verimleri için çözelti hacmine karşı adsorban miktarının değişimi

Tablo 4.17. Mangan (II) adsorpsiyonu için tek kademeli kesikli adsorpsiyon sistemi dizayni değerleri

Hacim (L)	%50 Mangan (II) giderilmesi için gerekli adsorban miktarı (g)	%60 Mangan (II) giderilmesi için gerekli adsorban miktarı (g)	%70 Mangan (II) giderilmesi için gerekli adsorban miktarı (g)	%80 Mangan (II) giderilmesi için gerekli adsorban miktarı (g)	%90 Mangan (II) giderilmesi için gerekli adsorban miktarı (g)
1	1,1344	1,5336	2,1243	3,1936	6,1776
2	2,2689	3,0673	4,2486	6,3873	12,3552
3	3,4033	4,6009	6,3729	9,5809	18,5329
4	4,5377	6,1345	8,4972	12,7746	24,7105
5	5,6722	7,6682	10,6215	15,9682	30,8881
6	6,8066	9,2018	12,7458	19,1618	37,0658
7	7,9410	10,7355	14,8702	22,3555	43,2434
8	9,0755	12,2691	16,9945	25,5491	49,4210
9	10,2098	13,8027	19,1188	28,7428	55,5986
10	11,3443	15,3364	21,2431	31,9364	61,7763



Şekil 4.24. Mangan (II) iyonunun farklı giderme verimleri için çözelti hacmine karşı adsorban miktarının değişimi



## BÖLÜM 5. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, özellikle endüstriyel atık sularda önemli miktarlarda bulunabilen, canlı sağlığı ve çevre için tehdit oluşturan ağır metallere kurşun ve mangan iyonlarının fındık zurufundan elde edilen aktif karbonla adsorplanabilirliği araştırılmıştır. Adsorban olarak fındık zurufundan elde edilen aktif karbonun kullanılmasının nedeni materyalin ekonomiye kazandırılmasıdır. Deneysel çalışmalar kesikli adsorpsiyon yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyona dozaj, sıcaklık, pH, karıştırma süresi, sıcaklık ve alkali metal iyonları gibi çeşitli faktörlerin etkileri incelenmiştir.

Kurşun (II) ve mangan (II) iyonlarının adsorpsiyonu için optimum pH değerleri sırasıyla 4,5 ve 5,5 olarak belirlenmiştir. Yüksek pH'lar, kurşun (II) ve mangan (II)'nin çökmesine neden olabilmektedir.

Pb (II) ve Mn (II) adsorpsiyonunda adsorban dozu 50 mg/L derişimde ve 50 mL hacimdeki çözeltiler için 0,05 g olarak kullanılarak giderme verimleri sırayla % 89,18 ve 44,40 olarak hesaplanmıştır.

Pb (II) ve Mn (II) iyonlarının adsorpsiyonu için karıştırma süresinin diğer bir ifadeyle dengeye erişme süresinin 60 dak. olduğu söylenebilir.

Adsorban yüzeyine adsorplanmış Pb (II) ve Mn (II) iyonlarının desorpsiyonu farklı HCl konsantrasyonlarında incelenmiştir. Pb (II) iyonlarının desorpsiyonu için 0,5 M HCl kullanıldığında desorpsiyonun % 100 verimle gerçekleştiği bulunmuştur. Mn (II) iyonlarını adsorbanın yüzeyinden % 100 olarak desorbe edebilmek için ise 1,0 M HCl çözeltisi kullanmak gerektiği bulunmuştur.

Pb (II) ve Mn (II) iyonları adsorpsiyonuna alkali metallere  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$  ve  $Mg^{2+}$  iyonlarının etkisini incelenmiş ve alkali metal iyonu konsantrasyonu arttıkça

adsorban üzerine adsorplanan ağır metal miktarının azaldığı görülmüştür. Bunun nedeni alkali metallerin adsorpsiyon prosesine girişim yapmaları olarak söylenebilir [28].

Elde edilen denge verileri, adsorpsiyon prosesinin açıklanmasında yaygın olarak kullanılan Freundlich ve Langmuir modellerine uygulanarak her iki izotermin de sabitleri hesaplanmıştır.

Pb (II) ve Mn (II) iyonları adsorpsiyonuna sıcaklık ve konsantrasyon etkisi incelenerek bu çalışmalara ait sonuçlar termodinamik değerlerinin hesaplanmasında kullanılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda sıcaklık arttıkça Pb (II) ve Mn (II) iyonlarının adsorban üzerine adsorpsiyonunun arttığı gözlenmiş ve adsorpsiyonun endotermik olduğu bulunmuştur. Pb (II) ve Mn (II) iyonlarının adsorpsiyonunda Gibbs serbest enerji değerlerinin negatif olması adsorpsiyon olgusunun kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir.

Pb (II) ve Mn (II) iyonları adsorpsiyonu farklı karıştırma sürelerinde incelenmiş ve sonuçlar yalancı 1. mertebe ve yalancı 2. mertebe kinetik modellere uygulanmıştır. Her iki metalin adsorpsiyon kinetiğinin yalancı 2. mertebe modeline göre yürüdüğü bulunmuştur.

Mangan (II) ve kurşun (II) için tek kademeli adsorpsiyon sistemi dizayn edilmiş ve istenen ağır metal gidermesini yapabilmek için gerekli olan adsorban miktarları belirlenmiştir.

## KAYNAKLAR

- [1] SÖKMEN, M., Su Kimyası ders notları, Cumhuriyet Üniversitesi, Sivas, 2003.
- [2] KAHVECİOĞLU, Ö., KARTAL, G., GÜVEN, A., TİMUR S., Metallerin Çevresel Etkileri-I, Metalurji Dergisi, Sayı 136, sf. 47-53, 2004.
- [3] YETİS, U., DOLEK, A., DİLEK, B.F., OZCENGİZ, G., The removal of Pb(II) by phanerochaete chrysosporium, Wat. Res.,34, 4090-4100, 2000.
- [4] DOĞAN, M., TURKYILMAZ A., ALKAN M., Adsorption of copper (II) ions onto sepiolite and electrokinetic properties, Desalination, 238, 1-3, pp. 257-270, 2009.
- [5] SINHA, S., PANDEY, K., MOHAN, D., et al., Removal of fluoride from aqueous solutions by Eichhornia crassipes biomass and its carbonized form, Industrial & Engineering Chemistry Research, 42, 26, pp. 6911-6918, 2003.
- [6] DIMITROVA, S.V., MEHANDGIEV, D.R., Lead removal from aqueous solutions by granulated blast-furnace slag, Water Research, 32, 11, pp. 3289-3292, 1998.
- [7] SARIKAYA, Y., Fizikokimya kitabı, Gazi Kitabevi, sf. 633-651, İstanbul, 2000.
- [8] BERKEM, A.R., BAYKUT, S., BERKEM, M.L., Fizikokimya, 2. cilt, İstanbul Üniversitesi Yayınları, sf: 831-857, İstanbul, 1994.
- [9] IMAMOĞLU, M., ACI, F., NEBİOĞLU, M., ARSLAN, M. and et.al., Preparation of activated carbon from sugar beet molasses and adsorption of methylene blue, Fresenius Environmental Bulletin, 17, 8A, pp. 997-1001, 2008.
- [10] BANSAL, R. C., GOYAL M., Activated Carbon Adsorption, Taylor & Francis CRC Press, pp. 100-111, Singapore, 2005.
- [11] CEYHAN, Ö., Yüzey Kimyası ders notları, Cumhuriyet Üniversitesi, Sivas, 2002.

- [12] ATKINS, P. W., Fizikokimya, Bilim Yayıncılık, sf 857-866, Ankara, 2005.
- [13] SOLENER, M., TUNALI S, OZCAN A.S, et al. Adsorption characteristics of lead(II) ions onto the clay/poly(methoxyethyl)acrylamide (PMEA) composite from aqueous solutions, *Desalination*, 223, 1-3, pp. 308-322, 2008.
- [14] LAGERGREN S., Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, 24, 4, pp. 1-39, 1898.
- [15] HO, Y, S., MCKAY G., Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochemistry*, 34, pp. 451-465, 1999.
- [16] ALKAN, M., KALAY, B., DOGAN, M., DEMIRBAS, O., Removal of copper ions from aqueous solutions by kaolinite and batch design, *Journal of Hazardous Materials*, 153, 1-2, pp. 867-876, 2008.
- [17] SINGH, C, K., SAHU, J, N., MAHALIK, K,K., MOHANTY, C,R., B, MOHAN, B., MEIKAP, B,C., 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, 1-2, pp. 121-128, 2008.
- [18] KOBYA, M., DEMIRBAS, E., SENTURK, E., INCE, M., Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from apricot stone, *Bioresource Technology*, 93, 13, pp. 1518-1521, 2005.
- [19] GERCEL, O., GERGEL, H, F., Adsorption of lead(II) ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from biomass plant material of *Euphorbia rigida*, *Chemical Engineering Journal*, 132, 1-3, pp. 289-297, 2007.
- [20] SEKAR, M., SAKTHI, V., RENGARAJ, S., Kinetics and equilibrium adsorption study of lead(II) onto activated carbon prepared from coconut shell, *Journal of Colloid and Interface Science*, 279, 2, pp. 307-313, 2004.
- [21] MACÍAS-GARCÍA, A., VALENZUELA-CALAHORO, C., ESPINOSA-MANSILLA, A., BERNALTE-GARCÍA, A., GÓMEZ-SERRANO, V., Adsorption of Pb<sup>2+</sup> in aqueous solution by SO<sub>2</sub>-treated activated carbon, *Carbon*, 42, 8-9, pp. 1755-1764, 2004.
- [22] ISSABAYEVA, G., AROUA, M,K., SULAIMAN, N,M,N., Removal of lead from aqueous solutions on palm shell activated carbon, *Bioresource Technology*, 97, 18, pp. 2350-2355, 2005.

- [23] BUDINOVA, T., SAVOVA, D., TSYNTSARSKI, B., ANIA, C.O., CABAL, B., PARRA, J.B., PETROV,N., Biomass waste-derived activated carbon for the removal of arsenic and manganese ions from aqueous solutions, *Applied Surface Science*, 255, 8, pp. 4650-4657, 2009.
- [24] OKONIEWSKA, E., LACH, J., KACPRZAK, M., NECZAJ, E., The trial of regeneration of used impregnated activated carbons after manganese sorption, *Desalination*, 223, 1-3, pp. 256-263, 2006.
- [26] UÇER, A., UYANIK, A., AYGUN, S, F., Adsorption of Cu(II), Cd(II), Zn(II), Mn(II) and Fe(III) ions by tannic acid immobilised activated carbon, *Separation and Purification Technology*, 47, 3, pp. 113-118, 2006.
- [27] YILDIZ, H., Sülfürik asitle muamele edilmiş fındık zurufu ile kadmiyum (II) ve kobalt (II) iyonlarının adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bil. Ens., 2010.
- [28] YING, L., QINYAN, Y., BAOYU, G., QUIN, L., CHUNLING, Y., et al., Adsorption thermodynamic and kinetic studies of dissolved chromium onto humic acids, *Colloids and Surfaces B-Biointerfaces*, 65, 1, pp. 25-29, 2008.

## ÖZGEÇMİŞ

Ahmet VURAL; 1980 yılında İstanbul'da doğdu. İlk ve orta eğitimini İstanbul'da lise eğitimini Adapazarı'nda tamamladı. 2005 yılında Cumhuriyet Üniversitesi Kimya bölümünden mezun oldu. 2008 yılında Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim dalında Yüksek Lisans eğitimine başladı. Aynı zamanda Berke Plastik A.Ş bünyesinde, PPR-C Enjeksiyon Fabrika sorumlusu olarak görev yapmaktadır.