



Mermer atıkları kullanarak sulu çözeltilerden Cu(II) giderimi Removal of Cu(II) from aqueous solutions by using marble waste

Hasan ARSLANOĞLU^{1*}

¹Kimya Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Fırat Üniversitesi, Elazığ, Türkiye.
hasanarslanoglu@firat.edu.tr

Geliş Tarihi/Received: 22.08.2016, Kabul Tarihi/Accepted: 22.12.2016
* Yazışılan yazar/Corresponding author

doi: 10.5505/pajes.2016.75688
Araştırma Makalesi/Research Article

Öz

Bu çalışmada, Cu(II) iyonlarının bir adsorbent olan mermer atıkları ile sulu çözeltilerden giderimi üzerine, sıcaklık, Cu(II) konsantrasyonu, adsorbent dozu, boyutu ve karıştırma hızı gibi parametrelerin etkileri temas süresine bağlı olarak incelenmiştir. Adsorbent olarak kullanılan mermer atıkları üzerine bakırın sorpsiyonunda 200 devir/dk. karıştırma hızıyla giderim veriminin %89.2 olduğu, uygun adsorbent dozajının 10 g/l olup sorpsiyon veriminin bu dozajda %83.4 değerine ulaştığı belirlenmiştir. Kinetik verilerin II. dereceden kinetik modele daha iyi uyduğu belirlenmiştir. Aktivasyon enerjisinin Cu(II) sorpsiyon prosesi için 9.35 kJ/mol olduğu bulunmuştur. Denge verilerinin Langmuir izotermine uyduğu ve Cu(II) sorpsiyon prosesi için maksimum sorpsiyon kapasitesinin 25 °C'de yaklaşık 208.33 mg/g olduğu hesaplanmıştır. Termodinamik parametreler Cu(II) adsorpsiyon prosesinin endotermik olduğunu ($\Delta H^\circ = 12.88$ kJ/mol) ve kendiliğinden gerçekleşen ($\Delta G^\circ = -8.56$ kJ/mol) karakterde olduğunu göstermiştir.

Anahtar kelimeler: Bakır, Adsorpsiyon, Çöktürme, Mermer atıkları

Abstract

In this study, the effects of temperature, Cu(II) concentration, adsorbent dose, size and mixing speed were investigated on depending contact time in removal of Cu(II) ions from aqueous solutions with a adsorbent marble waste. When marble waste was used as an adsorbent removal efficiency of Cu(II) was determined to be 89.2% at 200 rpm stirring speed; optimum dosage of adsorbent was 10 g/L and sorption efficiency at this dose was determined to be 83.4%. The kinetic data fit the pseudo second order kinetic model. Activation energy for Cu(II) sorption process were found to be 9.35 kJ/mol. The adsorption equilibrium data for the Cu(II) sorption process obeyed well for Langmuir isotherm and the maximum sorption capacity were calculated to be 208.33 mg/g for 25 °C. Thermodynamic parameters indicated this the Cu(II) adsorption process were endothermic ($\Delta H^\circ = 12.88$ kJ/mol) and spontaneous ($\Delta G^\circ = -8.56$ kJ/mol).

Keywords: Copper, Adsorption, Precipitation, Marble waste

1 Giriş

Yaşamsal önemi bulunan suyun kullanımı sonucu evsel ve endüstriyel atık sular oluşmaktadır. Atık sularda bulunan kirleticilerin bir kısmı makul süreler içerisinde doğal çevrimlerle bozunup zararsız maddelere dönüşürken, bazılarının mineralize olarak zararsız hale dönüşmesi çok uzun zaman alır. Ağır metaller gibi bazı kirleticiler ise doğaya atıldıktan sonra, zararsız hale dönüşmez, değişik gıda zincirleriyle insana ulaşır ve toksik ve kanserojen etkiler yaparlar [1]-[3].

Bazı endüstriyel tesislerden atılan sular içindeki kadmiyum, krom (VI), civa ve kurşun gibi ağır metaller, flora ve fauna üzerinde çok toksik etkiye sahiptir. Demir, bakır, nikel ve çinko gibi ağır metaller, çevre sağlığı için orta düzeyde toksik etki yaparlar. İfade edilen bu ağır metaller bitkiler için de toksiktir. Dolayısıyla bu tarz ağır metalleri içeren atık sular arıtılmadan göl, dere, kanalizasyon vs. gibi alıcı ortamlara deşarj edilmesi tehlike arz etmekte ve canlılar için hayati tehlikeler içermektedir [4]-[5].

Ağır metaller biyolojik çevrimlere katılma derecelerine göre yaşamsal ve yaşamsal olmayan olarak sınıflandırılırlar. Yaşamsal olarak ifade edilenlerin organizma yapısında belirli bir konsantrasyonda bulunmaları gereklidir ve bu metaller canlılarda reaksiyonlara katıldıklarından dolayı düzenli olarak besinler yoluyla alınmaları zorunludur. Bunlara iz elementler denir. Örneğin bakır, bazı canlılarda kan hücrelerinin ve bir çok oksidasyon ve redüksiyon prosesinin vazgeçilmez parçasıdır. Buna karşılık yaşamsal olmayan ağır metaller çok

düşük konsantrasyonda dahi canlı organizmaların yapısını bozarak sağlık problemlerine yol açabilmektedirler [1],[6],[7].

Bu nedenle özellikle içme sularının düzenli olarak tüketildiğinden dolayı ve yiyeceklerin içebileceği maksimum konsantrasyon değerleri sınırlandırılmıştır ve yasal kurumlar tarafından düzenli bir şekilde kontrol edilmesi zorunludur [8],[9]. Toksik kirleticileri su ve atık sulardan uzaklaştırmada kullanılan birçok proses bulunmaktadır. Ağır metallerin giderilmesinde kullanılan prosesler başlıca kimyasal çöktürme, adsorpsiyon, iyon değişimi, solvent ekstraksiyonu, ters osmoz ve membran filitasyonudur [10],[11].

Çöktürme yöntemi en yaygın olarak kullanılan yöntemdir. Bu yöntemde, su ortamında bulunan ağır metal katyonları başlıca hidroksit, sülfür, karbonat, sülfat ve fosfat gibi çözünmeyen bileşiklerine dönüştürülür. Beklenildiği gibi çöktürme yönteminin başarısı oluşacak çözünmeyen bileşiğin çözünürlük çarpımının düşük oluşuna bağlıdır. Çöktürmede kullanılan maddeler, genellikle bazik bileşikler olduklarından, su ortamına ya doğrudan ya da hidroliz olarak OH iyonu verirler. Metal katyonu ile OH iyonu, $Me(OH)_x$ bileşiği oluşturup çöker. $Me(OH)_x$ bileşiğinin çözünürlüğü ne kadar düşükse, çöktürmeden geri kalan sudaki Me katyonunun miktarı da o kadar düşük olur [1]-[3].

Günümüzde, atık ve artık olarak ortaya çıkan malzemelerin yeniden kullanımı ve geri dönüşümü konusunda çok sayıda çalışmalar yapılmaktadır. Atık ve artıkların yeniden kullanımı veya geri dönüşümü; sınırlı olan tabii kaynakların kullanımını azaltarak, tabiatın tahrip edilmesini önlemekte, sonraki nesiller için kaynak korunması sağlamakta, ürün verimliliği artmakta ve atık depolanması sonucu oluşacak çevre

problemlerini en aza indirmektedir [12]. Mermerlerin düzgün şekiller alabilmesi için kesilmesi gerekmektedir. İşlem sonunda ise mermer atıkları ortaya çıkmaktadır. Son yıllarda yapılarda ve teknolojide mermerin kullanımı giderek artmakta ve mermer talebi karşılamak amacıyla, mermer işleme tesislerinin sayısında da bir artış gözlenmektedir [13]. Mermer fabrikalarında işlenen mermerlerin yaklaşık %30'unun üretim atığı olarak ortaya çıktığı belirtilmiştir. Ülkemizde yılda ortalama 2200000 ton mermer blok işlendiği düşünülürse, 660000 ton mermer tozunun değerlendirilmeden atıldığı ya da değerinin çok altında değerlendirildiği söylenebilir. Böyle bir katma değerli malzemeyi sanayide değerlendirmek ulusal ekonomiye önemli kazanımlar sağlayacaktır [14].

Kimyasal bileşiminde büyük oranda CaCO_3 , MgCO_3 yanı sıra SiO_2 , değişik metal oksitleri ile silikat mineralleri bulunur. Bileşimlerinin %90-98'i kalsiyum karbonattan oluşmaktadır. Düşük oranda magnezyum karbonat içermektedir. Aynı zamanda az miktarda silis, silika, feldspat, demir oksit, mika ve organik maddeler bulunabilir. Bu sebeple mermer atıklarının değerlendirilebilmesi için çalışmalar yapılmaktadır [15].

Bu çalışmada, mermer fabrikası işleme atıklarından (MFİA) ufaltma-eleme yöntemi ile elde edilen mermer granülleri kullanılarak sulu çözeltilerden bakır iyonlarının giderilebilmesi araştırılmıştır. Bu amaçla gerçekleştirilen dengeleme ve kinetik çalışmalarında, çözelti karıştırma hızı, MFİA dozu, MFİA boyutu, sıcaklık, başlangıç Cu(II) iyonu konsantrasyonu parametrelerinin adsorpsiyonla giderme üzerine etkileri süreye bağlı olarak incelenmiştir. Elde edilen veriler değişik izoterm eşitliklerine ve kinetik eşitliklere uygulanmış ve Cu(II) iyonlarının MFİA tarafından sorpsiyon prosesi için geçerli kinetik (aktivasyon enerjisi) ve termodinamik parametreler (ΔH° , ΔG° , ΔS°) bulunmuştur.

2 Materyal ve metot

2.1 Mermer fabrikası işletme atıklarının temini ve mermer granüllerinin hazırlanması

Deneylerde kullanılan mermer fabrikası işletme atıkları (MFİA), 2010 yılında Elazığ'daki mermer satıcılardan temin edilmiş olup, Elazığ menşelidir. Mermer plakalarından toz ve partiküller yıkanarak uzaklaştırılmıştır. Plakalar kurutulduktan sonra mermer plakaları bir kırıcı ile parçalara ayrılmış ve istiflenmiştir. Parçalara ayrılmış mermer plakaları öğütülerek ve eleme işlemi yapılarak -4+8 (2.4<x<4.8 mm), -8+16 (1.2<x<2.4 mm), -16+30 (0.6<x<1.2 mm) mesh ve tava fraksiyonları elde edilmiştir. Daha sonra tava fraksiyonu hariç saf suyla granüllerin tozları giderilinceye kadar yıkanmıştır. Yıkama işlemini takiben açık havada fan kullanılarak kaba su uzaklaştırıldıktan sonra 105 °C'de 12 sa. kurumaya bırakılmıştır. Mermer fabrikası işletme atıkları (MFİA), Şekil 1'deki şemaya göre hazırlanmıştır. Tablo 1'de karakterize edilmiş ve Şekil 2'de kullanılan atığın SEM görüntüleri verilmiştir.

2.2 Cu(II) çözeltilerinin hazırlanması

Çalışmada, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ kimyasal maddesi kullanılmıştır. Kimyasal maddenin, bileşimi göz önüne alınarak yapılan hesaplamaya göre tartılan madde suda çözülüp belirli hacme tamamlanmak suretiyle 1000 mg/l Cu(II) içeren stok çözelti hazırlanmıştır. Çalışma çözeltileri (50, 100, 150, 200, 250 mg/l) ve analiz standartları bu stok çözeltinin uygun oranlarda seyreltilmesiyle hazırlanmıştır.

Tablo 1: Deneylerde kullanılan mermer fabrikası işleme atıklarının kimyasal bileşimi.

Kimyasal Bileşim	%
CaO	52.91
MgO	1.15
SiO_2	1.29
Al_2O_3	0.03
Fe_2O_3	0.12
K_2O	0.04
Na_2O	0.07
Isıtma Kaybı	42.78

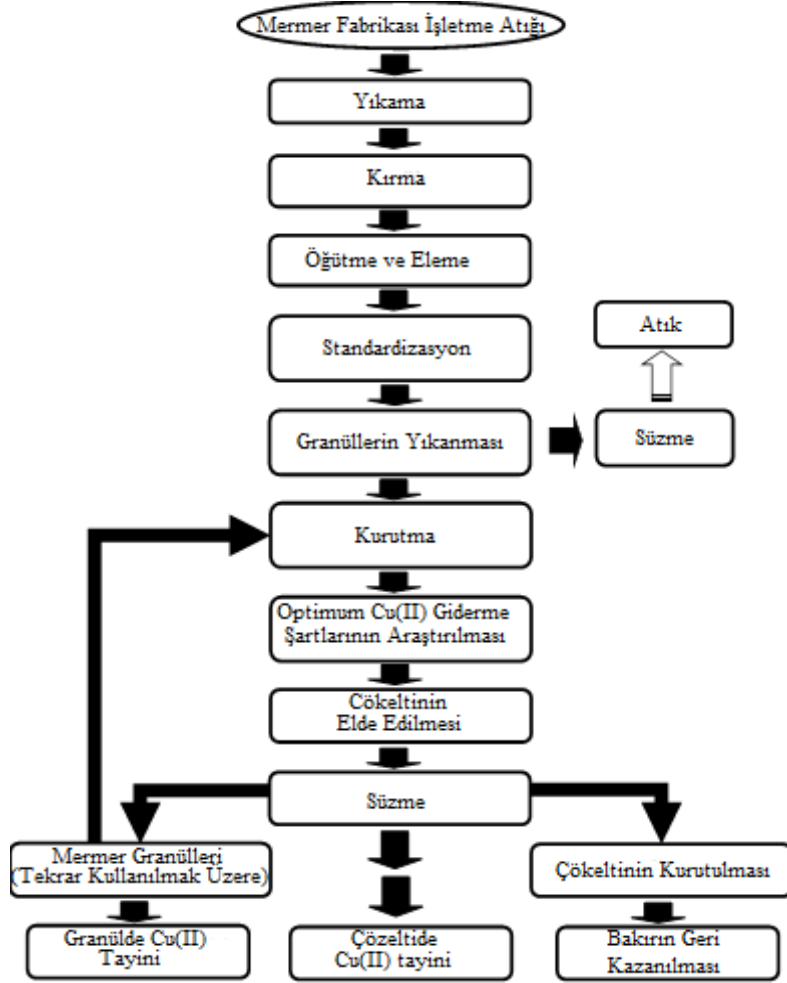
2.3 Metal giderme çalışmaları

Metal giderme deneyleri 250 ml'lik plastik kapaklı erlenlerde, karıştırma hızı ve karıştırma sıcaklığı ayarlanabilen Zhcheng ZHWY-200D marka bir çalkalamalı inkübatör kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan Cu(II) içerikli çözeltilerin başlangıç pH'ları ölçülmüştür. Erlenlere alınan çözeltilere mermer granülleri metal çözeltilerine ilave edildikten sonra karışımlar belirlenen süre, sıcaklık ve karıştırma hızında çalkalanmıştır. Mermer granülleri içeren metal çözeltileri süzgeç kâğıdından (Double Rings-203) süzülür. Süzüntülerde pH ölçümü yapıldı ve Cu(II) konsantrasyonu atomik absorpsiyon spektrofotometresinde belirlendi. Yapılan ön çalışmada, 100 mg/l konsantrasyonundaki Cu(II) çözeltilerinin 200 ml'sine 5; 10; 20; 40; ve 50 g/l dozunda mermer granülleri katılarak 24 sa. süreyle çalkalandı. Süzüntülerde gerekli tayinler yapıldı ve giderme etkinlikleri hesaplandı. Bu deneylerle mermer granülleri dozunun Cu(II) giderilmesi üzerine etkisi incelendi. Takiben, farklı boyutlarda elde edilen mermer granüllerinin etkisi incelendi. Bu amaçla 100 mg/l konsantrasyonundaki Cu(II) çözeltilerine 10 g/l dozunda -4+8, -8+16, -16+30 mesh ve tava fraksiyonları katılarak 24 sa. süreyle çalkalandı. Süzüntülerde gerekli tayinler yapıldı ve giderme etkinlikleri hesaplandı. Daha sonra, değişik karıştırma hızlarındaki 100 mg/l konsantrasyonundaki Cu(II) çözeltilerine 10 g/l dozunda mermer granülleri karıştırılarak 24 sa. süreyle çalkalandı. Süzüntülerde Cu(II) tayinleri yapıldı. Bu deneylerle karıştırma hızının Cu(II) giderilmesi üzerine etkisi araştırıldı.

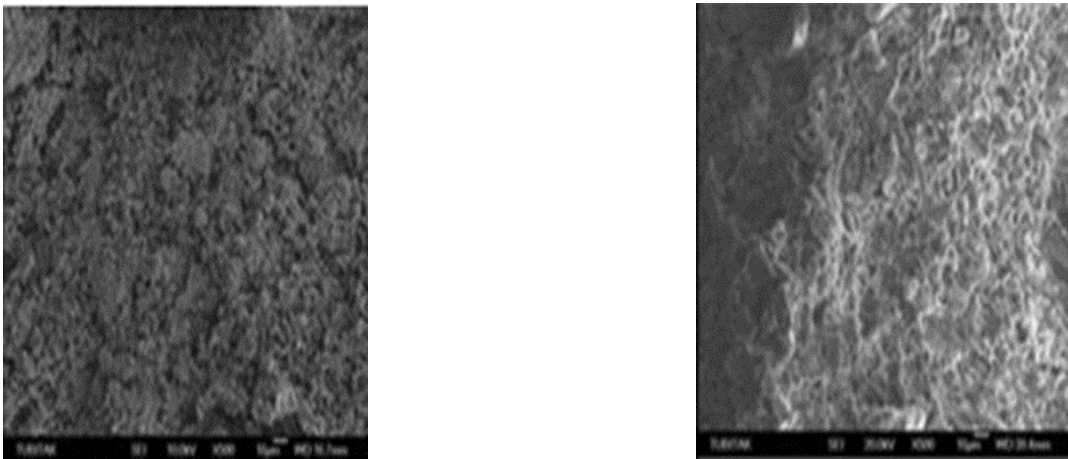
10 g/l dozunda mermer granülleri kullanılarak 50; 100; 150; 200 ve 250 mg/l konsantrasyonundaki Cu(II) çözeltileriyle 25; 40 ve 55 °C sıcaklıklarda değişik sürelerde yapılan deneylerde elde edilen sonuçların karşılaştırılmasıyla sıcaklık ve sürenin sulu çözeltilerden Cu(II) giderilmesi üzerine etkileri incelendi. Elde edilen kinetik veriler I. ve II. mertebe kinetik modelleri ve difüzyon modeline uygulandı. En uygun kinetik modelden elde edilen veriler Arrhenius eşitliği kullanılarak aktivasyon enerjisi hesaplandı. Değişik başlangıç konsantrasyonundaki Cu(II) çözeltileriyle ve denge süresi olarak seçilen sürede elde edilen sonuçlar Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermine uygulandı ve bazı kriterler bulundu. Ayrıca, bu uygulamalardan elde edilen değerler kullanılarak bazı termodinamik parametreler hesaplandı.

2.4 Çözeltilerin analizi

Çözeltilerde Cu(II) konsantrasyonları, Atomik Absorpsiyon (Perkin Elmer A Analyst 400) spektrofotometresi kullanılarak 317 nm dalga boyundaki absorpsiyon ölçümlerine dayanarak hesaplandı. Ölçümlerin sağlıklı sonuçlara dönüştürülebilmesi için uygun kör denemelerde elde edilen absorpsiyon değerleri dikkate alındı.



Şekil 1: Mermer granüllerinin hazırlanması ve deney akış şeması.



Şekil 2: Deneylerde kullanılan mermer işleme atıklarının SEM görüntüleri.

Çöktürme ve eş zamanlı sorpsiyon işlemi sonrası çözelti konsantrasyonları belirlendikten sonra herhangi bir süredeki ve denge anındaki sorplanan Cu(II) iyonu miktarları ve sorpsiyon verimi aşağıdaki verilen eşitlikler kullanarak hesaplandı.

Çözeltilerde yapılan pH ölçümleri Metler Delta 350 pH-metre kullanılarak gerçekleştirildi.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{m} \times V \quad (1)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \times V \quad (2)$$

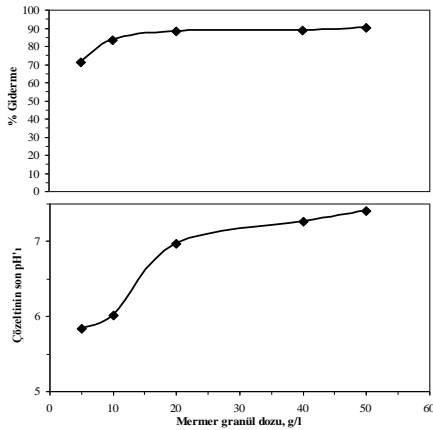
$$\% Ads. = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (3)$$

Bu eşitliklerde; q_t , mermer atıklarının birim ağırlığı başına giderilen Cu(II) iyonu miktarını (mg/g); q_e , mermer atıklarının birim kütlesi başına uzaklaştırılan metal iyonu miktarını (mg/g); C_0 , başlangıç Cu(II) iyonu konsantrasyonunu (mg/l); C_t , herhangi bir süredeki Cu(II) iyonu konsantrasyonu (mg/l); C_e , denge anındaki Cu(II) iyonu konsantrasyonu (mg/l); V , çözelti hacmini (l) ve m , kullanılan mermer atıklarının kütlesini (g) göstermektedir.

Deneyler iki paralel örnekte gerçekleştirildi. Sonuçlar birbirlerinden en fazla %5 sapma gösterdiği durumda, iki paralel deneyin ortalaması alınarak hesaplamalar yapıldı. Az sayıda olmakla birlikte, daha fazla sapma gösteren durumlarda üçüncü deney yapıldı ve birbirine yakın olan iki deneyin ortalaması dikkate alındı.

3 Bulgular ve tartışma

100 mg/l konsantrasyonundaki çözeltilerden Cu(II) iyonu giderilmesi üzerine mermer granül dozunun etkisi Şekil 3'te verilmiştir.

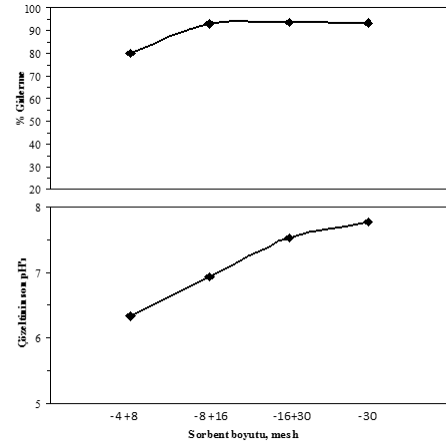


Şekil 3: Mermer granül dozunun bakır iyonu giderilmesi üzerine etkisi. (Başlangıç Konsantrasyonu: 100 mg/l; İnkübasyon sıcaklığı: 25 °C; Karıştırma süresi: 24 sa.; Karıştırma hızı: 200 rpm; Mermer granül boyutu -8+16 mesh).

Şekil 3'ten de görüldüğü gibi, mermer granülleri miktarı arttırıldıkça Cu(II) iyonu giderme yüzdesi artmaktadır. Mesela, 5 g/l dozunda mermer granülleri kullanıldığında %70 civarında bir giderme elde edilirken mermer granülleri miktarını 10 g/l'ye arttırılmasıyla giderme yaklaşık %83 olmakta ve mermer granülleri miktarı 50 g/l'ye çıkarılmasıyla da giderme yaklaşık %89 olmakta, yani önemli bir metal giderimi gözlenmemektedir. Bu sebepten ötürü mermer granül dozu olarak 10 g/l belirlendi ve daha sonraki deneylerde optimize edilen bu mermer granül dozuyla gerçekleştirildi.

Değişik mermer granül boyutlarıyla yapılan çalışmaların sonuçları Şekil 4'te görülmektedir. Sağlıklı bir değerlendirme yapılabilmesi için, deneylerde elde edilen son pH değerleri de birlikte verilmiştir. Mermer granül boyutunun artırılmasıyla, -4+8; -8+16; -16+30; -30 (tava) arasındaki mermer granül boyutları için, deneylerden sonra elde edilen çözeltilerde ölçülen pH'ların arttığı bulunmuştur.

Mermer granülleri ile Cu(II) çöktürülmesi sırasında ilk aşama mermer granüllerinin yüzeyinde yavaş bir şekilde gerçekleşen kısmi bozulma, ikinci aşama ise Cu(II) iyonunun mermer granülleri içerisine difüze olmasıdır. Mermer granülleri içindeki Ca^{2+} iyonlarının Cu(II) iyonları ile yer değiştirmesi ve Cu(II) iyonlarının mermer granülleri bünyesine tekrar yerleşmesi üçüncü aşamadır. Ayrıca kalsiyum iyonlarının çözeltiye geçmesiyle çözeltinin pH'nın yükselmesiyle de Cu(II) iyonlarının bir miktarının da kabın tabanına çökmesi son aşamadır.



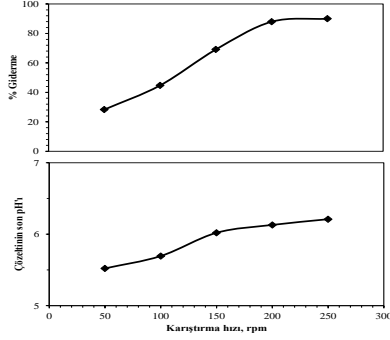
Şekil 4: Mermer granül boyutunun bakır iyonu giderilmesi üzerine etkisi (Başlangıç Konsantrasyonu: 100 mg/l; İnkübasyon sıcaklığı: 25 °C; Karıştırma süresi: 24 sa.; Karıştırma hızı: 200 rpm; Mermer granül dozu: 10 g/l).

Bu nedenle mermer granülleri temas ettiği çözeltinin asitliğini gidermekte ve bazık alana getirmektedir. pH'sı ayarlanmadan hazırlanmış olan 100 mg/l bakır çözeltilerinin başlangıç pH'sı yaklaşık 4.3 olduğu, bu pH'ların üstünde elde edilen Cu(II) sorpsiyon değerlerinin arttığı dikkate alınırsa, daha yüksek mermer granül boyutlarıyla metal giderme çalışmalarının pratik bir faydasının bulunmadığı gözlemlenmiştir. Örneğin -4+8 mesh granül boyutuyla hazırlanmış çözeltilerde yaklaşık %80, 8+16 mesh granül boyutuyla yaklaşık %90 civarında bir giderme elde edilirken -16+30 mesh granül boyutuyla hazırlanmış çözeltilerde giderme %93 olmaktadır. Bu nedenle çalışmanın bundan sonraki kısmında -8+16 mesh granül boyutuyla çözeltilerde çalışılmıştır.

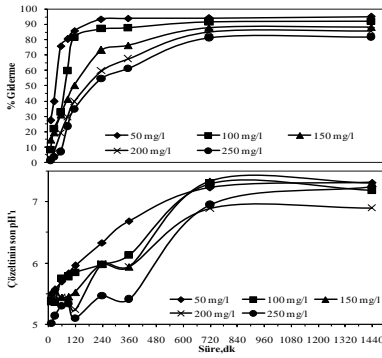
Farklı karıştırma hızlarında yapılan çalışmaların sonuçları Şekil 5'te görülmektedir. Karıştırma hızının artırılmasıyla, 50-250 devir/dk. arasındaki karıştırma hızları için, deneylerden sonra süzülen çözeltilerde ölçülen pH'lar ve giderme etkinliği artmaktadır. Mesela 50 devir/dk. yapılan çalışmada giderme etkinliği yaklaşık olarak %28, 200 devir/dk. yapılan çalışmada %88 iken 250 devir/dk. ile yapılan çalışmada giderme etkinliği yaklaşık olarak %90 hesaplanmıştır. Bu nedenle çalışmanın bundan sonraki kısmında 200 devir/dk. karıştırma hızıyla çalışılmıştır.

50; 100; 150; 200 ve 250 mg/l başlangıç konsantrasyonlarında bakır iyonu içeren çözeltilerle 25-55 °C arasındaki sıcaklıklarda ve 15-1440 dk.'da deneyler gerçekleştirilerek bakır konsantrasyonunun, inkübasyon sıcaklığının ve karıştırma süresinin bakırın sorpsiyonu/çökmesi üzerindeki etkileri araştırıldı. Sonuçlar Şekil 6-7 ve Şekil 8'de verilmiştir. Artan çözelti konsantrasyonu ile Cu(II) iyonu giderim yüzdesi azaldığı bulunmuştur. Sıcaklığın artırılmasıyla ise hem Cu(II) iyonu giderim yüzdesi artarken hem de pH'ın bir miktar arttığı tespit

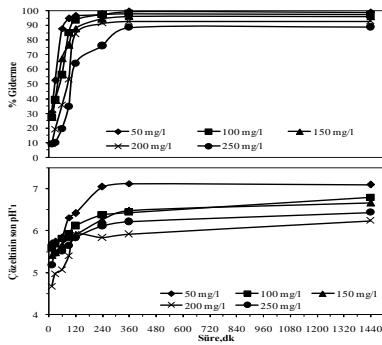
edilmiştir. Her üç sıcaklık için çökme dengesine 4. sa. itibari ile ulaşılmıştır. Maksimum adsorbsiyon kapasitesine 55 °C'de 50 mg/l'de ulaşılmış ve giderme değeri yaklaşık olarak %99 bulunmuştur. 100 mg/l başlangıç konsantrasyonunda 25; 40 ve 55 °C'de yapılan çalışmalarda Cu(II) iyonlarının sırasıyla %92; 95; 99 oranında giderildiği bulunmuştur.



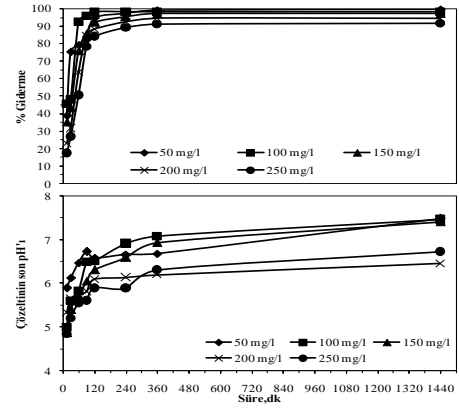
Şekil 5: Karıştırma hızının bakır iyonu giderilmesi üzerine etkisi (Başlangıç Konsantrasyonu: 100 mg/l; İnkübasyon sıcaklığı: 25 °C; Karıştırma süresi: 24 sa. Mermer granül dozu: 10 g/l; Mermer granül boyutu -8+16 mesh)



Şekil 6: Cu(II) başlangıç konsantrasyonunun, inkübasyon sıcaklığı ve karıştırma süresinin bakır giderme üzerine etkisi (Mermer granülleri dozu 10 g/l; İnkübasyon sıcaklığı: 25 °C; Baş. pH'sı: 4.3 (pH' ayarlama yapmadan); Karıştırma hızı: 200 devir/dk. Mermer granül boyutu -8+16 mesh).



Şekil 7: Cu(II) başlangıç konsantrasyonunun, inkübasyon sıcaklığı ve karıştırma süresinin bakır giderme üzerine etkisi (Mermer granülleri dozu 10 g/l; İnkübasyon sıcaklığı: 40 °C; Baş. pH'sı: 4.3 (pH' ayarlama yapmadan); Karıştırma hızı: 200 devir/dk. Mermer granül boyutu -8+16 mesh).



Şekil 8: Cu(II) başlangıç konsantrasyonunun, inkübasyon sıcaklığı ve karıştırma süresinin bakır giderme üzerine etkisi (Mermer granülleri dozu 10 g/l; İnkübasyon sıcaklığı: 55 °C; Baş. pH'sı: 4.3 (pH' ayarlama yapmadan); Karıştırma hızı: 200 devir/dk. Mermer granül boyutu -8+16 mesh).

Çözelti içerisinde cereyan eden bir sorbsiyon prosesinde I. ve II. mertebe denklilikleri için sınır şartları yazılarak tanzim edilirse ve bu denklilikler sırasıyla aşağıdaki gibi ifade edilebilirler [16],[17].

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_{1,ad}}{2.303} t \quad (4)$$

$$q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_{2,ad}q_e^2} + \frac{t}{q_e}} \quad (5)$$

Burada, q_e (mg/g) adsorblanan maddenin dengedeki miktarını, q_t (mg/g) ise herhangi bir t anında adsorblanan madde miktarını gösterir. $k_{1,ad}$ (1/dk) ve $k_{2,ad}$ (g/mg.dak) sırası ile kinetik ifadeler için I. mertebe ve II. mertebeden kinetik hız sabitleridir.

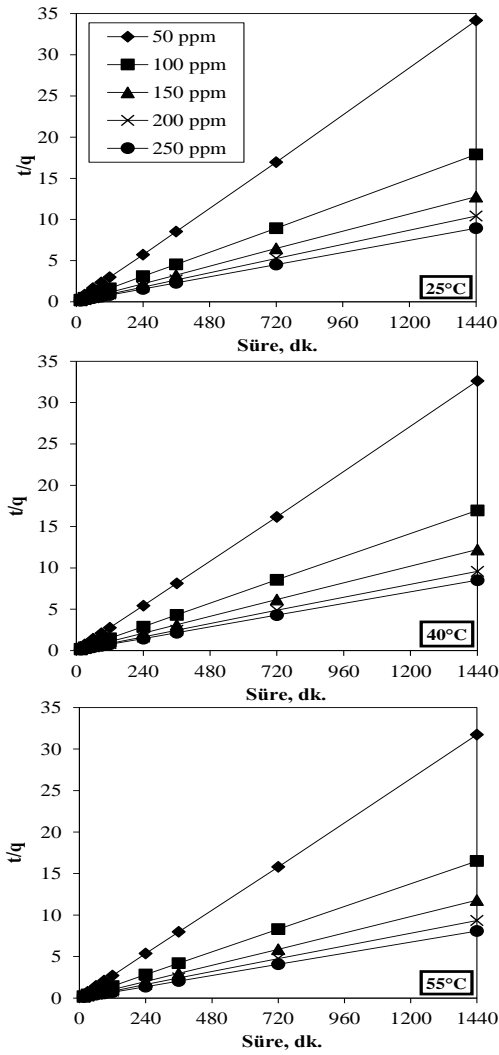
Adsorpsiyon prosesinin önemli kinetik modellerinden birisi de partikül içi difüzyon modelidir. Bu mekanizmaya göre [18];

$$q = k_i t^{0.5} + I \quad (6)$$

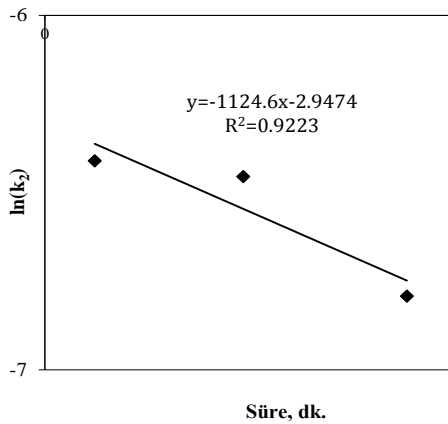
q (mg/g) herhangi bir t zamanında adsorbe olmuş maddenin miktarı k_i partikül içi difüzyon hız sabiti (mg/(g dk. 1/2)).

Farklı sıcaklıklarda (25, 40, 55 °C) süreye bağlı olarak elde edilen adsorpsiyon verileri I. mertebe, II. mertebe ve partikül içi difüzyon (Eşitlik 4-6) modellerine uygulanmış ve kinetik eşitliklerde bulunan veriler Tablo 2'de verilmiştir.

Elde edilen verilerin II. mertebe modeline uygunluk (Şekil 9) göstermesi nedeniyle 50; 100; 150; 200 ve 250 mg/l bakır başlangıç konsantrasyonları için 25-55 °C arasında yapılan çalışmalarda elde edilen datanın II. Mertebe kinetik modeline uygulanması ile bulunan kinetik hız sabitlerinin logaritmalarıyla $1/T$ arasında elde edilen lineer grafiğin eğiminden aktivasyon enerjileri bulundu. 100 mg/l'lik bakır çözeltisi için yapılan deneyde bulunan sonucun kullanılmasıyla Şekil 10'da doğru eğiminden elde edilen verinin Arrhenius eşitliğine uygulanmasıyla aktivasyon enerjisi 9.35 kJ/mol olarak bulunmuştur.



Şekil 9: Bakır sorpsiyonu için yalancı II. mertebe modeli (Deney şartları: Başlangıç kons.: 50; 100; 150; 200, 250 mg/l; Sorbent dozu: 10 g/l; Temas süresi: 24 sa. Çalkalama hızı: 200 devir/dk.).



Şekil 10: Mermer granülleri ile bakır sorpsiyonu için $\ln(k_2)$ 'nin $1/T$ ile değişim grafiği (25, 40 ve 55 °C deneylerden elde edildi).

Bir sorpsiyon prosesinde bulunan denge verileri lineer şekle dönüştürülüp faydalı bilgiler elde edilebilen değişik izoterm tiplerine uygulanır. Bunların sayısı literatürde oldukça fazladır.

Sorpsiyon çalışmalarında bulunan veriler çoğu zaman Freundlich, Langmuir ve Dubinin-Radushkevich (D-R) sorpsiyon izotermine göre değerlendirilir ve bu eşitliklerin düzenlemiş halleri sırasıyla aşağıdaki gibi ifade edilebilir [19]-[21].

$$\ln(x/m) = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (7)$$

Bu eşitlikte, x sorplanan madde miktarı (mg), m sorbent miktarı (g), C_e sorplananın çözelti ortamındaki denge konsantrasyonunu (mg/l) göstermektedir. K_f (mg/g) sorpsiyonun bir ölçüsü olup Freundlich sabitidir. Eşitlikteki diğer Freundlich sabiti n boyutsuzdur.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}b} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad (8)$$

Burada, q_{max} maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g), b sorpsiyon enerjisini içeren bir sabit, (l/mg).

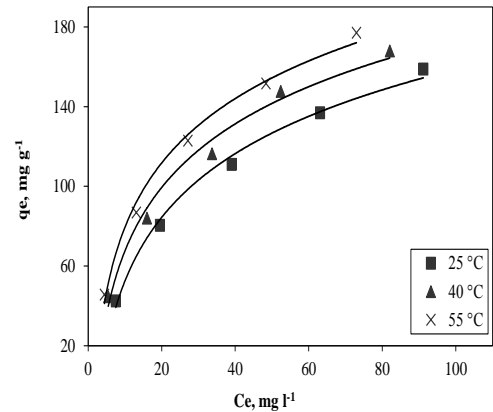
$$\ln q = \ln q_m - \beta \varepsilon^2 \quad (9)$$

q_m birim sorbent miktarı başına adsorbe edilen metalin maksimum miktarı (mg/g), β sorpsiyon enerjisine ait bir sabit olup (mol^2/kJ^2), ε , Polanyi potansiyelidir. Sonra,

$$E = (2\beta)^{-0.5} \quad (10)$$

eşitlik kullanılarak yapılan hesaplamalarda sorpsiyonun oluşumu hakkında öngörüler yapılabilir. Eşitlik 10'daki E değeri, çözüldüdeki birim metal partikülün molünün sorbent yüzeyine sorpsiyonu için gerekli olan enerjidir. Elde edilecek olan değerlere bakılarak reaksiyonun mekanizması için yorum yapılabilir. Bulunan değerler 8-16 kJ/mol arasında ise sorpsiyon prosesinin iyon değişimi ile gerçekleşebileceği, 8 kJ/mol'den küçük ise prosesin fiziksel olabileceği ifade edilir.

Bakır için değişik konsantrasyon (50-250 mg/l) ve sıcaklıklarda (25-55 °C) yapılan sorpsiyon deneylerinden elde edilen dotalar kullanılarak ilk olarak lineer olmayan izoterm grafiği elde edildi (Şekil 11). Grafik dikkatle incelendiğinde prosesin saturasyona ulaştığı ve izotermilerin şekillerinden de L tipi izoterm olduğu söylenebilir. Buna göre, değişik bakır konsantrasyonları için ve 360 dakikalık dengeleme süresinde elde edilen verilerin Freundlich (Eşitlik 7), Langmuir (Eşitlik 8) ve D-R (Eşitlik 9) eşitliklerine uygulanmasıyla bulunan veriler Tablo 3'te verilmiştir.



Şekil 11: Lineer olmayan sorpsiyon izotermi (Başlangıç konsantrasyonu: 50; 100; 150; 200; 250 mg/l; Sorbent dozu: 10 g/l; Temas süresi: 24 sa.; Çalkalama hızı: 200 devir/dk.).

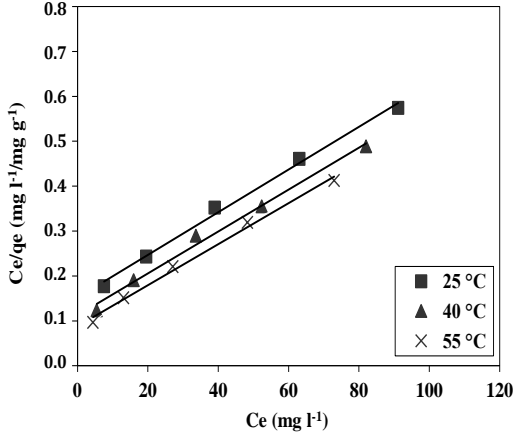
Tablo 2: Bakır için I. mertebe, II. mertebe ve difüzyon modellerinden hesaplanan parametre değerleri.

Sıcaklık °C	C ₀ mg/l	q _{den} mg/g	I. Mertebe			II. Mertebe			Difüzyon Modeli		
			k ₁ , ad dk ⁻¹	q _{hes} mg/g	R ₁ ²	k ₂ , ad g mg/l dk.	q _{hes} mg/g	R ₂ ²	k ₃ , ad mg g/dk.	R ₃ ²	q _{hes} mg/g
25	50	42.17	0.013	12.55	0.99153	0.003807	42.46	0.99994	0.709	0.85867	30.45
	100	80.48	0.008	21.69	0.99052	0.001123	81.16	0.99995	1.266	0.96056	56.67
	150	112.89	0.012	27.31	0.98541	0.001053	113.25	0.99996	1.660	0.84763	83.41
	200	138.20	0.010	31.95	0.98344	0.000798	138.88	0.99998	1.902	0.89631	103.02
	250	160.97	0.008	35.27	0.95955	0.000627	161.81	0.99996	2.241	0.89861	118.84
40	50	44.15	0.013	7.97	0.91576	0.007973	44.34	0.99997	0.543	0.70844	35.67
	100	84.87	0.011	17.46	0.97457	0.001574	85.17	0.99998	1.043	0.87015	65.90
	150	117.82	0.011	24.73	0.98924	0.001029	118.34	0.99997	1.436	0.89389	91.05
	200	150.19	0.010	35.66	0.99873	0.000655	150.82	0.99994	1.957	0.94293	112.45
	250	169.01	0.011	37.79	0.97432	0.000796	169.77	0.99999	2.305	0.83345	128.15
55	50	45.38	0.011	7.74	0.88300	0.005322	45.57	0.99998	0.484	0.83237	37.23
	100	87.30	0.010	17.39	0.88052	0.001644	87.71	0.99999	1.076	0.85362	68.04
	150	122.03	0.010	23.65	0.91874	0.001554	122.69	0.99997	1.493	0.81834	96.45
	200	154.33	0.009	29.96	0.90376	0.000671	154.79	0.99993	1.830	0.87126	118.53
	250	178.64	0.014	50.58	0.94817	0.000699	179.53	0.99997	2.789	0.87138	130.14

Tablo 3: Bakır için Eşitlik 7-9'dan bulunan önemli izoterm değişkenleri ve regrasyon katsayıları.

Sıcaklık, °C	Langmuir				Freundlich		Dubinin-Radushkevich (D-R)		
	b	q _{max}	R ²	1/n	K _r	R ²	q _{max}	E	R ²
25	0.0316	208.33	0.9948	0.523	15.642	0.9878	247.5502	6.741	0.9956
40	0.0419	212.77	0.9916	0.505	20.018	0.9908	257.9042	7.453	0.9971
55	0.0522	217.39	0.9938	0.487	23.564	0.9885	272.7195	7.832	0.9967

Satürasyon durumundaki verilerin Freundlich, Langmuir ve Dubinin-Radushkevich izotermine uygulanması ile elde edilen sonuçlar, çalışma şartları çerçevesinde Langmuir izotermine bu sistem için daha uygun olduğunu göstermektedir (Şekil 12).



Şekil 12: Mermer granülleri ile bakır giderimi için Langmuir izotermi (Deney şartları: Başlangıç kons.: 50; 100; 150; 200; 250 mg/l; Sorbent dozu: 10 g/l; Temas süresi: 24 sa.; Çalkalama hızı: 200 devir/dk).

Yapılan hesaplamalar (Langmuir sabiti q_{max}) mermer granülleri için çalışma şartları içerisindeki bakırın sorpsiyon kapasitesinin 208-217 mg g⁻¹ olduğunu göstermiştir. Langmuir izotermine uyum gösteren sorpsiyon işlemlerinde, prosesin şekli boyutsuz r faktörüne göre literatürde değerlendirilmiştir [22].

$$r = \frac{1}{(1 + bC_0)} \quad (11)$$

Buna göre; r boyutsuz bir faktör, C₀ adsorplanan başlangıçtaki konsantrasyonu (mg/l), b Langmuir sabitidir. r faktörü hesaplanarak elde edilen değer büyüklüğüne göre

şağıdaki değerlendirmeler yapılabilir. r>1 sorpsiyon uygun değil, r=1 sorpsiyon lineer, 0<r<1 sorpsiyon uygun, r=0 sorpsiyon prosesi tersinmezdir.

Langmuir izotermi sabitleri kullanılarak maksimum bir denge konsantrasyonuna ulaşılabilmesi için çözelti ortamına ilave edilmesi gereken mermer atığı miktarı aşağıdaki eşitliğe göre hesaplanabilmektedir [23].

$$\frac{m}{V} = \frac{C_0 - C_e}{\frac{q_{max}bC_e}{1+bC_e}} \quad (12)$$

m/V gerekli mermer atığı miktarı (g/l), C₀ metalin başlangıç konsantrasyonu (mg/l), C_e adsorplananın ulaşılması istenen denge değeri, q_{max} Langmuir sabiti, maksimum sorpsiyon kapasitesi (mg/g), b sorpsiyon enerjisi ile ilgili Langmuir sabiti (l/mg).

Bakırın gidermesi için elde edilen Langmuir sabitinin (b) Eşitlik 11'de yerine konulmasıyla boyutsuz r sabiti değerinin 0.39-0.07 arasında olduğu bulunmuştur (Tablo 4). r değerlerinin 0 ile 1 arasında bulunması sorpsiyonun elverişli olduğunu göstermiştir.

Tablo 4: Bakır sorpsiyonu için, eşitlik 11'den hesaplanan boyutsuz r değerleri.

Sıcaklık, °C	50 mg/l	100 mg/l	150 mg/l	200 mg/l	250 mg/l
25	0.387	0.240	0.174	0.136	0.112
40	0.323	0.193	0.137	0.107	0.087
55	0.277	0.161	0.113	0.087	0.071

Eşitlik 12'den hesaplanan, başlangıç bakır konsantrasyonunun %99'unu gidermek için bulunan doz değerleri Tablo 5'te görülmektedir. Buna göre örneğin, 100 mg/l konsantrasyonunda bakır içeren 25 °C'deki çözeltiden %99'luk bir gidermenin sağlanabilmesi için yaklaşık 16 g/l MFİA ihtiyaç varken, yine aynı konsantrasyonda bulunan 55 °C'deki çözeltiden aynı etkinlikle gidermenin yapılabilmesi için doz yaklaşık 9 g/l olarak hesaplanmıştır. Bu da sıcaklığın bakır giderilmesindeki müsbet rolünü göstermektedir.

Tablo 5: Bakırın sorpsiyonu için, eşitlik 12'den hesaplanan doz değerleri.

Sıcaklık, °C	50 mg/l	100 mg/l	150 mg/l	200 mg/l	250 mg/l
25	15.26	15.49	15.73	15.97	16.21
40	11.35	11.58	11.82	12.05	12.28
55	8.96	9.19	9.41	9.64	9.87

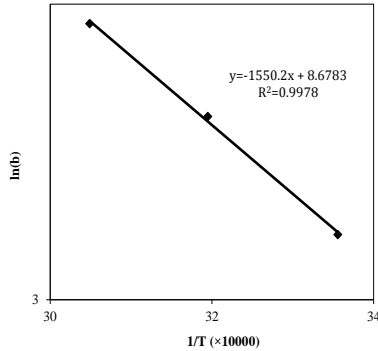
Langmuir sabitinden giderek termodinamik parametreler de hesaplanabilir. Adsorpsiyon prosesinin serbest enerji (ΔG°), entalpi (ΔH°) ve entropi (ΔS°) değişimi gibi termodinamik parametreleri aşağıdaki eşitliklerle hesaplanabilir.

$$\ln b = \ln b' - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (13)$$

$$\ln\left(\frac{1}{b}\right) = \frac{\Delta G^\circ}{RT} \quad (14)$$

$$\Delta S^\circ = \frac{\Delta H^\circ - \Delta G^\circ}{T} \quad (15)$$

ΔG° , serbest enerji değişimi (kJ/mol); T, mutlak sıcaklık (K) ve R evrensel gaz sabitidir (8.314 J/molK). ΔH° ve ΔS° , $\ln b$ ile $1/T$ arasında çizilecek lineer grafikteki doğrunun sırasıyla eğim ve kaymasından hesaplanabilir (Şekil 13).



Şekil 13: MFİA ile bakırın sorpsiyonu için 1/T-lnb grafiği.

Langmuir izoterminden elde edilen b değerleri temelinde göre 13-15 eşitliklerinden hesaplanan termodinamik ifadelerle ilişkin değerler Tablo 6'da görülmektedir. Bunlara göre entalpi değerlerinin pozitif oluşu ($\Delta H=12.89$ kJ/mol) modifiye mermer fabrikası işletme atığının sulu çözeltilerden bakır sorpsiyonu işleminin endotermik olduğunu göstermektedir. Serbest enerji değişiminin negatif oluşu ise ($\Delta G= -8.56/-10.78$ kJ/mol) bu sorpsiyon işleminin spontane olduğunu yani kendiliğinden cereyan edeceğini ifade eder. Küçük değerlerdeki pozitif entropi değişimi ($\Delta S=0.0722$ kJ/molK) çözelti sorbent arayüzeyindeki düzensizliğin artışından ve sorpsiyon sırasında mermer atığı yüzeyinde meydana gelebilecek değişikliklerden kaynaklanabilir.

Tablo 6: Bakırın sorpsiyonu için termodinamik parametrelerinden hesaplanan değerler.

Sıcaklık °C	ΔH (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol ⁻¹)	ΔS (kJ/molK)
25		-8.559	
40	12.88	-9.717	0.0722
55		-10.783	

Literatürde bakırın adsorbentler kullanılarak giderilmesine ilişkin birçok çalışma mevcuttur. Bu çalışmalar kinetik ve dengeye ilişkin proses parametrelerinin elde edilmesi için gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalarda adsorpsiyon kapasitelerinin bulunması ön plana çıkarılmaktadır. Tablo 7'de bakırın giderildiği çalışmalarında bulunan adsorpsiyon kapasiteleri, bu çalışmada bulunan adsorpsiyon kapasitesiyle birlikte verilmiştir.

Tablo 7: Literatürde çeşitli sorbentlerle bakırın giderilmesine ilişkin sorpsiyon kapasiteleri.

Sorbent	Adsorpsiyon kapasitesi (mg g ⁻¹)	Ref.
Kitosan	50.68	[24]
Anaerobik çamur	86.96	[25]
Mercimek kabuğu	15.62	[26]
Hindistan cevizi lifinden elde edilen aktif karbon	39.74	[27]
Yerfıstığı kabuğundan elde edilen aktif karbon	65.57	[28]
Şeker pancarı küspesinden elde edilen aktif karbon	63.69	[29]
Şeker pancarı küspesi	21.21	[30]
Sümbül kökü	22.73	[31]
Yengeç kabuğu	38.62	[32]
Koza atıkları	19.23	[33]
Portakal atıkları	23.47	[34]
Çam atıkları	28.83	[35]
Tropikal ağaç talaşı	32.05	[36]
Yerfıstığı kabuğu	10.15	[37]
Patates kabuğu	84.74	[38]
Çay atıkları	8.64	[39]
Elma Atıkları	10.81	[40]
Eğrelti otu	11.73	[41]
Portakal kabuğu	106.12	[42]
Muz kabuğu	87.94	[42]
Hindistan cevizi kabuğu	66.65	[42]
Mermer atıkları	208.33	Bu çalışma

4 Sonuçlar

Mermer granül boyutunun etkisinin incelendiği deneylerin sonuçlarından, mermer granül boyutunun artırılmasıyla son pH artmaktadır. Ayrıca, mermer granül boyutunun artmasıyla da giderilmesi de bir değere kadar bariz artış göstermekte ve bu değerden sonra fazla bir değişim göstermemektedir.

Mermer granül dozunun artırılmasıyla, 10 g/l'ye kadar Cu(II) iyonunun giderme etkinliği artmakta daha sonra bariz bir artış gözlenmemektedir. Örneğin 20 g/l dozunda giderme %88 civarında iken dozun 50 g/l'ye çıkarılmasıyla giderme %91 dolayında gerçekleşmektedir.

Karıştırma hızının artırılmasıyla çözeltinin son pH'ları artmaktadır. Bununla beraber 50 devir/dk. karıştırma hızında Cu(II) iyonlarının giderme etkinliği yaklaşık %27 olurken 200 devir/dk. karıştırma hızında Cu(II) iyonlarının giderme etkinliği yaklaşık olarak %90 olarak belirlenmiştir.

50-250 mg/l başlangıç konsantrasyonu olan çözeltiler için 25, 40 ve 55 °C'de gerçekleştirilen deney sonuçlarından en uygun modelin II. mertebe kinetik model olduğu bulunmuştur. Kinetik modelden hesaplanan $q_{hes.}$ değerleriyle, deneysel olarak bulunan $q_{den.}$ değerlerinin hemen hemen yakın olduğu görülmektedir. Kinetik modelin 100 mg/l konsantrasyonu ve 25, 40 ve 55 °C sıcaklıkları için bulunan hız sabitlerinden, aktivasyon enerjisi 9.35 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

Denge sonuçlarının Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich adsorpsiyon izotermine uygulanması sonucu, sorpsiyon prosesinin en iyi temsil eden modelin Langmuir modeli olduğu belirlenmiştir. Yapılan hesaplamalar Langmuir adsorpsiyon kapasitelerinin 25-55 °C arasında 208.33-217.39 mg/g olarak hesaplanmıştır. Langmuir sabiti b'den hesaplanarak bulunan r değerinin $0 < r < 1$ olduğu ve buna göre sorpsiyon prosesinin elverişli olduğu tespit edilmiştir. Langmuir sabiti b'den yapılan başka bir hesaplamada, 100 mg/l başlangıç konsantrasyondaki çözeltiden bakırın %99 oranında giderilmesi için, 25 °C'de 15.49 g/l dozu gerekirken, 55 °C'de söz konusu giderme etkinliği için 9.19 g/l dozun yeterli olduğu bulunmuştur.

Yapılan termodinamik hesaplamalar adsorpsiyon olayının endotermik olduğunu göstermiştir. Adsorpsiyon entalpisi değişiminin değeri 12.88 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Serbest enerji değişimi hesaplamaları söz konusu sorpsiyon olayının kendiliğinden meydana gelen ve yüksek sıcaklıklarda daha kolay oluşan bir olay olduğunu göstermiştir. Entropi değişimi pozitif olarak hesaplanmıştır. Bu da solid-çözelti ara yüzeyindeki düzensizliğin artması anlamına gelmektedir.

Nihai sonuç olarak mermer bloklarından mermer üretimi yapılan fabrikalarda, bir atık olarak çıkan mermer granüllerinin, atıksulardan önemli bir kirliliğe yol açan Cu(II) iyonlarının giderilmesi amacıyla etkinlikle kullanılabileceği söylenebilir.

5 Kaynaklar

- [1] Moore JW, Ramamoorthy S. *Heavy Metals in Natural Waters*. New York, USA, Springer Verlag, 1984.
- [2] Forstner U, Wittmann, GTW. *Metal Pollution in the Aquatic Environment*. 2nd ed. Berlin, Germany, Springer Verlag, 1983.
- [3] Eckenfelder WW. *Industrial Water Pollution Control*. 2nd ed. New York, USA, McGraw-Hill, 1989.
- [4] Ong SA, Toorisaka E, Hirata M, Hano T. "Comparative study on kinetic adsorption of Cu (II), Cd (II) and Ni (II) ions from aqueous solutions using activated sludge and dried sludge". *Applied Water Science*. 3(1), 321-325, 2013.
- [5] Hussein H, Farag S, Kandil K, Moawad H. "Tolerance and Uptake of Heavy Metals by Pseudomonas". *Process Biochemistry*, 40, 955-961, 2004.
- [6] Lovell A, Nancy M, ShaKayla N, Kayla M. "Biosorption and chemical precipitation of lead using biomaterials, molecular sieves, and chlorides, carbonates, and sulfates of Na & Ca". *Journal of Environmental Protection*. 82, 751-762, 2013.
- [7] Soetedjo FE, Kurniawan A, Ki OL, Ismadji S. "Incorporation of selectivity factor in modeling binary component adsorption isotherms for heavy metals-biomass system". *Chemical Engineering Journal*. 219, 137-48, 2013.
- [8] Al-Asheh S, and Banat F. "Adsorption of Zinc and Copper Ions by the Solid Waste of the Olive Oil Industry". *Adsorption Science Technology*, 19(2), 117-129, 2001.
- [9] Weng CH, Chiang PC, and Chang EE. "Adsorption Characteristics of Cu(II) on to Industrial Wastewater Sludges". *Adsorption Science Technology*, 19(2), 143-150, 2001.
- [10] Ho YS, McKay G. "Kinetic model for lead(II) sorption on to Peat". *Adsorption Science Technology*, 16, 243-255, 1998.
- [11] Ghazy SE, Samra SE, El-Morsy SM. sorptive-flotation of copper (II) from water using different types of powdered activated carbons as sorbents and oleic acid as surfactant". *Adsorption Science Technology*, 19, 721-736, 2001.
- [12] Şentürk A, Gündüz L, Tosun Yİ, Sarıışık A. "Mermer teknolojisi". SDÜ, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Maden Mühendisliği Bölümü, S. 242, Isparta, 1996.
- [13] Zorluer İ, Usta M. "Zeminlerin Atık Mermer Tozu İle İyileştirilmesi". *Türkiye IV. Mermer Sempozyumu Afyon*, S. 305-312, 18-19 Aralık, 2003.
- [14] Köse HM, Diker M. "Maden ve Madencilğe Dayalı Sanayilerin Türkiye Ekonomisine Katkısı". 3. *Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu Bildiriler Kitabı*, 14-15 Ekim, 1999.
- [15] Görhan G, Kahraman E, Demir İ, Başpınar MS. "Mermer Tozu ve Atıklarının Kullanım Alanlarının Araştırılması", *Türkiye VI. Mermer ve Doğaltaş Sempozyumu*, Afyon, 26-27 Haziran, 2008.
- [16] Lagergren S. "Zur theorie der sogenannten adsorption geloster stoffe". *Kungliga Svenska Vetenskaps akademien*, 24(5), 1-39, 1898.
- [17] McKay G, Ho YS. "Pseudo-second order model for sorption processes". *Process Biochemistry*, 34, 451-65, 1999.
- [18] Weber WJ, Morris JC. "Kinetics of adsorption on carbon from solution". *Journal of the Sanitary Engineering Division*, 89(2), 31-60, 1963.
- [19] Freundlich H. "Ueber die adsorption in loesungen". *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 57, 385-470, 1907.
- [20] Langmuir I. "The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum". *Journal of the American Chemical Society*, 40, 1361-1403, 1918.
- [21] Dubinin MM, Radushkevich LV. "Equation of the characteristic curve of activated charcoal". *Proceedings of the USSR Academy of Sciences*, 55 (1), 331-333, 1947.
- [22] Ho YS, Wang CC. "Pseudo-isotherms for the sorption of cadmium ion onto tree fern". *Process Biochemistry*, 39, 761-765, 2004.
- [23] Unnithan MR, Anirudhan TS. "The kinetics and thermodynamics of sorption of chromium (VI) onto the iron (III) complex of a carboxylated polyacrylamide-grafted sawdust". *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40, 2683-2701, 2001.
- [24] Wang K, Tao X, Xu J, Yin N. "Novel Chitosan-MOF Composite Adsorbent for the Removal of Heavy Metal Ions". *Chemistry Letters*, 45(12), 1365-1368, 2016.

- [25] El-Ashtoukha SZ, Amina NK, Abdelwahabb O. "Removal of lead (II) and copper (II) from aqueous solution using pomegranate peel as a new adsorbent". *Desalination*, 223, 162-173, 2008.
- [26] Qian Q, Mochidzuki K, Fujii T, Sakoda A. "Removal of copper from aqueous solution using iron containing adsorbents derived from methane fermentation sludge" *Journal of Hazardous Materials*, 172, 1137-1144, 2009.
- [27] Namasivayam C, Kadirvelu K. "Agricultural solid wastes for the removal of heavy metals: adsorption of Cu(II) by coirpith carbon". *Chemosphere*, 34, 377-99, 1997.
- [28] Periasamy K, Namasivayam C. "Removal of copper(II) by adsorption onto peanut hull carbon from water and copper plating industry wastewater". *Chemosphere*, 32, 769-789, 1996.
- [29] Tanyıldızı MS, Özer A, Tumen F. "The adsorption of Cu(II) ions from aqueous solutions by activated carbon" from sugar beet pulp". *Firat Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 11, 145-154, 1999.
- [30] Reddad Z, Gerente C, Andres Y, Cloirec PL. "Adsorption of several metal ions onto a low-cost biosorbent: kinetic and equilibrium studies". *Environmental Science Technology*, 36, 2067-2073, 2002.
- [31] Zheng JC, Feng HM, Lam MHW. "Removal of Cu(II) in aqueous media by biosorption using water hyacinth roots as a biosorbent material". *Journal of Hazardous Materials*, 171, 780-785, 2009.
- [32] Dahiya S, Tripathi RM, Hegde AG. "Biosorption of heavy metals and radionuclide from aqueous solutions by pre-treated arca shell biomass". *Journal of Hazardous Materials*, 150, 376-386, 2008.
- [33] Nuhoglu Y, Oguz E. "Removal of copper(II) from aqueous solutions by biosorption on the cone biomass of *Thuja orientalis*". *Process Biochemistry*, 38, 1627-1631, 2003.
- [34] Khormaei M, Nasernejad B, Edrisi, M. "Copper biosorption from aqueous solutions by sour orange residue". *Journal of Hazardous Materials*, 149, 269-274, 2007.
- [35] Uzun H, Aksakal O, Yildiz E. "Copper(II) and zinc(II) biosorption on *Pinus sylvestris* L.". *Journal of Hazardous Materials*, 161(7), 1040-1045, 2009.
- [36] Rafatullah M, Sulaiman O, Hashim R, Ahmad A. "Adsorption of copper (II), chromium (III), nickel (II) and lead (II) ions from aqueous solutions by meranti sawdust". *Journal of Hazardous Materials*, 170(5), 969-977, 2009.
- [37] Zhai QLi, Zhang W, Wang M, Zhou J. "Kinetic studies of adsorption of Pb(II), Cr(III) and Cu(II) from aqueous solution by sawdust and modified peanut husk". *Journal of Hazardous Materials*, 141(8), 163-167, 2007.
- [38] Guechi EK, Hamdaoui O. "Evaluation of potato peel as a novel adsorbent for the removal of Cu(II) from aqueous solutions: equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies". *Desalination and Water Treatment*, 57(3), 10677-10688, 2016.
- [39] Ay SC, Uyanik A, Ozasik A. "Single and binary component adsorption of Cu(II) and cadmium (II) from aqueous solutions using tea-industry waste". *Separation Purification and Technology*, 38(6), 273-280, 2004.
- [40] Lee SH, Yang JW. "Removal of copper in aqueous solution by apple wastes". *Separation and Science Technology*, 32(3), 1371-1387, 1997.
- [41] Ho, YS. "Removal of copper ions from aqueous solution by tree fern". *Water Resource*, 37(8), 2323-2330, 2003.
- [42] Phiri SM, Kijjanapanich P, Rene ER, Esposito G, Lens PNL. "Copper, lead and zinc removal from metal-contaminated wastewater by adsorption onto agricultural wastes *Suthee Janyasuthi wong*". *Environmental Technology*, 36(9), 3071-3083, 2015.