

Sitrik Asitle Modifiye Edilmiş Şeker Pancarı Küspesi ile Sulu Çözeltilerden Pb(II) ve Cd(II) Giderilmesi

*Hasan Arslanoğlu¹, Fikret Tümen¹

¹Fırat Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 23279, Elazığ

*hasanarslanoglu@firat.edu.tr

(Geliş/Received: 30.06.2014; Kabul/Accepted: 27.01.2015)

Özet

Bu çalışmada, sitrik asitle modifiye edilerek aktifleştirilmiş şeker pancarı küspesi (MŞPK) ile sulu çözeltilerden Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının giderilmesi üzerine başlangıç pH'sı, MŞPK dozu, sıcaklık, metal iyonu başlangıç konsantrasyonu ve temas süresi gibi parametrelerin etkileri kesikli deneylerle incelenmiştir. Deneysel kinetik verilerin yalancı II. mertebe modeline uyduğu ve aktivasyon enerjisinin Pb(II) ve Cd(II) adsorpsiyonu prosesleri için sırasıyla 20.68 ve 38.61 kJ mol⁻¹ olduğu bulunmuştur. Artan sıcaklıkla başlangıç adsorpsiyon hızı artmakla beraber adsorpsiyon etkinliği bir miktar azalmaktadır. Denge verilerinin Langmuir izotermine daha iyi uyduğu ve Pb(II) ve Cd(II) adsorpsiyonu prosesleri için maksimum adsorpsiyon kapasitelerinin 25°C'de sırasıyla yaklaşık 310 ve 115 mg g⁻¹ olduğu hesaplanmıştır. Termodinamik analizler Pb(II) ve Cd(II) adsorpsiyonu proseslerinin ekzotermik olduğunu ($\Delta H^{\circ}_{Pb} = -35.68$ kJ mol⁻¹, $\Delta H^{\circ}_{Cd} = -21.19$ kJ mol⁻¹) ve kendiliğinden gelişen karakterde olduğunu göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Kurşun(II), Kadmiyum(II), Modifiye Şeker Pancarı Küspesi, Adsorpsiyon, Kinetik Modeller, Adsorpsiyon İzotermeleri.

Pb(II) and Cd(II) Removal from Aqueous Solutions by Citric Acid Modified Sugar Beet Pulp

Abstract

In this study, the effects of initial pH, MSBP dosage, temperature, initial metal ion concentration and contact time on the removal of Pb(II) and Cd(II) ions from aqueous solutions by citric acid modified sugar beet pulp (MSBP) have been investigated through batch experiments. It was found that the experimental kinetic data fit the pseudo second order kinetic model and activation energies for Pb(II) and Cd(II) adsorption processes were found to be 20.68 and 38.61 kJ mol⁻¹, respectively. Initial adsorption rate increases but removal efficiency decrease with an increase in temperature. The adsorption equilibrium data for the Pb(II) and Cd(II) adsorption processes obeyed well for Langmuir isotherm and the maximum adsorption capacities were calculated to be 310 and 115 mg g⁻¹ for 25°C, respectively. Thermodynamic analysis indicated that the Pb(II) and Cd(II) adsorption processes were exothermic ($\Delta H^{\circ}_{Pb} = -35.68$ kJ mol⁻¹, $\Delta H^{\circ}_{Cd} = -21.19$ kJ mol⁻¹) and spontaneous.

Keywords: Lead(II), Cadmium(II), Modified Sugar Beet Pulp, Adsorption, Kinetic Models, Adsorption Isotherms.

1. Giriş

Ağır metallerin toksik etkilerinin çok iyi anlaşılması olmasına rağmen atıksulardaki ciddi kirlilik unsuru olmaya devam etmesi bu maddelere çevresel ilgiyi canlı tutmakta ve atıksulardan giderilmesi için değişik teknikler ve giderme malzemeleri geliştirme çabaları sürmektedir. Ağır metal iyonlarının atıksu akımlarından giderilmesinde yaygın olarak kullanılan kimyasal çöktürme prosesine alternatif olarak araştırılan, başta adsorpsiyon yöntemi olmak üzere, iyon

değişimi, membran, ters osmos, solvent ekstraksiyonu ve elektrolitik yöntemler kullanan prosesler üzerine yoğun araştırmalar yapılmaktadır. Bu araştırmaların önemli sonuçları bu alanda yapılmış çok sayıda yayını değerlendiren derleme makalelerde verilmiştir [1-5].

Düşük maliyetli materyalleri veya bunlardan aktifleştirilerek elde edilen modifiye maddeleri değerlendirerek uygulanacak adsorpsiyon yönteminin, uygulamada kullanılan kimyasal çöktürme yöntemine ümit verici bir alternatif olabileceği genel bir değerlendirme

olarak birçok araştırmacı tarafından benimsenmiştir [6-10]. Bunun sonucu olarak, biyolojik maddelerden (mikroorganizma orijinli veya tarımsal ve hayvansal orijinli) elde edilen malzemelerin adsorpsiyon yeteneğinden yararlanan biyosorpsiyon yöntemi, malzemelerin sürekliliğinin olması ve çıkış maddelerinin ucuz olması nedenleriyle bu alanda üzerinde çok fazla araştırma yapılan yöntem olmuştur [11-15].

Esas itibariyle polisakkaritler, proteinler ve lipidlerden ibaret olan biyokütle hücrelerinin duvarları karboksil, hidroksil, sülfat, fosfat ve amino asit fonksiyonel gruplarını içerirler ve bu gruplar metal iyonlarını bağlama özelliğine sahiptirler [16]. Polisakkaritlerdeki pektik maddelerin içerdiği galakturonik asit gruplarının katyonik kirleticilerin giderilmesinde etkin olduğu [17-20], polisakkaritlerin iyon değişimi özelliklerinde metal iyonlarının giderilmesinde katkı sağladığı [21-23] belirtilmiştir. Genel olarak lignoselülozik maddelerin bazı kimyasal maddelerle etkileştirilerek, bünyelerindeki selüloz liflerini çapraz bağlamak suretiyle su tutma ve şişme gibi özelliklerinin iyileştirildiği, katyon tutma/değiştirme kapasitelerinin artırıldığı ve katyonik kirleticilerin giderilmesinde etkinlikle kullanılabileceği belirtilmiştir [24, 25]. Bir çalışmada, sitrik asitle modifiye edilen soya fasulyesi kabuğunun katyon değiştirici reçine olarak kullanılabileceği ifade edilmiş, böyle bir reçinenin maliyeti 1.17 \$ kg⁻¹ olarak hesaplanmış ve bu değer petrol orijinli ticari reçinelere göre çok düşük olduğu rapor edilmiştir [26].

Daha önce yapılan bazı araştırmalarda, şeker pancarı küspesinin olduğu gibi veya yapısında bazı değişiklikler yapılarak bazı ağır metallerin ve boyar maddelerin su ortamından giderilmesinde kullanılabileceği ortaya konulmuştur. Şeker pancarı küspesinin sodyum hidroksit ve sitrik asitle modifiye edilmesinin sonucunda, bünyesindeki selülozik bileşenlere bağlı olarak bulunan alkolik hidroksil gruplarının esterleştirilerek fazladan karboksil gruplarının iskelete bağlanmasıyla katyon değiştirme kapasitesinin arttığı ve ayrıca bu ve buna benzer modifikasyonlarla küspenin bir defekt olan şişme özelliğinin kısmen ıslah edildiği belirtilmiştir [27-30]. Bu modifiye malzeme, şeker fabrikasyonu ara ürünü sulu şerbetteki katyonların ve renkli maddelerin giderilmesinde

[28, 29] ve ayrıca sulu ortamlardan bazik boyar maddelerin uzaklaştırılmasında [30] araştırılmıştır. Sitrik asitle modifiye edilmiş olan şeker pancarı küspesinin bakır tutma yeteneğinin arttığı ve bakır tutma kapasitesinin 105-120 mg g⁻¹ değerlerinde olduğu bulunmuştur [27, 28].

Bu çalışmada, daha önceki çalışmalarımızda [28, 29] hazırlanarak özellikleri belirlenmiş bulunan, sitrik asitle modifiye edilmiş şeker pancarı küspesi (MŞPK) kullanılarak sulu çözeltilerden Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının giderilmesi araştırılmıştır. Bu amaçla gerçekleştirilen deneylerle, çözelti başlangıç pH'sı, MŞPK dozu, sıcaklık, başlangıç metal iyonu konsantrasyonu gibi parametrelerin metal iyonu giderilmesi üzerine etkileri temas süresine bağlı olarak incelenmiştir. Elde edilen veriler Freundlich, Langmuir ve Dubinin-Radushkevich izoterm eşitliklerine uygulanmıştır. Kinetik veriler yalancı I. mertebe modeli (Lagergren modeli), yalancı II. Mertebe modeli (Ho modeli) ve partikül içi difüzyon modeli ile değerlendirilmiştir. Ayrıca, Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının MŞPK tarafından adsorpsiyonu prosesi için termodinamik parametreler hesaplanmıştır.

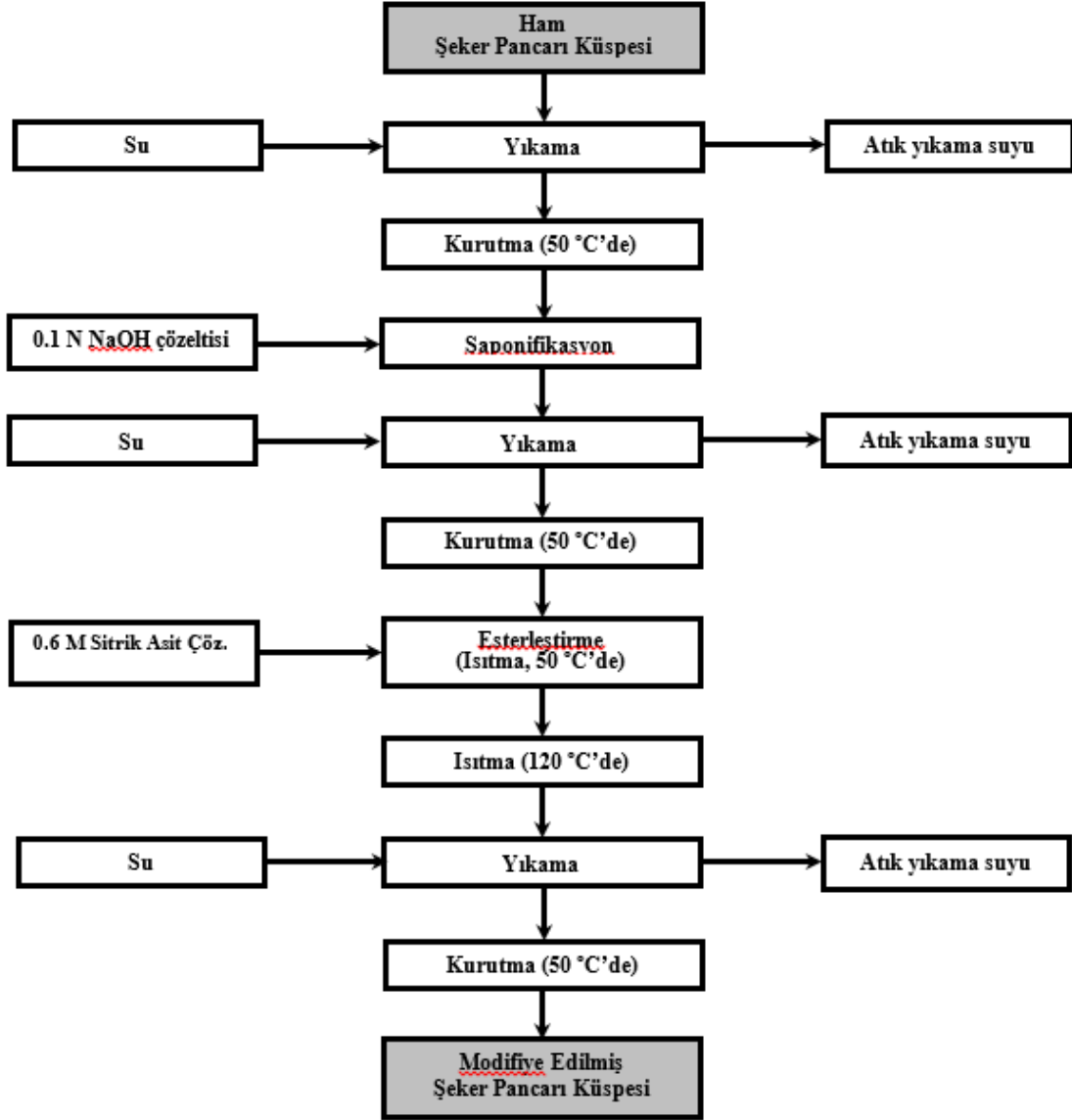
2. Materyal ve Metot

2.1. Deneyleerde Kullanılan Modifiye Şeker Pancarı Küspesi (MŞPK)

Adsorbent olarak kullanılan sitrik asitle modifiye edilmiş şeker pancarı küspesi (MŞPK), daha önceki çalışmalarımızda [28, 29] Şekil 1'deki şemaya göre hazırlanmış ve karakterize edilmiştir. Adsorbentin ilgili çalışmalarda [28, 29] belirlenmiş olan özellikleri Tablo 1'de görülmektedir.

2.2. Pb(II) ve Cd(II) Çözeltilerinin Hazırlanması

CdCl₂·H₂O ve Pb(CH₃COO)₂·3H₂O tuzları kullanılarak destile su ortamında 250 mM stok Cd(II) ve Pb(II) çözeltileri hazırlandı. Çalışma çözeltileri, stok çözeltiden uygun miktar alınarak, kullanılacağı duruma göre destile suyla veya pH 4.8'deki tampon çözelti (0.07 M CH₃COONa - 0.03 M CH₃COOH çözeltisi) ile uygun şekilde seyreltilerek hazırlandı.



Şekil 1. Modifiye şeker pancarı küspesinin (MŞPK) hazırlanmasının şeması.

2.3. Deneylerin Yapılması

Kesikli sistemde gerçekleştirilen adsorpsiyon deneyleri, 300 ml'lik erlenlerdeki 200 ml hacminde metal iyonu içeren çözeltilere çalışılan dozun gerektirdiği miktarda MŞPK ilave edilmesiyle sabit sıcaklıkta tutulan çalkalayıcı (Selecta) içerisinde öngörülen süre ile 200 devir/dakika hızla çalkalanmasıyla yürütüldü. Double Rings-203 süzgeç kağıdı kullanılmak suretiyle süzülerek katıdan ayrılan çözeltilerde pH ölçümleri ve gerekli seyreltmeden sonra metal iyonu analizleri yapıldı.

Değişik pH'lardaki çalışmalar, öngörülen konsantrasyondaki metal iyonu çözeltilerinin pH'larının öngörülen değerlere seyreltik HCl ve NaOH çözeltileriyle ayarlanmasından sonra yapıldı. pH 4.8 ortamındaki deneyler bu pH'nın sağlandığı 0.07 M CH₃COONa - 0.03 M CH₃COOH çözeltisi ortamında gerçekleştirildi.

Tablo 1. Deneyleerde kullanılan şeker pancarı küspesi ve modifiye ürününün bazı özellikleri [28, 29].

Özellik	Şeker Pancarı Küspesi (ŞPK)	Sitrik Asitle Modifiye Edilmiş Şeker Pancarı Küspesi (MŞPK)
Tane boyutu (mesh)	-16+30	-16+30
Yığın yoğunluğu (g cm ⁻³)	0.301	0.359
pH ^a	5.12	3.97
Suda çözünme (%) ^b	4.42	0.96
Asitte çözünme (%) ^c	7.99	3.57
Kül (%) ^d	3.65	4.68
Nem ^e	6.12	6.83
Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) (mg-O ₂ l ⁻¹) ^a	177.0	75.3
Katyon değiştirme kapasitesi (KDK) (meş g ⁻¹)	0.98	3.49
Su tutma kapasitesi (g g ⁻¹) ^b	7.75	4.92
Şişme kapasitesi (ml g ⁻¹) ^f	6.55	3.89
Bakır sorpsiyonu (meş g ⁻¹) ^g	0.71	3.32

^a 1g maddenin 100 ml su ile 24 saat süreyle dengelenmesi sonucunda elde edilen sıvıda yapılan ölçümler.

^b 1g maddenin 100 ml su ile 24 saat süreyle dengelenmesi sonucunda elde edilen katı maddede yapılan ölçüm.

^c 1g maddenin 100 ml 0.25 M HCl çözeltisi ile 24 saat süreyle dengelenmesi sonucunda elde edilen katı maddede yapılan ölçüm.

^d 900 °C'de kül etme sonucu.

^e 105 °C'de sabit tartım sonucu.

^f 1 g maddenin 0.1 N NaNO₃ çözeltisinde 24 saat bekletilmesi ile meydana gelen şişme.

^g 1 g maddenin 200 ml 10 mM CuSO₄.5H₂O çözeltisiyle 24 saat süreyle pH 4.8 tampon ortamında çalkalanması sonucu çözeltide yapılan analiz sonucu.

Herhangi bir andaki ve denge durumundaki adsorplanan metal iyonu miktarları ve adsorpsiyon verimi aşağıdaki eşitlikler kullanılarak hesaplandı.

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

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

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

Bu eşitliklerde; q_t , herhangi bir t anında adsorbentin birim kütlesi başına uzaklaştırılan metal iyonu miktarını (mmol g⁻¹); q_e , denge anında adsorbentin birim kütlesi başına uzaklaştırılan metal iyonu miktarını (mmol g⁻¹); C_0 , başlangıç metal iyonu konsantrasyonunu (mmol l⁻¹); C_t , herhangi bir t anındaki metal iyonu konsantrasyonunu (mmol l⁻¹); C_e , denge anındaki metal iyonu konsantrasyonunu (mmol l⁻¹); V , çözelti hacmini (l); m , kullanılan adsorbentin kütlesini (g) ve $\% Ads.$, MŞPK tarafından adsorbe edilen metal iyonu yüzdesini göstermektedir.

2.4. Analitik Yöntemler

Çözelti pH'ları Metler Delta 350 pH metre kullanılarak ölçüldü. Süzüntülerdeki kadmiyum ve kurşun analizleri Perkin Elmer AAnalyst-400 Atomik Absorbsiyon Spektrofotometresi kullanılarak gerçekleştirildi. Kadmiyum için 0.4-2

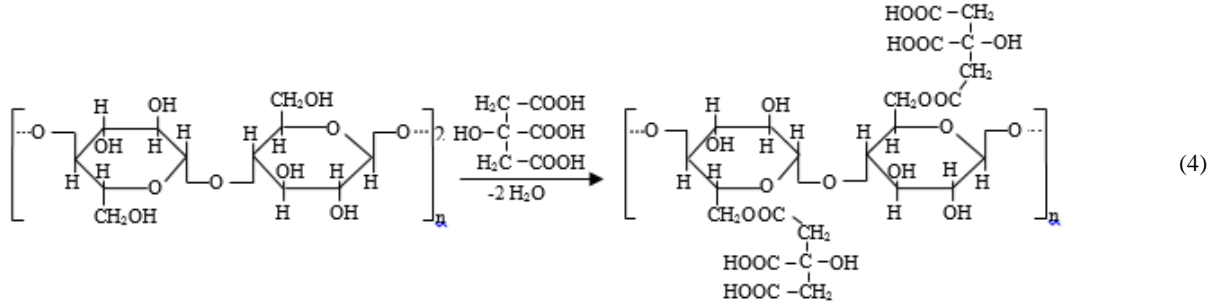
mg l⁻¹, kurşun için 5-20 mg l⁻¹ arasındaki konsantrasyonlarda hazırlanan standartlarla kalibrasyon yapıldı. Örneklerin konsantrasyonları, gerektiğinde uygun seyreltmeler yapılarak absorbanları belirlendikten sonra, bu kalibrasyon sistemlerine karşı mukayese edilerek tayin edildi.

3. Bulgular ve Tartışma

İlk etapdaki deneyler belirli bir metal iyonu konsantrasyonu (5 mM) ve belirli bir adsorbent dozu (10 g l⁻¹) kullanılarak çözelti pH'sının değişiminin etkisinin incelenmesi için gerçekleştirilmiştir. Sulu çözeltilerdeki kurşun ve kadmiyum iyonları için, pH yükseldikçe hidroliz olayları sonucunda kurşun ve kadmiyum için sırasıyla yaklaşık pH 5.5 ve pH 7.5'den sonra metal hidrokso kompleksleri halinde çökebileceğinden [31-33], bu iyonların giderilmesinde baskın mekanizmanın adsorpsiyon olduğu pH değerlerinin, 5'in altında olduğu ifade edilebilir. Bu nedenle pH'nın etkisinin araştırıldığı deneyler pH<5 ortamında gerçekleştirildi. pH'nın etkisinin araştırıldığı deney sonuçları Tablo 2'de verilmiştir. Sonuçlardan görüldüğü gibi adsorbent ile temas eden çözeltinin pH'sı başlangıç değerine göre biraz azalmaktadır. Modifiye malzemenin hipotetik yapısına (Eşitlik 4) bakıldığında, karboksil gruplarının buna neden olduğu ifade edilebilir. Tablo 2'deki sonuçlara göre, pH'nın yükselmesi gidermenin de yükselmesine neden olmakta ve giderme etkinliği pH 5 civarında % 97'den daha yüksek değerlere ulaşmaktadır. Bu sonuçlara göre; hem adsorpsiyonun hakim olduğundan emin olmak

ve dolayısıyla adsorpsiyon için geçerli yasalara göre yorumlar yapabilmek, hem başlangıç ve son

pH'ların birbirlerine yakın değerlerde olması ve

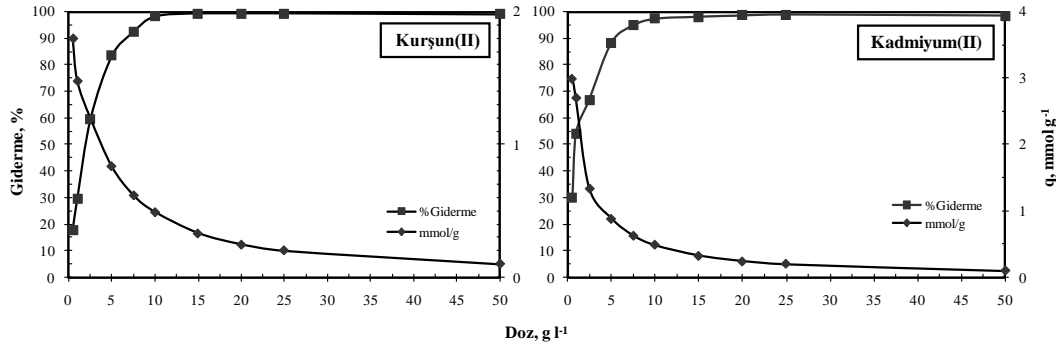


Tablo 2. Çözeltiden Pb(II) ve Cd(II) giderilmesi üzerine çözelti başlangıç pH'sının etkisi (Deney şartları: MŞPK dozu: 10 g l⁻¹; Başl. kons.: 5mM; Sic.: 25°C; Temas süresi: 24 saat).

Kurşun (II)				Kadmiyum (II)			
Baş. pH	Son pH	Çözeltiden giderilen Pb(II)		Baş. pH	Son pH	Çözeltiden giderilen Cd(II)	
		%	mmol g ⁻¹			%	mmol g ⁻¹
2 ^a	2.1	39.5	0.20	2 ^a	2.3	44.6	0.22
3 ^a	2.7	52.2	0.26	3 ^a	2.8	67.5	0.34
4 ^a	2.9	64.2	0.32	4 ^a	3.0	70.4	0.35
4.8 ^b	4.6	97.8	0.50	4.8 ^b	4.7	97.6	0.49

^a±0.1 hassasiyetle.

^b Tampon çözelti ortamı (0.07 M CH₃COONa - 0.03 M CH₃COOH çözeltisi).



Şekil 2. Adsorbent dozunun çözeltiden Pb(II) ve Cd(II) giderilmesi üzerine etkisi [Deney şartları: Başl. kons.: 5 mM; Sic.: 25 °C; Başl. pH'sı : 4.8 (tampon çözelti ortamı); Temas süresi: 24 saat].

hem de nötralliğe daha yakın olması nedenleriyle daha sonra yapılan deneyler pH=4.8 tampon çözelti ortamında (0.07 M CH₃COONa - 0.03 M CH₃COOH çözeltisi) gerçekleştirilmiştir.

5 mM konsantrasyonundaki çözeltiden kurşun(II) ve kadmiyum(II) giderilmesi üzerine MŞPK dozunun etkisi Şekil 2'de verilmiştir. Şekilden de görüleceği üzere ve beklenildiği gibi, MŞPK dozu arttırıldıkça çözeltiden Pb(II) ve Cd(II) giderilme yüzdesi artmakta ancak birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan miktarı azalmaktadır. Örneğin, 0.5 g l⁻¹ dozunda modifiye madde kullanıldığında 24 saat sürenin sonunda kurşun(II) ve kadmiyum(II) için çözeltiden

sırasıyla % 18 ve % 30 civarında bir giderme elde edilirken dozun 5 g l⁻¹'ye çıkarılmasıyla giderme yaklaşık % 83 ve % 88 değerlerine ulaşmakta ve dozun 10 g l⁻¹'ye arttırılmasıyla da giderme % 98 ve % 97 civarında olmaktadır. Bu sonuçlar dikkate alınarak yüksek metal iyonu başlangıç konsantrasyonları için dizayn edilen bu çalışmada MŞPK dozu 10 g l⁻¹ olarak seçildi ve daha sonraki deneyler bu adsorbent dozu uygulanarak gerçekleştirildi.

5; 10; 15; 20 ve 25 mM başlangıç konsantrasyonlarında kurşun(II) ve kadmiyum(II) iyonu içeren çözeltilerle 25; 40 ve 55 °C sıcaklıklarda ve 5-1440 dakika arasında değişen

sürelerde deneyler yapılarak konsantrasyon, sıcaklık ve sürenin çözültiden kurşun(II) ve kadmiyum(II) iyonlarının giderilmesi üzerindeki etkileri incelendi (Şekil 3).

Bu sonuçlar, kinetik modeller gözönüne alınmadan genel olarak incelenirse, adsorpsiyon yüzdesinin belirli bir süreye kadar arttığı, daha sonra adsorpsiyon yüzdesinde pratik bir artış gözlenmediği söylenebilir. Başlangıç metal iyonu konsantrasyonu ve sıcaklık artırıldığında ise adsorpsiyon yüzdesinin düştüğü ifade edilebilir. Şekil 3'ün incelenmesinden de anlaşılacağı üzere, sıcaklığın artırılması dengeye gelme süresini kısaltmakta ancak adsorpsiyon yüzdesinde bir azalmaya yol açmaktadır.

Bu konuda daha önce yapılmış çalışmalarda olduğu gibi, bu deneylerde elde edilen sonuçların adsorpsiyon proseslerinde sıklıkla uygulanan bazı kinetik modellere uygunluğu araştırıldı. Bu modeller arasındaki başlıca üç model yalancı I. mertebe modeli (Lagergren modeli), yalancı II. Mertebe modeli (Ho modeli) ve partikül içi difüzyon modelidir (Weber-Morris modeli) [34-36].

Çözelti içerisinde oluşan bir adsorbsiyon prosesinde yalancı I. mertebe ve yalancı II. mertebe eşitlikleri için gerekli sınır şartları yazılarak integre edilirse bu eşitlikler sırasıyla aşağıdaki şekilde yazılır.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_{1,ad}}{2.303} t \quad (5)$$

$$q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_{2,ad}q_e^2} + \frac{t}{q_e}} \quad (6)$$

Burada q_e (mmol g^{-1}) denge anında adsorbentün birim kütlesi başına uzaklaştırılan metal iyonu miktarını, q_t (mmol g^{-1}) ise herhangi bir t anında adsorbentün birim kütlesi başına uzaklaştırılan metal iyonu miktarını gösterir. $k_{1,ad}$ (dk^{-1}) ve $k_{2,ad}$ ($\text{g mmol}^{-1}\text{dak}^{-1}$) sırası ile yalancı birinci ve yalancı ikinci mertebeden adsorpsiyon hız sabitleridir.

Adsorpsiyon proseslerinde geçerli olabilen mekanizmalarından birisi de partikül içi difüzyon modelidir (Eşitlik 7). Bu modele göre;

$$q_t = k_i t^{1/2} + I \quad (7)$$

q_t (mmol g^{-1}) yine herhangi bir t anında adsorbentün birim kütlesi başına uzaklaştırılan metal iyonu

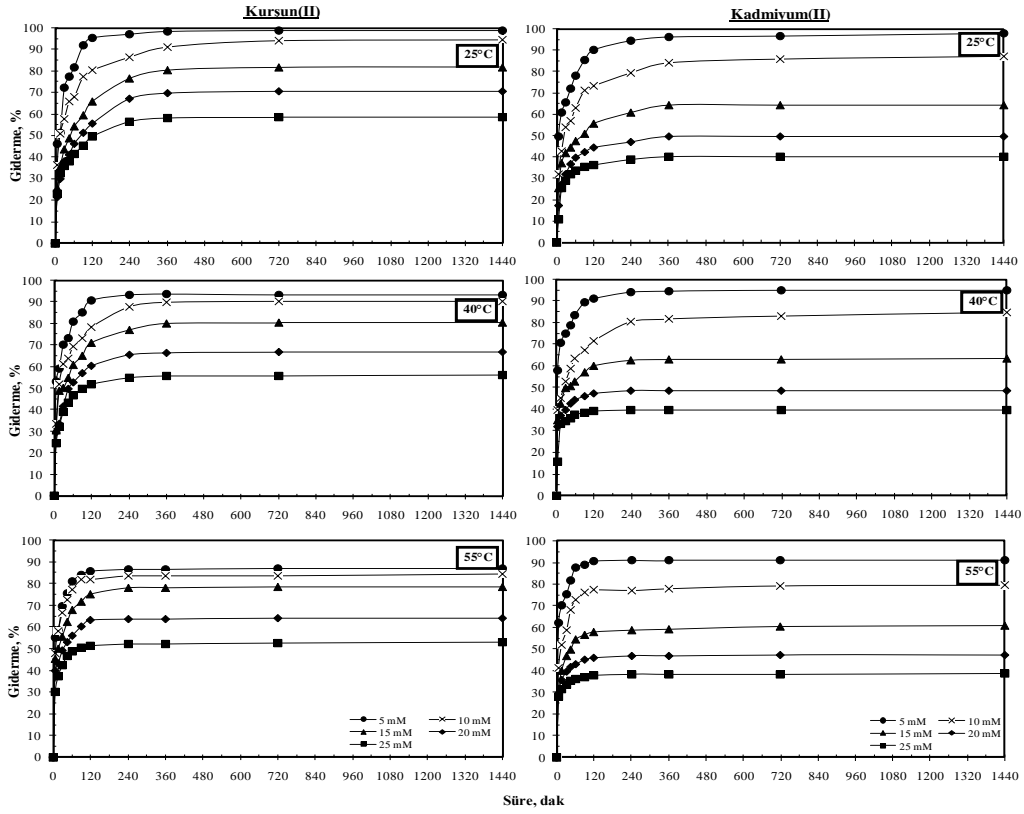
miktarı, k_i partikül içi difüzyon hız sabiti ($\text{mmol g}^{-1}\text{dk}^{-1/2}$), I ise adsorbent ile adsorblanan madde arasında oluşan tabakanın kalınlığı hakkında bilgi veren bir sabittir. Hız sabiti k_i , q_t 'nin $t^{1/2}$ 'ye karşı çizilen grafiğin eğiminden hesaplanır. I kesişim değerine eşittir.

Farklı sıcaklıklarda süreye bağlı olarak elde edilen adsorpsiyon verileri yalancı I. ve yalancı II. mertebe ve partikül içi difüzyon modellerine (Eşitlik 5, Eşitlik 6 ve Eşitlik 7) uygulandı. Kurşun(II) ve kadmiyum(II) iyonlarının MŞPK tarafından adsorpsiyonunda, gerek regresyon katsayılarının 1'e daha yakın olmaları ve gerekse deneysel sonuçların hesaplanan sonuçlara daha yakın bulunmaları nedeniyle deney sonuçlarının uygulanan şartlarda yalancı II. mertebe modeline daha iyi uyum gösterdiği ifade edilebilir (Şekil 4) (Tablo 3).

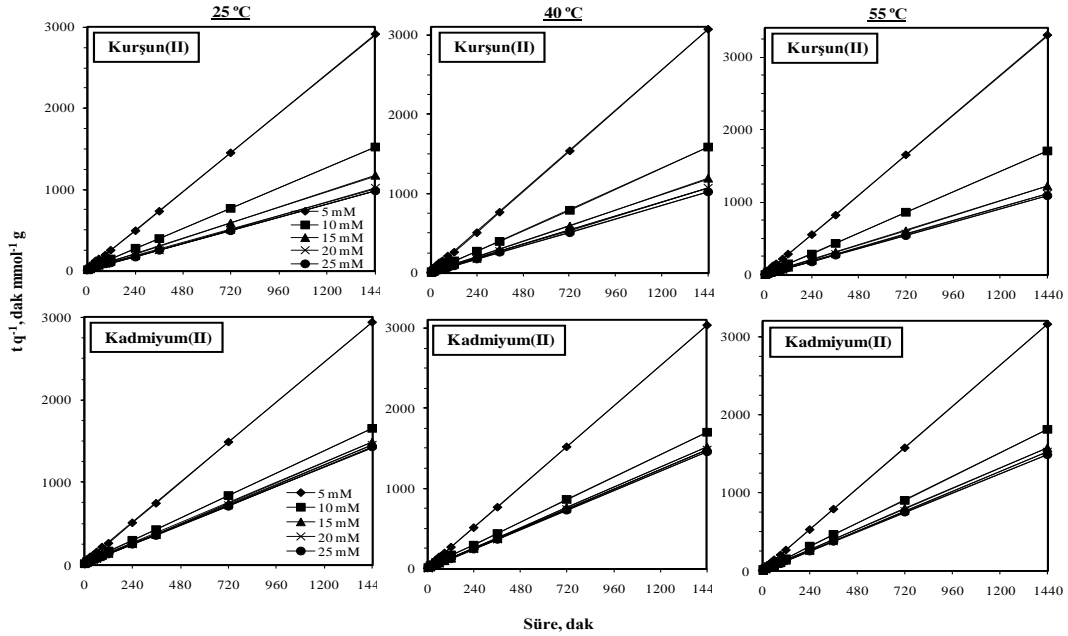
Verilerin yalancı II. mertebe modeline uygunluk göstermesi nedeniyle 5; 10; 15; 20 ve 25 mM kurşun(II) ve kadmiyum(II) başlangıç konsantrasyonları için çeşitli sıcaklıklarda yapılan deneylerde elde edilen verilerin bu modele uygulanması ile bulunan hız sabitlerinin logaritmalarıyla T^{-1} arasında elde edilen lineer grafiklerin eğiminden aktivasyon enerjileri bulundu (Şekil 5). 5 mM'lık kurşun(II) ve kadmiyum(II) çözülteleri ile yapılan deneylerde bulunan sonuçların kullanılmasıyla çizilen grafikten elde edilen verilerin Arrhenius eşitliğine (Eşitlik 8) uygulanmasıyla hesaplanan aktivasyon enerjileri, kurşun(II) ve kadmiyum(II) adsorpsiyon prosesleri için sırasıyla 20.68 ve 38.61 kJ mol^{-1} olarak bulundu. Bu değerler literatürde iyon değişimi ile gerçekleşen mekanizmalar için verilen 24-40 kJ mol^{-1} değerleri [37] ile uyum halindedir.

$$\ln(k_{2,ad}) = \ln(A) - \frac{E_a}{RT} \quad (8)$$

Diğer taraftan, genellikle bir adsorbsiyon prosesinde elde edilen denge verileri, değişik izoterm eşitliklerine uygulanarak adsorpsiyon prosesi için yararlı bilgiler elde edilir. Bu eşitliklerin sayısı oldukça fazladır. Adsorbsiyon çalışmalarında elde edilen data çoğu kez Freundlich, Langmuir ve Dubinin-Radushkevich (D-R) adsorbsiyon izotermine



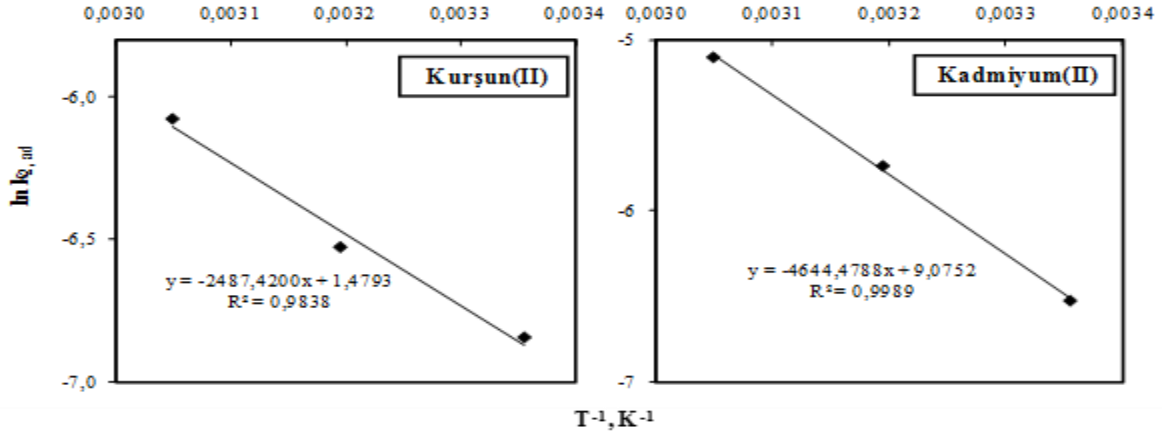
Şekil 3. Pb (II) ve Cd(II) başlangıç konsantrasyonu, sıcaklık ve temas süresinin metal iyonu giderilmesi üzerine etkisi (Deney şartları: MŞPK dozu 10 g l^{-1} ; Başl. pH'sı: 4.8 (tampon çözelti ortamı)).



Şekil 4. Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının adsorpsiyonundaki verilerin yalancı II. mertebe modeline uygulanması [Deney şartları: C_0 : 5; 10; 15; 20, 25 mM; Başl. pH'sı: 4.8 (tampon çözelti ortamı); MŞPK dozu: 10 g l^{-1}].

Tablo 3. Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının adsorpsiyonu için deneysel olarak bulunan değerlerin uygulanan kinetik modellerden hesaplanan teorik değerlerle karşılaştırılması.

Kurşun(II)										
Sıcaklık °C	C _o (mM)	q _{den} mmol g ⁻¹	Yalancı I. Mertebe			Yalancı II. Mertebe			Difüzyon Modeli	
			k ₁ , ad dk ⁻¹	q _{hes} mmol g ⁻¹	R ₁ ²	k ₂ , ad gmmol ⁻¹ dk ⁻¹	q _{hes} mmol g ⁻¹	R ₂ ²	k ₃ , ad mmol g dk ^{-1/2}	R ₃ ²
25	5	0.495	0.0211	0.421	0.9495	0.0011	0.498	0.9999	6.247	0.9547
	10	0.947	0.0142	0.719	0.9116	0.0003	0.966	0.9999	10.284	0.9669
	15	1.230	0.0105	1.007	0.9180	0.0001	1.271	0.9996	14.131	0.9917
	20	1.415	0.0103	1.170	0.9187	0.0001	1.464	0.9995	16.065	0.9858
	25	1.464	0.0111	1.089	0.8573	0.0002	1.510	0.9997	14.509	0.9704
40	5	0.468	0.0185	0.331	0.9175	0.0015	0.469	0.9999	4.599	0.9829
	10	0.904	0.0133	0.669	0.8620	0.0004	0.912	0.9998	9.766	0.9101
	15	1.207	0.0129	0.903	0.8743	0.0003	1.239	0.9998	13.040	0.9293
	20	1.335	0.0153	1.060	0.9265	0.0003	1.342	0.9999	15.570	0.9681
	25	1.404	0.0181	1.096	0.9432	0.0003	1.421	1	16.433	0.9561
55	5	0.437	0.0275	0.329	0.9630	0.0023	0.440	1	4.038	0.9464
	10	0.845	0.0306	0.725	0.9677	0.0010	0.847	1	8.399	0.9381
	15	1.178	0.0192	0.847	0.9300	0.0005	1.178	0.9999	11.377	0.9824
	20	1.282	0.0210	0.875	0.9188	0.0006	1.306	1	11.539	0.9920
	25	1.325	0.0260	0.928	0.9433	0.0006	1.342	1	12.493	0.9144
Kadmiyum(II)										
Sıcaklık °C	C _o (mM)	q _{den} mmol g ⁻¹	Yalancı I. Mertebe			Yalancı II. Mertebe			Difüzyon Modeli	
			k ₁ , ad dk ⁻¹	q _{hes} mmol g ⁻¹	R ₁ ²	k ₂ , ad gmmol ⁻¹ dk ⁻¹	q _{hes} mmol g ⁻¹	R ₂ ²	k ₃ , ad mmol g dk ^{-1/2}	R ₃ ²
25	5	0.490	0.0168	0.250	0.9957	0.0015	0.493	0.9999	0.891	0.6788
	10	0.871	0.0127	0.514	0.9714	0.0005	0.884	0.9999	2.223	0.6591
	15	0.968	0.0117	0.528	0.9627	0.0006	0.981	0.9998	2.519	0.6910
	20	0.991	0.0156	0.576	0.9703	0.0007	1.003	0.9999	2.043	0.7148
	25	1.009	0.0157	0.516	0.8746	0.0008	1.015	0.9999	1.556	0.7252
40	5	0.475	0.0196	0.183	0.9864	0.0032	0.478	1	1.131	0.7940
	10	0.833	0.0113	0.432	0.9821	0.0006	0.858	0.9999	2.901	0.9179
	15	0.946	0.0179	0.413	0.9751	0.0012	0.960	1	2.640	0.8188
	20	0.973	0.0212	0.339	0.9946	0.0020	0.981	1	2.093	0.7747
	25	0.991	0.0264	0.352	0.9056	0.0024	0.992	1	2.653	0.4679
55	5	0.455	0.0337	0.180	0.9844	0.0061	0.458	1	1.539	0.8616
	10	0.793	0.0270	0.405	0.9774	0.0016	0.797	1	3.308	0.8748
	15	0.902	0.0222	0.420	0.9805	0.0011	0.920	1	3.567	0.9018
	20	0.946	0.0218	0.335	0.9888	0.0019	0.950	1	3.847	0.8125
	25	0.960	0.0257	0.271	0.9889	0.0022	0.971	1	3.837	0.6790



Şekil 5. MŞPK ile kurşun(II) ve kadmiyum(II) adsorpsiyonu için $\ln(k_2)$ 'nin T^{-1} ile değişim grafiği.

[38-40] göre değerlendirilir. Bu eşitliklerin lineerleştirilmiş halleri aşağıda verilmiştir.

$$\ln(x/m) = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (9)$$

Bu eşitlikte (Freundlich eşitliği) [38], x adsorplanan madde miktarını (mmol); m , adsorbent miktarını (g); C_e , adsorplanan maddenin çözeltideki denge konsantrasyonunu (mmol l^{-1}) göstermektedir. K_f (mmol g^{-1}) adsorpsiyon kapasitesinin bir ölçüsü olan Freundlich sabitidir. Diğer Freundlich sabiti n ise boyutsuzdur.

Adsorpsiyon verilerinin uygulandığı başka bir eşitlik Langmuir izotermidir [39].

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} b} + \frac{C_e}{q_{\max}} \quad (10)$$

Burada C_e , adsorplananın çözeltideki denge konsantrasyonu (mmol l^{-1}); q_e denge halindeki adsorpsiyon yoğunluğu (mmol g^{-1}), q_{\max} maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mmol g^{-1}), b adsorpsiyon enerjisi ile ilgili bir sabit, (l mmol^{-1}).

Adsorpsiyon mekanizmasına ilişkin yararlı değerlendirmelerin yapıldığı bir model de Dubinin-Radushkevich (D-R) adsorpsiyon izotermidir[40].

$$\ln q_t = \ln q_m - \beta \mathcal{E}^2 \quad (11)$$

q_m birim adsorbent başına adsorbe edilen maddenin maksimum miktarı (mmol g^{-1}), β adsorpsiyon enerjisine ilişkin bir sabit ($\text{mol}^2 \text{kJ}^{-2}$), \mathcal{E} , Polanyi potansiyelidir.

$$E = (2\beta)^{-1/2} \quad (12)$$

Eşitlik 12 kullanılarak yapılan hesaplamada adsorpsiyonun tabiatına ilişkin değerlendirmeler yapılabilir. Bu eşitlikteki E değeri, çözelti içerisinde sonsuz uzaktaki bir partikülün bir molünün adsorbent yüzeyine transferi için gerekli enerji değerinin bir ölçüsüdür. Bu değerlere bakılarak reaksiyon mekanizması hakkında bir hüküm verilebilir. Tespit edilen E değeri 16 kJ mol^{-1} 'den büyükse adsorpsiyonun daha çok kimyasal tabiatlı; $8\text{-}16 \text{ kJ mol}^{-1}$ değerleri arasında ise prosesin iyon değişimi ile gerçekleştiği, 8 kJ mol^{-1} 'den küçükse adsorpsiyon prosesinin fiziksel tabiatlı olduğu ifade edilmektedir [27, 41-43].

Kurşun(II) ve kadmiyum(II) çözeltileri için değişik metal başlangıç konsantrasyonunda ve değişik sıcaklıklarda yapılan dengeleme çalışmasından elde edilen veriler kullanılarak öncelikle lineer olmayan izoterm grafiği elde edildi (Şekil6). Bu grafiklerin incelenmesinden her iki metal iyonu adsorpsiyonu sisteminde doygunluğa ulaştığı ifade edilebilir ve izoterm şeklinden de L tipi bir izoterm olduğu ifade edilebilir. Bu kapsamda, 5-25 mM metal iyonu başlangıç konsantrasyonları aralığında ve 720 dakikalık dengeleme süresinde elde edilen deney verilerinin yukarıda verilen izoterm eşitliklerine uygulanmasıyla elde edilen sonuçlar Tablo 4'de verilmiştir.

Denge verilerinin Freundlich, Langmuir ve D-R izotermine uygulama sonuçları, çalışma şartları çerçevesinde Langmuir izotermine kurşun(II) ve kadmiyum(II) iyonlarının MŞPK

tarafından adsorpsiyonu sistemlerinin her ikisi için de daha uygun olduğunu göstermektedir (Şekil 7). D-R izotermi uygulamasında bulunan ve 10.8-15.4 kJ mol⁻¹ değerleri arasında olan E değerleri (Tablo 4) giderme işleminde iyon değişiminin etkin bir mekanizma olduğunu göstermektedir. Uygulanan çalışma şartları içerisindeki verilerden bulunan Langmuir sabiti q_{max} değerlerinden, kolay anlaşılması için mg g⁻¹ cinsine çevrilerek hesaplanan, MŞPK'nin kurşun(II) ve kadmiyum(II) iyonlarını adsorplama kapasiteleri 25-55° C sıcaklıkları için sırasıyla, 310-305 ve 115-111 mg g⁻¹ değerleri arasında bulundu. Bu değerler, çeşitli malzemeler kullanılarak daha önce yapılmış olan kurşun(II) ve kadmiyum(II) giderme çalışmalarının literatürdeki değerleriyle Tablo 5'de karşılaştırılmıştır. Değişik malzemeler kullanılarak değişik şartlarda gerçekleştirilmiş bulunan bu çalışmaların sonuçlarıyla karşılaştırıldığında, sitrik asitle modifiye edilmiş şeker pancarı küspesinin (MŞPK) kurşun(II) ve kadmiyum(II) iyonları için iyi bir adsorbent olduğu ifade edilebilir.

Langmuir izotermine uyum gösteren adsorpsiyon proseslerinde izoterm şekli boyutsuz bir r ayırma faktörüne göre de değerlendirilebilir [53].

$$r = 1/(1 + bC_0) \quad (13)$$

r boyutsuz bir ayırma faktörü, C₀ adsorplananın başlangıçtaki konsantrasyonu (mmol l⁻¹), b Langmuir sabitidir. r faktörü hesaplandığında elde edilen değerlerin büyüklüğüne göre aşağıdaki değerlendirme yapılır. r > 1 adsorpsiyon prosesi elverişsiz, r = 1 adsorpsiyon prosesi lineer, 0 < r < 1 adsorpsiyon prosesi elverişli, r = 0 adsorpsiyon prosesi irreversibldir.

Bu çalışmada elde edilen veriler kullanılarak elde edilen Langmuir sabitinden giderek hesaplanan r değerleri Tablo 6'da görülmektedir. 25-55°C sıcaklıkları arasında r sabiti değerleri Pb(II) ve Cd(II) için sırasıyla 0.72-0.98 ve 0.53-0.92 arasında olduğu bulundu. Buna göre MŞPK kullanılarak sulu çözeltilerden kurşun(II) ve kadmiyum(II) adsorpsiyon proseslerinin elverişli oldukları ifade edilebilir.

Ayrıca Langmuir sabitleri kullanılarak hedef olarak düşünülen bir çözelti denge konsantrasyonuna ulaşılabilmesi için kullanılması

gereken adsorbent dozu teorik olarak aşağıdaki eşitliğe göre hesaplanabilmektedir [54].

$$\frac{m}{V} = \frac{C_0 - C_e}{\frac{q_{max} b C_e}{1 + b C_e}} \quad (14)$$

m/V gerekli adsorbent dozu (g l⁻¹), C₀ adsorplananın başlangıç konsantrasyonu (mmol l⁻¹), C_e adsorplananın ulaşılmaması istenen denge değeri (mmol l⁻¹), q_{max}, Langmuir sabiti, maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mmol g⁻¹), b adsorpsiyon enerjisi ile ilgili Langmuir sabiti (l mmol⁻¹).

Eşitlik 11'den hesaplanan ve % 99 gidermeye tekabül eden MŞPK dozu değerleri Tablo 7'de görülmektedir. Buna göre örneğin, 10 mM konsantrasyonunda kurşun(II) ve kadmiyum(II) iyonu içeren 25°C'deki çözeltilerden % 99'luk bir giderme sağlayabilmek için sırasıyla yaklaşık 27.6 ve 34 g l⁻¹ MŞPK dozuna ihtiyaç varken, aynı konsantrasyonda bulunan 55°C'deki çözeltiden aynı etkinlikle giderme yapabilen doz yaklaşık 86.2 ve 64 g l⁻¹ olarak hesaplandı.

Bu da baştaki değerlendirmelerden birisi olan sıcaklığın kurşun(II) ve kadmiyum(II) giderilmesindeki olumsuz etkisi olduğu sonucunu desteklemektedir. Bu arada, %99'luk bir gidermenin deneylerle gözlenebilmesi ve bir mukayese yapılabilmesi için hesaplanan m/V (doz, g l⁻¹) değerleri kullanılarak 25°C'de 5-25 mM konsantrasyonları için bazı deneyler yapılmış, genel olarak deneysel olarak bulunan giderme etkinlikleri teorik olarak bulunan değerlerden bir miktar düşük olarak belirlenmiştir. Örneğin 25°C'de 5 mM'lık çözeltiden % 99'luk bir Pb(II) giderilmesinin hesaplandığı 24.2 g l⁻¹ MŞPK dozu ile gerçekleştirilen deneyin sonunda elde edilen giderme etkinliği yaklaşık % 98 olarak bulundu.

Sulu çözeltilerde gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmalarında, Langmuir sabitinden giderek termodinamik parametreler de hesaplanabilmektedir. Adsorpsiyon prosesinin serbest enerji (ΔG°), entalpi (ΔH°) ve entropi (ΔS°) değişimi gibi termodinamik parametreler aşağıda verilen eşitlikler kullanılarak bulunabilir.

$$\ln b = \ln b' - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (15)$$

$$\ln \left(\frac{1}{b} \right) = \frac{\Delta G^\circ}{RT} \quad (16)$$

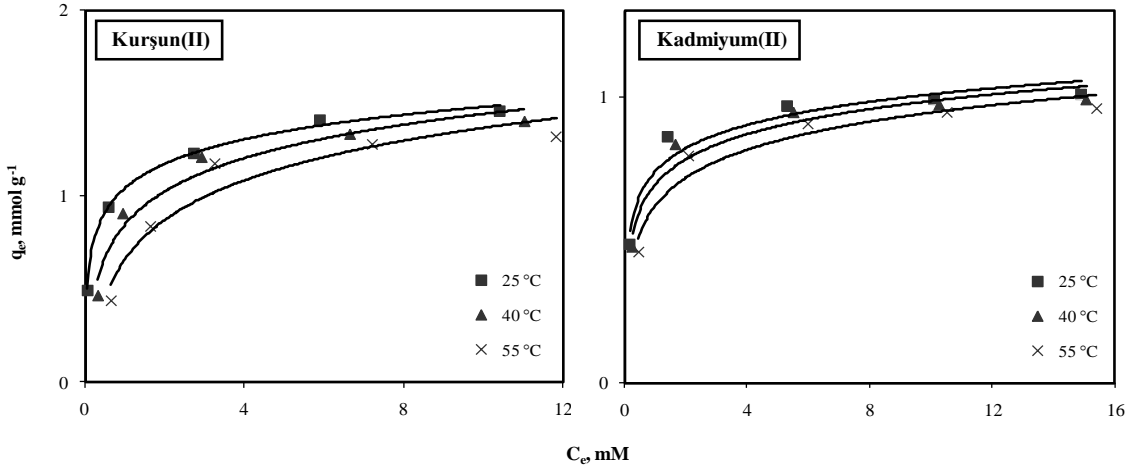
$$\Delta S^0 = \frac{\Delta H^0 - \Delta G^0}{RT} \quad (17)$$

Bu eşitliklerdeki b adsorpsiyon dengesi için Langmuir sabiti ($l \text{ mmol}^{-1}$), b' bir sabit, T , mutlak sıcaklık (K) ve R universal gaz sabitidir ($8.314 \text{ Jmol}^{-1}K^{-1}$). ΔH^0 , $\ln b$ ile T^{-1} arasında çizilecek lineer grafikteki doğrunun eğiminden hesaplanabilir.

Langmuir izoterminden hesaplanan b değerleri temeline göre 15, 16 ve 17 eşitliklerinden hesaplanan termodinamik parametrelere ilişkin değerler Tablo 8'de görülmektedir. Bunlara göre kurşun(II) ve kadmiyum(II) adsorpsiyon proseslerinin entalpi değişimi değerlerinin negatif oluşu modifiye

şeker pancarı küspesinin sulu çözeltilerden bu metal iyonlarının adsorpsiyonu işleminin ekzotermik olduğunu göstermektedir.

Bu durum gidermenin sıcaklıkla azaldığına dair ilk değerlendirmeleri doğrulamaktadır. Diğer taraftan, serbest enerji değişiminin negatif oluşu bu adsorpsiyon işlemlerinin spontane bir şekilde cereyan edeceğini ifade eder. Bu sonuç da, boyutsuz r sabitinin hesaplanarak prosesin elverişli olduğuna dair daha önceki bulguyu teyit etmektedir. Ayrıca, küçük değerlerdeki pozitif entropi değişiminin, çözelti adsorbent ara yüzeyindeki düzensizlik artışından ve adsorpsiyon sırasında adsorbent yüzeyinde meydana gelebilecek değişikliklerden kaynaklanabileceği ifade edilebilir.



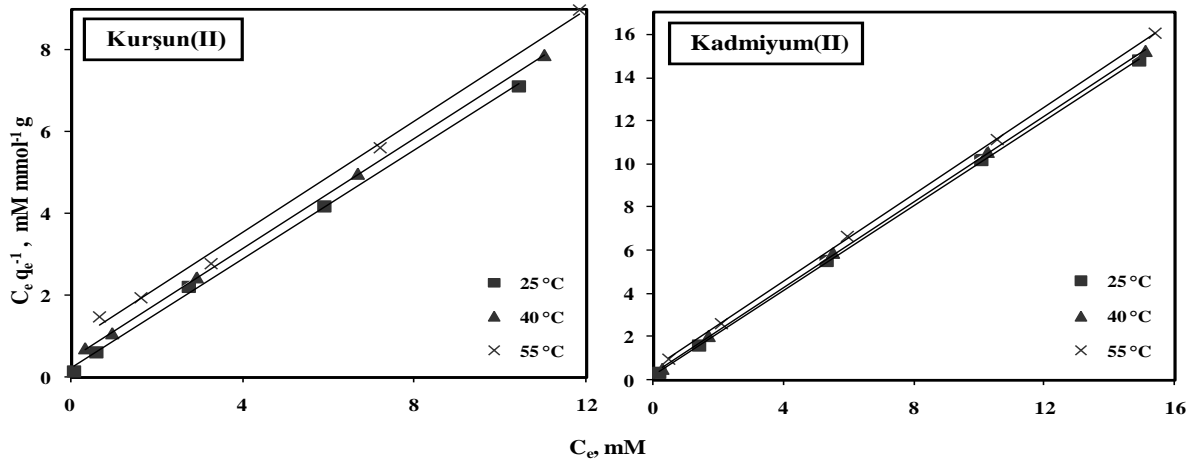
Şekil 6. Pb(II) ve Cd(II) adsorpsiyonu için lineer olmayan sorpsiyon izotermi [Deney şartları: Başl. kons.: 5; 10; 15; 20; 25 mM; Başl. pH'sı: 4.8 (tampon çözelti ortamı); MŞPK dozu: 10 g/l; Temas süresi: 12 st].

Tablo 4. Kurşun(II) ve kadmiyum(II) adsorpsiyonu için Langmuir, Freundlich ve D-R izotermine uygulamalardan elde edilen izoterm parametreleri ve regresyon katsayıları.

Kurşun(II)									
Sıcaklık, °C	Langmuir			Freundlich			Dubinin-Radushkevich (D-R)		
	b $l \text{ mmol}^{-1}$	q_{\max} mmol g^{-1}	R^2	$1/n$	K_f	R^2	q_{\max} mmol g^{-1}	E	R^2
25	0.0152	1.496	0.998	0.208	0.318	0.971	2.062	14.43	0.994
40	0.0071	1.486	0.999	0.299	0.155	0.895	2.548	11.78	0.937
55	0.0041	1.472	0.996	0.369	0.087	0.859	2.875	10.78	0.905
Kadmiyum(II)									
Sıcaklık, °C	Langmuir			Freundlich			Dubinin-Radushkevich (D-R)		
	b $l \text{ mmol}^{-1}$	q_{\max} mmol g^{-1}	R^2	$1/n$	K_f	R^2	q_{\max} mmol g^{-1}	E	R^2
25	0.03607	1.022	0.9999	0.161	0.327	0.901	1.344	15.43	0.950
40	0.02612	1.015	0.9999	0.178	0.283	0.904	1.366	15.08	0.950
55	0.01645	0.992	1	0.208	0.220	0.900	1.406	14.43	0.944

Tablo 5. Çeşitli adsorbentlerle gerçekleştirilmiş çalışmalarda bulunmuş olan adsorpsiyon kapasiteleri.

Adsorbent	Adsorplanan	Adsorpsiyon kapasitesi(mg g ⁻¹)	Referans
Modifiye limon kabuğu	Pb(II) ve Cd(II)	312.4 ve 129.3	[42]
NaOH ve H ₂ O ₂ ile aktifleştirilmiş köknar ağacı testere tozu	Cd (II)	8.8 ve 2.7	[43]
Kahve telvesi	Cd (II)	15.7	[44]
Modifiye edilmiş Portakal Kabuğu	Cd (II)	136.1	[45]
Muz kabuğu	Cd (II)	67.2	[46]
Sülfürik asit ile aktifleştirilmiş Mahun cevizi kabuğu	Cd (II)	436.7	[47]
KOH ile modifiye edilmiş çam kozalağı	Pb (II)	32.3	[48]
Karpuz kabuğu	Pb (II)	98.1	[49]
Formaldehit ile modifiye edilmiş soğan kabuğu	Pb (II)	200.0	[50]
Modifiye edilmiş portakal kabuğu	Pb (II)	476.1	[51]
Sitrik asitle modifiye edilmiş şeker pancarı küspesi	Pb(II) ve Cd(II)	309.7-114.5	Bu çalışma



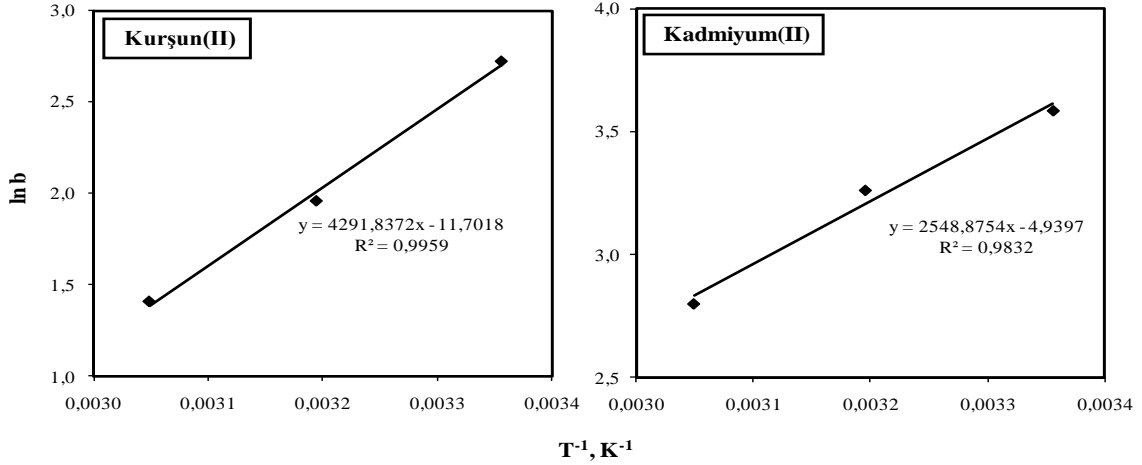
Şekil 7. Pb(II) ve Cd(II) adsorpsiyonu için Langmuir izotermi uygulamaları (Deney şartları: Başl. kons.: 5; 10; 15; 20; 25 mM; MŞPK dozu: 10 gl⁻¹; Temas süresi: 12 saat).

Tablo 6. Kurşun(II) ve kadmiyum(II) adsorpsiyonu için hesaplanan boyutsuz r değerleri.

Sıcaklık, °C	Kurşun(II)					Sıcaklık, °C	Kadmiyum(II)				
	5 mM	10 mM	15 mM	20 mM	25 mM		5 mM	10 mM	15 mM	20 mM	25 mM
25	0.93	0.87	0.81	0.77	0.72	25	0.85	0.73	0.65	0.58	0.53
40	0.97	0.93	0.90	0.88	0.85	40	0.88	0.79	0.72	0.66	0.60
55	0.98	0.96	0.94	0.92	0.91	55	0.92	0.86	0.80	0.75	0.71

Tablo7. Kurşun(II) ve kadmiyum(II) adsorpsiyonunda % 99 gidermenin elde edilebilmesi için hesaplanan doz değerleri.

Sıcaklık, °C	Kurşun(II)					Sıcaklık, °C	Kadmiyum(II)				
	5mM	10 mM	15 mM	20 mM	25 mM		5 mM	10 mM	15 mM	20 mM	25 mM
25	24.2	27.6	30.9	34.3	37.6	25	28.8	33.7	38.5	43.4	48.2
40	48.4	52.0	55.2	58.6	61.9	40	38.2	43.1	48.0	52.9	57.7
55	82.4	86.2	89.4	92.9	96.2	55	59.2	64.1	69.1	74.1	79.1



Şekil 8. MŞPK ile kurşun(II) ve kadmiyum(II) adsorpsiyonu için T^{-1} - $\ln b$ grafiği.

Tablo 8. Kurşun(II) ve kadmiyum(II) adsorpsiyonunda termodinamik parametrelerin hesaplanan değerleri.

Kurşun(II)				Kadmiyum(II)			
Sıcaklık, °C	ΔH (kJ mol^{-1})	ΔG (kJ mol^{-1})	ΔS ($\text{kJ mol}^{-1}\text{K}^{-1}$)	Sıcaklık, °C	ΔH (kJ mol^{-1})	ΔG (kJ mol^{-1})	ΔS ($\text{kJ mol}^{-1}\text{K}^{-1}$)
25		-6.74	0.142	25		-8.88	0.101
40	-35.68	-5.10	0.130	40	-21.19	-8.49	0.095
55		-3.84	0.121	55		-7.64	0.088

4. Sonuçlar

Sitrik asitle etkileştirilmek suretiyle yapıya ekstra karboksil grupları bağlanarak katyon tutma yeteneği artırılmış olan modifiye şeker pancarı küşesinin (MŞPK), diğer adsorpsiyon çalışmalarına göre yüksek sayılabilecek konsantrasyon aralığında kurşun(II) ve kadmiyum(II) içeren sulu çözeltilerden metal iyonlarının giderilmesinde etkinlikle kullanılabilmesi ortaya konulmuştur.

Kurşun(II) ve kadmiyum(II) iyonlarının MŞPK ile giderilmesi deneylerinden elde edilen kinetik veriler, yalancı ikinci mertebe modeline; denge verileri ise Langmuir izotermi modeline uyum göstermiştir. Sıcaklığın etkisi ile ilgili ve termodinamik bulgular, her iki metal iyonunun MŞPK tarafından adsorpsiyonu işlemlerinin ekzotermik karakterde olduğunu ve kendiliğinden yürüyen prosesler olduğunu göstermektedir.

Sonuç olarak, MŞPK'nin kurşun(II) ve kadmiyum(II) iyonlarını sulu ortamlardan etkin bir şekilde giderebileceği ve iyon

değişiminin de etkisinin bulunduğu bir adsorpsiyon mekanizmasının hakim olduğu, böyle bir prosesle bu metallerin kazanılabileceği ifade edilebilir. Elde edilen sonuçlar uygulamalara ilişkin işletme şartlarının belirlenmesinde yapılacak dizayn çalışmalarına veri teşkil edebilir. Ayrıca, bu tipten tarımsal artık malzemelerden yapılmış etkin modifiye adsorbentler kullanılarak kıymetli metallerin kazanılmalarına ilişkin ileri çalışmalar yapılabilir.

5. Kaynaklar

1. Fu, F., Wang, Q. (2011). Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *J Environ Manage*, **92**, 407-418, 2011.
2. Sheoran, A.S., Sheoran, V. (2006). Heavy metal removal mechanism of acid mine drainage in wetlands: A critical review. *Miner Eng*, **19**, 105-116, 2006.
3. Babel, S., Kurniawan, T.A. (2003). Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. *J Hazard Mater*, **97**, 219-243.

4. Bailey, S.E., Olin, T.J., Bricka, R.M., Adrian, D.D. (1999). A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals, *Water Res*, **33**, 2469-2479.
5. Renge, V.C., Khedkar, S.V., Pande, S.V. (2012). Removal of heavy metals from wastewater using low cost adsorbents : A review. *Sci Revs Chem Commun*, **2**, 580-584.
6. Kaushal, R.K., Upadhyay, K. (2014). Treatability study of low cost adsorbents for heavy metal removal from electro plating industrial effluent: A review, *Int J Chem Tech Res*, **6**, 1446-1452.
7. Qin, F., Wen, B., Shan, X.Q., Xie, Y.N., Liu, T., Zhang, S.Z., Khan, S.U. (2006). Mechanisms of competitive adsorption of Pb Cu, Cd on Peat. *Environ Pollut*, **144**, 669-680.
8. Ghasemi-Fasaieil, R., Gafari-Haghighi, M., Mousavi, S.M., Dehghan, M. (2012). Sorption characteristics of heavy metals onto natural zeolite of clinoptilolite type. *Int Res J Appl Basic Sci*, **3**, 2079-2084.
9. Adelaja, O.A., Amoo, I.A., Aderibigbe, A.D. (2011). Biosorption of Lead (II) ions from aqueous solution using *Moringa oleifera* pods. *Arch Appl Sci Res*, **3**, 50-60.
10. Abas, S.N.A., Ismail, M.H.S., Kamal, M.L., Izhar, S. (2013). Adsorption process of heavy metals by low-cost adsorbent: A review. *World Appl Sci J*, **28**, 1518-1530.
11. Vieira, R.H.S.F., Volesky, B. (2000). Biosorption: a solution to pollution? *Int Microbiol*, **3**, 17-24.
12. Veglio, F., Beolchini, F. (1997). Removal of metals by biosorption: a review. *Hydrometallurgy*, **44**, 301-316.
13. Kapoor, A., Viraraghavan, T. (1995). Fungal biosorption- an alternative treatment option for heavy metal bearing wastewaters: a review. *Bioresource Technol*, **53**, 195-206.
14. Farooq, U., Kozinski, J.A., Khan, M.A., Athar, M. (2010). Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents – A review of the recent literature. *Bioresource Technol*, **101**, 5043-5053.
15. Febrianto, J., Kosasih, A.N., Sunarso, J., Y.H., Ju, Indraswati, N., Ismadji, S. (2009). Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. *J Hazard Mater*, **162**, 616-645.
16. Göksungur, Y., Üren, S., Güvenç, U. (2005). Biosorption of cadmium and lead ions by ethanol treated waste baker's yeast biomass. *Bioresource Technol*, **96**, 103-109.
17. Aksu, Z., Isoglu, A. (2005). Removal of copper (II) ions from aqueous solution by biosorption onto agricultural waste sugar beet pulp. *Process Biochem*, **40**, 3031-3044.
18. Dronnet, V.M., Renard, C.M.G.C., Axelos, M.A.V., Thibault, J.-F. (1997). Binding of divalent metal cations by sugar-beet pulp. *Carbohydr Polym*, **34**, 73-82.
19. Gerente, C., Couespel du Mesnil, P., Andres, Y., Thibault, J.-F., Le Cloirec, P. (2000). Removal of metal ions from aqueous solution on low cost natural polysaccharides: sorption mechanism approach. *Reactive Funct Polym*, **46**, 135-144.
20. Kartel, M.T., Kupchik, L.A., Veisov, B.K (1999). Evaluation of pectin binding of heavy metal ions in aqueous solutions. *Chemosphere*, **38**, 2591-2596.
21. Sag, Y., Kutsal, T. (1996). The selective biosorption of chromium(VI) and copper(II) ions from binary metal mixtures by *R. Arrhizus*. *Process Biochem*, **31**, 561-572.
22. Veglio, F., Beolchini, F., Gasbarro, A. (1996). Biosorption of toxic metals an equilibrium study using free cells of *Arthrobacter sp*. *Process Biochem*, **32**, 99-105.
23. Zouboulis, A.I., Rousou, E.G., Matis, K.A., Hancock, I.C. (1999). Removal of toxic metals from aqueous mixtures. Part 1: Biosorption. *J Chem Technol Biotechnol*, **74**, 429-436.
24. Dronnet, V.M. Axelos, M.A.V. Renard, C.M.G.C. Thibault, J.-F. (1998). Improvement of the binding capacity of metal cations by sugar-beet pulp. Part 1. Impact of cross-linking treatments on composition, hydration and binding properties. *Carbohydr. Polym*, **35**, 29-37.
25. Dronnet, V.M. Axelos, M.A.V. Renard, C.M.G.C. Thibault, J.-F. (1998). Improvement of the binding capacity of metal cations by sugar-beet pulp. Part 2. Binding of divalent metal cations by modified sugar-beet pulp. *Carbohydr Polym*, **35**, 239-247.
26. Marshall, W.E., Chatters, A.Z., Wartelle, L.H., McAloon, A. (2001). Optimization and estimated production cost of a citric acid-modified soybean hull ion exchanger. *Ind Crop Prod*, **14**, 191-199.
27. Altundogan, H.S., Arslan, N.E., Tümen, F. (2007). Copper removal from aqueous solutions by sugar beet pulp treated by NaOH and citric acid. *J Hazard Mater*, **149**, 432-439.
28. Arslanoğlu, H. (2008). Sitrik ve Fosforik Asitlerle Modifiye Edilen Şeker Pancarı Küspesinin Sulu Şerbetten Katyonların ve Renkli Maddelerin Giderilmesinde Kullanılması. Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
29. Arslanoglu, H., Tümen, F. (2012). A study on cations and color removal from thin sugar juice by modified sugar beet pulp. *J Food Sci Tech*, **49**, 319-327.
30. Bahar, N. (2011). Şeker Pancarı Küspesi Modifiye Ürünleriyle Sulu Ortamlardan Bazik Boyar Maddelerin Giderilmesi. Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
31. Sartape, A.S., Mandhare, A.M, Salvi, P.P., Pawar, D.K., Kolekar, S.S. (2013). Kinetic and equilibrium studies of the adsorption of Cd(II) from aqueous

- solutions by wood apple shell activated carbon. *Desalin Water Treat*, **51**, 4638-4650.
32. Dixit, S., Singh, D.P. (2013). Phycoremediation of lead and cadmium by employing *Nostoc muscorum* as biosorbent and optimization of its biosorption potential. *Int J Phytoremediat*, **15**, 801–813.
 33. Khani, M.H. (2013). Dynamics and thermodynamics studies on the lead and cadmium removal from aqueous solutions by *Padina sp.* Algae: Studies in single and binary metal systems. *Separ Sci Technol*, **48**, 2688-2699.
 34. Lagergren, S. (1898). Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *K Sven Vetenskapsakad Handl*, **24**, 1–39.
 35. McKay, G., Ho, Y.S. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem*, **34**, 451–65.
 36. Weber, W.J., Morris, J.C. (1963). Kinetics of adsorption on carbon from solution. *J Sanit Eng Div, ASCE* **89**, 31–60.
 37. Inglezakis, V.J., Zorpas, A.A. (2012). Heat of adsorption, adsorption energy and activation energy in adsorption and ion exchange systems. *Desalin Water Treat*, **39**, 149-157.
 38. Freundlich, H. (1907). Ueber die Adsorption in Loesungen. *Z Phys Chem*, **57**, 385–470.
 39. Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J Am Chem Soc*, **40**, 1361–1403.
 40. Dubinin, M.M., Radushkevich, L.V. (1947). Equation of the characteristic curve of activated charcoal. *Proc. Acad Sci Phys Chem Sect, USSR*, **55**, 331–333.
 41. Mahramanlioglu, M., Kizilcikli, I., Bicer, I.O. (2002). Adsorption of fluoride from aqueous solution by acid treated spent bleaching earth, *J Fluorine Chem*, **115**, 41–47.
 42. El-Kamash, A.M., Zaki, A.A., El Geleel, M.A. (2005). Modeling batch kinetics and thermodynamics of zinc and cadmium ions removal from waste solutions using synthetic zeolite A. *J Hazard Mater*, **127**, 211-220.
 43. Arslanoglu, H., Altundogan, H.S., Tumen, F. (2009). Heavy metals binding properties of esterified lemon. *J Hazard Mater*, **164**, 1406-1413.
 44. Nagy, B., Manzatu, C., Aneanu, A.M., Indolean, C., Silaghi-Dumitrescu, L., Majdik, C. (2014). Effect of alkaline and oxidative treatment on sawdust capacity to remove Cd(II) from aqueous solutions: FTIR and AFM study, *J Wood Chem Technol*, **34**, 301–311.
 45. Azouaou, N., Sadaoui, Z., Djaafri, A., Mokaddem, H. (2010). Adsorption of cadmium from aqueous solution onto untreated coffee grounds: equilibrium, kinetics and thermodynamics. *J Hazard Mater*, **184**, 126–134.
 46. Liang, S., Guo, X., Feng, N., Tian, Q. (2009). Adsorption of Cu(II) and Cd(II) from aqueous solution by mercapto-acetic acid modified orange peel. *Colloids Surf*, **B73**, 10–14.
 47. Kelly-Vargas, K., Cerro-Lopez, M., Reyna-Tellez, S., Bandala, E.R., Sanchez-Salas, J.L. (2012). Biosorption of heavy metals in polluted water, using different waste fruit cortex. *Phys Chem Earth*, **37–39**, 26–29.
 48. Senthil Kumar, P., Ramalingam, S., Abhinaya, R.V., Kirupha, S.D., Murugesan, A., Sivanesan, S. (2012). Adsorption of metal ions onto the chemically modified agricultural waste. *Clean-Soil Air Water*, **40**, 188–197.
 49. Ofomaja, A.E., Naidoo, E.B., Modise, S.J. (2010). Biosorption of Cu(II) and Pb(II) onto potassium hydroxide treated pine cone powder. *J Environ Manage*, **91**, 1674–1685.
 50. Liu, C., Ngo, H.H., Guo, W.S. (2012). Water melon rind: agro-waste or superior biosorbent. *Appl Biochem Biotechnol*, **167**, 1699–1715.
 51. Saka, C., Sahin, O., Demir, H., Kahyaoglu, M. (2011). Removal of lead from aqueous solutions using preboiled and formaldehyde treated onion skins as a new adsorbent. *Sep Sci Technol*, **46**, 507–517.
 52. Feng, N., Guo, X., Liang, S., Zhu, Y., Liu, J. (2011). Biosorption of heavy metals from aqueous solutions by chemically modified orange peel. *J Hazard Mater*, **185**, 49–54.
 53. Ho, Y.S., Wang, C.C. (2004). Pseudo-isotherms for the sorption of cadmium ion onto tree fern. *Process Biochem*, **39**, 761–765.
 54. Unnithan, M.R., Anirudhan, T.S. (2001). The kinetics and thermodynamics of sorption of chromium (VI) onto the iron (III) complex of a carboxylated polyacrylamide-grafted sawdust. *Ind Eng Chem Res*, **40**, 2683-2701.