



T.C.
GÜMÜŞHANE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



**KIZILÇAM (*Pinus brutia* Ten.) TALAŞI KULLANILARAK SULU
ÇÖZELTİLERDEN KADMIYUM (II) İYONLARININ ADSORPSİYONLA
UZAKLAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Erdem TORUN

**KASIM 2015
GÜMÜŞHANE**

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

ORMANCILIK VE ÇEVRE BİLİMLERİ ANABİLİM DALI

**KIZILÇAM (*Pinus brutia* Ten.) TALAŞI KULLANILARAK SULU
ÇÖZELTİLERDEN KADMIYUM (II) İYONLARININ ADSORPSİYONLA
UZAKLAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Erdem TORUN

**Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde
“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 **Erdem TORUN** tarafından hazırlanan “**KIZILÇAM (*Pinus brutia* Ten.) TALAŞI KULLANILARAK SULU ÇÖZELTİLERDEN KADMIYUM (II) İYONLARININ ADSORPSİYONLA UZAKLAŞTIRILMASI**” 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

:

Doç. Dr. Özgün KALKIŞIM

ONAY

Bu tez 16.12.2015 tarihinde Enstitü Yönetim Kurulunca kabul edilmiştir.

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

Bu çalışma GÜBAP Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından 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 ***“Kızılçam (Pinus brutia Ten.) Talaşı Kullanılarak Sulu Çözeltilerden Kadmiyum (II) İyonlarının Adsorpsiyonla Uzaklaştırılması”*** isimli tez çalışmada; 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


Erdem TORUN

ÖZET
YÜKSEK LİSANS TEZİ

**KIZILÇAM (*Pinus brutia* Ten.) TALAŞI KULLANILARAK SULU
ÇÖZELTİLERDEN KADMIYUM (II) İYONLARININ ADSORPSİYONLA
UZAKLAŞTIRILMASI**

Erdem TORUN

Gümüşhane Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Ormancılık ve Çevre Bilimleri Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Duygu ÖZDEŞ

2015, 60 Sayfa

Bu çalışmada, toksik ağır metallere biri olan Cd(II) iyonlarının sulu çözeltiilerden adsorpsiyon yöntemiyle uzaklaştırılmasında etkili ve ucuz bir adsorban olarak kızılçam (*Pinus brutia* Ten.) talaşının kullanılabilirliği araştırılmıştır. Adsorpsiyon deneylerinde kullanılan kızılçam talaşı hiçbir fiziksel veya kimyasal ön işleme tabi tutulmadan doğal olarak kullanılmıştır. Kızılçam talaşı, FTIR, pH_{pzc} ve nem miktarı tayini gibi yöntemlerle karakterize edildikten sonra adsorpsiyon verimi üzerine başlangıç sulu çözelti pH'ı, denge süresi, adsorban miktarı ve başlangıç Cd(II) konsantrasyonu gibi deneysel parametrelerin etkileri incelenmiş ve ayrıca endüstriyel atık sularda bulunabilecek bazı tuzların etkileri araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlardan optimum pH 6.0 ve denge süresi 240 dakika olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon mekanizmasının aydınlatılabilmesi için elde edilen verilere

çeşitli kinetik (yalancı birinci ve ikinci mertebeden kinetik model ile parçacık içi difüzyon modeli) ve izoterm modelleri (Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin Radushkevich) uygulanmıştır. Sonuçlardan, adsorpsiyon hızının açıklanmasında yalancı ikinci mertebeden kinetik modelin uygun olacağı görülmüştür. Kızılçam talaşının maksimum adsorpsiyon kapasitesi Langmuir izoterm modeli kullanılarak 11.88 mg/g olarak hesaplanmıştır.

Sonuç olarak kızılçam (*Pinus brutia* Ten.) talaşının atık sulardan Cd(II) iyonlarının uzaklaştırılmasında etkili bir adsorban olarak kullanılabileceği ortaya konulmuştur.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Cd(II), İzoterm, Kızılçam (*Pinus brutia* Ten.), Kinetik

ABSTRACT

MS THESIS

ADSORPTIVE REMOVAL OF CADMIUM(II) IONS FROM AQUEOUS SOLUTION BY USING RED PINE SAWDUST (*Pinus brutia* Ten.)

Erdem TORUN

Gumushane University

The Graduate School of Natural and Applied Sciences

Forest and Environmental Science

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Duygu ÖZDEŞ

2015, 60 pages

In this study, the potential usage of red pine sawdust (*Pinus brutia* Ten.), as an effective and low cost adsorbent, in removal of Cd(II) ions which is a toxic heavy metal, from aqueous solutions by adsorption technique has been investigated. The red pine sawdust has been utilized without any physical or chemical pretreatment. After being characterized the red pine sawdust by FTIR, pH_{pzc} and moisture content, the effects of experimental parameters including initial solution pH, contact time, adsorbent amount and initial Cd(II) concentration have been evaluated and also the effects of some salts which present in industrial wastewaters have been investigated. From the obtained results the optimum initial pH was specified as 6.0 and the contact time was 240 minute. In order to clarify the adsorption mechanism different kinetics (pseudo-first order, pseudo-second order and intraparticle diffusion models) and isotherm models (Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin Radushkevich) were fitted to experimental data. From the results, it

was seen that the adsorption kinetics followed by the pseudo second order model. The maximum adsorption capacity of red pine sawdust was calculated as 11.88 mg/g by using Langmuir isotherm model.

The results of this study indicated that the red pine sawdust (*Pinus brutia* Ten.) can be used as an effective adsorbent in removal of Cd(II) ions from aqueous solutions.

Keywords: Adsorption, Cd(II), Isotherms, Red Pine (*Pinus brutia* Ten.), Kinetics

TEŞEKKÜR

İnorganik karakterli kirleticilerden biri olan Cd(II) iyonlarının sulu çözeltilerden adsorpsiyon yöntemiyle uzaklaştırılmasında, ülkemizde yaygın olarak yetişen kızılçam (*Pinus brutia* Ten.) talaşının kullanılabilirliğinin araştırılmasını konu alan bu çalışma, Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Ormancılık ve Çevre Bilimleri Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak hazırlanmıştır.

Çalışmalarım boyunca tezimi yöneten, beni yönlendiren, çalışmalarımın her safhasında yakın ilgi ve yardımlarını gösteren, değerli vaktini, bilgi birikimini ve özverisini hiçbir şekilde esirgemeyen tez danışmanım sayın Doç. Dr. Duygu ÖZDEŞ'e sonsuz saygı ve şükranlarımı bir borç bilirim. Deneylerin yapılması için Karadeniz Teknik Üniversitesi Kimya Bölümü Laboratuvar imkânlarından faydalanmamı sağlayan Doç. Dr. Celal DURAN'a teşekkür ederim. Aynı laboratuvarı paylaştığım çalışma arkadaşım Yüksek Lisans öğrencisi Mehtap KÖROĞLU'na desteklerinden dolayı 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.

Bütün yüksek lisans çalışmalarım sırasında maddi ve manevi yardımlarıyla bana her zaman destek olan, kararında yanımda ve arkamda duran, o temiz yüreğiyle eşim Havva TORUN'a ve benim için hayatta yeri ve değeri her zaman bambaşka olan annem, babam, ablalarım ve bütün aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmanın uygulayıcı ve araştırmacılara yardımcı olmasını dilerim.

Erdem TORUN
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. GENEL BİLGİLER	1
1.1. Giriş	1
1.2. Suyun Canlı Hayatındaki Önemi	2
1.2.1. Su Kaynakları	3
1.2.2. Su Kirliliği	4
1.2.3. Suyun Kalite Kriterleri ve Standartları	4
1.2.3.1. Atık Su Standartları	5
1.2.3.2. Su Kirliliği ve Korunmasına Karşı Alınabilecek Önlemler	7
1.3. Sularda Ağır Metal Kirliliği ve Etkileri	8
1.3.1. Ağır Metal Kirliliği İçeren Atıksular	8
1.3.2. Ağır Metallerin Çevreye ve Sağlığa Olumsuz Etkileri	9
1.3.3. Ağır Metallerin Toksik Etkileri	10
1.3.4. Kadmiyum (Cd)	11
1.3.5. Ağır Metaller İçeren Atık Sular ve Arıtım Yöntemleri	13
1.4. Adsorpsiyon	14
1.4.1. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler	16
1.4.2. Adsorban Çeşitleri	17
1.4.2.1. Kızılçam	18
1.4.2.1.1. Kızılçam Odununun Makroskopik ve Mikroskopik Yapısı	19
1.4.3. Adsorpsiyon Teorisi	19
1.4.4. Adsorpsiyon İzotermi ve Dengesi	20
1.4.4.1. Langmuir İzoterm Modeli	21

1.4.4.2.	Freundlich İzoterm Modeli	23
1.4.4.3.	Temkin İzoterm Modeli	24
1.4.4.4.	Dubinin-Radushkevich (D-R) İzoterm Modeli	25
1.4.5.	Adsorpsiyon Hızı ve Kinetiği	26
1.4.5.1.	Yalancı Birinci Mertebeden Kinetik Model.....	27
1.4.5.2.	Yalancı İkinci Mertebeden Kinetik Model	27
1.4.5.3.	Tanecik İçi Difüzyon Modeli	28
1.5.	Adsorpsiyon Çalışmalarına İlişkin Literatür Bilgisi	28
2.	DENEYSEL ÇALIŞMALAR	32
2.1.	Materyal ve Metot	32
2.1.1.	Kızılçam (<i>Pinus brutia</i> Ten.)	32
2.1.2.	Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar	32
2.1.3.	Kızılçamın Karakterizasyonu.....	33
2.1.3.1.	Nem Miktarı Tayini	33
2.1.3.2.	FT-IR Analizi	34
2.1.3.3.	Nötral Yük Noktasındaki pH (pH_{pzc})	34
2.1.3.4.	Adsorpsiyon Çalışmaları.....	34
3.	BULGULAR VE TARTIŞMA	36
3.1.	Karakterizasyon Sonuçları	36
3.2.	Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyon Çalışmaları	37
3.2.1.	Cd(II) İyonlarının Adsorpsiyonuna Başlangıç pH Etkisi.....	38
3.2.2.	Cd(II) İyonlarının Adsorpsiyonuna Denge Süresinin Etkisi ve Adsorpsiyon Kinetiği	39
3.2.3.	Adsorpsiyon Üzerine Başlangıç Cd(II) Konsantrasyonunun Etkisi ve Adsorpsiyon İzotermi	43
3.2.4.	Adsorpsiyon Üzerine Adsorban Miktarının Etkisi	48
3.2.5.	Adsorpsiyon Üzerine Tuz Etkisi	49
4.	SONUÇLAR VE ÖNERİLER	51
5.	KAYNAKLAR	53
	ÖZGEÇMİŞ	

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.1.	Kadmiyum yayını (Katı ve sulu ortam toplam) $\text{kg/km}^2/\text{yıl}$ (2001)	12
Şekil 1.2.	Kirletici türlerin sulu çözeltiden adsorpsiyon döngüsü	20
Şekil 2.1.	Kızılçamın genel görünüşü	32
Şekil 3.1.	pH_{pzc} tayini için başlangıç çözelti pH 'sına karşı ΔpH grafiği	36
Şekil 3.2.	Kızılçamın FT-IR spektrumu	37
Şekil 3.3.	Cd(II) iyonlarının kızılçam talaşı üzerine adsorpsiyonuna başlangıç pH etkisi (Başlangıç Cd(II) konsantrasyonu: 100 mg/L, adsorban miktarı: 0.100 g)	38
Şekil 3.4.	Cd(II) iyonlarının kızılçam talaşı üzerine adsorpsiyonuna denge süresinin etkisi (pH : 6.0, başlangıç Cd(II) konsantrasyonu: 50 mg/L, adsorban miktarı: 0.100 g)	40
Şekil 3.5.	Birinci mertebeden kinetik model grafiği	41
Şekil 3.6.	İkinci mertebeden kinetik model grafiği	41
Şekil 3.7.	Parçacık içi difüzyon model grafiği	43
Şekil 3.8.	Cd(II) iyonlarının kızılçam talaşı üzerine adsorpsiyonuna başlangıç metal iyonu konsantrasyonunun etkisi (pH : 6.0, adsorban miktarı: 0.100 g, denge süresi: 240 dakika)	44
Şekil 3.9.	Langmuir izoterm modeli	45
Şekil 3.10.	Freundlich izoterm modeli	45
Şekil 3.11.	R_L değerleri değişimi	46
Şekil 3.12.	Tempkin izoterm modeli	47
Şekil 3.13.	Dubinin Radushkevich izoterm modeli	47
Şekil 3.14.	Cd(II) iyonlarının kızılçam talaşı üzerinde adsorpsiyonuna adsorban konsantrasyonunun etkisi (pH : 6.0, başlangıç Cd(II) konsantrasyonu: 50 mg/L, denge süresi: 240 dakika)	49
Şekil 3.15.	Cd(II) İyonlarının kızılçam talaşı üzerine adsorpsiyonuna tuz etkisi (pH : 6.0, adsorban miktarı: 0.100 g, başlangıç Cd(II) konsantrasyonu: 50 mg/L, denge süresi: 240 dakika)	50

TABLÖLER DİZİNİ

Sayfa No

Tablo 1.1. TSE, WHO ve EPA'ya göre yüzey suları için toksik maddelerin sınır değerleri	5
Tablo 1.2. İçme sularında müsaade edilen maksimum ağır metal konsantrasyonları.....	6
Tablo 1.3. Alıcı ortama deşarj edilen atıksuda izin verilebilir maksimum ağır metal limitleri	7
Tablo 1.4. Temel endüstrilerden atılan metal türleri.....	10
Tablo 1.5. Tayini yapılan ağır metal iyonlarının insan sağlığına etkileri	10
Tablo 1.6. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasında temel karşılaştırma kriterleri	15
Tablo 1.7. R_L değerleri ve adsorpsiyon türü	23
Tablo 3.1. Cd(II) adsorpsiyonu için kinetik parametreler.....	42
Tablo 3.2. Cd(II) iyonlarının kızılçam talaşı üzerine adsorpsiyonu için izoterm sabitleri	48
Tablo 3.3. Literatürdeki mevcut adsorbanların kapasitelerinin karşılaştırılması.....	48

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_o	: 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. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Sanayi devrimi, aşırı tüketim, çarpık kentleşme, bilinçsiz tarımsal sulama, plansız nüfus dağılımı ve hızlı nüfus artışı sonucu su tüketiminde artış meydana gelmiştir. Bu nedenle dünya çapında ürkütücü boyutlarda su kirliliği ortaya çıkmıştır. Yaşam için gerekli olan suyun çok dikkatli kullanılması ve kirletilmemesi gerekmektedir. Öncelikle canlılar için zararlı olan maddelerin sulardan uzak tutulması hayati önem taşımaktadır. Bu durum, mevcut su kaynaklarının korunması için ciddi önlemler alınmasını ortaya koymaktadır.

Ekosistem üzerinde canlıların hayatlarını sürdürmekte olduğu dış ortamın fiziksel bileşenlerini su, toprak ve hava oluşturmaktadır. Endüstriyel atıkların sebep olduğu çevre kirlenmelerinde ağır metallerin rolü büyüktür. Ağır metaller; zehirleyici özelliği olan, canlı dokularda belli bir konsantrasyona kadar biriktikten sonra ortaya çıkan ve çoğu zaman tedavisi mümkün olmayan hastalıklara yol açan maddelerdir. Bu metaller insan vücuduna su, hava ve besin maddeleri yardımıyla girerler. Suyun kullanım alanının yaygınlığı ve sürekliliğinden dolayı sudaki ağır metal miktarının önemi daha da artmaktadır. Bu nedenle endüstriyel atık sulardan ağır metallerin giderilmesi insan sağlığı ve çevre için çok önemli bir zorunluluktur (Demirel, 2002).

Atık sulardan ağır metal kirleticilerini uzaklaştırmak, günümüzde her ülkenin karşı karşıya olduğu en önemli çevre sorunlarından birisidir. Evsel atık sular normalde düşük konsantrasyonlarda ağır metal içerirler. Atık sulardaki metal konsantrasyonu, genelde endüstriyel atık suların kanalizasyona deşarj edilmesi ya da metal içeren katmanlardan geçen suyun filtrasyonu sonucu artar. Metaller çoğu zaman atık sularda; çözünebilen, çözünemeyen, inorganik, indirgenmiş, okside olmuş, çökelmiş, adsorbe olmuş ya da serbest metal formlarında bulunurlar. Ağır metaller toksik etkilere sebep olmaları nedeniyle kanalizasyon sistemlerine deşarj edilmeden önce mutlaka arındırılmalıdır (Hasar ve Cuci, 2000).

Çevre kirliliği ve canlı sağlığına olumsuz etkileri göz önüne alındığında, ağır metallerin sulardan ve atık sulardan uzaklaştırılması ya da geri kazanımının önemli olduğu sonucuna varılmaktadır. Bu amaçla; adsorpsiyon, kimyasal çöktürme, iyon değişirme ve

membran filtrasyonu gibi yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemler arasından, ucuz ve etkili bir adsorban kullanımıyla gerçekleştirilen adsorpsiyon tekniği; düşük maliyeti, yüksek seçiciliği ve kolay uygulanabilirliği açısından en etkili ve en verimli metotlardan biri olarak görülmektedir (Clark ve Lykins, 1989). Aktif karbon, geniş yüzey alanına sahip olması açısından, adsorpsiyon işlemlerinde kullanılacak uygun bir adsorban olarak görülsede, 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 (Hasar ve Cuci, 2000). Odun talaşı, kil, zeolit ve aktif çamur bu tür adsorbanlara örnek olarak gösterilebilir.

Ağaç türevi malzemelerin direnç özelliklerinin yüksek olması, kolay işlenmesi, çivilenme ve birleştirilme kolaylığı, elastikliği, hafifliği, kırılmadan önce tehlikeyi haber verme ve asitlere karşı koyma gibi yararlı özelliklerinden dolayı geniş kullanım yerleri vardır. Buna karşılık organik yapıda olması nedeniyle mantar ve böcek gibi zararlılara karşı dayanıklı olmayıp, bunlar tarafından kolayca tahrip edilerek, çok kısa sürede kullanım dışı kalmaktadır (Kayacık, 1965). Ağaç türevi malzemelerin çeşitli organik veya inorganik kirleticileri adsorplama özellikleri olduğundan, adsorpsiyon işlemlerinde adsorban olarak kullanılmaktadır.

Tüm bu temel problemlerden hareketle bu tez kapsamında; sulu çözeltilerden Cd(II) iyonlarının adsorpsiyon yöntemiyle uzaklaştırılmasında adsorban olarak Kızılçam (*Pinus brutia* Ten.) talaşının kullanılabilirliği araştırılmıştır. Yaptığımız literatür araştırmalarına göre kızılçam talaşının ilk kez bu çalışmada Cd(II) iyonlarının adsorpsiyonunda, adsorban olarak kullanılmaktadır. Böylece, oldukça toksik ağır metal iyonlarından biri olan Cd(II) iyonlarının sulardan ve atık sulardan uzaklaştırılmasında kullanılabilecek etkili ve ucuz bir adsorban türü, diğer adsorbanlara alternatif olarak sunulacaktır. Ayrıca çalışmada kullanılan kızılçam talaşı hiçbir fiziksel veya kimyasal ön işleme tabi tutulmadan doğal olarak kullanılmıştır. Bu durum, hem ucuz olan prosesin maliyetini daha da düşürmüş, hem de fazla kimyasal madde kullanımını engellemiştir.

1.2. Suyun Canlı Hayatındaki Önemi

Yaşamın temeli olan su, canlılığın sürmesi için gerekli temel unsurdur. Hava, su, ışık ve besin maddeleri tüm canlılar için temel gereksinimlerdir. Bu gereksinimler

içerisinde kuşkusuz ki su en başı çekmektedir. Canlı organizmayı oluşturan hücrelerin yaşam faaliyetlerini devam ettirebilmeleri için suya ihtiyaçları vardır. Bir insan gıda almadan yalnız su içerek yaklaşık 5 hafta hayatını sürdürebilir. Susuz kalmaya ise ancak 7 ile 12 gün arasında dayanabilir.

Doğada bulunan tüm canlı türleri, bitkiler ve hayvanlar su olmadan yaşamlarını sürdüremezler. Canlılığın temeli olan, su, oksijen, ışık ve beslenme kaynakları dikkatli kullanılmalı ve bilinçli davranış tarzı tüm insanlığa kavratılmalıdır. Günümüz dünyasında, kuraklık ve küresel kirlenme başta olmak üzere nüfus yoğunluğu, sanayideki gelişmeler ve bitkisel çeşitliliğin artması nedeniyle su tüketimi artmakta ve su kıtlığı birçok ülkede kendini göstermektedir (URL-1, 2010).

1.2.1. Su Kaynakları

Yeryüzünün en yaygın maddesi olan su, aynı zamanda yeraltının da önemli maddelerinden biridir. Yeryüzünün dörtte üçü sularla kaplıdır. Dolayısıyla suyun büyük bir kısmı denizlerde yer alır. Karalarda ise sular göl, akarsu, kaynak ve yer altı suları olarak bulunur. Geldiği yer ve içindeki maddeler bakımından sular;

- ✓ Yağış suları
- ✓ Yeraltı ve kaynak suları
- ✓ Yer üstü suları
- ✓ Maden suları ve jeotermal sular olmak üzere ayırt edilir.

Su, coğrafi yörenin çok önemli bir parçası ve vazgeçilmez bir unsurdur. Yerleşme yerleri birinci derecede suyun bulunmasına bağlı olduğu gibi, tarım işleri de suyun varlığına bağlı olarak gelişir. Ayrıca sanayinin kurulması ve gelişmesinde de suyun önemi büyüktür. Buna göre, suyun değeri bir coğrafi etmen olarak büyüktür. Her ülke kendi su kaynaklarının en uygun şekilde kullanılmasını sağlayan önlemler almak zorundadır. (URL-2, 2014).

1.2.2. Su Kirliliği

Ülkenin yeraltı ve yerüstü su kaynakları potansiyelinin korunması ve en iyi biçimde kullanımının sağlanması için su kirlenmesinin önlenmesini sürdürülebilir kalkınma hedefleriyle uyumlu bir şekilde gerçekleştirmek üzere gerekli olan hukuki ve teknik esasları belirlemek gereklidir (Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, 2004).

Suların, çeşitli faaliyetler sonucu korunması gereken kirleticiler ve su ortamlarında evsel, endüstriyel, tarımsal ve deniz trafiği yoğunluğu gibi kaynaklardan dolayı kirlenmeye neden olan başlıca etkenler aşağıda belirtilmiştir.

- ✓ Fekal atıklar,
- ✓ Organik atıklar,
- ✓ Kimyasal atıklar,
- ✓ Üretim artışına neden olan besin maddelerinin alıcı ortamın dengesini bozacak miktarda düzensiz ve aşırı şekilde boşaltımı,
- ✓ Radyoaktif atıklar,
- ✓ Deniz dibinden taranan malzeme, çamur, çöp ve hafriyat atıkları gibi malzemelerin boşaltımı,
- ✓ Gemi ve diğer deniz araçlarından kaynaklanan petrol türevli katı ve sıvı atıklar,
- ✓ Yukarıda sayılanların dışında kalan tehlikeli ve zararlı maddeler tebliğinde sınır değerler getirilen maddeler.

1.2.3. Suyun Kalite Kriterleri ve Standartları

Suyun kalite kriterleri kullanılacağı amaca ve yere göre değişir. Bu kriterler yapılacak olan deneysel amaçlarda kullanılacak suyun uygun ve yeterli özelliklerinin ayrıntılı tarifidir. Kalite ve kriterlerini saptamak için gerekli olan parametre ve bu parametrelerin alt ve üst limitleri suyun kullanılacağı amaca göre belirlenir.

Su kalitesi kriterleri ile su kalitesi standartları arasında ayırım yapmak çok önemlidir. Kriterler suyun güvenli olarak kullanımını sağlayan ve suyun kalitesini bozan değişik maddeler üzerinde getirilen sayısal ve anlam ayırımı sınırlamalardır. Standartlar ise, bu kriterlerle beraber belirli kullanım amaçlarını ve kalitesini koruyabilecek şekilde planlanmış gerekli arıtmalar ile denetim yollarıdır. Kriterler bilimseldir, standartlar su

kullanımlarında uyulması gereken kuralları kapsayan uygulamalardır. Kriterler, sadece yeni bilimsel veriler elde edildiği zaman değişebilir. Standartlar, daha statik olup çoğunlukla etkenlerin, istatistiksel değişme miktarları için açıklama yapmaksızın normal sonuçlarını veya etkenlerini gösterirler (Güler ve Çobanoğlu, 1994).

1.2.3.1. Atık Su Standartları

Atık su standartları, temiz suyun kullanıldıktan sonra alıcı ortama bırakılacak atık suyun karakterize özelliklerinin tanımlanmasıdır. Alıcı ortama bırakılan atık sudaki temel amaç, kent ve endüstride atılan suların arıtıldıktan sonra kirlilik derecelerinin istenilen düzeye indirilmesidir.

Çoğunlukla ağır sanayi kaynaklı işletmelerin atık sularında bulunan ağır metaller aerobik ve anaerobik arıtımında ve deşarj edildikleri alıcı ortamlarda olumsuz etkilere neden olmaktadır. Bu bakımdan ağır metal içeren atık suların mevcut yasal standartlar ile öngörülen sınır değerlerde deşarjları için çeşitli arıtım yöntemleri ile alıcı ortama verilmesi zorunluluk teşkil etmektedir (Uslu ve Türkman, 1987). Tablo 1.1.'de ağır metalleri ihtiva eden yüzey suları için genel kalite kriterleri, karşılaştırmalı olarak Türk Standartları Enstitüsü (TSE), Dünya Sağlık Teşkilatı (WHO) ve ABD Çevre Koruma Ajansı (EPA)'nın değerleri verilmiştir (İSKİ, 2001). İçme sularında müsaade edilen maksimum ağır metal konsantrasyonları Tablo 1.2.'de ve atıksular için maksimum izin verilebilir ağır metal limitleri ise Tablo 1.3.'de verilmiştir (Demirel, 2002; Uslu ve Türkman, 1987).

Tablo 1.1. TSE, WHO ve EPA'ya göre yüzey suları için toksik maddelerin sınır değerleri

Parametre	Türk Standartları TSE 266 (mg/L)	Dünya Sağlık Teşkilatı (WHO) (mg/L)	ABD Çevre Koruma Ajansı (EPA) (mg/L)
Cd	0.01	0.01	0.01
Cr (Toplam)	0.05	0.05	0.05
Mn	0.10	0.05	0.05
Ba	1.00	1.00	1.00
Li	-	-	-

Co	0.01	0.01	0.01
Zn	5.00	-	5.00
Ni	0.02	0.02	0.02
V	1.00	1.00	1.00
Se	-	0.01	0.01
B	0.30	0.30	0.30
Pb	0.05	0.05	0.05
Cu	3.00	-	-
As	0.05	0.05	0.05
Fe	0.30	0.10	0.30
pH	6.5-9.2	6.5-8.5	6.5-8.5

Tablo 1.2. İçme sularında müsaade edilen maksimum ağır metal konsantrasyonları

Maksimum konsantrasyon (mg/L)				
Parametre	Birleşmiş Milletler Halk Sağlığı Servisi (USPHS)	Dünya Sağlık Teşkilatı (WHO)	ABD Çevre Koruma Ajansı (EPA)	Türk Standartları (TSE)
As	0.01	0.05	0.05	0.05
Ba	1.00	1.00	1.00	-
Cd	0.01	0.01	0.01	0.005
Cr	0.05	0.05	0.05	0.05
Cu	1.00	0.05	-	1.50
Pb	0.05	0.10	0.05	0.05
Hg	-	-	0.002	-
Se	0.01	0.01	0.01	0.01
Hg	0.05	-	0.05	0.05
Zn	5.00	5.00	-	15.00

Tablo 1.3. Alıcı ortama deşarj edilen atıksuda izin verilebilir maksimum ağır metal limitleri

Parametre	İzin verilen max. Sınır (mg/L)	Parametre	İzin verilen max. Sınır (mg/L)
Cd	5.0	V	3.0
Cr (Toplam)	5.0	Se	2.0
Mn	3.0	B	3.0
Ba	3.0	Pb	3.0
Li	2.0	Cu	5.0
Co	5.0	As	3.0
Zn	10.0	Fe	10.0
Ni	5.0		

1.2.3.2. Su Kirliliği ve Korunmasına Karşı Alınabilecek Önlemler

Su kirliliği göl, nehir, okyanus, deniz ve yeraltı suları gibi su barındıran havzalarda görülen kirliliğe verilen genel addır. Her çeşit su kirliliği, kirliliğin bulunduğu havzanın çevresinde veya içinde yaşayan tüm canlılara zarar verdiği gibi, çeşitli türlerin ve biyolojik toplulukların yok olmasına ortam hazırlar. Su kirliliği, içinde zararlı bileşenler barındıran atık suların, yeterli arıtım işleminden geçirilmeksizin havzalara boşaltılmasıyla meydana gelir (URL-3).

Suların korunmasına karşı alınabilecek önlemler:

- ✓ Suların korunması açısından her tür kirletici kaynağın bir izin belgesine bağlanması,
- ✓ Evsel kaynaklı açığa çıkan atık suların, konuta giren temiz su miktarına eşit olması,
- ✓ Kıta içi yüzeysel suların, yeraltı sularının ve deniz sularının çeşitli kullanım amaçlarına göre sınıflandırılmasını sağlayacak su kalite kriterleri çerçevesinde su kirliliğinin en yoğun olduğu bölgelerin saptanması, su kaynaklarının en uygun kullanımlarının sağlanması çalışmalarını yapmak/yaptırmak ve alınacak tedbirlerin önceliklerinin belirlenmesi,

- ✓ Atık su arıtımında teknik ve ekonomik açıdan uygun arıtma yöntemlerinin seçilmesi,
- ✓ Atık su miktarını ve atık sudaki atık konsantrasyonunu en aza indirerek kirliliği kaynağında önleyecek teknoloji ile üretim yapılması,
- ✓ Benzer nitelikte atık su üreten endüstriler ve yerleşimler için ortak atık su arıtma tesisi kurulması,
- ✓ Su ürünleri istihsal alanlarının korunması için gerekli tedbirlerin alınması gerekmektedir (Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, 2004).

Suyun hayatın her alanında sürekli kullanılıyor olması ve en önemlisi de yaşam için vazgeçilmez oluşu, su kaynaklarının korunması için gerekli su kalitesinin önemini ortaya koymaktadır. Sularda bulunabilecek her türlü madde belli bir konsantrasyonun üzerinde olması durumunda insan ve hayvan sağlığı açısından zararlı olabilmektedir. Bu sebeple sularda bulunan kirleticilerin gerekli arıtma yöntemleri ile giderilmesi gerekir.

1.3. Sularda Ağır Metal Kirliliği ve Etkileri

1.3.1. Ağır Metal Kirliliği İçeren Atıksular

Ağır metal kirliliği içeren atıksular biyolojik oksijen ihtiyacı değeri düşük ve genellikle asidik olan, suda yaşayan ve bu suyu kullanan canlılar için çok zehirli, kendiliğinden temizlenme veya arıtmada etken mikroorganizmaları öldürücü nitelikte inorganik karakterli sulardır. Kirliliği yapan; arsenik, cıva, kurşun, krom, kadmiyum, nikel, demir, bakır, çinko gibi ağır metal iyonları ile radyoaktif elementlerdir. Bu gibi kirlilik yapan ve ağır metal içeren atıklar genellikle son durak olarak toprakta buluşurlar ve çamurlara adsorbe olmuş halde çok uzaklara kadar taşınabilirler. Bu ağır metallerce zengin çamurlar toprağı olduğu gibi yüzey sularını da kirletirler (Güçlü ve Ertan, 2011)

Evsel ve endüstriyel kaynaklardan gelen ağır metal kirleticilerinin sucul ekosistemler üzerine olumsuz etki yapması, besin zincirindeki toksik maddelerin birikiminin artmasına ve biyolojik çeşitliliğin azalmasına neden olmaktadır (Peña-Castro vd., 2004).

Maden endüstrisi, metal endüstrisi ve sanayi tesisleri atıksuları, ağır metal kirliliği içeren başlıca endüstrilerdir.

i. Maden Endüstrisi: Kömür ve diğer maden ocaklarının çalıştırılabilmesi için, madenden çıkarılarak atılması gereken maden drenajları yüksek derişimlerde kalsiyum, magnezyum, demir ve düşük derişimlerde alüminyum, mangan ve diğer ağır metal iyonlarını içerir. Bakır, çinko, kurşun, krom, gümüş, altın, uranyum gibi madenleri içeren cevherlerin gerek topraktan çıkarılması, gerekse temizlenmesi, öğütülmesi ve saflaştırılması esnasında oldukça fazla su kullanılır ve bu sular yüksek derişimlerde adı geçen metal iyonlarını içerir.

ii. Metal Endüstrisi: Bu endüstrilerin çeşitli fiziksel ve kimyasal proseslerinde fazla miktarda su kullanılır ve atıksuları bu metal iyonlarını içerir.

iii. Diğer Sanayi Tesisleri: Sanayi tesisleri atıksuları, en fazla ağır metal kirliliği ve zehirliliği içeren atıksulardır. Metal kaplama sanayi, otomotiv fabrikaları, elektrik, elektronik, mutfak ve ev eşyaları üreten sanayi tesisleri, boru, kapsül, tüfek, makine ve boya endüstrileri atıksuları bu gruba girer.

1.3.2. Ağır Metallerin Çevreye ve Sağlığa Olumsuz Etkileri

Metalik özellikler gösteren ve tam olarak tanımlanması yapılmamış olan elementlere ağır metal adı verilir. Bu grubun içinde geçiş metalleri, bazı yarı metaller, aktinitler ve lantanitler bulunur (URL-3).

Aynı zamanda, yoğunluğu 5 g/cm^3 'ün üzerindeki elementler olarak ta tanımlanan ağır metaller, 16'sı yapay olan 69 elementi içine almaktadır. Sözü edilen 69 element arasında kadmiyum, demir, bakır, krom, cıva, nikel, arsen, antimon, arsenik, kobalt, kurşun, gümüş, talyum, kalay, çinko ve vanadyum genellikle kirliliğe sebep olmaktadır (Güçlü ve Ertan, 2011; Sze vd., 1996).

Ağır metallerin, ekolojik sistemde doğal çevrimlerden daha çok insanın neden olduğu etkiler nedeniyle çevreye yayılımı söz konusudur. Birçok sektörde sürekli ve kullanıma bağlı kirlenmenin yanı sıra üretime dayalı tesislerinden kaynaklı kazalar sonucunda oluşan ağır metallerin çevreye yayılımı önemli miktarlara ulaşabilmektedir. (1979 yılında Lengrich'te çimento işletmesinden kaynaklı talyum kaçağı gibi). Yıllık olarak doğal çevrimler sonucu yaklaşık olarak 7600 ton Cd, 18800 ton arsenik, 3600 ton cıva, 332000 ton kurşun atmosfere atılmakta iken insan faaliyetleri sonucu deşarj edilen miktarlar dikkate alındığında ise selenyum (19 kat), kadmiyum (8 kat), cıva, kurşun, kalay (6 kat), arsenik, nikel ve krom (3 kat) daha fazladır (Rether, 2002; URL-4, 1997).

Ağır metallerin çevreye yayılımında çimento üretimi, demir-çelik sanayi, termik santraller, cam üretimi, çöp ve atık çamur yakma tesisleri gibi endüstriyel faaliyetler başı çekmektedir. Tablo 1.4’de temel endüstrilerden atılan metal türleri genel olarak gösterilmiştir (URL-4, 1997). Havaya atılan ağır metaller, sonuçta karaya ve buradan bitkiler ve besin zinciri yoluyla da hayvanlara ve insanlara ulaşırlar ve aynı zamanda hayvan ve insanlar tarafından havadan aerosol olarak veya toz halinde solunurlar. Ağır metaller endüstriyel atık suların içme sularına karışması yoluyla veya ağır metallerle kirlenmiş partiküllerin tozlaşması yoluyla da hayvan ve insanlar üzerinde etkin olurlar.

Tablo 1.4. Temel Endüstrilerden Atılan Metal Türleri

Endüstri	Cd	Cr	Cu	Hg	Pb	Ni	Sn	Zn
Kağıt Endüstrisi	-	+	+	+	+	+	-	-
Petrokimya	+	+	-	+	+	-	+	+
Klor-Alkali Üretimi	+	+	-	+	+	-	+	+
Gübre Sanayi	+	+	+	+	+	+	-	+
Demir-Çelik San.	+	+	+	+	+	+	+	+
Enerji Üretimi (Termik)	+	+	+	+	+	+	+	+

1.3.3. Ağır Metallerin Toksik Etkileri

Ağır metaller, az miktarda da olsa suda bulunurlar. Bu suda bulunan ağır metaller sulu ortamda yaşayan canlılar için toksiktir. Çoğu ağır metal 1 ppm sınırında olduğu zaman öldürücüdür. Ağır metallerin toksik etkileri Tablo 1.5.’de verilmiştir (Derrell, 1991) .

Tablo 1.5. Tayini Yapılan Ağır Metal İyonlarının İnsan Sağlığına Etkileri

Metal	Sağlığa Etkileri
Kadmiyum	Böbreküstü bezi etkileri, kansızlık, kadın ve erkek yumurtalıklarında doku harabiyeti ve indirgenmiş hemoglobin düzeyleri.
Kurşun	Diş eti mavileşmesi, kansızlık, peklik, kas kilitlenmesi, inme, akıl bozukluğu, beyin kanaması, sinir sistemi hastalıkları.

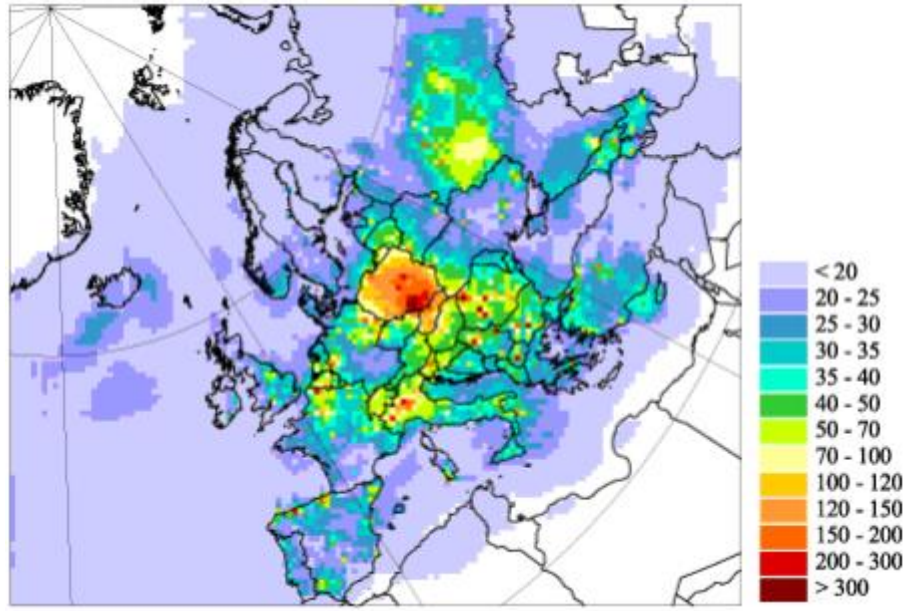
Bakır	Karın ağrısı, kusma, kanama, bitkinlik, kansızlık, sarılık, soluma zorluğu, akyuvar çoğalması.
Kobalt	Toksikliği çok nadir görünen bir metaldir. Kobalt düzeyinin 3000 katı kobalt konsantrasyonlarda ortaya çıkar.
Çinko	Buharlarının solunması ile akut metal duman humması, boğaz tahrişi, öksürme, solunum güçlüğü adale ve eklem ağrıları, mide tahrişi; peptik ülserler ve çeşitli karaciğer etkileri
Krom	Deri lezyonları, ülser, kanser, sindirim yaraları, solunum yolları zedelenmesi.
Nikel	Aşırı dozlarda kansere sebep olabilmektedir.

1.3.4. Kadmiyum (Cd)

Kadmiyum, molar kütlesi 112.411 g/mol, atom numarası 48, erime ve kaynama noktası sırasıyla 320 °C ve 765 °C, yoğunluğu 7.86 g/cm³ olan, periyodik tabloda 2B grubunda yer alan, simgesi Cd olan gümüş beyazı renğinde bir ağır metaldir (Sze vd., 1996; Sönmezay, 2011).

Doğada kadmiyum, çinko ile birlikte bulunur. Ayrıca kadmiyum karbonat (CdCO₃) halinde ve çinko filizlerinde bulunmaktadır. Üretim de hammadde olarak çinko kullanılmaya başlayıncaya kadar olan süreçte kadmiyum havaya, yiyeceklere ve suya doğal olarak gerçekleşen döngülerle önemli miktarlarda karışmamıştır. Ancak, çinko üretiminden sonra kadmiyum da çevre kirliliğine sebep olan ağır metaller arasında yerini almıştır.

Kadmiyumun yıllık doğaya yayılım miktarı 25.000 – 30.000 tondur ve bunun 4.000 – 13.000 tonu insan faaliyetlerine bağlı olarak ortaya çıkar. Şekil 1.1’de Avrupa üzerinde kadmiyum yayılımı görülmektedir (URL-5).



Şekil 1.1. Kadmiyum yayınımları (katı ve sulu ortam toplam) kg/km²/yıl (2001)

Kadmiyum; çinko fabrikalarından, elektrolitik çalışan fabrikalardan, bakır ve kurşun eritmesi yapan fabrikalardan ve Litopon artıklarından elde edilmektedir (Yerlikaya, 2008).

Kadmiyum, günümüzde otomatik yangın alarm sistemlerinde, metalleri kaplamakta, endüstriyel olarak nikel/kadmiyum pillerde, korozyona karşı özellikle denizel koşullara dayanımı nedeniyle gemi sanayinde çeliklerin kaplanması, boya sanayinde, dişçilikte, fotoğrafçılıkta, PVC stabilizatörü olarak, alaşımlarda ve elektronik sanayinde kullanılır. Kadmiyum empürüte olarak rafine petrol türevlerinde, fosfatlı gübrelerde ve deterjanlarda bulunur. Bu ürünlerin çok yaygın kullanımı sonucunda da önemli miktarda kadmiyum kirliliği ortaya çıkar (Hisar, 1964).

Kadmiyum, suda çözünür özelliklerinden dolayı Cd²⁺ halinde bitkiler ve deniz canlıları tarafından biyolojik döngüye alınır. İnsan vücudundaki Cd seviyesi 50'li yaşlarda maksimum seviyesine ulaşır ve daha sonra azalmaya başlar. Dünyaya yeni gelmiş bebeklerde hiç kadmiyum bulunmaz. Kadmiyum, kurşun ve cıvanın aksine plasenta ya da kan yoluyla anne karnındaki bebeğe geçmemektedir. Sağlıklı bir insan vücudunda yaklaşık olarak 40 mg kadar kadmiyum bulunur. Vücuttan 40 µg'a kadar kadmiyum günlük olarak atılabilir. Vücuttaki kadmiyum miktarının bir çok kısmını topraktan yani yiyeceklerden alması nedeniyle bu miktar bölgelere göre değişiklik gösterebilmektedir. Endüstri tesislerinin yoğun olduğu bölgelerde hava ve sudaki kadmiyum oranı kırsal kesime oranla çok daha yüksektir.

İnsan sağlığını etkileyen önemli kadmiyum kaynakları; sigara dumanı, rafine edilmiş yiyecek maddeleri, kabuklu deniz ürünleri, kahve, çay, su boruları, kömür yakılması, tohum aşamasında kullanılan gübreler ve endüstriyel üretim aşamalarında oluşan baca gazlarıdır (URL-6).

Kadmiyum vücutta %20'lik gibi bir oranla çok iyi absorbe edilemiyor olsa bile bu diğer birçok metale kıyasla oldukça yüksek bir orandır. Kadmiyum içeriği 0.01 mg/m³ olan bir havanın 14 günden daha fazla solunması durumunda kronik akciğer rahatsızlıkları, yüksek kan basıncı, anfizem, kalp rahatsızlıkları ve böbrek yetmezliği gibi hastalıklar meydana gelmektedir. Kadmiyumun, kemik ve eklemlerdeki Cd kümelerine rastlanması durumunda "İtai-İtai" hastalığı denilen zayıf kemiklerde ve omurgada deformasyonlara sebep olan çoğu durumda ölümcül olabilen hastalığa neden olduğu bilinmektedir (Sağlam, 2002). Kısa süreli olarak 0.05 mg kadmiyum alınımı mide rahatsızlıklarına neden olurken, uzun süreli (>14 gün) 0.005 mg/gün dozu böbrek ve kemiklerde önemli problemlere neden olmaktadır. (URL-7, 2008). Ayrıca kadmiyum, su ve besin yoluyla alındığında; karaciğer harabiyeti, sinir hastalıkları, böbrek kanalı hasarları, beyin, kansızlık, kadın ve erkek yumurtalıklarında doku harabiyeti gibi hastalıklar da söz konusu olabilmektedir (İmamoğlu, 1996).

1.3.5. Ağır Metaller İçeren Atık Sular ve Arıtım Yöntemleri

Endüstriyel, evsel, tarımsal kaynaklı sular, maden ocakları, cevher hazırlama tesislerinden kaynaklanan sular, cadde, otopark ve benzeri alanlardan yağışların yüzey veya yüzey altı akışa dönüşmesi sonucu oluşan sular ve diğer kullanımlar sonucunda kirlenmiş veya tamamen değişmiş sular atık su olarak düşünölmektedir.

Ağır metallerin atık sulardan uzaklaştırılması, adsorpsiyon, kimyasal çöktürme, iyon değişimi, ultrafiltrasyon, ters osmoz, elektrodializ ve indirgenme gibi tekniklerle sağlanmaktadır (Alacabey, 2006; Tchobanoglous ve Burton, 2003). Ancak hangi tekniğin uygulanacağı, metalin cinsi, suda bulunma şekli ve konsantrasyonuna bağlıdır. Sonuç olarak, en uygun yöntemlerden biri ya da birkaçı uygulanarak atık sulardaki metal konsantrasyon seviyesi alıcı ortama deşarj standartları seviyelerine düşürölür. Ağır metal içeren atık suların arıtımı, kimyasal olarak metal iyonunun çökebiyen bir bileşiği şekline dönüştürölmesi ilkesine dayanır.

Ağır metal iyonlarının arıtımında kullanılan, indirgeme, yükseltgeme, nötralizasyon, adsorpsiyon, iyon değişimi gibi arıtım teknikleri, kimyasal ve donanım giderleri ve arıtma verimlerinin düşük olması nedeniyle pratik ve ekonomik olmaktan uzaktır. Ayrıca kimyasal yöntemlerle çöktürülen ağır metal iyonlarının geri kazanımı mümkün olmamaktadır. Bu yüzden oluşan çamur bir kirlilik unsuru olarak önümüze çıkmaktadır. Bu nedenle iyon değiştirme ve adsorpsiyon gibi teknikler daha verimli ve nano mertebesinde ağır metal giderici işlemlerdir (Arslan, 2004).

1.4. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, herhangi bir ortam içerisinde bulunan çözünmüş maddenin bir katının yüzeyine fiziksel, kimyasal veya iyonik kuvvetlerle tutunmasına denir. Oluşan tutunma, iki değişik fazın ara kesitinde meydana gelebilir (sıvı-katı, sıvı-sıvı, gaz-katı, gaz-sıvı gibi) (Dündar, 2009). Adsorpsiyonun tersi olan olaya da desorpsiyon denir. Sıvı ya da gaz moleküllerini yüzeyde tutan maddeye adsorban, katı yüzeyinde tutunan maddeye adsorbat denir.

Çözünen madde ile katı arasında zayıf bir etkileşme var ise fiziksel adsorpsiyon (fizisorpsiyon) baskın olup, adsorban ile adsorbat arasında van der Waals etkileşimleri oluşmaktadır. Kimyasal tepkimeye benzer kuvvetli bir etkileşim olursa, bu adsorpsiyon da kimyasal adsorpsiyon yani kemisorpsiyondur (Sarıkaya, 1997).

Adsorpsiyonda temel amaç, adsorbe olacak maddenin katıya karşı gösterdiği tepkimeye bağlıdır. Adsorpsiyon sadece adsorbanın yüzey alanına değil bunun kimyasal tabiatına ve geçirmiş olduğu bir takım işlemlere (fırınlama, asitle yıkama gibi) de bağlıdır. Gözenekli ve tanecikli yüzeylerin adsorplayıcı özellikleri çok fazladır (Berkem ve Baykut, 1994).

Adsorpsiyon olayı gerçekleşirken maddenin sınır yüzeyinde moleküller arasındaki kuvvetlerin denkleşmemiş olması gerekmektedir. Fiziksel, kimyasal, iyonik ve biyolojik olmak üzere dört tip adsorpsiyondan söz edilebilir.

i. Fiziksel adsorpsiyon; adsorban ile adsorbat molekülleri arasındaki çekim kuvvetleri sonucu oluşan adsorpsiyon olayıdır ve adsorbanın bütün yüzeyini ilgilendirir. Burada zayıf van der Waals kuvvetleri etkindir ve işlem tersinirdir. Adsorpsiyon sonucu yoğunlaşma enerjisinden biraz fazla ısı açığa çıkar. Adsorpsiyonun çok yaygın olan bu türünde hemen tüm katılar adsorplayıcı olabilirler (Ünlü, 2004).

ii. Kimyasal adsorpsiyon; adsorplanan madde ile katı yüzey arasındaki fonksiyonel grupların kimyasal etkileşimi ile oluşan adsorpsiyondur. Kimyasal adsorpsiyon tersinmezdir ve tek tabakalı olarak gerçekleşir. Adsorpsiyon sırasında açığa çıkan ısı reaksiyon ısısından daha büyüktür.

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun çeşitli kriterlere göre birbiriyle karşılaştırılması Tablo 1.6.'da verilmiştir (Güzel, 1991; Durmaz, 2008).

Tablo 1.6. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasında temel karşılaştırma kriterleri

Karşılaştırma Kriteri	Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal Adsorpsiyon
Adsorpsiyon entalpisi	5-40 kJ/mol	40-800 kJ/mol
Sıcaklığa bağlılık	Düşük sıcaklıklarda cerayan eder ve sıcaklık yükseldikçe azalır.	Yüksek sıcaklıklarda cerayan eder ve sıcaklık yükseldikçe artar.
Tersinirlik	Adsorpsiyon dengesi tersinirdir ve desorpsiyon zor değildir.	Çoğu kez tersinmezdir ve desorpsiyonu çok zordur.
Etkin olan kuvvetler	van der Waals kuvvetleri etkindir	Kimyasal bağ kuvvetleri etkindir
Adsorpsiyon ısısı	Adsorbatın yoğunlaşma ısısı mertebesindedir (5-10 kcal/mol)	Kimyasal tepkime ısısı mertebesinde olup yüksek değerdedir (10-100 kcal/mol)
Olayın hızı ve aktifleşme enerjisi	Çok hızlı olup, sıfıra yakın bir aktifleşme enerjisi eşliğinde yürür.	Hızı aktifleşme enerjisinin büyüklüğü belirler.
Yüzey örtünmesi	Tek tabaka veya çok tabakalı adsorpsiyon olabilir	En fazla tek tabaka kaplanması olabilir
Adsorplayıcı-adsorplanan ilişkisine bağlılık	Adsorbatın kritik sıcaklığının altında herhangi bir adsorban-adsorbat ikilisi arasında cerayan eder.	Adsorban ile adsorbat arasında özel bir kimyasal ilgiyi gerektirir.

iii. İyonik adsorpsiyon; adsorban yüzeyindeki yüklü bölgelere, çözeltideki iyonik karakterli adsorbat moleküllerinin elektrostatik kuvvetler ile çekilmesi sonucu oluşur. Elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisi ile iyonlar yüzeydeki yüklü bölgelere tutunmaktadır. Burada adsorban ile adsorbanın iyonik güçleri önemlidir. İyonlar eş yüklü ise daha küçük olan tercihi olarak yüzeye tutulur (Aksu, 1988).

iv. Biyolojik adsorpsiyon; çok öncelerden beri atık sulardan metal iyonlarının giderimi için biyosorban (biyomateryal) kullanılmaktadır ve bu adsorpsiyon şekli biyosorpsiyon olarak adlandırılır. Atık su proseslerinde biyolojik adsorbanlar tarafından

ağır metal gideriminde, fiziko-kimyasal adsorpsiyon, kompleks oluşma, çökme ve biyolojik aktivasyon gibi dört mekanizmanın geçerli olduğu ileri sürülmüştür. Bu yöntemde fonksiyonel gruplar organik adsorbanın türüne göre değişiklik gösterir. Buna bağlı olarak ağır metallerin biyosorbana tutunma şekilleri de değişir.

1.4.1. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Adsorpsiyon işleminin verimi üzerine pek çok parametrenin etkisi olmakla birlikte, daha çok ortam sıcaklığı, sulu çözelti pH'ı, adsorbatın molekül büyüklüğü, yapısı ve konsantrasyonu, adsorbanın miktarı ve yüzey alanı gibi faktörlerin adsorpsiyon işlemi üzerinde etkili olduğu bilinmektedir. Bu parametrelerin adsorpsiyona etkisinden aşağıda kısaca bahsedilmiştir;

i. Sıcaklık: Ekzotermik bir olay şeklinde gerçekleşen adsorpsiyon işlemlerinde azalan sıcaklık ile, endotermik proseslerde ise artan sıcaklık ile adsorpsiyonun verimi artar. Yoğunlaşma veya kristalizasyon ısıları mertebesinde fiziksel adsorpsiyon, kimyasal reaksiyon ısıları mertebesinde ise kimyasal adsorpsiyon olduğu bilinmektedir.

ii. Adsorbatın molekül büyüklüğü: Çözeltideki adsorbe edilecek maddeler ne kadar küçük olursa reaksiyon genellikle o kadar hızlı ilerler.

iii. Adsorbatın yapısı ve konsantrasyonu: Çözünen ve çözücü arasındaki kimyasal bağ ne kadar kuvvetli olursa adsorpsiyon verimi o kadar düşük olur. Çözünenin konsantrasyonu arttıkça ise adsorpsiyon oranı artar.

iv. Adsorbanın Miktarı: Adsorban miktarı arttıkça adsorplama yüzdesi artar. Bir süre sonra dengeye gelir.

v. Yüzey alanı: Adsorbanın yüzey alanının büyüklüğü adsorpsiyonda doğrudan etkilidir. Adsorbanın tanecik boyutunun küçük, yüzey alanının geniş ve gözenekli yapıda olması adsorpsiyonu artırır (Kıvanç, 2011).

1.4.2. Adsorban Çeşitleri

Adsorban maddenin yüzey alanının büyük olması istenir. Çünkü adsorplanan madde miktarı adsorbanın yüzey alanı ile orantılıdır. Ayrıca, adsorbanların gözenekli yapıda olması gerekir. Bu yüzden, adsorpsiyon olayı gözeneklerin oluşturduğu boşluk alanlarda gerçekleşmektedir (Kıvanç, 2011; Kavak, 2004).

İyi bir adsorban;

- ✓ Adsorbatla etkileşime girebilecek fonksiyonel gruplar bulunduran,
- ✓ Çevre için zararsız,
- ✓ Zehirsiz,
- ✓ Ucuz ve kolay elde edilebilir,
- ✓ Suda çözünmeyen,
- ✓ Rejenere edilerek geri kazanılabilecek
- ✓ Birim kütle başına geniş yüzey alanına sahip özellikte olmalıdır.

Bu özelliklere sahip adsorbanlardan biri olan sepiyolit, magnezyum hidrosilikattan ibaret bir kil mineralidir. Geniş yüzey alanına ek olarak, tetrahedral ve oktahedral oksit tabakalarının istiflenmesi sonucu oluşan lifsi yapısında kanal boşlukları olmasıyla kullanım alanına sahip olmaktadır (Kaya, 2011; Sarıöz ve Nuhoglu, 1992).

Killer yüksek adsorpsiyon kapasiteleri, zehirli olmamaları ve geniş yüzey alanları bakımından yaygın olarak kullanılan adsorbanlardandır (Erbil, 1983).

Sanayi killlerinden olan bentonit, yumuşak kolloidal özellikli alüminyum hidrosilikattır. Yapısında bulunan Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Al^{3+} gibi katyonlar inorganik ve organik katyonlarla yer değiştirme yeteneğine sahiptir (Kaya, 2011).

En çok kullanılan adsorbanlardan biri olan aktif karbon, genel olarak hiçbir yapısal formül ya da kimyasal analiz yolu ile karakterize edilemeyen, çok gözenekli karbonlu amorf malzemelere verilen bir addır. Çok değerli bir adsorban olan aktif karbon insan sağlığı açısından zararsız olup çok amaçlı kullanılabilen bir adsorban türüdür. Aktif karbonların adsorpsiyon yeteneklerinin yüksek olma nedeni geniş yüzey alanlarından, mikrogözenek yapılarından ve yüksek dereceli yüzey aktiviteye sahip olmalarından kaynaklanmaktadır. Bu nedenle gaz ve sıvı çözeltilerden aşırı klorun uzaklaştırılmasında, kantitatif geri kazanım amacıyla eser miktarda bulunan çeşitli maddelerin ayrılması ve değiştirilmesinde, renk ve koku gideriminde, süzmede, zararlı bileşenlerin

uzaklaştırılmasında ya da modifiye edilmesinde aktif karbondan büyük ölçüde yararlanılmaktadır (Özdemir, 1997).

Bunların dışında, adsorpsiyon işlemlerinde adsorpsiyon kapasitesi yüksek olan bazı doğal ve yapay adsorban türleri kullanılmaktadır. Yaygın kullanılan doğal adsorbanlara; doğal kabuklar (ceviz kabuğu, fındık kabuğu, badem kabuğu, şeftali çekirdeği, ağaç kabukları gibi), tarımsal atıklar (arpa sapı, buğday sapı, talaşlar, çay artığı gibi), kömürler, zeolitler ve çeşitli metal filizleri örnek olarak verilirken, yapay adsorbanlara ise aktif karbon, moleküler elekler (yapay zeolitler), silikajeller, metal oksitleri, katalizörler ve bazı özel seramikler örnek gösterilebilir.

1.4.2.1. Kızılçam

Dünyada en geniş yayılışını Türkiye’de yaptığı bilinen kızılçam, başta Akdeniz, Ege ve Marmara sahil bölgelerinde olmak üzere, Karadeniz Bölgesi’nde yer yer doğal kızılçam topluluklarına rastlanmaktadır. Kızılçam, 3.729.866 hektar alan ile ülkemiz orman alanının %18’ini kaplayan önemli bir konuma sahiptir (Çalışkan, 1998).

Pinus cinsinin Türkiye’deki en önemli türlerinden olan kızılçam (*Pinus brutia* Ten.) bir çam türüdür. Bu çam türü, ağırlıklı olarak Doğu Akdeniz Bölgesi’nde yetişen bir tür olup, dünya üzerinde en geniş yayılışını Türkiye’de Akdeniz sahillerini baştanbaşa kapsayarak yapmaktadır (Kasaplıgil, 1952). Küçük gruplar meşcereler (bükler) halinde Filistin, Suriye, Lübnan, Ürdün, Irak, İtalya, Yunan adaları ve Kıbrıs’ta yayılış göstermektedir (Kayacık, 1965).

Kızılçamın dünya üzerindeki yayılışına bakıldığında, Kuzey yarıkürede 15-45 doğu boylamları ile 32-45 kuzey enlem dereceleri arasında kalan bölgelerde doğal yayılış yaptığı görülmektedir. Bu yayılışın da en batı ucu Kalabriya Yarımadası, en doğu noktası da Irak’ın kuzeyinde Zavita Atrush Bölgesi olduğu bilinmektedir (Asmaz, 1993).

Kızılçamın Karadeniz ardı kesimlerde özellikle Kızılırmak Vadisi boyunca Durağan, Boyabat-Isırganlı ormanları, Kargı yöreleri ile Kelkit Vadisi’nde doğal yayılış yaptığı belirtilmektedir (Anşin vd., 1993). Anlatılan bölgede kızılçam 600-700 m yüksekliklere çıkabilmektedir (Argun, 2008). 400-700 m yükseltiler arasında ve saf kızılçam meşceresi niteliğindedir. Kızılçamın Kuzeybatı Anadolu’da İstanbul Boğazı’nın Anadolu sahilinden itibaren Prens Adaları olarak bilinen Heybeliada, Büyükada, Burgazada, Sivriada,

Sedefadası, Kınalıada, Yassıada, Kaşıkadası gibi adlarla adlandırılan takım adalarda orman kuran tek tür olduğu bilinmektedir (Genç, 2004).

Kızılçamın Batı Karadeniz Bölgesindeki doğal yayılışı henüz net bir şekilde ortaya konulamamıştır. Yapılan planlamalarda bazı karaçam meşcereleri kızılçamla karıştırılarak yanlış değerlendirmeler yapılabilmektedir. Batı Karadeniz Bölgesi'nin Akdeniz iklimi özellikleri gösteren mikroklima bölgelerinde Kızılçam küçük meşcereler halinde bulunabilmektedir. Bu doğal topluluk halinde küçük kızılçam meşcereleri ile genellikle "pseudomaki" alanları içerisinde karşılaşılabilmektedir (Kayacık, 1954).

1.4.2.1.1. Kızılçam Odununun Makroskopik ve Mikroskopik Yapısı

Ham odun kırmızımsı beyaz renkte olup, geniştir. Öz odun daha koyu renkli olup, kırmızımtırak kahverengidir. Yıllık halka sınırları belirgindir. Çam türleri arasında en ağır odun türüdür. Kabuğu kalın ve derin yarıntılı kırmızımsı kahverengidir (Akıncı, 1963).

Enine kesitte, yaz odunu tabakası yıllık halka içerisinde çok az bir yer kaplar, reçine kanalları yıllık halkaları içerisine dağılmış vaziyettedir. Radial kesitte, traheidler arasında bordürlü geçitler bulunur. Bunlar ilkbahar odununda büyük, yaz odununda küçüktür. Öz ışını paranşim hücreleri ile boyuna paranşim hücreleri arasında 1-3, nadiren 4 tane orta büyüklükte geçitler vardır. Teğetsel kesitte, öz ışınları tek sıralı homojen yapıdadır. Ancak içerisinde yatık reçine kanalları bulunan öz ışınlarında, birden fazla hücre sırasına rastlanır (Berkel, 1971).

Ülkemizde oldukça yaygın bulunması ve ucuz olması nedeniyle, bu çalışmada sulu çözeltilerden toksik ağır metal iyonlarından biri olan Cd(II) iyonlarının adsorpsiyon yöntemiyle uzaklaştırılmasında adsorban olarak kızılçam talaşı seçilmiştir.

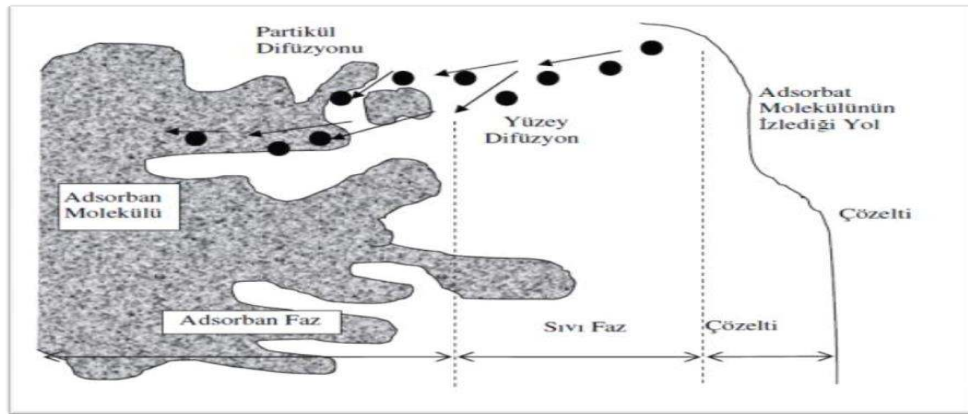
1.4.3. Adsorpsiyon Teorisi

Su ve atık su arıtımı sebebiyle kullanılan adsorpsiyon tipi, suda çözünmüş maddelerin ara yüzeyde birikimi adsorbat ve çözücü molekülleri arasındaki çekim kuvvetlerine bağlı olan katı-sıvı adsorpsiyonudur (Bozkan, 2012; Clark ve Lykins, 1989).

Adsorpsiyon, çözeltide kalan adsorbat derişimi ile adsorbana tutulan adsorbat derişimi arasında dinamik bir dengeye ulaşılmasından dolayı bir denge prosesidir.

Dengenin bu durumunda adsorplanmanın sıvı ve katı fazları arasında belirli dağılımı vardır.

Kirletici türlerin sulu çözeltiden adsorpsiyonu dört aşamada meydana gelmektedir. İlk aşama; çözülmüş maddenin, çözücünden adsorbanı kaplayan sınır sıvı film tabakasına doğru hareketidir. İkinci olarak film tabakasına gelen maddenin buradaki durgun kısımdan geçerek adsorban gözeneklerine doğru ilerlemesidir. Buna “film difüzyonu” da denir. Üçüncü aşamada adsorban maddenin gözenek boşlukları içerisinde kirletici madde, adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerler. Bu olaya da “gözenek difüzyonu” denir. Dördüncü aşama olarak ise adsorbat moleküllerinin adsorbanın gözenek içlerine tutunması gerçekleşir (Bozkan, 2012; Clark ve Lykins, 1989). Bu aşamalar Şekil 1.2’de gösterilmiştir (URL-7).



Şekil 1.2. Kirletici türlerin sulu çözeltiden adsorpsiyon döngüsü

1.4.4. Adsorpsiyon İzotermi ve Dengesi

Adsorban ile dengede bulunan adsorbat miktarını, çözelti denge derişimine ya da basıncına bağlayan grafiğe adsorpsiyon izotermi denir. Adsorpsiyon dengesi adsorpsiyon izotermi ile ifade edilir. İzoterm, sabit sıcaklıkta denge koşullarının bir grafiğidir. Adsorpsiyon izotermilerinden adsorpsiyon hızı hakkında bilgi edinilemez. Ancak bir adsorbanın yüzey alanı ve gözenekliliğini anlama açısından adsorpsiyon izotermilerinden yararlanılır. Adsorpsiyon dengesini açıklamak için çok sayıda izoterm modeli denenmiştir. Adsorban tarafından tutulan madde miktarı, tutulan maddenin konsantrasyonunun (C) ve sıcaklığın (T) birer fonksiyonudur. Adsorpsiyon yoğunluğunu maddenin çözelti fazındaki

denge konsantrasyonu (C_e) ilişkilendiren ve adsorpsiyon izotermlerinin matematiksel olarak uygun formüllerle ifadesi için en tanınmış izoterm; Langmuir ve Freundlich izoterm modelleridir. Bu izoterm atık su arıtımında yaygın olarak kullanılırlar (Ünlü, 2004).

Adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon sistemlerinin tanımlanması için oldukça önemlidir. Adsorpsiyon, adsorban yüzeyinde biriken madde miktarı ve çözeltide kalan madde miktarı arasında bir denge oluşuncaya kadar devam eder (Boysan ve Şengörür, 2009; McKay vd., 2003). Dağılım oranı adsorpsiyon işleminde denge durumunun bir ölçüsüdür. Adsorpsiyon dengesini belirtmek için sabit sıcaklıkta dengede çözeltide kalan adsorbat derişimine karşı adsorbanın birim ağırlığı başına adsorbe edilen adsorbat miktarı grafiğe geçirilir (Sönmezay, 2011; Aksu ve Sag, 1993).

Bir adsorpsiyonun hangi izotermle daha iyi açıklandığının bulunması için deneysel olarak elde edilen veriler tüm izoterm denklemlerine uygulanıp grafiğe dökülür. Verilerin doğrusal bir grafik oluşturduğu ve korelasyon katsayısı R^2 'nin 0.95'ten büyük olduğu izoterm çeşidi o adsorpsiyon için en uygun olanıdır. Ama bir veya daha fazla izoterm de uygun olabilmektedir (Gündoğdu, 2010).

1.4.4.1. Langmuir İzoterm Modeli

Langmuir adsorpsiyon izotermi, kimyasal ve fiziksel adsorpsiyon için verilen terimlerin ilki olup izoterm denklemi her konsantrasyon aralığında kullanılabilir. Langmuir, izoterm modelini aşağıdaki varsayımlara dayanarak ileri sürmüştür (Langmuir, 1918; Doğan, 1989);

- ✓ Adsorban yüzeyi homojendir.
- ✓ Adsorbe edilen moleküller arasında hiçbir etkileşim olmaz.
- ✓ Adsorban yüzeyine bağlanan moleküller doygun bir tabaka oluşturduğu anda en yüksek adsorpsiyon meydana gelir.
- ✓ Adsorban üzerinde aynı enerjiye sahip, sabit sayıda aktif bölge bulunmaktadır.
- ✓ Adsorpsiyonun başlangıcında yüzeye gelen bütün maddeler adsorplanır. Fakat daha sonra gelen maddeler sadece boş olan yüzeylere tutunabilir.
- ✓ Adsorplanan madde miktarı adsorban yüzeyinden ayrılan madde miktarına eşittir.

Eğrisel Langmuir izoterm eşitliği aşağıdaki eşitlikte verilmiştir:

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

Bu eşitliğin doğrusal bir denklem vermesi için düzenlendiğinde aşağıdaki gibidir:

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

C_e/q_e 'ye karşı C_e grafiği bir doğru teşkil eder, grafiğin eğim ve kesim noktasından sırasıyla q_{maks} ve b değerleri tayin edilebilir.

Burada;

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 sabittir (L/mg).

Adsorban-adsorbat ikilisi için adsorpsiyonun elverişliliğini bulmak için boyutsuz R_L (dağılma) sabiti aşağıdaki eşitlikle hesaplanır ve Tablo 1.7'de verilen R_L değerlerinden izoterm tipi belirlenebilir (Hall, 1966).

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

Burada; C_o (mg/L) sulu çözeltide adsorbatın başlangıç konsantrasyonunu ve b (L/mg) Langmuir sabitini ifade eder.

Tablo 1.7. R_L değerleri ve adsorpsiyon türü

R_L Değeri	Adsorpsiyon
$0 < R_L < 1$	Uygun
$R_L = 0$	Tersinmez
$R_L = 1$	Doğrusal
$R_L > 1$	Uygun değil

1.4.4.2. Freundlich İzoterm Modeli

Birçok sistem, Langmuir denkleminde sapmalar yapmaktadır. Bunun sebebi çoğunlukla yüzeylerin homojen olmaması ve adsorplanmış moleküller arasında etkileşmelerin meydana gelmesidir. Bir adsorban maddenin yüzeyi üzerinde bulunan adsorpsiyon yüzeylerinin heterojen yani farklı türdeki adsorpsiyon alanlarından oluştuğunu varsayan Freundlich adsorpsiyon prosesi eşitlik 1.4 ile ifade edilmiştir (Sönmezay, 2011 Freundlich, 1906).

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

Burada;

q_e ; Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)

K_f ; Adsorpsiyon kapasitesini gösteren sabit (mg/g)

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

n ; Adsorpsiyon yoğunluğunu gösteren sabittir.

İzoterm denkleminde eşitliğin her iki tarafının logaritması alınarak doğrusallaştırılırsa;

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

Elde edilen bu eşitlikten yola çıkarak çizilen $\ln q_e$ 'nin $\ln C_e$ 'ye karşı grafiğinden K_f ve n sabitleri bulunur. Grafiğin kesim noktasından bulunan K_f 'nin yüksek değerleri adsorban ile adsorplanan maddenin birbirlerine yakınlığının oldukça yüksek olduğunun göstergesidir. Grafiğin eğiminden hesaplanan $1/n$ değeri heterojenlik faktörüdür ve 0–1 aralığında değerler alır. Bu değerın sıfıra yaklaşması adsorpsiyon yüzeyinin homojen olmadığını gösterir. Bu izotermin doğruluğu, heterojen adsorpsiyon sistemlerinde Langmuir izoterminde göre daha iyidir (Aksu, 2001).

1.4.4.3. Temkin İzoterm Modeli

Temkin ve Pyzhev 1940'lı yıllarda adsorbe olan maddeler arasındaki etkileşimleri, adsorpsiyon izotermine etkilerini göz önünü almışlardır. Oluşan bu etkileşimlerden dolayı tabakadaki bütün moleküllerin adsorpsiyon ısısının, yüzeyin kaplanmasıyla doğru orantılı olarak azalacağını beyan etmişlerdir. Temkin izotermi gösteren eşitlik aşağıdaki gibidir (Tvardovski vd., 2003; Smith, 1981).

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A_T C_e \quad (1.6)$$

Bu denklemin doğrusal formu,

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A_T + \left(\frac{RT}{b_T}\right) \ln C_e \quad (1.7)$$

şeklinde gösterilir.

Bu denklemde;

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

b_T ; Temkin izoterm sabiti (L/mg);

A_T ; Temkin izoterm denge bağlanma sabiti (L/g);

R ; Gaz sabiti ($J \text{ mol}^{-1} K^{-1}$);

T ; Sıcaklık (K) gösteren değerlerdir.

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

Dubinin ve Radushkevich, karakteristik adsorpsiyon eğrisinin adsorbanın gözenekleriyle ilişkili olduğunu açıklamışlardır (Ho, 2003). D-R izotermi, benzer gözenekli yapılarla gerçekleşen adsorpsiyon işlemlerini açıklar. Bu yönüyle, Langmuir izotermi ile benzerlik gösterir. D-R izotermi;

$$\ln q_e = \ln X_m - K\varepsilon^2 \quad (1.8)$$

denklemleri ile tanımlanır. Bu denklemlerde;

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 değeri aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanır.

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

R ; Gaz sabiti (8.314 J/mol K)

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

T ; Sıcaklık (K)

$\varepsilon^2 - \ln q_e$ grafiğinin eğiminden K ve y eksenini kesim noktasından X_m değerleri hesaplanabilir. D-R izoterminden elde edilen “ K ” değerleri kullanılarak ortalama adsorpsiyon enerjisi, E (kJ/mol), hesaplanabilir.

$$E = 1/(-2K)^{1/2} \quad (1.9)$$

Langmuir izotermi ile elde edilen veriler, adsorpsiyonun kimyasal veya fiziksel özellikleri hakkında herhangi bilgi vermez. Bu aşamada adsorpsiyonun tipini anlamak için D-R izotermi çizilir (Ünlü, 2004). Ayrıca D-R izotermi, sabit adsorpsiyon potansiyeli ve homojen bir yüzey temelinde hareket etmediğinden, Langmuir izoterminden daha kapsamlı

yaklaşım sergiler. D-R izoterminden hesaplanan 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 (Ünlü, 2004; Durmaz, 2008; Dubinin, 1989; Argun, 2007; Argun, 2008).

1.4.5. Adsorpsiyon Hızı ve Kinetiği

Adsorpsiyon hızı iki basamakta incelenebilir: i) adsorplanacak moleküllerin adsorban etrafındaki film tabakasına doğru taşınımı, ii) adsorban gözenekli bir yapıya sahipse moleküllerin gözeneklere olan difüzyonu şeklindedir. Adsorpsiyon kısa bir süre içinde dengeye ulaşabilir. Adsorpsiyon hızı; çözelti içine hareket eden ve yayılan moleküllerin hızına, film tabakasına ve gözenekteki kullanılabilir alanlara ulaşabilen moleküllerin hızına bağlıdır.

Adsorpsiyon kinetiği ise, adsorpsiyon işleminin zamana bağlılığı olarak tanımlanmaktadır. Adsorpsiyon kinetiğinin anlaşılması ile etkin adsorbat- adsorban temas süresi bulunur. Adsorpsiyon işleminde zamana bağlı olarak gelişen kinetik olaylar şu şekilde oluşur (Kayacan, 2007);

- ✓ Film tabakasına gelen adsorplanacak molekül buradaki durgun kısımdan geçerek adsorbanın gözeneklerine doğru ilerler.
- ✓ Sonra adsorbanın gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerler.
- ✓ Gaz veya sıvı fazda bulunan madde, adsorbanı kaplayan bir film tabakası sınırına doğru difüze olur. Bu basamak, adsorpsiyon düzeneğinde belirli bir hareketlilik (karıştırma) olduğu için çoğunlukla ihmal edilir.
- ✓ En son olarak da adsorbat moleküllerinin adsorbanın gözenek yüzeyine tutunması meydana gelir.

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

1.4.5.1. Yalancı Birinci Mertebeden Kinetik Model

1898’de Lagergren tarafından ortaya konulan yalancı birinci mertebeden kinetik model genellikle adsorpsiyon işleminin henüz dengeye ulaşmadığı ilk zamanları için uygulanabilir. Bu adsorpsiyon hız eşitliği,

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

denklemini 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.

1.4.5.2. 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, 1998):

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

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.

1.4.5.3. 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):

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

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.

1.5. Adsorpsiyon Çalışmalarına İlişkin Literatür Bilgisi

Sönmezay (2011), ortaya koyduğu araştırmada Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının mangan oksit ile gideriminde sulu çözelti pH'ı, denge süresi, sıcaklık ve adsorban miktarı gibi deneysel parametrelerin etkilerini incelemiş ve elde ettiği sayısal verileri çeşitli izoterm ve kinetik modellere uygulamıştır. 1 g adsorban miktarı için giderim verimi Cd(II) ve Pb(II) iyonları için sırasıyla %78.7 ve %99.9 olarak bulunmuştur. Kullanılan adsorban ile sulu çözeltide Cd(II) ve Pb(II) giderimi için en ideal denge zamanını 120 dakika ve optimum pH değerini 7.0 olarak belirlemiştir. Bu çalışma da, adsorpsiyon kinetiğinin ikinci mertebeden kinetik modelle açıklanacağı görülmüştür. Ayrıca, izoterm çalışmalarında prosesin Langmuir izoterm modeline uyduğu tespit edilmiştir. Sonuç olarak uygun şartlar sağlandığında Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının gideriminde mangan oksitin etkili bir adsorban olduğu tespit edilmiştir.

Ajmal vd. (2000)'nin yaptıkları araştırmada, Ni(II) iyonlarının uzaklaştırılmasında adsorban olarak portakal meyvesi kabuğunu kullanmışlardır. Çalışma da; sulu çözelti pH'ı, adsorban miktarı ve başlangıç metal iyonu konsantrasyonu gibi deneysel parametreler araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlardan adsorpsiyon veriminin pH 6.0'da, 50°C sıcaklıkta ve 50 mg/L başlangıç adsorbat konsantrasyonunda %96 olduğu görülmüştür. Ayrıca kinetik ve izoterm çalışmaları sonucunda; adsorpsiyon kinetiğinin birinci dereceden kinetik modeli izlediği ve izoterm verilerinin de Langmuir ve Freundlich modellerine uyum sağladığı tespit edilmiştir. Böylece Ni(II) iyonlarının atık sulardan arıtımında adsorban olarak portakal meyvesi kabuğunun etkin bir şekilde kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

Shukla vd. (2002), piyasada rahatlıkla bulunabilen ve ucuz bir madde olan odun talaşının, sulu çözeltilerden ağır metal iyonlarının gideriminde adsorban olarak kullanılabilirliğini araştırmışlardır. Çalışma da, odun talaşı ile Pb(II) ve Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonuna; adsorban miktarı ve partikül büyüklüğü, ortam pH'ı, başlangıç metal iyon konsantrasyonu ve sıcaklık gibi parametrelerin etkileri araştırılmıştır. Çalışma sonucunda, optimum pH; Pb(II) için 5.0-9.0 aralığında, Cu(II) için 6.0 olarak tespit edilmiştir. Ayrıca, Pb(II) ve Cu(II) iyonlarının odun talaşı üzerine adsorpsiyonun endotermik bir proses olduğu tespit edilmiştir.

Kumar ve Bandyopadhyay (2006)'a göre sulu çözeltilerden Cd(II) iyonlarının ön muamele edilmiş pirinç kabuğu ile giderimini araştırmışlardır. Yapılan çalışma da, yöntemde kesikli sistem kullanılmıştır. Ayrıca, çeşitli deneysel şartların etkisi incelendikten sonra elde edilen sayısal veriler kinetik ve izoterm modellerine uygulanmıştır.

Gong vd. (2008)'nin ortaya koyduğu araştırmada, sulu çözeltilerden Cu(II) iyonlarının adsorpsiyon yöntemiyle uzaklaştırılması için buğday samanını sitrik asit ile modifiye ederek yeni bir adsorban çeşidi geliştirmişlerdir. Çalışma da, kesikli sistemle yapılan deneylerde sulu çözelti pH'ı, adsorban miktarı, başlangıç Cu(II) derişimi, temas süresi gibi parametrelerin etkileri araştırılmıştır. Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonu için en ideal pH değeri 4.0–5.0 arasında tespit edilmiştir. Cu(II) iyonlarının izoterm verileri Langmuir izotermi ile uyum içerisinde olup, adsorbanın maksimum adsorpsiyon kapasitesi 78.13 mg/g olarak hesaplanmıştır.

Alemdar (2011), çok sayıda bakteri, mantar, protozoa ve rotifer türlerini içeren aktif çamur biyokütlesinin atık sularda bulunan ağır metal iyonlarını biyosorplama kapasitesini belirlemeyi hedeflemiştir. Başlangıç metal iyon derişimi, sulu çözelti pH'ı, temas süresi ve

mikroorganizma derişi^{min}in adsorpsiyon verimi üzerine etkileri araştırılmıştır. En uygun ortam koşulları; başlangıç metal iyon derişimi 80 mg/L, başlangıç pH'sı 8.0, temas süresi 120 dakika ve mikroorganizma derişimi 1.2 g/L olarak belirlenmiştir. Biyosorpsiyon süreci için kinetik ve izoterm çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak, biyosorpsiyonun ikinci dereceden kinetik model ile açıklanabileceği ve izoterm verilerinin Langmuir izoterm modeline en iyi uyum sağladığı belirlenmiştir. Aktif çamurun, Cd(II) iyonlarının uzaklaştırılmasında iyi bir biyosorbent olduğu sonucuna varılmıştır.

Orhan ve Büyükgüngör (1993), Türk kahvesi, atık çay ve fındikkabuğunu adsorban olarak kullanarak Cd(II), Al(III) ve Cr(VI) iyonlarının sulu çözeltiden adsorpsiyonunu incelemiştir. Kesikli sistemle yapılan adsorpsiyon işleminde en iyi sonuç Al(III) iyonları için elde edilmiş olup bu sonuçlar Türk kahvesi, atık çay ve fındikkabuğu için sırasıyla; %99, %98 ve %99.5 olarak bulunmuştur.

Serencam (2007), toksik ağır metal iyonlarından biri olan Cd(II) iyonlarının sulardan uzaklaştırılmasında adsorban olarak Doğu Karadeniz köknarı yapraklarının kullanılabilirliğini araştırmıştır. Adsorpsiyon deneyleri kesikli sistemle yürütülmüş olup metal iyon analizleri FAAS ile gerçekleştirilmiştir. Farklı boyutlarda toz haline getirilmiş Doğu Karadeniz köknarı yapraklarının sulardaki Cd(II) iyonlarını uzaklaştırma şartları; denge süresi, yaprak konsantrasyonu ve tanecik boyutu, sulu çözelti pH'ı ve başlangıç Cd(II) konsantrasyonu gibi analitik değişkenler açısından incelenerek uygun koşullar belirlenmiştir. Adsorpsiyon mekanizmasının aydınlatılabilmesi için, birinci ve ikinci mertebeden kinetik modeller ile parçacık içi difüzyon modeli kullanılarak adsorpsiyon kinetiği incelenmiş ve ayrıca Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri uygulanarak adsorpsiyon izotermi yorumlanmıştır. Elde edilen sonuçlardan Doğu Karadeniz köknarı yapraklarının Cd(II) iyonlarının adsorpsiyonunda kullanılabilecek etkili bir adsorban olduğu tespit edilmiştir.

Doyurum (2005)'un ortaya koyduğu araştırma da, zeytinyağı fabrikasında üretim sonucu açığa çıkan pirina atığının, atık sularda bulunan Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının gideriminde adsorban olarak kullanılabilirliğini araştırmıştır. Adsorpsiyona etki eden pH, sıcaklık ve zaman gibi deneysel parametreleri kesikli yöntem ile incelemişlerdir. Cd(II) için uygun değerler; pH 4.50, sıcaklık 35°C ve denge süresi 30 dakika olarak belirlenmiş olup, bu şartlarda pirinanın Cd(II) iyonlarını adsorplama verimi %45.25 ve adsorpsiyon kapasitesi de 9.05 mg/g olarak belirlenmiştir. Pb(II) iyonları için uygun değerler ise; pH 6.0, sıcaklık 30°C ve denge süresi 30 dakika olarak belirlenmiş olup, bu şartlarda pirinanın

Pb(II) iyonlarını adsorplama verimi ise %80.62 ve adsorpsiyon kapasitesi de 18.14 mg/g olarak tespit edilmiştir.

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

2.1. Materyal ve Metot

2.1.1. Kızılçam (*Pinus brutia* Ten.)

Adsorpsiyon çalışmalarında adsorban olarak çamgiller (*Pinaceae*) familyasından Doğu Akdeniz Havzası'na özgü ve elverişli yetiştirme ortamlarında 25 metreye kadar boylanma yapabilen bir çam türü olan Kızılçam (*Pinus brutia* Ten.) talaşı kullanılmıştır. Kızılçamın genel görünüşü Şekil 2.1'de verilmiştir. Kızılçam talaşı hiçbir fiziksel veya kimyasal ön işleme tabi tutulmadan öğütülmüş ve 0.15 mm'den daha küçük boyuttaki tanecikler çalışmalarda kullanılmıştır.



Şekil 2.1. Kızılçamın genel görünüşü

2.1.2. Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar

Bu çalışmada kullanılan tüm kimyasallar analitik saflıkta olup Fluka (Buch, Switzerland) ve Merck (Darmstadt, Germany) firmalarından temin edilmiştir. Tüm çalışmalarda destile/deiyonize su kullanılmıştır.

Yapılan çalışmalar boyunca karakterizasyon analizlerinde;

- ✓ FT-IR analizleri için Perkin Elmer 1600 FT-IR model spektrofotometre,
- ✓ Nem tayini için Santen SE 125 model etüv kullanılmıştır.

Adsorpsiyon deneylerinde ise;

- ✓ Metal tayinleri için Perkin Elmer AAnalyst 400 model alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi (FAAS),
- ✓ Adsorpsiyon testleri için BOECO PSU-15i model mekanik çalkalayıcı,
- ✓ Santrifüjleme için BOECO S-8 model santrifüj cihazı,
- ✓ pH analizleri için Hanna pH-2221 model masaüstü pH metre,
- ✓ Numune tartımları için Sartorius BP1106 model analitik terazi,
- ✓ Manyetik karıştırıcı olarak ta IKA RCT Basic model cihazlar kullanılmıştır.

2.1.3. Kızılçamın Karakterizasyonu

Kızılçam talaşı, nem miktarı, FT-IR analizleri ve pH_{pzc} analizleri gibi yöntemlerle karakterize edilmiştir.

2.1.3.1. Nem Miktarı Tayini

Nem miktarı tayininde, öncelikle temiz bir petri kabı analitik terazide boş olarak tartılarak tartım sonucu kaydedilmiştir. Petri kabına 0.200 g kızılçam talaşı konularak oluşan kızılçam içerikli petri kabı tartım sonucu kaydedilmiştir. Numune içerikli petri kabı, 105°C'deki etüvde 4 saat süreyle bekletilmiştir. Daha sonra etüvden çıkarılıp soğuması beklendikten sonra numune içerikli petri kabı tartılarak tartım sonucu kaydedilmiştir.

Adsorbanın nem yüzdesi aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır:

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

NM ; Nem miktarı (%)

C ; Petri kabı ve numune kütlesi toplamı (g)

D ; Petri kabı ile geride kalan madde kütlesi toplamı (g)

B ; Petri kabının kütlesi (g)

2.1.3.2. FT-IR Analizi

FTIR analizleri için numunelerden yaklaşık 15 mg kadar tartılıp 100 mg kadar spektroskopik saflıkta KBr ile iyice karıştırıldıktan sonra basınç altında ezilerek tabletler oluşturulmuş ve bu tabletler iyice kurutulduktan sonra spektrumlar alınmıştır.

2.1.3.3. Nötral Yük Noktasındaki pH (pH_{pzc})

Bir adsorbanın nötral yük noktasındaki pH'ı (pH_{pzc} , point of zero charge) ya da izoelektrik noktadaki pH'ı, adsorbanın net yüzey yükünün sıfır olduğu noktadaki pH değeri olarak tanımlanmaktadır (Noh ve Schwarz, 1989).

Adsorbanların pH_{pzc} değerlerinin tayinlerinde, 0.1 g adsorban ile başlangıç pH değerleri 2.0–8.0 arasında olan 0.1'er mol/L konsantrasyonunda bir seri KCl çözeltisiyle 24 saat çalkalanmıştır. Çözeltilerin pH'ları 0.1 mol/L NaOH ya da 0.1 mol/L HNO₃ çözeltileriyle 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, y'nin sıfır olduğu değerden kestiği nokta pH_{pzc} olarak kaydedilmiştir (Gündoğdu, 2010).

2.1.3.4. Adsorpsiyon Çalışmaları

Çeşitli deneysel şartlar altında incelemeler yapılarak, Cd(II) iyonlarının atık sulardan kızılçam talaşı üzerinde adsorpsiyonla uzaklaştırılma potansiyelleri test edilmiştir. Cd(II) iyonlarının kızılçam talaşı üzerine adsorpsiyon mekanizmasının aydınlatılabilmesi için Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin Radushkevich izoterm modelleri incelenmiştir. Adsorpsiyon kinetiği ise; birinci ve ikinci mertebeden kinetik modeller ile parçacık içi difüzyon modelinin uygulanmasıyla değerlendirilmiştir. Adsorpsiyon deneyleri çalkalama yöntemi (batch) ile yürütülmüştür. Bunun için 15 mL hacimli kapaklı polipropilen (PP) santrifüj tüplerine kızılçam talaşından belli miktarlarda tartıldıktan sonra üzerlerine pH'ları 0.1 mol/L HNO₃ veya 0.1 mol/L NaOH ile ayarlanmış değişik konsantrasyonlarda ayrı ayrı

10'ar mL Cd(II) çözeltileri ilave edilmiş ve adsorbat/adsorban karışımları 800 rpm hızda mekanik çalkalayıcı üzerinde değişik zaman aralıklarında çalkalanmıştır. Daha sonra adsorbat çözeltileri adsorbandan 3500 rpm hızda 5 dk santrifüj edilerek ayrılmıştır. Çözeltide adsorplanmadan kalan Cd(II) konsantrasyonları Alevli Atomik Absorpsiyon spektrometrik (FAAS) yöntemle tayin edildikten sonra 1 g adsorbanın adsorpladığı adsorbat miktarı eşitlik 2.2 yardımıyla hesaplanmıştır (Gündoğdu, 2010).

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

Adsorpsiyon yüzdesi de aşağıdaki formülle hesaplanmıştır:

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

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

C_o ; Başlangıç adsorbat konsantrasyonu (mg/L)

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

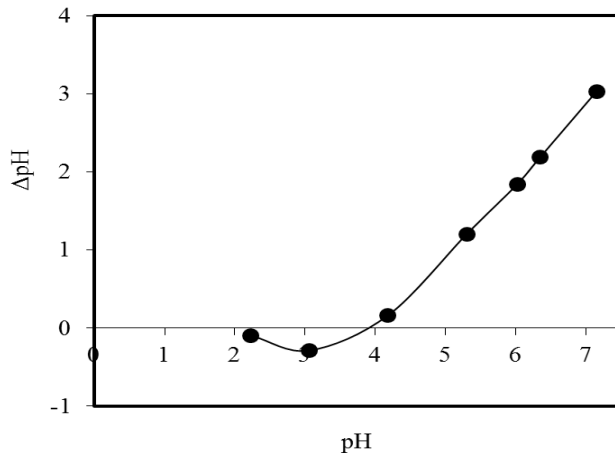
V ; Adsorbat hacmi (mL)

m ; Adsorban miktarı (g)

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Karakterizasyon Sonuçları

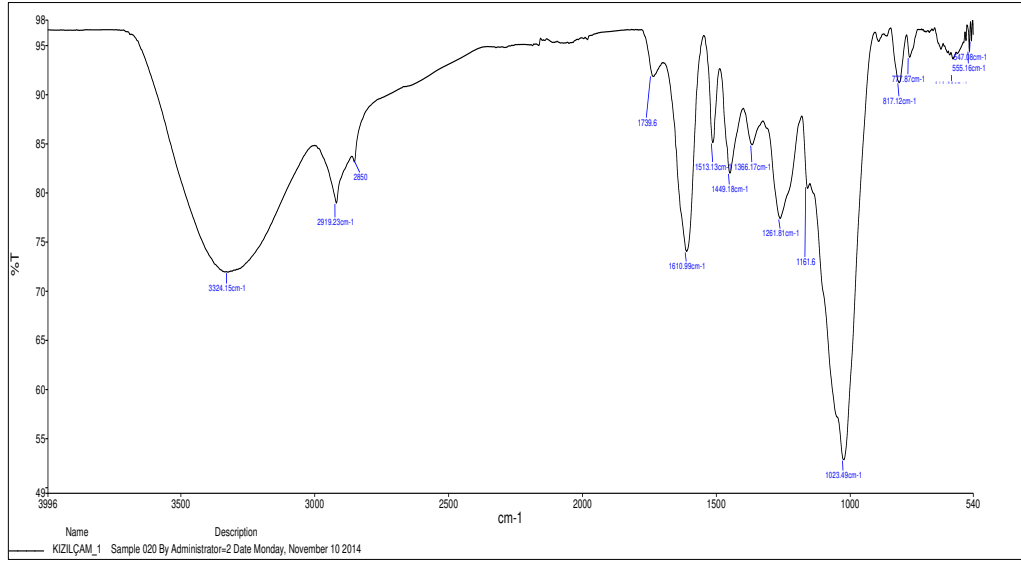
Karakterizasyon çalışmaları sonucunda kızılçam talaşının %9.23 oranında nem içerdiği tespit edilmiş olup, pH_{pzc} değeri ise 3.9 (Şekil 3.1) olarak hesaplanmıştır.



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

Kızılçam talaşının pH_{pzc} değerinin 7.0'dan düşük olması, yapısındaki asidik grupların bazik gruplara göre daha baskın olduğunu göstermektedir (Mestre, 2007). Adsorbanın pH_{pzc} değerinin bilinmesi, adsorpsiyon veriminin hangi pH değerlerinde daha yüksek olacağına karar vermede yardımcı olur. Adsorbanın net yüzey yükü, $pH < pH_{pzc}$ olduğu durumlarda pozitifken, $pH > pH_{pzc}$ durumunda negatiftir. Böylece tespit edilen pH_{pzc} değerinden daha yüksek pH'larda yapılan çalışmalarda pozitif yüklü metal iyonlarının daha iyi adsorplanacağı düşünülmektedir.

Adsorbanın yüzey fonksiyonel gruplarının belirlenmesi amacıyla alınan FT-IR spektrumu Şekil 3.2'de gösterilmiştir.



Şekil 3.2. Kızılçamın FT-IR spektrumu

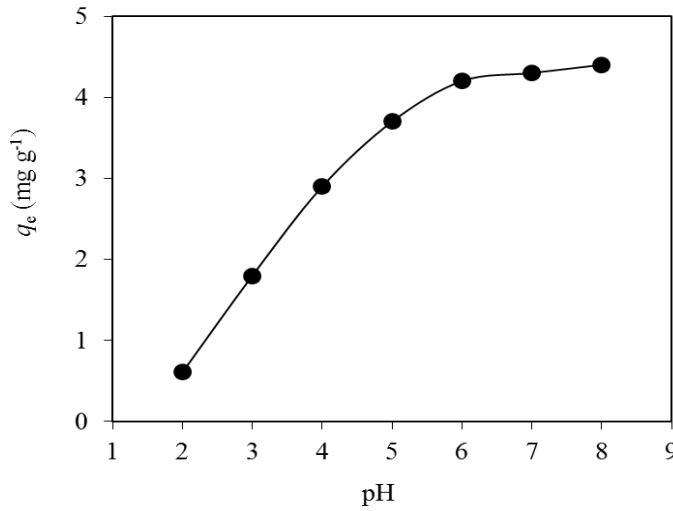
Kızılçam talaşı için elde edilen FT-IR spektrumu incelendiğinde; 3324.15 cm^{-1} , 2919.23 cm^{-1} , 1610.99 cm^{-1} , 1366.17 cm^{-1} , 1261.81 cm^{-1} ve 1023.49 cm^{-1} 'de pikler olduğu görülmektedir. 3324.15 cm^{-1} dalga boyunda gözlenen pik, numunede mevcut alkolik, karboksilik ya da hidroksil grup içeren fenolik -OH gruplarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu pik kızılçam talaşının içerdiği nem, alkol ya da fenol gruplarından kaynaklanıyor olabilir (Bykov, 2008). 2919.23 cm^{-1} 'deki pik alifatik yapıdaki C-H titreşim bağlarını temsil etmektedir (Peng ve Wu, 2010). 1610.99 cm^{-1} yapıdaki C=C bağlarına işaret etmektedir. 1366.17 cm^{-1} ve 1261.81 cm^{-1} 'de görülen pikler, C-N ve C=S esneme titreşimlerine ve 1023.49 cm^{-1} 'de görülen pik C-O gerilimine ait olabileceği düşünülmektedir (Gündoğdu, 2010; Kaewsarn ve Yu, 2001).

3.2. Sulu Çözeltide Adsorpsiyon Çalışmaları

Yapılan çalışmada; başlangıç sulu çözelti pH'ı, temas süresi, adsorban miktarı, başlangıç Cd(II) iyonları derişimi ve tuz etkisi gibi çeşitli deneysel parametrelerin, Cd(II) iyonlarının sulu çözeltilerden kızılçam talaşı üzerinde adsorpsiyon yöntemiyle uzaklaştırılmasında etkileri incelenmiştir. Elde edilen sayısal veriler çeşitli kinetik (birinci ve ikinci mertebeden kinetik modeller ile parçacık içi difüzyon modeli) ve izoterm modellerine (Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich ve Temkin) uygulanarak adsorpsiyon mekanizması aydınlatılmıştır.

3.2.1. Cd(II) İyonlarının Adsorpsiyonuna Başlangıç pH Etkisi

Sulu çözelti pH'ı, hem adsorbanın net yüzey yükü hem de adsorbatın kimyasal özellikleri üzerinde doğrudan etkili olduğundan, adsorpsiyon çalışmalarında optimize edilmesi gereken en önemli parametrelerden biridir (Koçyiğit, 1999; Lee ve Davis, 2001). Bu nedenle Cd(II) iyonlarının kıvılcım talaşı üzerine adsorpsiyonuna ilk olarak başlangıç sulu çözelti pH'ının etkileri incelenmiştir. Bu amaçla, başlangıç Cd(II) konsantrasyonları 100 mg/L olan ve pH değerleri 2.0–8.0 aralığında bir seri metal çözeltisi hazırlanmıştır. 0.100 g kıvılcım talaşı, 15 mL hacmindeki kapaklı polietilen tüplere tartılmış ve hazırlanan çözeltilerin her birinden 10'ar mL alınarak ayrı ayrı tüplere konulmuştur. 4 saatlik çalkalamadan sonra çözeltilerde adsorplanmadan kalan Cd(II) konsantrasyonu (C_e) FAAS ile belirlenmiştir. Daha sonra Bölüm 2.1.3.4'te verilen Eşitlik 2.2 yardımıyla 1 g adsorban üzerinde adsorplanan metal miktarı (mg/g) hesaplanmıştır. Elde edilen verilerden pH'ya karşı q_e (mg/g) grafiği çizilmiştir (Şekil 3.3).



Şekil 3.3. Cd(II) iyonlarının kıvılcım talaşı üzerine adsorpsiyonuna başlangıç pH etkisi (Başlangıç Cd(II) konsantrasyonu: 100 mg/L, adsorban miktarı: 0.100 g)

Sulu çözeltilerden küçük boyutlu metal iyonlarının adsorpsiyonu oldukça karmaşık etkileşimler içermekle birlikte, baskın etkileşim türünün elektrostatik etkileşim olduğu bilinmektedir. Asidik pH değerlerinde adsorbanın çevresi H_3O^+ iyonlarıyla çevrilmiş olup, adsorbanın yüzey fonksiyonel grupları pozitif yüklüdür (Gündoğdu, 2010). H_3O^+ iyonları,

elektrostatik itmeden dolayı aynı yüke sahip Cd(II) katyonlarının adsorban yüzeyine yaklaşmasını engeller. Bu nedenle, katyonik formdaki metal türlerinin adsorpsiyon verimi asidik pH değerlerinde düşük olup, pH arttıkça artmaktadır (Şekil 3.3). Kızılçam talaşı üzerinde katyonik formdaki Cd(II) iyonlarının adsorpsiyon veriminin pH'nın yükselmesiyle artmasının nedeni, H_3O^+ iyonları ile katyonik formdaki metal iyonlarının adsorban yüzeyindeki aktif bölgelere olan rekabetinin azalması ve ayrıca kızılçam talaşının yüzeyindeki pozitif yükün azalmasıyla elektrostatik etkileşimin artması olarak açıklanabilir (Bailey vd., 1999)

pH etkisi, adsorbanın pH_{pzc} değeri ile yakından ilişkilidir. Kızılçam talaşının pH_{pzc} değeri 3.9 olarak tespit edilmiştir (Şekil 3.1). Bu değer altındaki pH değerlerinde ($pH < pH_{pzc}$) adsorbanın net yüzey yükü pozitif, üzerinde ($pH > pH_{pzc}$) ise negatiftir. Cd(II) iyonları için adsorpsiyon verimi pH 5.0'dan sonra artmaktadır (Şekil 3.3). pH 6.0'dan sonra adsorpsiyon verimi az miktarda da olsa artmış ve daha sonra sabit seviyelere yaklaşmıştır. Metal katyonları için maksimum adsorpsiyon verimi elde etme açısından, optimum pH olarak çoğunlukla adsorbanın pH_{pzc} değerinin üzerinde bir değer seçilmesi uygun olarak düşünülebilir. Ancak, yüksek pH değerlerinde ve yüksek konsantrasyonlarda Cd(II) katyonunun hidroksitleri halinde çökmesi durumunu da hesaba katılarak sulu çözelti pH'nın çalışılabilecek en uygun değere optimize edilmesi gerekmektedir (Gündoğdu, 2010). Bu durumlar dikkate alınarak, sonraki deneysel çalışmalarda kızılçam talaşının pH_{pzc} değeri de göz önünde bulundurularak, Cd(II) iyonları için optimum pH değeri 6.0 olarak belirlenmiştir (Şekil 3.3).

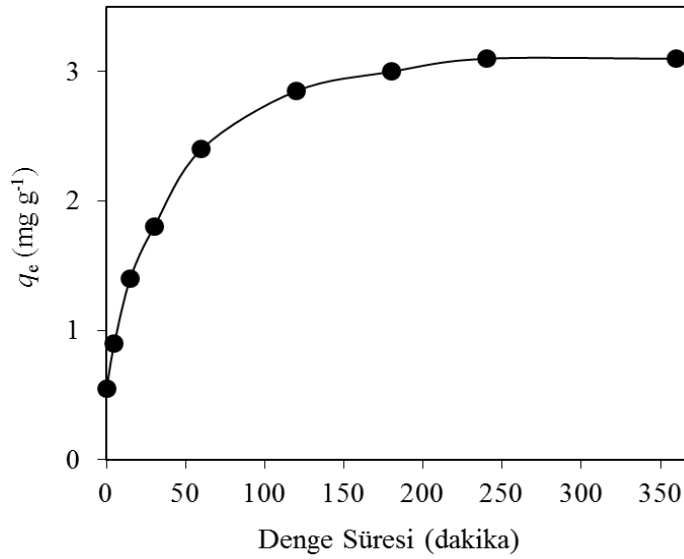
3.2.2. Cd(II) İyonlarının Adsorpsiyonuna Denge Süresinin Etkisi ve Adsorpsiyon Kinetiği

Denge süresinin etkisinin incelenmesi amacıyla yapılan deneylerde, kızılçam talaşından polietilen tüplere 0.100 g tartıldıktan sonra üzerlerine pH değeri 6.0 ve başlangıç konsantrasyonu 50 mg/L olan çözeltilerden 10'ar mL konulmuştur. Daha sonra değişik sürelerdeki çalkalamalardan sonra adsorbat ve adsorban karışımları birbirinden santrifüjle ayrılmıştır. Çözeltide adsorplanmadan kalan Cd(II) konsantrasyonları FAAS ile belirlendikten sonra 1 g adsorbanın değişik zaman aralıklarında adsorpladığı adsorbat miktarları (q_t) hesaplanmıştır.

Denge süresine bağlı olarak Cd(II) adsorpsiyon miktarının değişimi incelendiğinde,

adsorpsiyonun dengeye ulaşması için gerekli olan sürenin 240 dakika olduğu görülmektedir (Şekil 3.4). Bu süreden sonra adsorplanan Cd(II) miktarında önemsenmeyecek seviyede artışlar (yaklaşık %1-2) görülmüştür. Ayrıca Şekil 3.4'te görüldüğü gibi, adsorpsiyonun ilk aşamalarında kızılçam talaşı yüzeyindeki aktif adsorpsiyon bölgelerinin açık olması nedeniyle, adsorpsiyon oldukça hızlı bir şekilde gerçekleşmiştir. Bu aşamada fiziksel adsorpsiyonun etkili olduğu söylenebilir. Denge süresine yakın aşamalarda ise adsorpsiyon hızı yavaşlamakta olup, bu durum Cd(II) iyonlarının kızılçam talaşının gözenek içlerine doğru difüzyonla hareket ettiklerini gösterir. Sonuç olarak adsorpsiyon dengeye gelinceye kadar adsorpsiyonda artış olmaktadır. Denge süresinden sonraki aşamada ise adsorpsiyon merkezlerinin doygunluğa ulaşmasıyla adsorpsiyonda önemli bir artış olmamaktadır (Bayraktar, 2012).

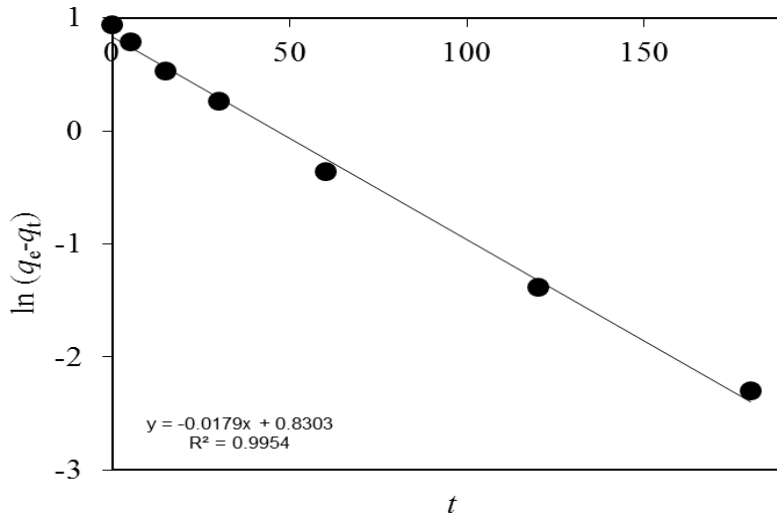
Denge süresinin kısa olması, atık sularda bulunan kirleticilerin kısa sürede ve ekonomik anlamda bertarafı açısından önemli olup, adsorpsiyonun fiziksel olma ihtimalini de kuvvetlendirir (Gündoğdu, 2010).



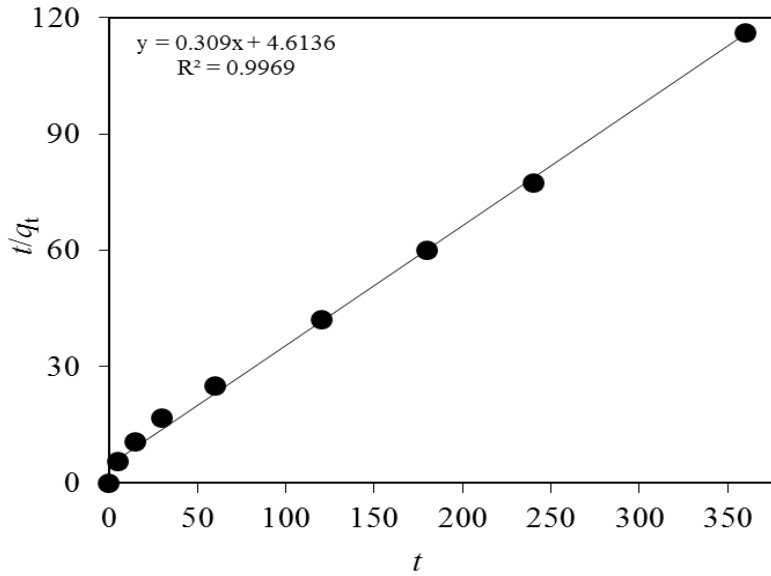
Şekil 3.4. Cd(II) iyonlarının kızılçam talaşı üzerine adsorpsiyonuna denge süresinin etkisi (pH: 6.0, Başlangıç Cd(II) konsantrasyonu: 50 mg/L, adsorban miktarı: 0.100 g)

Cd(II) iyonlarının kızılçam talaşı üzerindeki adsorpsiyon hızının belirlenmesi ve adsorpsiyon mekanizmasının açıklanması için yalancı birinci ve ikinci mertebeden kinetik model ile parçacık içi difüzyon modeli olmak üzere üç farklı kinetik hız modeli kullanılmıştır. Yalancı birinci mertebeden hız denklemi yardımıyla t 'ye karşı $\ln(q_e - q_t)$

grafiğinden (Şekil 3.5) k_1 hız sabiti ve q_e den değerleri bulunmuştur. Yalancı ikinci mertebeden kinetik model için k_2 ve q_e den değerleri ise t 'ye karşı t/q_t grafiği (Şekil 3.6) çizilerek bulunmuş ve elde edilen bu sabitler ilgili korelasyon katsayıları ile birlikte Tablo 3.1'de verilmiştir. Kızılçam talaşı üzerinde Cd(II) iyonlarının adsorpsiyonu, R^2 değerinin 1'e yakınlığından ve deneysel q_e den ile hesaplanan q_e hes değerleri arasındaki yakınlıktan dolayı ikinci mertebeden kinetik model ile uyum içerisinde olduğu gözlemlenmektedir (Tablo 3.1).



Şekil 3.5. Birinci Mertebeden Kinetik Model Grafiği

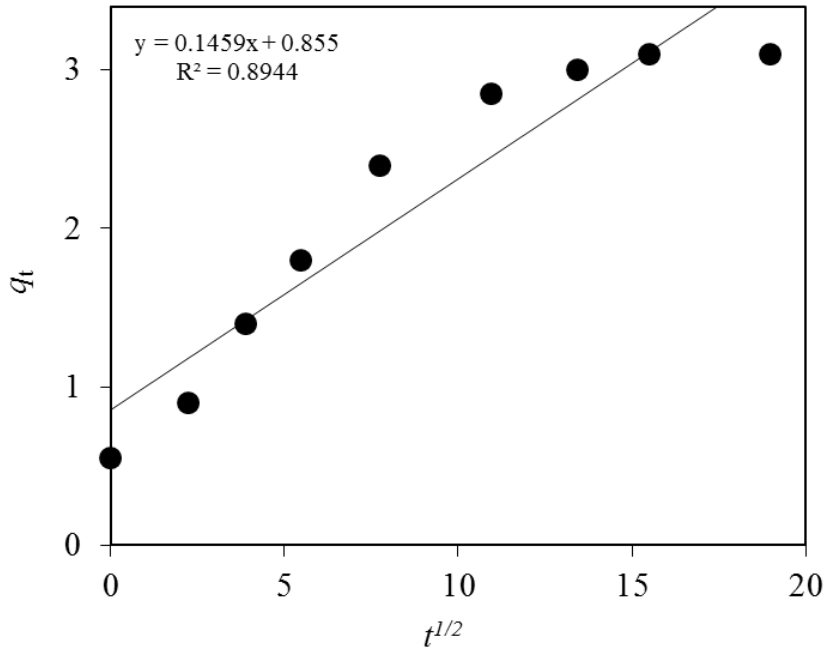


Şekil 3.6. İkinci Mertebeden Kinetik Model Grafiği

Tablo 3.1. Cd(II) 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
50	3.1	-0.018	2.29	0.995	0.021	3.24	0.997
Parçacık İçi Difüzyon Modeli							
C_o (mg/L)	$k_{id,1}$ (mg/g $\text{min}^{1/2}$)	R^2	$k_{id,2}$ (mg/g $\text{min}^{1/2}$)	R^2	C		
50	0.245	0.990	0.031	0.788	0.855		

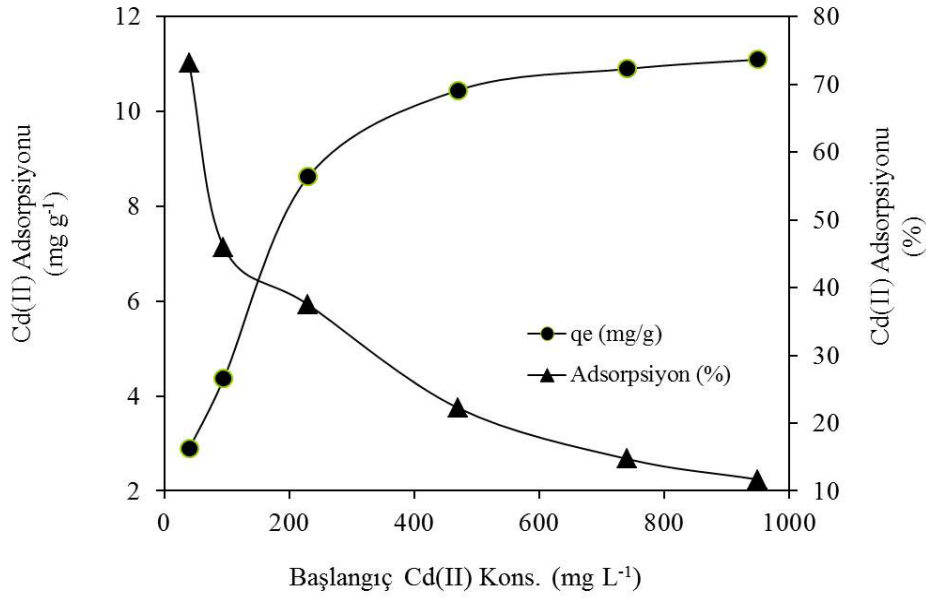
Tanecik içi difüzyon modelinin incelenmesi için $t^{1/2}$ 'ye karşılık q_t grafiği çizilmiştir (Şekil 3.7). Bu grafikten adsorpsiyonun; film difüzyonunu, tanecik içi difüzyon ve denge hali olmak üzere üç aşamadan meydana geldiği görülmektedir. Son basamak olan denge hali çok hızlı bir şekilde meydana geldiğinden adsorpsiyon mekanizmasında etkili olmaz. Film difüzyonu veya tanecik içi difüzyon aşamalarından hangisinin hız sabiti daha küçükse, o aşamanın daha etkili olduğu düşünülmektedir. Şekil 3.7 incelendiğinde grafiğin, Cd(II) iyonlarının sulu çözeltiden kızılçam talaşı yüzeyine adsorpsiyonunu gösteren film difüzyonu ve kızılçam talaşının gözenek içlerine doğru adsorpsiyonu gösteren tanecik içi difüzyon olmak üzere, eğimi birbirinden farklı iki doğru içerdiği görülmektedir. Her iki aşama için Tablo 3.1.'de verilen hız sabiti değerleri karşılaştırıldığında, ikinci aşama için hesaplanan hız sabitinin daha küçük değere sahip olduğu dolayısıyla Cd(II) adsorpsiyonunda tanecik içi difüzyon mekanizmasının etkili olduğu düşünülebilir. Ancak bu varsayım doğrunun orjinden geçmesi yani C sabitinin sıfır olduğu durumlarda geçerlidir. Tablo 3.1'den de görüldüğü gibi C sabiti sıfırdan farklıdır. Sonuç olarak kızılçam talaşı üzerine Cd(II) iyonlarının adsorpsiyonda hem film difüzyonu hem de tanecik içi difüzyonun etkili olduğu söylenilebilir.



Şekil 3.7. Parçacık İçi Difüzyon Model Grafiği

3.2.3. Adsorpsiyon Üzerine Başlangıç Cd(II) Konsantrasyonunun Etkisi ve Adsorpsiyon İzotermi

Kızılçam talaşı üzerinde adsorpsiyona, başlangıç Cd(II) konsantrasyonunun etkisini incelemek amacıyla konsantrasyonları 50–1000 mg/L arasında olan ve başlangıç pH'ları 6.0'a ayarlanan bir seri Cd(II) çözeltileri 0.100 g kızılçam talaşı içeren polietilen santrifüj tüplerine ayrı ayrı ilave edilmiştir. Karışımlar, 800 rpm hızda dengeye ulaşmaya kadar çalkalanmıştır. Santrifüjleme işleminden sonra çözeltide adsorplanmadan kalan Cd(II) konsantrasyonları FAAS ile tayin edilmiştir. Elde edilen verilerden, başlangıç Cd(II) konsantrasyonlarına karşı adsorplanan adsorbat miktarları (q_e) ve adsorpsiyon yüzdeleri arasındaki ilişki Şekil 3.8'de görülmektedir.



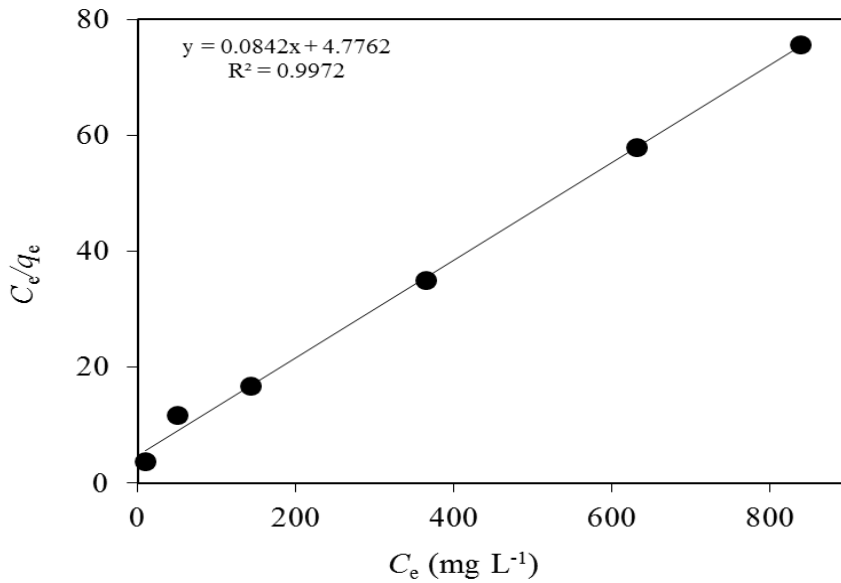
Şekil 3.8. Cd(II) iyonlarının kıvılcık talaşı üzerine adsorpsiyonuna başlangıç metal iyonu konsantrasyonunun etkisi (pH: 6.0, adsorban miktarı: 0.100 g, denge süresi: 240 dakika)

Başlangıç Cd(II) konsantrasyonunun artırılması, adsorpsiyon için itici bir güç olan konsantrasyon gradientinin oluşmasına neden olduğundan, gram kıvılcık talaşı başına adsorplanan Cd(II) miktarını (q_e) artırırken, kıvılcık talaşı yüzeyindeki aktif adsorpsiyon bölgelerinin, yüksek Cd(II) konsantrasyonlarında aşırı doygunluğa erişmesi nedeniyle adsorpsiyon yüzdesinin düşmesine neden olmaktadır (Şekil 3.8) (Gündoğdu, 2010).

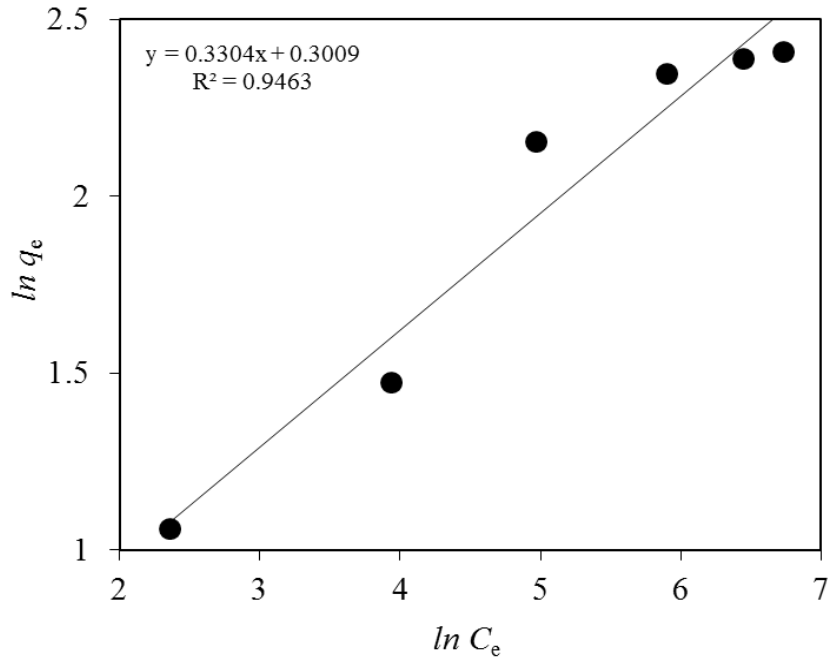
Cd(II)'nin kıvılcık talaşı üzerine adsorpsiyon mekanizmasının incelenmesi amacıyla elde edilen veriler Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich ve Temkin izoterm modellerine uygulanmıştır. C_e/q_e 'ye karşılık C_e grafiği çizilerek (Şekil 3.9), bu grafiğin eğiminden ve orijini kestiği noktadan Langmuir izoterm sabitleri olan q_{maks} ve b değerleri hesaplanmıştır. Freundlich izoterm sabitleri olan n ve K_f değerleri ise $\ln q_e$ 'ye karşılık $\ln C_e$ grafiği (Şekil 3.10) çizilerek bu grafiğin eğiminden ve orijini kestiği noktadan elde edilmiştir. Elde edilen bu sonuçlar ilgili korelasyon katsayılarıyla birlikte Tablo 3.2'de verilmiştir. Langmuir izoterm modelinin uygulanmasıyla elde edilen korelasyon katsayısı, Freundlich izoterm modeline göre daha yüksektir. Bu durum kıvılcık talaşının yüzeyinde bulunan aktif adsorpsiyon bölgelerinin homojen dağılım gösterdiğine işaret etmektedir. Kıvılcık talaşının maksimum adsorpsiyon kapasitesi ise Langmuir izoterm modelinden yararlanılarak 11.88 mg/g olarak hesaplanmıştır. Ayrıca Cd(II) iyonlarının kıvılcık talaşı üzerine adsorpsiyonunun uygunluğunu belirlemek amacıyla hesaplanan R_L değerleri, 50-

1000 mg/L başlangıç Cd(II) konsantrasyonlarında 0.58-0.055 aralığında tespit edilmiştir (Şekil 3.11). Artan başlangıç Cd(II) konsantrasyonuna karşın azalan R_L değerlerinin $0 < R_L < 1$ sınırları arasında olması adsorpsiyon prosesinin mevcut şartlarda uygun olduğunu göstermektedir. Buna ilaveten, Freundlich izoterm modelinden elde edilen n değeri 3.03 olarak bulunmuş olup, bu değer 1 ile 10 arasında yer alması da adsorpsiyonun uygunluğu sonucunu desteklemektedir (Wang vd., 2007; Aras, 2010).

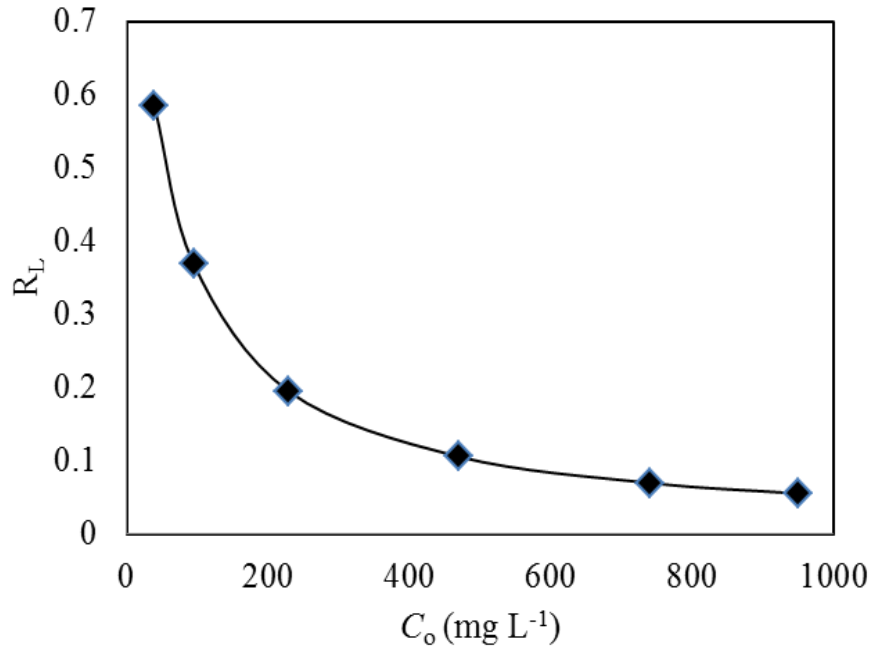
Kızılçam talaşının maksimum adsorpsiyon kapasitesi, literatürde daha önce Cd(II) iyonlarının uzaklaştırılmasında kullanılan; Areca (Palmiye türü) (Zheng vd., 2008), *Cyperus laevigatus* (Ammaria vd., 2015), Pirinç kabuğu (Srivastava vd., 2006), Mangandioksit minerali (Sönmezay vd., 2012), Atık kestane kabuğu (Vázquez vd., 2012) gibi adsorbanlarla karşılaştırılmıştır. Tablo 3.3'ten de görüldüğü gibi Kızılçam talaşının maksimum Cd(II) adsorpsiyon kapasitesi literatürde verilen pek çok adsorbandan daha iyidir.



Şekil 3.9. Langmuir İzoterm Modeli



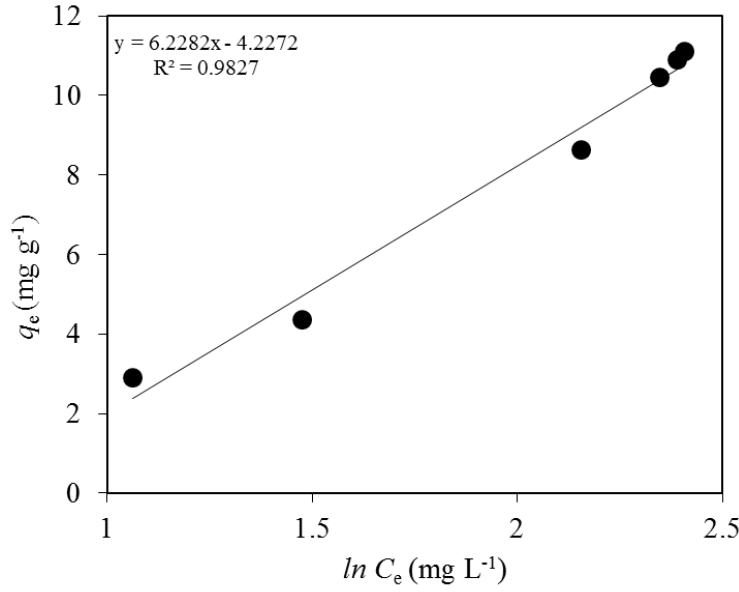
Şekil 3.10. Freundlich İzoterm Modeli



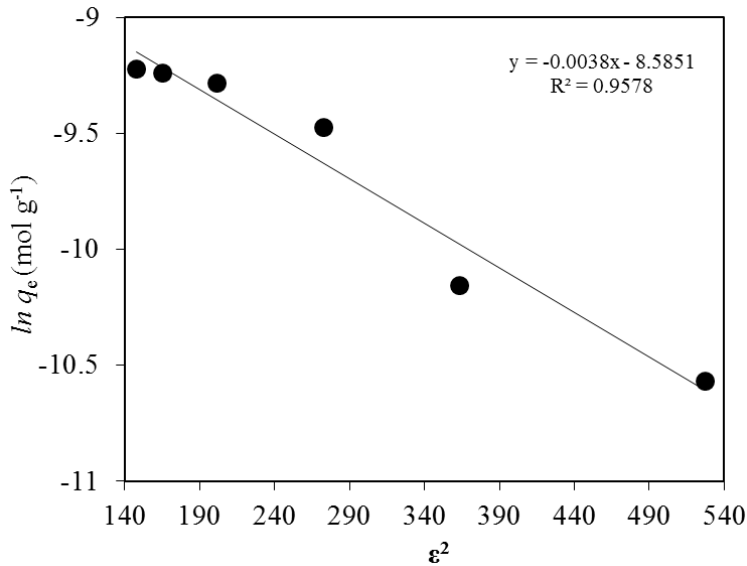
Şekil 3.11. R_L Değerleri Değişimi

Temkin izoterm modeli sabitleri, $\ln C_e$ 'nin q_e 'ye karşı grafiğinden (Şekil 3.12) faydalanılarak hesaplanmış ve Tablo 3.2'de verilmiştir. D-R izoterm modeli için de $\ln q_e$ 'ye karşılık ε^2 grafiği çizilmiş (Şekil 3.13) ve bu grafiğin eğiminden β ve orijini kestiği

noktadan da q_m değerleri hesaplanmıştır. β sabitinin sayısal değerinden faydalanılarak ta ortalama adsorpsiyon enerjisi olan E değeri hesaplanmış ve Tablo 3.2’de gösterilmiştir. E değerinin 125 kJ/mol olması Cd(II) iyonlarının kızılçam talaşı üzerine adsorpsiyon mekanizmasının kemisorpsiyon olduğunu göstermektedir. (Tvardovski vd., 2003; Smith, 1981).



Şekil 3.12. Tempkin İzoterm Modeli



Şekil 3.13. Dubinin Radushkevich İzoterm Modeli

Tablo 3.2. Cd(II) iyonlarının kıvılcık talaşı üzerine adsorpsiyon için izoterm sabitleri

Langmuir izoterm modeli		Freundlich izoterm modeli	
$q_{\max}$ (mg/g)	11.88	K_f (mg/g)	1.35
b (L/mg)	0.018	n	3.03
R^2	0.997	R^2	0.946

Tempkin izoterm modeli		D-R izoterm modeli	
A (L/g)	0.508	q_m (mg/g)	4.57
B	6.23	β (kJ ² /mol ²)	-0.004
b (J/mol)	397.7	E (kJ/mol)	125
R^2	0.983	R^2	0.958

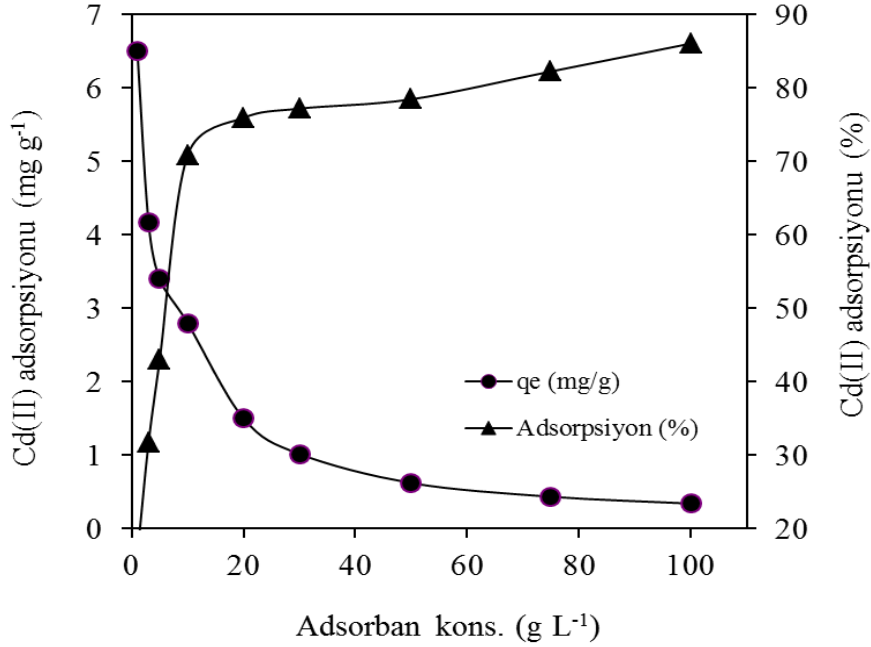
Tablo 3.3. Literatürdeki mevcut adsorbanların kapasitelerinin karşılaştırılması

Adsorban	Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)	Referans
Areca (Palmiye türü)	1.12	Zheng vd., 2008
<i>Cyperus laevigatus</i>	7.49	Ammaria vd., 2015
Pirinç kabuğu	3.03	Srivastava vd., 2006
Mangandioksit minerali	6.8	Sönmezay vd., 2012
Atık kestane kabuğu	9.9	Vázquez vd., 2012
Kıvılcık talaşı	11.88	Bu çalışma

3.2.4. Adsorpsiyon Üzerine Adsorban Miktarının Etkisi

Sulu çözeltiden Cd(II) iyonlarının kıvılcık talaşı üzerine adsorpsiyonunda, adsorban miktarının ne derece etkili olabileceğine karar verebilmek için; pH değeri 6.0 olan 50 mg/L konsantrasyonundaki Cd(II) çözeltileri 1.0-100.0 g/L konsantrasyon aralığındaki kıvılcık talaşı süspansiyonlarıyla 240 dakika süreyle muamele edilmişlerdir. Dengeye ulaştıktan sonra adsorplanmadan kalan Cd(II) konsantrasyonu FAAS ile belirlenmiştir. Elde edilen verilerden, adsorban konsantrasyonuna karşı adsorplanan

adsorbat miktarları (q_e) ve adsorpsiyon yüzdeleri arasındaki ilişki Şekil 3.14’de görülmektedir.



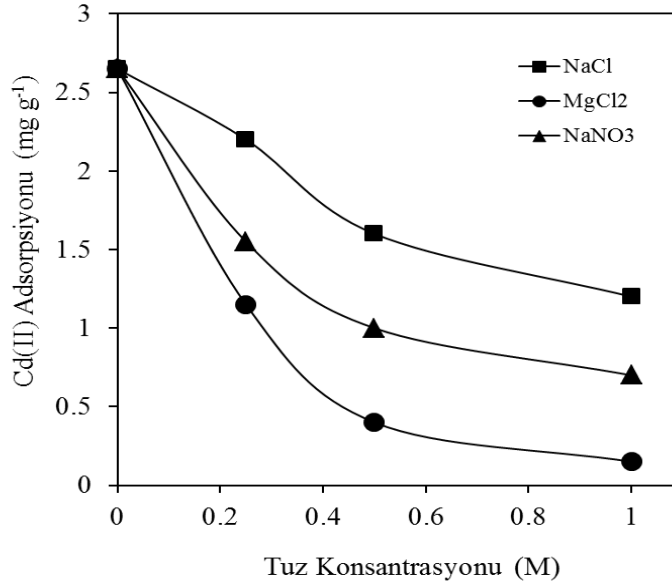
Şekil 3.14. Cd(II) iyonlarının kıvılcım talaşı üzerine adsorpsiyonuna adsorban konsantrasyonunun etkisi (pH: 6.0, Başlangıç Cd(II) konsantrasyonu: 50 mg/L, denge süresi: 240 dakika)

Sabit Cd(II) konsantrasyonunda artan kıvılcım talaşı miktarı, doygunluğa ulaşmamış adsorpsiyon yüzeylerinin meydana gelmesine neden olmakta ve ayrıca muhtemel topaklanmanın yüzey alanını azaltmasıyla gram kıvılcım talaşı başına adsorplanan Cd(II) miktarı (q_e) azalmıştır. Buna rağmen kıvılcım talaşı miktarının artırılması aktif adsorpsiyon bölgelerinin artmasına neden olacağından adsorpsiyon yüzdesi artış göstermiştir (Şekil 3.14) (Sharma ve Forster, 1993; Shukla vd., 2002).

3.2.5. Adsorpsiyon Üzerine Tuz Etkisi

Doğal sular ve endüstriyel atık sular belli miktarlarda farklı türden tuzlar içerirler. Adsorbanın daha etkin bir şekilde kullanılabilmesi için Cd(II) iyonlarının adsorpsiyonuna NaCl, MgCl₂ ve NaNO₃ gibi sulara yaygın olarak bulunabilecek tuzların, pozitif ya da negatif etkilerinin olup olmadığı test edilmiştir. Bu amaçla, 0.100 g kıvılcım talaşı içeren 50 mg/L konsantrasyonundaki Cd(II) çözeltileri, 0.25 ile 1.0 M konsantrasyon aralığında

tuz içeren çözeltilerle ayrı ayrı muamele edilmiştir. Adsorpsiyon işlemleri optimum şartlarda gerçekleştirildikten sonra elde edilen verilerle, tuz konsantrasyonuna karşı gram adsorban başına adsorplanan Cd(II) iyonları miktarı (q_e) grafiği çizilmiştir (Şekil 3.15).



Şekil 3.15. Cd(II) iyonlarının kızılcım talaşı üzerine adsorpsiyonuna tuz etkisi (pH: 6.0, adsorban miktarı: 0.100 g, başlangıç Cd(II) konsantrasyonu: 50 mg/L, denge süresi: 240 dakika)

Cd(II) iyonlarının adsorpsiyonuna NaCl, MgCl₂ ve NaNO₃ tuzlarının belli oranda negatif etkisinin olduğu söylenebilir. Ayrıca, tuz konsantrasyonunun artmasıyla, kızılcım talaşı üzerinde Cd(II) iyonlarının gideriminde azalma meydana geldiği gözlenmiştir. Tuz katyonlarının kızılcım talaşı üzerinde bulunan aktif adsorpsiyon bölgelerine tutunmak için Cd(II) iyonlarıyla yarışma halinde olması bu azalmanın sebebi olarak düşünülebilir. Bu tuzlardan çift yüklü katyona sahip MgCl₂'nin Cd(II) adsorpsiyonunu negatif yönde daha fazla etkilediği görülmektedir. Alkali ve toprak alkali katyonların birçok adsorban üzerinde metal iyonlarının alımını negatif yönde baskıladığı birçok deneysel çalışma bulunmaktadır (Serencam ve Gündoğdu, 2008; Unuabonah vd., 2008).

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Dünya üzerinde içilebilir su kaynaklarının azalması ve mevcut su kaynaklarının düzensiz bir şekilde kullanılması nedeniyle atık sulardan ağır metallerin sebep olduğu kirliliği gidermek canlı yaşamı için oldukça önemli bir konu haline gelmiştir. Yapılan bu çalışmada atık sular içerisinde yer alan Cd(II) iyonunun gideriminde Türkiye’de başta Akdeniz, Ege ve Marmara sahil bölgelerinde ve ilave olarak Karadeniz Bölgesi’nde yaygın olarak yetişen kızılçam talaşının kullanılabilirliği araştırılmıştır. Kızılçam talaşı karakterize edildikten sonra sulu çözeltiden Cd(II) iyonlarının adsorpsiyonla uzaklaştırma potansiyeli araştırılmıştır. Bu çalışma sonucu elde edilen veriler özet şeklinde aşağıda sıralanmıştır:

Kızılçam talaşı; nem miktarı, FT-IR analizleri, pH_{pzc} analizleri gibi yöntemlerle karakterize edilmiştir.

Adsorpsiyon deneylerinde en önemli parametrelerden biri çözeltideki metal iyonları içeren sulu çözeltinin pH’dır. Sulu çözeltilerde kızılçam talaşı kullanılarak Cd(II) iyonlarının adsorpsiyonla uzaklaştırılmasında ilk olarak başlangıç pH’nın etkisi incelenmiştir. pH ve pH_{pzc} değerleri de göz önüne alınarak Cd(II) iyonu giderilmesinde çözeltilerinin optimum pH değeri 6.0 olarak bulunmuştur. Sulu çözeltide kızılçam kullanılarak yapılan adsorpsiyon çalışmalarında sulu çözeltinin pH değeri artırıldıkça, metal katyonları ile adsorban arasındaki elektrostatik etkileşimin artmasıyla adsorpsiyon veriminde de artış gözlemlenmiştir.

Adsorsiyona etki eden diğer çalışmalardan denge süresi, atık sular içerisinde yer alan kirleticilerden en kısa süre ve ekonomik bir şekilde temizlenmesi açısından önem arz etmektedir. Bu nedenle, zamana bağlı olarak gerçekleşen adsorpsiyonun dengeye ulaşmasında geçen süre göz önüne alındığında, Cd(II) iyonu için uygun denge süresi 240 dakika olarak belirlenmiştir.

Adsorpsiyon kinetikleri, sulu çözelti içerisinde yer alan çözünmüş maddenin adsorban madde tarafından tutunma hızı açısından adsorpsiyon reaksiyonu tamamlanması için gerekli zamanıdır. Cd(II)’nin kızılçam üzerindeki adsorpsiyon prosesinin hızının belirlenmesi ve adsorpsiyon mekanizmasını açıklanması için yalancı birinci mertebeden kinetik, yalancı ikinci mertebeden kinetik ve parçacık içi difüzyon modellerine göre üç farklı kinetik hız modeli uygulanmıştır. Yapılan kinetik deneyler sonucu elde edilen

grafiklerden korelasyon katsayılarına bakıldığında, kızılçamın adsorpsiyon davranışlarının ikinci mertebeden kinetik modelle uyum içerisinde olduğunu gözlemlenmiştir.

Kızılçamın miktarının sabit tutulduğu çalışmada, başlangıç adsorbat konsantrasyonunun artırılması ile adsorpsiyonda hızlı bir artış gerçekleşmiş, daha sonrasında ise adsorban kapasitesinin dolmasıyla artış hızında azalma olmuştur.

Langmuir, Freundlich, Tempkin ve Dubinin Radushkevich izoterm modelleri, deneysel verilerin ifade edilmesi açısından kullanılmıştır. Cd(II) iyonlarının kızılçam üzerine adsorpsiyonunda Langmuir izotermine daha iyi uyduğu belirlenmiştir. Langmuir adsorpsiyon kapasitelerine göre kızılçam üzerinde gerçekleşen adsorpsiyonda Cd(II) iyonu için ölçülen adsorpsiyon kapasitesi 11.88 mg/g olarak bulunmuştur. Sonuç olarak, kızılçamın atık sulardaki ağır metalleri gideriminde, elde edilen adsorpsiyon kapasiteleri literatürdeki diğer çalışmalarla karşılaştırıldığında, pek çok çalışma gibi iyi bir performans gösterdiği gözlemlenmektedir.

Cd(II) iyonlarının kızılçam üzerindeki gideriminde adsorban-adsorbat ikilisi için adsorpsiyon elverişliliğini tanımlayan boyutsuz R_L (dağılma) sabitleri hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlardan Cd(II) iyonu için 0.58-0.055 bulunmuş ve bu değerler 0-1 sınırları arasında olduğundan prosesinin mevcut şartlarda uygun olduğunu belirlenmiştir.

Atıksular içerisinde belli miktarda bulunan tuzlar iyon gideriminde etkili olmaktadır. Adsorbanın daha etkin şekilde kullanılabilmesi için metal iyonlarının adsorpsiyonuna farklı konsantrasyonlardaki NaCl, MgCl₂ ve NaNO₃ tuz çözeltileri pozitif ya da negatif etkilerinin olup olmadığı denenmiştir. Yapılan analizlere göre metal iyonlarının adsorpsiyonuna belirlenen tuzlarının belli oranda negatif etkisinin olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca, tuz konsantrasyonunun artması, kızılçam üzerinde iyonların gideriminde azalma olduğu gözlenmiştir. Bu tuzlardan NaNO₃'ün Cd(II) kızılçam üzerindeki adsorpsiyonunu negatif yönde daha fazla etkilediği belirlenmiştir.

Elde edilen sonuçlardan; kızılçamın doğal ve endüstriyel atık sulardaki kirletici olarak bulunan Cd(II) iyonunun iyi bir performansla giderilebileceği görülmüştür. Ekonomik değeri fazla olmayan kızılçam gibi maddelerin çevre kirliliğinin önlenmesinde etkin rol oynaması canlı ve çevre sağlığı açısından yanında ülke ekonomisine de etkin bir şekilde katkı sağlayacağı öngörülmektedir.

5. KAYNAKLAR

- Ajmal, M., Ahmad, R. and Ahmad, J., 2000. Adsorption Studies on Citrus Reticulata (Fruit Peel of Orange): Removal and Recovery of Ni(II) from Elektroplating Wastewater, Journal of Hazardous Materials, B79, 117-131.
- Akıncı, M.Y., 1963. Kızılçam Ormanlarının Doğu Karadeniz Mıntıkasındaki Dağılışı ve Yayılışı, Orman Mühendisliği Dergisi, Ankara.
- Aksu, A. ve Sag, Y., 1993. Atıksulardaki Bakır, Krom ve Kurşun İyonlarının Çeşitli Mikroorganizmalarla Adsorplanarak Giderilmesinin Karşılaştırmalı Olarak İncelenmesi, Turkish Journal of Engineering & Environmental Sciences, 19, 285-293.
- Aksu, Z., 1988. Atık Sulardaki Ağır Metal İyonlarının Yeşil Alglerden *Chlorella vulgaris*'e Adsorpsiyonunun Kesikli Düzendeki Karşılaştırmalı ve Akışkan Yatak Tepkime Kaplarında İncelenmesi, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara.
- Aksu, Z., 2001. Biosorption of Reactive Dyes by Dried Activated Sludge: Equilibrium and Kinetic Modelling, Journal of Biochemical Engineering, 7, 79-84.
- Alacabey, İ., 2006. Bazı Ağır Metallerin (Kobalt, Krom, Kadmiyum) Doğal ve Aktive Edilmiş Çaldıran Diatomiti Üzerindeki Adsorpsiyon Denge Çalışmaları, Yüksek Lisans Tezi, Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Van.
- Alemdar, S., 2011. Biyosorpsiyon Yöntemi ile Kadmiyum Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Zonguldak.
- Ammaria, T.G., Al-Labadia, I., Tahboub, A. and Ghrair, A., 2015. Assessment of Unmodified Wetland Bio-Waste: Shoots of *Cyperus laevigatus*, for Cadmium Adsorption from Aqueous Solutions. Process Saf. Environ., 95; 77-85.
- Anşin, R., Terzioğlu, S. ve Evcin, M., 1993. Aydın-Çine Vadisi Kızılçam (*Pinus brutia* Ten.) Orman Florası, Uluslararası Kızılçam Sempozyumu Bildirileri Kitabı, s.117-129. Orman Bakanlığı, Ankara.
- Aras, E., 2010. Sularda Nikel Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Celal Bayar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Manisa.

- Argun, M.E., 2007. Kimyasal Olarak Modifiye Edilmiş Adsorbanlar Kullanılarak Ağır Metal İyonlarının Adsorpsiyonu, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Konya.
- Argun, M.E., 2008. Use of Clinoptilolite for the Removal of Nickel İons from Water: Kinetics and Thermodynamics, Journal of Hazardous Materials, 150, 587–595.
- Arslan G., 2004. Bazı Polimerik Sorbentlerin Toksik Metaller ile Sorpsiyon, İyon Değiştirme ve Şelatlaşma Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Konya.
- Asmaz, H., 1993. Ege Peyzajında Kızılçamın Önemi. Uluslararası Kızılçam Sempozyumu Bildiriler Kitabı, 48-55 Muğla.
- 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.
- 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.
- Berkel, A., 1971. Ağaç Malzeme Teknolojisi, Cilt I, İstanbul Üniversitesi, Orman Fakültesi Yayınları, İstanbul.
- Berkem, A.R., Baykut, S. ve Berkem, M.L., 1994. Fizikokimya, II. Cilt, İstanbul Üniversitesi Yayınları, İstanbul.
- Boysan, F. ve Şengörür, B., 2009. Poliamin-Poliüre Reçinesinin Sentezlenmesi ve Cd(II) İyonlarının Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyonla Giderilmesinde Kullanılması, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Dergisi, 13, 1-6.
- Bozkan, H., 2012. Azo Boyaların Zeytin Atığı (Pirina) Kullanılarak Adsorpsiyon Metodu ile Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Konya.
- Bykov, I., 2008. Characterisation of Natural and Technical Lignins Using FTIR Spectroscopy, Yüksek Lisans Tezi, Lulea University of Technology, Department of Chemical Engineering and Geosciences, Lulea.
- Clark, R.M. and Lykins B.W., 1989. Granular Activated Carbon: Design, Operation and Cost, Lewis Publishers.

- Çalışkan, T., 1998. Türkiye’de Orman Varlığı ve Ormancılık, Türkiye Orman Envanteri (31.12.1997 tarihi itibariyle) Hızlı Gelişen Türlerle Yapılan Ağaçlandırma Çalışmalarının Değerlendirilmesi ve Yapılacak Çalışmalar, Workshop, Orman Bakanlığı Yayın Dairesi Başkanlığı Yayın No: 083, s.129, Ankara.
- Demirel, S., 2002. Antep Fıstığı Kabuğu ile Kurşun (II)’nin Adsorplanma Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Harran Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Şanlıurfa.
- Derrell, 1991. Trace Elements in Human Nutrition Micronutrients in Agriculture, SSSA. Book Series 4, USA.
- Doğan, A., 1989. Bir Pamuklu Tekstil Fabrikası Atıksuyunun Adsorpsiyon Yöntemiyle Arıtılabilirliğinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Doyurum, S., 2005. Pirininin Pb (II) ve Cd (II) İyonlarını Adsorpsiyon Performansının İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Celal Bayar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Manisa.
- Dubinin, M.M., 1989. Fundamentals of Theory of Adsorption in Micropores of Carbon Adsorbents: Charactereristics of Their Adsorption Properties and Microporous Structures, Pure and Applied Chemistry, 61, 1841-1843.
- Durmaz, F., 2008. Akış Enjeksiyon-Katı Faz Ekstraksiyon Sistemi ile Bazı Metal İyonlarının Tayin Edilmesi, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı, Konya.
- Dündar, M., 2009. Biyolojik ve Minerolojik Maddeler Kullanılarak Sentetik Atıksulardan Bakır ve Nikel İyonlarının Giderimi, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Erzurum.
- Erbil, C., 1983. Metilen Mavisinin Killer Üzerindeki Adsorpsiyonunun Polarografik Olarak İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Fiziksel Kimya Anabilim Dalı, İstanbul.
- Freundlich, H.M.F., 1906. Over the Adsorption in Solution, J.Phys.Chem., 57, 385-470.
- Genç, M., 2004. Silvikültürün Temel Esasları, Süleyman Demirel Üniversitesi Yayın No 44, Süleyman Demirel Üniversitesi Basımevi, Isparta.

- Gong, R., Guan, R., Zhao, J., Liu, X. and Ni, S., 2008, Citric Acid Functionalizing Wheat Straw as Sorbent for Copper Removal from Aqueous Solution, Journal of Health Science, 54, 2, 174-178.
- Güçlü, Z. ve Ertan, O.Ö., 2011. Atıksulardan Ağır Metal İyonlarının Kaldırımında Alglerin Kullanımı, Tarım Bilimleri Araştırma Dergisi.
- Güler, Ç, Çobanoğlu, Z., 1994. Su Kirliliği, Çevre Sağlığı Temel Kaynak Dizisi No: 12, Türkiye Cumhuriyeti Sağlık Bakanlığı, Sağlık Projesi Genel Koordinatörlüğü, T.C. Sağlık Bakanlığı Temel Sağlık Hizmetleri Genel Müdürlüğü, ISBN 975-7572-60-8, Ankara.
- Gündoğdu, A., 2010. Çay Atıklarından Aktif Karbon Üretimi, Karakterizasyonu ve Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Trabzon.
- Güzel, F., 1991. Badem ve Fındık Kabuklarından Çeşitli Hazırlama Koşullarında Aktif Karbon Üretimi ve Bunların Adsorpsiyon Karakteristiklerinin Belirlenmesi, Doktora Tezi, Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır.
- Hall, K.R., 1966. Pore and Solid-Diffusion Kinetics in Fixed-Bed Adsorption Under Constant-Pattern Conditions, Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals, 5, 212–223.
- Hasar, H. and Cuci, Y., 2000. Removal of Cr(VI), Cd(II) and Cu(II) by Activated Carbon Prepared From Almond Husk, Environmental Technology, 21, 12, 1337-1342.
- Hisar, R., 1964. Metal Kimyası Dersleri, Teknik Üniversite Matbaası, İstanbul.
- Ho, Y. S., 2003. Removal of Copper İons from Aqueous Solution by Tree Fern, Water Research, 37, 2323–2330.
- Ho, Y.S. and McKay, G., 1998. Kinetic Models for the Sorption of Dye from Aqueous Solution by Wood, Journal of Environmental Science and Health Part B: Process Safety and Environmental Protection, 76, 183–191.
- İmamoğlu, M., 1996. Pirinç Kabuğundan Yapılmış Aktif Karbon Üzerinde Cu(II) ve Cd(II) İyonlarının Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyonla Uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adapazarı.
- İstanbul Büyükşehir Belediyesi, İSKİ., 2001. İstanbul’da Musluklardan Akan Suyu İçme Vakti, Su’da Kalite Yılı, 5,6, İstanbul Su ve Kanalizasyon İdaresi, İstanbul.

- 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.
- Kasaplıgil, B., 1952. The Forest Vegetation in the Mediterranean Regions of Turkey. İstanbul Üniversitesi, Orman Fakültesi Dergisi (2): 47-65 İstanbul.
- Kavak, D., 2004. Adsorpsiyonla Bor Giderimini Etkileyen Parametrelerin ve Optimum Değerlerinin Belirlenmesi, Doktora Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskişehir.
- Kaya, R.H., 2011. Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyon Yöntemiyle Ni(II)'nin Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskişehir.
- Kayacan, S., 2007. Kömür ve Koklarla Sulu Çözeltilerden Boyar Maddelerin Uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Kayacık, H., 1954. Türkiye Çamları ve Bunların Coğrafi Yayılışları Üzerinde Araştırmalar, İstanbul Üniversitesi, Orman Fakültesi Dergisi Cilt 4, Sayı 1-2, s. 44-61, İstanbul.
- Kayacık, H., 1965. Orman ve Park Ağaçlarının Özel Sistematiği 1. Cilt, Gymnospermae, İstanbul Üniversitesi, Orman Fakültesi Yayın No. 1105/98, İstanbul.
- Kıvanç, B., 2011. Adsorpsiyon ve İyon Değişim Yöntemi ile Sulu Çözeltilerden Fosfat Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskişehir.
- Koçyiğit, H., 1999. Sularda Kadmiyum Kirliliğinin Dolgulu Kolonlarda Adsorpsiyon Yolu ile Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Bilimleri Anabilim Dalı, Ankara.
- Kumar, U. ve Bandyopadhyay, M., 2006. Sorption of Cadmium from Aqueous Solution Using Pretreated Rice Husk, Bioresource Technology, 97, 104–109.
- Lagergren, S., 1898. About the Theory of So-Called Adsorption of Soluble Substance, Handlingar, 24, 1-39.
- Langmuir, I., 1918. The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum, Journal of the American Chemical Society, 40, 1361–1403.

- Lee, S.M. and Davis, A.P., 2001. Removal of Cu(II) and Cd(II) from Aqueous Solution by Seafood Processing Waste Sludge, Water Research, 35, 534–540.
- Mestre, A. S., 2007. Activated Carbons for the Adsorption of Ibuprofen, Carbon, 45, 1979–1988.
- McKay, G., 2003. Cheung, W.H. ve NG, J.C.Y., Equilibrium Studies for the Sorption of Lead from Effluents Using Chitosan, Chemosphere, 52 1021-1030.
- Noh, J.S. ve Schwarz, J.A., 1989. Estimation of the Point of Zero Charge of Simple Oxides by Mass Titration, Journal of Colloid Interface Science, 130, 157–64.
- Orhan, Y. ve Büyükgüngör., H., 1993. “The Removal of Heavy Metals By Using Agricultural Wastes, Water Science and Technology, 28, 2, 247-255.
- Özdemir, T., 1997. Trabzon ve Çevresinin Karayosunu (Musci) Florası, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fen Bilimleri Eğitimi Anabilim Dalı, Trabzon.
- Peng, Y. and Wu, S., 2010. The Structural and Thermal Characteristics of Wheat Straw Hemicellulose, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 88: 134–139.
- Peña-Castro, J.M., 2004. Martínez-Jerónimo, F., Esparza-García, F., Cañizares-Villanueva, R.O., Phenotypic Plasticity in *Scenedesmus Incrassatulus* (Chlorophyceae) in Response to Heavy Metals Stres, Chemosphere, 57, 1629-1636.
- Sağlam, H.B., 2002. Çay Türlerinde İki Farklı Demleme Metodu Kullanılarak Kadmiyum ve Vanadyum Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Adapazarı.
- Sarıkaya, Y., 1997. Fizikokimya, Gazi Kitabevi Genişletilmiş 2. Baskı, 633-650, Ankara.
- Sarız, K. ve Nuhoglu, D., 1992. Endüstriyel Hammadde Yatakları ve Madenciliği, Anadolu Üniversitesi Yayınları, Eskişehir, 338-343.
- Serencam, H., 2007. Sulu Çözeltilerden Kadmiyumun Doğu Karadeniz Köknarı (ağabeyes nordmanniana (Stev.) Spach. Subsp. nordmanniana) Yapraklarıyla Uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Trabzon.
- Serencam, H. and Gundogdu, A., 2008. Removal of Cadmium from Aqueous Solution by Nordmann Fir (*Abies nordmanniana* (Stev.) Spach. Subsp. *Nordmanniana*) Leaves, Bioresource Technology, 99, 1992–2000.

- 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.
- Smith J.M., 1981. Chemical Engineering Kinetics, Mc Graw-Hill, New York, 826 s.
- Sönmezay, A., 2011. Mangan Oksit Minerali Kullanılarak Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyon Yöntemi ile Kadmiyum ve Kurşun Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, İzmit.
- Sönmezay, A., Öncel, M.S. ve Bektaş, N., 2012. Adsorption of Lead and Cadmium İons from Aqueous Solutions Using Manganoxide Minerals. Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 22; 3131–3139.
- 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 Hazaardous Materials, B95, 137-152.
- Srivastava, V.C., Mall, I.D. and Mishra, I.M., 2006. Equilibrium Modeling of Single and Binary Adsorption of Cadmium and Nickel Onto Bagasse Fly Ash. Chem. Eng. J., 117; 79–91.
- Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği (31.12.2004 tarih ve 25687 sayılı).
- Sze, K.F., Lu Y.J. and Wong P.K., 1996. Removal and Recovery of Copper Ion (Cu^{2+}) from Electroplating Effluent by a Bioreactor Containing Magnetite-Immobilized Cells of *Pseudomonas putida* 5X. Resources, Conservation and Recycling, 18, 175-193.
- Tchobanoglous, G. and Burton, F.L., 2003. Wastewater Engineering; Treatment, Disposal and Resue, 3rd ed., McGraw-Hill, Inc. Singapore: 756-759.
- Tvardovski A., Tondeur D. and Favre E., 2003. Description Of Multicomponent Adsorption And Absorption Phenomena From A Single Viewpoint, Journal Of Colloid And Interface Science, 265, 239-244.
- Unuabonah, E.I., Adebowale, 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://www.beyazokul.com/suyun-canlilar-icin-onemi.htm>

URL-2, <http://www.nkfu.com/yeryuzundeki-su-kaynaklari-nelerdir/>

URL-3, <http://tr.wikipedia.org/>

URL-4, www.umweltbundesamt.de/uba-info-daten-t/daten/umweltkatastrophen.htm.
[15.12.97].

URL-5, http://www.msceast.org/hms/res_field.html

URL-6, <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/phs5.html>

URL-7, <http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/minimize/cadmium.pdf>

URL-8, <http://biyokure.org/adsorpsiyonu-etkileyen-faktörler>.

Uslu, O., ve Türkman, A., 1987. Su Kirliliği ve Kontrolü, 336, T.C. Başbakanlık Çevre Genel Müdürlüğü Yayınları Eğitim Dizisi 1, Ankara.

Ünlü, N., 2004. Bazı Toksik Metallerin Fonksiyonel Grup Bağlanmış Sporopollenin Üzerine Adsorpsiyonu ve Termodinamik Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.

Wang, X.S., Huang, J., Hu, H.Q., Wang, J. and Qin, Y., 2007. Determination of Kinetic and Equilibrium Parameters of The Batch Adsorption Of Ni(II) From Aqueous Solution by Na-mordenite, Journal of Hazardous Materials, 142. 468-476.

Weber and Morris, 1963. Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution, Journal of Sanitary Engineering Division ASCE, 89. 31–59.

Vázquez, G., Mosquera, O., Freire, M.S., Antorrena, G. and González-Álvarez, J., 2012. Alkaline Pre-Treatment of Waste Chestnut Shell From a Food Industry to Enhance Cadmium, Copper, Lead and Zinc Ions Removal. Chem. Eng. J., 184; 147– 155.

Yerlikaya, E., 2008. Atıksulardan Nikel(II) ve Kurşun(II) İyonlarının Adsorpsiyon Metoduyla Uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya.

Zheng, W., Li, X., Wang, F., Yang, Q., Deng, P. and Zeng, G., 2008. Adsorption Removal of Cadmium and Copper from Aqueous Solution by Areca, A Food Waste. J. Hazard. Mater., 157; 490–495.

ÖZGEÇMİŞ

Konya'nın Çumra İlçesinde 28/02/1987 yılında doğdu. İlk ve orta öğrenimini Nevşehir (Acıgöl İlçesi), Konya (Akören İlçesi), Konya (Selçuklu İlçesi) tamamladıktan sonra lise öğrenimini Konya Cumhuriyet Lisesi'nde tamamladı. 2005 yılında girdiği Süleyman Demirel Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü'nden lisans programını “İç Ortam Hava Sahasının Online Sensörler İle Ölçülmesi ve Değerlendirme” başlıklı lisans bitirme tezi ile 2009 yılında tamamladı. 2012 Aralık ayında KPSS ataması ile Gümüşhane Çevre ve Şehircilik Müdürlüğü'nde Çevre Mühendisi olarak iş hayatına başladı. 2013 yılı Bahar Döneminde Gümüşhane Üniversitesi Çevre ve Orman Bilimleri Enstitüsü'ne bağlı Kimya Bölümü'nde halen sürdürdüğü yüksek lisans eğitimine başladı. “Ağır Metal İyonlarının Sulu Çözeltilerden Uzaklaştırılmasında Kızılçam ve Uludağ Göknarı Talaşının Kullanılabilirliğinin Araştırılması” projesi kapsamında Araştırmacı olarak görev aldı.