



T.C.
GÜMÜŞHANE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



**KROM (VI) İYONLARININ ULUDAĞ GÖKNARI (*Abies nordmanniana ssp.*
Bornmuelleriana) TALAŞI ÜZERİNE ADSORPSİYONUNUN DENGİ VE
KİNİTİK AÇIDAN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Mehtap KÖROĞLU

**KASIM 2015
GÜMÜŞHANE**

T.C.
GÜMÜŞHANE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ORMANCILIK VE ÇEVRE BİLİMLERİ ANABİLİM DALI

KROM (VI) İYONLARININ ULUDAĞ GÖKNARI (*Abies nordmanniana ssp.*
Bornmuelleriana) TALAŞI ÜZERİNE ADSORPSİYONUNUN DENGİ VE
KİNİTİK AÇIDAN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Mehtap KÖROĞLU

Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
“Ormancılık ve Çevre Bilimleri Anabilim Dalı”
Yüksek Lisans Programında Kabul Edilen Tezdir.

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 05/10/2015
Tez Savunma Tarihi : 10/11/2015

KASIM 2015



KABUL VE ONAY



Doç. Dr. Duygu ÖZDEŞ danışmanlığında **Mehtap KÖROĞLU** tarafından hazırlanan **“KROM(VI) İYONLARININ ULUDAĞ GÖKNARI (*Abies nordmanniana* ssp. *Bornmuelleriana*) TALAŞI ÜZERİNE ADSORPSİYONUNUN DENGİ VE KİNİTİK AÇIDAN İNCELENMESİ”** isimli bu çalışma jürimiz tarafından Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Ormancılık ve Çevre Bilimleri** Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans Tezi olarak Oy Birliği ile kabul edilmiştir.

Başkan :

Doç. Dr. Celal DURAN

Üye (Danışman) :

Doç. Dr. Duygu ÖZDEŞ

Üye :

Yrd. Doç. Dr. Yener TOP

ONAY

Bu tez 16.12.2015 tarihinde Enstitü Yönetim Kurulunca kabul edilmiştir.

Yrd. Doç. Dr. İbrahim TURAN
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Bu çalışma GÜBAP 02 Hızlı Destek Programı kapsamında desteklenmiştir.

Proje No: 15.B0110.02.01

TEZ BEYANNAMESİ

Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Ormancılık ve Çevre Bilimleri Anabilim Dalı'nda, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlamış olduğum **“Krom(VI) İyonlarının Uludağ Göknaı (*Abies nordmanniana ssp. Bornmuelleriana*) Talaşı Üzerine Adsorpsiyonunun Denge ve Kinetik Açidan İncelenmesi”** isimli tez çalışmasında; bütün bilgi ve belgeleri genel akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi, görsel ve yazılı bütün bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak hazırlayıp sunduğumu, başka kaynaklardan yararlandığım bilgileri metin ve kaynaklarda eksiksiz olarak gösterdiğimi, çalışma süresince bilimsel araştırma ve etik kurallara uygun olarak davrandığımı ve aksi durumda her türlü yasal sonucu kabul edeceğimi beyan ederim.

03/10/2015


Mehmet KÖROĞLU

ÖZET
YÜKSEK LİSANS TEZİ

KROM(VI) İYONLARININ ULUDAĞ GÖKNARI (*Abies nordmanniana ssp. Bornmuelleriana*) TALAŞI ÜZERİNE ADSORPSİYONUNUN DENGİ VE KİNİTİK AÇIDAN İNCELENMESİ

Mehtap KÖROĞLU

Gümüşhane Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Ormancılık ve Çevre Bilimleri Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Duygu ÖZDEŞ

2015, 60 sayfa

Doğal özelliklerini, içerdığı ağır metal iyonları ile kaybeden atıksular, günümüzde en önemli çevre sorunlarından biri haline gelmiştir. Bu nedenle, bu tez kapsamında toksik ağır metal iyonlarından biri olan Cr(VI)'nın atıksulardan adsorpsiyon yöntemiyle uzaklaştırılmasında, Uludağ göknarı (*Abies nordmanniana ssp. Bornmuelleriana*) talaşının adsorban olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan Uludağ göknarı talaşı, hiçbir fiziksel ya da kimyasal ön işleme tabi tutulmadan doğal olarak kullanılmıştır. Uludağ göknarı talaşı çeşitli yöntemlerle karakterize edildikten sonra, kesikli sistemle yürütölen adsorpsiyon işlemleriyle Cr(VI)'nın atıksulardan giderim şartları araştırılmıştır. Bu amaçla; başlangıç sulu çözelti pH'sı, denge süresi, başlangıç Cr(VI) konsantrasyonu, adsorban miktarı ve tuz etkisi gibi parametrelerin adsorpsiyon verimi üzerine etkileri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre Cr(VI)'nın uzaklaştırılmasında optimum sulu çözelti pH'ı 2.0 ve denge süresi 240 dakika olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon kinetiğı; birinci ve ikinci mertebeden hız ifadeleri ile tanecik içi difüzyon

modeli kullanılarak incelenmiştir. Adsorpsiyon mekanizmasını açıklamak için elde edilen verilere Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich (D-R) ve Temkin izoterm modelleri uygulanmıştır. Langmuir izoterm modelinden faydalanılarak Uludağ göknarı talaşının maksimum adsorpsiyon kapasitesi 15.74 mg/g olarak bulunmuştur.

Sonuç olarak, bu tez çalışması ile atıksulardan Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyon yöntemiyle uzaklaştırılmasında Uludağ göknarı talaşının etkili ve ucuz bir adsorban olarak kullanılabileceği ortaya konulmuştur.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Cr(VI), İzoterm, Kinetik, Uludağı Göknaı (*Abies nordmanniana ssp. Bornmuelleriana*)

ABSTRACT

MS THESIS

EQUILIBRIUM AND KINETICS EVALUATION OF THE ADSORPTION OF CHROMIUM(VI) IONS ONTO ULUDAĞ ABIES SAWDUST

(Abies nordmanniana ssp. Bornmuelleriana)

Mehtap KÖROĞLU

Gümüşhane University

The Graduate School of Natural and Applied Sciences

Forest and Environmental Science

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Duygu ÖZDEŞ

2015, 60 pages

The wastewater containing heavy metal ions became one of the most important environmental issues, nowadays. Therefore in this thesis, the potential usage of Uludağ abies (*Abies nordmanniana ssp. Bornmuelleriana*) sawdust as an adsorbent in removal of Cr(VI), which is a heavy metal ions, Cr(VI), from aqueous solutions by adsorption technique has been evaluated in this thesis. Uludağ abies sawdust has been used as natural without any physical or chemical pretreatment. After being characterized the adsorbent by different techniques, the removal conditions of Cr(VI) ions from wastewaters have been investigated by batch adsorption technique. For this reason the effects of parameters including initial solution pH, contact time, initial Cr(VI) concentration, adsorbent amount and salts have been evaluated on the Cr(VI) adsorption efficiency. The optimum aqueous solution pH was found to be 2.0 and the contact time was 240 min for Cr(VI) removal. The adsorption kinetics have been investigated by pseudo-first order, pseudo-second order and

intraparticle diffusion models. In order to clarify the adsorption mechanism the experimental data were fitted to Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich (D-R) and Temkin isotherm models. The maximum adsorption capacity of Uludağ abies sawdust was found to be 15.74 mg/g by using Langmuir isotherm model.

The results of the present thesis proved that Uludağ abies sawdust can be used as an effective and low cost adsorbent in removal of Cr(VI) ions from wastewater by adsorption techniques.

Keywords: Adsorption, Cr(VI), Isotherms, Kinetics, Uludağ Abies (*Abies nordmanniana* ssp. *Bornmuelleriana*)

TEŞEKKÜR

Cr(VI) iyonlarının sulu çözeltilerden adsorpsiyon yöntemiyle uzaklaştırılmasında Uludağ Göknarı talaşının etkili ve ucuz bir adsorban olarak kullanılabilirliğinin araştırılmasını konu alan bu çalışma, Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Ormancılık ve Çevre Bilimleri Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak hazırlanmıştır.

Bu tez çalışmasının konu tespitinden tamamlanmasına kadar geçen sürede her türlü bilgi ve deneyimleri ile bana yön veren ve ayrıca maddi manevi desteğini hiçbir zaman esirgemeyen danışmanım Doç. Dr. Duygu ÖZDEŞ'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Deneylerin yapılması için Karadeniz Teknik Üniversitesi Kimya Bölümü Laboratuvar imkanlarından faydalanmamı sağlayan Doç. Dr. Celal DURAN'a teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimim boyunca ders aldığım Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsündeki öğretim üyelerine, değerli hocalarıma teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarında ve deneysel aşamalarda yardım eden meslektaşım Erdem TORUN'a, çalışmalarım boyunca desteklerini esirgemeyen Gümüşhane Çevre ve Şehircilik İl Müdürlüğü ÇED, İzin, Çevre Yönetim ve Denetim Şube Müdürü Aydın KAYA'ya teşekkür ederim. Ayrıca bu tezi 15.B0110.02.01 no'lu proje ile destekleyen Gümüşhane Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi (GÜBAP)'ne de teşekkür ederim.

Hayatımın her aşamasında benden maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen anneme, babama ve eşim Emre Oğuz KÖROĞLU'na en içten teşekkürlerimi sunarım.

Mehtap KÖROĞLU
Gümüşhane, 2015

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖZET	IV
ABSTRACT	VI
TEŞEKKÜR	VIII
İÇİNDEKİLER	IX
ŞEKİLLER DİZİNİ	XI
TABLolar DİZİNİ	XII
SEMBOLLER ve KISALTMALAR DİZİNİ	XIII
1. GİRİŞ	1
1.1. Sularda Ağır Metal Kirliliği	2
1.2. Krom	4
1.3. Atıksulardan Ağır Metal Giderim Yöntemleri	5
1.3.1. Kimyasal Çöktürme Yöntemi	5
1.3.2. İyon Değiştirme Yöntemi	6
1.3.3. Adsorpsiyon	6
1.3.4. Elektrokoagülasyon	7
1.3.5. Membran Fitrasyonu	7
1.4. Adsorpsiyon	9
1.4.1. Adsorpsiyonda Kullanılan Adsorbanların Özellikleri	10
1.4.2. Adsorban Çeşitleri	11
1.4.2.1. Doğal Adsorbanlar	11
1.4.2.2. Yapay Adsorbanlar	13
1.4.2.3. Uludağ Göknarı	14
1.4.3. Adsorpsiyon Tipleri	15
1.4.3.1. Fiziksel Adsorpsiyon	15
1.4.3.2. Kimyasal Adsorpsiyon	15
1.4.3.3. İyonik Adsorpsiyon	16
1.4.4. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler	16
1.4.5. Adsorpsiyon İzotermi	17
1.4.5.1. Langmuir İzoterm Modeli	18
1.4.5.2. Freundlich İzoterm Modeli	20
1.4.5.3. Dubinin-Radushkevich (D-R) İzoterm Modeli	21

1.4.5.4.	Temkin İzoterm Modeli.....	22
1.4.6.	Adsorpsiyon Kinetiği.....	22
1.4.6.1.	Yalancı Birinci Mertebeden Kinetik Model	23
1.4.6.2.	Yalancı İkinci Mertebeden Kinetik Model	24
1.4.6.3.	Tanecik İçi Difüzyon Modeli	24
1.4.7.	Önceki Çalışmalar	25
2.	DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	30
2.1.	Materyal ve Metot	30
2.1.1.	Adsorbanın Hazırlanması	30
2.1.2.	Kullanılan Kimyasallar ve Çözeltiler	30
2.1.3.	Kullanılan Cihazlar.....	31
2.1.4.	Uludağ Göknaarı Talaşının Karakterizasyonu	31
2.1.5.	Adsorpsiyon Çalışmaları	32
3.	BULGULAR VE TARTIŞMA.....	34
3.1.	Karakterizasyon Sonuçları.....	34
3.2.	Adsorpsiyon Çalışmaları	35
3.2.1.	Cr(VI) Adsorpsiyonuna Başlangıç Sulu Çözelti pH'sının Etkisi	36
3.2.2.	Cr(VI) Adsorpsiyonuna Denge Süresinin Etkisi ve Adsorpsiyon Kinetiği.....	36
3.2.3.	Cr(VI) Adsorpsiyonuna Adsorban Miktarının Etkisi	42
3.2.4.	Adsorpsiyon Verimi Üzerine Başlangıç Cr(VI) Konsantrasyonunun Etkisi ve Adsorpsiyon İzotermi.....	43
3.2.5.	Sulu Çözeltilerden Cr(VI) İyonlarının Adsorpsiyonuna Tuz Etkisi.....	48
4.	SONUÇLAR VE ÖNERİLER	50
5.	KAYNAKLAR.....	52
	ÖZGEÇMİŞ	

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 2.1.	Uludağ Göknaının genel görünüşü.....	30
Şekil 3.1.	pH _{pzc} tayini için başlangıç çözelti pH'sına karşı ΔpH grafiği.....	34
Şekil 3.2.	Uludağ göknarı talaşı için FTIR spektrumu	35
Şekil 3.3.	Cr(VI) iyonlarının Uludağ Göknaarı talaşı üzerine adsorpsiyonuna başlangıç pH etkisi (Başlangıç Cr(VI) konsantrasyonu: 50 mg/L, adsorban miktarı: 0.100 g).....	36
Şekil 3.4.	Cr(VI) iyonlarının Uludağ Göknaarı talaşı üzerine adsorpsiyonuna denge süresinin etkisi (pH: 2.0, Başlangıç Cr(VI) konsantrasyonu: 100 mg/L, adsorban miktarı: 0.100 g).....	38
Şekil 3.5.	Birinci mertebeden kinetik model grafiği.....	40
Şekil 3.6.	İkinci mertebeden kinetik model grafiği.....	40
Şekil 3.7.	Parçacık içi difüzyon modeli grafiği	41
Şekil 3.8.	Cr(VI) iyonlarının Uludağ Göknaarı talaşı üzerine adsorpsiyonuna adsorban konsantrasyonunun etkisi (pH: 2.0, Başlangıç Cr(VI) konsantrasyonu: 100 mg/L, denge süresi: 240 dakika)	42
Şekil 3.9.	Cr(VI) iyonlarının Uludağ Göknaarı talaşı üzerine adsorpsiyonuna başlangıç metal iyonu konsantrasyonunun etkisi (pH: 2.0, adsorban miktarı: 0.100 g, denge süresi: 240 dakika).....	43
Şekil 3.10.	Langmuir izoterm modeli grafiği.....	44
Şekil 3.11.	R _L değerleri değişimi	45
Şekil 3.12.	Freundlich izoterm modeli grafiği	46
Şekil 3.13.	Temkin izoterm modeli grafiği	47
Şekil 3.14.	D-R izoterm modeli grafiği	48
Şekil 3.15.	Cr(VI) iyonlarının Uludağ Göknaarı talaşı üzerine adsorpsiyonuna tuz etkisi (pH: 2.0, adsorban miktarı: 0.100 g, başlangıç Cr(VI) konsantrasyonu: 100 mg/L, denge süresi: 240 dakika)	49

TABLÖLAR DİZİNİ

Sayfa No

Tablo 1.1. Çeşitli endüstrilerden çevreye verilen ağır metal türleri.....	3
Tablo 1.2. Atıksulardan ağır metal gideriminde kullanılan yöntemlerinin avantaj ve dezavantajları.....	8
Tablo 1.3. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması.....	16
Tablo 1.4. R_L değerleri için olasılıklar	19
Tablo 2.1. Analizlerde kullanılan cihazlar	31
Tablo 3.1. Cr(VI) adsorpsiyonu için kinetik parametreler	40
Tablo 3.2. Cr(VI) iyonlarının Uludağ göknarı talaşı üzerine adsorpsiyonu için izoterm sabitleri	45
Tablo 3.3. Literatürdeki mevcut adsorbanların Cr(VI) adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması.....	45

SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ

AK	: Aktif karbon
b	: Enerji ile ilgili Langmuir sabiti (L/mg)
C	: Sınır tabaka kalınlığını karakterize eden sabit (mg/g)
C_e	: Denge konsantrasyonu (mg/L)
C_0	: Başlangıç adsorbat konsantrasyonu (mg/L)
FAAS	: Flame Atomic Absorption Spectrometry (Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi)
FT-IR	: Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi)
k_1	: Yalancı birinci mertebeden hız sabiti (min^{-1})
k_2	: Yalancı ikinci mertebeden hız sabiti (g/mg min)
K_d	: Adsorpsiyon denge sabiti
K_f	: Adsorpsiyon kapasitesi ile ilgili Freundlich sabiti (mg/g)
k_{id}	: Tanecik içi difüzyon hız sabiti ($\text{mg/g min}^{1/2}$)
m	: Madde miktarı
M_A	: Atom ya da mol kütlesi (g/mol)
n	: Adsorpsiyon yoğunluğu ile ilişkili Freundlich sabiti
pH_{pzc}	: Nötral yük noktasındaki Ph
q_e	: Adsorbanın birim kütlesinde tutulan madde miktarı (mg/g)
q_{maks}	: Maksimum tek tabaka Langmuir adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
q_t	: t anında adsorplanan madde miktarı (mg/g)
R^2	: Korelasyon katsayısı
rpm	: Dakikada devir sayısı
T	: Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$ ya da K)
t	: Zaman
V	: Hacim

1. GİRİŞ

Çevre kirliliği, insan sağlığını etkileyen en önemli problemlerden biridir. Özellikle gelişen teknoloji ile üretilen ürünler neticesinde daha karmaşık, dayanıklı ve tehlikeli kirleticiler oluşmaya başlamıştır. Kirlilik çeşitleri arasında belki de üzerinde durulması gereken en önemli konu su kirliliğidir. Çünkü su, dünya üzerindeki canlıların ve gelecek nesillerin vazgeçilmez ihtiyacı ve yaşam kaynağıdır.

Su kirliliği, alıcı su ortamlarına karışan atıklar neticesinde su ortamının çeşitli fiziksel, kimyasal ve biyolojik etkilerle doğal niteliğinin bozulması olarak tanımlanır. Kirliliğe neden olan bu atıklar, evsel atık sular ile çeşitli üretim ve endüstri işlemleri sonucu ortaya çıkan atık sulardan kaynaklanır. Özellikle çeşitli endüstri dallarında büyük miktarlarda su kullanılmakla birlikte, organik ve inorganik kökenli kirleticiler içeren atık sular bu endüstrilerden doğaya yoğun bir şekilde verilmektedir. Doğal özelliklerini, içerdiği ağır metal iyonları ile kaybeden endüstriyel atıksular, günümüzde en önemli çevre sorunlarından biri haline gelmiştir. Ekolojik çevrimle beraber toprak veya sudan canlı organizmaya geçen ve biyolojik bozunma ile zararsız hale getirilemeyen nikel, demir, bakır, kadmiyum, arsenik, civa ve kurşun gibi ağır metal iyonları, deri hastalıklarından merkezi sinir sistemi bozukluklarına kadar çeşitli sağlık sorunlarına neden olabilmektedir. Canlı yaşamına bu denli tehdit oluşturan, organizma üzerinde belli dozlarda zehir etkisi gösteren bu ağır metal iyonlarının sulardan ve endüstriyel atıksulardan uzaklaştırılması gerekmektedir.

Ağır metal iyonlarının sulardan ve atıksulardan uzaklaştırılması amacıyla; adsorpsiyon, kimyasal çöktürme, iyon değiştirme, membran filtrasyonu, elektrodializ ve fotokataliz gibi yöntemler geliştirilmiştir (Barakat, 2011; Alloway, 2012). Bu yöntemler arasından, uygun bir adsorban kullanımıyla gerçekleştirilen adsorpsiyon tekniği; düşük maliyeti, yüksek seçiciliği ve kolay uygulanabilirliği açısından en etkili ve en verimli tekniklerden biri olarak görülmektedir (Santos ve Boaventura, 2015).

Adsorpsiyon; gaz veya sıvı moleküllerinin bir katı yüzeyinde fiziksel veya kimyasal yollarla tutunması olarak tanımlanmaktadır. Adsorpsiyon olayının gerçekleşmesinde, birçok deneysel parametre etkili olmakla birlikte; en önemli faktörün kullanılan adsorban olduğu bilinmektedir. Adsorpsiyon işlemlerinde adsorban olarak genellikle yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olması açısından aktif karbon kullanılmaktadır. Ancak aktif

karbonun yüksek maliyeti ve geri kazanımındaki zorluklar, adsorban olarak kullanımını sınırlamaktadır (Martins vd., 2014). Bu nedenle son yıllarda yapılan çalışmalar çoğunlukla adsorpsiyon işlemlerinde kullanılabilecek, etkili, kolay bulunabilen, düşük maliyetli ve aktif karbona alternatif oluşturacak adsorbanlar geliştirme yönünde yoğunlaşmıştır (Santos ve Boaventura, 2015).

Bu tez kapsamında amacımız; oldukça zehirli ağır metal iyonlarından biri olan Cr(VI) iyonlarının sulardan ve atıksulardan adsorpsiyon yöntemiyle uzaklaştırılmasında Uludağ Göknarı (*Abies nordmanniana ssp. bornmuelleriana*) talaşının etkili bir adsorban olarak kullanılabilirliğinin araştırılmasıdır. Yaptığımız literatür araştırmalarına göre, ekonomik anlamda hiçbir maliyeti olmayan, elde edilebilirliği oldukça kolay olan ve hatta atık ürün olarak oluşan Uludağ Göknarı talaşı, ilk kez bu çalışmada Cr(VI) iyonlarının uzaklaştırılmasında adsorban olarak kullanılmaktadır. Böylece endüstriyel olarak herhangi bir amaç için kullanılmayan Uludağ Göknarı talaşı, toksik ağır metal iyonlarının gideriminde alternatif bir adsorban olarak literatüre kazandırılacaktır.

1.1. Sularda Ağır Metal Kirliliği

Su, kan ve doku sıvılarının temel bileşeni olup sindirim sisteminde besinlerin taşınıp, sindirilmesi ve temel besin öğelerinin kana verilmesinde temel ortamı oluşturur. Canlı vücudunun biyolojik faaliyetlerini sürdürebilmesi için hayati bir sıvı olan suyun, içerisinde zararlı kimyasal maddeleri ve hastalık yapıcı mikroorganizmaları içermeyecek şekilde insanlara sağlanması gerekmektedir. Su kirliliği, küresel olarak büyük bir sorun olduğu gibi, birçok ölüm ve salgın hastalık olaylarının nedeni olarak ta görülmektedir (Azizullah vd., 2011) İnsan sağlığını ve çevreyi tehdit edecek boyutlara ulaşan su kirliliğinin genel olarak petrol, yağ, klorlu hidrokarbonlar, radyoaktif atıklar, sentetik deterjanlar, pestisitler, yapay ve doğal tarımsal gübreler, ağır metaller, bakteri ve virüs gibi hastalık yapıcı canlılar nedeniyle oluştuğu bilinmektedir. Bu kirleticiler içerisinde en yaygın ve en tehlikeli olan türlerden biri ağır metallerdir.

Biyobirikme eğiliminde olan ağır metaller, yer kabuğunda doğal olarak bulunan bileşikler olup bozulmaz veya yok edilemezler. Eser miktarlarda, vücudumuza gıdalar, içme suyu ve hava yolu ile girerler. Çinko, bakır, selenyum gibi bazı eser ağır metaller düşük konsantrasyonlarda canlı metabolizmasının sürdürülebilmesi için gerekli olmasına rağmen, yüksek konsantrasyonlarda alınmaları halinde toksik etki gösterirler. Örneğin

bakır düşük konsantrasyonlarda sağlığa zararlı olmamakla birlikte içme suyunda istenmeyen tat oluşturur. Aşırı bakır birikimi ise karaciğerde tahribata sebep olmaktadır. Bunun yanı sıra krom(VI), civa, kurşun, kadmiyum, arsenik gibi bazı ağır metaller ise metabolizma için gerekli olmamakla birlikte çok düşük konsantrasyonlarda bile canlı organizmalarda pek çok olumsuzluklara neden olurlar (Farahat ve Linderholm, 2015). Örneğin krom(VI) canlılarda birikim yapan kirleticilerden olup suda yaşayan canlılar için çok düşük derişimlerde bile zehir etkisi göstermektedir. İnsan vücudunda ise akciğerlerde birikerek kansere sebep olmaktadır. Kurşun ise hava, su veya toprak yolu ile solunumla veya besinlere karışarak biyolojik sistemi etkiler, böbrek ve beyin bozukluklarına sebep olur (Jaishankar vd., 2014; Azizullah vd., 2011). Bunların dışında pek çok ağır metal iyonu; kan bileşiminin bozulmasına, merkezi sinir sistemi fonksiyonlarında azalmaya ve akciğerler, böbrekler, karaciğer ve diğer hayati organlarda hasarlara neden olabilirler. Ayrıca bazı ağır metaller veya bunların bileşikleriyle uzun süreli temas; Alzheimer hastalığı, Parkinson hastalığı, kas distrofisi, multipl skleroz gibi kas ve nörolojik dejeneratif süreçlere ve alerjiye yol açabilir (Jaishankar vd., 2014; Manju vd., 2015).

İnsan sağlığını son derece olumsuz etkileyen ağır metaller; metal kaplamacılığı, madencilik, yarı iletken üretimi, maden cevherlerinin arıtılması, petrolün rafinasyonu, çöp yakma fırınlarının uçucu külleri, radyoaktif maddelerin, elektronik malzemelerin, pillerin üretimleri, koruyucu maddelerin, boya, plastik ve gübre üretimleri, porselen sırlanması ve cilalama gibi endüstriyel işlemler sonucunda alıcı ortama ulaşabilmektedir (Demir, 2004; Wuana ve Felix, 2011). Çeşitli endüstrilerden çevreye verilen ağır metal türleri Tablo 1.1’de özetlenmiştir.

Tablo 1.1. Çeşitli endüstrilerden çevreye verilen ağır metal türleri

Endüstri Tipi	Zn	Sn	Ni	Pb	Hg	Cu	Cr	Cd
Enerji Üretimi (Termik Santral)	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Demir Çelik Sanayisi	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Gübre Sanayisi	✓	x	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Klor-Alkali Üretimi	✓	x	✓	✓	x	x	✓	✓
Petrokimya	✓	x	✓	✓	x	x	✓	✓
Kağıt Endüstrisi	x	x	✓	✓	✓	✓	✓	x

Bitkilere ve besin zinciri yoluyla insanlara ve hayvanlara ulaşan ağır metaller, havadan aeresol olarak veya toz halinde solunurlar (Şener, 2007). Endüstriyel faaliyetlerin

dışında su kaynaklarının ağır metaller tarafından kirlenmesine sebep olan diğer bir faktör ise asit yağmurlarıdır. Toprak bileşiminde bulunan ağır metaller, asit yağmurları sebebiyle çözünerek ırmak, göl ve yeraltı sularına ulaşırlar. Su kaynaklarına ulaşan ağır metaller burada seyrelirler ve karbonat, sülfat ve sülfür bileşikleri halinde su tabanına çökerek bölgede zenginleşirler. Sediment tabakasının adsorpsiyon kapasitesi sınırlı olduğundan dolayı da suların ağır metal konsantrasyonu sürekli olarak artar. Ülkemizde de tuz ihtiyacının karşılandığı Tuz Gölü başta olmak üzere kapalı göllerde gerekli önlemler alınmadığı için ve su havzalarında kontrolsüz sanayileşmeye izin verdiği için ağır metal konsantrasyonu sürekli artmaktadır (Kahvecioğlu vd., 2004).

1.2. Krom

Yer kabuğunda yaklaşık olarak %0.037 oranında bulunan krom, periyodik cetvelde 6B grubunda yer alan ve atom kütlesi 51.996 g/mol olan bir geçiş elementidir. Latincesi Chromium olup simgesi Cr'dir. Krom, çok sert olması ve erime noktasının 1857 °C olması nedeniyle korozyona karşı dayanıklı, ancak toz halinde oldukça aktiftir. Yüzeyi parlak ve koruyucu kromoksit tabakasıyla kaplı olduğu için cilalanma kabiliyeti oldukça yüksektir. Krom, doğada yaygın olarak krom (III) ve krom (VI) formunda bulunur (URL-1, 2015).

Ekonomik olarak işletilen tek krom minerali kromittir (FeCr_2O_4). Krom içeren minerallerin endüstriyel oksidasyonu ve fosil yakıtların, ağaç ve kağıt ürünlerin yanması neticesinde doğada altı değerlikli krom (Cr(VI)) oluşmaktadır. Okside krom havada ve saf suda nispeten kararlı iken ekosistemdeki organik yapılarda, toprakta ve suda Cr(III) formuna tekrar indirgenir. Kromun kayalardan ve topraktan suya, ekosisteme, havaya ve tekrar toprağa olmak üzere doğal bir dönüşümü vardır. Ancak yılda yaklaşık olarak 6700 ton krom bu çevrimden ayrılarak denize akar ve okyanus tabanında çöker (Walter, 1987).

Krom, metal alaşımlarında ve boya, çimento, kağıt, kauçuk gibi malzemeler için pigment olarak kullanılmaktadır. Kromun başta insan metabolizmasında olmak üzere canlı organizmalardaki davranışı oksidasyon kademesine ve oksidasyon kademesindeki kimyasal özellikleri ile bulunduğu ortamın fiziksel yapısına bağlıdır. Hücre zarından kolaylıkla difüzlenebilen Cr(VI) , Cr(III) 'e göre daha toksiktir. Cr(VI) , düşük seviyelerde deride tahriş ve ülsera sebep olmakla birlikte, yüksek konsantrasyonlarda alımı böbreklerde ve karaciğerde hasarlara, kan dolaşım sistemi ve sinir dokularında tahribata neden olmaktadır. Ayrıca laboratuvar çalışmalarında Cr(VI) 'nın kanserojen olduğu ve bu

kanserojen etkinin de özellikle bronş sisteminde etkili olduğu tespit edilmiştir. Kromatlama yapan ve krom üretiminde çalışan işçiler ile cevherden dikromatların ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) üretilmesinde ve izolasyonunda çalışan işçiler üzerinde yapılan araştırmalarda, bronşit kanserinin bu kişilerde arttığı gözlemlenmiştir. Kanser oluşum mekanizması kesin olarak bilinmemekle beraber Cr(VI)'nın çift-iplikli deoksiribonükleik asit (DNA) ile bağlandığı kabul edilmektedir. Dolayısıyla, Cr(VI) gen kopyalanmasını, onarımını ve duplikasyonunu değiştirmektedir (URL-2, 2015). Krom, daha çok sulu ortamlarda biriktiğinden, yüksek derişimlerde krom içeren sularda yaşayan balıkları tüketmek tehlikeli olabilmektedir.

Bütün bu olumsuzluklar göz önünde bulundurulduğunda, toksik ağır metal iyonlarından biri olan Cr(VI)'nın sulardan ve atıksulardan uzaklaştırması, üzerinde durulması gereken önemli bir konu olduğunu bizlere göstermektedir.

1.3. Atıksulardan Ağır Metal Giderim Yöntemleri

Endüstriyel faaliyetler sonucunda oluşan ağır metal kirliliğinin önlenmesi için atıksuların çevreye verilmeden önce arıtmaları ve içeriğinde bulunan ağır metal derişimlerinin, en az yönetmeliklerde belirtilen seviyelere kadar düşürülmesi gerekmektedir. Atıksulardan ağır metallerin giderimi için çeşitli fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtma yöntemleri kullanılabilir ve hatta bazı durumlarda birden fazla işlemin kombine kullanılması gerekebilir. Atık sulardan ağır metal gideriminde çoğunlukla kimyasal çöktürme, iyon değiştirme, adsorpsiyon, elektrokoagülasyon ve membran filtrasyonu gibi teknikler uygulanmaktadır (Barakat, 2011). Yöntem seçimi yapılırken, yöntemin etkinliğinin yanı sıra maliyeti ve kolay uygulanabilirliği de göz önünde bulundurulması gereken hususlardandır.

1.3.1. Kimyasal Çöktürme Yöntemi

Atıksulardan ağır metal gideriminde kullanılan kimyasal çöktürme yöntemi üç farklı şekilde uygulanmaktadır; i) İndirgeme-Çöktürme yönteminde; yüksek değerlikli metal, çökelebilen bir bileşiği şekline indirgendikten sonra nötralize edilir. Reaktifin aşırısı, metali çöktürür ve istenilen metal ortamdan ayrılmış olur. Bu yöntem özellikle kromlu atıkların arıtımında kullanılmaktadır. ii) Yükseltgeme-Çöktürme yönteminde; indirgenmiş metal, kararlı, yükseltgenmiş ve çözünmeyen formlarına dönüştürülür. Bu tür bir arıtma

işleminde birbirini takip eden üç basamak vardır. Bu basamaklar havalandırma, sedimantasyon ve filtrasyondur. Atıksu, havalandırma havuzunda yükseltgenme tamamlanıncaya kadar tutulduktan sonra bir filtre yardımıyla yükseltgenmiş metal, sudan ayrılır. Kolay yükseltgenmeyen metaller için havalandırma yeterli olmadığından bu işleme kimyasal yükseltgeme basamağı da eklenir. Bu yöntem özellikle demir ve mangan içeren atıksular için kullanılmaktadır. iii) Nötralizasyon-Çöktürme yönteminde ise bakır, çinko, nikel, demir, krom gibi ağır metal içeren atıksularda ortama kireç, soda ve/veya sodyum hidroksit katılarak ortam nötralize edilir. Metaller, hidroksitleri şeklinde çöktürülerek atıksudan uzaklaştırılır (Barakat, 2011).

1.3.2. İyon Değiştirme Yöntemi

İyon değiştirme yöntemi metal iyonlarının elektrostatik kuvvetlerle fonksiyonel grup halinde katı yüzeyinde tutularak ortamdaki farklı türdeki iyonlarla yer değiştirmesi ilkesine dayanır. Bu amaçla en çok iyon değiştirici reçineler kullanılmaktadır. Bu yöntem en ideal kimyasal yöntemlerden biri olmasına rağmen ekonomik açıdan uygulanması sınırlı olmaktadır. Bu yöntemin uygulanmasında karşılaşılan başlıca problemler şunlardır (Demir, 2004; Hubicki ve Kolodynska, 2012);

- Bazı metaller (Mn, Cu, Fe vb.) iyon değiştiricilerde olumsuzluklara neden olabilir.
- Serbest asitlerin varlığı işlem verimini azaltabilir.
- Yağ, organik maddeler ve mikrobiyolojik kirlilik bu prosesin uygulanmasını zorlaştırabilir. En uygun temizleme yönteminin seçilmesi gerekmektedir.
- İşletme maliyeti yüksektir.

1.3.3. Adsorpsiyon

Bu yöntemde atıksudaki ağır metal iyonları, seçici olarak bir katı adsorban yüzeyindeki aktif gruplara çeşitli fiziksel ve kimyasal bağlarla tutunarak atıksudan ayrılırlar. Yöntem, ağır metal gideriminde verimli ve ekonomik olması açısından yaygın olarak tercih edilmektedir. Aktif karbon, geniş yüzey alanı ve gözenekli yapısından dolayı ağır metal iyonlarının adsorpsiyonunda etkin olarak kullanılan bir adsorbandır. Ancak aktif

karbonun yüksek maliyeti ve rejenerasyonunun zor olmasından dolayı, son yıllarda araştırmacılar, daha ucuz ve etken adsorbanların araştırılması üzerine yoğunlaşmışlardır. Ağır metal kirliliğinin giderilmesinde kurutulmuş veya çeşitli şekillerde inaktif edilmiş alg, maya, küf mantarı gibi mikroorganizmaların adsorban olarak kullanılması (biyosorpsiyon) son yılların en çok araştırılan konularından biri haline gelmiştir. Ayrıca uçucu kül, çeşitli silikatlar, zeolit, bentonit, anaerobik çamur, atık aktif çamur, çeşitli tarımsal atıklar (odun talaşı, pirinç kabuğu, pancar küspesi, vb.) da ağır metal kirliliğinin gideriminde araştırılan adsorbanlardandır (Barakat, 2011; Al-Harash et al., 2015).

1.3.4. Elektrokoagülasyon

Atıksularda, koagüle edilen partiküller, atıksu içerisinde bulunan mikro kolloidal partikülleri ve iyonları da kendilerine doğru çekerek adsorbe etmektedir. Oluşan yumaklar çökelmekte ve elektroflotasyonda oluşan gazlar yardımıyla su yüzeyine kaldırılabilir. Bu yöntem uzun zamandır atıksulardan ağır metal gideriminde kullanılmaktadır (Can, 2002). Az çamur üretimi, hızlı ve kolay işletme şartları gibi avantajlarının yanında yüksek ilk yatırım maliyeti ve yüksek elektrik ihtiyacı bu yöntemin uygulanabilirliğini sınırlamaktadır.

1.3.5. Membran Fitrasyonu

Membran filtrasyon teknolojisi, yüksek verimi, kolay işletilmesi ve az alan ihtiyacı gibi avantajları sebebiyle atıksulardan kirleticilerin gideriminde kullanılmaktadır. Ağır metal gideriminde genel olarak ultrafiltrasyon, ters osmoz, nanofiltrasyon ve elektrodializ gibi membran prosesleri kullanılmaktadır (Qdais ve Moussa, 2004; Fu ve Wang, 2011)

Ultrafiltrasyon prosesi, çözünmüş ve kolloidal materyallerin gideriminde kullanılan ve düşük transmembran basınçta uygulanan bir işlemdir. Ultrafiltrasyon işleminde; seramik, polisülfon, selüloz, polikarbonat, polietersülfon ve AMICON 8400 gibi farklı kompozit malzemelerle üretilen membranlar kullanılmaktadır. Bu metodun dezavantajı ise çok fazla miktarda atık çamur oluşumudur.

Ters osmoz prosesi ise ağır metal içeren atıksuların basınç uygulanarak yarı geçirgen zarardan geçirilip filtrelenmesi işlemidir. Bu metodun dezavantajı pahalı olmasıdır.

Elektrodiyaliz prosesinde elektrik yüklü membranlar kullanılır. Bu proseste seçici membran tarafından katyon veya anyonlar reddedilirler. Bu reddedilen anyonlar elektrodiyaliz hücresinden deşarj edilirler. Membranlarda tıkanma problemine yol açan metal hidroksitler, bu metodun kullanılmasında problem teşkil etmektedir.

Nanofiltrasyon sistemleri ise yüksek verimde geri kazanım ve kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi, renk giderimi, ağır metal ve organik mikro kirleticilerinin tutulması gibi sağladığı avantajlar ile endüstriyel atıksu arıtımından, yeraltı suyu ve yüzey sularından temiz su teminine kadar birçok uygulama alanlarında başarıyla uygulanabilmektedir.

Ağır metal kirliliği içeren atıksuların arıtımında kullanılan metotların avantaj ve dezavantajları Tablo 1.2’de verilmektedir.

Tablo 1.2. Atıksulardan ağır metal gideriminde kullanılan yöntemlerinin avantaj ve dezavantajları

Arıtma Metodları	Avantajları	Dezavantajları	Kaynak
Kimyasal çöktürme	- Düşük yatırım maliyeti - Kolay işletme	- Çamur üretimi - Çamur giderimi için ek maliyet	Kurniawan vd., 2006
Adsorpsiyon	- Düşük maliyet - Kolay işletme şartları - Geniş pH aralığı - Yüksek metal bağlama kapasitesi	- Düşük seçicilik - Atık oluşumu	Babel ve Kurniawan, 2003; Aklil vd., 2004
İyon Değiştirme	Yüksek verim	- Reçine rejenerasyonu ile ikincil bir kirlilik oluşumu - Yüksek maliyeti nedeniyle büyük ölçekli kullanılamaması	Fu ve Wang, 2011
Membran filtrasyon	- Küçük alan ihtiyacı - Düşük basınç - Yüksek seçicilik	- Yüksek işletme maliyeti - Membran tıkanması - Düşük akı	Kurniawan vd., 2006
Elektrodiyaliz	Yüksek seçicilik	- Yüksek işletme maliyeti - Membran tıkanması - Enerji gereksinimi	Mohammadi vd., 2005
Elektrokoagülasyon	Hızlı ve kontrolü kolay	Yüksek ilk yatırım	Fu ve Wang, 2011

	• Az çamur üretimi • Yüksek verim	• maliyeti • Yüksek elektrik ihtiyacı	
Fotokataliz	• Organik kirleticilerin eşzamanlı giderimi • Daha az zararlı yan ürün	• Uzun bekleme zamanı • Sınırlı uygulama alanı	Barakat vd., 2004; Kajitvichyanukula vd., 2005

Tablo 1.2 incelendiğinde birçok arıtma yönteminin ağır metal gideriminde kullanılabileceği görülmektedir. Fakat en iyi arıtma yönteminin seçiminde atıksuyun pH değeri ve mevcut metal konsantrasyonu gibi parametrelerin yanı sıra seçilen yöntemin arıtma performansı, çevresel etkisi ve en önemlisi ekonomik bir yöntem olması dikkat edilmesi gereken hususlardan bazılarıdır. Sonuç olarak en uygun arıtma yönteminin seçiminde teknik uygulanabilirliği ve uygun maliyetli olması önemli bir rol oynamaktadır.

1.4. Adsorpsiyon

Genel olarak bir maddenin herhangi bir ortamda tutulmasına “sorpsiyon” adı verilir. Adsorpsiyon ise bir maddenin diğer bir madde yüzeyinde veya iki faz arasındaki ara yüzeyde konsantrasyonunun artması veya moleküllerin, temas ettikleri yüzeydeki çekme kuvvetlerine bağlı olarak o yüzey ile birleşmesidir (Inglezakis ve Poulopoulos, 2006). Adsorbat; katı yüzeyine tutunan maddeye denir. Bu madde sıvı ya da gaz olabilir. Adsorban ya da adsorbent ise adsorplayan madde olarak tanımlanır. Katı veya sıvı olabildiği gibi doğal veya yapay olarak da sınıflandırılabilir (McKay, 1995).

Adsorpsiyonun hızı ve etkinliği adsorban yüzeyinin bir fonksiyonudur. Bunun için, aktif karbon gibi kütlesine oranla yüzey alanı büyük olan maddeler kullanılır. Gazların adsorpsiyonu sırasında basınç yükseltirirse, adsorban daha fazla miktarda madde adsorplayabilir. Çözeltilerin adsorpsiyonu için de aynı kural geçerlidir. Çözeltinin adsorpsiyonu, adsorbe olacak maddenin doğasına ve çözelti içerisindeki konsantrasyonuna bağlıdır (McKay, 1995).

Katı-sıvı adsorpsiyonunda suda çözünmüş maddelerin ara yüzeydeki birikimi, adsorbat ve çözücü molekülleri arasındaki çekim kuvvetine bağlıdır. Çözelti içerisinde çözünmüş halde bulunan moleküller, adsorpsiyon işlemi sırasında adsorban tarafından tutularak çözeltiden uzaklaştırılırlar. Büyük moleküller adsorbanın geniş gözenekleri

içinde tutunurken, bu moleküllerin çok az bir kısmı dış kısmına adsorbe olur. Çözeltiliden adsorban madde üzerine olan çözünmüş madde akışı, çözeltide kalan çözünmüş maddenin, adsorplanmış madde konsantrasyonu ile denge haline gelinceye kadar devam eder. Dengeye ulaşıldığında çözünmüş madde transferi durur ve kararlı hal şartları meydana gelir. Bu denge durumu adsorbanın kapasitesini belirlemede kullanılması açısından önemlidir. Genel olarak bir adsorpsiyon işleminin üç adımda oluştuğu bilinmektedir. Bu adımlar; i) Adsorplanacak olan çözünen moleküllerin adsorban partiküllerinin yüzeyine tutunarak oluşturduğu *film difüzyonu*, ii) Adsorbanın yüzeyine gelen maddelerin, gözeneklerin iç kısımlarına girdiği *tanecik içi difüzyon*, iii) Her iki aşamayı geçen çözünmüş maddenin, adsorban üzerine fiziksel veya kimyasal kuvvetlerle bağlanması sonucu adsorpsiyon işleminin tamamlanarak ulaşıldığı *denge* durumudur (McKay, 1995).

Katı-sıvı adsorpsiyonu içme suyu ve atık su arıtımında önemli rol oynamaktadır. Adsorpsiyon prosesi atık su arıtımında aşağıdaki amaçlarla kullanılmaktadır;

- İstenmeyen tad ve kokuların uzaklaştırılmasında,
- Biyolojik arıtmayla giderilemeyen pestisitlerin sulardan uzaklaştırılmasında,
- Fenol ve türevleri gibi eser miktarda bulunan toksik bileşiklerin sulardan uzaklaştırılmasında,
- Deterjan kalıntılarının sulardan uzaklaştırılmasında,
- Endüstriyel atıklarda bulunan kalıcı organik maddelerin ve rengin giderilmesinde,
- Nitro ve kloro bileşikleri gibi özel organik maddelerin giderilmesinde,
- Toplam organik karbon (TOK) ve kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ)'nin azaltılmasında
- Deklorinasyon (klor giderme) amacı ile kullanılır (Devi ve Saroha, 2015).

1.4.1. Adsorpsiyonda Kullanılan Adsorbanların Özellikleri

Adsorpsiyon işleminde kullanılacak olan adsorbanların sahip olması gereken özellikler aşağıda sıralanmıştır;

- Zehirsiz olmalıdır.
- Çevre için zararsız olmalıdır.

- Ucuz ve kolay elde edilebilir olmalıdır.
- Adsorbatla etkileşime girebilecek fonksiyonel gruplar bulundurmamalıdır.
- Birim kütle başına geniş yüzey alanına sahip olmalıdır.
- Suda çözünmemelidir.
- Kolayca geri kazanılabilmelidir.
- Bilimsel olarak kullanılması kabul edilmiş olmalıdır (McKay, 1995).

1.4.2.1. Adsorban Çeşitleri

Doğal, yapay, organik, inorganik, canlı ve cansız maddelerden oluşan adsorbanlar; farklı ölçütlere göre sınıflandırılabilen ve adlandırılabilirler.

1.4.2.1. Doğal Adsorbanlar

Doğal adsorbanlar kolay elde edilebilen, ön işlem gerektirmeyen ve üretimi kolay adsorban türüdür. Maliyetinin düşük olmasından dolayı sıklıkla tercih edilirler. Atık ürün az oluşturduğu için çevreye etkisi daha azdır. Höylandit/klinoptilolit, şabazit ve mordenit tipi zeolitler, smektit ve sepiyolit türü kil mineralleri ile perlit tipi volkanik camlar doğal inorganik adsorbanlar olarak temsil edilirken, mikroorganizmalar, çeşitli sebze ve meyvelerin kabuk, çekirdek, sap ve köklerinin posaları; ayrıca tarımsal, endüstriyel ve evsel atıklar doğal organik adsorbanları temsil etmektedir (Demir ve Yalçın, 2014).

Zeolitler, kristal yapısı ve kimyasal yapılarından kaynaklanan bazı özellikleri ile dikkat çekmekte olup, adsorban veya iyon değiştirici olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Son yıllarda önemli bir endüstriyel hammadde durumuna gelen doğal zeolitlerin kullanım alanlarını adsorplayıcı özelliklerini de göz önünde bulundurarak aşağıda verilen ana başlıklar altında toplayabiliriz (Sand ve Mumpton, 1978; Maretto vd., 2004);

- Kirlilik kontrolü (radyoaktif atıkları engelleme, atık suların, baca gazlarının, denize dökülen yağ ve petrol sızıntılarının temizlenmesi, arıtılması),
- Enerji tasarrufu (kömürlerin gazlaştırılması, doğal gazların saflaştırılması, güneş enerjisi depolama, petrolün saflaştırılması),

- Tarım ve hayvancılık (gübre ve toprak ıslahı, tarımsal/yabani ot, böcek ve mantarlarla mücadele, hayvan beslemede katkı malzemesi, hayvan dışkılarının ıslahı, su kültürü/tarla balıkçılığı),
- Metalürji,
- Kâğıt ürünleri,
- Yapı malzemesi olarak kullanılmaktadır.

Perlit, doğal olarak oluşan silis esaslı volkanik kayalara verilen bir isimdir. Bol miktarda küresel ve iç içe geçmiş çatlaklara sahip, kırıldığında santimetreden küçük yuvarlak çakıllara ayrılan, %2-4 arasında kristal suyu içeren, asidik bileşimli riolitlik camdan oluşan volkanik bir kayadır. Perlit; inşaat sektöründe (ısı ve ses yalıtımı, beton üretiminde ısı ve yangına karşı dayanıklılık), endüstride (gıda, ilaç, tekstil; düşük sıcaklıklarda kriyojenik tanklarda, sıvılaştırılmış gazların sıvılaştırma sıcaklığının muhafazası, ayrıca yüksek sıcaklıklarda pota ve alaşımlarda, kalıplama kumu, refrakter tuğla ve blok üretimi, fırınlar) ve ayrıca tarım sektöründe de yaygın olarak kullanılan bir malzemedir (Demir ve Yalçın, 2014).

Kitosanın hammaddesi olan kitin, adsorbanlar arasında selülozdan sonra en bol kullanılan ikinci doğal polimerlerdir. Selülozun moleküler yapısına benzerlik göstermesine rağmen kitosan, kitinden daha polimerdir. Kitosan, kitinin alkali N-destilasyonu ile üretilir. Ucuz adsorbanlara duyulan ihtiyaç, atık bertarafının artan sorunları ve sentetik reçinelerin artan fiyatları, kitosanı atık su arıtımı için en etkili malzemelerden biri haline getirmiştir.

Kil, doğada çok bulunan minerallerdendir ve boyutları 0.002 mm'den daha küçüktür. Kil mineralleri; taneciklerinin toz halinde dağılması, su ile karıştırıldığında plastik özellik göstermesi, organik ya da inorganik her türlü iyonla yer değiştirme ve adsorplama özelliğine sahip olması nedeniyle oldukça önemli endüstriyel hammaddelerden biridir. Kil minerallerinden bentonit, smektit ve sepiyolit en önemli adsorplayıcılardır. Killer, ağır metal gideriminde etkilidirler fakat zeolitler daha kolay bulunabilir ve daha ucuzdurlar.

Mikroorganizmaların sulu çözeltilerden metal katyonlarını toplayarak, hücre içinde biriktirmeleri bilinen bir özellik olmasına rağmen, ağır metal iyonlarını seçici olarak alıkoyma özelliği üzerindeki çalışmalar henüz araştırma aşamasındadır. Yapılan çalışmalarda değişik türde mikroorganizmalar kullanılarak, bunların metalik iyonları adsorpsiyonu ve iyon değiştirici özellikleri araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar aktif karbon

ve iyon değiştirici reçineler ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarıyla karşılaştırmış ve mikroorganizmaların daha etkili adsorplayıcı özelliklere sahip oldukları gösterilmiştir.

ay endüstrisinde yakıt olarak kullanılan çay atıklarının yapısında metal tutma zelligine sahip karboksilik gruplar içeren selüloz, lignin ve polifenolik bileşikler yüksek oranda bulunmakta olup, ağır metal gideriminde kullanılmaya oldukça elverişlidir (ay ve Uyanık, 2002). Ayrıca doğal olarak veya marangoz atölyelerinden elde edilen talaş malzemeleri, kurutulup öğütüldükten sonra adsorplayıcı olarak kullanılabilir.

1.4.2.2. Yapay Adsorbanlar

Aktif karbon, silika jel, aktif alümina, uçucu kül, reçineler ve polimerler en yaygın kullanılan yapay adsorban türleri arasındadır (Kılınç ve Alsan, 2013).

Aktif karbon, yüksek gözenekli yapısı nedeniyle, Türkiye’de ve dünyada yaygın olarak kullanılan adsorbanlardan en önemlisidir. Ticari aktif karbonlar; odun, turba, linyit, kömür, mangal kömürü, kemik, hindistan cevizi kavuğu, pirinç kabuğu, fındık kabuğu ve yağ üretiminden elde edilen karbonların çeşitli işlemlerden geçirilerek aktive edilmesiyle elde edilirler (McKay, 1995). Bu malzemelerden elde edilen aktif karbonlar genellikle sert ve yoğun olup suda bozunmadan uzun süre kullanılabilirler.

Uçucu kül, düşük maliyetli bir atık olmasının yanı sıra temin edilmesi kolay olduğundan son yıllarda atık suların arıtımında oldukça iyi bir adsorban olarak kullanılmaktadır. Farklı tane boyutlarında uçucu kül kullanılarak özellikle kağıt endüstrisi atık sularından amonyum, nitrit, nitrat ve fosfat gibi kirleticilerin adsorpsiyon yöntemi ile giderimi mümkün olabilmektedir (Uğurlu vd., 2003).

Silika jel, günümüzde yüksek kapasiteli adsorplayıcı olarak kullanılmaktadır. Diğer adsorplayıcılarda da olduğu gibi, silika jelin iç yapısı mikro-gözeneklerden ve kendi içinde birbirine bağlı kılcal bir aę sisteminden oluşmaktadır. rnek vermek gerekirse, yalnızca bir çay kaşığı kadar bir silika jelde ortalama bir futbol sahasının yüz ölümü kadar adsorpsiyon alanı bulunmaktadır.

Aktifleştirilmiş alümina geniş yüzey alanına ve yüksek gözenek hacmine sahiptir (Demir ve Yalçın, 2014). Neredeyse tüm endüstriyel kurutma işlemlerinde adsorplama kapasitesi sağlarken aktif yatak desteği de sunar. Bunun yanında arsenik, florür ve metallerin sulu hallerinin saflaştırılmasında, gaz ve sıvı hallerinin kurutulmasında ve nem alıcı olarak kullanılmaktadır.

İyon değiştiriciler olarak bilinen sentetik reçineler, değişebilir iyonları taşıyan çözünmeyen katı maddelerdir. Kullanım alanları; endüstriyel sulardaki Ca, Mg, Fe ve Mn iyonlarının uzaklaştırılması, şekerin saflaştırılması, minerallerden Au, Ag ve U gibi değerli elementlerin ayrılması, esterleşme ve hidroliz tepkimelerinde katalizör olarak kullanılması biçiminde sıralanabilir (Nikoloski ve Ang, 2014; McKay, 1995).

Polimerler, düşük molekül ağırlıklı birçok molekülün birleşmesiyle oluşan çok yüksek molekül ağırlığına sahip bileşikler olarak tanımlanabilir. Son yıllarda çeşitli fonksiyonel grup içeren çapraz bağlı polimerler çözeltilerdeki anyon ve katyonların tutulması için adsorban olarak kullanılmaktadır (Liu vd., 2014). İçerdiği fonksiyonel grubun miktarına ve cinsine bağlı olarak fiziksel ve kimyasal adsorplama kapasitesini kontrol edilebilen bu tip polimerler, inorganik adsorbanlara kıyasla hem geniş pH aralığında kullanılması açısından, hem de içerdik fonksiyonel gruplara bağlı olarak seçicilik göstermesi açısından avantajlar sağlamaktadır.

1.4.2.3. Uludağ Göknarı

Uludağ Göknarı, ölkemize özgü bir ağaç türü olup, Kızılırmak Vadisi'nden başlayarak Sinop-Ayancık dolaylarında, İnebolu, Kastamonu çevrelerinde, Ilgaz Dağları'nda, Bolu, İzmit, Bursa ve Uludağ'da yetişmektedir. Saf veya kayın ve çamlarla karışık olarak bulunur. 2000 m rakımda bile yetişebilmektedir. Derin ve balçıklı topraklarda iyi yetişir. Ağır killi topraklarda yetişebilmesine rağmen bu tip yerlerden kaçınır. Gençlikte yavaş, sonraları hızlı büyür. Maksimum 30-40 m boya ulaşabilir. İlkbahar donlarına karşı biraz duyarlıdır. Yüksek hava rutubeti ister, soğuk iklim şartlarına dayanıklıdır. Tohumlar üç köşeli ve sivri uçlu olup her iki tarafı kanat tarafından sarılmıştır. Tepe kısımları dar piramit şeklinde olup tepe çapları 4-6 m'dir. Uludağ Göknarı yarı gölge ağacıdır. Kozalakları 15-20 cm uzunluğunda, 4-5 cm kalınlıkta, silindir veya yumurta biçiminde, iç pullar kısa, dış pullar çokça dışa sarkmış ve dört köşelidir. Sürekli yeşil olan yaprakları çok sık olup, 25-30 mm uzunluğunda, üst yüzü parlak koyu yeşil, uç kısımları beyaz stoma çizgili, alt yüzü ise çift stoma çizgili, tırağımsı diziliştedir. Genç sürgünler tüysüz ve kahve renkli, tomurcuklar reçinelidir. Bu özeliği ile Doğu Karadeniz göknarından ayırt edilir. Tohum ile üretilmekte olup, ölkemiz asli orman ağacı türlerinden biri olan Uludağ Göknarı, değişen pazar şartları doğrultusunda ekonomik öneminin zaman zaman çok yüksek değerlere çıkması yanında dekoratif bir tür olması

sebebiyle peyzaj düzenlemelerinde aranan bir türdür. Bu tür, dünyada Noel ağacı yetiştiriciliğinde en çok tercih edilen türlerin başında gelmesi nedeniyle de ayrı bir öneme sahiptir (URL-3, 2015).

Uludağ Göknarı talaşı ülkemizde yaygın olarak bulunan bir tür olduğundan, çeşitli organik veya inorganik kirleticilerin adsorpsiyon yöntemiyle sulardan uzaklaştırılmasında etkili ve ucuz adsorban olarak kullanılmaktadır.

1.4.3. Adsorpsiyon Tipleri

Adsorban yüzeyi ile adsorbat arasındaki çekim kuvvetlerine bağlı olarak gerçekleşen üç tip adsorpsiyon vardır (Atkins, 2005). Bunlar; i) Fiziksel adsorpsiyon, ii) Kimyasal adsorpsiyon ve iii) İyonik adsorpsiyondur.

1.4.3.1. Fiziksel Adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyonda, adsorbat ve adsorban arasındaki etkileşim zayıf olup, Van der Waals türü etkileşimlerdir. Fiziksel adsorpsiyon için entalpi değeri genellikle 35 kJ/mol'den küçüktür. Fiziksel adsorpsiyona, asal gazların ve metanın adsorpsiyonu örnek verilebilir. Fiziksel adsorpsiyon tersinir olup, proses oldukça hızlıdır. Sıcaklık arttıkça fiziksel adsorpsiyon genellikle azalmaktadır. Bu tür adsorpsiyonda adsorplanmış tabaka birden fazla molekül kalınlığında da olabilir (Atkins, 2005).

1.4.3.2. Kimyasal Adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon, kimyasal bağların oluşumunu içerir. Çoğu zaman kimyasal adsorpsiyon fiziksel adsorpsiyondan reaksiyon entalpisinin büyüklüğüne bakılarak ayırt edilir. Genel olarak bir adsorpsiyon olayının reaksiyon entalpisi 35 kJ/mol'den büyük ise adsorpsiyon olayının kimyasal olduğu söylenebilir. Kimyasal adsorpsiyonda adsorbatla adsorban arasında bağlanma çok kuvvetli olduğundan olay tersine çevrilmez. Bu tür adsorpsiyonda sıcaklık arttıkça, adsorpsiyon hızının da arttığı tespit edilmiştir. Kimyasal adsorpsiyon tek tabaka olmaktadır (Atkins, 2005). Tablo 1.3'de fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon türlerinin belirlenmesindeki önemli parametreler karşılaştırılmıştır (Öncü, 2006; Seydioğlu, 2009).

Tablo 1.3. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması

Parametre	Kimyasal Adsorpsiyon	Fiziksel Adsorpsiyon
Bağ kuvvetleri	Molekül içi	Moleküller arası
Adsorban	Katı maddeler	Katı maddeler
Adsorplanan	Kimyasal reaktif maddeler	Kritik sıcaklığın altındaki tüm gazlar, sıvılar ve çözünmüş maddeler
Tersinirlik	Tersinir veya tersinmez	Tersinir
Hız	Sıcaklıkla doğru orantılı	Hızlı ve difüzyon denetimli
Entalpi etkisi	Endotermik	Ekzotermik

1.4.3.3. İyonik Adsorpsiyon

Bu adsorpsiyon türünde ise elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisi ile çözeltide bulunan iyonlar, adsorban yüzeyindeki yüklü bölgelere tutunmaktadır. Negatif yüklü adsorban partikülleri ile pozitif yüklü adsorplanan moleküller veya iyonlar arasındaki elektriksel çekim kuvveti, difüzyon sırasında ortaya çıkan engelleri azaltır ve bu yüzden de adsorpsiyon işleminin verimini artırır (Atkins, 2005).

Bir adsorpsiyon olayında çoğu zaman yukarıda bahsedilen adsorpsiyon türleri aynı anda veya art arda görülmektedir.

1.4.4. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Adsorpsiyonu etkileyen en önemli faktörlerden biri pH'dır. Adsorpsiyon işleminin gerçekleşeceği ortamın asidik ya da bazik olması yani, hidronyum (H_3O^+) ve hidroksil ($-OH$) iyonlarının kuvvetli bir şekilde yüzeye tutunmalarından dolayı, diğer iyonların adsorplanması, çözeltinin pH değerinden etkilenmektedir. Bunun yanında asidik veya bazik bileşiklerin iyonizasyon derecesi de adsorpsiyonu etkiler (Peker, 2007).

Adsorpsiyonda sıcaklık önemli bir kriter olup, adsorplama hızını ve miktarını etkilemektedir. Adsorpsiyon işlemi genellikle ısıveren bir tepkime biçiminde gerçekleşir. Bu nedenle azalan sıcaklık ile adsorpsiyonun büyüklüğü artar. Açığa çıkan ısıнын genellikle fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma veya kristalizasyon ısıları mertebesinde, kimyasal

adsorpsiyonda ise kimyasal reaksiyon ısısı mertebesinde olduğu bilinmektedir (Peker, 2007).

Adsorpsiyon bir yüzey işlemi olduğundan, adsorpsiyonun büyüklüğü spesifik yüzey alanı ile orantılıdır. Adsorbanın partikül boyutunun küçük, yüzey alanının geniş ve gözenekli yapıda olması adsorpsiyon verimini artırır (Durmaz, 2008).

Çözünen maddenin çözünürlüğü, adsorpsiyon dengesi için kontrol edici bir parametredir. Genellikle, çözünen maddenin adsorpsiyon hızı ile sıvı fazdaki çözünürlüğü arasında ters bir ilişki vardır. Bu “Lendelius” kuralıdır. Çözünürlük arttıkça çözücü-çözünen bağı kuvvetlenir, adsorpsiyon derecesi azalır. Çoğu zaman, herhangi bir organik bileşiğin zincir uzunluğu arttıkça sudaki çözünürlüğü azalır. Çünkü karbon sayısı arttıkça, bileşik hidrokarbona daha çok benzer. Bu çözünen cinsi ve adsorpsiyon arasındaki bağıntıyı belirten ikinci temel ifadedir (Traube Kuralı). Hidrokarbon yapı ağır bastıkça da çözünenin hidrofobik özelliği artar. Hidrofob maddeler tercihli olarak adsorplanır. İyonlaşma arttıkça, adsorpsiyon azalır. Yüklü türler için adsorpsiyon minimum, nötral olanlar için maksimumdur. Adsorpsiyon işlemleri, adsorban ile çözeltilerin birbirini nasıl etkilediklerini ve adsorbanların çözümsel optimizasyonunda kullanılışının önemini tarif eder.

Adsorban yüzeyinde tutunmuş olan su molekülleri ise nem olarak bilinmektedir. Nem, yüzey alanını azalttığı için adsorpsiyonu da azaltmaktadır.

Adsorbanın tanecik boyutu küçüldükçe, yüzey alanı artacağından adsorpsiyon da artar.

Çalkalama hızı arttıkça adsorban ve adsorbat moleküllerinin çarpışma olasılığı artacağından, adsorpsiyon hızı da artar. Çalkalama süresi arttıkça da adsorban ve adsorbat moleküllerinin çarpışma süresi artacağından, adsorpsiyon da artar ve bir süre sonra dengeye ulaşır.

Gazların adsorpsiyonunda, adsorpsiyon miktarı artan basınçla doğru orantılı olarak artar. Çözeltilerin adsorpsiyonda da gazlardaki kadar etkin olmamasına karşın aynı kural geçerlidir (Deniz, 2010).

1.4.5. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon izotermi, sabit sıcaklıkta dengede sulu çözeltide adsorplanmadan kalan adsorbat konsantrasyonu (C_e) ile adsorbanın birim ağırlığı başına tuttuğu adsorbat

miktarı (q_e) arasındaki ilişkiler olarak bilinmekte olup, adsorpsiyon dengesini ifade eder. Adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon sistemlerinin tanımlanmasında yaygın olarak kullanılmaktadır. Adsorpsiyon işlemi, adsorban yüzeyinde biriken ve çözeltide kalan adsorbat konsantrasyonu arasında bir denge oluşuncaya kadar devam eder. Gazlar için konsantrasyon genellikle mol yüzdesi veya kısmi basınç olarak verilir. Çözeltiler içinse; mg/L, mol/L veya ppm gibi konsantrasyon kütle birimleri kullanılır. Adsorpsiyon izotermi aynı zamanda bir yüzeye adsorbe olan adsorbat için denge şartlarını gösterir. Adsorpsiyon izotermi genel olarak, bilinen miktardaki adsorban ile farklı konsantrasyonlardaki adsorbat çözeltilerini dengeye ulaşıncaya kadar muamele ederek elde edilir (Kinniburgh, 1986).

Adsorpsiyon izotermi, bir adsorbanın belirli bir adsorbat için adsorpsiyon kapasitesinin belirlenmesinde kullanılması açısından son derece faydalıdır (Rao vd., 2012). Literatürde en yaygın kullanılan adsorpsiyon izotermi; Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich (D-R) ve Temkin izoterm modelleridir (Rao vd., 2012). Hangi izoterm tipinin ilgilenilen adsorpsiyon işlemini daha iyi açıkladığına karar verebilmek için deneysel olarak elde edilen veriler izoterm denklemlerine uygulanıp grafik çizilir. Doğrusal bir grafiğin oluştuğu ve korelasyon katsayısının 0.95'ten büyük olduğu izoterm çeşidi, o adsorpsiyon için en uygun olanıdır. Bazen de birden fazla izoterm tipi uygun olabilmektedir (Rao vd., 2012).

1.4.5.1. Langmuir İzoterm Modeli

Langmuir izoterm modeli, adsorpsiyon boyunca adsorplanan moleküllerin sadece monomoleküler bir tabaka ve adsorbanın aktif bölgelerinin ise homojen bir tabaka oluşturduğunu ifade eder. Bu izoterm modeli, herhangi bir adsorbatın adsorban üzerindeki aktif adsorpsiyon bölgelerine tek tabakalı bağlandığını ve bu aktif adsorpsiyon bölgelerinin de adsorbata karşı aynı seçiciliğe sahip olduğunu kabul etmekte olup, modelin eğrisel formu Eşitlik 1.1 ile ifade edilmektedir (Langmuir, 1918; Benjamin, 2002);

$$q_e = \frac{bC_e}{1+bC_e} \quad (1.1)$$

Denklemin doğrusal formu ise Eşitlik 1.2'de gösterilmiştir:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{maks}} + \frac{1}{bq_{maks}} \quad (1.2)$$

q_e ; 1 g adsorbanın adsorpladığı adsorbat miktarı (mg/g)

q_{maks} ; Maksimum tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

C_e ; Dengede çözeltide adsorplanmadan kalan adsorbat miktarı (mg/L)

b ; Serbest enerji ya da adsorpsiyon entalpisi ile ilgili sabit (L/mg)

C_e/q_e 'ye karşılık C_e grafiği çizilerek, bu grafiğin eğiminden ve ordinat eksenini kesim noktasından sırasıyla q_{maks} ve b değerleri elde edilir. Bu grafiğin bir doğru oluşturması adsorpsiyonun Langmuir izoterm modeline uygunluğuna işaret eder (Sawyer vd., 2013).

Özellikle tek tabakalı adsorpsiyonun meydana geldiği heterojen adsorpsiyon sistemlerinde Langmuir izotermi denge durumunu açıklamada yetersiz kaldığından, bu sistemler için diğer izoterm modelleri de değerlendirilmelidir. Langmuir izoterm modelinin önemli bir parametresi de birimsiz bir sabit olan ve ayırma faktörü ya da denge parametresi olarak adlandırılan ' R_L ' terimidir. Bu parametre seçilen adsorban-adsorbat ikilisi için adsorpsiyonun uygunluğu hakkında fikir vermekte olup, Eşitlik 1.3 ile ifade edilir (Aksu, 2001; Basibuyuk ve Foster, 2003; Hall vd., 1966);

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (1.3)$$

b ; Langmuir sabiti (L/mg)

C_0 ; Çözeltideki başlangıç adsorbat konsantrasyonu (mg/L)

R_L değeri için muhtemel dört olasılık söz konusudur ve bu olasılıklar Tablo 1.4.'de verilmiştir.

Tablo 1.4. R_L değerleri için olasılıklar

R_L Değerleri	İzoterm Tipi
$R_L > 1$	Elverişli olmayan adsorpsiyon

$R_L=1$	Doğrusal adsorpsiyon
$0 < R_L < 1$	Elverişli adsorpsiyon
$R_L=0$	Tersinmez adsorpsiyon

1.4.5.2. Freundlich İzoterm Modeli

Fizikokimyacı Herbert Max Finley Freundlich tarafından ilk kez ortaya atılan bu modelde, homojen olmayan katı yüzeylerdeki adsorpsiyon davranışları incelenmiştir. Freundlich, adsorpsiyonun farklı adsorpsiyon enerjilerine sahip ve farklı karakterlerdeki yüzeylerde gerçekleştiğini ifade etmiştir. Adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı (q_e), basınçla veya konsantrasyonla hızla artar ve daha sonra katı yüzeyinin adsorplanan moleküllerle dolmasıyla yavaş bir artış gösterir. Freundlich izoterm modelinin eğrisel formu Eşitlik 1.4’te verilmiştir (Freundlich, 1906);

$$q_e = K_f \times C_e^{1/n} \quad (1.4)$$

K_f ; Adsorban kapasitesinin bir ölçüsü (mg g^{-1})

n ; Adsorpsiyon yoğunluğuyla ilgili birimsiz bir parametre

K_f ’nin yüksek değerleri adsorban ile adsorbatın birbirlerine yakın olduğunun bir göstergesidir. n değeri ise adsorban ile adsorbat arasındaki ilişkinin gücünü göstermekte olup, seçilen adsorban-adsorbat ikilisi için 1-10 değerleri arasında olması adsorpsiyonun uygunluğunu ifade eder. $1/n$ değeri, heterojenite faktörü olarak bilinmekte olup, 0–1 aralığında değerler alır. Yüzey ne kadar heterojense $1/n$ değeri o kadar sıfıra yakın olur. Bu izotermin doğruluğu, heterojen adsorpsiyon sistemlerinde Langmuir izotermine göre daha iyidir.

Freundlich izoterm modeli, adsorban üzerinde her biri Langmuir izoterm modeline göre davranan ve farklı adsorbata karşı farklı seçiciliği olan alanların bir dağılımı olduğu kabul edilerek, Langmuir izoterminden türetilir (Benjamin, 2002). n ’nin 1’e eşit olması durumunda, Freundlich izotermi lineer izoterm haline gelir ve adsorban üzerindeki tüm alanların adsorbata karşı eşit derecede seçicilikte olduğunu gösterir. n ’nin 1’den büyük olduğu değerler de, adsorpsiyon yoğunluğunun artması ile seçiciliğin azaldığını ifade eder

(Sawyer vd., 2013). Freundlich izoterm modelinin Eşitlik 1.5'te verilen doğrusal formu kullanılarak K_f ve n değerleri hesaplanabilir;

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (1.5)$$

Eşitlik 1.5'e göre $\ln C_e$ ' ye karşılık $\ln q_e$ grafiği çizilerek bu grafiğin ordinat eksenini kesim noktasından ve eğiminden sırasıyla K_f ve n değerleri hesaplanabilir.

1.4.5.3. Dubinin-Radushkevich (D-R) İzoterm Modeli

Gaz fazında adsorpsiyon için ortaya konulan ve mikro gözenek hacim doldurma teorisine dayanılarak türetilmiş olan Dubinin-Radushkevich izoterm modeli, adsorbatın çoklu tabaka adsorpsiyonu sergilediği varsayımına dayanır (Dubinin ve Radushkevich, 1947; Dabrowski, 2001). Dubinin-Radushkevich izoterm modelinin Langmuir izoterminden farkı, homojen yüzey ve sabit adsorpsiyon enerjisi yerine ortalama adsorpsiyon enerjisini (E) esas almasıdır. Ortalama adsorpsiyon enerjisi 1-8 kJ/mol aralığında ise Van der Waals kuvvetleri etkilidir ve bunun neticesinde adsorpsiyon fizikseldir. Eğer E değeri, 8 kJ/mol'den büyük ise adsorpsiyon kimyasaldır (Chen ve Chen, 2009). D-R izoterm modeli Eşitlik 1.6 ile tanımlanır;

$$\ln q_e = \ln X_m - K\varepsilon^2 \quad (1.6)$$

q_e ; Adsorbanın birim ağırlığı başına tutulan adsorbat miktarı (mol/g)

X_m ; Tek tabakalı adsorpsiyon kapasitesi (mol/g)

K ; Adsorpsiyon enerjisi sabiti (mol²/kJ²)

ε ; Polanyi potansiyeli olup değeri Eşitlik 1.7 yardımıyla hesaplanır;

$$\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_e) \quad (1.7)$$

R ; Gaz sabiti (8.314 J/mol K¹)

C_e ; Denge durumunda sulu çözeltide bulunan adsorbat konsantrasyonu (mol/L)

T ; Sıcaklık (K)

Eşitlik 1.6 yardımıyla $\varepsilon^2 - \ln q_e$ grafiğinin eğiminden K ve ordinatı kesim noktasından X_m değerleri hesaplanabilir. D-R izoterminden elde edilen “ K ” değerleri kullanılarak ortalama adsorpsiyon enerjisi, E (kJ mol^{-1}), eşitlik 1.8 yardımıyla hesaplanabilir.

$$E = 1/(-2K)^{1/2} \quad (1.8)$$

1.4.5.4. Temkin İzoterm Modeli

Temkin eşitliği ilk olarak, hidrojenin asidik çözelti içerisinde platin elektrotların üzerine adsorplanması üzerine ortaya konulmuştur. Temkin izotermi, adsorpsiyon ısısının yüzeyin kaplanması ile lineer olarak azalacağını varsayar. Bu eşitlik gaz fazdaki adsorpsiyon dengesi tahminlerinde oldukça başarılı iken, sıvı fazdaki adsorpsiyon sistemlerinde özellikle ağır metallerin adsorpsiyonunda oldukça kısıtlı bir tahmin sergiler (Febrianto vd., 2009). Temkin izoterm modeli Eşitlik 1.9 ile tanımlanmaktadır;

$$q_e = \frac{RT}{B} \ln A + \frac{RT}{B} \ln C_e \quad (1.9)$$

B ; Adsorpsiyon potansiyeli (birimsiz)

A ; Temkin izoterm sabiti (L/mg)

R ; Gaz sabiti (J/mol K)

Eşitlik 1.9'e göre q_e ' ye karşılık $\ln C_e$ grafiği çizilerek A ve B değerleri hesaplanabilir.

1.4.6. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiği, adsorpsiyonun zamana bağlılığı olarak bilinmektedir. Adsorpsiyon kinetiğinin değerlendirilebilmesi için adsorpsiyon için denge süresinin tespit edilmesi gerekmektedir. Bu adım adsorpsiyon işleminin hızına etki eden basamakların anlaşılması için önemlidir. Bir çözeltide bulunan adsorbatın adsorban tarafından tutulması aşağıda sıralanan 4 ana basamağı içerir (Mathews ve Weber, 1976);

1. Gaz ya da sıvı fazda bulunan adsorbat molekülleri, adsorbanı kaplayan bir film tabakasına difüze olur. Bu basamak, adsorpsiyon düzeneğinde belirli bir hareketlilik olduğu için çoğunlukla ihmal edilir.

2. Film tabakasına gelen adsorbatın, adsorban gözeneklerine difüzyonu.
3. Adsorbatın, adsorbanın gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeylere difüzyonu (tanecik içi difüzyon).
4. Adsorbatın, adsorbanın gözenek yüzeyinde tutunması (sorpsiyon).

Eğer adsorbanın bulunduğu faz hareketsiz ise 1. basamak en yavaş ve adsorpsiyon hızını belirleyen basamaktır. Bu nedenle eğer akışkan hareket ettirilirse, yüzey tabakasının kalınlığı azalacağı için adsorpsiyon hızı artacaktır. 4. basamak ölçülemeyecek kadar hızlı olduğundan ve ilk basamakta iyi bir karıştırma olduğunda, adsorpsiyon hızını tayin eden basamaklar 2. ve 3. basamaklar olacaktır. 2. basamak adsorpsiyon prosesinin ilk birkaç dakikasında ve 3. basamak ise adsorpsiyon prosesinin geri kalan daha uzun süresinde meydana geldiğinden, adsorpsiyon hızını tam olarak etkileyen basamağın 3. basamak olabileceği söylenebilir (Abak, 2008).

Adsorpsiyon kinetiğini açıklamak amacı ile türetilen denklemlerden en yaygın olarak kullanılanları; yalancı birinci ve ikinci mertebeden kinetik modeller ile tanecik içi difüzyon modelidir.

1.4.6.1. Yalancı Birinci Mertebeden Kinetik Model

1898’de Lagergren tarafından ortaya konulan yalancı birinci mertebeden kinetik model genellikle adsorpsiyon işleminin ilk dakikaları için, yani henüz dengeye ulaşılmayan zamanlar için uygulanabilir (Lagergren, 1898; Sing ve Srivastava, 1999). Bu adsorpsiyon hız eşitliği,

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q) \quad (1.10)$$

denklemleri ile ifade edilir. Eşitlik $t=0$, $q=0$ ve $t=t$ ve $q=q_t$ sınır şartlarına göre integre edilirse;

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (1.11)$$

şeklini alır. Burada q_e (mg/g) ve q_t (mg/g) dengede ve bir t anında adsorban üzerinde adsorplanan adsorbat miktarlarını gösterir. k_1 (min^{-1}) ise yalancı birinci mertebeden hız sabitidir. $\ln(q_e - q_t)$ ’ye karşı t grafiği bir doğru teşkil eder ve bu kinetik modelin adsorpsiyon

verilerine uygun olup olmadığı hakkında bilgi verir. q_e ve k_1 grafiğin kesim noktasından ve eğimden bulunabilir.

1.4.6.2. Yalancı İkinci Mertebeden Kinetik Model

İkinci dereceden kinetik model tüm adsorpsiyon süresince hız kontrol basamağı mekanizmasıyla uyum halindedir ve aşağıdaki eşitlik ile verilir (Ho ve McKay, 1999):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (1.12)$$

Bu eşitlik tekrar düzenlendiğinde;

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (1.13)$$

şeklini alır. k_2 (g/mg min), ikinci mertebeden hız sabitidir. $t/q_t - t$ arasında çizilen grafik bir doğru teşkil ederse, bu doğru kinetik verilerle ikinci mertebe kinetik modelin uyumluluğunu gösterir. q_e ve k_2 doğrunun eğiminden ve kesim noktasından belirlenebilir.

1.4.6.3. Tanecik İçi Difüzyon Modeli

Weber ve Morris tarafından geliştirilen tanecik içi difüzyon modeli ise birinci ve ikinci mertebeden kinetik modeller ile tam olarak açıklanamayan difüzyon mekanizmalarında kullanılabilmektedir ve aşağıdaki eşitlik ile verilir (Weber ve Morris, 1963; Tsibranska ve Hristova, 2011):

$$q_t = k_{id} t^{1/2} + C \quad (1.14)$$

k_{id} (mg/g min^{1/2}) tanecik içi difüzyon hız sabiti, C (mg/g) ise sınır tabaka kalınlığını karakterize eden bir sabittir. k_{id} ve C , q_t ve $t^{1/2}$ arasında çizilen grafiğin eğimi ve kesim noktasından tayin edilebilir. q_t 'nin $t^{1/2}$ 'ye karşı çizilen grafikte çoklu lineer korelasyonu gözlenebilir. Grafik doğrusunda gözlemlenen ilk keskin bölüm, film difüzyonunu veya adsorpsiyonunu gösterir. İkinci bölüm daha ileri bir adsorpsiyon bölümü, yani tanecik içi difüzyonun hız kontrol derecesi olduğu bölümdür. Üçüncü bölüm ise denge bölümüdür ve

bu bölümde tanecik içi difüzyon, çözeltide çok az kalan madde konsantrasyonundan dolayı yavaşlamaya başlar (Gündoğdu, 2010).

1.4.7. Önceki Çalışmalar

Hyder ve arkadaşları (2015), sulu çözeltilerden Cr(VI) iyonlarının, hayvan kemiklerinden elde edilen kemik kömür ile uzaklaştırılma potansiyelini araştırmışlardır. Bu amaçla; Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyon verimini etkileyebilecek sulu çözelti pH'ı, başlangıç Cr(VI) konsantrasyonu ve kemik kömürü miktarı gibi şartların optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Çalışmada, sulu çözeltideki mevcut Cr(VI) konsantrasyonu 5-800 mg L⁻¹ aralığında değiştirilerek denge çalışmaları yapılmış ve elde edilen verilere adsorpsiyon izotermi uygulanmıştır. Başlangıç Cr(VI) konsantrasyonunun 10 mg L⁻¹, sulu çözelti pH'ının 1.0 ve kemik kömürü miktarının 2.0 g olduğu şartlarda %100 Cr(VI) giderimi elde edilmiştir. Kemik kömürünün maksimum adsorpsiyon kapasitesi ise 800 mg L⁻¹ başlangıç Cr(VI) konsantrasyonunda 4.8 mg g⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Cr(VI) iyonlarının kemik kömürü üzerine adsorpsiyon kinetiği ikinci dereceden kinetik model ile adsorpsiyon izotermi ise Langmuir izoterm modeli ile tanımlanmıştır. Sonuç olarak kemik kömürü ile sulu çözeltilerden Cr(VI) iyonları gideriminin verimli bir şekilde yapılabileceği tespit edilmiştir.

Song ve arkadaşları (2015), yaptıkları çalışmada amin grupları ile modifiye edilen manyetik mısır sapı ile sulu çözeltiden Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonunu ve Cr(VI)'nın toksik olmayan Cr(III) iyonlarına indirgenme şartlarını araştırmışlardır. Birçok farklı parametrelerin optimizasyonu ile gerçekleştirdikleri çalışmada, 1.0 g/L mısır sapı miktarında maksimum adsorpsiyon verimini pH 3.0'da elde etmişlerdir. Adsorpsiyon çalışmaları sonucunda elde edilen veriler, Langmuir izoterm modeline ve yalancı ikinci dereceden kinetik modele başarılı bir şekilde uygulamışlardır.

Tonetti ve arkadaşları (2014) yaptıkları çalışmada, Cu(II) ve Cr(VI) iyonlarının sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında, UV ile işlem yapılarak elde edilen kitosan kaplı pamuklu gazlı bezin, adsorban olarak kullanılabilirliğini analiz etmişlerdir. Adsorban, SEM, EDX, FTIR-ATR, elementel analiz ve XPS ile karakterize edilmiştir. Adsorpsiyon verimi üzerine farklı proses parametrelerinin etkileri araştırılmıştır. Cu(II) ve Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonu için optimum pH sırasıyla 3.0 ve 5.0 olarak tespit edilmiştir. Adsorpsiyon kinetiği her iki metal iyonu için de yalancı ikinci dereceden kinetik modelle

tanımlanmıştır. Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonu Langmuir, Cu(II) iyonlarınınki ise Freundlich izoterm modelleriyle açıklanmıştır.

Çakır ve arkadaşları (2013) yapmış oldukları çalışmada ağır metal gideriminde yaygın olarak kullanılan aktif karbona alternatif olabilecek daha ucuz ve bol bulunabilen yeni bir doğal adsorban madde elde edilmesini amaçlamışlardır. Adsorban olarak ceviz ağacı talaşı (*Juglans regia* L.) kullanılmış ve Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyon verimi üzerine etkili olan temas süresi, sulu çözelti pH'ı, adsorban konsantrasyonu, başlangıç metal iyonu konsantrasyonu ve sıcaklık gibi parametreler araştırılmıştır. Cr(VI) iyonlarının maksimum adsorpsiyon verimi için denge süresi 120 dakika, pH 2.0, sıcaklık 40°C ve adsorban konsantrasyonu 10 g/L olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon deneylerinden elde edilen veriler çeşitli adsorpsiyon izotermine uygulanmış ve Langmuir izoterm modelinin uygun olduğu görülmüştür. Ceviz ağacı talaşının maksimum adsorpsiyon kapasitesi 7,46 mg g⁻¹ olarak bulunmuştur. Yapılan çalışmayla, ceviz ağacı talaşı (*Juglans regia* L.)'nın aktif karbona alternatif bir adsorban olabileceği sonucuna varılmıştır.

Kalıpçı ve arkadaşları (2013) yaptıkları çalışmada, sulu çözeltilerden Cr(VI) iyonlarının ham ve ultrasonik aktifleştirilmiş ticari aktif karbon ile giderimini araştırmışlardır. Adsorpsiyon üzerine temas süresi ve sulu çözelti pH'ının etkileri incelenmiş olup, adsorpsiyon işleminin Freundlich ve Langmuir izoterm modellerine uygunluğu araştırılmıştır. Sonuç olarak, adsorpsiyonun dengeye ulaşması için 120 dakikalık temas süresinin yeterli olduğu görülmüştür. pH 2.0'da en yüksek adsorpsiyon verimi elde edilirken, pH yükseldikçe verimin düştüğü belirlenmiştir. pH 2.0'da, 25 °C sıcaklıkta, 200 rpm karıştırma hızında, 25 mg/L başlangıç Cr(VI) çözeltisi ve 200 mg/L aktif karbon konsantrasyonlarında yapılan deneylerde, ham aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesi 100 mg/g iken, 20 kHz frekansta, 100 W ultrasonik güçte 10 dakika süreyle ultrasonik işlem sonucunda elde edilen aktif karbon kullanıldığında kapasite 111 mg/g'e yükselmiştir. Böylece aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesi, ultrasonik ön işlem ile arttırılmıştır. Cr(VI) iyonlarının ham ve aktifleştirilmiş aktif karbon ile adsorpsiyonu için, Langmuir izoterm modelinin uygun olduğu belirlenmiştir.

Erduran ve Öktem (2011) yaptıkları çalışmada, Cr(VI) iyonlarının sulu çözeltilerden adsorpsiyon yöntemiyle uzaklaştırılmasında poli (2,5-dihidro-2,5-dimetoksifuran)'ı (pDHMF) ve pDHMF'yi CS₂ ile modifiye ettikten sonra elde ettikleri maddeyi (CS₂/pDHMF) adsorban olarak kullanmışlardır. pDHMF ve CS₂/pDHMF'in sulu çözeltilerden Cr(VI) iyonlarını adsorplama özellikleri; sulu çözelti pH'ı, başlangıç metal

iyonu derişimi, denge süresi ve sıcaklık parametreleri açısından belirlenmiştir. Maksimum adsorpsiyon verimi pH 1.5'te ve 100 dakikalık denge süresi sonunda elde edilmiştir. CS₂/pDHMF'in maksimum adsorpsiyon kapasitesi 37.50 mg/g olarak tespit edilmiş olup, modifikasyon işlemlerinin adsorpsiyon veriminin maksimum değere ulaştığı denge süresini değiştirmediği, ancak maksimum adsorpsiyon kapasitesini yaklaşık 2-3 kat artırdığı bulunmuştur.

Duran ve arkadaşları (2010) yaptıkları çalışmada, Cr(VI) iyonlarının sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında Afrormosia ağacı kabuklarının adsorban olarak kullanılabilirliğini araştırmışlardır. Bu amaçla ağaç kabukları hiçbir fiziksel ve kimyasal işleme tabi tutulmadan öğütölmüş ve 0.15 mm' den daha küçük boyuttaki tanecikler adsorpsiyon işlemlerinde kullanılmıştır. Adsorpsiyon deneyleri kesikli (batch) sistemle yürütölmüş olup, metal iyonu analizlerinde FAAS tekniği kullanılmıştır. Cr(VI)'nın adsorpsiyon verimi; başlangıç sulu çözelti pH'ı yanında denge süresi, başlangıç Cr(VI) konsantrasyonu ve sıcaklık gibi çeşitli deneysel parametreler açısından incelenmiştir. pH 2.5'te uzaklaştırma verimi en yüksek seviyeye çıkmıştır. Elde edilen deneysel veriler çeşitli kinetik ve izoterm modellerine uygulanmış ve termodinamik parametreler hesaplanmıştır.

Selen ve arkadaşları (2010) yaptıkları çalışmada, selölozik bir yapıya sahip olan fışık kabukları sülfürik asitle muamele edilerek etkin bir yapı kazandırılmış ve Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonunda kullanılmıştır. Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonuna başlangıç sulu çözelti pH'sı, temas süresi, başlangıç Cr(VI) konsantrasyonu ve sıcaklığın etkisi incelenmiştir. Cr(VI) iyonlarının sülfürik asitle muamele edilen fışık kabukları (SMFK) üzerine en yüksek düzeyde pH 1.5'de adsorplandığı belirlenmiştir. Başlangıç konsantrasyonu 100 ile 500 mg/L arasında değişen Cr(VI) çözeltilerinin farklı sıcaklıklarda (20-60°C) SMFK ile temas ettirilmesi sonucunda elde edilen denge verileri Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermlerine uygulanmıştır. Sıcaklığın 20°C'den 60°C'ye çıkarılmasıyla Langmuir eşitliğinden hesaplanan maksimum adsorpsiyon kapasitesi (q_{max}) 351.6 mg/g'dan 373.3 mg/g'a yükselmiştir. Langmuir izoterm verilerini kullanarak hesaplanan termodinamik parametreler (ΔH , ΔG , ΔS) doğrultusunda prosesin endotermik olduğu sonucuna varılmıştır.

Malkoç ve Nuhoğlu (2006), deri sepileme maddesi üreten bir fabrikanın atığı olarak ortaya çıkan palamut meşesi (*Quercus ithaburensis*) ile Cr(VI) iyonlarının giderimini sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda incelenmiştir. Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonuna kolon

yüksekliği ve Cr(VI) konsantrasyonunun etkisi araştırılmış; palamut meşesi atığı ile Cr(VI) iyonlarının gideriminde, besleme çözeltisindeki metal konsantrasyonunun artması ile yatak kapasitesinin arttığı ve kullanılan yatak hacmi sayısının azaldığı görülmüştür. Aynı zamanda, kolon yüksekliğinin artmasıyla kırılma zamanı, kullanılan yatak hacmi sayısı ve yatak kapasitesinin de arttığı gözlenmiştir.

Türkaslan (2006), iletken polimer-kil kompozitlerinin adsorpsiyon özelliklerini incelemiştir. Adsorpsiyon parametreleri olarak değişen sulu çözelti pH'ı, sıcaklık, zaman, derişim ve adsorban miktarı seçilerek, Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonu homopolimer, kompozitler ve ponza üzerinde incelenmiştir. Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonu kompozitlerde ponzadan oldukça yüksek olduğu belirlenmiştir. Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonu SEM ve FTIR analizleri ile de desteklenmiştir. Adsorban maddeler üzerine Cr(VI)'nın adsorpsiyonunun hem Freundlich hem de Langmuir izotermine uyduğu görülmüştür.

Süner ve arkadaşları (2006) yaptıkları çalışmada, Soma Termik Santrali'nden temin edilen uçucu küller kullanılarak sulardaki Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonunu incelenmiştir. Adsorpsiyona etki eden parametreler olarak; sulu çözelti pH'ı, sıcaklık, başlangıç metal iyonu konsantrasyonu, adsorban miktarı, karıştırma hızı ve temas süresi seçilmiştir. Oda sıcaklığında ve geniş bir pH aralığında, 2.0 g uçucu kül ile 10 mg/L metal iyonu konsantrasyonunda Cr(VI) iyonlarının yaklaşık %60'ının adsorplandığı tespit edilmiştir. Bu şartlarda uçucu külün adsorpsiyon kapasitesi 3.0 mg/g olarak hesaplanmıştır.

Altundoğan ve arkadaşları (2004) yaptıkları çalışmada şeker pancarı küspesinden (ŞPK) sülfürik asit ile karbonizasyon sonucu elde edilen aktif karbonun sulu çözeltiden Cr(VI) iyonlarını giderme özellikleri incelenmiştir. H₂SO₄/ŞPK ağırlık oranının 2 olarak kullanılmasıyla elde edilen aktif karbon kullanılarak yapılan çalışmanın sonuçları, Langmuir ve Freundlich izotermine uygulandığında, Langmuir izotermine daha iyi uyum sağladığı belirlenmiştir. Şeker pancarından elde edilen karbonize maddenin Langmuir adsorpsiyon kapasitesi 25, 40 ve 55°C sıcaklıklarda yaklaşık 24, 35 ve 37 mg/g olarak hesaplanmıştır. Termodinamik çalışmalar, adsorpsiyon prosesinin kendiliğinden meydana gelen endotermik bir olay olduğunu göstermiştir.

Demiral ve arkadaşları (2006) yaptıkları çalışmada, zeytin küspesi piroliz katı ürününden, 850°C'de su buharı aktivasyonu ile elde edilen aktif karbon kullanılarak, sulu çözeltilerden adsorpsiyon yöntemi ile Cr(VI) iyonlarının giderimi gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon çalışmalarında; sulu çözelti pH'ı, sıcaklık ve tanecik boyutunun giderim

üzerine etkileri incelenmiş olup, denge ve kinetik incelemeler yapılmıştır. Deneysel çalışmaların sonucunda, başlangıç sulu çözelti pH değerinin 1.5 olması durumunda Cr(VI) adsorpsiyonunun maksimum olduğu görülmüştür. Adsorpsiyon denge verilerinin Langmuir izotermine uyduğu ve adsorpsiyonun ikinci dereceden kinetik modele göre yürüdüğü belirlenmiştir.

Mahramanlıoğlu ve arkadaşları (2001) yaptıkları çalışmada, Ağaçlı Linyit kömürlerinden elde edilen aktif kömürü sulu çözeltilerden Cr(VI) iyonlarını uzaklaştırmak için kullanılmışlardır. Cr(VI) adsorpsiyonu; başlangıç metal iyonu konsantrasyonu, zaman, pH, adsorban konsantrasyonu ve sıcaklığın fonksiyonu olarak çalışılmıştır. Adsorpsiyon verileri Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygulanmış olup, adsorpsiyon hız sabitlerini hesaplamak için Lagergren eşitliği kullanılmıştır. Adsorbe edilen Cr(VI) miktarı pH değerinin ve sıcaklığın azalmasıyla artmıştır.

Toprak ve Girgin (2000) yaptıkları çalışmada, Balıkesir-Bigadiç klinoptilolitlerinin asit aktivasyonunu ile hazırladıkları adsorbanın deri sanayii atık sularındaki kromun uzaklaştırılmasında kullanılabilirliğini araştırmışlardır. Klinoptilolit aktivasyonu amacıyla; HNO_3 , H_2SO_4 ve HCl kullanılarak, aktivasyona pH, asit derişimi, tanecik büyüklüğü, katı/sıvı oranı, süre ve sıcaklığın etkileri krom adsorpsiyon testleri ile belirlenmiştir. Deney sonuçları, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$ formundaki kromun pH 1.35’de adsorbe olduğunu ve aktivasyon için kullanılan asitlerin uygunluk sırasının da $\text{HNO}_3 > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{HCl}$ olduğunu göstermektedir. HNO_3 ve H_2SO_4 ile aktive edilmiş klinoptilolit çözeltiden krom adsorpsiyon değerleri (Cr derişimi: 100 mg/L, klinoptilolit/Cr çözeltisi oranı: 1/2 mg/mL) 60 ve 120 dakikalık süreler sonunda sırasıyla 0,061 mg g⁻¹ ve 0,064 mg g⁻¹ olmaktadır. Çalışmada, Uğur-Gül Dericilik’ten temin edilen ve 3120 mg/L konsantrasyonunda krom içeren atık su ile önceden belirlenmiş optimum koşullarda adsorpsiyon deneyleri yapılmış olup, HNO_3 ve H_2SO_4 ile aktive edilmiş klinoptilolit çözeltiden krom adsorpsiyon değerleri sırasıyla 0.624 mg/g ve 0.201 mg g⁻¹ olarak belirlenmiştir.

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

2.1. Materyal ve Metot

2.1.1. Adsorbanın Hazırlanması

Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyon yöntemiyle sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında adsorban olarak, ülkemiz için endemik bir tür olan ve Batı Karadeniz Bölgesi'nde, Kızılırmak ile Uludağ arasında yetişen Uludağ Gökmarı (*Abies nordmanniana subsp. bornmulleriana*) (Şekil 2.1) talaşı kullanılmıştır. Uludağ Gökmarı talaşı hiçbir fiziksel ve kimyasal işleme tabi tutulmadan öğütülmüş ve 0.15 mm'den daha küçük boyuttaki tanecikler adsorpsiyon işlemlerinde kullanılmıştır.



Şekil 2.1. Uludağ Gökmarının genel görünüşü

2.1.2. Kullanılan Kimyasallar ve Çözeltiler

Bu çalışmada kullanılan tüm kimyasallar analitik saflıkta olup Merck (Darmstadt, Germany) veya Fluka (Buch, Switzerland) firmalarından temin edilmiştir. Tüm çalışmalarda distile/deiyonize su kullanılmıştır. Çalışmalarda seyreltilerek kullanılmak üzere, 5000 mg/L konsantrasyonunda stok Cr(VI) çözeltisi hazırlanmıştır. Bu amaçla 1.413 g $K_2Cr_2O_7$ 'tan bir behere tartılarak saf suyla çözülmüş ve 100 mL'lik balon jöjeye alınıp, üzeri saf su ile tamamlanmıştır. Deneylerde kullanılan çalışma çözeltileri, stok çözeltiden seyreltme yapılarak hazırlanmıştır.

2.1.3. Kullanılan Cihazlar

Adsorbanın karakterizasyonunda ve adsorpsiyon deneylerinde kullanılan tüm cihazlar, marka ve modelleriyle birlikte Tablo 2.1’de verilmiştir.

Tablo 2.1. Analizlerde kullanılan cihazlar

		Kullanılan cihaz, marka ve model
Karakterizasyon Analizleri	FTIR Analizleri	Perkin Elmer 1600 model FTIR spektrofotometre
	Nem miktarı tayini	Santez SE 125 marka etüv
Adsorpsiyon Deneyleri	Metal tayinleri	Perkin Elmer AAnalyst 400 model FAAS
	Adsorpsiyon testleri	BOECO PSU-15İ model mekanik çalkalayıcı
	Santrifüjleme	BOECO S-8 model santrifüj cihazı
	pH analizleri	Hanna pH-2221 model masaüstü pH metre
	Numune tartımları	Sartorius BP1106 model analitik terazi
	Karıştırıcı	Ika Rct Basic model manyetik karıştırıcı

2.1.4. Uludağ Göknarı Talaşının Karakterizasyonu

Uludağ Göknarı talaşı; nem miktarı, pH_{pzc} ve FTIR analizleri gibi tekniklerle karakterize edilmiştir.

Adsorbanın nem miktarını belirlemek için, analitik terazide boş ve temiz bir petri kabının darası alınmış ve sonuç kaydedilmiştir. Daha sonra petri kabına 0.200 g Uludağ Göknarı talaşı konulmuş ve numune içerikli petri kabı tartımı kaydedilmiştir. Petri kabı, 105°C’deki etüvde 4 saat bekletildikten sonra etüvden çıkarılıp soğutulularak tartılmış ve tartım sonucu kaydedilmiştir. Adsorbanın nem miktarı (%) eşitlik 2.1 kullanılarak hesaplanmıştır:

$$NM(\%) = [(C - D) / (C - B)] \times 100 \quad (2.1)$$

NM ; Nem miktarı (%)

- B* ; Petri kabının kütlesi (g)
C ; Petri kabı ve numune kütlesi toplamı (g)
D ; Petri kabı ile geride kalan madde kütlesi toplamı (g)

Bir adsorbanın nötral yük noktasındaki pH'sı (pH_{pzc} , point of zero charge) ya da izoelektrik noktadaki pH'sı, adsorbanın net yüzey yükünün sıfır olduğu noktadaki pH değeri anlamına gelmektedir (Ozdes ve Duran, 2014). Uludağ Göknarı talaşının pH_{pzc} değerinin tayini için, 0.100 g adsorban ile başlangıç pH değerleri 2.0–8.0 arasında 0.1'er M bir seri KCl çözeltisi 24 saat süreyle çalkalanmıştır. Çözeltilerin pH'ları 0.1 M NaOH ya da 0.1 M HNO_3 ile ayarlanmıştır. Çalkalama sonucunda, adsorbanla çözelti birbirinden santrifüjle ayrılmış ve çözeltilerin denge pH değerleri pH metre ile ölçülmüştür. Başlangıç pH değerlerinden denge pH değerleri çıkartılarak y eksenine (ΔpH), başlangıç pH değerleri de x eksenine yerleştirilerek bir grafik çizilmiştir. Grafiğin x eksenini, ordinatın sıfır olduğu değerden kestiği nokta pH_{pzc} olarak kaydedilmiştir (APHA, 1985).

Fourier Transform Infrared (FTIR) spektrometrisi, incelenmek istenen örnek makromolekülleri, fonksiyonel gruplarının titreşimlerinden kaynaklanan fonksiyonel, yapısal ve kompozisyonel bilgilerin elde edilmesini sağlayan bir yöntemdir. FTIR spektrometrik yöntemle; iki bileşiğin aynı olup olmadığı, yapıdaki bağların durumu ve bağlanma yerleri, yapının aromatik ya da alifatik olup olmadığı ve asidik veya bazik fonksiyonel gruplar gibi pek çok kalitatif ve kantitatif bilgi elde edilebilir. Bu çalışmada FTIR spektrometrik yöntemden faydalanılarak, Uludağ Göknarı talaşının yapısında bulunan, adsorpsiyondan sorumlu olabilecek fonksiyonel grupların aydınlatılması amaçlanmıştır. Bu nedenle adsorbanın $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında FTIR spektrumu alınmıştır.

2.1.5. Adsorpsiyon Çalışmaları

Cr(VI) iyonlarının atık sulardan Uludağ Göknarı talaşı üzerinde adsorpsiyonla giderim verimi; sulu çözelti pH'ı, denge süresi, adsorban miktarı, başlangıç Cr(VI) konsantrasyonu ve tuz etkisi gibi çeşitli deneysel parametreler açısından test edilmiştir. Elde edilen sonuçlar kullanılarak denge ve kinetik açıdan değerlendirmeler yapılmıştır. Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyon mekanizmasının aydınlatılabilmesi için elde edilen verilere; Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkovich (D-R) ve Temkin izoterm modelleri

uygulanmış ve modellerle ilgili sabitler hesaplanarak, sonuçlar yorumlanmıştır. Ayrıca kinetik şartların incelenmesinde yalancı birinci ve ikinci mertebeden hız ifadeleriyle tanecik içi difüzyon modeli uygulanmıştır.

Adsorpsiyon deneyleri çalkalama yöntemi (batch) ile yürütülmüştür. Bunun için 15 mL hacimli kapaklı polipropilen (PP) santrifüj tüplerine Uludağ Göknarı talaşından 0.100 g tartıldıktan sonra üzerlerine pH değerleri 0.1 mol/L HNO₃ veya 0.1 mol/L NaOH ile 2.0'a ayarlanmış 50-650 mg/L başlangıç konsantrasyon aralığındaki Cr(VI) çözeltilerinden 10'ar mL ilave edilmiştir. Adsorbat/adsorban karışımları 800 rpm hızda mekanik çalkalayıcı üzerinde 5-360 dakika zaman aralıklarında çalkalanmıştır. Daha sonra adsorbat çözeltileri adsorbandan 3500 rpm hızda 5 dakika santrifüj edilerek ayrılmıştır. Çözeltide adsorplanmadan kalan Cr(VI) iyonları konsantrasyonları Alevli Atomik Adsorpsiyon Spektrofotometrik (FAAS) yöntemle tayin edildikten sonra, 1 g Uludağ Göknarı talaşının adsorpladığı Cr(VI) miktarı mg/g cinsinden ve yüzde adsorpsiyon oranı olarak sırasıyla eşitlik 2.2 ve 2.3 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$q_e = \frac{(C_o - C_e) \times V}{m} \quad (2.2)$$

$$\text{Adsorpsiyon (\%)} = \frac{C_o - C_e}{C_o} \times 100 \quad (2.3)$$

q_e ; 1 g Uludağ göknarı talaşının adsorpladığı Cr(VI) miktarı (mg/g)

C_o ; Başlangıç Cr(VI) konsantrasyonu (mg/L)

C_e ; Dengede çözeltide adsorplanmadan kalan Cr(VI) miktarı (mg/L)

V ; Çözelti hacmi (mL)

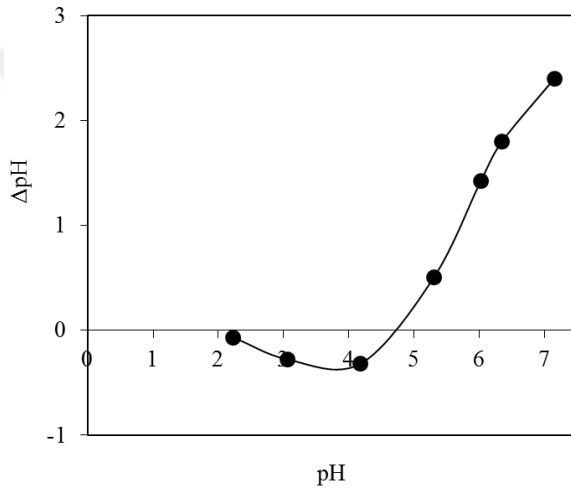
m ; Uludağ göknarı talaşı miktarı (g)

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Karakterizasyon Sonuçları

Adsorbanın karakterizasyonu için öncelikle nem miktarı tayini yapılmış olup, elde edilen sonuçlardan Uludağ Göknarı talaşının nem miktarı %8.30 olarak hesaplanmıştır.

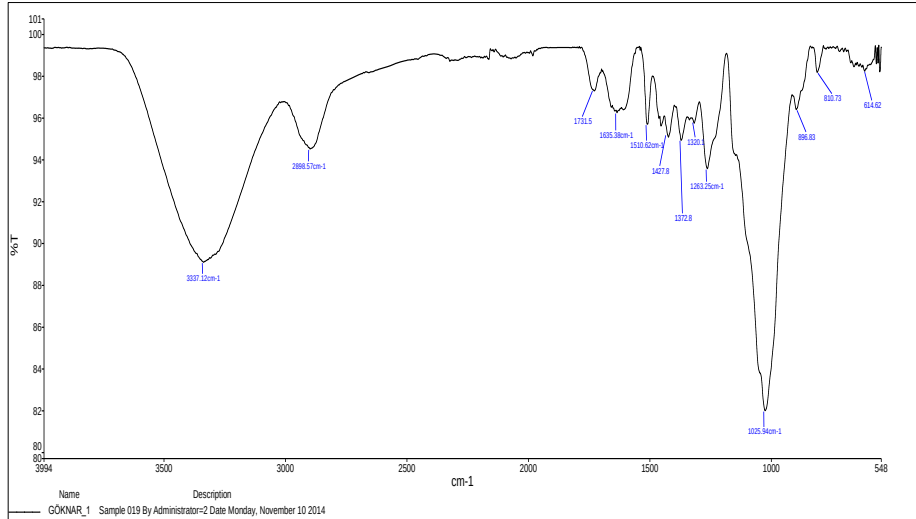
Adsorbanın pH_{pzc} değerinin hesaplanmasında kullanılan pH'ya karşılık ΔpH grafiği Şekil 3.1'de verilmiştir. Grafikten de görüldüğü gibi, grafiğin x eksenini, ordinatın sıfır olduğu değerden kestiği nokta yani pH_{pzc} değeri 4.7'dir.



Şekil 3.1. pH_{pzc} tayini için başlangıç çözelti pH'sına karşı ΔpH grafiği

Uludağ Göknarı talaşının pH_{pzc} değerinin 7.0'dan düşük çıkması, adsorbanın yapısındaki asidik grupların bazik gruplara göre daha baskın olduğuna işaret etmektedir (Mestre vd., 2007; Ozdes vd., 2014). Adsorbanların pH_{pzc} değerinin bilinmesi, adsorpsiyon veriminin hangi pH aralığında daha yüksek olacağını, dolayısıyla adsorpsiyon deneylerinin yapılacağı pH değerlerini tahmin etmede yardımcı olmaktadır. Sulu çözeltinin pH değeri adsorbanın pH_{pzc} değerinden daha küçük olduğu durumlarda ($pH < pH_{pzc}$), adsorbanın net yüzey yükü pozitif olup, Cr(VI) gibi sulu çözeltide anyonik formda bulunan türlerin adsorpsiyonu için en ideal durumdur. Tersi durumda, yani sulu çözeltinin pH değeri adsorbanın pH_{pzc} değerinden daha büyükken ($pH > pH_{pzc}$), adsorbanın net yüzey yükü negatif olup, Cd(II), Pb(II) ve Cu(II) gibi sulu çözeltide katyonik formda bulunan türlerin adsorpsiyonu için en uygun durumu oluşturur (Li vd., 2013).

Uludağ Göknarı talaşının yüzey fonksiyonel gruplarının belirlenmesi amacı ile alınan FTIR spektrumları Şekil 3.2'de gösterilmiştir (URL-4, 2015).



Şekil 3.2. Uludağ Göknarı talaşı için FTIR spektrumu

Şekil 3.2’de verilen spektrum incelendiğinde; 3337.12 cm^{-1} , 2898.57 cm^{-1} , 1731.5 cm^{-1} , 1372.8 cm^{-1} , 1320.1 cm^{-1} , 1025.94 cm^{-1} , 896.63 cm^{-1} ve 810.73 cm^{-1} ’de belirgin piklerin olduğu görülmektedir. Elde edilen literatür bilgilerine dayanılarak, Uludağ Göknarı talaşı için 3337.12 cm^{-1} görülen pik O-H yapısının göstergesi olarak alkolik, fenolik ve karboksilik grupların varlığını göstermektedir. 2898.57 cm^{-1} görülen pikler C-H yapısını ve 1731.5 cm^{-1} civarında görülen pikler ise C=O bağlarına işaret etmektedir. Bunların dışında 1372.8 cm^{-1} ve 1320.1 cm^{-1} ’de görülen pikler C=S ve C–N esneme titreşimlerini, 1025.94 cm^{-1} ’de görülen pik C-O gerilmesini gösterirken, 896.63 cm^{-1} ve 810.73 cm^{-1} görülen piklerin ise aromatik C-H yapısından kaynaklandığı düşünülmektedir (Kaewsarn ve Yu, 2001; Gündoğdu, 2010).

3.2. Adsorpsiyon Çalışmaları

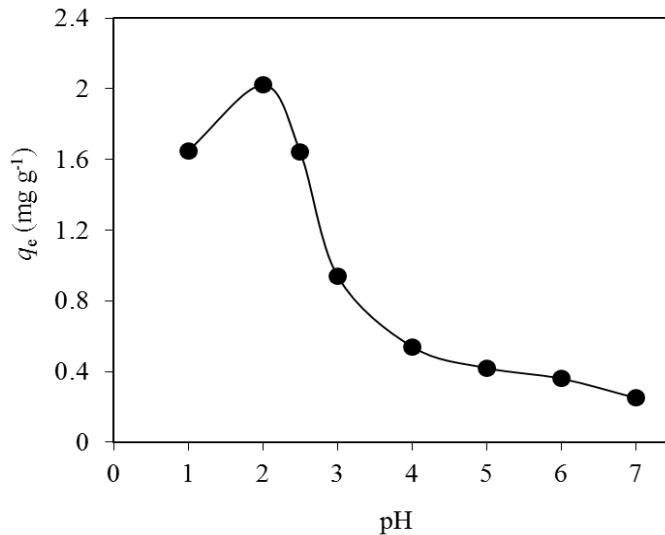
Uludağ Göknarı talaşı üzerinde Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyon yöntemiyle uzaklaştırılma potansiyeli çeşitli deneysel parametreler açısından incelenmiştir. Bu amaçla öncelikle adsorpsiyon verimi üzerine başlangıç sulu çözelti pH’ının (pH 1.0-7.0 aralığında) ve denge süresinin (5-360 dakika zaman aralığında) etkileri incelenerek, bu parametrelerin optimizasyonu sağlanmıştır. Daha sonra Uludağ Göknarı talaşı miktarı (0.01-1.00 g) ve başlangıç Cr(VI) konsantrasyonu (50-1000 mg/L) değişiminin giderim üzerine etkileri araştırılmıştır. Adsorpsiyon kinetiğinin değerlendirilmesi amacıyla birinci ve ikinci mertebeden kinetik modeller ile parçacık içi difüzyon modeli, deneyler sonucu elde edilen

sayısal verilere uygulanmış ve ayrıca Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich ve Temkin izoterm modelleriyle adsorpsiyon mekanizması aydınlatılmış olup Uludağ Göknaı talaşının maksimum adsorpsiyon kapasitesi hesaplanmıştır.

3.2.1. Cr(VI) Adsorpsiyonuna Başlangıç Sulu Çözelti pH'sının Etkisi

Adsorpsiyon ortamının pH'sı, adsorbanın yüzey yükünü ve adsorbatın iyonlaşma derecesini etkileyebilmektedir. Ayrıca metal iyonları OH^- ve H_3O^+ iyonlarıyla yarışmalı olarak adsorban yüzeyine tutunduğundan, sulu çözeltinin pH'sı metal iyonlarının adsorpsiyonunu etkileyen önemli parametrelerden biri olarak görülmektedir (Taty-Costodes vd., 2003).

Bu nedenle, Cr(VI) iyonlarının Uludağ Göknaı talaşı üzerinde adsorpsiyonuna ilk olarak başlangıç sulu çözelti pH'ının etkileri incelenmiştir. Bu amaçla, öncelikle başlangıç Cr(VI) konsantrasyonları 50 mg/L olan ve pH değerleri 1.0–7.0 aralığında bir seri Cr(VI) çözeltisi hazırlanmıştır. 0.100 g Uludağ Göknaı talaşı, tüplere tartılmış ve hazırlanan çözeltilerin her birinden 10'ar mL alınarak ayrı ayrı tüplere konulmuştur. 4 saatlik çalkalamadan sonra çözeltilerde adsorplanmadan kalan Cr(VI) konsantrasyonu FAAS ile belirlenmiştir. Daha sonra 1 g adsorban üzerinde adsorplanan Cr(VI) miktarı (mg/g) hesaplanmıştır. Elde edilen verilerden pH'ya karşı q_e (mg/g) grafiğı çizilmiştir (Şekil 3.3).



Şekil 3.3. Cr(VI) iyonlarının Uludağ göknarı talaşı üzerine adsorpsiyonuna başlangıç pH etkisi (Başlangıç Cr(VI) konsantrasyonu: 50 mg/L, adsorban miktarı: 0.100 g)

Şekil 3.3 incelendiğinde, maksimum Cr(VI) adsorpsiyonunun (2.02 mg/g) pH 2.0'da gerçekleştiği ve pH'ın 2.0'dan 7.0'a yükseltilmesiyle, adsorpsiyon veriminin %40.4'ten %5.0'a azaldığı görülmektedir. Sulu çözeltilerde Cr(VI), ortamın pH'ına bağlı olarak asit kromat (HCrO_4^-), kromat (CrO_4^{2-}) ve dikromat ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) şeklinde bulunmaktadır. Düşük pH değerlerinde Cr(VI)'nın baskın formu HCrO_4^- olup, Uludağ Göknarı talaşının yüzeyi H_3O^+ iyonlarıyla çevrelenmiş durumda olduğundan adsorbanın fonksiyonel grupları pozitif yüklüdür. Dolayısıyla HCrO_4^- iyonları ile pozitif yüklü adsorban yüzeyi arasındaki kuvvetli elektrostatik etkileşimin sonucu olarak adsorpsiyon verimi düşük pH'larda artmıştır. Yüksek pH değerlerinde ise Cr(VI)'nın baskın formu olan $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ iyonları ile negatif yüklü Uludağ Göknarı talaşı yüzeyi arasındaki elektrostatik itmeden dolayı ve aynı zamanda adsorpsiyon ortamında aşırı miktarda bulunan OH^- iyonlarının, adsorban yüzeyindeki aktif adsorpsiyon bölgelerine tutunmak için $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ iyonlarıyla olan yarışmalı etkisi, adsorpsiyon veriminin azalmasına neden olmuştur (Bailey vd., 1999; Nematollahzadeh vd, 2015).

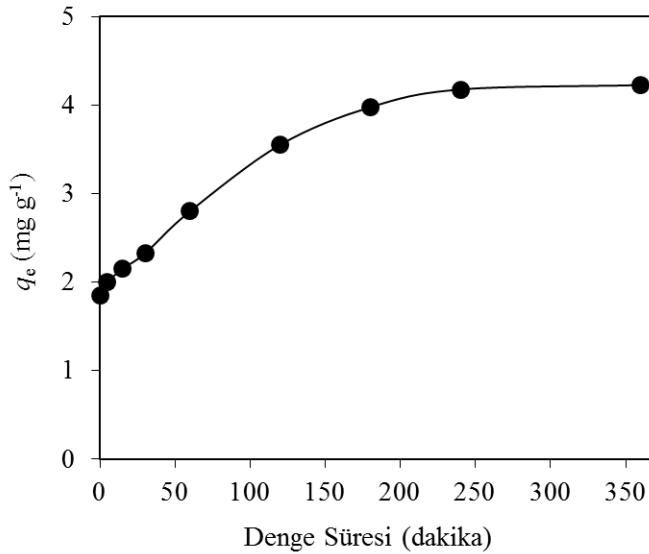
Adsorbanın net yüzey yükünün hangi pH değerlerinde negatif, hangi pH değerlerinde ise pozitif yüklendiğini tahmin edebilmek için adsorbanın pH_{pzc} değeri dikkate alınarak değerlendirme yapılabilir. Uludağ Göknarı talaşının pH_{pzc} değeri 4.7 olarak bulunmuştur. Bu değer altında adsorbanın net yüzey yükü pozitif, üzerinde ise negatiftir. Şekil 3.3'ten de görüleceği gibi, sulu çözeltide anyonik formda bulunan Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyon verimi, sulu çözelti pH'ının, adsorbanın pH_{pzc} değerinden daha düşük olduğu noktalarda ($\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$) yüksektir. pH değeri adsorbanın pH_{pzc} değerine yaklaştıkça, adsorpsiyon verimi giderek düşmekte ve pH_{pzc} değerinden daha yüksek pH değerlerinde ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$) ise bu azalış sabit olarak devam etmektedir. Bu nedenle, Cr(VI) gibi sulu çözeltide anyonik formda bulunan türlerin adsorpsiyonunda, adsorbanın pH_{pzc} değerinin altında bir pH değerinde çalışılması giderim verimini artıracak sonucuna varılmıştır (Malkoç ve Nuhoglu, 2006). Sonraki deneyler için optimum pH 2.0 olarak seçilmiştir.

3.2.2. Cr(VI) Adsorpsiyonuna Denge Süresinin Etkisi ve Adsorpsiyon Kinetiği

Uludağ Göknarı talaşı üzerinde maksimum Cr(VI) adsorpsiyonu için gerekli olan denge süresinin tespiti amacıyla yapılan deneylerde; başlangıç konsantrasyonları 100 mg/L olan ve pH değerleri 2.0'a ayarlanmış bir seri Cr(VI) çözeltisinin 10 mL'si ile 0100 g

Uludağ Göknaı talaşı, oda sıcaklığında 5 ile 360 dakika zaman aralığında farklı çalkalama sürelerinde muamele edilmiştir. alkalamadan sonra karışımlar birbirinden santrifüjle ayrılmış ve çözeltide adsorplanmadan kalan Cr(VI) konsantrasyonları FAAS ile belirlenmiştir. Elde edilen verilerden 1 g Uludağ Göknaı talaşının farklı zamanlarda adsorpladığı Cr(VI) miktarları (q_t) hesaplanmıştır.

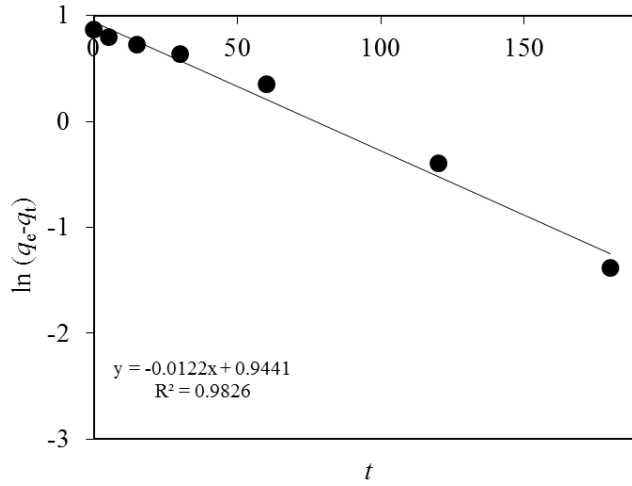
Sonuçlar, Cr(VI) iyonlarının Uludağ Göknaı talaşı üzerinde adsorpsiyonunun 3 aşamada gerçekleştiğini göstermektedir (Şekil 3.4). İlk aşamada (5-30 dakika zaman aralığında), Uludağ Göknaı talaşı yüzeyindeki aktif adsorpsiyon bölgelerinin açık olmasından dolayı adsorpsiyon hızında çarpıcı bir artış gözlenmiştir. Cr(VI) iyonlarının fiziksel adsorpsiyonla (fizisorpsiyon) Uludağ Göknaı talaşı yüzeyine tutunduğu bu aşamada yaklaşık olarak %35 oranında giderim verimi elde edilmiştir. Adsorpsiyon hızının giderek azalmakta olduğu ikinci aşamada ise (30-180 dakika zaman aralığında) Uludağ Göknaı talaşının gözenek içlerine doğru difüzyonunun gerçekleştiği düşünölmektedir. Son aşamada (180-360 dakika zaman aralığında) ise adsorpsiyon yüzeylerinin doygunluğa ulaşması sonucu adsorpsiyon hızında kayda değer bir değişme gözlenmemiş olup, Cr(VI) iyonlarının giderim verimi %63'e yükselmiştir (Zhang vd., 2015; Bayraktar, 2012). Bu nedenle Cr(VI) iyonlarının Uludağ Göknaı talaşı üzerine adsorpsiyonu için gerekli olan denge süresi 240 dakika olarak belirlenmiştir (Şekil 3.4).



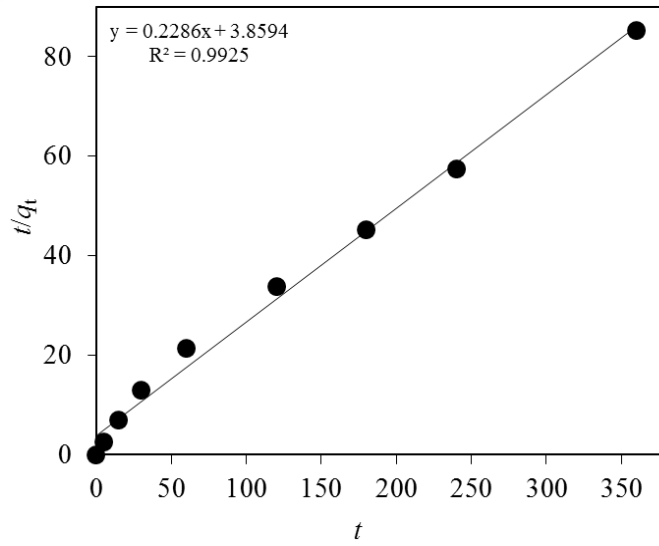
Şekil 3.4. Cr(VI) iyonlarının Uludağ göknaı talaşı üzerine adsorpsiyonuna denge süresinin etkisi (pH: 2.0, Başlangıç Cr(VI) konsantrasyonu: 100 mg/L, adsorban miktarı: 0.100 g)

Cr(VI) iyonlarının Uludağ Göknaı talaşı üzerine adsorpsiyon hızının tanımlanması amacıyla, denge çalışması sonucunda elde edilen verilere; yalancı birinci ve ikinci mertebeden kinetik modeller ile tanecik içi difüzyon modeli olmak üzere üç tip kinetik hız modeli uygulanmıştır. Yalancı birinci mertebeden adsorpsiyon kinetiğinin hız sabiti (k_1) ve modele göre dengede teorik olarak adsorplanan Cr(VI) ($q_{e \text{ hes}}$) miktarının tespit edilebilmesi için $\ln(q_e - q_t)$ 'ye karşılık t grafiğı çizilmiş (Şekil 3.5) ve çizilen grafiğın eğiminden k_1 değeri ile ordinat eksenini kesim noktasından $q_{e \text{ hes}}$ değeri hesaplanmıştır (Tablo 3.1). Yalancı ikinci mertebeden adsorpsiyon kinetiğinin hız sabiti (k_2) ve modele göre dengede teorik olarak adsorplanan Cr(VI) ($q_{e \text{ hes}}$) miktarı, t/q_t 'ye karşılık t grafiğı çizilerek (Şekil 3.6), sırasıyla, grafiğın eğiminden ve ordinat eksenini kesim noktasından tespit edilmiştir (Tablo 3.1).

Adsorpsiyon hızının tanımlanmasında hangi modelin daha uygun olduğuna karar verebilmek için, modellerin uygulanmasıyla elde edilen teorik adsorpsiyon miktarı ($q_{e \text{ hes}}$) ile deneysel adsorpsiyon miktarı ($q_{e \text{ den}}$) arasındaki yakınlık ve korelasyon katsayısının büyüklüğü dikkate alınmaktadır. Optimum çalkalama süresinde (240 dakika) deneysel olarak, dengede adsorplanan Cr(VI) miktarı ($q_{e \text{ den}}$) 4.22 mg/g olarak tespit edilmiştir. Yalancı birinci ve ikinci mertebeden kinetik modellerin uygulanmasıyla, dengede teorik olarak adsorplanan Cr(VI) ($q_{e \text{ hes}}$) miktarları ise sırasıyla 2.57 ve 4.37 mg/g'dir. Ayrıca yalancı birinci mertebeden kinetik modelin uygulanmasıyla elde edilen korelasyon katsayısı 0.983 iken yalancı ikinci mertebeden kinetik model için bu değeri, 0.992 olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar değerlendirildiğinde; $q_{e \text{ hes}}$ değeri $q_{e \text{ den}}$ değerine olan yakınlığından ve korelasyon katsayısının büyüklüğünden dolayı Cr(VI) iyonlarının Uludağ Göknaı talaşı üzerine adsorpsiyon hızının açıklanmasında yalancı ikinci mertebeden kinetik modelin daha uygun olduğu görülmektedir.



Şekil 3.5. Birinci mertebeden kinetik model grafiği



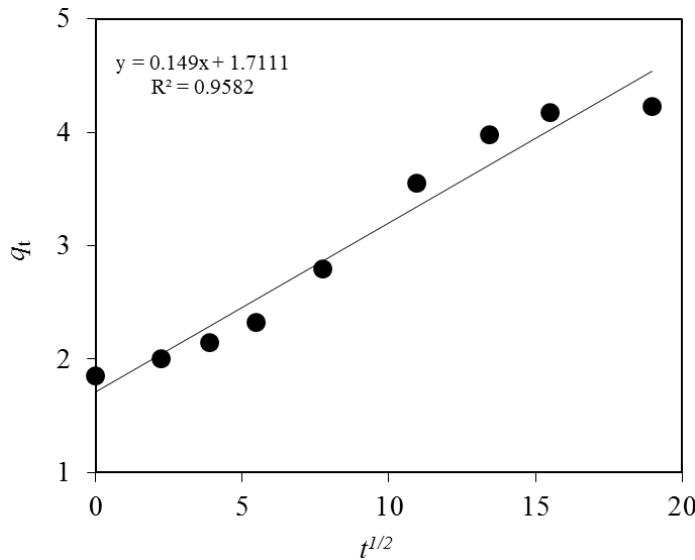
Şekil 3.6. İkinci mertebeden kinetik model grafiği

Tablo 3.1. Cr(VI) adsorpsiyonu için kinetik parametreler

Yalancı Birinci Mertebeden Kinetik Model						Yalancı İkinci Mertebeden Kinetik Model			
	C_o (mg/L)	$q_{e \text{ exp}}$ (mg/g)	k_1 (min^{-1})	$q_{e \text{ cal}}$ (mg/g)	R^2		k_2 (g/mg min)	$q_{e \text{ cal}}$ (mg/g)	R^2
Cr(VI)	100	4.22	-0.012	2.57	0.983		0.014	4.37	0.992
Parçacık İçi Difüzyon Modeli									
		$k_{id,1}$		$k_{id,2}$					
	C_o (mg/L)	($\text{mg/g min}^{1/2}$)	R^2	($\text{mg/g min}^{1/2}$)	R^2	C			
Cr(VI)	100	0.119	0.934	0.081	0.812	1.71			

Tanecik içi difüzyon modeli için çizilen $t^{1/2}$, ye karşılık q_t grafiği (Şekil 3.7) incelendiğinde, eğimi birbirinden farklı üç doğrunun varlığı dikkat çekmektedir. Bu

durum, Cr(VI) iyonlarının Uludağ Göknarı talaşı üzerine adsorpsiyonunun üç aşamadan meydana geldiğine işaret etmektedir. Bu aşamalar; i) film difüzyonunu, ii) tanecik içi difüzyon, iii) denge halidir. Film difüzyonu aşamasında, Cr(VI) iyonları Uludağ Göknarı talaşının yüzeyine adsorbe olurken, tanecik içi difüzyonda adsorbanın gözenek içlerine doğru adsorpsiyon söz konusudur. Son aşama olan denge halinde ise Uludağ Göknarı talaşının yüzeyindeki aktif adsorpsiyon bölgelerinin doygunluğa ulaşmasından dolayı çok az Cr(VI) iyonu adsorplanır. Dolayısıyla bu aşama çok hızlı gerçekleşmekte olup çoğunlukla adsorpsiyon mekanizması üzerindeki etkisi ihmal edilmektedir. Film difüzyonu veya tanecik içi difüzyon aşamalarından hangisinin hız sabiti daha küçükse, o aşamanın mekanizma üzerinde daha etkili olduğu düşünülmektedir. Tablo 3.1 incelendiğinde, film difüzyonu ($k_{id,1}$) ve tanecik içi difüzyon ($k_{id,2}$) için hız sabitlerinin sırasıyla 0.119 ve 0.081 mg/g min^{1/2} olduğu görülmektedir. Bu sonuçlara göre, Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyon mekanizmasında tanecik içi difüzyonun etkili olduğu söylenilebilir. Ancak bu varsayım doğrunun orijinden geçmesi, yani C sabitinin sıfır olması durumunda geçerlidir. Elde edilen sonuçlara göre C sabiti 1.71 olarak hesaplanmıştır. Bu nedenle Cr(VI) iyonlarının Uludağ Göknarı talaşı üzerine adsorpsiyonunda hem film difüzyonu hem de tanecik içi difüzyonun etkili olduğu söylenilebilir (Serencam vd., 2014).

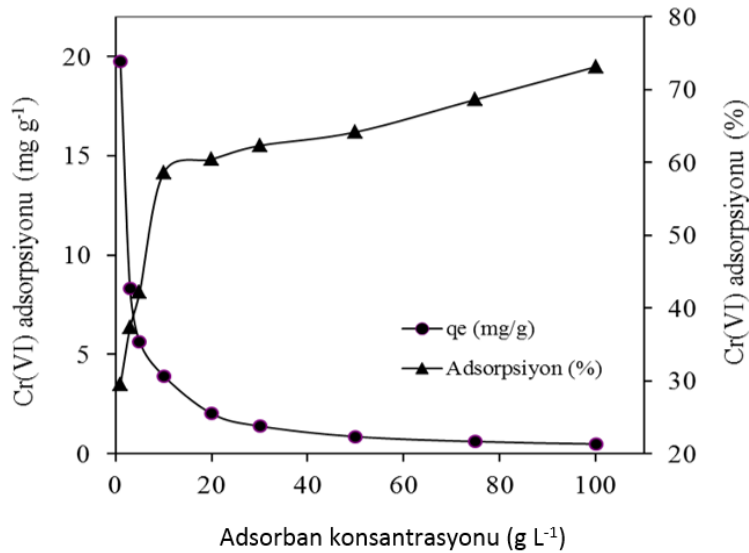


Şekil 3.7. Parçacık içi difüzyon modeli grafiği

3.2.3. Cr(VI) Adsorpsiyonuna Adsorban Miktarının Etkisi

Sulu çözeltiden Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonla uzaklaştırılma verimine, adsorban olarak kullanılan Uludağ Göknaarı talaşı miktarının etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla; 15 mL hacimli kapaklı polipropilen (PP) santrifüj tüplerine 0.01-1.00 g (1.0-10 g/L) aralığında Uludağ Göknaarı talaşı tartılıp, üzerlerine pH değeri 2.0'a ayarlanmış 100 mg/L'lik Cr(VI) çözeltisinden 10'ar mL konulmuştur. Karışımlar, 240 dakika çalkalandıktan sonra çözeltide adsorplanmadan kalan Cr(VI) miktarı FAAS'da okunmuştur. Elde edilen verilerden, Uludağ Göknaarı talaşı miktarına bağlı olarak gram adsorban başına adsorplanan Cr(VI) miktarı (mg/g) ve adsorpsiyon yüzdesinin (%) değişimi Şekil 3.8'de gösterilmiştir.

Sabit Cr(VI) konsantrasyonunda (100 mg/L) Uludağ Göknaarı talaşı miktarının 0,01 gramdan 1.00 grama (1.0-10 g/L) artmasıyla; adsorpsiyon miktarının 19.7 mg/g'dan 0.49 mg/g'e azaldığı, adsorpsiyon yüzdesinin ise %29'dan %73'e arttığı görülmüştür. Adsorbat konsantrasyonu sabit tutularak, adsorban miktarının artırılması aktif adsorpsiyon bölgelerinin artmasına neden olacağından adsorpsiyon yüzdesi (%) artmaktadır. Buna karşılık, yüksek adsorban miktarlarında, adsorban yüzeyinde doygunluğa ulaşmamış yüzeylerin oluşması ve ayrıca adsorban taneciklerinin topaklanmasıyla toplam yüzey alanında meydana gelen azalma sonucunda adsorpsiyon miktarı (mg/g) azalmaktadır (Sharma ve Forster, 1993; Shukla vd., 2002; Walker ve Weatherley, 2001).

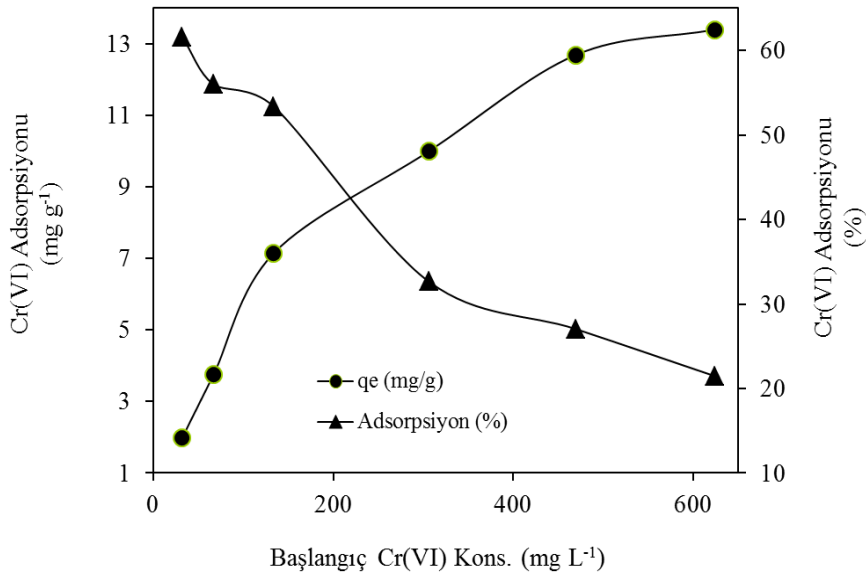


Şekil 3.8. Cr(VI) iyonlarının Uludağ Göknaarı talaşı üzerine adsorpsiyonuna adsorban konsantrasyonunun etkisi (pH: 2.0, Başlangıç Cr(VI) konsantrasyonu: 100 mg/L, denge süresi: 240 dakika)

3.2.4. Adsorpsiyon Verimi Üzerine Başlangıç Cr(VI) Konsantrasyonunun Etkisi ve Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon verimi üzerine başlangıç Cr(VI) konsantrasyonunun etkisini araştırmak için; 50-650 mg/L başlangıç konsantrasyon aralığındaki bir seri Cr(VI) çözeltisi, 10 g/L konsantrasyonundaki Uludağ Göknarı talaşı süspansiyonuyla 240 dakika süreyle muamele edilmiş ve dengeye ulaştıktan sonra her bir sistemde çözeltide kalan Cr(VI) konsantrasyonu ölçülmüştür.

Elde edilen sonuçlardan, başlangıç Cr(VI) konsantrasyonuna (C_0) karşılık, dengede gram adsorban başına adsorplanan Cr(VI) miktarı (mg/g) ve adsorpsiyon yüzdesi (%) değişimi Şekil 3.9’da gösterilmiştir. Başlangıç Cr(VI) konsantrasyonunun 50 mg/L’den 650 mg/L’ye artırılmasıyla, adsorpsiyon için itici bir güç olan konsantrasyon gradiyenti arttığından adsorpsiyon verimi 2.0 mg/g’dan 13.4 mg/g’a artmış olup, adsorban yüzeyindeki aktif adsorpsiyon bölgelerinin yüksek Cr(VI) konsantrasyonlarında aşırı doygunluğa erişmesi sonucunda adsorpsiyon yüzdesi %62’den %22’ye azalmıştır (Reddad vd., 2002).

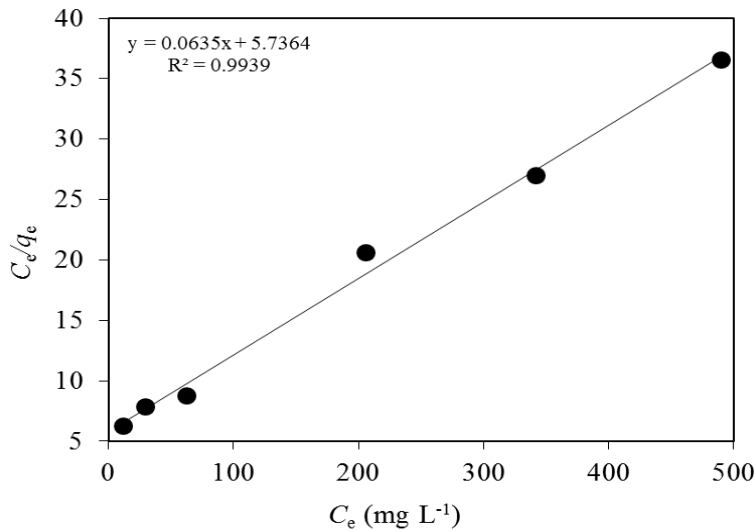


Şekil 3.9. Cr(VI) iyonlarının Uludağ Göknarı talaşı üzerine adsorpsiyonuna başlangıç metal iyonu konsantrasyonunun etkisi (pH: 2.0, adsorban miktarı: 0.100 g, denge süresi: 240 dakika)

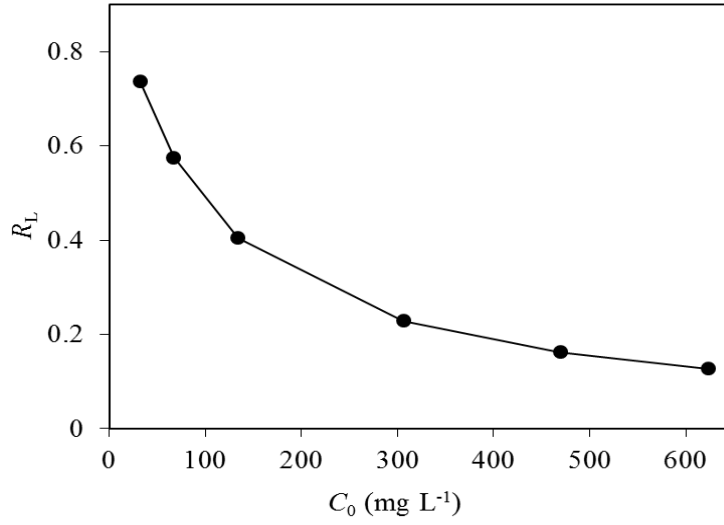
Cr(VI) iyonlarının Uludağ göknarı talaşı ile etkileşimini değerlendirerek adsorpsiyon mekanizmasını yorumlamak amacıyla, çözeltide adsorplanmadan kalan metal konsantrasyonları (C_e) ile adsorban üzerinde adsorplanan metal miktarları (q_e) arasındaki

ilişkiden faydalanıp adsorpsiyon izotermi çizilmiştir. Bu amaçla; Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich (D-R) ve Temkin izoterm modellerinden yararlanılmıştır.

Langmuir izoterm sabitleri olan $q_{\max}$ ve b değerleri C_e/q_e 'ye karşılık C_e grafiğinin çizilmesiyle hesaplanmıştır (Şekil 3.10). Bu grafiğin eğiminden $q_{\max}$ değeri 15.75 mg/g olarak, ordinat eksenini kestiği noktadan ise b değeri 0.011 L/mg olarak bulunmuştur (Tablo 3.2). Uludağ Göknarı talaşının maksimum adsorpsiyon kapasitesi, literatürde daha önce Cr(VI) iyonlarının uzaklaştırılmasında kullanılan; kauçuk ahşap talaşı (Zakaria vd., 2009), Hint meşesi (Sumathi vd., 2005), sal ağacı (Baral vd., 2006), akçaağaç (Yu vd., 2003), portakal kabuğu (López-Téllez vd., 2011), termik santral uçucu külü (Süner vd., 2006), kitosan kaplı pamuklu gazlı bez (Tonetti vd., 2014), ceviz ağacı talaşı (Sharma ve Forster, 1993), aktif kırmızı çamur (Pradhan vd., 1999), pirinç kabuğu (Sirinivasan vd., 1988) ve kül-walloonit (Panday vd., 1984) gibi adsorbanlarla karşılaştırılmıştır. Tablo 3.3'ten de görüldüğü gibi Uludağ Göknarı talaşının maksimum Cr(VI) adsorpsiyon kapasitesi literatürde verilen pek çok adsorbandan daha iyidir. Bu karşılaştırma, Cr(VI) iyonlarının sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında Uludağ Göknarı talaşının etkili ve ucuz bir adsorban olarak kullanılabileceğini göstermiştir. Çalışılan adsorban-adsorbat ikilisi için adsorpsiyonun uygun olup olmadığına işaret eden birimsiz bir parametre olan R_L değerleri, Langmuir izoterm sabitlerinden faydalanılarak hesaplanmış ve çizilen R_L-C_0 grafiği Şekil 3.11'de verilmiştir. Başlangıç Cr(VI) konsantrasyonunun 50 mg/L'den 650 mg/L'ye artırılmasıyla R_L değerlerinin 0.74-0.12 aralığında değişim gösterdiği görülmüştür. Artan başlangıç metal konsantrasyonuna karşılık R_L değerlerinin $0 < R_L < 1$ sınırları arasında olması adsorpsiyon prosesinin mevcut şartlarda uygun olduğunu göstermektedir.



Şekil 3.10. Langmuir izoterm modeli grafiği



Şekil 3.11. R_L değerleri değişimi

Tablo 3.2. Cr(VI) iyonlarının Uludağ Göknaarı talaşı üzerine adsorpsiyonu için izoterm sabitleri

Langmuir izoterm model		Freundlich izoterm model	
$q_{\max}$ (mg/g)	15.74	K_f (mg/g)	0.66
b (L/mg)	0.011	n	1.97
R^2	0.994	R^2	0.955

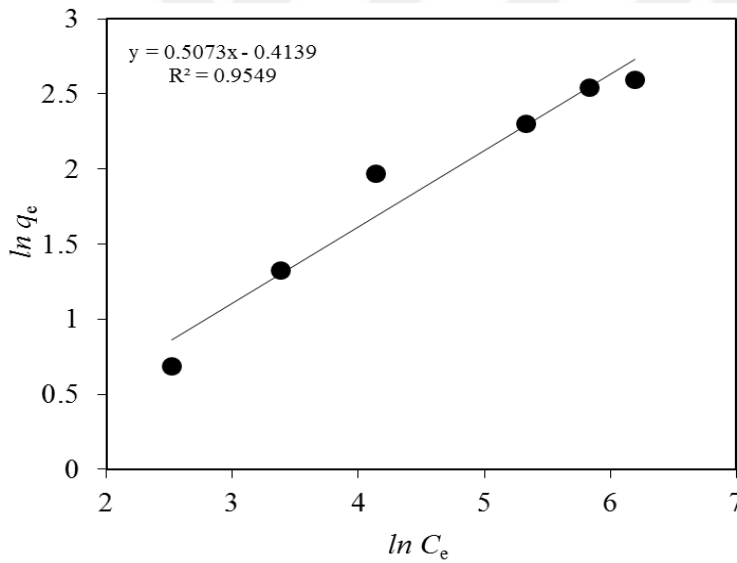
Tempkin izoterm model		D-R izoterm model	
A (L/g)	7.46	q_m (mg/g)	5.89
B	3.20	β (kJ ² /mol ²)	-0.0065
b (J/mol)	774.2	E (kJ/mol)	8.77
R^2	0.988	R^2	0.978

Tablo 3.3. Literatürdeki mevcut adsorbanların Cr(VI) adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması

Adsorban	Ads. kapasitesi (mg/g)	Referans
Kauçuk ahşap talaşı	4.87	Zakaria vd., 2009
Hint meşesi (<i>Teclona grandis</i> Linn. f)	0.89	Sumathi vd., 2005
Sal ağacı (<i>S. robusta</i>)	9.55	Baral vd., 2006
Akçaağaç	5.1	Yu vd., 2003
Portakal kabuğu	5.37	López-Téllez vd., 2011
Termik santral uçucu külü	3.0	Süner vd., 2006
Kitosan kaplı pamuklu gazlı bez	13.6	Tonetti vd., 2014

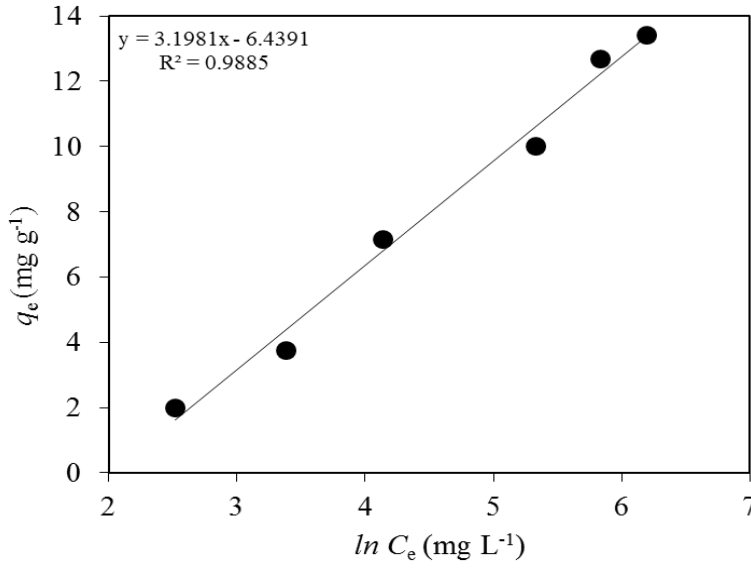
Ceviz ağacı talaşı	7.46	Sharma ve Forster, 1993
Aktif kırmızı çamur	1.6	Pradhan vd., 1999
Pirinç kabuğu	45.6	Sirinivasan vd., 1988
Kül-Wallostonit	2.92	Panday vd., 1984
Uludağ Göknarı talaşı	15.74	Bu çalışma

Freundlich izoterm sabitleri olan n ve K_f değerleri ise $\ln C_e$ 'ye karşılık $\ln q_e$ grafiğinin çizilmesiyle hesaplanmıştır (Şekil 3.12). Bu grafiğin eğiminden K_f değeri 0.66 mg/g olarak, ordinat eksenini kestiği noktadan ise n değeri 1.97 olarak bulunmuştur (Tablo 3.2). n sabitinin bu değeri adsorpsiyon prosesinin uygunluğunu desteklemiştir. Langmuir ve Freundlich izoterm modellerinden elde edilen korelasyon katsayılarının (R^2) 0.95'ten daha büyük olması, Cr(VI) iyonlarının Uludağ Göknarı talaşı üzerine adsorpsiyonunun, hem Langmuir hem de Freundlich izoterm modelleriyle uyum sağladığını, dolayısıyla Uludağ Göknarı talaşı yüzeyindeki aktif adsorpsiyon bölgelerinin homojen ve heterojen dağılıma sahip olduğunu göstermektedir (Atkins, 1994).



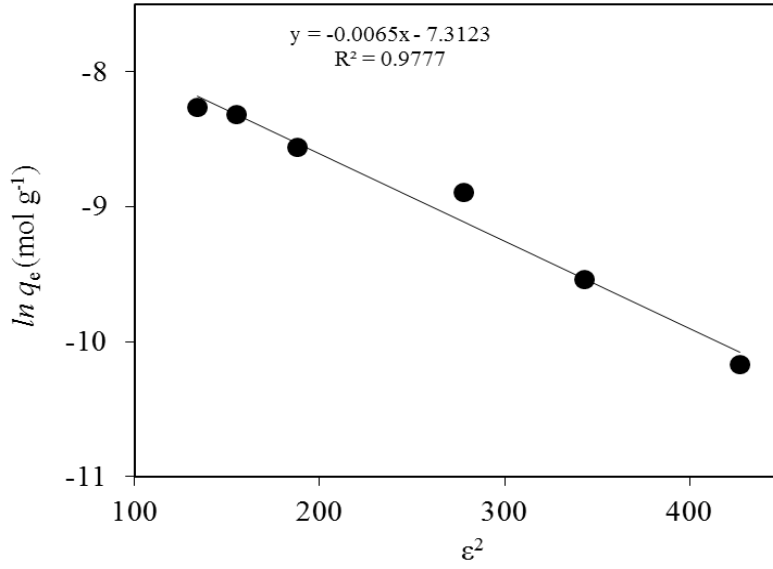
Şekil 3.12. Freundlich izoterm modeli grafiği

Temkin izoterm modeli sabitleri, $\ln C_e$ 'nin q_e 'ye karşı grafiğinden (Şekil 3.13) faydalanılarak hesaplanmış ve Tablo 3.2'de verilmiştir.



Şekil 3.13. Temkin izoterm modeli grafiği

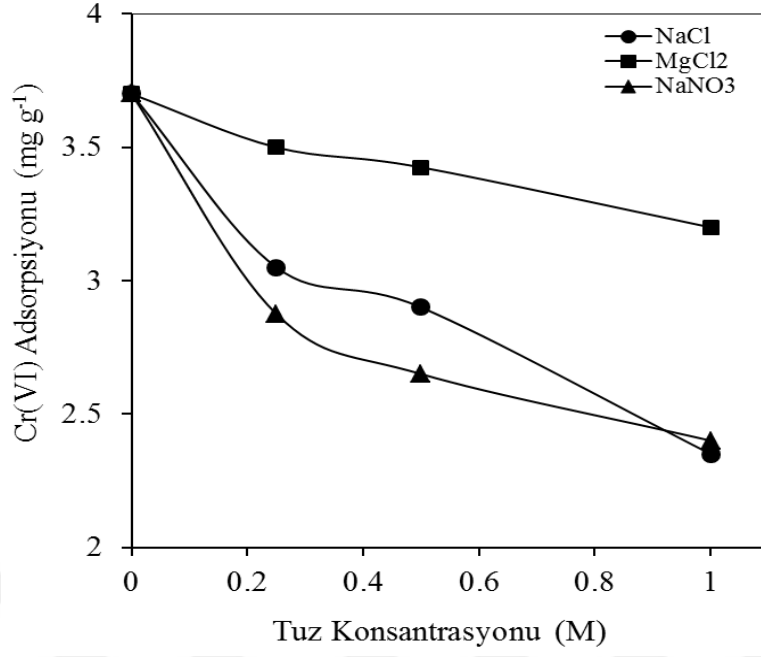
D-R izoterm modeli için de $\ln q_e$ 'ye karşılık ϵ^2 grafiği çizilmiş (Şekil 3.14) ve bu grafiğin eğiminden β ve ordinat eksenini kestiği noktadan da q_m değerleri hesaplanmıştır. β sabitinin sayısal değerinden faydalanılarak ta ortalama adsorpsiyon enerjisi olan E değeri hesaplanmıştır (Tablo 3.2). Ortalama adsorpsiyon enerjisi (E), adsorpsiyonun kimyasal veya fiziksel özellikleri hakkında bilgi verir. E değeri için üç farklı ihtimal söz konusudur: (i) fiziksel adsorpsiyon için $E < 8$ kJ/mol, (ii) iyon değişimi için $8 < E < 16$ kJ/mol, (iii) kimyasal adsorpsiyon için $E > 16$ kJ/mol olduğu bilinmektedir. E değerinin 8.77 kJ/mol olması Cr(VI) iyonlarının Uludağ Göknarı talaşı üzerine adsorpsiyon mekanizmasında iyon değişiminin etkili olabileceğini göstermektedir (Chen ve Chen, 2009).



Şekil 3.14. D-R izoterm modeli grafiği

3.2.5. Sulu Çözeltilerden Cr(VI) İyonlarının Adsorpsiyonuna Tuz Etkisi

Doğal sular ve endüstriyel atık sular, metal iyonlarının adsorpsiyon verimini önemli derecede etkileyebilecek çeşitli tuzlar içerdiğinden, Cr(VI) iyonlarının sulu çözeltilerden adsorpsiyonuna iyonik şiddetin etkisi incelenmiştir. Adsorpsiyon işlemi üzerine tuz etkisini değerlendirebilmek için; NaCl, MgCl₂ ve NaNO₃ tuzları model olarak seçilmiştir. Bu amaçla; 0.100 g Uludağ Göknarı talaşı içeren 100 mg/L konsantrasyonundaki pH değeri 2.0'a ayarlanmış Cr(VI) çözeltileriyle, 0.25-1.0 M konsantrasyon aralığındaki tuz çözeltileri 240 dakika süreyle ayrı ayrı muamele edilmiştir. Çözeltide adsorplanmadan kalan Cr(VI) konsantrasyonu analiz edildikten sonra elde edilen verilerle, tuz konsantrasyonuna karşı gram Uludağ Göknarı talaşı başına adsorplanan Cr(VI) iyonları miktarı (q_e) grafiği çizilmiştir (Şekil 3.15). Tuz anyonlarının Uludağ Göknarı talaşı yüzeyindeki aktif adsorpsiyon bölgelerine tutunmak için Cr(VI) iyonlarıyla yarışma halinde olmaları sebebiyle, tuz konsantrasyonunun 0.25 M'dan 1.0 M'a artırılmasıyla, Cr(VI) adsorpsiyon veriminin, NaCl, MgCl₂ ve NaNO₃ tuzları için sırasıyla; 3.70 mg/g'dan, 2.35, 3.20 ve 2.40 mg/g'a azaldığı görülmektedir (Unuabonah vd., 2008; Serencam vd., 2008).



Şekil 3.15. Cr(VI) iyonlarının Uludağ Göknaşı talaşı üzerine adsorpsiyonuna tuz etkisi (pH: 2.0, adsorban miktarı: 0.100 g, başlangıç Cr(VI) konsantrasyonu: 100 mg/L, denge süresi: 240 dakika)

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Ağır metal iyonları canlı metabolizmasına solunum, sindirim ve deri emilimi yoluyla girerek kansızlık, beyin fonksiyonlarında düzensizlik, kanser, solunum yollarında tahribat, kemiklerde ağırlı kırılmalar gibi çeşitli olumsuzluklara neden olurlar. Bu nedenle çevresel metal kirlenmelerinin kontrol altına alınması ve özellikle ağır metal iyonlarının su kaynaklarından etkili bir şekilde uzaklaştırılması için yöntemler geliştirilmesi gerekmektedir. Ağır metal iyonlarının sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında yaygın olarak kullanılan adsorpsiyon yönteminde, iyi bir giderim verimi elde edebilmek için üzerinde durulması gereken en önemli husus adsorban seçimidir. Aktif karbon, geniş yüzey alanına sahip olması açısından, adsorpsiyon işlemlerinde kullanılacak uygun bir adsorban olarak görülse de, pahalı oluşu ve temini konusunda ülkemizin çoğunlukla dışa bağımlı olması kullanımını sınırlamaktadır. Bu nedenle çeşitli organik ve inorganik kirleticilerin uzaklaştırılmasında kullanılabilecek daha ucuz ve etkili adsorbanlar geliştirme konusundaki çalışmalar devam etmektedir. Bu tez kapsamında; son derece toksik ağır metal iyonlarından biri olan Cr(VI)'nın sulu çözeltilerden adsorpsiyon yöntemiyle uzaklaştırılmasında etkili ve düşük maliyetli adsorban olarak Uludağ Göknarı talaşının kullanılabilirliği araştırılmıştır.

Çalışmada, öncelikle Uludağ Göknarı talaşı çeşitli yöntemlerle karakterize edilmiştir. Daha sonra adsorpsiyon verimi üzerine başlangıç sulu çözelti pH'ı, denge süresi, adsorban miktarı ve başlangıç adsorbat konsantrasyonu gibi deneysel parametrelerin etkileri incelenmiş ve ayrıca endüstriyel atık sularda bulunabilecek bazı tuzların etkileri araştırılmıştır. Adsorpsiyon mekanizması ise çeşitli kinetik ve izoterm modelleri uygulanarak aydınlatılmıştır.

Elde edilen veriler değerlendirildiğinde; Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonunda optimum sulu çözelti pH'ı 2.0 olarak belirlenmiş olup, adsorpsiyon veriminin 240 dakikalık denge süresi sonucunda maksimuma ulaştığı görülmüştür. Başlangıç Cr(VI) konsantrasyonunun 50 mg/L'den 650 mg/L'ye artırılmasıyla, adsorpsiyon miktarının 2,0 mg/g'dan 13.4 mg/g'e arttığı, buna rağmen adsorpsiyon yüzdesinin %61.6'dan %21.5'e azaldığı tespit edilmiştir. Uludağ Göknarı talaşı konsantrasyonunun 1.0 g/L'den 100.0 g/L'ye artırılmasıyla, adsorpsiyon miktarının 19.7 mg/g'dan 0.50 mg/g'a azaldığı, adsorpsiyon yüzdesinin de %29.0'dan %73.0'a arttığı gözlenmiştir. Ayrıca NaCl, MgCl₂

ve NaNO_3 gibi sularda yaygın olarak bulunabilecek tuzların metal iyonlarının adsorpsiyon verimini düşürdüğü gözlemlenmiştir.

Adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci mertebeden kinetik modelle açıklanacağı görülmüş olup, bu durum adsorpsiyon mekanizmasında kemisorpsiyonunun baskın olduğunu göstermektedir. Buna ilaveten, tanecik içi difüzyon modelinin incelenmesiyle adsorpsiyonda hem film difüzyonu hem de tanecik içi difüzyonunun etkili olduğu tespit edilmiştir. Cr(VI) iyonlarının Uludağ Göknarı talaşı üzerine adsorpsiyonunda, Langmuir izoterm modelinin uygun olduğu görülmüş olup, bu durum adsorban yüzeyinde bulunan aktif adsorpsiyon bölgelerinin homojen dağılım gösterdiğine işaret etmektedir. Uludağ Göknarı talaşının maksimum adsorpsiyon kapasitesi Langmuir izoterm modelinden yararlanılarak 15.74 mg/g olarak hesaplanmıştır. Uludağ Göknarı talaşının Cr(VI) iyonlarını adsorplama kapasitesinin literatürdeki pek çok adsorbandan daha yüksek olduğu görülmüştür. D-R izoterm modelinin uygulanmasıyla elde edilen E (adsorpsiyon enerjisi) değerinin 8.77 kJ/mol olması adsorpsiyon mekanizmasında iyon değişiminin de etkili olduğunu göstermiştir.

Sonuç olarak; adsorpsiyon yöntemiyle sulu çözeltilerden Cr(VI) iyonlarının uzaklaştırılmasında Uludağ Göknarı (*Abies nordmanniana ssp. Bornmuelleriana*) talaşının etkili ve ucuz adsorban olarak kullanılabileceği görülmüştür. Böylece ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasında mevcut adsorbanlara alternatif olabilecek adsorban türü literatüre kazandırılacaktır.

5. KAYNAKLAR

- Abak, H., 2008. Sulu Çözeltilerden Metilen Mavisinin Fındık Kabuğu Yüzeyine Adsorpsiyon ve Adsorpsiyon Kinetiği, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı, Balıkesir, 92s.
- Aklil, A., Mouflihb, M. and Sebti, S., 2004. Removal of Heavy Metal Ions From Water by Using Calcined Phosphate as a New Adsorbent, Journal of Hazardous Material, 112, 183–190.
- Aksu, Z., 2001. Biosorption of Reactive Dyes by Dried Activated Sludge: Equilibrium and Kinetic Modelling, Biochemical Engineering Journal, 7, 79-84.
- Al-Harashsheh, M.S., Zboonb, K., Al-Makhadmeh, L., Muhannad, H. and Mehaysen, Ma., 2015. Fly ash based geopolymer for heavy metal removal: A case study on copper removal, Journal of Environmental Chemical Engineering, 3, 1669–1677.
- Alloway, B.J., 2012. Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability 3rd edition, Springer, New York, London 614p.
- Altundoğan, H.S., Bahar, N., Müjde, B. ve Tümen, F., 2004. Şeker Pancarı Küspesinden Aktif Karbon Elde Edilmesi ve Atıksulardan Cr(VI) Giderilmesinde Kullanılması, VI. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, Ege Üniversitesi, 7-10 Eylül 2004, Bildiri Özetleri Kitabı, İzmir.
- APHA, 1985. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 18th ed., American Public Health Association, Washington, DC.
- Atkins, P.W., 2005. Fizikokimya, Bilim Yayınevi, ISBN: 978-994-435-771-8, 1016s.
- Atkins, P.W., 1994. Physical Chemistry, 5th Ed., W.H. Freeman and Co., New York, ABD.
- Azizullah, A., Muhammad, N.K., Peter, R. and Donat-Peter, H., 2011. Water pollution in Pakistan and its impact on public health - A review, Environment International, 37, 479–497.
- Babel, S. and Kurniawan, T.A., 2003. Various Treatment Technologies to Remove Arsenic and Mercury From Contaminated Groundwater: An Overview. In: Proceedings of the First International Symposium on Southeast Asian Water Environment, Bangkok, Thailand, 24–25 October, 433–440.
- Bailey, S.E., Olin, T.J., Bricka, R.M. and Adrian, D.D., 1999. A Review of Potentially Low-Cost Sorbents for Heavy Metals, Water Research, 33, 2469–2479.

- Barakat, M.A., 2011. New Trends in Removing Heavy Metals From Industrial Wastewater, Arabian Journal of Chemistry, 4, 361–377.
- Barakat, M.A., Chen, Y.T. and Huang, C.P., 2004. Removal of Toxic Cyanide and Cu(II) ions From Water by illuminated TiO₂ Catalyst, Applied Catalysis B: Environmental, 53, 13–20.
- Baral, S.S., Surendra, N. and Rath, D.P., 2006. Hexavalent chromium removal from aqueous solution by adsorption on treated sawdust, Biochemical Engineering Journal, 31, 216–222.
- Basıbuyuk, M. and Forster, C.F., 2003. An Examination of Adsorption Characteristics of a Basic Dye (Maxilon Red BI-N) on to Live Activated Sludge System, Process Biochemistry, 38, 1311-1316.
- Bayraktar, A.K., 2012. Doğal Ve Aktifleştirilmiş Kızılağaç Talaşı ile Sulardan Kurşun(II), Nikel(II), Metilen Mavisi ve Rodamin B'nin Uzaklaştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Trabzon, 86 s.
- Benjamin, M.M., 2002. Water Chemistry, Mcgraw-Hill, New York 688p.
- Can, O.T., 2002. Alüminyum Elektrotlar Kullanılarak Tekstil Atıksu ve Boyalarının Elektrokoagülasyon ile Tekstil Atıksu ve Boyalarının Elektrokoagülasyon ile Arıtımı, Yüksek Lisans Tezi, GYTE Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.
- Chen, A.H. and Chen, S.M., 2009. Biosorption of Azo Dyes From Aqueous Solution Byglutaraldehyde-Cross Linked Chitosans, Journal Hazardous Material, 172, 1111-1121.
- Çakır, E., Tosunoğlu, V. ve Bayhan, Y., 2013. Ceviz Ağacı Talaşı (Juglans Regia L.)'nın Krom (VI) Adsorpsiyonu Üzerine Etkileri, Alinteri, 24, 12-19.
- Çay, S. ve Uyanık, A., 2002, Fabrika Atığı Çayların Ağır Metal Adsorpsiyonu İçin Hazırlanması. XVI. Ulusal Kimya Kongresi, Selçuk Üniversitesi, Konya, s. 109.
- Dabrowski, A., 2001. Adsorption-From Theory to Practice, Advances in Colloid and Interface Science, 93, 135-224.
- Demir, A., 2004. Atıksulardaki Kromun Biyolojik ve Kimyasal Gideriminin Maliyet Fayda Analizi. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Biyoteknoloji Enstitüsü, Sosyo-Ekonomik Gelişme ve Biyoteknoloji Anabilim Dalı, Ankara, 56 s.
- Demir, E. ve Yalçın, H., 2014. Adsorbentler: Sınıflandırma, Özellikler, Kullanım ve Öngörüler, Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi, 7, 70-79.

- Demiral, H., Demiral, İ. ve Tümsek, F., 2006. Zeytin Küspesi Piroliz Katı Ürününden Elde Edilen Aktif Karbon ile Cr (VI) Giderimi, Yedinci Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, 5-8 Eylül 2006, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir.
- Deniz, C., 2010. Ağır Metal ve Renk İçeren Atıksuların Gideriminin Adsorpsiyon/Biyosorpsiyon Yöntemleriyle Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Sivas, 147s.
- Devi, P. and Saroha, A.K., 2015. Simultaneous adsorption and dechlorination of pentachlorophenol from effluent by Ni-ZVI magnetic biochar composites synthesized from paper mill sludge, Chemical Engineering Journal 271, 195–203.
- Dubin, M.M. and Radushkevich, L.V., 1947. Equation of the characteristics curve of activated charcoal, Chemisches Zentralblatt, 1, 875.
- Duran, C., Özdeş, D., Elvan, H., Sivrikaya, H., Şen, S., Şentürk, H.B. ve Tüfekçi, M., 2010. Cr(VI)'nın Afrormosia (Pericopsis Elata) Ağacı Kabukları Üzerine Adsorpsiyonunun Denge, Kinetik ve Termodinamik Açısından İncelenmesi. 24. Ulusal Kimya Kongresi, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, 29 Haziran-2 Temmuz 2010, Zonguldak.
- Durmaz, F., 2008. Akış Enjeksiyon-Katı Faz Ekstraksiyon Sistemi ile Bazı Metal İyonlarının Tayin Edilmesi. Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Konya, 190s.
- Erduran, N. ve Öktem, Z., 2011. Cr(VI) iyonunun CS₂ İle Modifiye Edilmiş Poli(2,5-Dihidro-2,5-Dimetoksifuran) Üzerine Adsorpsiyonu. 25. Ulusal Kimya Kongresi, Erzurum.
- Farahat, E. and Linderholm, H.W., 2015. The effect of long-term wastewater irrigation on accumulation and transfer of heavy metals in Cupressus sempervirens leaves and adjacent soils, Science of the Total Environment, 512–513.
- Febrianto, J., Kosasih, A., Sunarso, J., Ju, Y.H., Indraswati, N. and Ismadji, S., 2009. Equilibrium and Kinetic Studies in Adsorption of Heavy Metals Using Biosorbent: A Summary of Recent Studies, Journal of Hazardous Materials, 162, 616–645.
- Freundlich, H.M.F., 1906. Über die adsorption in lösungen, Zeitschrift für Physikalische Chemie, 57, 385-470.
- Fu, F. and Wang, Q., 2011. Removal of Heavy Metal ions From Wastewaters: A Review, Journal of Environmental Management, 92, 407-418.
- Gündoğdu, A., 2010. Fabrika Çay Atıklarından Aktif Karbon Üretimi, Karakterizasyonu ve Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Trabzon, 217s.

- Hall, K.R., Eagleton, L.C., Acrivos, A. and Vermeulen, T., 1966. Pore- and Solid-Diffusion Kinetics in Fixed-Bed Adsorption Under Constant-Pattern Conditions, Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals, 5,212–223.
- Ho,Y.S. and Mckay, G., 1999. Pseudo-Second Order Model for Sorption Processes, Process Biochemistry, 34, 451-465.
- Hubicki, Z. and Kołodyńska, D., 2012. Ion Exchange Technologies: Selective Removal of Heavy Metal Ions from Waters and Waste Waters Using Ion Exchange Methods, InTech Press, ISBN 978-953-51-0836-8.
- Hyder, A.H.M.G., Begum, S A. and Egiebor, N.O., 2015. Adsorption isotherm and kinetic studies of hexavalent chromium removal from aqueous solution onto bone char, Journal of Environmental Chemical Engineering, 3, 1329–1336.
- Inglezakis, V.J. and Pouloupoulos, S.G., 2006. Adsorption, Ion Exchange and Catalysis, 1st Edition, Elsevier International Edition, ISBN 9780080463667, 614p.
- Jaishankar, M., Tseten, T., Anbalagan, N., Mathew, B. and Beeregowda, K.N., 2014. Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals, Interdiscip Toxicology, 7, 60–72.
- Kaewsarn, P. and Yu, Q., 2001. Cadmium(II) Removal From Aqueous Solutions by Pre-Treated Biomass of Marine Alga Padina Sp., Environmental Pollution, 112, 209-213.
- Kahvecioğlu, Ö., Kartal, G., Güven, A. ve Timur, S., 2004. Metallerin Çevresel Etkileri-I, Metalurji Dergisi, 136, 47-53.
- Kajitvichyanukula, P., Ananpattarachaia, J. and Pongpom, S., 2005. Sol– Gel Preparation and Properties Study of TiO₂ Thin Film for Photocatalytic Reduction of Chromium(VI) in Photocatalysis Process, Science and Technology of Advance Material, 6, 352–358.
- Kalıpcı, E., Serkan, Ş., Seval, A. ve Miray, Ö., 2013. Ultrasonik Aktifleştirilmiş Aktif Karbon ile Krom (VI) Adsorpsiyonu, Nevşehir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 2, 20-25.
- Kılınç, M. ve Alsan, T., 2013. Doğal ve Yapay Adsorbentler, www.balikesir.edu.tr/adsorpsiyon14pps.
- Kinniburgh, D.G., 1986. General Purpose Adsorption Isotherms, Environmental Science and Technology, 20, 895-904.
- Kurniawan, T.A., Chan, G.Y.S., Lo, W.H. and Babel, S., 2006. Physicochemical Treatment Techniques for Wastewater Laden With Heavy Metals, Chemical Engineering Jorنال, 118, 83–98.

- Lagergren, S., 1898. About the theory of so-called adsorption of soluble substance. Kung Sven. Vetén. Hand., 24, 1-39.
- Langmuir, I. 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, Jornal of the American Chemical Society, 40, 1361–1403.
- Li, R., Liu, L. and Yang, F., 2013. Preparation of polyaniline/reduced graphene oxide nanocomposite and its application in adsorption of aqueous Hg(II), Chemical Engineering Journal, 229, 460–468.
- Liu, L., Li, W. and Liu, Q., 2014. Recent development of antifouling polymers: Structure, evaluation, and biomedical applications in nano/micro-structures, Wiley Interdisciplinary Reviews - Nanomedicine and Nanobiotechnology, 6, 599–614.
- López-Téllez, G., Barrera-Díaz, C. E., Balderas-Hernández, P., Roa-Morales, G. and Bilyeu, B., 2011. Removal of hexavalent chromium in aquatic solutions by iron nanoparticles embedded in orange peel pit, Chemical Engineering Journal, 173, 480– 485.
- Mahramanlioğlu, M., Kızılcıklı, İ. ve Özgen, Ö., 2001. Linyit Kömürlerinden Elde Edilen Aktif Kömür ile Sulu Çözeltilerden Cr(VI) Uzaklaştırılması, Pamukkale Mühendislik Bilimleri Dergisi, 7, 401-407.
- Malkoç, E. ve Nuhoglu, Y., 2006. Palamut Meşesi (Quercus İthaburensis) Atığı ile Sabit Yataklı Kolonda Cr(VI) Biyosorpsiyonu, Deü Mühendislik Fakültesi Fen Ve Mühendislik Dergisi, 8, 31-45.
- Manju, B.G., Swaminathan, S., Uma, M.K. and Bosco, B., 2015. A review on detection of heavy metal ions in water – An electrochemical approach, Sensors and Actuators, 213, 515–533.
- Maretto, M., Blanchi, F., Vignola, R., Canepari, S., Baric, M., Iazzoni, R., Tagliabue, M. and Papini, M.P., 2004. Microporous and mesoporous materials for the treatment of wastewater produced by petrochemical activities, Journal of Cleaner Production, 77, 22–34.
- Martins, O., Jonathan O.B. and Emmanuel, I.U., 2014. Regeneration strategies for spent solid matrices used in adsorption of organic pollutants from surface water: a critical review, Desalination and Water Treatment, DOI: 10.1080/19443994.2014.967726.
- Mathews, A.P. and Weber, W.J., 1976. Effects of external mass transfer and inler-particle diffusion on adsorption, AIChE Symposium Series, 73, 91–98.
- Mckay, G., 1995. Use of Adsorbents for the Removal of Pollutants From Wastewater, CRC Press, ISBN 9780849369209, 208p.
- Mestre, A.S., Pires, J., Nogueira, J.M.F. and Carvalho, A.P., 2007. Activated Carbons for the Adsorption of Ibuprofen, Carbon, 45, 1979–1988.

- Mohammadi, T., Mohebb, A., Sadrzadeh, M. and Razmi, A., 2005. Modeling of Metal ion Removal From Wastewater by Electrodialysis, Seperation and Purification Technology, 41, 73–82.
- Nematollahzadeh, A., Seraj, S. and Mirzayi, B., 2015. Catecholamine coated maghemite nanoparticles for the environmental remediation: Hexavalent chromium ions removal, Chemical Engineering Journal, 277, 21-29.
- Nikoloski, A.N. and Ang, K.L., 2014. Review of the application of ion exchange resins for the recovery of platinum-group metals from hydrochloric acid solutions, Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review: An International Journal, 35, 369–389.
- Ozdes, D. and Duran, C., 2014. Preparation of a New Sorbent, Cetyltrimethylammonium Bromide (CTAB)-Modified Obsidian, for the Separation and Preconcentration of Pb(II) and Cd(II) Ions in Food and Water Samples, Atomic Spectroscopy, 35, 118-126.
- Ozdes, D., Gundogdu, A., Kemer, B., Duran, C. and Kucuk, M., 2014. Assessment of kinetics, thermodynamics and equilibrium parameters of Cr(VI) biosorption onto *Pinus brutia* Ten, The Canadian Journal of Chemical Engineering, 92, 139-147.
- Öncü, E.M., 2006. Killer Üzerine Çok Halkalı Organik Bileşiklerin Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 103s.
- Panday, K.K., Prasad, G. and Singh, V.N., 1984. Removal of Cr(VI) From Aqueous Solutions by Adsorption on Fly-Ash Wollastonite, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 34, 367-374.
- Peker, İ., 2007. Çevre Mühendisliğinde Temel İşlemler, Birsen Yayınevi, ISBN 9789755114958, 258s.
- Pradhan, J., Das, S.N. and Thakur, R.S., 1999. Adsorption of Hexavalent Chromium From Aqueous Solution by Using Activated Red Mud, Journal of Colloid and Interface Science, 217, 137-141.
- Qdais, H.A. and Moussa, H., 2004. Removal of heavy metals from wastewater by membrane processes: a comparative study, Desalination, 164, 105-110.
- Rao, D.G., Senthilkumar, R., Byrne, J. and Feroz, S., 2012. Wastewater Treatment: Advanced Processes and Technologies, CRC Press, ISBN 9781439860441, 388s.
- Reddad, Z., Gerente, C., Andres, Y. and Le Cloirec, P., 2002. Adsorption of several metal ions onto a low-cost biosorbent: Kinetic and equilibrium studies, Environmental Science and Technology, 36, 2067–2073.
- Sand, L.B. and Mumpton, F.A., 1978. Natural Zeolites, occurrence, properties, use. Washington, DC. Pergamon Press, New York, 451p.

- Santos, S.C.R. and Boaventura, R.A.R., 2015. Treatment of a simulated textile wastewater in a sequencing batch reactor (SBR) with addition of a low-cost adsorbent, Journal of Hazardous Materials, 291, 74–82.
- Sawyer, C.N., Mccarty, P.L. and Parkin G.F., 2013. Chemistry for Environmental Engineering and Science, McGraw-Hill, 5th Edition, 768s.
- Selen, V., Yaraş, A., Yılmaz, C., Tanyıldızı, Ş. ve Özer, D., 2010. Sülfürik Asitle Muamele Edilen Fıstık Kabukları ile Cr(VI) İyonlarının Adsorpsiyonu, 9. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, Ankara.
- Serencam, H., Gundogdu, A., Uygur, Y., Kemer, B., Bulut, V.N., Duran, C., Soylak, M. and Tufekci, M., 2008. Removal of Cadmium From Aqueous Solution by Nordmann Fir (*Abies Nordmanniana* (Stev.) Spach. Subsp. *Nordmanniana*) Leaves, Bioresource Technology, 99, 1992–2000.
- Serencam, H., Ozdes, D., Duran, C. and Senturk, H.B., 2014. Assessment of kinetics, thermodynamics and equilibrium parameters of Cu(II) adsorption onto Rosa canina seeds, Desalination and Water Treatment, 52 3226-3236.
- Seydioğlu, G., 2009. Bitkisel Atıkların Granül Aktif Karbon Üretiminde Değerlendirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskişehir, 128s.
- Sharma, D.C. and Forster, C.F., 1993. Removal of Hexavalent Chromium using Sphagnum Moss Peat, Water Research, 27,1201–1208.
- Shukla, A., Zhang, Y.H., Dubey, P., Margrave J.L. and Shukla, S.S., 2002. The Role of Sawdust in the Removal of Unwanted Materials From Water, Journal of Hazardous Materials, 95, 137–152.
- Singh, D.K. and Srivastava, B., 1999. Removal of Basic Dyes From Aqueous Solutions by Chemically Treated Psidium Guyava Leaves, Indian Journal of Environment Health, 41, 333.
- Song, W., Gao B., Zhang, T., Xu, X., Xin, H., Huan, Y. and Qinyan, Y., 2015. High-capacity adsorption of dissolved hexavalent chromium using amine-functionalized magnetic corn stalk composites, Bioresource Technology, 190, 550–557.
- Srinivasan, K., Balasubramanian, N. and Ramakhrisna, T.V., 1988. Studies on chromium removal by rice husk carbon, Indian Journal of Environmental Health, 30, 376-387.
- Sumathi, K.M.S., Mahimairaja, S. and Naidu, R., 2005. Use of low-cost biological wastes and vermiculite for removal of chromium from tannery effluent, Bioresource Technology, 96, 309–316.
- Süner, Ü., Abalı, Y., Yavuz M. ve Kurşun, D., 2006. Termik Santral Uçucu Küllerinin Cr (VI) İyonlarının Adsorpsiyonunda Kullanılabilirliğinin Araştırılması, Soma MYO Teknik Bilimler Dergisi, 5, 1.

- Şener, Ş., 2007. Ağır Metallerin Özellikleri ve Çevresel Etkileri, SDUGEO (Online: www.geo.sdu.edu.tr) ISSN 1309-6656, 3, 33-36.
- Taty-Costodes, V.C., Fauduet, H., Porte, C. and Delacroix, A., 2003. Removal of Cd(II) and Pb(II) ions, from aqueous solutions, by adsorption onto sawdust of *Pinus sylvestris*, Journal of Hazardous Material, 105, 121-142.
- Tonetti, C., Franco, F., Monica, P., Claudia, V., Alessio, V. and Giorgio, M., 2014. Bakır ve Krom İyonlarını Adsorplayan Kitosan Kaplanmış Pamuklu Tekstiller, XII. Uluslararası İzmir Tekstil ve Hazır Giyim Sempozyumu 2 – 5 Nisan 2014.
- Toprak, R. ve Girgin, İ., 2000. Aktifleştirilmiş Klinoptilolit ile Deri Sanayii Atık Sularından Kromun Giderilmesi, Turkish Journal of Engineering and Environmental Science, 24, 343-351.
- Tsibranska, I. and Hristova, E., 2011. Comparison of different kinetic models for adsorption of heavy metals onto activated carbon from apricot Stones, Bulgarian Chemical Communications, 43, 370–377.
- Türktaş, B.E. 2006. İletken Polimer-Kil Kompozitlerinin Sentezi ve Bu Kompozitlerin Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Uğurlu, M., Gürses, A. ve Yalçın, M., 2003. Uçucu kül kullanılarak bazı inorganik iyonların kağıt atık sularından giderimi, Fırat Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi, 15, 223–231.
- Unuabonah, E.I., Adebawale, K.O., Olu-Owalabi, Yang, L.Z. and Kong, L.X., 2008. Adsorption of Pb(II) and Cd(II) From Aqueous Solutions onto Sodium Tetraborate-Modified Kaolinite Clay: Equilibrium and Thermodynamic Studies, Hydrometallurgy, 93,1-9.
- URL-1, <http://tr.wikipedia.org/wiki/krom>
- URL-2, <http://www.inchem.org>
- URL-3, <http://www.yenimakale.com/uludag-goknari.html#ixzz3ypsj2lvq>
- URL-4, <http://www.derilkim.com/urunler/analitik-cihazlar/ftir-spektrometresi/ftir-spektroskopi-nedir>
- Walker, G.M. and Weatherley, L.R., 2001. Adsorption of dyes from aqueous solution—the effect of adsorbent pore size distribution and dye aggregation, Chemical Engineering Journal, 83, 201–206.
- Walter, M., 1987. Trace Elements in Human and Animal Nutrition-15th Edition, Academic Press, ISBN: 978-0-12-709065-8.

- Weber Jr, W.J. and Morriss, J.C., 1963. Kinetics of adsorption on carbon from solution, Journal of the Sanitary Engineering Division, 89, 31–60.
- Wuana, R.A. and Felix, E.O., 2011. Heavy Metals in Contaminated Soils: A Review of Sources, Chemistry, Risks and Best Available Strategies for Remediation, International Scholarly Research Network, doi:10.5402/2011/402647.
- Yu, L.J., Shukla, S.S., Dorris, K.L., Shukla, A. and Margrave, J.L., 2003. Adsorption of chromium from aqueous solutions by maple sawdust, Journal of Hazardous Material, 100, 53–63.
- Zakaria, Z. A., Suratman, M., Mohammed, N. and Ahmad, W.A., 2009. Chromium(VI) removal from aqueous solution by untreated rubber wood sawdust, Desalination, 244, 109-121.
- Zhang, Y.J., Ou, J.L., Duan, Z.K., Xing, Z.J. and Wang, Y., 2015. Adsorption of Cr(VI) on bamboo bark-based activated carbon in the absence and presence of humic acid, Colloid Surface A, 481, 108-116.

ÖZGEÇMİŞ

1988 yılında Şanlıurfa’da doğan Mehtap KÖROĞLU, ilk ve orta öğrenimini Mersin Akdeniz İlköğretim Okulu’nda tamamladıktan sonra, lise öğrenimini Mersin Erdemli Anadolu Lisesi’nde tamamladı. 2007 yılında başladığı Çukurova Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü lisans programını 2011 yılında tamamladı. Aynı zamanda 2009 yılında girdiği Anadolu Üniversitesi Açık Öğretim Fakültesi İşletme Bölümü’nden de 2014 yılında mezun oldu. 2012 yılında KPSS ataması ile Gümüşhane Çevre ve Şehircilik İl Müdürlüğü’nde Çevre Mühendisi olarak iş hayatına başladı ve 2015 yılından itibaren de İstanbul Valiliği Çevre ve Şehircilik İl Müdürlüğü’nde Çevre Mühendisi olarak görevine devam etmektedir. 2013 yılı Bahar Döneminde Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Ormancılık ve Çevre Bilimleri Anabilim Dalı’nda Doç. Dr. Duygu ÖZDEŞ danışmanlığında yüksek lisans eğitimine başladı. Gümüşhane Üniversitesi Bilimsel Araştırma Koordinasyonu Birimi’nce desteklenen “Ağır Metal İyonlarının Sulardan Uzaklaştırılmasında Kızılçam ve Uludağ Göknaarı Talaşının Kullanılabilirliğinin Araştırılması” başlıklı projede araştırmacı olarak görev aldı. 7. Ulusal Analitik Kimya Kongresi (1-5 Eylül 2014)’nde sunulan “Krom(VI) İyonunun Uludağ Göknaarı (*Abiesnordmanniana subsp. Bornmuelleriana*) Talaşı Üzerine Adsorpsiyonunun Denge ve Kinetik Açısından İncelenmesi” başlıklı bir bildirisi bulunmaktadır.