



T.C.
GÜMÜŞHANE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



SULU ÇÖZELTİLERDEN AĞIR METAL İYONLARININ
UZAKLAŞTIRILMASINDA DOĞAL VE H₂SO₄ İLE MODİFİYE EDİLMİŞ MEŞE
TALAŞININ KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

İbrahim YILDIRIM

ŞUBAT 2018
GÜMÜŞHANE

T.C.
GÜMÜŞHANE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ORMANCILIK VE ÇEVRE BİLİMLERİ ANABİLİM DALI

SULU ÇÖZELTİLERDEN AĞIR METAL İYONLARININ
UZAKLAŞTIRILMASINDA DOĞAL VE H₂SO₄ İLE MODİFİYE EDİLMİŞ MEŞE
TALAŞININ KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

İbrahim YILDIRIM

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

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 05.02.2018
Tezin Sözlü Savunma Tarihi : 16.02.2018

ŞUBAT 2018



KABUL ve ONAY



Doç. Dr. Duygu ÖZDEŞ danışmanlığında **İbrahim YILDIRIM** tarafından hazırlanan “**SULU ÇÖZELTİLERDEN AĞIR METAL İYONLARININ UZAKLAŞTIRILMASINDA DOĞAL VE H₂SO₄ İLE MODİFİYE EDİLMİŞ MEŞE TALAŞININ KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI**” isimli bu çalışma, Gümüşhane Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, **Ormancılık ve Çevre Bilimleri** Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans Tezi olarak Oy Birliği ile kabul edilmiştir.

Başkan

:

Prof. Dr. Selim ŞEN

Üye (Danışman)

:

Doç. Dr. Duygu ÖZDEŞ

Üye

:

Doç. Dr. Özgün KALKIŞIM

ONAY

Bu tez 04/06/2013 tarihinde Enstitü Yönetim Kurulunca kabul edilmiştir.

:

Doç. Dr. Ferkan SİPAHİ

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BEYANNAMESİ

Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Ormancılık ve Çevre Bilimleri Anabilim Dalı'nda, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlamış olduğum "***Sulu Çözeltilerden Ağır Metal İyonlarının Uzaklaştırılmasında Doğal ve H₂SO₄ ile Modifiye Edilmiş Meşe Talaşının Kullanılabilirliğinin Araştırılması***" isimli tez çalışmasında; bütün bilgi ve belgeleri genel akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi, görsel ve yazılı bütün bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak hazırlayıp sunduğumu, başka kaynaklardan yararlandığım bilgileri metin ve kaynaklarda eksiksiz olarak gösterdiğimi, çalışma süresince bilimsel araştırma ve etik kurallara uygun olarak davrandığımı ve aksi durumda her türlü yasal sonucu kabul edeceğimi beyan ederim.

05/02/2018

İbrahim YILDIRIM

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SULU ÇÖZELTİLERDEN AĞIR METAL İYONLARININ UZAKLAŞTIRILMASINDA DOĞAL VE H₂SO₄ İLE MODİFİYE EDİLMİŞ MEŞE TALAŞININ KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

İbrahim YILDIRIM

Gümüşhane Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Ormancılık ve Çevre Bilimleri Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Duygu ÖZDEŞ

2018, 73 Sayfa

Bu çalışmada, sulardan ve atık sulardan ağır metal iyonlarının adsorpsiyon yöntemiyle uzaklaştırılmasında adsorban olarak doğal ve H₂SO₄ ile modifiye edilmiş meşe (*Quercus* L.) talaşının adsorban olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Bu amaçla meşe talaşı H₂SO₄ ile modifiye edildikten sonra, hem doğal (DMT) hem de modifiye edilmiş (MMT) adsorbanlar FTIR, Boehm titrasyonu, pH_{pzc} ve nem miktarı tayini gibi yöntemlerle karakterize edilmiştir. Uzaklaştırma şartları incelenecek olan ağır metal iyonlarına karar verebilmek için öncelikle adsorpsiyon verimi üzerine başlangıç sulu çözelti pH etkisi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar dikkate alınarak, pH 4.0'da Cd(II) iyonlarının ve pH 2.5'te Cr(VI) iyonlarının DMT ve MMT üzerine adsorpsiyon şartlarının incelenmesine karar verilmiştir.

Cd(II) ve Cr(VI) iyonlarının DMT ve MMT üzerine adsorpsiyonunda deneysel şartların optimizasyonu için denge süresi, başlangıç adsorbat derişimi, adsorban miktarı ve tuz etkisi gibi deneysel parametreler detaylı bir şekilde incelenmiştir. Adsorpsiyon mekanizmasının aydınlatılabilmesi için Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich izoterm modelleri incelenmiş olup, adsorpsiyon kinetiğı ise; birincimertebeden ve ikinci mertebeden kinetik modeller ile parçacık içi difüzyon modelinin uygulanmasıyla değerlendirilmiştir. Sonuçlardan, Cd(II) ve Cr(VI) iyonlarının hem DMT hem de MMT üzerine adsorpsiyon hızlarının açıklanmasında yalancı ikinci mertebeden kinetik modelin uygun olacağı görülmüştür. Ayrıca ağır metal iyonlarının adsorpsiyon verilerinin hem Langmuir hem de Freundlich izoterm modelleriyle uyum halinde olduğu tespit edilmiştir. DMT'nin maksimum Cd(II) ve Cr(VI) adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 47.62 ve 48.07 mg g⁻¹ olarak, MMT'nin maksimum Cd(II) ve Cr(VI) adsorpsiyon kapasitesi ise sırasıyla 64.52 ve 100.0mg g⁻¹ olarak hesaplanmıştır.

Sonuç olarak, hem doğal hem de H₂SO₄ ile modifiye edilmiş meşe talaşının atık sulardan Cd(II) ve Cr(VI) iyonlarının uzaklaştırılmasında etkili ve ucuz adsorbanlar olarak kullanılabileceğı ortaya konulmuştur.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Ağır metal, İzoterm, Kadmiyum, Kinetik, Krom, Meşe talaşı (*Quercus* L.)

ABSTRACT
MS THESIS

**ASSESSMENT OF UTILIZATION NATURAL AND H₂SO₄ MODIFIED OAK
SAWDUST IN REMOVAL OF HEAVY METAL IONS FROM AQUEOUS
SOLUTIONS**

İbrahim YILDIRIM

Gumushane University
The Graduate School of Forestry and Environmental Sciences

Supervisor: Assoc. Prof. Duygu ÖZDEŞ
2018, 73 Pages

In this study, the potential usage of natural and H₂SO₄ modified oak (*Quercus* L.) sawdust as an adsorbent in removal of heavy metal ions from water and wastewater by adsorption method has been investigated. For this purpose, after being modified the oak sawdust with H₂SO₄, both natural (NOS) and modified adsorbent (MOS) were characterized by different techniques such as FTIR, Boehm titration, pH_{pzc} and moisture content determination. In order to determine the heavy metal ions to be examined for removal conditions, the effect of initial solution pH was investigated primarily on the adsorption yield. By considering the obtained results, it was decided to investigate the adsorption conditions of Cd (II) ions at pH 4.0 and Cr (VI) ions at pH 2.5 on NOS and MOS.

The experimental parameters such as contact time, initial adsorbate concentration, adsorbent amount and salt effect were investigated in detail for the optimization of the experimental conditions on the adsorption of Cd (II) and Cr (VI) ions on NOS and MOS.

The Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich isotherm models were evaluated in order to clarify the adsorption mechanism and the adsorption kinetics were assessed by applying the pseudo-first order, pseudo-second order and intraparticle diffusion models to the experimental data. From the results, it was seen that the pseudo-second order kinetic model is suitable for describing the adsorption rates of Cd(II) and Cr(VI) ions on both NOS and MOS. On the other hand it was found that the adsorption data of heavy metal ions are compatible with both the Langmuir and Freundlich isotherm models. The maximum Cd(II) ve Cr(VI) adsorption capacities of NOS were obtained as 47.62 and 48.07 mg g⁻¹ respectively, while the maximum Cd(II) ve Cr(VI) adsorption capacities of MOS were found as 64.52 and 100.0 mg g⁻¹, respectively.

As a result, it has been concluded that both natural and H₂SO₄ modified oak sawdust can be used as an effective and low cost adsorbents for the removal of Cd(II) and Cr(VI) ions from water and wastewater.

Keywords: Adsorption, Heavy metal, Isotherm, Cadmium, Kinetics, Chromium, Oak sawdust (*Quercus* L.)

TEŞEKKÜR

Gümüşhane Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ormancılık ve Çevre Bilimleri Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak hazırlanan bu çalışmada; adsorban olarak doğal ve H₂SO₄ ile modifiye edilmiş meşe talaşı kullanılarak sulardan ve atık sulardan ağır metal iyonlarının uzaklaştırılması ve böylece hiçbir ekonomik değeri olmayan hatta atık olarak oluşan odun talaşını değerlendirip, sulardan kirleticilerin uzaklaştırılmasında kullanılan oldukça pahalı aktif karbona yeni alternatiflerin sunulması amaçlanmıştır.

Tez 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 sunarım.

Bütün yüksek lisans çalışmalarım sırasında maddi ve manevi yardımlarıyla bana her zaman destek olan sevgili eşim Esra YILDIRIM'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmanın uygulayıcı ve araştırmacılara yardımcı olmasını dilerim.

İbrahim YILDIRIM
Gümüşhane, 2018

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖZET.....	IV
ABSTRACT.....	VI
TEŞEKKÜR.....	VIII
İÇİNDEKİLER.....	IX
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	XII
TABLolar DİZİNİ.....	XIV
SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	XV
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş ve Çalışmanın Önemi.....	1
1.2. Su Kirliliği ve Su Kaynakları.....	3
1.2.1. Suyun Çevre ve İnsan Sağlığı Açısından Önemi.....	3
1.2.2. Suyun Kirliliğine Neden Olan Etmenler ve Alınabilecek Önlemler.....	4
1.3. Ağır Metaller ve Etkileri.....	5
1.3.1. Kadmiyum.....	7
1.3.2. Krom.....	8
1.4. Atıksulardan Ağır Metal Giderim Yöntemleri.....	9
1.5. Adsorpsiyon.....	10
1.5.1. Adsorpsiyon Türleri.....	12
1.5.1.1. Fiziksel Adsorpsiyon.....	12
1.5.1.2. Kimyasal Adsorpsiyon.....	12
1.5.1.3. Değişim Adsorpsiyonu.....	13
1.5.2. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler.....	13
1.5.3. Adsorbanların Özellikleri.....	14
1.5.4. Bazı Önemli Adsorban Çeşitleri.....	15
1.5.4.1. Zeolitler.....	15

1.5.4.2. Silikajel.....	15
1.5.4.3. Sepiyolit.....	16
1.5.4.4. Alümina	16
1.5.4.5. Bentonit	16
1.5.4.6. Aktif Karbon.....	17
1.5.4.6.1. Aktif Karbonun Uygulama Alanları.....	18
1.5.4.6.2. Aktif Karbon Üretimi.....	18
1.5.4.7. Talaş	19
1.5.5. Meşe	20
1.6. Adsorpsiyon İzotermi ve Dengesi.....	20
1.6.1. Langmuir İzoterm Modeli.....	21
1.6.2. Freundlich İzoterm Modeli.....	22
1.6.3. Temkin İzoterm Modeli.....	23
1.6.4. Dubinin-Radushkevich (D-R) İzoterm Modeli	24
1.7. Adsorpsiyon Hızı ve Kinetiği.....	24
1.7.1. Yalancı Birinci Mertebeden Kinetik Model.....	25
1.7.2. Yalancı İkinci Mertebeden Kinetik Model.....	25
1.7.3. Tanecik İçi Difüzyon Modeli.....	26
1.8. Adsorpsiyon Çalışmalarına İlişkin Literatür Bilgisi	26
2. YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	31
2.1. Doğal ve Modifiye Meşe Talaşının Hazırlanışı.....	31
2.2. Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar.....	31
2.3. Adsorbanların Karakterizasyonu.....	32
2.4. Uygun Adsorban-Adsorbat Seçimi.....	33
2.5. Adsorpsiyon Çalışmaları.....	34
3. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	36
3.1. Karakterizasyon Sonuçları.....	36

3.2. Uygun Adsorban-Adsorbat Seçimi.....	38
3.3. Adsorpsiyon Verimi Üzerine Denge Süresinin Etkisi	40
3.3.1. Adsorpsiyon Kinetiği.....	42
3.4. Adsorpsiyon Verimi Üzerine Adsorban Miktarının Etkisi	46
3.5. Adsorpsiyon Verimi Üzerine Başlangıç Adsorbat Derişiminin Etkisi	48
3.5.1. Adsorpsiyon İzotermi.....	50
3.6. Adsorpsiyon Verimi Üzerine Tuz Etkisi.....	60
4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	62
5. KAYNAKLAR.....	64
ÖZGEÇMİŞ.....	74

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 3.1. (a) DMT (b) MMT'ye ait FTIR spektrumları.....	37
Şekil 3.2. (a) Cr(VI) (b) Cd(II) (c) Co(II) (d) Ni(II) (e) Cu(II) (f) Pb(II) adsorpsiyonu üzerine başlangıç sulu çözelti pH'mın etkisi (Başlangıç metal kons.: 50 mg L ⁻¹ , adsorban miktarı: 0.05 g, denge süresi: 240 dakika).....	41
Şekil 3.3. (a) Cd(II) (b) Cr(VI) iyonlarının DMT ve MMT üzerine adsorpsiyonuna denge süresinin etkisi (Baş. Cd(II) kons.:50 mg L ⁻¹ , Baş. Cr(VI) kons.:230 mg L ⁻¹ , adsorban miktarı: 0.05 g).....	42
Şekil 3.4. (a) Cd(II) (b) Cr(VI) iyonlarının DMT ve MMT üzerine adsorpsiyonu için ikinci mertebeden kinetik model grafikleri.....	44
Şekil 3.5. (a) Cd(II) (b) Cr(VI) iyonlarının DMT ve MMT üzerine adsorpsiyonu için parçacık içi difüzyon modeli grafikleri.....	45
Şekil 3.6. Cd(II) iyonlarının (a) DMT ve (b) MMT üzerine adsorpsiyonuna adsorban konsantrasyonunun etkisi (Baş. Cd kons.: 50 mg L ⁻¹ , denge süresi: 120 dakika).....	47
Şekil 3.7. Cr(VI) iyonlarının (a) DMT ve (b) MMT üzerine adsorpsiyonuna adsorban konsantrasyonunun etkisi (Baş. Cr (VI) kons.: 230 mg L ⁻¹ , denge süresi: 240 dakika).....	48
Şekil 3.8. Cd(II) iyonlarının (a) DMT ve (b) MMT üzerine adsorpsiyonuna başlangıç Cd(II) konsantrasyonunun etkisi (Adsorban miktarı: 0.05 g, denge süresi: 120 dakika).....	49
Şekil 3.9. Cr(VI) iyonlarının (a) DMT ve (b) MMT üzerine adsorpsiyonuna başlangıç Cr(VI) konsantrasyonunun etkisi (Adsorban miktarı: 0.05 g, denge süresi: 240 dakika).....	50
Şekil 3.10. Cd(II) iyonlarının DMT üzerine adsorpsiyonu için (a) Langmuir (b) Freundlich (c) Temkin (d) D-R izoterm modeli.....	51
Şekil 3.11. Cd(II) iyonlarının MMT üzerine adsorpsiyonu için (a) Langmuir (b) Freundlich (c) Temkin (d) D-R izoterm modeli.....	52

Şekil 3.12.	Cd(II) iyonlarının (a) DMT ve (b) MMT üzerine eğrisel adsorpsiyon izotermi.....	54
Şekil 3.13.	Cr(VI) iyonlarının DMT üzerine adsorpsiyonu için (a) Langmuir (b) Freundlich (c) Temkin (d) D-R izoterm modeli.....	55
Şekil 3.14.	Cr(VI) iyonlarının MMT üzerine adsorpsiyonu için (a) Langmuir (b) Freundlich (c) Temkin (d) D-R izoterm modeli.....	56
Şekil 3.15.	Cr(VI) iyonlarının (a) DMT ve (b) MMT üzerine eğrisel adsorpsiyon izotermi	56
Şekil 3.16.	Cd(II) iyonlarının (a) DMT ve (b) MMT üzerine adsorpsiyonu için R_L değerleri değişimi.....	57
Şekil 3.17.	Cr(VI) iyonlarının (a) DMT ve (b) MMT üzerine adsorpsiyonu için R_L değerleri değişimi.....	57
Şekil 3.18.	Cd (II) iyonlarının (a) DMT ve (b) MMT üzerine adsorpsiyonuna tuz etkisi (Adsorban miktarı: 0.05 g, başlangıç Cd(II) kons.: 50 mg L ⁻¹ , denge süresi: 120 dakika).....	61
Şekil 3.19.	Cr(VI) iyonlarının (a) DMT ve (b) MMT üzerine adsorpsiyonuna tuz etkisi (Adsorban miktarı: 0.05 g, başlangıç Cr(VI) kons.: 230 mg L ⁻¹ , denge süresi: 240 dakika).....	61

TABLÖLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1.1. Bazı ağır metallerin kaynakları ve etkileri	6
Tablo 1.2. Tolere edilebilir ağır metal düzeyleri.....	7
Tablo 3.1. Adsorbanlara ait bazı karakterizasyon parametreleri.....	36
Tablo 3.2. Cd(II) ve Cr(VI) iyonlarının DMT ve MMT üzerine adsorpsiyonunda yalancı birinci ve ikinci mertebeden kinetik model parametreleri	46
Tablo 3.3. Cd(II) ve Cr(VI) iyonlarının DMT ve MMT üzerine adsorpsiyonunda parçacık içi difüzyon model parametreleri	46
Tablo 3.4. Cd(II) ve Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyon izoterm parametreleri ...	58
Tablo 3.5. Literatürdeki mevcut adsorbanların Cd(II) adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması.....	58
Tablo 3.6. Literatürdeki mevcut adsorbanların Cr(VI) adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması.....	59

SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ

AK	: Aktif karbon
b	: Enerji ile ilgili Langmuir sabiti ($L \text{ mg}^{-1}$)
C	: Sınır tabaka kalınlığını karakterize eden sabit (mg g^{-1})
q_e	: Adsorbanın birim kütlesinde tutulan madde miktarı (mg g^{-1})
C_e	: Adsorbatın denge konsantrasyonu (mg L^{-1})
C_o	: Başlangıç adsorbat konsantrasyonu (mg L^{-1})
DMT	: Doğal meşe talaşı
FAAS	: Flame Atomic Absorption Spectrometry (Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi)
FT-IR	: Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Fourier Dönüşümlü Infrared Spektroskopisi)
k_1	: Yalancı birinci mertebeden hız sabiti (min^{-1})
k_2	: Yalancı ikinci mertebeden hız sabiti ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$)
K_f	: Adsorpsiyon kapasitesi ile ilgili Freundlich sabiti (mg g^{-1})
k_{id}	: Tanecik içi difüzyon hız sabiti ($\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1/2}$)
MMT	: Modifiye meşe talaşı
n	: Adsorpsiyon yoğunluğu ile ilişkili Freundlich sabiti
pH_{pzc}	: Nötral yük noktasındaki pH
q_{maks}	: Maksimum tek tabaka Langmuir adsorpsiyon kapasitesi (mg g^{-1})
q_t	: t anında adsorplanan madde miktarı (mg g^{-1})
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 ve Çalışmanın Önemi

Çevre kirliliği, yeryüzünde yaşayan tüm canlıları etkisi altına alan, insan yaşamını olduğu kadar diğer tüm canlıların yaşamını tehdit eden ve doğal dengeyi bozan ekolojik zararlardır. Çevre kirliliğinin toprak, hava ve su kirliliği, radyoaktif kirlenme, ses ve ışık kirliliği gibi çeşitleri bulunmakta olup genellikle; evlerde ve iş yerlerinde kalitesiz kömür gibi fosil yakıtların aşırı ve bilinçsizce kullanılması, evsel atıkların ve endüstriyel işlemler sonucu oluşan atıkların çevreye gelişigüzel atılması, orman tahribatları, kimyasal maddeler ve tarım ilaçlarının bilinçsizce kullanımı, soğutucu ve spreylerde kullanılan zararlı gazlar, nükleer silahlar ve reaktörler ile nükleer denemeler sonucu radyasyon yayılması gibi nedenlerle meydana gelmektedir (Pepper vd., 2006; Ahmed vd., 2016). Son yıllarda teknolojik gelişmelerin giderek artan ivmesi ve dünya nüfusundaki hızlı artışa paralel olarak çevre kirliliğinde de ciddi boyutta artışlar meydana gelmiştir. Tehlikeli endüstriyel atıkların çevreye sürekli salıverilmesi, özellikle de denizlere, nehirlere ve göllere karışması yaşadığımız çevrenin önemli ölçüde kirlenmesine yol açmaktadır (Attademo vd., 2017).

Endüstriyel faaliyetler sonucunda oluşan atıklar ve atık sular, çöp sızıntı suları ve maden sahalarından yağmur nedeniyle sızan sular büyük oranda ağır metal içermektedir. Özellikle petrol rafineri atıkları, kağıt, metal kaplama, deterjan, gıda, plastik, ilaç ve deri sanayii atıkları ve atık suları ağır metal bakımından başta gelen kirleticilerdir (Fashola vd., 2016). Ağır metaller doğada uzun yıllar bozunmadan kalabilirler. İnsan vücuduna su, hava ve besin maddeleri aracılığıyla girerler. Biyolojik olarak birikme özellikleri nedeniyle de canlılar üzerinde ciddi seviyede toksisite sorunu meydana getirerek çoğu zaman tedavisi mümkün olmayan hastalıklara yol açarlar (Rashed, 2015; Sakan vd., 2015).

İnsanların ve diğer canlıların suya bağımlı bir hayat sürmeleri kaçınılmaz olduğundan, sularda çeşitli organik veya inorganik karakterli kirleticiler sebebiyle oluşan kirlilik çevre kirliliğinin en önemli kısmını oluşturmaktadır. Bu nedenle çeşitli faaliyetler nedeniyle kirletilmiş suların temizlenmesi için ekonomik ve etkili yöntemlerin geliştirilmesi gerekmektedir. Bu amaçla; ters osmoz, elektrodializ, ultrafiltrasyon, iyon değişimi, kimyasal çöktürme ve adsorpsiyon gibi yöntemler uygulanmaktadır (Inoue vd., 2017). Bu yöntemler arasından ucuz, etkili ve yüksek kapasiteli bir adsorban kullanımıyla

gerçekleştirilen adsorpsiyon; düşük maliyetli, basit ve verimli bir teknik olması açısından yaygın şekilde uygulanmaktadır. Aktif karbon, geniş yüzey alanına sahip olması ve dolayısıyla adsorpsiyon kapasitesi oldukça yüksek olması nedeniyle adsorpsiyon işleminde uygun adsorban olarak görülse de, pahalı oluşu ve geri kazanımında yaşanan zorluklar nedeniyle kullanımı sınırlıdır (Ruthven, 1984). Bu nedenle son yıllarda araştırmacılar çeşitli organik ve inorganik kirleticilerin sulardan ve atık sulardan uzaklaştırılmasında kullanılabilecek daha ucuz ve etkili adsorbanlar geliştirme konusu üzerine odaklanmıştır.

Bu tez kapsamında; Cd(II) ve Cr(VI) iyonlarının sulardan ve atık sulardan uzaklaştırılmasında doğal ve H₂SO₄ ile modifiye edilmiş meşe talaşının adsorban olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Yaptığımız literatür araştırmalarına göre daha önce Cd(II) iyonlarının uzaklaştırılmasında muz kabuğu (Anwar vd., 2010), bentonit (Ulmanu vd., 2003), formaldehitte modifiye edilmiş sarıçam (Taty-Costodes vd., 2003), aljinatla modifiye edilmiş Ayous odun talaşı (Njimou vd., 2016), pirinç kabuğu (Srivastava vd., 2006), MnO₂ minerali (Sönmezay vd., 2012), atık kestane kabuğu (Vázquez vd., 2012), deniz yosunu (Kaewsarn ve Yu, 2001), modifiye mısır koçanı ile hazırlanmış aktif karbon (Zheng vd., 2010), lignin (Guo vd., 2008), fındık kabuğu ile hazırlanmış aktif karbon (Wilson vd., 2006), SO₂ katkılı aktif karbon (Rao vd., 2009) ve kitin (Benguella vd., 2002) gibi adsorbanlar, Cr(VI) iyonlarının uzaklaştırılmasında ise kaktüs yaprakları (Dakiky vd., 2002), badem kabuğu (Pehlivan ve Altun, 2008), fındık kabuğu (Pehlivan ve Altun, 2008), modifiye edilmiş gazete hamuru (Dehghani vd., 2016), longan tohumu aktif karbonu (Yang vd., 2015), elma kabuklarından elde edilmiş aktif karbon (Enniya vd., 2018), patates kabuğu (Abdullah ve Prasad, 2009), formaldehitte modifiye edilmiş ayçiçeği (Jain vd., 2013), pişmiş çay atığı (Dhanakumar vd., 2007), Bael meyvesi kabuğu (Anandkumar ve Mandal, 2009), surfaktant ile modifiye edilmiş mantar (Jing vd., 2011), çam iğnesi (Dakiky vd., 2002), karaçam kabuğu (Aoyama ve Tsuda, 2001) ve bentonit (Tahir ve Naseem, 2007) gibi adsorbanlar kullanılmıştır. Ancak H₂SO₄ ile modifiye edilmiş meşe talaşı ilk defa bu çalışmada ağır metal iyonlarının gideriminde adsorban olarak kullanılmıştır. Böylece yapılan çalışma ile hiçbir ekonomik değeri olmayan atıl durumdaki odun talaşı adsorban olarak değerlendirilmiş olup, kirleticilerin uzaklaştırılması amacıyla kullanılan maliyeti çok yüksek aktif karbona yeni alternatifler sunulmuştur.

Çalışmada öncelikle adsorbanlar çeşitli yöntemlerle karakterize edilmiştir. Daha sonra sulu çözelti pH'ı, denge süresi, başlangıç metal iyonu derişimi, adsorban miktarı ve tuz etkisi gibi deneysel parametrelerin adsorpsiyon verimi üzerine etkileri incelenmiştir.

Elde edilen sonuçlara çeşitli kinetik (birinci mertebeden ve ikinci mertebeden kinetik modeller ile parçacık içi difüzyon) ve izoterm (Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin Radushkevich) modelleri uygulanmıştır.

1.2. Su Kirliliği ve Su Kaynakları

Su, hiç kuşkusuz ki tüm canlıların biyolojik faaliyetlerini devam ettirebilmeleri için gerekli en temel bileşenlerden biridir. Canlıları oluşturan en küçük yapı taşı olan hücrenin büyük bir bölümü sudan oluşmaktadır. Su, canlı metabolizmasında gerek besinlerin taşınması ve sindirilmesinde gerekse ihtiyaç duyulan besinin kana iletilmesinde çok önemli rol oynar. Dolayısıyla canlı metabolizmasına giren su canlı sağlığını doğrudan etkilemektedir. Bu sebeple canlıların ihtiyaç duyduğu su kaynakları, zararlı fiziksel, kimyasal veya biyolojik etmenleri barındırmaması gerektiği gibi bu tür riskleri olan kaynakların da uygun arıtım prosesleriyle zararlı etmenlerden arındırılması gerekmektedir (Güler ve Çobanoğlu, 1994).

Yeryüzünün yaklaşık dörtte üçünü sular kaplamaktadır. Bu suların en büyük kısmı denizlerdir. Kalan kısmını ise akarsular, göller ve yer altı suları oluşturmaktadır. Bahsi geçen su kaynakları; kaynak suları, yağmur suları, kar ve buzullar gibi etmenlerle beslenmektedir (Begum, 2015).

İhtiyaç duyulan su kaynaklarının bulunması ve su temini de canlı hayatı için önem arz etmektedir. Nitekim sürekli gelişen dünyada var olan temiz su kaynakları bilinçsizce tüketilmekte ve kullanılan sular gerekli önlemler alınmadan doğaya bırakıldığı için var olan temiz su kaynakları da kirlenmektedir. Dolayısıyla canlıların temiz su kaynaklarına ulaşabilmesi gün geçtikçe zorlaşmaktadır (Begum, 2015).

1.2.1. Suyun Çevre ve İnsan Sağlığı Açısından Önemi

Tüm insanlık tarihi boyunca yerleşim yerleri ve şehirler su kaynaklarına yakın yerlerde kurulmuştur. Bu durum suyun, insan ve diğer tüm canlılar için ne denli önem arz ettiğini gözler önüne sermektedir. Nitekim tüm canlı varlıkların hayatta kalabilmeleri suya bağlıdır. Suyun olmadığı bir ekolojide canlı yaşamından söz edilemez (Güler ve Çobanoğlu, 1994).

Su, canlı yaşamına biyolojik olarak doğrudan etki ettiği gibi ihtiyaç duyduğu yaşamsal faaliyetler için de olmazsa olmaz parametrelerden biridir. Örneğin tarımsal

faaliyetler, sanayi ve hijyen gibi bir çok faaliyet için su bir ihtiyaçtır. Bu nedenlerden dolayı gün geçtikçe su kaynakları azalmakta ve kirlenmektedir. Sulardaki kirleticiler doğrudan veya dolaylı yollarla canlıların bünyesinde taşınmaktadırlar. Bu süreç sonunda kalıtsal hastalıklar ortaya çıkmakta ve tüm dünyada yaşayan canlıları tehdit etmektedir.

1.2.2. Suyun Kirliliğine Neden Olan Etmenler ve Alınabilecek Önlemler

İnsanlar, yaşamsal ve ekonomik ihtiyaçlarını karşılamak için temiz suyu döngüsünden alıp kullandıktan sonra kirletilmiş olarak tekrar aynı döngüye geri verirken, çeşitli organik veya inorganik karakterli kirleticilerin suya karışması suyun fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklerini değiştirerek su kalitesinin bozulmasına sebep olmaktadır. Bu olaya genel olarak su kirliliği denilmektedir (Su Kirliliği ve Kontrolü Yönetmeliği, 2004).

Su kirliliğine neden olan faktörler; tarımsal faaliyetler ve ilaçlar, toprak erozyonu, bitkilerin çürümesi, hayvansal atıklar, tehlikeli atıkların toprağa gömülmesi veya su kenarlarına atılması, kimyasal ve radyoaktif atıklar, deniz taşımacılığı, evsel ve kentsel atık sular, çöp sızıntı suları ve endüstriyel atık sular şeklinde sıralanabilir (Pavlidis ve Tsihrantzis, 2018).

Bir takım basit önlemler alınarak su kirliliği önemli ölçüde engellenebilir. Bu kapsamda alınabilecek önlemler;

- Tarımsal amaçlı kullanılan ilaçların bilinçli bir şekilde ve ihtiyaç duyulduğu kadar kullanılması,
- Maliyeti düşük ve verimi yüksek olan prosesler geliştirerek arıtma tesisleri kurulmasının yaygınlaştırılması,
- Endüstri tesislerinde daha az su kullanımına ihtiyaç duyan teknolojilerin geliştirilmesi,
- Evsel kullanım sularının ihtiyaçtan fazlasının kullanımının önüne geçilmesi,
- Tehlikeli maddelerin geri kazanımını sağlayacak tesislerin kurulması ve bu tür atıkların gömülmesinin veya su kenarına atılmasının önüne geçilmesi,
- İhtiyaç duyulan tüm ürünlerin üretimi için zararsız ya da daha az zararlı maddeler kullanılması ve prosesler geliştirilmesi gibi faaliyetleri kapsamaktadır (Begum, 2015).

1.3. Ağır Metaller ve Etkileri

Son yıllarda meydana gelen teknolojik gelişmeler, hayat şartlarını kolaylaştırmanın yanı sıra çevre kirliliği gibi canlı sağlığını ve doğayı tehdit eden büyük bir tehlikenin de ortaya çıkmasına neden olmuştur. Teknolojik ilerlemelere paralel olarak artan endüstriyel faaliyetlerde ağır metal kullanımı, insanlar ve çevre üzerindeki etkileri tehlikeli boyutlara ulaşacak şekilde artmıştır (Ozdes vd., 2014).

Ağır metaller; yerkabuğunda doğal olarak bulunan, bozulmayan veya yok edilemeyen, nispeten yüksek yoğunluğa sahip (5 g/cm^3), düşük konsantrasyonlarda bile toksik etki gösterebilen ve doğada genellikle karbonat, oksit, silikat ve sülfür bileşikleri halinde bulunan elementlerdir (Güven vd., 2004). Hem insanlar hem de diğer canlı organizmalar üzerinde son derece toksik etki oluşturan ağır metal kirliliğinin artmasına neden olan faaliyetlerden bazıları; metal kaplamacılığı, madencilik, yarı iletken üretimi, maden cevherlerinin arıtılması, petrolün rafinasyonu, çöp yakma fırınlarının uçucu külleri, radyoaktif madde, elektronik malzeme ve pillerin üretimleri, boya, plastik ve gübre üretimleri, porselen sırlanması ve cilalama gibi endüstriyel işlemlerdir (Jaishankar vd., 2014). Ağır metaller, bu tür endüstriyel faaliyetlerin atıkları vasıtasıyla ve asit yağmurlarının toprağı ve dolayısıyla toprakta bulunan ağır metalleri çözmesi nedeniyle öncelikle su kaynaklarına ulaşır. Sulara taşınan ağır metallerin konsantrasyonları seyrelme nedeniyle azalır ve su ortamında bulunan çeşitli anyonlarla çözünmeyen bileşikler oluşturarak su tabanına çöker. Ancak sediment tabakasının bu tür ağır metal bileşiklerini adsorplama kapasitesi sınırlıdır. Bu nedenle sulardaki ağır metal seviyesi sürekli yükselmektedir. Endüstriyel faaliyetler sonucunda ortaya çıkan asidik, zehirli, biyolojik oksijen ihtiyacı düşük ve inorganik karakterli atık sular farklı türdeki ağır metal iyonlarını fazla miktarda içerirler. Bu nedenle atık suların çevreye, ağır metal iyonları uzaklaştırıldıktan sonra veya miktarları tolere edilebilir seviyelere indirildikten sonra kontrollü bir şekilde verilmesi gerekmektedir (Jan vd., 2015). Atık sularda bulunan bazı ağır metallerin kaynakları ve etkileri Tablo 1.1’de verilmiştir.

Ağır metallerin çevreye yayılımları en fazla antropojenik faaliyetler sonucu olmaktadır. Ağır metaller, belli bir miktara kadar canlı metabolizmasına tüketilen gıdalar, içme suyu ve havadan solunma yoluyla girerler (Serencam vd., 2014). Bakır, çinko ve demir gibi bazı esansiyel ağır metaller insan vücudunun metabolizmasını sürdürmesi açısından gerekli olmakla birlikte, yüksek konsantrasyonlarda alınmaları halinde toksik

etkiler oluşturabilirler. Kadmiyum, civa ve kurşun gibi esansiyel olmayan ağır metallerin ise metabolizmada hiçbir fonksiyonu bulunmamakta olup, çok düşük konsantrasyonlarda bile toksik etki gösterirler. Bu tür metaller bioakümülatif özellik göstererek canlı dokularında birikirler ve maruz kalınan ağır metal seviyesine ve türüne bağlı olarak metabolizmada zamanla toksik etkiler meydana gelir (Febrianto vd., 2009).

Ağır metallerin insan metabolizmasında oluşturdukları etkiler dikkate alındığında; kimyasal reaksiyonlara etki edenler, fizyolojik ve taşıma sistemlerine etki edenler, kanserojen ve mutajen olarak yapı taşlarına etki edenler, alerjen olarak etki edenler ve spesifik etki edenler şeklinde sıralanmaktadır. Ağır metallere maruz kalan insanlarda, ruhsal ve nörolojik etkilere bağlı davranış bozuklukları, bazı organların işlevini yapamaması, çeşitli sakatlıklar ve hatta kanserojenik etkiler görülmektedir (Carolin vd., 2017; Li vd., 2018). Bazı ağır metallerin haftalık alım düzeyleri ile Dünya Sağlık Örgütü ve Gıda Katkıları Gıda ve Tarım Örgütü (WHO/FAO), Türk Gıda Kodeksi (TGK), İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkındaki Yönetmelik (İTASH), Çevre Koruma Ajansı (EPA) ve Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından gıdalarda ve içme sularında tolere edilebilir maksimum miktarlar Tablo 1.2’de verilmiştir.

Tablo 1.1. Bazı ağır metallerin kaynakları ve etkileri

Element	Kaynakları	Etkileri
Bakır	Metal kaplama, endüstriyel ve evsel atıklar, madencilik	Bitkiler ve suda yaşayan canlılar için orta seviyelerde zehirlidir.
Civa	Endüstriyel atıklar, madencilik, kömür	Şiddetli ve müzmin zehirliliğe neden olur.
Gümüş	Jeolojik kaynaklar, madencilik, elektrokaplama, film işleme atıkları	Cilt, mukoza membranlarına ve gözlerde mavi-gri renklenmeye yol açar.
Kadmiyum	Madencilik ve metal kaplama atıkları, endüstriyel atıklar, su boruları	Metabolizmada çinkonun yerini alır, yüksek kan basıncı ve böbrek hasarına neden olur, kırmızı kan hücrelerini yok eder, sucul ortam için zehirlidir.
Krom	Metal kaplama, kromat soğutma kulelerinde suya ilave edilir.	Önemli iz elementlerden olmasına karşın Cr(VI) formunda kanserojendir.
Kurşun	Endüstriyel kaynaklar, madencilik, tesisat boruları ve yakıtlar	Anemi, böbrek ve kalıcı beyin hasarına neden olur ve yabani hayatın yok olmasına yol açar.
Nikel	Metal kaplama, madencilik, otomotiv endüstrisi	Mide bulantısı ve kusmaya yol açar. Bazı bileşikleri kanserojendir.

Tablo 1.2. Tolere edilebilir ağır metal düzeyleri

	Haftalık Alım Düzeyi* (mg kg ⁻¹)	TGK** (mg kg ⁻¹)	İTASHY*** (µg L ⁻¹)	EPA**** (µg L ⁻¹)	WHO***** (µg L ⁻¹)
Pb	0.025	0.2	10	1.3	10
Hg	0.0016	1	1	2	1
Cd	0.007	0.05	5	5	3
As	0.015	-	10.0	6	10
Cu	0.5	10	2000	1300	2000
Ni	0.035	-	20	-	20
Al	7	-	-	-	200
Cr	1.4	-	-	-	50
Zn	105	5-50	-	-	3000
Fe	126	52	-	300	2000
Mn	35	-	-	-	500

* Dünya Sağlık Örgütü ve Gıda Katkıları Gıda ve Tarım Örgütü (WHO/FAO) tarafından belirlenmiştir.

** Türk Gıda Kodeksi Bulaşanlar Yönetmeliği'nde belirtilmiştir.

*** İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkındaki Yönetmelik tarafından belirlenen içme sularında tolere edilebilir maksimum miktar

****Çevre Koruma Ajansı tarafından belirlenen içme sularında tolere edilebilir maksimum miktar

*****Dünya Sağlık Örgütü tarafından belirlenen içme sularında tolere edilebilir maksimum miktar

1.3.1. Kadmiyum

Toksik elementlerden biri olan Cd periyodik cetvelin 2B grubunda bulunan, oldukça yumuşak, gümüş beyaz ve mavimsi renkte bir geçiş metalidir.

Endüstriyel olarak nikel/kadmiyum pillerde, korozyona karşı koruyucu özelliği nedeniyle gemi sanayinde, boya sanayinde, alaşımlarda ve elektronik sanayi gibi sanayinin birçok alanında kullanılmaktadır. Diğer taraftan fosfatlı gübreler, rafine petrol türevleri ve deterjanlar da önemli ölçüde Cd kirliliğine yol açmaktadır. Cd, diğer ağır metallerle karşılaştırıldığında suda çözünme özelliği oldukça yüksek olan bir elementtir. Bu nedenle doğada yayılım hızı da yüksektir. Havaya, toprağa ve sulara karışan Cd kirliliği besin zinciri ve solunum yoluyla insan bünyesine ulaşmaktadır (Godt vd., 2006). Cd ile kirlenmiş topraklarda yetişen bitkileri tüketen hayvanlardan elde edilen hayvansal gıdalar da canlı metabolizmasına dolaylı olarak Cd bulaşmasına neden olmaktadır. Ayrıca sigara dumanı başta olmak üzere rafine edilmiş yiyecek maddeleri, kabuklu deniz ürünleri, kahve, çay, kömür yakılması ve endüstriyel üretim sırasında oluşan baca gazları canlıları etkileyen önemli Cd kaynaklarıdır (Stoeppeler ve Piscator, 1988).

Vücuttaki Cd miktarı yaş ilerledikçe artmaktadır. Çünkü kadmiyumun yarılanma ömrü insanlarda oldukça uzundur. İnsan vücudu kadmiyumu kalsiyum gibi algarlar ve Cd vücutta birikmeye başlar. Böylece vücutta kalsiyum eksikliği oluşur ve kemikler yavaş yavaş zayıflar. Bir süre sonra ayakta durmak bile kemiklerin kırılmasına hatta iskeletin ufalanmasına neden olur. Kadmiyum ile çinko da insan vücudunda benzer fonksiyonel özelliklere sahiptir. Çinko, canlı metabolizmasında bazı önemli enzim ve organların fonksiyonlarını yerine getirmesi için gerekli bir eser elementtir. Cd, vücutta çinkonun yerini alarak bu fonksiyonların yeterli şekilde gerçekleşmesine engel olmaktadır (Saeed vd., 2009).

Cd, müsaade edilen değerlerin üzerinde alındığında; ishale, karın ağrılarına, ciddi kusmaya, kemik kırılmasına, üreme bozukluklarına, kısırlık ihtimaline, merkezi sinir sisteminin yıpranmasına, bağışıklık sisteminde hasara, psikolojik bozukluklara, DNA hasarına ve kanser olma ihtimaline neden olmaktadır (Semerjian, 2010).

1.3.2. Krom

Doğada saf halde bulunmayıp, başka elementlerle bileşik halinde bulunan Cr; atom numarası 24 ve atom kütlesi 52 g/mol olan gümüş gri ve mavimsi beyaz renkte bir metaldir. Dayanıklılığı, ısıya karşı direnci, paslanmayı önleyici ve metallere sertlik sağlama özelliğinden dolayı; çelik, demir alaşımları, refrakter ve kimya sanayilerinde farklı oranlarda ve şekillerde kullanılan çok yönlü bir elementtir. Zırhlı araç yapımında ve nikel ile birlikte paslanmaz çeliklerde çok sık kullanılır. Toz halinde Cr, deriye uzun süre dayanıklılık sağladığından deri tabaklamada kullanılır. Ayrıca metal kaplama ve cilalama, makine ve motor parçaları, seramik, boyarmadde, çimento, cam, reaktörler, mermi, çeşitli silah ve mühimmatlar, gemi, otobüsler, otobüs durakları, tren vagonları, sokak aydınlatma sistemleri, uçak, uzay sanayisi, merdiven korkulukları ve parmaklıkları, otomotiv, motorlar, motosikletler, bisikletler ve ağır sanayi gibi birçok sektörde alaşım halinde veya saf olarak çeşitli işlemlerden geçirilerek kullanılmaktadır (Burrows, 1983).

Cr, doğada çoğunlukla +3 ve +6 yükseltgenme basamağında bulunur. Kromun insan metabolizmasındaki davranışı yükseltgenme basamağına, yükseltgenme basamağındaki kimyasal özelliklerine ve bulunduğu ortamın özelliğine bağlı olarak değişmektedir (Dhanakumar vd., 2007). Cr(VI), hücre membranlarına kolaylıkla girip karsinogenik ve mutajenik etki göstermesine rağmen, Cr(III) vücutta insülin hareketini sağlayarak, karbohidrat ve protein metabolizmasını etkilediğinden, belli konsantrasyon seviyelerine

kadar canlı metabolizması için gereklidir. Cr(VI) buharının solunması, nazal epitel hücrelerine zarar vermekte ve akciğerlerde skuamoz hücre karsinomlarına sebep olmaktadır (Pehlivan ve Altun, 2008). Cr içeren minerallerin endüstriyel oksidasyonu ve fosil yakıtların, ağaç ve kağıt ürünlerin yanması sonucunda doğada Cr(VI) miktarı artmaktadır. Cr(VI) iyonları havada ve saf suda nispeten kararlı iken, ekosistemdeki organik yapılarda ve toprakta tekrar Cr(III) formuna indirgenir (Kobya, 2004).

Yetişkin bir insanın günde ortalama krom alımı (hem Cr(III) hem de Cr(VI) olarak) et, hububat, bakliyat ve baharat gibi gıdaların tüketilmesiyle yaklaşık 30-200 µg olup, bu miktar, vücudun Cr ihtiyacını karşılamakla birlikte herhangi bir zararlı etkisi bulunmamaktadır. İnsan vücudundaki krom eksikliği, şeker hastalığına neden olmakla birlikte kurşunun toksikliğini artırmaktadır. Aşırı Cr(VI) alımında ise sindirim bozuklukları, kanamalı hemoroid, kasılmalar ve akciğer kanseri görülmektedir ve ayrıca farklı türde kanser oluşumuna neden olmaktadır (Jain vd., 2013).

1.4. Atıksulardan Ağır Metal Giderim Yöntemleri

Günümüzde ağır metallerle kirletilmiş atık suların arıtılması ve saflaştırılması için çok çeşitli yöntemler uygulanmakla beraber hızlı, etkili ve ekonomik yeni yöntemler geliştirilmektedir. Bu amaçla uygulanan metotlar arasında ters osmoz, elektrodiyaliz, ultrafiltrasyon gibi membran filtrasyon teknikleri, kimyasal çöktürme, iyon değişimi ve adsorpsiyon yer almaktadır (Inoue vd., 2017).

Membran filtrasyon tekniklerinden ters osmoz, yüksek basınç altında yarı geçirgen zar kullanılarak ağır metal içeren atık suların filtrelenmesi işlemidir. Yüksek basınç gerekliliği, membran boyutunun seçimi ve yöntemin oldukça pahalı olması metodun dezavantajları arasındadır. Elektrodiyaliz, elektrik yüklü seçici membranlar kullanılarak, elektrik akımının etkisi altında çözeltide bulunan iyonların bir ortamdan başka bir ortama transfer edilmesi işlemidir. Elektrodiyaliz de bir filtrasyon işlemi olmasına rağmen partiküller, boyutlarına göre değil elektriksel yüklerine göre ayrılır. Membranı tıkayan metal hidroksitlerin oluşumu bu metodun uygulanmasında problem oluşturmaktadır. Ultrafiltrasyon yönteminde atık sularda bulunan küçük boyutlu maddeler basınç altında belirli gözenek boyutundaki geçirgen zardan geçirilirken büyük boyutlu maddeler atık su tarafında bırakılır. Bu metodun dezavantajı ise çok fazla miktarda çamur oluşumudur (Qdais ve Moussa, 2004; Fu ve Wang, 2011).

Kimyasal çöktürme yöntemi; indirgeme-çöktürme, yükseltgeme-çöktürme, nötralizasyon-çöktürme olmak üzere üç farklı şekilde uygulanmaktadır. İndirgeme-çöktürme yönteminde; atık sudan giderilmesi istenilen, yüksek oksidasyon basamağına sahip ağır metal iyonu, bir çöktürücü reaktif kullanılarak çökelebilen bir bileşiği haline indirgenir. Böylece metal iyonu çöktürülerek ortamdan ayrılmış olur. Havalandırma, sedimentasyon ve filtrasyon olmak üzere birbirini takip eden üç aşamadan oluşan yükseltgeme-çöktürme yönteminde; metal iyonu yükseltgenmiş ve çözünmeyen formlarına dönüştürülür. Atık su, havalandırma havuzunda metal iyonu yükseltgeninceye kadar bekletildikten sonra yükseltgenmiş metal bir filtre yardımıyla sudan ayrılır. Nötralizasyon-çöktürme yönteminde ise atık sulara kireç, soda veya sodyum hidroksit ilave edilerek ortam nötralleştirilir. Metaller, hidroksitleri şeklinde çöktürülerek atık sudan uzaklaştırılır (Barakat, 2004).

İyon değiştirme yöntemi, sulu çözeltilerde bulunan metal iyonlarının elektrostatik etkileşimlerle bir katı yüzeyinde tutularak ortamdaki farklı türdeki diğer iyonlarla yer değiştirmesi prensibine dayanır. Bu amaçla en çok iyon değiştirici reçineler kullanılmaktadır. Yöntemin maliyetinin yüksek oluşu, ortamda bulunan bazı metal iyonlarının iyon değiştiricilerde olumsuzluklara neden olabilmesi, serbest asitlerin varlığının işlem verimini azaltması ve organik maddeler ile mikrobiyolojik kirliliğin bu prosesin uygulanmasını zorlaştırması gibi dezavantajları vardır (Hubicki ve Kolodynska, 2012).

Adsorpsiyon tekniği, atık sulardan boyarmaddeler, fenol ve türevleri gibi organik kirleticilerin ve ağır metaller gibi inorganik kirleticilerin giderilmesinde kullanılan, düşük yatırım ve işletme maliyeti gerektiren, etkili ve çevre dostu atıksu arıtma yöntemlerinden biridir. Geleneksel metotlara karşı direnç gösteren kararlı yapıdaki kirleticilerin gideriminde oldukça verimli bir metot olmasının yanı sıra düşük konsantrasyonlardaki ağır metal iyonlarının bile arıtma veriminin yüksek olması ve yeni kirletici türlerin oluşmaması gibi nedenlerden dolayı adsorpsiyon yöntemi yaygın bir şekilde tercih edilmektedir. Son yıllarda artan kirletici miktarı ve çeşitleri dikkate alınarak adsorpsiyon işlemi, farklı şekillerde modifiye edilerek kullanım alanı daha da yaygınlaşmıştır.

1.5. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, ara yüzeylerle birbirinden ayrılmış sıvı-sıvı, sıvı-gaz, sıvı-katı ya da gaz- katı gibi iki faz arasında meydana gelen bir işlem olup, bir fazda bulunan iyon ya da

moleküllerin, diğer fazın yüzeyinde yoğunlaşması ve derişiminin artması olarak tanımlanmaktadır. Başka bir ifadeyle, moleküllerin temas ettikleri yüzeydeki çekme kuvvetlerine bağlı olarak, o yüzeyle birleşmesidir. Biriken maddeye “adsorbat”, adsorplayan maddeye de “adsorban” adı verilmektedir. Adsorban olarak aktif karbon, kitosin, zeolitler, killler, bazı endüstriyel ve tarımsal atıkların katı materyal olarak kullanılmasıyla uygulanan katı-sıvı adsorpsiyonu, içme suları veya atık sularda bulunan kirletici türlerin gideriminde önemli rol oynamaktadır (Rouquerol vd., 2013).

Adsorpsiyon yöntemi; sularda ve atıksularda tat ve koku gideriminde, biyolojik arıtma yöntemlerine karşı dayanıklılık gösteren pestisitlerin uzaklaştırılmasında, fenoller gibi bazı toksik organik bileşiklerin uzaklaştırılmasında, deterjan kalıntılarının uzaklaştırılmasında, tekstil atıksularından boyarmaddelerin giderilmesinde, nitro ve kloro grupları içeren dayanıklı organik maddelerin uzaklaştırılmasında, toplam organik karbon ve kimyasal oksijen ihtiyacının azaltılmasında, canlı sağlığı ve çevre açısından toksik etki gösteren pek çok ağır metalin giderilmesinde ve deklorizasyon amacıyla kullanılmaktadır (Serencam vd., 2008; Gundogdu vd., 2012).

Katı-sıvı adsorpsiyon işlemi sırasında sıvı faz içerisinde çözünmüş halde bulunan adsorbat molekülleri adsorban tarafından yüzeyde veya gözenek içlerinde biriktirilerek çözeltiden uzaklaştırılır. Dolayısıyla adsorbat moleküllerinin adsorban üzerine birikimi adsorbat ve çözücü molekülleri arasındaki çekim kuvvetine bağlıdır. Sulu fazda çözünmüş halde bulunan moleküllerin önemli bir kısmı adsorbanın gözenek içlerinde tutulurken çok az kısmı da yüzeye adsorbe olur. Adsorpsiyon olayı gerçekte denge üzerine kurulmuştur. Şöyle ki, çözeltide adsorbat moleküllerinin adsorban üzerine akışı, çözeltide kalan adsorbat molekülleri ile adsorplanmış madde konsantrasyonu arasında denge kuruluncaya kadar devam eder. Dengeye ulaşıldığı anda adsorbat moleküllerinin adsorban üzerine transferi durur ve kararlı hal meydana gelir (Rouquerol vd., 2013).

Adsorpsiyon olayı, adsorban üzerinde yer alan atomlar arasındaki kimyasal bağların tamamen doyurulmaması sonucu oluşan aktif bölgelerde meydana gelir. Sulu çözeltide çözünmüş olarak bulunan adsorbat moleküllerinin adsorpsiyonu genel anlamda dört aşama içermektedir;

i) Adsorbat moleküllerinin, adsorbanı kaplayan sınır sıvı film tabakasına doğru hareketi,

ii) Film difüzyonu aşamasında, film tabakasına ulaşan adsorbat moleküllerinin buradaki durgun fazdan geçerek, adsorbanın gözenek içlerine doğru ilerlemesi,

iii) Gözenek difüzyonu aşamasında, adsorbanın gözenek boşluklarında hareket eden adsorbat moleküllerinin, adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerlemesi,

iv) Adsorbat moleküllerinin adsorbanının gözenek yüzeyine tutunması, şeklinde gerçekleşmektedir (Masel, 1996).

1.5.1. Adsorpsiyon Türleri

Sulu çözeltide çözünmüş halde bulunan adsorbat molekülleri ile adsorban yüzeyi arasındaki çekim kuvvetlerinin türüne bağlı olarak fiziksel, kimyasal ve değişim adsorpsiyonu olmak üzere üç tip adsorpsiyon meydana gelmektedir. Herhangi bir adsorpsiyon işleminde de genellikle birden fazla adsorpsiyon çeşidinin yer aldığı bilinmektedir.

1.5.1.1. Fiziksel Adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon, Van der Waals kuvvetleri nedeniyle yani moleküller arası düşük çekim kuvvetinden dolayı meydana gelen ve adsorbat ile adsorban molekülleri arasında herhangi bir elektron alışverişi veya elektron paylaşımının olmadığı adsorpsiyon çeşididir. Genellikle tersinir olarak gerçekleşen ve enerji ihtiyacı az olan fiziksel adsorpsiyon işleminde adsorbat molekülleri adsorban yüzeyinde belirli bir yere bağlanmayıp, gevşek bir tabaka oluşturacak şekilde sürekli hareket halindedir. Çok tabakalı olarak meydana gelen fiziksel adsorpsiyon ekzotermik bir olaydır ve açığa çıkan enerji 2–5 kcal mol⁻¹ aralığındadır. Sıcaklık arttıkça adsorpsiyon hızı azalmaktadır.

1.5.1.2. Kimyasal Adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon, adsorbanın yüzey molekülleri ya da atomları ile adsorbat molekülleri arasında karşılıklı elektron alışverişi veya paylaşımının olduğu, aralarında kovalent bağ gibi daha kuvvetli kimyasal bağların olduğu adsorpsiyon türüdür. Kimyasal adsorpsiyon, fiziksel adsorpsiyona göre daha kuvvetli güçlerin etkisi sonucu oluşur. Sadece tek tabakalı olarak gerçekleşen kimyasal adsorpsiyonda adsorbat molekülleri adsorban yüzeyinde hareket etmezler ve reaksiyon çoğunlukla tersinmez bir şekilde gerçekleşir. Adsorpsiyon sırasında açığa çıkan ısı, fiziksel adsorpsiyona kıyasla oldukça yüksek olup, 10–50 kcal mol⁻¹ aralığındadır. Ayrıca adsorpsiyon işlemi endotermik veya ekzotermik olabilir.

1.5.1.3. Değişim Adsorpsiyonu

Zıt elektrik yüklerine sahip adsorbat molekülleri ile adsorban yüzeyinin birbirini elektrostatik olarak çekmesi sonucunda meydana gelmektedir. Adsorban yüzeyindeki aktif adsorpsiyon bölgeleri negatif yüklendiği durumda, sulu çözeltide bulunan pozitif yüklü adsorbat molekülleri ile aralarında meydana gelen elektrostatik çekim kuvveti, difüzyon sırasında ortaya çıkan engelleri büyük ölçüde azaltır ve bu böylece adsorpsiyon verimini artırır. Bu nedenle, elektrik yükü fazla olan küçük çaplı iyonlar daha iyi adsorbe olurlar.

1.5.2. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

Ağır metallerin sulu çözeltilerden adsorpsiyon yöntemiyle giderim verimi, adsorbanın; tanecik boyutu, gözenek yapısı, gözenek büyüklüğünün dağılımı, yüzey alanı ve yüzey özelliklerine, adsorbatın; çözünürlüğü, molekül yapısı, molekül büyüklüğü ve çözeltideki konsantrasyonuna, adsorpsiyonun gerçekleştiği ortamın; sıcaklık, pH ve içerdiği diğer çözünmüş madde türü ve konsantrasyonuna bağlı olarak değişim göstermektedir. Adsorpsiyon işleminin gerçekleşebilmesi için optimum deneysel koşulların sağlanması gerekmektedir. Adsorpsiyon verimini etkileyen faktörleri kısaca şu şekilde açıklayabiliriz (Petriciolet ve Castillo, 2017).

Adsorbanın yüzey alanının artması, adsorbat ile daha fazla temas neden olacağından adsorpsiyon verimini artırır. Ayrıca adsorbanın gözenek boyutunun artması da adsorbat moleküllerinin bu gözeneklere tutunma ihtimalini artıracığından adsorpsiyon verimi artar.

Adsorbat moleküllerinin sulu çözeltiden adsorpsiyon verimi çözünürlüğüyle ters orantılı olarak değişim göstermektedir. Lundelius kuralı gereğince, çözücü-çözünen bağı kuvvetlendikçe adsorbatı çözeltiden ayırmak zorlaşır ve dolayısıyla adsorpsiyon verimi düşer.

Adsorpsiyon mekanizması üzerinde tanecik içi difüzyon aşamasının etkili olduğu durumlarda, adsorbatın molekül büyüklüğü arttıkça adsorbanın gözenek içlerine yerleşmesi daha da zorlaşır, dolayısıyla adsorpsiyon hızı yavaşlar ve giderim verimi de azalır.

Adsorpsiyon işleminde, adsorbanın yüzey yükü ve adsorbatın iyon yüküne bağlı olarak aralarında meydana gelen elektrostatik etkileşimler adsorpsiyon verimini etkilemektedir. Şöyle ki, adsorban yüzeyi ile adsorbat molekülleri aynı yüke sahipse, elektrostatik itmeden dolayı birbirlerini iteceklerdir. Bu durum adsorbatın, adsorban yüzeyine bağlanmasını zorlaştırmakta ve dolayısıyla adsorpsiyon verimi azalmaktadır.

Ortamın pH değeri pek çok nedenden dolayı adsorpsiyon verimini etkileyen en önemli parametrelerden biri olarak görülmektedir. Adsorbat moleküllerinin tutunduğu, adsorban yüzeyindeki aktif adsorpsiyon bölgeleri, içinde bulunduğu ortamın asidik veya bazik özelliklerine göre değişik fonksiyonel gruplar içermektedir. Sulu çözeltide hem adsorban yüzeyinin hem de adsorbat molekülünün nötral olduğu durumlarda adsorpsiyon en yüksek verime ulaşmaktadır. Çünkü nötral ortamda, adsorbat molekülleriyle yarışma halinde olan ve adsorbana kuvvetle adsorplanma yeteneğine sahip, H_3O^+ veya OH^- iyonları aşırı miktarda bulunmamaktadır. Çözelti asidik hale geldikçe, adsorban yüzeyi pozitif yükü yüklenir ve ortamda H_3O^+ iyonları konsantrasyonu artar. H_3O^+ iyonlarının sulu çözeltide katyonik halde bulunan türlerle olan yarışmalı etkisi nedeniyle de adsorpsiyon verimi azalır. Benzer şekilde, çözelti bazik hale geldikçe, adsorban yüzeyi negatif yükü yüklenir ve ortamda OH^- iyonları konsantrasyonu artar. OH^- iyonlarının sulu çözeltide anyonik halde bulunan türlerle olan yarışmalı etkisi nedeniyle de adsorpsiyon verimi azalır (Ozdes vd., 2014).

Adsorpsiyon verimini etkileyen önemli parametrelerden biri de sıcaklıktır. Adsorpsiyonun ilk aşamalarında, adsorbana bağlanan adsorbat molekülleri sıcaklık arttıkça tekrar adsorbandan salınma eğiliminde olduğundan sıcaklık arttıkça adsorpsiyon veriminin azalması beklenmektedir. Sıcaklık artışı adsorbanın yapısında bozulmalara da neden olmaktadır. Adsorpsiyon verimi üzerine sıcaklığın etkisi büyük ölçüde adsorpsiyon işleminin endotermik veya ekzotermik karakterde oluşuna da bağlıdır. Adsorpsiyon reaksiyonları ekzotermik olarak meydana geldiği durumlarda adsorpsiyon sırasında ortama ısı verilir, dolayısıyla sıcaklık arttıkça verim azalır. Endotermik yani ortamdan ısı alan bir reaksiyonsa sıcaklık artışı adsorpsiyon veriminin artmasına neden olmaktadır (Ozdes vd., 2011).

1.5.3. Adsorbanların Özellikleri

Sulu çözeltiden adsorplanan madde miktarı, adsorbanın yüzey alanı ile doğru orantılı olarak değişmektedir. Ayrıca adsorpsiyonun büyük bir kısmı gözeneklerin meydana getirdiği iç yüzey alanında gerçekleşir. Bu nedenle adsorpsiyon işleminde kullanılacak olan adsorbanların geniş yüzey alanına sahip ve gözenekli yapıda olması tercih edilmektedir. Adsorpsiyon işlemlerinde kullanılacak olan adsorbanlar; çevre için zararsız olmalı, ucuz ve kolay elde edilebilir olmalı, adsorbatla etkileşime girebilecek fonksiyonel

gruplar bulundurmalı, suda çözünmemeli, geniş yüzey alanına sahip olmalı, geri kazanımı kolay olmalı ve bilimsel olarak kullanılabilirliği kabul edilmiş olmalıdır (Yang, 2003).

1.5.4. Bazı önemli adsorban çeşitleri

Çeşitli kirletici türlerin sulu çözeltilerden adsorpsiyon işleminde; ön işlem gerektirmeyen, üretimleri kolay ve maliyetleri düşük olan, kolay elde edilebilen ve kullanımları sırasında önemli seviyede atık oluşturmeyen doğal adsorbanların yanı sıra bazen amaca uygun yapay adsorbanlar da tercih edilmektedir. Ancak yapay adsorbanların üretimleri zor olup, maliyetleri yüksektir. Hatta bazı durumlarda üretimleri ve kullanımları sırasında insan sağlığına da zarar verebilirler.

1.5.4.1. Zeolitler

Alüminyum ve silis içeren minerallerin çeşitli reaksiyonları sonucu oluşan zeolitler, yapıları bal peteği veya kafese benzeyen, çok küçük boyutlarda milyonlarca kanal ve boşluktan oluşan, geniş yüzey alanına sahip adsorbanlar olup, çeşitli kirleticilerin sulardan ve atık sulardan gideriminde başarılı bir şekilde kullanılırlar. Katyon değiştirme kapasiteleri çok yüksek olduğundan özellikle ağır metal iyonlarının gideriminde tercih edilirler. Zeolitin mikrogözenekli yapısına bazı maddeler tutunabilirken, bazıları tutunamaz. Bu özellik sayesinde zeolitler, seçimli adsorban olarak ta değerlendirilmektedir. Suyu adsorplama kapasiteleri yüksek olduğundan tarımsal uygulamalarda sudan yararlanma etkinliğini artırmaya yardımcı olurlar. Ayrıca bazı radyoaktif maddeleri adsorplayabilme özellikleri nedeniyle çevresel radyoaktif arıtım uygulamalarında kullanılırlar (Kovo ve Alaya, 2014).

1.5.4.2. Silikajel

Laboratuvar ortamında kolaylıkla üretilen, yüksek kapasiteli sentetik adsorbanlar arasında yer alan silikajel, rutubeti yüksek oranda bünyesinde tutarak kuru ortam oluşturan malzemelerdir. Mikro düzeyde gözeneklerden ve kılcal bir ağ sisteminden oluşan silikajel, geniş yüzey alanına sahip granül formunda inert bir malzeme olup, çoğunlukla endüstriyel hava kurutma sistemlerinde, trafolarla, istenmeyen gazların uzaklaştırılmasında, rutubet istenmeyen her türlü ortamda, ilaçlarda, gıda ürünlerinin korunmasında, elektronik

malzemelerin korunmasında ve hassas birçok malzemenin kuru ve güvenli bir şekilde saklanması kullanılmaktadır (Davidheiser, 2013).

1.5.4.3. Sepiyolit

Magnezyum hidrosilikatten ibaret doğal bir kil minerali olan sepiyolit; geniş yüzey alanı, lifsi yapısı, porozitesi ve kristal yapısı nedeniyle oldukça geniş kullanım alanına sahiptir. Diğer endüstri minerallerine kıyasla dünyadaki kaynakları son derece kısıtlı olan ve ekonomik yatakları sadece İspanya ve Türkiye ile sınırlı bulunan sepiyolit, genellikle diğer kil mineralleriyle ya da karbonatlar, kuvarz ve fosfat gibi kil olmayan minerallerle birlikte bulunur. Sepiyolit, geniş yüzey alanına sahip olması ve buna bağlı olarak yüksek adsorplama özelliği nedeniyle; koku giderici olarak çiftlik ve ahırlarda, tarım ve böcek ilaçları taşıyıcısı olarak, madeni esaslı yağlar, nebati yağlar ve parafinlerin rafinasyonunda, atık su arıtma sistemlerinde, karbonsuz kopya kağıtları ve sigara filtrelerinde, gastrointestinal sistemle ilgili ilaçlarda toksin ve bakteri emici formülasyonlarda, deterjan ve temizlik malzemelerinde kullanılmaktadır (Singer ve Galan, 2011).

1.5.4.4. Alümina

Alümina, Al_2O_3 formülüyle gösterilen alüminyum oksittir. Ticari alümina üretimi ilk defa 1888 yılında Karl Bayer tarafından gerçekleştirilmiştir. $Al(OH)_3$ 'in $1000^\circ C$ 'ye kadar ısıtılıp yapısındaki suyun büyük ölçüde uzaklaştırılmasıyla oluşturulan aktif alüminalar, geniş yüzey alanı ve gözenekli yapısı nedeniyle adsorpsiyon ve kataliz işlemlerinde giderek artan kullanıma sahiptir. Ayrıca kurutucu olarak ta kullanılmaktadır. Aktif alümina adsorban olarak en fazla içme suyundan florür gideriminde kullanılmaktadır. Aktif alümina florür iyonu gideriminde, anyon değiştirici sentetik reçinelere göre daha üstün özelliklere sahip olup, florür seviyesini 5 ppm'den 1 ppm'in altına kolaylıkla indirebilmektedir (Dörre ve Hübner, 2011).

1.5.4.5. Bentonit

Alüminyum ve magnezyum bakımından zengin volkanik küllerin kimyasal olarak ayrışması sonucu oluşan, ağırlıklı olarak montmorillonit içeren ve genel kimyasal formülü $(Na,Ca) (Al,Mg) 6(Si_4O_{10}) 3(OH)_6 nH_2O$ olan bentonit; sanayi, tarım, madencilik ve mühendislik alanlarında yaygın olarak kullanılan, kısmen kolloidal silisten ibaret,

yumuşak, şekillenebilir ve açık renkli bir kil türüdür. Bentonitler, su ile etkileştiklerinde şişme özelliği gösterirler. Na-bentonit, su ile etkileştiğinde 5–10 kata kadar şişebilirken, Ca-bentonit, su ile etkileştiğinde 2–3 katı kadar şişebilir. Oldukça geniş bir kullanım alanına sahip olan bentonit, geniş yüzey alanı nedeniyle iyi bir adsorban özelliği gösterdiğinden, doğal veya modifiye edilmiş halde, su ve atık sulardan hem organik hem de inorganik karakterli kirleticilerin gideriminde kullanılmaktadır (Pusch, 2015). Ayrıca döküm kumu bağlayıcısı olarak kalıpların hazırlanmasında, demir tozlarının peletlenmesinde, temel ve baraj yapılarında su ve sıvı sızdırmazlığı elde etmede, hayvan yemi yapımında, yemeklik sıvı yağların ağartılmasında, şarap ve meyve sularının berraklaştırılmasında, ilaç, kağıt ve lastik sanayiinde dolgu maddesi olarak, çimento sanayiinde, seramik sanayiinde katkı maddesi olarak, petrol rafinasyonunda, boya sanayiinde ve yangın söndürücülerde, gübre yapımı ve toprak ıslahında da yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Tahir ve Naseem, 2007).

1.5.4.6. Aktif Karbon

Çok gözenekli karbonlu amorf malzeme olarak tanımlanan aktif karbon; insan sağlığına zararsız olup geniş yüzey alanına, mikrogözenekli yapıya ve yüksek seviyede yüzey aktiviteye sahip olması nedeniyle çok amaçlı kullanılabilen değerli adsorbanlar arasında yer almaktadır (Attia vd., 2010). Aktif karbon yaygın olarak; gaz veya sıvı çözeltilerden zararlı bileşenleri uzaklaştırmak, renklerini, kokularını ve aşırı kloru gidermek amacıyla kullanılmakla birlikte, aktif karbon adsorpsiyonu; içme suları ve atık sular ile endüstriyel baca gazlarının arıtımında, besin, eczacılık, kimya, petrol ve otomobil endüstrisi gibi pek çok alanda uygulanmaktadır. Bunlara ilaveten, metal sanayisinde karbon katkısı, savunma sanayisinde koruyucu giysi yapımında, silah sanayisinde patlayıcı ve elektronik sistemleri susturmak için bomba yapımında ve sağlık sektöründe de aktif karbon kullanılmaktadır (Bansal ve Goyal, 2005).

Adsorpsiyon yönteminin endüstriyel uygulamalarında aktif karbon, zeolit, silika jel ve aktif alümina ön plana çıkan adsorbanlar olmasına rağmen, aktif karbon hem gaz hem de çözelti ortamından farklı yapıdaki kirletici türleri etkili bir şekilde giderebilme potansiyeline sahip olması bakımından diğer alternatif adsorbanlara karşı daha fazla tercih edilmektedir (Babu ve Gupta, 2008).

Aktif karbonun en önemli fiziksel özelliği yüzey alanı olup, yaklaşık olarak 300–2000 m² g⁻¹ arasında değişen yüzey alanına sahiptir. Yüzey alanı ne kadar büyükse,

adsorpsiyon merkezlerinin sayısının da o kadar büyük olduğu düşünülmektedir. Herhangi bir materyalden aktif karbon üretimi sırasında karbonizasyon sıcaklığı arttıkça yapıdaki küçük moleküller uzaklaşır ve bu küçük moleküllerin yerinde mikrogözenekler oluşur (Gündoğdu, 2010).

Aktif karbonun üstün adsorban özelliği sadece yüzey alanı ve gözenekli yapısının bir sonucu olmayıp, aynı zamanda yüzeyinde bulunan, hem önemli reaksiyon merkezleri görevi yapan hem de aktif karbonun polaritesini artıran; karboksil grupları, fenolik gruplar, lakton halkaları, kinon türünden yapı taşları ve karboksilik asit anhidritleri gibi fonksiyonel grupların yapısıyla da ilgilidir. Aktif karbonun yüzeyinde bulunan bu tür fonksiyonel grupların yapılarını aydınlatmak için FTIR gibi spektroskopik yöntemler kullanılır (Enniyaa vd., 2018).

Üretim şekillerine aktif karbonlar; toz (<0.18 mm), granül (0.2-5 mm) ve pellet aktif karbonlar (0.8-5 mm) olmak üzere göre üç gruba ayrılmaktadır. Atık sulardan tat ve kokunun giderilmesinde kullanılan toz haldeki aktif karbonlar, karbon içeren materyallerin kimyasal aktivasyonu sonucu elde edilmektedir. Granül ve pellet halindeki aktif karbonlar daha çok gazların saflaştırılması amacıyla kullanılmaktadır.

1.5.4.6.1. Aktif Karbonun Uygulama Alanları

Aktif karbonlar hem gaz fazından hem de çözelti fazından çeşitli maddeleri adsorplamada kullanılabilirler. Aktif karbonun gaz fazı uygulamaları; aseton, benzen, toluen ve ksilen gibi çeşitli organik çözücülerin geri kazanılmasını, klor gibi zehirli gazlardan korunmayı, bazı endüstriyel işlemler sonucunda açığa çıkan SO₂ ve H₂S gibi toksik gazlardan korunmayı, havaalanları ve hastaneler gibi kalabalık nüfuslu bölgelerdeki havada bulunan istenmeyen kirliliklerin temizlenmesini içermektedir. Sıvı faz uygulamalarında ise çoğunlukla su arıtımında ve renk gideriminde kullanılmaktadır. Ayrıca çözeltilerin saflaştırılmasında, altının geri kazanımında ve pek çok içecek çeşidi ile hayvansal ve bitkisel yağlardan tat ve kokunun gideriminde kullanılmaktadır (Marsh ve Reinoso, 2006).

1.5.4.6.2. Aktif Karbon Üretimi

Aktif karbon üretiminde kullanılacak başlangıç maddesi; yüksek karbon içeriği, yüksek üretim verimi, düşük mineral madde içeriği, kolay elde edilebilme, düşük maliyet,

kolay karbonize edilebilme, kolay aktive edilebilme ve depolama sırasında bozulmama gibi kriterleri sağlamalıdır. Yaygın olarak aktif karbon üretim uygulamalarında linyit kömürü, turba, odun kömürü, odun talaşı, meyve ve yemiş kabukları, meyve çekirdekleri, selüloz atıkları ve petrol rafinasyon atıkları kullanılmaktadır (Attia vd., 2010).

Aktif karbon, karbon içeriği yüksek başlangıç maddesi kullanılarak inert ortamda ve yüksek sıcaklıklarda karbonizasyon ve aktivasyon işlemlerinin eş zamanlı ya da peş peşe uygulanmasıyla elde edilmektedir. Karbonizasyon işlemi sırasında karbon içeren hammaddeden karbon dışı elementler ve düşük molekül ağırlığına sahip uçucu maddeler ayrılır. Karbonizasyon sonucunda elde edilen maddenin adsorplama yeteneği düşüktür. Bu nedenle adsorpsiyon kapasitesinin artırılması için gözeneklerin hacmini ve yarıçapını artıran ve yeni gözeneklerin oluşumunu sağlayan fiziksel veya kimyasal aktivasyon işlemi yapılır (Ceballos, 2013).

Karbonizasyon sırasında oksijen ve hidrojenin hammaddeden uzaklaştırılmasıyla elde edilen gözenekli karbon iskeletinden, 800–1000 °C sıcaklık aralığında su buharı, CO₂ya da her iki gazın birlikte geçirilmesiyle fiziksel aktivasyon işlemi gerçekleştirilir. Kimyasal aktivasyon ise başlangıç maddesi ile değişik oranlarda H₃BO₃, Ca(OH)₂, CaCl₂, H₃PO₄, H₂SO₄, ZnCl₂, FeCl₂, K₂CO₃, KOH ve Na₂SO₄ gibi bir kimyasal maddenin 500-1000 °C arasında bir sıcaklıkta reaksiyona girmesi ile gerçekleştirilebileceği gibi, belirli bir sıcaklıkta karbonize edilmiş başlangıç maddesinin bir kimyasal madde ile reaksiyonu sonucu da gerçekleştirilebilir (Gündoğdu, 2010).

1.5.4.7. Talaş

Kereste fabrikalarında tonlarca meydana gelen talaş, esas olarak selüloz ve lignin içeren atıklardır. Depolama sorunu oluşturan bu atıklar çoğunlukla izolasyon maddesi veya katı yakacak olarak kullanılır. Talaşın bol miktarda bulunması sebebiyle maliyeti oldukça düşüktür. Son yıllarda doğal olarak ya da farklı şekillerde modifiye edilerek etkili adsorban olarak adsorpsiyon çalışmalarında kullanılmaktadır (Liu vd., 2010). Yeryüzünde bulunan milyonlarca tür ağacın yapısal farklılıkları, adsorpsiyon çalışmalarında şaşırtıcı sonuçlar verebilmektedir. Yapılan incelemeler sonucunda, su ve atık suların ağır metaller ve tekstil atıkları gibi pek çok kirletici türünün uzaklaştırılmasında adsorban olarak kullanılan odun talaşının arpa samanı, fındık ve fıstık kabuğu, araba lastiği ve yosun gübresi gibi maddelerden daha avantajlı olduğu anlaşılmıştır. Talaşın atık sularındaki kirleticileri

gidermede kullanılması, çevre açısından yararlı olduğu gibi depolama ve bertaraf sorunu olan bu maddenin değerlendirilmesi açısından da önemlidir (Argun vd., 2007).

1.5.5. Meşe

Kayingiller familyasının Quercus cinsinden olan meşe ağacının 400 kadar türü olup Türkiye’de ise doğal ortamda yetişen 18 adet türü mevcuttur. Boyu 30 metreye ulaşabilen, gövdeleri ve kabukları düzgün, kökleri geniş alana yayılabilen, çok fazla su tüketen böylece yağışlı bölgelerde daha çok yetişen, bulundukları şartlara ve nemli ortamlara oldukça dayanıklı olan, esmer veya kirli sarı renkte olan meşe ağacının ortalama ömrü 500 senedir. Meyvesine palamut adı verilen meşe ağacının bazı türleri kış mevsiminde yapraklarını dökerken, birçok türü yaz-kış yapraklarını dökmez. İlkbaharda çiçeklenen, sonbaharda da meyve veren meşe ağacının tohumuna da pelit adı verilmektedir (Aykut vd., 2008; Yücedağ ve Gailing, 2013).

Anadolu’da yaygın olarak görülen meşe ağacının yetiştiği bölgeler Yunanistan’dan başlayarak Pakistan’a kadar uzanmakta ve Türkiye, Irak, İran, Suriye, Lübnan ve Afganistan’ı kapsayan bir çizgide ilerlemektedir. Meşe ağaçları ülkemizde pekçok karma ormanda yetiştiği gibi meşe ormanları olarak ta bir arada görebilir.

Meşe ağacı; mikropları yok etmede, iltihap temizlemede, cilt rahatsızlıklarının tedavisinde, el ve ayak terlemelerinde, yara tedavilerinde doğrudan kullanıldığında oldukça etkili olup diğer bir çok hastalığın tedavisinde de kullanılmaktadır. Oldukça dayanıklı olan meşe ağacı odunu kerestesi mobilya, inşaat ve dekorasyon alanlarında sıkça kullanılmakta olup ev eşyaları ve parke imalatında, iskele, köprü, merdiven, kapı ve pencere üretiminde tercih edilmektedir (URL-1).

Ülkemizde oldukça yaygın bulunması ve ucuz olması nedeniyle, bu çalışmada sulu çözeltilerden toksik ağır metal iyonlarından olan Cd(II) ve Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyon yöntemiyle uzaklaştırılmasında adsorban olarak doğal ve H₂SO₄ ile modifiye edilmiş meşe talaşı seçilmiştir.

1.6. Adsorpsiyon İzotermi ve Dengesi

Adsorpsiyon işleminde, çözelti ortamında bulunan adsorbat molekülleri, adsorban ile muamele edildiğinde, çözeltideki adsorbat konsantrasyonu zamanla azalırken, adsorban tarafından tutulan adsorbat miktarı artar. Adsorpsiyon olayı, adsorban yüzeyinde biriken

adsorbat miktarı ile çözeltide adsorplanmadan kalan adsorbat miktarı arasında bir denge kuruluncaya kadar devam eder. Denge kurulduğu anda çözelti fazındaki adsorbat derişimi sabit kalır. Adsorpsiyon dengesini ifade edebilmek için adsorpsiyon izoterminden faydalanılmaktadır. Adsorpsiyon izotermi, sabit sıcaklıkta dengede sulu çözeltide adsorplanmadan kalan adsorbat konsantrasyonu (C_e) ile adsorbanın birim ağırlığı başına adsorpladığı adsorbat miktarı (q_e) arasındaki ilişkileri yansıtmakta olup, sabit miktardaki adsorban ile farklı konsantrasyonlarda adsorbat çözeltilerinin optimum şartlarda dengeye ulaşuncaya kadar muamele edilmesiyle elde edilmektedir (Vázquez vd., 2002). Adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon hızı hakkında herhangi bir bilgi vermemekle birlikte, çalışılan adsorpsiyon sistemlerinin tanımlanması ve adsorbanın yüzey alanı ve gözenekliliği gibi özellikleri hakkında fikir edinmek açısından önemlidir (Ozdes vd., 2011).

Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modelleri su ve atık sulardan organik veya inorganik karakterli kirleticilerin adsorpsiyon yöntemiyle uzaklaştırılmasında en yaygın uygulanan modeller arasında yer almaktadır.

1.6.1. Langmuir İzoterm Modeli

Langmuir izoterm modeline göre adsorban yüzeyi homojen bir yapıya sahip olup, adsorplanan moleküller kendi aralarında herhangi bir etkileşime girmemektedir. Adsorban üzerinde aynı enerjiye sahip belirli sayıda aktif adsorpsiyon bölgeleri bulunmaktadır. Adsorbat molekülleri bu bölgelere tek tabaka oluşturacak şekilde bağlanır ve doymuş bir tabaka oluştuğu anda en yüksek adsorpsiyon verimi elde edilir. Adsorplanan madde miktarı, adsorban yüzeyinden desorbe olan madde miktarına eşittir (Langmuir, 1918).

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:

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

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

Burada q_e ; gram adsorban başına adsorplanan adsorbat miktarı (mg g^{-1}), q_{maks} ; tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi (mg g^{-1}), C_e ; dengede çözeltide adsorplanmadan kalan adsorbat miktarı (mg L^{-1}), b ; serbest enerji ya da adsorpsiyon entalpisi ile ilgili sabittir (L mg^{-1}).

Langmuir izoterm modelinin en önemli yararlarından biri adsorbanın herhangi bir kirletici türü için adsorpsiyon kapasitesinin hesaplanmasında kullanılabilirliğidir. Diğer taraftan çalışılan şartlarda adsorban-adsorbat ikilisi için adsorpsiyonun uygunluğunu tahmin etmek için de bu izoterm modelinden yararlanılabilir. Bu amaçla Langmuir izoterm modelinden elde edilen b sabiti kullanılarak birimsiz R_L sabiti aşağıdaki eşitlikle hesaplanır (Hall vd., 1966).

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

Burada; C_o (mg L^{-1}) sulu çözeltide adsorbatın başlangıç konsantrasyonunu ve b (L mg^{-1}) Langmuir sabitini ifade eder. R_L değerleri için dört alternatif mevcuttur;

- i) Uygun adsorpsiyon için $0 < R_L < 1$
- ii) Tersinmez adsorpsiyon $R_L = 0$
- ii) Doğrusal adsorpsiyon $R_L = 1$
- iv) Uygun olmayan adsorpsiyon $R_L > 1$

1.6.2. Freundlich İzoterm Modeli

Adsorban yüzeyindeki aktif adsorpsiyon bölgelerinin homojen olmayışı ve adsorplanan adsorbat molekülleri arasında etkileşmelerin meydana gelmesi nedeniyle pek çok adsorpsiyon işleminde Langmuir izoterm modelinden sapmalar görülmektedir. Bu durumda, adsorban yüzeyinin farklı türdeki adsorpsiyon alanlarından oluştuğu, dolayısıyla heterojen yapıya sahip olduğu varsayımına dayanan Freundlich izoterm modeli adsorpsiyon işlemini açıklamada daha uygun olmaktadır (Freundlich, 1906).

Freundlich izoterm modelinin eğrisel ve doğrusal şekli sırasıyla eşitlik 1.4 ve eşitlik 1.5 ile ifade edilmektedir;

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

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

Burada K_f (mg g^{-1}); adsorpsiyon kapasitesini gösteren sabit ve n ; adsorpsiyon yoğunluğunu gösteren birimsiz sabittir.

Freundlich izoterm sabitleri olan K_f ve n 'in sayısal değerlerini elde etmek için $\ln q_e$ 'nin $\ln C_e$ 'ye karşı grafiği çizilir ve bu grafiğin eğiminden ve ordinatı kesim noktasından sırasıyla n ve K_f sabitleri bulunur.

Freundlich izoterm modelinden elde edilen n sabitinin 1-10 aralığında olması, çalışılan şartlarda adsorpsiyon işleminin uygunluğunu ifade ederken, K_f 'nin aldığı değerler ise adsorban ile adsorbatın birbirlerine yakınlığı hakkında fikir vermektedir.

1.6.3. Temkin İzoterm Modeli

Temkin izoterm modeli, adsorban yüzeyine adsorplanan adsorbat molekülleri arasındaki etkileşimlerden dolayı yüzeydeki moleküllerin tamamının adsorpsiyon ısısının yüzeyin kaplanmasıyla doğru orantılı olarak azalacağını ifade etmektedir. Temkin izotermi gösteren eşitlik aşağıdaki gibidir (Temkin ve Pyzhev, 1940).

$$q_e = B(\ln A) + B(\ln C_e) \quad (1.6)$$

$$B = RT/b \quad (1.7)$$

şeklinde gösterilir. Bu denklemde; B (J mol^{-1}); adsorpsiyon ısısıyla ilgili Temkin izoterm sabiti, A (L g^{-1}); denge bağlanma sabiti, R ($\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$); gaz sabiti, T (K); sıcaklığı gösteren değerlerdir. q_e 'ye karşılık $\ln C_e$ grafiği çizilir ve bu grafiğin eğiminden B ve ordinatı kesim noktasından A sabitleri bulunur.

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

D-R izoterm modeli, adsorbanın gözenekli yapısıyla ilgilidir ve adsorpsiyonun fiziksel ya da kimyasal olması ile ilgili bilgi verir. D-R izotermi (Dubinin ve Radushkevich, 1947).

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

denklemleri ile tanımlanır. Bu denklemde; q_e (mol g⁻¹); adsorbanın birim ağırlığı başına tutulan adsorbat miktarı, X_m (mol g⁻¹); tek tabakalı adsorpsiyon kapasitesi, K (mol² kJ⁻²); adsorpsiyon enerjisi sabiti ve ε ; Polanyi potansiyeli olup değeri aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanır.

$$\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_e) \quad (1.9)$$

R ; gaz sabiti (8.314 J mol⁻¹K⁻¹), C_e (mol L⁻¹); denge durumunda sulu çözeltide bulunan adsorbat konsantrasyonu, T (K); sıcaklığı ifade eder. ε^2 - $\ln q_e$ grafiğinin eğiminden K ve ordinat eksenini kesim noktasından X_m değerleri hesaplanabilir. D-R izoterminden elde edilen K değerlerinden faydalanılarak adsorpsiyonun kimyasal veya fiziksel özellikleri hakkında fikir veren ortalama adsorpsiyon enerjisi, E (kJ mol⁻¹), eşitlik 1.10 kullanılarak hesaplanabilir.

$$E = 1/(-2K)^{1/2} \quad (1.10)$$

E değeri için üç farklı durum söz konusudur: (i) fiziksel adsorpsiyon için $E < 8$ kJ mol⁻¹, (ii) iyon değişimi için $8 < E < 16$ kJ mol⁻¹, (iii) kimyasal adsorpsiyon için $E > 16$ kJ mol⁻¹ olduğu bilinmektedir.

1.7. Adsorpsiyon Hızı ve Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiği, adsorpsiyon işleminin zamana bağlılığını ifade etmektedir. Adsorpsiyon kinetiğini açıklamak amacı ile türetilen denklemlerden en yaygın olarak

kullanılanları, yalancı birinci ve ikinci mertebeden kinetik model ile tanecik içi difüzyon modelidir.

1.7.1. Yalancı Birinci Mertebeden Kinetik Model

Adsorpsiyon işleminin henüz dengeye ulaşmadığı ilk aşamaları için Lagergren tarafından ortaya konulan yalancı birinci mertebeden kinetik model uygulanmaktadır. Bu adsorpsiyon hız eşitliği (Lagergren, 1898).

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q) \quad (1.11)$$

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

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (1.12)$$

şeklini alır. Burada q_e (mg g^{-1}) ve q_t (mg g^{-1}) dengede ve herhangi 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 çizilerek, q_e ve k_1 değerleri bu grafiğin kesim noktasından ve eğimden bulunabilir.

1.7.2. Yalancı İkinci Mertebeden Kinetik Model

Tüm adsorpsiyon süresince hız kontrol basamağı mekanizmasıyla uyum halinde olan ikinci dereceden kinetik model, Eşitlik 1.13 ile verilmektedir (Ho ve McKay, 1999).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (1.13)$$

Bu eşitlik tekrar düzenlendiğinde;

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (1.14)$$

şeklini alır. k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$), 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.

1.7.3. Tanecik İçi Difüzyon Modeli

Birinci ve ikinci mertebeden kinetik modeller ile tam olarak açıklanamayan difüzyon mekanizmalarında, Weber ve Morris tarafından geliştirilen tanecik içi difüzyon modeli kullanılabilmektedir ve aşağıdaki eşitlik ile verilir (Weber ve Morriss, 1963).

$$q_t = k_{id} t^{1/2} + C \quad (1.15)$$

k_{id} ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$) tanecik içi difüzyon hız sabiti, C (mg g^{-1}) ise sınır tabaka kalınlığını ifade eden sabitlerdir. k_{id} ve C , q_t ve $t^{1/2}$ arasında çizilen grafiğin eğimi ve kesim noktasından tayin edilebilir.

1.8. Adsorpsiyon Çalışmalarına İlişkin Literatür Bilgisi

Dehghani vd. (2016), Cr(VI) iyonlarının sulu çözeltilerden kesikli adsorpsiyon yöntemiyle uzaklaştırılmasında modifiye edilmiş atık gazete kağıdı kullanmıştır. Optimize edilen deneysel parametreler; başlangıç Cr(VI) konsantrasyonu ($5, 20, 50 \text{ mg L}^{-1}$), denge süresi (60 dakika), adsorban miktarı (3.0 g L^{-1}) ve çözelti pH (3.0)'dır. Deneysel verilerin Langmuir izoterm modeli (R^2 : 0.98; maksimum adsorpsiyon kapasitesi 59.88 mg g^{-1}) ve yalancı ikinci mertebeden kinetik model ile uyum halinde olduğu görülmüştür. Başlangıç Cr(VI) konsantrasyonu $5\text{-}20 \text{ mg L}^{-1}$ aralığında değişim gösterdiğinde, k_2 hız sabitinin 0.0019 'dan $0.0068 \text{ g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ 'e değiştiği görülmüştür. Cr(VI) adsorpsiyonunun pH'ya bağlı olduğu ve maksimum Cr(VI) adsorpsiyon veriminin %64 olarak pH 3,0'da olduğu görülmüştür. Sonuç olarak Cr(VI) iyonlarının gideriminde modifiye edilmiş atık gazete kağıdının ucuz bir adsorban olduğu tespit edilmiştir.

Enniya vd. (2018), ortaya koyduğu araştırmada Cr(VI) iyonlarının sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında elma kabuklarından elde edilmiş aktif karbonu kullanmıştır. Adsorban FTIR ve SEM gibi yöntemlerle karakterize edildikten sonra, Cr(VI) adsorpsiyon verimi üzerine pH (2-7), adsorban miktarı (0.025–0.15 g/50 mL), başlangıç Cr(VI) konsantrasyonu (10–50 mg L⁻¹) gibi deneysel parametrelerin etkileri değerlendirilmiştir. Maksimum Cr(VI) adsorpsiyonu 36.01 mg g⁻¹ olarak pH 2.0’da 50 mg L⁻¹ başlangıç Cr(VI) konsantrasyonu ve 0.05 g/50 mL adsorban miktarında 4 saatlik çalkalama işlemi sonucunda elde edilmiştir. Deneysel verilerin Freundlich izoterm modeli (R^2 : 0.98) ve yalancı ikinci mertebeden kinetik model ile uyum halinde olduğu görülmüştür.

Zhang vd. (2018), *Eucalyptus* talaşını hidrotermal olarak karbonize etmiş ve daha sonra karbonize olmuş materyal, düşük konsantrasyonda KOH ile modifiye edilmiştir. Elde edilen adsorbanın morfolojisi ve yüzey özellikleri SEM-EDS, BET, FTIR ve XPS gibi yöntemlerle karakterize edildikten sonra, Cr(VI) iyonlarının sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında kullanılmıştır. Adsorbanın maksimum Cr(VI) adsorpsiyon kapasitesi 45.88 mg g⁻¹ olarak elde edilmiş olup, elde edilen sayısal verilere çeşitli izoterm ve kinetik modeller uygulanmıştır. Elde edilen bulgular, hidrotermal karbonizasyonun ardından düşük alkali modifikasyonu kombinasyonunun, Cr(VI) iyonlarını giderme işlemi için yüksek performanslı bir adsorban hazırlamak için etkili bir yöntem olduğunu göstermiştir.

Semerjian (2010), doğal halep çamı talaşının Cd(II) iyonlarının uzaklaştırılmasında adsorban olarak kullanılabilirliğini araştırmıştır. Bu amaçla adsorpsiyon verimi üzerine pH etkisi, adsorban miktarı, denge süresi ve metal konsantrasyonu etkisi incelenmiştir. Optimum pH ve denge süresi sırasıyla 9.0 ve 20 dakika olarak belirlenmiştir. Cd(II) konsantrasyonundaki artış, giderim yüzdesinde (%100-87) azalmaya ve adsorpsiyon kapasitesinde (0.11-5.36 mg g⁻¹) bir artışa neden olmuştur. Adsorpsiyon verileri Freundlich izotermi (R^2 : 0.960) ile en iyi şekilde uyum sağlamıştır. Adsorpsiyon kinetiği ise ikinci dereceden kinetik model ($R^2 > 0.999$) ile tanımlanmıştır.

Rahman ve Islam (2009), yaptıkları çalışmada sentetik atıksulardan Cd(II) iyonlarının adsorpsiyonu için akçaağaç talaşının kullanılabilirliğini araştırmıştır. Denge adsorpsiyon miktarının; çözelti pH’ının, başlangıç metal konsantrasyonunun, temas süresi ve talaş miktarının bir fonksiyonu olduğu tespit edilmiştir. Denge adsorpsiyonu verileri hem Langmuir hem de Freundlich izotermiyle uyumlu olsa da pek çok durumda Langmuir izoterminin daha uygun olduğu görülmüştür. Langmuir izoterm parametrelerine

göre, akçaağaç talaşının maksimum Cd(II) adsorpsiyon kapasitesi (q_e) 7.429 mg g⁻¹ olarak bulunmuştur.

Yang vd. (2010), sitrik asit ve tartarik asit ile modifiye edilmiş çam (*Pinus densiflora*) talaşının sulu çözeltilerden ağır metal iyonlarının (Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II), ve Zn(II)) uzaklaştırılmasında adsorban olarak kullanılabilirliğini araştırmıştır. Maksimum adsorpsiyon verimi için optimum parametreler belirlendikten sonra deneysel verilere adsorpsiyon izotermi uygulanmıştır. Sitrik asit ve tartarik asit ile modifiye edilmiş çam talaşının adsorpsiyon kapasitesinin doğal adsorbana oranla sırasıyla 14 ve 57 kat daha fazla olduğu tespit edilmiştir.

Liu vd. (2010), Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının kesikli sistem adsorpsiyon yöntemiyle sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında polianilin katkılı talaş kullanmıştır. Adsorpsiyon verimi üzerine sulu çözelti pH'ı, başlangıç metal konsantrasyonu, denge süresi ve sıcaklığın etkisi incelenmiştir. Adsorpsiyon mekanizmasının ikinci dereceden kinetik modelle açıklanacağı görülmüş olup, adsorpsiyon dengesinin ise 40 dakikada kurulduğu tespit edilmiştir. Langmuir izoterm modeli uygulanarak polianilin katkılı talaşın Cu(II) ve Cd(II) adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 208.77 ve 136.05 mg g⁻¹ olarak bulunmuştur.

Mansour vd. (2011), yine polianilin ile kaplanmış odun talaşını Cd(II) iyonlarının uzaklaştırılmasında kullanmıştır. Adsorbanın hazırlanışının oldukça kolay ve ucuz olduğu ve Cd(II) iyonlarının adsorpsiyonunda etkili bir adsorban olarak kullanılacağı sonucuna varılmıştır. Optimizasyon amacıyla sulu çözelti pH'ı, başlangıç metal iyon konsantrasyonu, adsorban miktarı ve denge süresinin etkileri incelenmiştir. pH artışı ile Cd(II) iyonlarının adsorpsiyonu artmış olup, Cd(II)'nin adsorpsiyonu için optimum çözelti pH'ının 6.0 olduğu görülmüştür. Adsorpsiyon oldukça hızlı gerçekleşmiş olup, 10-40 mg L⁻¹ başlangıç Cd(II) konsantrasyon aralığı için dengenin 20 dakika içinde olduğu tespit edilmiştir. Cd(II) adsorpsiyonunun ikinci dereceden kinetik model ve Freundlich izoterm modeline uyum sağladığı tespit edilmiştir.

Esteves vd. (2017), ortaya koyduğu araştırmada Cr(VI) iyonlarının 190-210° C'de ısı ile işlenmiş toz haline getirilmiş çam ağacı ile gideriminde sulu çözelti pH'ı ve denge süresi gibi deneysel parametrelerin etkilerini incelemiş ve elde ettiği sayısal verileri çeşitli izoterm ve kinetik modellere uygulamıştır. Isı ile işlenmiş adsorbanların Cr(VI) adsorpsiyon kapasitesinin doğal adsorbanlara oranla önemli ölçüde yüksek olduğu görülmüştür. Adsorpsiyon kinetiği ikinci mertebeden kinetik modele uyum sağlarken, denge verileri 0.99'dan daha büyük korelasyon katsayısıyla hem Langmuir hem de

Freundlich izoterm modeline uyduğu görülmüştür. Langmuir izoterm modelinin uygulanmasıyla $q_{\max}$ değeri 15.6–19.4 mg g⁻¹ aralığında ve Freundlich izoterm modeli sabiti n ise 1.87-2.39 aralığında tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlardan ısıtılmış talaşın Cr(VI) adsorpsiyonu için işlenmemiş talaştan daha iyi bir adsorban olduğu görülmüştür.

Haroon vd. (2016)'nin yaptıkları araştırmada, Cr(VI) iyonlarının uzaklaştırılmasında adsorban olarak *Eucalyptus camaldulensis* talaşı atıklarını kullanmışlardır. Çalışmada; sulu çözelti pH'ı, adsorban miktarı, başlangıç metal iyonu konsantrasyonu, tanecik boyutu, denge süresi ve sıcaklık gibi deneysel parametreler araştırılmıştır. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi pH 2.0'da 35.58 mg g⁻¹ olarak tespit edilmiştir. Ayrıca kinetik ve izoterm çalışmaları sonucunda; adsorpsiyon kinetiğinin ikinci dereceden kinetik modeli izlediği ve izoterm verilerinin de Freundlich modeline uyum sağladığı tespit edilmiştir. Böylece Cr(VI) iyonlarının atık sulardan arıtımında adsorban olarak *Eucalyptus camaldulensis* talaşı etkin bir şekilde kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

Malwade vd. (2016), *Leucaena leucocephala*'dan hazırlanmış aktif karbon kullanarak Cr(VI) iyonlarının sulu çözeltilerden uzaklaştırılma şartlarını incelemiştir. Hazırlanan adsorbanın fizikokimyasal özellikleri kısmi analizler ve BET yüzey alanı analizleriyle yapılmıştır. Adsorbanın pH_{pzc} değeri 5.42 ve BET yüzey alanı da 1131 m² g⁻¹ olarak tayin edilmiştir. Çalışmada adsorpsiyon verimi üzerine denge süresi, adsorban miktarı, ortam pH'ı ve başlangıç metal iyon konsantrasyonunun etkileri araştırılmıştır. Maksimum Cr(VI) adsorpsiyonu 13.85 mg g⁻¹ olarak 100 mg L⁻¹ başlangıç Cr(VI) konsantrasyonu, 300 mg adsorban miktarı, 60 dakika denge süresi ve pH 4.0'da elde edilmiştir. Cr(VI) adsorpsiyon verilerinin ikinci mertebeden kinetik modelle uyumlu olduğu görülmüştür.

Mekonnen vd. (2015)'nin ortaya koyduğu araştırmada, avokado çekirdeği tohumları, *Juniperus procera* talaşı ve papaya kabuklarını adsorban olarak kullanarak Cr(VI) giderim şartlarını araştırmıştır. Adsorbanların etkinliğini test etmek amacıyla kesikli yöntem kullanılmış olup, adsorpsiyon verimi üzerine pH, adsorban miktarı, başlangıç Cr(VI) konsantrasyonu, denge süresi ve sıcaklık gibi parametrelerin etkileri incelenmiştir. 5 mg L⁻¹ konsantrasyonunda Cr(VI) için; pH 1.0, adsorban miktarı 0.5 g ve denge süresi 160 dakika olarak optimize edilmiştir. Adsorpsiyonun ikinci dereceden kinetik model ile açıklanabileceği ve izoterm verilerinin Freundlich izoterm modeline en iyi uyum sağladığı belirlenmiştir. Adsorbanların gerçek örneklerden Cr(VI) gidermesine yönelik etkinlikleri

de incelenmiş ve atıksulardan Cr(VI) iyonlarını etkili bir şekilde uzaklaştırdıkları tespit edilmiştir.

Kim vd. (2015), çeşitli orman atıklarından kestane tozunu Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonu için etkili adsorban olarak önermiştir. Söz konusu adsorbanın Cd(II) ve Pb(II) iyonları için adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 34.77 ve 74.35 mg g⁻¹ olarak tespit edilmiş olup, Pb(II) iyonlarının adsorpsiyon hızının, Cd(II) iyonlarından 3.12 kat daha fazla olduğu görülmüştür.

Kapur ve Mondal (2013), *Mangifera indica* talaşının sulu çözeltilerden Cr(VI) iyonlarının uzaklaştırılmasındaki etkinliğini araştırmıştır. Sulu çözelti pH'ı, denge süresi, başlangıç metal iyonu konsantrasyonu ve adsorban miktarı gibi deneysel parametrelerin Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonu üzerine etkileri kesikli sistemle test edilmiştir. Daha sonra elde edilen sayısal veriler kinetik ve izoterm modellerine uygulanmıştır. Hem Langmuir hem de Freundlich izoterm modelinin adsorpsiyon verileriyle uyum halinde olduğu görülmüştür. Sınır tabaka ve partikül içi difüzyonun adsorpsiyonu etkilediği tespit edilmiştir.

Siboni vd. (2011), sulu çözeltilerden modifiye edilmiş talaş üzerine Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyon verimini; adsorban miktarı, pH ve denge süresi açısından incelemiştir. Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyon veriminin adsorban miktarı ve denge süresi ile arttığı, Cr(VI) konsantrasyonu ve pH artışı ile azaldığı görülmüştür. Cr(VI) iyonlarının modifiye edilmiş talaş üzerine adsorpsiyon kinetiği birinci ve ikinci mertebeden kinetik model kullanılarak ve denge verileri de Langmuir ve Freundlich izoterm modelleriyle tanımlanmıştır. Sonuçlardan ikinci mertebeden kinetik model ile Langmuir izoterm modelinin uygun olduğu görülmüştür. Modifiye edilmiş talaşın maksimum Cr(VI) adsorpsiyon kapasitesi pH 7.0'da 18.86 mg g⁻¹ olarak tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlardan modifiye edilmiş talaşın Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonunda kullanılabilecek ucuz ve etkili bir adsorban olduğu tespit edilmiştir.

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Doğal ve Modifiye Meşe Talaşının Hazırlanışı

Sulu çözeltilerden Cr(VI) ve Cd(II) iyonlarının adsorpsiyon yöntemiyle uzaklaştırılmasında adsorban olarak meşe (*Quercus* L.) talaşı hem doğal olarak ve hem de H₂SO₄ ile modifiye edildikten sonra kullanılmıştır. Doğal olarak kullanılan meşe talaşı öğütme işlemi dışında herhangi bir fiziksel veya kimyasal ön işleme tabi tutulmamıştır. 150 µm'den daha küçük boyuttaki doğal meşe talaşı, Cr(VI) ve Cd(II) iyonlarının sulu çözeltiden adsorpsiyonunda kullanılmıştır.

Meşe talaşının H₂SO₄ ile modifikasyon işlemi için öğütme yapmadan orijinal boyuttaki meşe talaşından 20 g alınmış ve üzerine 20 mL derişik H₂SO₄ ilave edilip iyice karıştırılmıştır. Karışım 200 °C'de ısıtıcı tabla üzerinde 24 saat bekletilmiştir. Bu süre sonunda karbonize olmuş numuneyi nötral hale getirmek için kaynamış saf su ile birkaç kez yıkanmıştır. Daha sonra adsorban, içerdiği asit kalıntılarını tamamen nötralleştirmek için %1'lik NaHCO₃ çözeltisi ile 24 saat muamele edilmiştir. Modifiye edilmiş adsorban süzöldükten sonra saf su ile iyice yıkanmış ve son olarak etüvde 105 °C sıcaklıkta 24 saat kurutulmuştur (Lata vd., 2008; Duran vd., 2011). Elde edilen adsorban 150 µm tanecik boyutuna öğütöldükten sonra adsorpsiyon işleminde kullanılmıştır.

2.2. Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar

Çalışmada kullanılan K₂Cr₂O₇, Cd(NO₃)₂, Co(NO₃)₂, Ni(NO₃)₂, Cu(NO₃)₂, Pb(NO₃)₂, BaCl₂, NaCl, NaOH ve HCl gibi kimyasalların tamamı analitik saflıkta olup, Fluka (Buch, Switzerland) veya Merck (Darmstadt, Germany) firmalarından temin edilmiştir. Adsorpsiyon çalışmalarında destile/deiyonize su kullanılmıştır.

Adsorpsiyon şartları incelenecek olan ağır metallerin öncelikle 5000 mg L⁻¹ konsantrasyonunda stok çözeltileri hazırlanmıştır. Çalışma çözeltileri ise stok çözeltilerden seyreltme yoluyla hazırlanmıştır. Bu amaçla; K₂Cr₂O₇, Cd(NO₃)₂, Co(NO₃)₂, Ni(NO₃)₂, Cu(NO₃)₂ ve Pb(NO₃)₂'tan sırasıyla 1.41, 1.05, 1.55, 1.56, 1.48 ve 0.80 g tartılarak saf suyla çözülmüş ve 100 mL'lik balon jojeye alınarak üzerleri saf suyla tamamlanmıştır. Ağır metal iyonlarının adsorpsiyonu üzerine tuz etkisinin incelenmesi için

BaCl₂ ve NaCl'ün yine 1.0 M konsantrasyonunda stok çözeltileri hazırlanmıştır. Bu amaçla BaCl₂ ve NaCl'den sırasıyla 52.08 ve 14.62 g tartılarak saf suyla çözülmüş ve 250 mL'lik balon jojeye alınarak üzerleri saf suyla tamamlanmıştır. Farklı konsantrasyonlarda tuz çözeltileri de stok çözeltilerin seyreltilmesiyle hazırlanmıştır. Ağır metal iyonlarının FAAS analizlerinde kullanılan kalibrasyon standartları ise 1000 mg L⁻¹ konsantrasyonundaki titrisollerden seyreltme yoluyla hazırlanmıştır.

Hem doğal hem de H₂SO₄ ile modifiye edilmiş adsorbanların FT-IR analizleri için Perkin Elmer 1600 FT-IR model spektrofotometre, nem tayini için Santen SE 125 model etüv, sulu çözeltilerde kalan ağır metal konsantrasyonlarının belirlenmesi 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, sulu çözelti pH değerlerinin ayarlanması için Hanna pH-2221 model masaüstü pH metre, numune tartımları için Sartorius BP1106 model analitik terazi ve manyetik karıştırıcı olarak ta IKA RCT Basic model cihazlar kullanılmıştır.

2.3. Adsorbanların Karakterizasyonu

Doğal meşe talaşı (DMT) ve modifiye meşe talaşı (MMT); FT-IR analizleri, nem miktarı, Boehm titrasyonu ve pH_{pzc} analizleri gibi yöntemlerle karakterize edilmiştir.

Nem miktarı tayini için öncelikle temiz bir petri kabı analitik terazide boş olarak tartılarak tartım sonucu kaydedilmiştir. Petri kabına 0.200 g adsorban konularak oluşan adsorban içerikli petri kabının tartım sonucu kaydedilmiştir. Numune içerikli petri kabı, 105°C'deki etüvde 4 saat süreyle bekletilmiştir. Daha sonra etüvden çıkarılıp soğuması beklendikten sonra 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* (g); petri kabı ve numune kütlesi toplamı, *D* (g); petri kabı ile geride kalan madde kütlesi toplamı ve *B* (g); petri kabının kütlesidir.

FTIR analizleri için adsorbanlardan 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.

DMT ve MMT'nin pH_{pzc} (point of zero charge) yani nötral yük noktasındaki pH değerlerinin tayini için 0.1 g adsorban, başlangıç pH değerleri 0.1 mol L⁻¹ NaOH ya da 0.1 mol L⁻¹ HNO₃ çözeltileriyle 2.0–8.0 aralığına ayarlanmış olan 0.1'er mol L⁻¹ konsantrasyonunda bir seri KCl çözeltisiyle 24 saat çalkalanmıştır. Bu süre sonunda adsorbanla çözelti birbirinden santrifüj yoluyla ayrılmış ve pH metre kullanılarak çözeltilerin denge pH değerleri 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 (Noh ve Schwarz, 1989).

Boehm titrasyonu ile adsorbanların yüzeyindeki asidik gruplar olan laktonik, fenolik ve karboksilik grupların mmol cinsinden miktarları belirlenmeye çalışılmıştır. Bu amaçla 0.2'şer g adsorban, ayrı ayrı 0.1 N 50 mL NaOH, NaHCO₃ ve Na₂CO₃ çözeltileri ile bir çalkalayıcı üzerinde 400 rpm karıştırma hızında 24 saat muamele edilerek çalkalanmıştır. Laktonik, fenolik ve karboksilik grupların tamamı NaOH ile, laktonik ve karboksilik gruplar Na₂CO₃ ile ve sadece karboksilik gruplar da NaHCO₃ ile nötralleştirilerek belirlenmiştir. Çalkalama işlemi sonunda örnekler vakum filtrasyon düzeneğine yerleştirilen 0.45 µm gözenek boyutlu selüloz nitrat membrandan süzildükten sonra bir erleninde toplanmıştır. Süzüntü, 0.1 N HCl ile titrasyon işlemine tabi tutulmuştur (Boehm, 1966).

Boehm titrasyonu ile yüzey fonksiyonel grupların belirlenmesi için aşağıdaki eşitlik kullanılmıştır (Boehm vd., 1966).

$$YAFG = (N \times (T_k - T) \times 2.5) / m \quad (2.2)$$

Eşitlikte $YAFG$ (mmol g⁻¹); yüzey asidik fonksiyonel gruplarını, N (mL); titrant (HCl) normalitesini, T_k (mL); tanık deneyler için titrant sarfiyatını, T (mL); farklı çözeltiler için titrant sarfiyatını ve m (g); adsorban miktarını temsil etmektedir.

2.4. Uygun Adsorban-Adsorbat Seçimi

Çalışılacak olan ağır metal iyonlarına karar verebilmek için öncelikle ağır metal iyonlarının DMT ve MMT üzerine adsorpsiyonuna başlangıç sulu çözelti pH'nın etkisi incelenmiştir. Bu amaçla Cr(VI), Cd(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının 50 mg

L⁻¹ konsantrasyonunda pH 1.0-8.0 aralığında çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan bu çözeltiler ayrı ayrı 0.05 g DMT ve MMT ile 4 saat süreyle muamele edilmiştir. Bu süre sonunda adsorban ile adsorbat santrifüj yoluyla birbirinden ayrılmıştır. Son olarak çözeltide adsorplanmadan kalan ağır metal miktarları FAAS ile belirlenmiştir.

2.5. Adsorpsiyon Çalışmaları

Adsorpsiyon çalışmaları için ön denemeler yapıldıktan sonra Cr(VI) ve Cd(II) iyonlarının atık sulardan DMT ve MMT üzerinde adsorpsiyonla giderim verimi üzerine sulu çözelti pH'ı, denge süresi, başlangıç Cr(VI) ve Cd(II) konsantrasyonu, adsorban miktarı ve tuz etkisi gibi çeşitli deneysel parametrelerin etkileri incelenmiştir.

Adsorpsiyon deneyleri çalkalama yöntemi (batch) ile yürütülmüştür. Bunun için 15 mL hacimli kapaklı polipropilen (PP) santrifüj tüplerine 0.01-0.20 g aralığında DMT ve MMT'den tartıldıktan sonra üzerlerine pH değerleri 0.1 mol L⁻¹ HNO₃ veya 0.1 mol L⁻¹ NaOH ile 2.5'e ayarlanmış 100-2300 mg L⁻¹ başlangıç konsantrasyon aralığındaki Cr(VI) çözeltilerinden ve yine pH değerleri 4.0'a ayarlanmış 50-650 mg L⁻¹ başlangıç konsantrasyon aralığındaki Cd(II) çözeltilerinden 10'ar mL ilave edilmiştir. Adsorbat/adsorban karışımları 800 rpm hızda mekanik çalkalayıcı üzerinde 1-360 dakika zaman aralıklarında çalkalanmıştır. Belirlenen süreler sonunda adsorbat çözeltileri adsorbandan 3500 rpm hızda 5 dakika santrifüj edilerek ayrılmıştır. Çözeltide adsorplanmadan kalan Cr(VI) ve Cd(II) konsantrasyonları FAAS ile tayin edilip 1 g adsorbanın adsorpladığı Cr(VI) ve Cd(II) miktarları mg g⁻¹ cinsinden ve yüzde adsorpsiyon oranı olarak sırasıyla eşitlik 2.3 ve 2.4 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$q_e = \frac{(C_o - C_e) \times V}{m} \quad (2.3)$$

$$\text{Adsorpsiyon (\%)} = \frac{C_o - C_e}{C_o} \times 100 \quad (2.4)$$

Eşitlikte q_e (mg g⁻¹); 1 g adsorbanın adsorpladığı metal miktarını, C_o (mg L⁻¹); başlangıç metal konsantrasyonunu, C_e (mg L⁻¹); dengede sulu çözeltide adsorplanmadan kalan metal miktarını, V (mL); çözelti hacmini ve m (g); adsorban miktarını ifade etmektedir.

Adsorpsiyon deneyleri sonucunda Cr(VI) ve Cd(II) iyonlarının DMT ve MMT üzerine adsorpsiyon mekanizmasının incelenmesi için elde edilen deneysel verilere Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin Radushkevich izoterm modelleri uygulanmıştır. Adsorpsiyon kinetiği ise; birinci ve ikinci mertebeden kinetik modeller ile parçacık içi difüzyon modelinin uygulanmasıyla değerlendirilmiştir. Her bir izoterm ve kinetik modelle ilgili sabitler hesaplanarak elde edilen sonuçlar yorumlanmıştır.



3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Karakterizasyon Sonuçları

DMT ve MMT'nin karakterizasyon çalışmaları sonucunda elde edilen pH_{pzc} değerleri, nem miktarı ve yüzey asidik grupların seviyesi Tablo 3.1'de verilmektedir.

Tablo 3.1. Adsorbanlara ait bazı karakterizasyon parametreleri

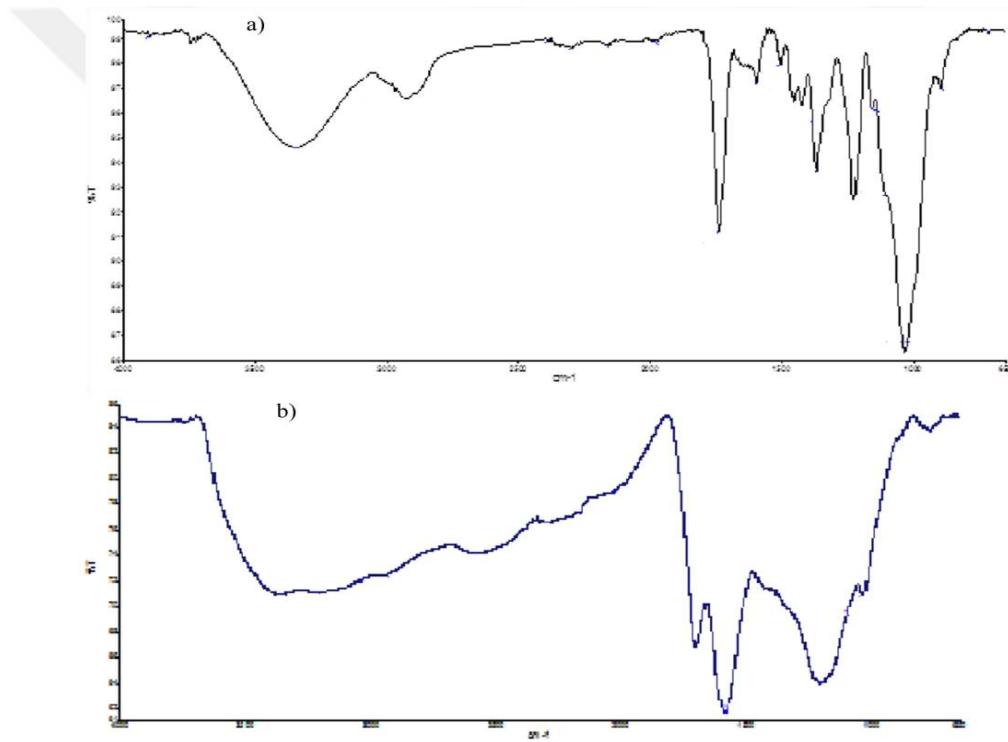
Parametre	Adsorbanlar	
	DMT	MMT
pH_{pzc}	5.3	2.6
Nem Miktarı (%)	6.25	9.50
Yüzey asidik gruplar		
Laktonik gruplar (mmol/g)	1.07	-
Karboksilik gruplar (mmol/g)	4.13	8.72
Fenolik gruplar (mmol/g)	3.67	7.34
Toplam asidik gruplar (mmol/g)	8.87	16.06

DMT ve MMT'nin pH_{pzc} değerleri sırasıyla 5.3 ve 2.6 olarak tespit edilmiş olup, bu değer 7.0'dan düşük olması, her iki adsorbanın yapısında bulunan yüzey asidik grupların bazik gruplara göre daha baskın olduğunu işaret etmektedir. Sulu çözeltilerde anyonik veya katyonik formda bulunabilen türlerin hangi pH değerlerinde daha iyi adsorplanacağı konusunda fikir edinebilmek açısından adsorbanların pH_{pzc} değerlerinin bilinmesi önemlidir (Gündoğdu, 2010). Adsorbanın net yüzey yükü, sulu çözelti pH değerinin adsorbanın pH_{pzc} değerinden daha küçük olması durumunda ($pH < pH_{pzc}$) pozitifken, daha büyük olması durumunda ($pH > pH_{pzc}$) ise negatiftir. Böylece adsorbanın pH_{pzc} değerinden daha yüksek pH'larda yapılan çalışmalarda Cd(II) iyonları gibi sulu çözeltide katyonik formda bulunan türlerin, pH_{pzc} değerinden daha düşük pH'larda yapılan çalışmalarda da Cr(VI) gibi sulu çözeltide anyonik yapıda bulunan türlerin daha iyi adsorplanacağı düşünülmektedir (Mestre vd., 2007; Li vd., 2013).

Adsorbanların yüzeyinde bulunan karboksilik, fenolik ve laktonik grupların değerleri incelendiğinde adsorbanların toplam asidik gruplar açısından zengin olduğu ve H_2SO_4 ile

modifikasyonun asidik grupların miktarını daha da artırdığı ve özellikle karboksilik grupların laktonik ve fenolik gruplara göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Modifikasyon sıcaklığı 200–400 °C civarında tutularak elde edilen aktifleştirilmiş adsorbanlarda fazla miktarlarda asidik yüzey oksitlerin oluşumu söz konusu olmaktadır. Yüksek miktardaki asidik oksitler, sulu çözeltiden kirleticilerin adsorplanmasında son derece etkin rol oynamakta olup, ilgili adsorbanın kapasitesini artırıcı en önemli etkenlerden biri olarak değerlendirilmektedir (Mattson ve Mark, 1971).

DMT ve MMT'ye ait yüzey fonksiyonel grupların belirlenmesi amacıyla alınan FTIR spektrumları Şekil 3.1'de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. (a) DMT (b) MMT'ye ait FTIR spektrumları

Şekil 3.1'den de görüldüğü gibi DMT ile MMT genel olarak benzer spektrumlara sahiptir. Ayrıca adsorbanlar düşük sıcaklıkta modifiye edildiğinden başlangıç materyalindeki grupların birçoğu yapıda muhafaza edilmiştir. Spektrumlarda 3396 cm^{-1} 'de beliren yayvan pik gerek nemden gerekse numunede mevcut hidsoksil ($-\text{OH}$) gruplarından kaynaklanmaktadır. Hidroksil içeren yapılar; fenoller, alkoller ve karboksilik yapılarıdır. MMT'nin spektrumunda $-\text{OH}$ pikinin nem oranının yüksek olmasından dolayı oldukça

yayvan çıktığı görülmektedir. 1454 cm^{-1} 'de beliren pikler de yapıdaki fenolik OH grubundan ileri gelir. 2918, 2852 ve 1372 cm^{-1} 'deki pikler alifatik C-H pikleridir. 1734 cm^{-1} 'de beliren pikler karbonil gruplarından kaynaklanan C=O gerilme pikidir. 1051 cm^{-1} 'deki pikler C-C bağına işaret ederken, 1051–1237 cm^{-1} arasında beliren pikler yapıda S=O gruplarının varlığını gösterir. 1646 ve 1051 cm^{-1} 'deki pikler C=C ve C-O gerilme pikleridir. 892 cm^{-1} 'deki pikler de C-O-H grubuna işaret etmektedir (Guo ve Lua, 2002; Tan vd., 2008; Gündoğdu, 2010).

3.2. Uygun Adsorban-Adsorbat Seçimi

Çalışılacak olan ağır metal iyonlarına karar verebilmek için Cr(VI), Cd(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının DMT ve MMT üzerine adsorpsiyonunda farklı pH değerlerinde yapılan çalışmalardan elde edilen adsorpsiyon yüzdeleri Şekil 3.2'de verilmiştir.

Elde edilen sonuçlara göre Cr(VI), Cd(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının DMT üzerine maksimum adsorpsiyon verimi sırasıyla pH 2.5, 4.0, 5.0, 8.0, 6.0 ve 5.0'da %57.0, 6.73, 8.9, 4.5, 58.4 ve 69.8 olarak bulunmuştur. Yine Cr(VI), Cd(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının MMT üzerine maksimum adsorpsiyon verimi ise aynı pH değerlerinde sırasıyla %99.2, 28.1, 14.9, 19.4, 99.2 ve 99.3 olarak bulunmuştur.

Hem DMT hem de MMT üzerine ağır metal iyonlarının adsorpsiyon verimlerinin sulu çözelti pH'ı ile değişimi incelendiğinde, düşük pH değerlerinde Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyon yüzdesinin yüksek olduğu, buna rağmen Cd(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının ise adsorpsiyon yüzdesinin düşük olduğu görülmektedir. Çözeltilerin pH değeri arttıkça, hem DMT hem de MMT üzerinde adsorbe olan Cr(VI) iyonları yüzdesinin azaldığı ve Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının ise adsorpsiyon verimlerinin arttığı görülmektedir (Şekil 3.2).

Cr(VI) iyonlarının DMT üzerine adsorpsiyon veriminin pH 1.0'dan pH 2.5'e yükselirken %5.8'den %57.0'a arttığı ve pH 2.5'ten pH 8.0'a yükselirken de %57.0'dan %5.5'e azaldığı, MMT üzerine adsorpsiyon veriminin ise pH 1.0'dan pH 2.5'e yükselirken %74.8'den %99.2'ye arttığı ve pH 2.5'ten pH 8.0'a yükselirken de %57'den %79.7'ye azaldığı görülmektedir (Şekil 3.2(a)). Cd(II) iyonlarının DMT üzerine adsorpsiyon veriminin pH 2.0'dan pH 4.0'a yükselirken %1.0'dan %6.7'ye arttığı ve pH 4.0'dan pH 7.0'a yükselirken de %6.7'den %2.9'a azaldığı, MMT üzerine adsorpsiyon veriminin ise pH 2.0'dan pH 4.0'a yükselirken %22.4'den %28.1'e arttığı ve pH 4.0'dan pH 7.0'a

yükselirken de %28.1'den %2.9'a azaldığı görülmektedir (Şekil 3.2(b)). Co(II) iyonlarının DMT ve MMT üzerine adsorpsiyon veriminin pH 2.0'dan pH 8.0'a yükselirken sırasıyla %7.1'den %8.9'a ve %13.4'ten %14.9'a arttığı (Şekil 3.2(c)); Ni(II) iyonlarının DMT ve MMT üzerine adsorpsiyon veriminin pH 2.0'dan pH 8.0'a yükselirken sırasıyla %0.3'ten %4.5'e ve %12.1'den %19.4'e arttığı (Şekil 3.2(d)); Cu(II) iyonlarının DMT ve MMT üzerine adsorpsiyon veriminin pH 2.0'dan pH 6.0'a yükselirken sırasıyla %2.0'dan %58.4'e ve %69.3'ten %99.2'ye arttığı (Şekil 3.2(e)); Pb(II) iyonlarının DMT adsorpsiyon veriminin pH 2.0'dan pH 5.0'a yükselirken %2.0'dan %58.4'e arttığı ve MMT üzerine adsorpsiyon veriminin ise belirtilen pH aralıklarında önemli oranda değişmediği (%99) görülmektedir (Şekil 3.2(f)).

Ağır metal iyonlarının sulu çözeltiden DMT ve MMT üzerine adsorpsiyonuna pH etkisi iki şekilde açıklanabilir: i) Pozitif veya negatif yüklenmiş DMT ve MMT yüzeyi ile sulu çözeltide anyonik ya da katyonik formda bulunan ağır metal iyonları arasındaki elektrostatik etkileşim ii) H_3O^+ veya OH^- iyonlarının DMT ve MMT yüzeyindeki aktif adsorpsiyon bölgelerine tutunmak için ağır metal iyonlarıyla olan yarışmalı etkisi (Baral vd., 2006; Semerjian, 2010).

Çalışmamızda adsorpsiyon şartları incelenen ağır metal iyonlarından sadece Cr(VI), sulu çözeltinin pH değerine bağlı olarak asit kromat ($HCrO_4^-$), kromat (CrO_4^{2-}) ve dikromat ($Cr_2O_7^{2-}$) şeklinde bulunmaktadır (Garg vd., 2007). Cd(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Pb(II) iyonları ise sulu çözeltide katyonik formda bulunur. Asidik pH değerlerinde Cr(VI)'nın baskın formu $HCrO_4^-$ olup, DMT ve MMT'nin çevresi, yüzey fonksiyonel grupları pozitif yüklü yapacak şekilde H_3O^+ iyonlarıyla sarılmış durumdadır. Böylece düşük pH değerlerinde, $HCrO_4^-$ iyonları ile pozitif yüklü DMT ve MMT yüzeyleri arasında elektrostatik etkileşim meydana gelerek, adsorpsiyon veriminde artış gözlenmiştir (Şekil 3.2). Yüksek pH değerlerinde ise ortamda bulunan OH^- iyonlarının, DMT ve MMT yüzeyindeki aktif adsorpsiyon bölgelerine tutunmak için Cr(VI)'nın baskın formu olan $Cr_2O_7^{2-}$ iyonları ile olan yarışmalı etkisi ve aynı zamanda aynı yüklü adsorbat iyonlarıyla adsorban yüzeyi arasındaki elektrostatik itmeden dolayı adsorpsiyon veriminin azaldığı görülmektedir (Kalidhasan vd., 2016).

Yine asidik pH değerlerinde H_3O^+ iyonları, elektrostatik itmeden dolayı aynı yüke sahip Cd(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının DMT ve MMT yüzeyine yaklaşmasını engeller. Bu nedenle, katyonik formdaki metal türlerinin adsorpsiyon verimi asidik pH değerlerinde düşük olup, pH arttıkça artmaktadır (Taty-Costodes vd., 2003).

DMT ve MMT üzerinde katyonik formdaki Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Pb(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 DMT ve MMT yüzeyindeki pozitif yükün azalmasıyla elektrostatik etkileşimin artması olarak açıklanabilir (Saeed vd., 2009). Cd(II) iyonlarının adsorpsiyon verimi pH 5.0'dan sonra azalmaktadır. Bu durum Cd(II) iyonlarının yüksek pH değerlerinde hidroksitleri halinde çökmesi ile açıklanabilir. Ayrıca Pb(II) iyonlarının MMT üzerine adsorpsiyon veriminin pH 2.0-5.0 aralıklarında önemli oranda değişmediği (%99) görülmektedir. Bu sonuç adsorpsiyon işleminde sadece elektrostatik etkileşimin değil aynı zamanda iyon değişimi gibi diğer mekanizmaların da etkili olduğunu işaret etmektedir (Nomanbhay ve Palanisamy, 2004).

Cr(VI), Cd(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının DMT ve MMT üzerine adsorpsiyonunda pH etkisi, adsorbanın pH_{pzc} değeri ile de açıklanabilir. $pH < pH_{pzc}$ olması durumunda adsorbanın net yüzey yükü pozitif olup, anyonik türlerin adsorpsiyon verimi yüksek olurken, $pH > pH_{pzc}$ olması durumunda adsorbanın net yüzey yükü negatif olup, katyonik türlerin adsorpsiyon veriminin yüksek olması beklenmektedir.

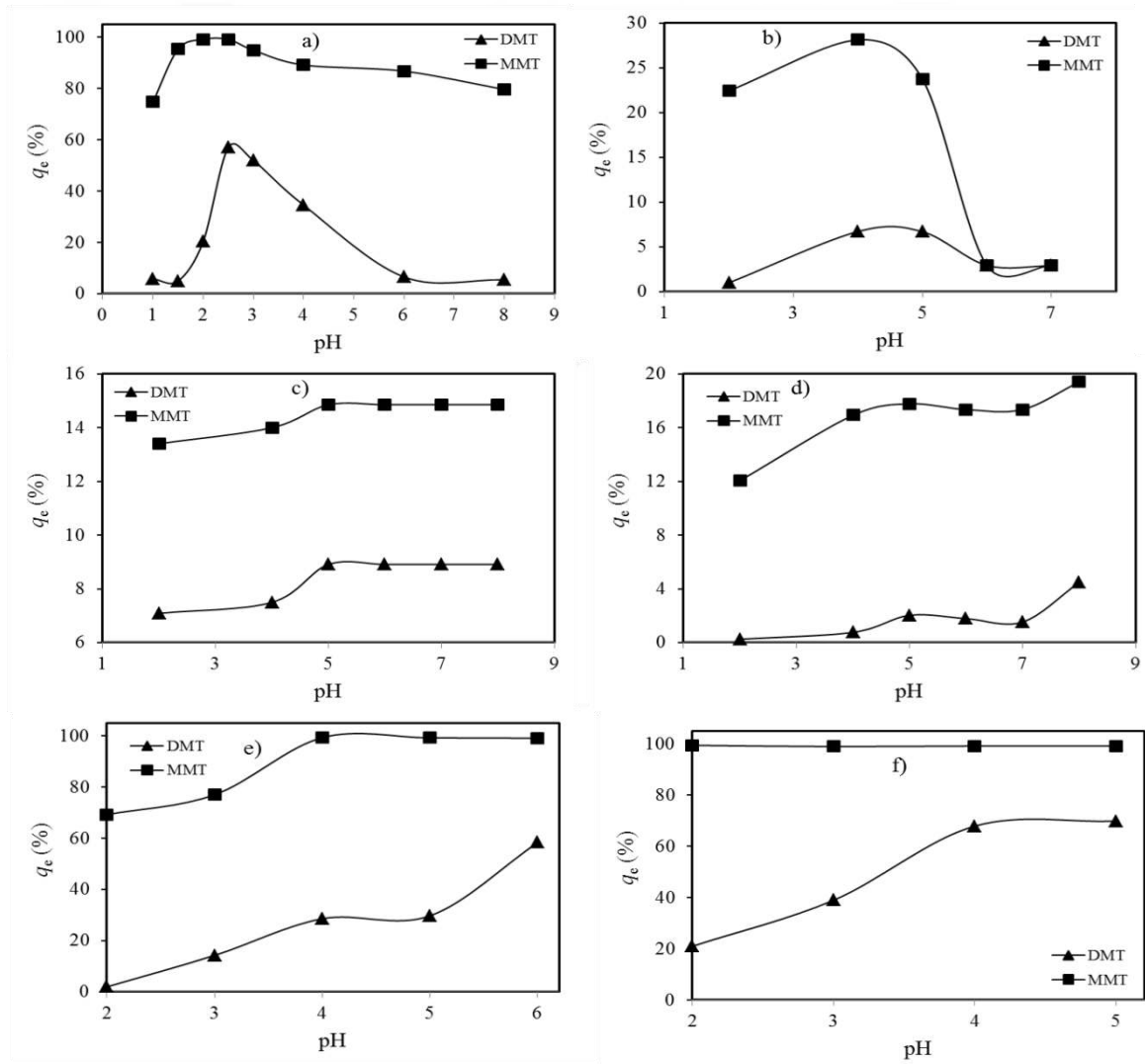
Sonraki deneysel çalışmalarda Cd(II) ve Cr(VI) iyonlarının DMT ve MMT üzerine adsorpsiyon şartlarının incelenmesine karar verilmiş olup, optimum pH değerleri Cd(II) ve Cr(VI) iyonları için sırasıyla 4.0 ve 2.5 olarak belirlenmiştir.

3.3. Adsorpsiyon Verimi Üzerine Denge Süresinin Etkisi

DMT ve MMT üzerine maksimum Cd(II) ve Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonu için denge süresinin etkisi incelenmiştir. Bu amaçla DMT ve MMT'den polietilen tüplere ayrı ayrı 0.05 g (5.0 g L^{-1}) tartıldıktan sonra üzerlerine pH değeri 4.0'a ayarlanmış başlangıç konsantrasyonu 50 mg L^{-1} olan Cd(II) çözeltisinden 10'ar mL ve pH değeri 2.5'e ayarlanmış 230 mg L^{-1} başlangıç konsantrasyonundaki Cr(VI) çözeltisinden yine 10'ar mL konulmuştur. Oda sıcaklığında, 1-360 dakika zaman aralığında değişik sürelerde çalkalamalar yapıldıktan sonra adsorbat ve adsorban karışımları birbirinden santrifüjle ayrılmış ve çözeltide adsorplanmadan kalan Cd(II) ve Cr(VI) konsantrasyonları FAAS ile belirlendikten sonra 1 g DMT ve MMT'nin değişik zaman aralıklarında adsorpladığı ağır metal iyonlarının miktarları (q_t) hesaplanmıştır.

Değişen denge sürelerine karşı adsorplanan Cd(II) ve Cr(VI) iyonlarının seviyelerini gösteren grafikler incelendiğinde; adsorpsiyonun ilk aşamalarında (1-30 dakika zaman

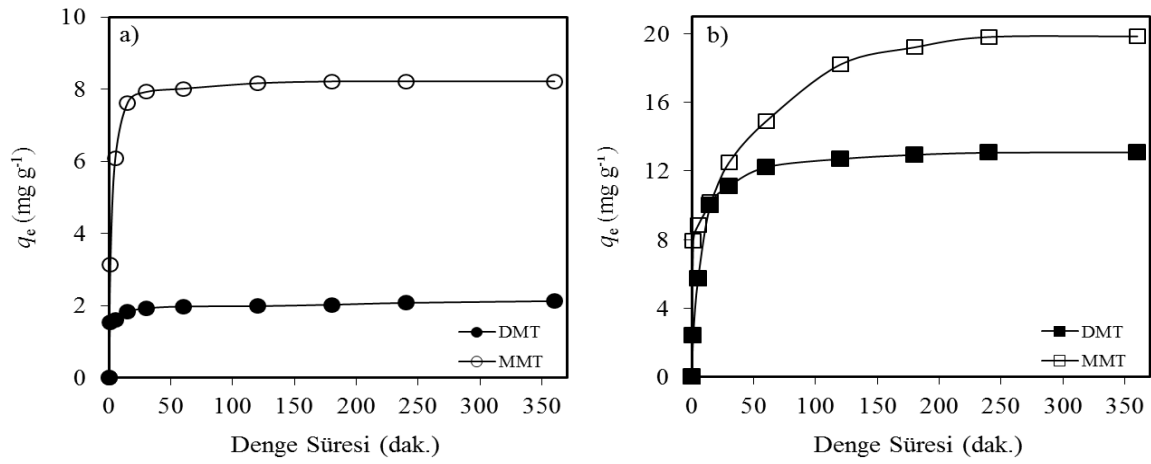
aralığında) aktif adsorpsiyon yüzeylerinin tamamen açık olmasından dolayı hem Cd(II) hem de Cr(VI) iyonlarının DMT ve MMT üzerine adsorpsiyonunun oldukça hızlı bir şekilde gerçekleştiği, ardından adsorbanların gözeneklerine doğru ağır metal difüzyonunun gerçekleşmesiyle adsorpsiyon hızının giderek azaldığı ve son olarak ta adsorban yüzeylerinin doyumluğa ulaşması nedeniyle dengenin meydana geldiği görülmektedir (Vázquez vd., 2002; Argun vd., 2007). Cd(II)'nin DMT ve MMT üzerine adsorpsiyonu için gerekli süreler sırasıyla 60 ve 120 dakika (Şekil 3.3(a)) ve Cr(VI)'nin DMT ve MMT üzerine adsorpsiyonu için gerekli süreler ise sırasıyla 120 ve 240 dakika olarak (Şekil 3.3(b)) tespit edilmiştir.



Şekil 3.2. (a) Cr(VI) (b) Cd(II) (c) Co(II) (d) Ni(II) (e) Cu(II) (f) Pb(II) adsorpsiyonu üzerine başlangıç sulu çözelti pH'ının etkisi (Başlangıç metal kons.: 50 mg L⁻¹, adsorban miktarı: 0.05 g, denge süresi: 240 dakika)

Bu sürelerden sonra adsorplanan Cd(II) ve Cr(VI) miktarında önemsenmeyecek seviyede artışlar görülmüştür. Denge süresinin kısa oluşu adsorpsiyonun fiziksel olma ihtimalini kuvvetlendirse de mekanizma açısından daha net bilgi verebilmek için diğer parametrelerin de incelenmesi gerekmektedir. Ayrıca denge süresinin kısalığı, özellikle atık sulardan kirleticilerin fazla zaman almadan ekonomik bir şekilde temizlenmesi açısından da son derece önemlidir (Verma vd., 2006).

Sonuç olarak, Cd(II) ve Cr(VI) iyonlarının DMT ve MMT üzerine adsorpsiyonu için gerekli süreler sonraki çalışmalarda sırasıyla 120 ve 240 dakika olarak belirlenmiştir.

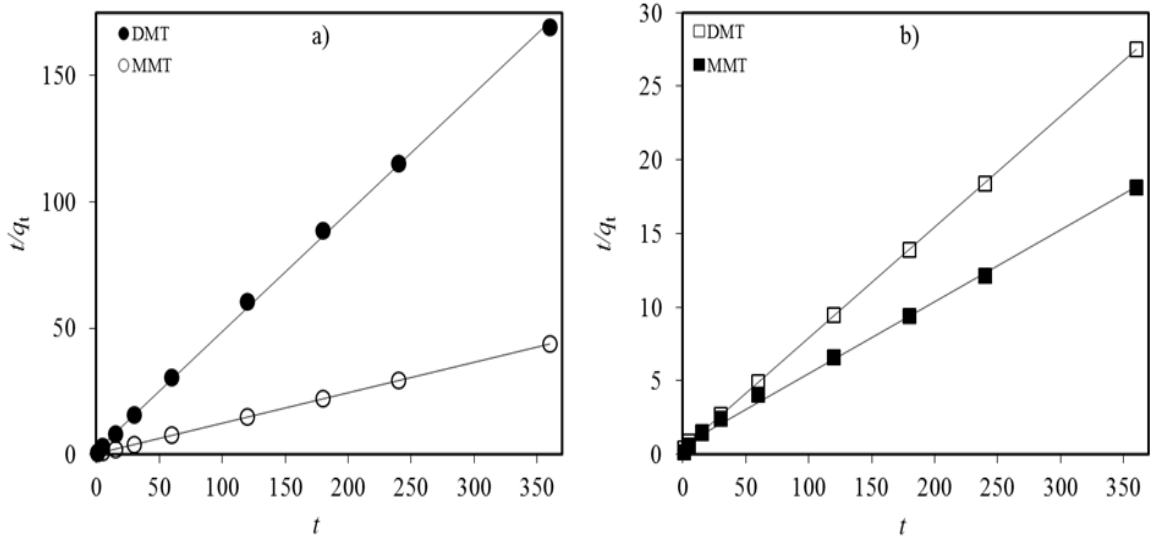


Şekil 3.3. (a) Cd(II) (b) Cr(VI) iyonlarının DMT ve MMT üzerine adsorpsiyonuna denge süresinin etkisi (Baş. Cd(II) kons.:50 mg L⁻¹, Baş. Cr(VI) kons.:230 mg L⁻¹, adsorban miktarı: 0.05 g)

3.3.1. Adsorpsiyon Kinetiği

Gerek organik kökenli gerekse inorganik kökenli kirleticilerin sulardan ve atıksulardan adsorpsiyon yöntemiyle uzaklaştırılma mekanizmasının incelenmesi amacıyla yalancı birinci ve ikinci mertebeden kinetik ile tanecik içi difüzyon modeli olmak üzere üç farklı kinetik model yaygın olarak kullanılmaktadır. Cd(II) ve Cr(VI) iyonlarının DMT ve MMT üzerine adsorpsiyon hızının belirlenmesi ve adsorpsiyon mekanizmasının açıklanabilmesi için bahsi geçen kinetik modeller, denge süresinin etkisi çalışmalarından elde edilen deneysel verilere uygulanmıştır. Yalancı birinci mertebeden adsorpsiyon kinetiğinin hız sabiti (k_1) ve modele göre dengede DMT ve MMT üzerine teorik olarak adsorplanan Cd(II) ve Cr(VI) ($q_{e \text{ hes}}$) miktarlarının tespit edilebilmesi için $\ln(q_e - q_t)$ 'ye

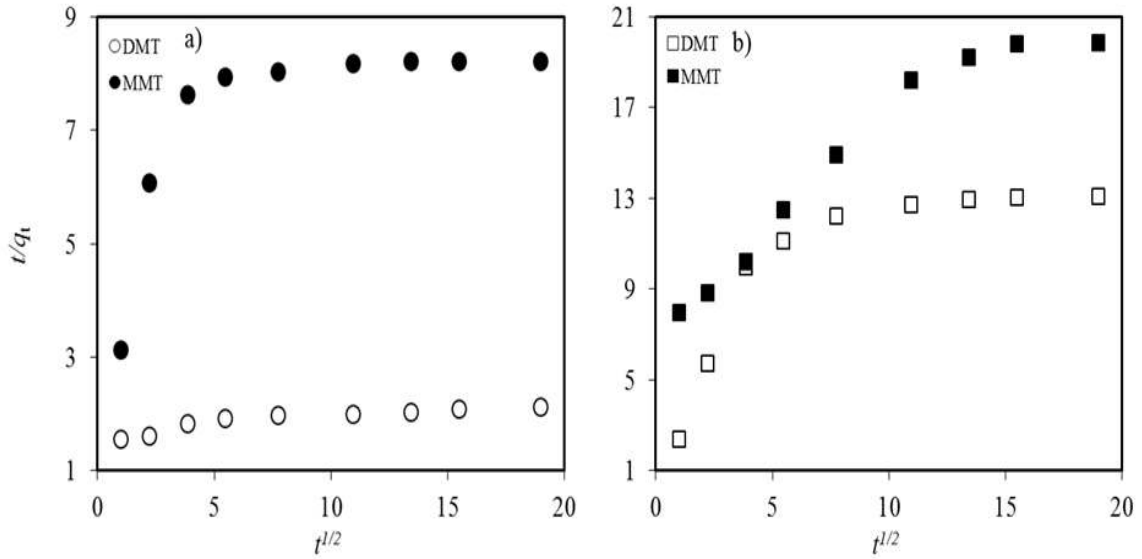
karşılık t grafikleri çizilmiş ve çizilen grafiklerin eğiminden k_1 değerleri ile ordinat eksenini kesim noktasından $q_{e \text{ hes}}$ değerleri bulunmuştur. Yalancı ikinci mertebeden adsorpsiyon kinetiğinin hız sabiti (k_2) ve modele göre dengede teorik olarak adsorplanan Cd(II) ve Cr(VI) ($q_{e \text{ hes}}$) miktarları, t/q_t 'ye karşılık t grafikleri çizilerek (Şekil 3.4 (a) ve (b)), sırasıyla, grafiklerin eğiminden ve ordinat eksenini kesim noktasından tespit edilmiştir. Her iki modelin uygulanmasıyla elde edilen sabitler ilgili korelasyon katsayıları ile birlikte Tablo 3.2'de verilmiştir. Cd(II) iyonlarının adsorpsiyonu için optimum süre olarak belirtilen 120 dakika sonunda DMT ve MMT üzerine Cd(II) adsorpsiyon miktarı deneysel olarak 2.13 ve 8.22 mg g⁻¹ olarak tespit edilmişken; bu değerler yalancı birinci mertebeden adsorpsiyon kinetiğinin deneysel verilere uygulanması sonucu sırasıyla 0.54 ve 0.28 mg g⁻¹ ve yalancı ikinci mertebeden kinetik modele uygulanması sonucunda da sırasıyla 2.12 ve 8.26 mg g⁻¹ olarak belirlenmiştir. Benzer şekilde, Cr(VI) iyonlarının optimum çalkalama süresinde (240 dakika) DMT ve MMT üzerine adsorpsiyon miktarı deneysel olarak sırasıyla 13.08 ve 19.84 mg g⁻¹ olarak hesaplanmışken, yalancı birinci ve ikinci mertebeden kinetik modelin deneysel verilere uygulanması sonucu teorik adsorpsiyon miktarları sırasıyla 6.93 ve 15.61 mg g⁻¹ ile 13.29 ve 20.53 mg g⁻¹ olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon mekanizmasının yorumlanabilmesi için kullanılacak olan kinetik modelin uygunluğuna karar verebilmek için iki kriter dikkate alınmaktadır: i) Modellere ait eşitliklerin kullanılmasıyla çizilen grafiklerin korelasyon katsayılarının (R^2) büyüklüğü ii) Deneysel olarak elde edilen adsorpsiyon miktarının ($q_{e \text{ den}}$), modellerin uygulanmasıyla hesaplanan adsorpsiyon miktarlarına ($q_{e \text{ hes}}$) yakınlığı (Gupta ve Babu, 2009). Elde edilen veriler bu doğrultuda değerlendirildiğinde, yalancı ikinci mertebeden kinetik modelin deneysel verilere uygulanmasıyla elde edilen $q_{e \text{ hes}}$ değerlerinin, hem Cd(II) hem de Cr(VI) iyonlarının DMT ve MMT üzerine adsorpsiyonu için optimum denge sürelerinde gözlenen $q_{e \text{ den}}$ değerlerine oldukça yakın olduğu ve ayrıca her durumda yalancı ikinci mertebeden kinetik modelden elde edilen korelasyon katsayılarının 0.99'dan daha büyük olduğu görülmektedir (Tablo 3.2). Bu nedenle, hem Cd(II) hem de Cr(VI) iyonlarının DMT ve MMT üzerine adsorpsiyonunun ikinci mertebeden kinetik model ile uyum içerisinde olduğu ve dolayısıyla her iki metal iyonunun adsorpsiyonunda kemisorpsiyonun baskın olduğu düşünülmektedir (Ho, 2006; Rafatullah vd., 2009).



Şekil 3.4. (a) Cd(II) (b) Cr(VI) iyonlarının DMT ve MMT üzerine adsorpsiyonu için ikinci mertebeden kinetik model grafikleri

Sulu çözeltiden ağır metal iyonlarının DMT ve MMT üzerine adsorpsiyon mekanizmasının daha ayrıntılı incelenebilmesi içindenge süresinin etkisinin incelenmesiyle elde edilen deneysel verilere tanecik içi difüzyon modeli uygulanmıştır. Bu amaçla $t^{1/2}$ 'ye karşılık q_t grafikleri (Şekil 3.5 (a) ve (b)) çizilmiştir. Grafikler incelendiğinde, adsorpsiyon işlemi sırasında; Cd(II) ve Cr(VI) iyonlarının DMT ve MMT yüzeyine adsorbe olduğu film difüzyonu, DMT ve MMT'nin gözenek içlerine doğru adsorpsiyonun meydana geldiği tanecik içi difüzyon ve DMT ve MMT yüzeyindeki aktif adsorpsiyon bölgelerinin doygunluğa ulaşmasından dolayı önemsenmeyecek seviyede Cd(II) ve Cr(VI) iyonlarının adsorplandığı denge hali olmak üzere üç aşamanın meydana geldiği görülmektedir. Adsorpsiyon mekanizması üzerinde bahsi geçen aşamalardan hangisinin etkili olduğuna karar verebilmek için hız sabitleri dikkate alınmaktadır. Şöyle ki, hangi aşamada elde edilen hız sabiti daha küçükse o aşamanın mekanizma üzerinde etkili olduğu bilinmektedir. Adsorpsiyon işlemlerinde genellikle denge hali aşaması oldukça hızlı gerçekleşmekte olup, hız sabiti büyük değerlere sahiptir (Haque vd., 2010). Dolayısıyla bu aşamanın mekanizma üzerinde etkisi ihmal edilmektedir. Cd(II) ve Cr(VI) iyonlarının DMT ve MMT üzerine adsorpsiyonunda film difüzyonu veya tanecik içi difüzyon aşamalarından hangisinin daha etkili olduğuna karar verebilmek için parçacık içi difüzyon modelinin uygulanmasıyla her iki aşama için hesaplanan hız sabitleri (k_{id}) değerleri ilgili korelasyon katsayılarıyla birlikte Tablo 3.3'te verilmiştir. Cd(II) iyonlarının DMT ve MMT üzerine adsorpsiyonunda $k_{id,1}$

değerleri sırasıyla 0.069 ve 1.533 $\text{mg g}^{-1}\text{min}^{-1/2}$ olarak, $k_{id,2}$ değerleri ise sırasıyla 0.018 ve 0.002 $\text{mg g}^{-1}\text{min}^{-1/2}$ olarak hesaplanmıştır. Cr(VI) iyonlarının DMT ve MMT üzerine adsorpsiyonunda $k_{id,1}$ değerleri sırasıyla 1.99 ve 1.06 $\text{mg g}^{-1}\text{min}^{-1/2}$ olarak, $k_{id,2}$ değerleri ise sırasıyla 0.077 ve 0.201 $\text{mg g}^{-1}\text{min}^{-1/2}$ olarak elde edilmiştir. Bu sonuçlardan da anlaşıldığı üzere tanecik içi difüzyon aşamasında elde edilen hız sabiti değerleri, film difüzyonu aşamasında hesaplanan hız sabiti değerlerinden daha düşüktür. Dolayısıyla Cd(II) ve Cr(VI) iyonlarının DMT ve MMT üzerine adsorpsiyon mekanizmasında tanecik içi difüzyonun etkili olduğu söylenilebilir. Ancak bu varsayım C sabitinin sıfır olması durumunda yani doğrunun orijinden geçmesi durumunda geçerlidir. C sabiti sıfırdan farklı bir değer alması durumunda ise adsorpsiyon işleminde birden fazla mekanizma etkili olmaktadır (Koby, 2004; Bulut ve Tez, 2007). Tablo 3.3'ten de görüldüğü üzere C sabitleri her durumda sıfırdan farklıdır. Bu nedenle hem Cd(II) hem de Cr(VI) iyonlarının DMT ve MMT üzerine adsorpsiyonunda hem film difüzyonu hem de tanecik içi difüzyonun etkili olduğu söylenilebilir.



Şekil 3.5. (a) Cd(II) (b) Cr(VI) iyonlarının DMT ve MMT üzerine adsorpsiyonu için parçacık içi difüzyon modeli grafikleri

Tablo 3.2. Cd(II) ve Cr(VI) iyonlarının DMT ve MMT üzerine adsorpsiyonunda yalancı birinci ve ikinci mertebeden kinetik model parametreleri

	Birinci mertebeden kinetik model				İkinci mertebeden kinetik model		
Cd(II)							
Adsorban	q_e den (mg g ⁻¹)	k_1 (min ⁻¹)	q_e hes (mg g ⁻¹)	R^2	k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	q_e hes (mg g ⁻¹)	R^2
DMT	2.13	-0.011	0.54	0.695	0.135	2.12	0.999
MMT	8.22	-0.056	0.28	0.236	0.083	8.26	0.999
Cr(VI)							
DMT	13.08	-0.024	6.93	0.951	0.014	13.29	0.999
MMT	19.84	-0.022	15.61	0.953	0.004	20.53	0.997

Tablo 3.3. Cd(II) ve Cr(VI) İyonlarının DMTve MMT Üzerine Adsorpsiyonunda Parçacık İçi Difüzyon Model Parametreleri

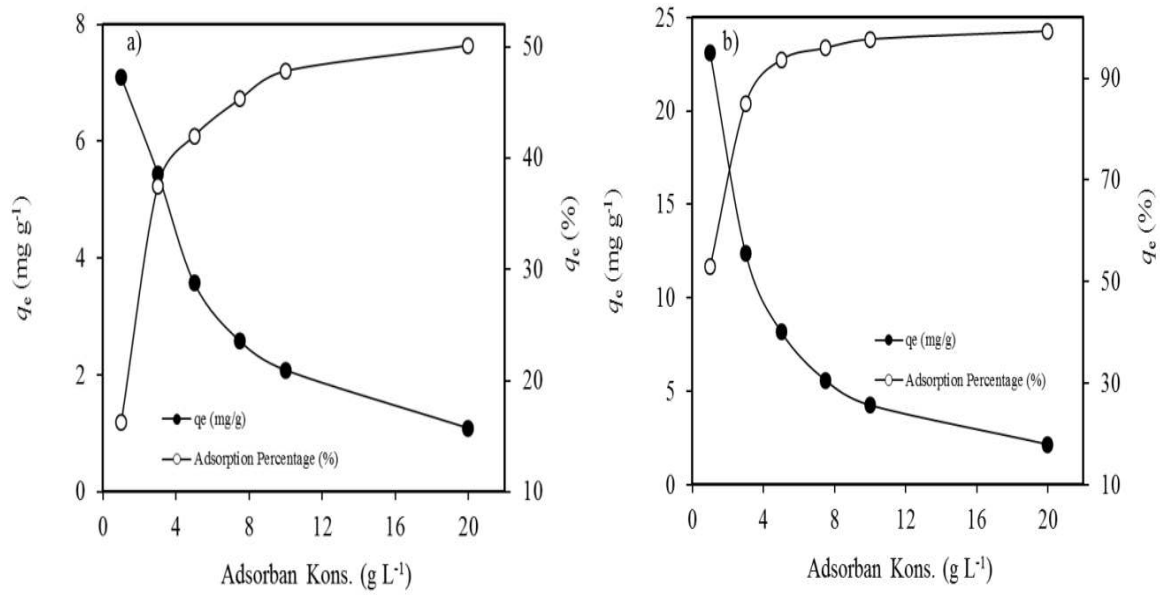
	Parçacık içi difüzyon modeli				
	Cd(II)				
Adsorban	$k_{id,1}$ (mg g ⁻¹ min ^{-1/2})	R^2	$k_{id,2}$ (mg g ⁻¹ min ^{-1/2})	R^2	C
DMT	0.069	0.921	0.018	0.990	4.65
MMT	1.533	0.935	0.002	0.807	5.68
	Cr(VI)				
DMT	1.99	0.943	0.077	0.844	6.10
MMT	1.06	0.988	0.201	0.797	8.03

3.4. Adsorpsiyon Verimi Üzerine Adsorban Miktarının Etkisi

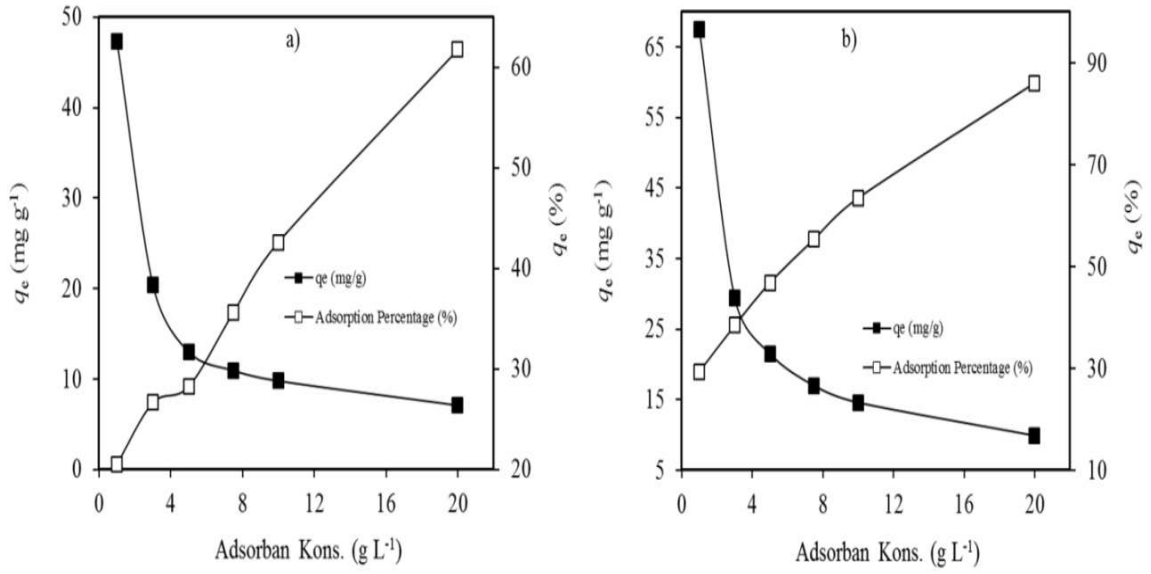
Sulu çözeltiden Cd(II) ve Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonla uzaklaştırılma verimine, adsorban olarak kullanılan DMT ve MMT miktarının etkisinin araştırılması amacıyla; 15 mL hacimli kapaklı polietilen santrifüj tüplerine 10.0-200.0 mg (1.0-20.0 g L⁻¹) aralığında DMT ve MMT tartılıp, üzerlerine pH değeri 4.0'a ayarlanmış 50 mg L⁻¹ başlangıç konsantrasyonundaki Cd(II) çözeltisinden 10'ar mL ve pH değeri 2.5'e ayarlanmış 230 mg L⁻¹'lik Cr(VI) çözeltisinden 10'ar mL ayrı ayrı ilave edilmiştir. Cd(II) ve Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonu için belirlenen optimum denge sürelerinde (sırasıyla 120 ve 240 dakika) çalkalama işlemi yapıldıktan sonra sulu çözeltide adsorplanmadan kalan Cd(II) ve Cr(VI) miktarları analiz edilmiştir. Analiz sonuçlarından yararlanılarak, DMT ve MMT miktarının değişimine bağlı olarak gram adsorban başına adsorplanan Cd(II) ve Cr(VI)

miktarları (mg g^{-1}) ve adsorpsiyon yüzdesinin (%) değişimi sırasıyla Şekil 3.6 ve Şekil 3.7’de verilmiştir.

Sabit başlangıç Cd(II) ve Cr(VI) konsantrasyonlarında, DMT ve MMT miktarının artırılması, gram adsorban başına daha az miktarda ağır metal iyonunun adsorplanmasına neden olurken, aynı şartlarda adsorpsiyon yüzdesinde artışlar meydana gelmiştir. Bu sonucun genel olarak iki varsayıma dayandığı tahmin edilmektedir: i)DMT ve MMT miktarlarının artırılmasıyla, adsorban yüzeyinde Cd(II) veya Cr(VI) iyonlarını adsorplanmamış yani adsorbat molekülleri tarafından yeterince doygunluğa ulaşmamış bölgelerin oluşması ve ayrıca sulu ortamda fazla miktarda bulunan DMT veya MMT taneciklerinin toplanmalar meydana getirerek, Cd(II) ve Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonu için gerekli olan toplam yüzey alanında meydana gelen azalma sonucunda adsorpsiyon miktarı (mg g^{-1}) azalmaktadır. ii)DMT ve MMT miktarının artırılması aktif adsorpsiyon yüzeylerinin artmasına neden olacağından adsorpsiyon yüzdesi (%) artmaktadır (Attia vd., 2010; Yang vd., 2015).



Şekil 3.6. Cd(II) iyonlarının (a) DMT ve (b) MMT üzerine adsorpsiyonuna adsorban konsantrasyonunun etkisi (Baş. Cd kons.: 50 mg L^{-1} , denge süresi: 120 dakika)

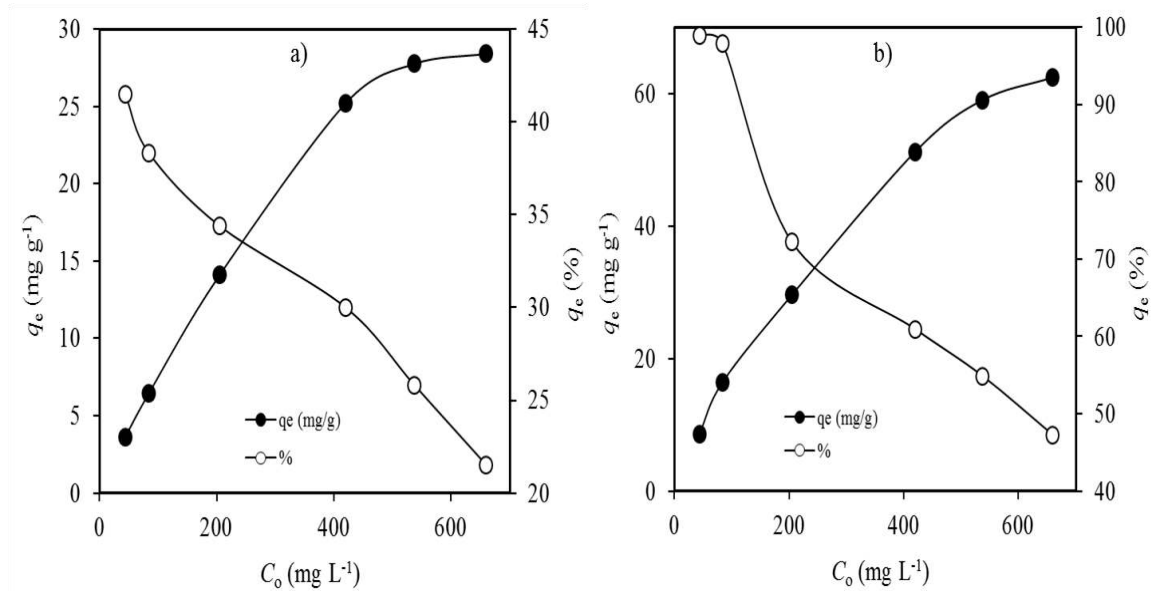


Şekil 3.7. Cr(VI) iyonlarının (a) DMT ve (b) MMT üzerine adsorpsiyonuna adsorban konsantrasyonunun etkisi (Baş. Cr (VI) kons.: 230 mg L⁻¹, denge süresi: 240 dakika)

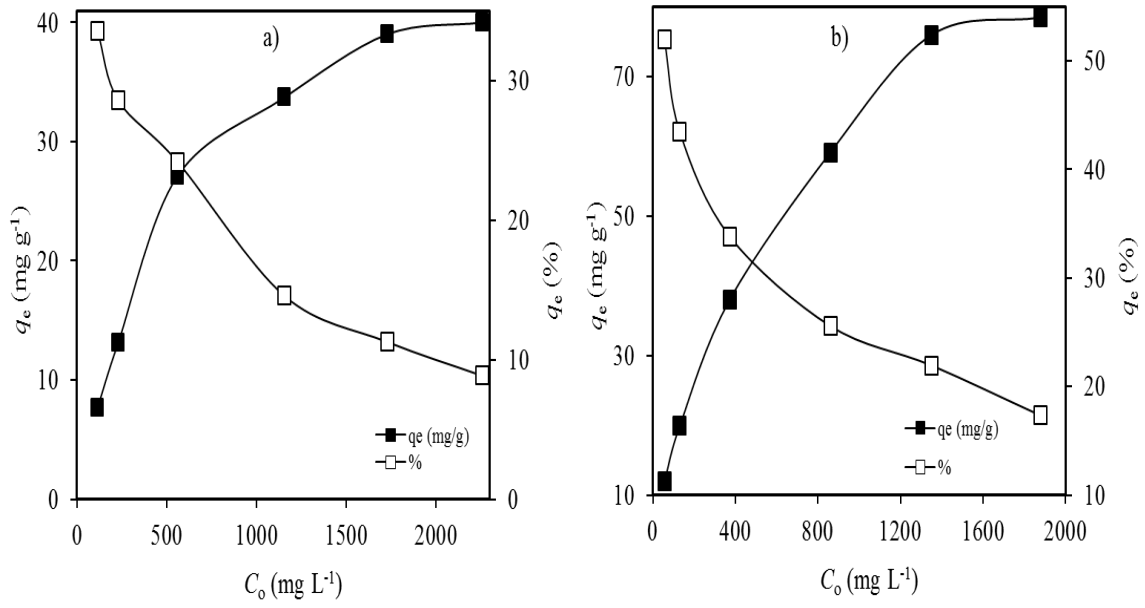
3.5. Adsorpsiyon Verimi Üzerine Başlangıç Adsorbat Derişiminin Etkisi

Cd(II) ve Cr(VI) iyonlarının DMT ve MMT üzerine adsorpsiyon verimine, başlangıç ağır metal konsantrasyonunun etkisini incelemek amacıyla başlangıç konsantrasyonları 50-650 mg L⁻¹ arasında olan, pH değerleri 4.0'a ayarlanmış bir seri Cd(II) çözeltisi ve başlangıç konsantrasyonları 100-2300 mg L⁻¹ olan, pH değerleri 2.5'e ayarlanmış bir seri Cr(VI) çözeltisi, 0.05 g DMT ve MMT içeren santrifüj tüplerine ayrı ayrı ilave edilerek elde edilen karışımlar dengeye ulaşınca kadar çalkalanmıştır. Santrifüjleme işleminden sonra çözeltide adsorplanmadan kalan Cd(II) ve Cr(VI) konsantrasyonları tayin edilmiş olup elde edilen verilerden, başlangıç ağır metal konsantrasyonlarına karşı adsorplanan adsorbat miktarları (q_e) ve adsorpsiyon yüzdeleri (%) arasındaki ilişki Şekil 3.8 ve Şekil 3.9'da gösterilmiştir. $C_0 - q_e$ grafikleri incelendiğinde, artan başlangıç Cd(II) ve Cr(VI) konsantrasyonları ile DMT ve MMT üzerinde adsorplanan ağır metal miktarının doğrusal olmayan bir artış gösterdiği dikkat çekmektedir. Artan adsorbat konsantrasyonu sabit miktardaki adsorbanın kapasitesini artırıcı bir güç meydana getirmekle birlikte adsorbat-adsorban etkileşiminin daha fazla artmasına neden olmaktadır. C_0 'ın daha da artması adsorbanın doygunluğa ulaşmasını sağlamak ve böylece adsorbanın kapasitesi tayin edilmektedir.

Cd(II) konsantrasyonunun 50 mg L⁻¹'den 650 mg L⁻¹'ye artırılmasıyla; sabit DMT miktarında adsorpsiyon miktarının 3.61 mg g⁻¹'den 28.4 mg g⁻¹'e arttığı, adsorpsiyon yüzdesinin %41.5'ten %21.5'e azaldığı (Şekil 3.8 (a)) ve sabit MMT miktarında adsorpsiyon miktarının 8.61 mg g⁻¹'den 62.4 mg g⁻¹'e arttığı, adsorpsiyon yüzdesinin ise %99.0'dan %47.3'e azaldığı (Şekil 3.8 (b)) görülmektedir. Benzer şekilde Cr(VI) konsantrasyonunun 100 mg L⁻¹'den 2300 mg L⁻¹'ye artırılmasıyla; sabit DMT miktarında adsorpsiyon miktarının 7.7 mg g⁻¹'den 40.0 mg g⁻¹'e arttığı, adsorpsiyon yüzdesinin %33.5'ten %8.8'e azaldığı (Şekil 3.9 (a)) ve sabit MMT miktarında adsorpsiyon miktarının 11.9 mg g⁻¹'den 78.4 mg g⁻¹'e arttığı, adsorpsiyon yüzdesinin ise %52.0'dan %17.3'e azaldığı (Şekil 3.9 (b)) görülmektedir. Sabit DMT ve MMT miktarlarında başlangıç Cd(II) ve Cr(VI) konsantrasyonunun artırılması, adsorpsiyon için itici bir güç olan konsantrasyon gradientinin oluşmasına neden olduğundan, gram adsorban başına adsorplanan Cd(II) ve Cr(VI) miktarını (q_e) artırırken, DMT ve MMT yüzeyindeki aktif adsorpsiyon bölgelerinin, yüksek Cd(II) ve Cr(VI) konsantrasyonlarında aşırı doygunluğa erişmesi nedeniyle adsorpsiyon yüzdesinin düşmesine neden olmaktadır (Dönmez ve Aksu, 2002; Nagy vd., 2013; Hyder vd., 2015).



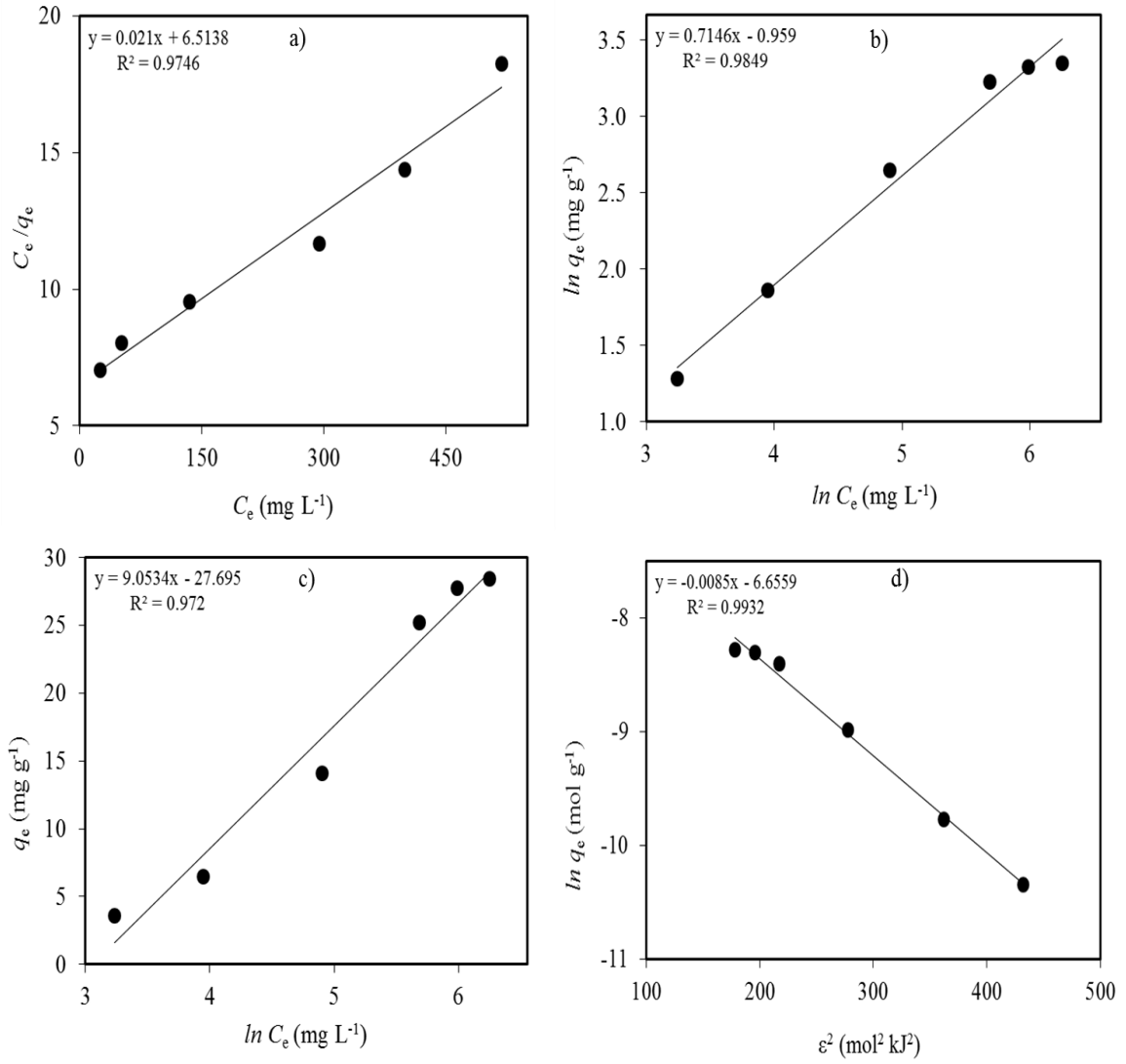
Şekil 3.8. Cd(II) iyonlarının (a) DMT ve (b) MMT üzerine adsorpsiyonuna başlangıç Cd(II) konsantrasyonunun etkisi (Adsorban miktarı: 0.05 g, denge süresi: 120 dakika)



Şekil 3.9. Cr(VI) iyonlarının (a) DMT ve (b) MMT üzerine adsorpsiyonuna başlangıç Cr(VI) konsantrasyonunun etkisi (Adsorban miktarı: 0.05 g, denge süresi: 240 dakika)

3.5.1. Adsorpsiyon İzotermi

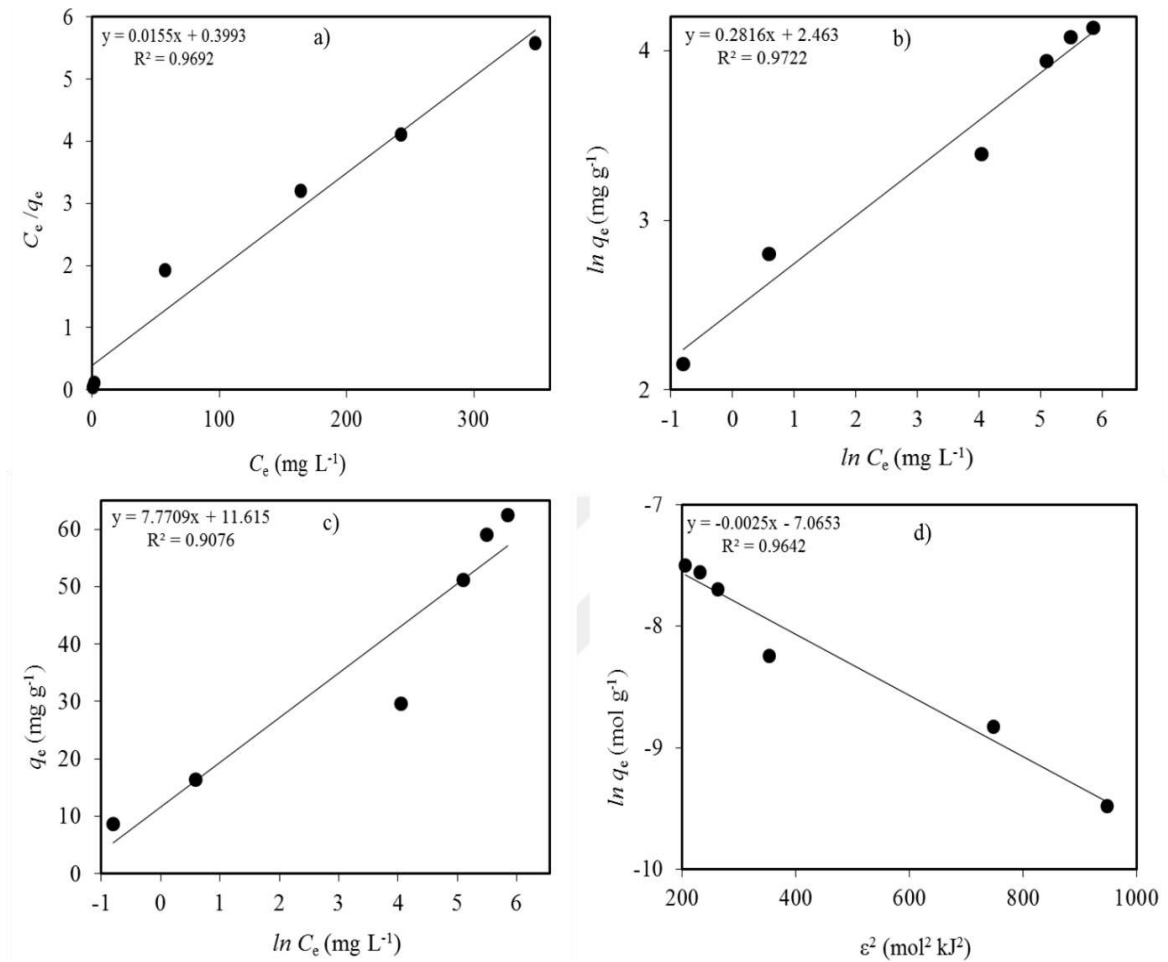
Cd(II) ve Cr(VI) iyonlarının DMT ve MMT üzerine adsorpsiyon mekanizmasının incelenmesi amacıyla, başlangıç ağır metal iyonları konsantrasyonunun adsorpsiyon verimi üzerine etkilerinin araştırıldığı çalışmalardan elde edilen veriler Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich ve Temkin izoterm modellerine uygulanmıştır. Bu modellerin lineer eşitlikleri kullanılarak çizilen grafikler; Cd(II)'nin DMT ve MMT üzerine adsorpsiyonu için sırasıyla Şekil 3.10 ve Şekil 3.11'de, Cr(VI)'nin DMT ve MMT üzerine adsorpsiyonu için de sırasıyla Şekil 3.12 ve Şekil 3.13'te gösterilmiştir. Ayrıca lineer olmayan eşitliklerden yararlanılarak çizilen grafikler de Cd(II)'nin DMT ve MMT üzerine adsorpsiyonu için Şekil 3.14'te ve Cr(VI)'nin DMT ve MMT üzerine adsorpsiyonu için de Şekil 3.15'te gösterilmiştir.



Şekil 3.10. Cd(II) iyonlarının DMT üzerine adsorpsiyonu için (a) Langmuir (b) Freundlich (c) Temkin (d) D-R izoterm modeli

Adsorbanların yüzey yapısıyla ilgili fikir edinebilmek için en yaygın kullanılan modellerden biri olan Langmuir izoterm modeline ait q_{maks} ve b değerleri C_e/q_e 'ye karşılık C_e grafikleri çizilerek bu grafiklerin eğiminden ve orijini kestiği noktadan ve aynı amaçla kullanılan modellerden Freundlich izoterm modeline ait n ve K_f değerleri ise $\ln q_e$ 'ye karşılık $\ln C_e$ grafikleri çizilerek, bu grafiklerin eğiminden ve orijini kestiği noktadan elde edilmiştir (Tablo 3.4). Bahsi geçen iki modelden hangisinin adsorbanların yüzey yapısının açıklanmasında daha uygun model olduğuna karar verebilmek için doğrusal eşitliklerin uygulanmasıyla çizilen grafiklerden hesaplanan korelasyon katsayıları karşılaştırılır. Cd(II) ve Cr(VI) iyonlarının DMT ve MMT üzerine adsorpsiyonu için hem Langmuir hem de

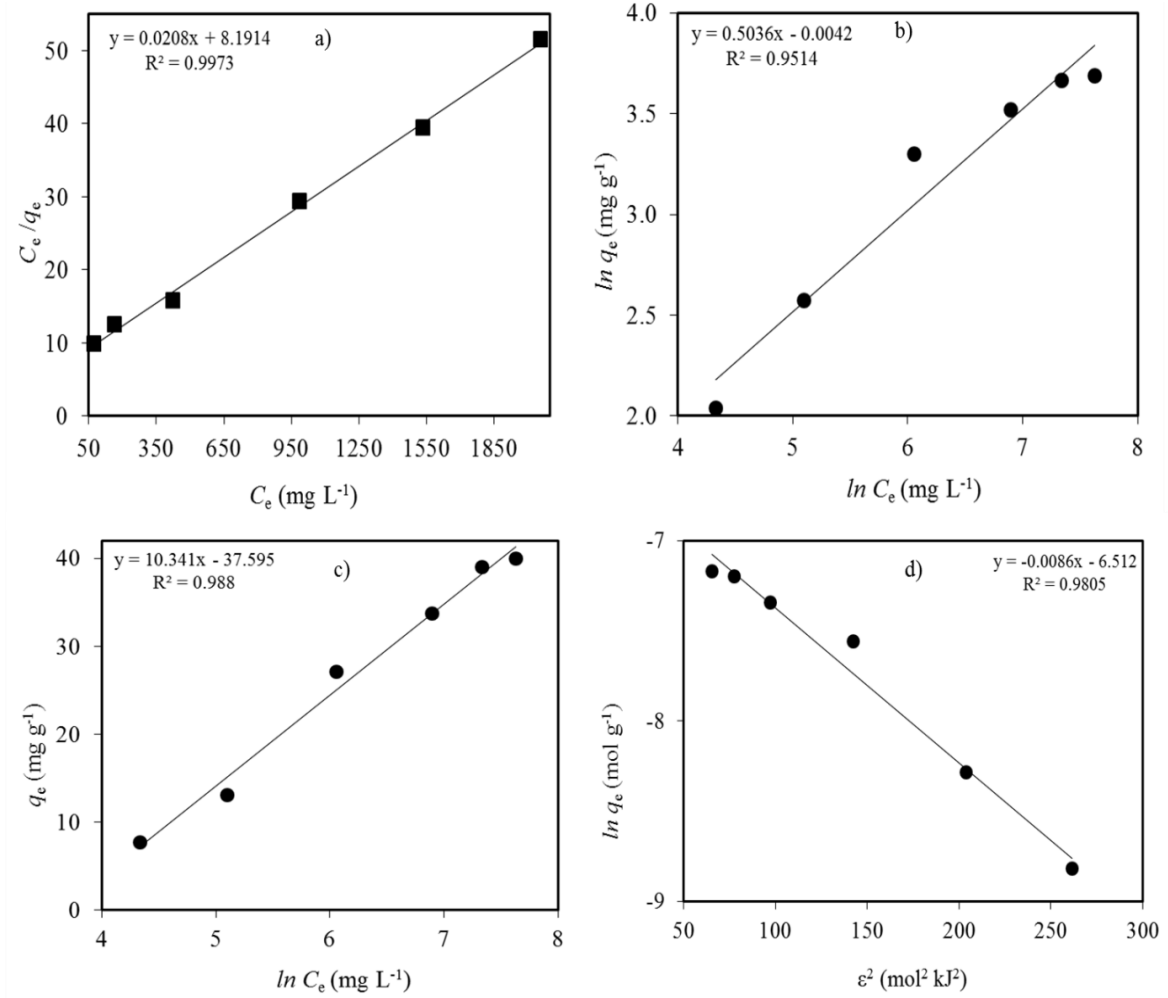
Freundlich izoterm modelinden elde edilen korelasyon katsayılarının 0.95'ten büyük olduğu görülmektedir. Bu durum DMT ve MMT yüzeyinde bulunan aktif adsorpsiyon bölgelerinin hem homojen hem de heterojen dağılım gösterdiğine işaret etmektedir (Ozdes ve Duran, 2015).



Şekil 3.11. Cd(II) iyonlarının MMT üzerine adsorpsiyonu için (a) Langmuir (b) Freundlich (c) Temkin (d) D-R izoterm modeli

Langmuir izoterm modelinin en önemli uygulamalarından biri de çalışılan adsorpsiyon sisteminde kullanılan adsorbanların maksimum adsorpsiyon kapasitelerinin hesaplanmasında uygulanabilmesidir. Langmuir izoterm modelinden yararlanılarak DMT'nin maksimum Cd(II) ve Cr(VI) adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 47.62 ve 48.07 mg g⁻¹ olarak, MMT'nin maksimum Cd(II) ve Cr(VI) adsorpsiyon kapasitesi ise sırasıyla 64.52 ve 100.0mg g⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Bu değerlerden de anlaşıldığı gibi, meşe talaşının H₂SO₄ ile modifikasyon işlemi sonucunda Cd(II) adsorpsiyon kapasitesi %35 oranında

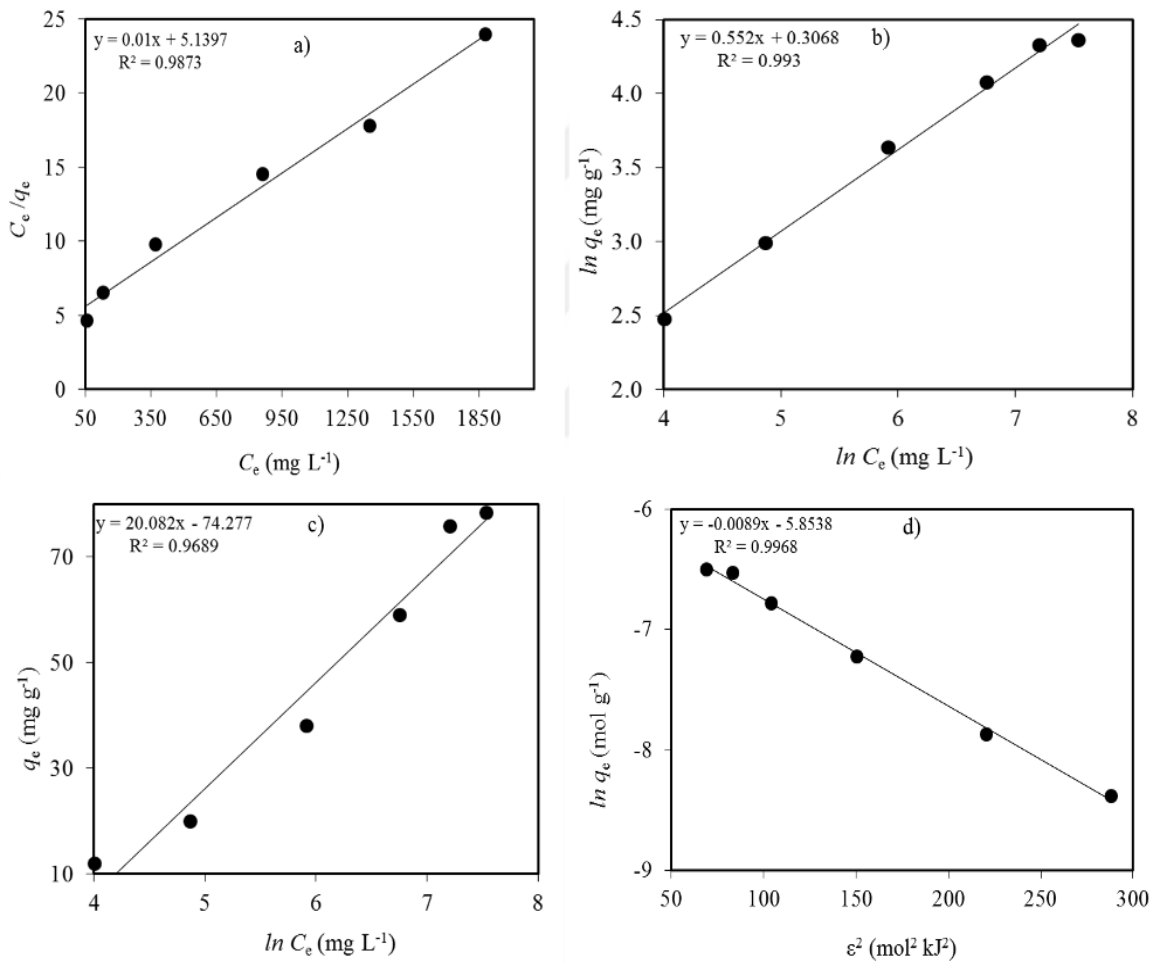
artmışken, Cr(VI) adsorpsiyon kapasitesinde %100'ün üzerinde artış sağlanmıştır. DMT ve MMT'nin maksimum Cd(II) adsorpsiyon kapasitesi, literatürde daha önce Cd(II) iyonlarının uzaklaştırılmasında kullanılan; muz kabuğu (Anwar vd., 2010), kırmızı çamur (Lopez, vd., 1998), bentonit (Ulmanu vd., 2003), formaldehitile modifiye edilmiş sarıçam (Taty-Costodes vd., 2003), immobilize *Saccharomyces cerevisiae* (Süner vd., 2006), aljinatla modifiye edilmiş Ayous odun talaşı (Njimou vd., 2016), pirinç kabuğu (Srivastava vd., 2006), MnO₂ minerali (Sönmezay vd., 2012), atık kestane kabuğu (Vázquez vd., 2012), deniz yosunu (Kaewsarn ve Yu, 2001), modifiye mısır koçanı ile hazırlanmış aktif karbon (Zheng vd., 2010), lignin (Guo vd., 2008), fındık kabuğu ile hazırlanmış aktif karbon (Wilson vd., 2006), SO₂ katkılı aktif karbon (Rao vd., 2009) ve kitin (Benguella vd., 2002) ile (Tablo 3.5), DMT ve MMT'nin maksimum Cr(VI) adsorpsiyon kapasitesi de literatürde daha önce Cr(VI) iyonlarının uzaklaştırılmasında kullanılan kaktüs yaprakları (Dakiky vd., 2002), badem kabuğu (Pehlivan ve Altun, 2008), fındık kabuğu (Pehlivan ve Altun, 2008), modifiye edilmiş gazete hamuru (Dehghani vd., 2016), longan tohumu aktif karbonu (Yang vd., 2015), elma kabuklarından elde edilmiş aktif karbon (Enniya vd., 2018), patates kabuğu (Abdullah ve Prasad, 2009), formaldehitile modifiye edilmiş ayçiçeği (Jain vd., 2013), pişmiş çay atığı (Dhanakumar vd., 2007), Bael meyvesi kabuğu (Anandkumar ve Mandal, 2009), surfaktant ile modifiye edilmiş mantar (Jing vd., 2011), Demirhindi çekirdeği (Agarwal vd., 2006), çam iğnesi (Dakiky vd., 2002), karaçam kabuğu (Aoyama ve Tsuda, 2001), aktifleştirilmiş nim yaprağı (Babu ve Gupta, 2008) ve bentonit (Tahir ve Naseem, 2007) gibi adsorbanlarla karşılaştırılmıştır (Tablo 3.6). Tablo 3.5 ve Tablo 3.6'dan da görüldüğü gibi DMT ve MMT'nin maksimum Cd(II) ve Cr(VI) adsorpsiyon kapasitesi literatürde verilen pek çok adsorbandan daha iyidir. Bu karşılaştırma, Cd(II) ve Cr(VI) iyonlarının sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında DMT ve MMT'nin etkili ve ucuz adsorbanlar olarak kullanılabileceğini göstermiştir.



Şekil 3.12. Cr(VI) iyonlarının DMT üzerine adsorpsiyonu için (a) Langmuir (b) Freundlich (c) Temkin (d) D-R izoterm modeli

Çalışılan adsorpsiyon sisteminin uygunluğu hakkında fikir vermek için yine Langmuir ve Freundlich izoterm modellerinden faydalanılmaktadır. Bu amaçla adsorban-adsorbat ikilisi için adsorpsiyonun uygun olup olmadığına işaret eden R_L değerleri, Langmuir izoterm sabiti olan b değerleri kullanılarak hesaplanmış ve çizilen R_L-C_0 grafikleri Şekil 3.16 ve Şekil 3.17’de verilmiştir. Başlangıç Cd(II) konsantrasyonunun 50 mg L^{-1} ’den 650 mg L^{-1} ’ye artırılmasıyla DMT ve MMT için R_L değerleri sırasıyla $0.88-0.32$ ve $0.37-0.04$ aralığında değişim gösterirken (Şekil 3.16 (a) ve (b)), başlangıç Cr(VI) konsantrasyonunun 100 mg L^{-1} ’den 2300 mg L^{-1} ’ye artırılmasıyla DMT ve MMT için R_L değerleri sırasıyla $0.81-0.18$ ve $0.18-0.01$ aralığında değişim göstermiştir (Şekil 3.17 (a) ve (b)). Her iki adsorban-adsorbat ikilisi için de artan başlangıç metal konsantrasyonuna karşılık R_L değerlerinin $0 < R_L < 1$ sınırları arasında olması adsorpsiyon prosesinin mevcut

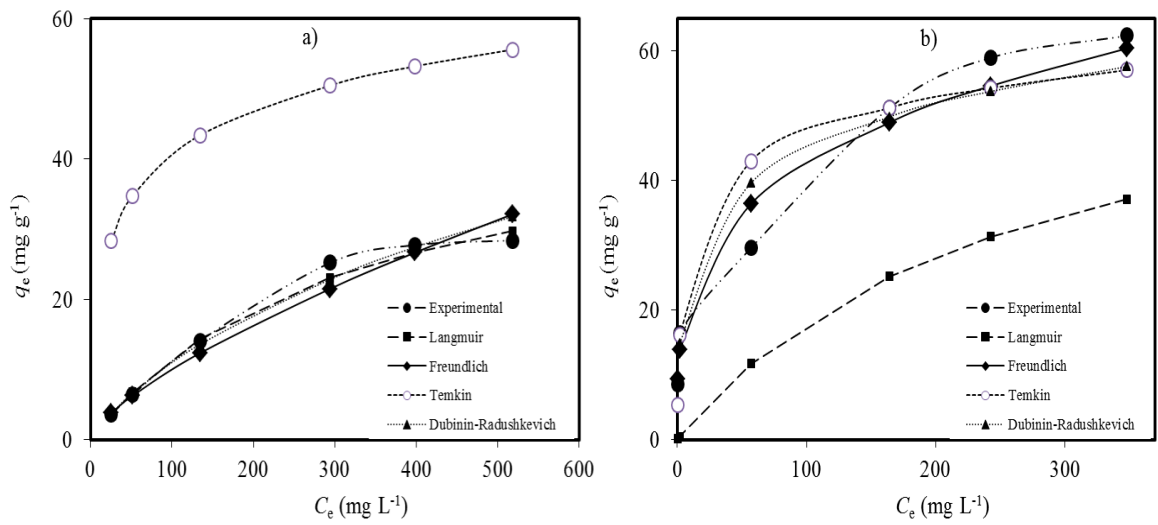
şartlarda uygun olduğunu göstermektedir (Liu vd., 2010; Yang vd., 2017). Buna ilaveten, Freundlich izoterm modelinden elde edilen n değerleri; Cd(II) iyonlarının DMT ve MMT üzerine adsorpsiyonu için sırasıyla 1.40 ve 3.55 olarak ve Cr(VI) iyonlarının DMT ve MMT üzerine adsorpsiyonu için de sırasıyla 1.98 ve 1.81 olarak tespit edilmiştir. Bu sonuçlardan da görüldüğü üzere n değerlerinin tamamı 1-10 aralığında bulunmuş olup, bu değer 1 ile 10 arasında yer alması da Cd(II) ve Cr(VI) iyonlarının DMT ve MMT üzerine adsorpsiyonun uygunluğu sonucunu desteklemektedir (Febrianto vd., 2009; Kumar vd., 2011).



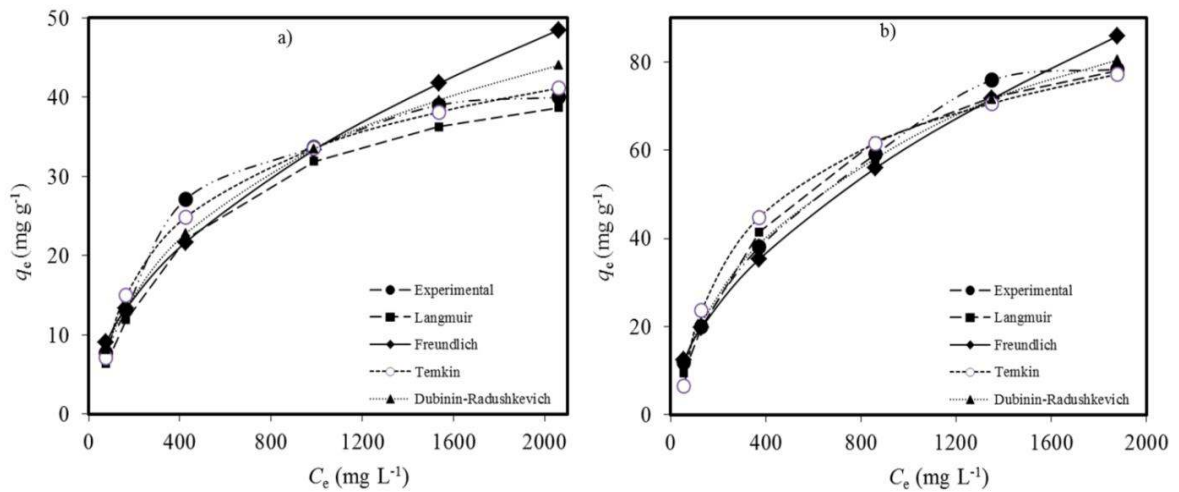
Şekil 3.13. Cr(VI) iyonlarının MMT üzerine adsorpsiyonu için (a) Langmuir (b) Freundlich (c) Temkin (d) D-R izoterm modeli

Tablo 3.4'te verilen Temkin izoterm modeli sabitleri, $\ln C_e$ 'nin q_e 'ye karşı grafiklerinden faydalanılarak hesaplanmıştır. D-R izoterm modeli sabitlerinin elde edilmesi için de $\ln q_e$ 'ye karşılık ϵ^2 grafikleri çizilmiş ve bu grafiklerin eğiminden β ve orijini kestiği

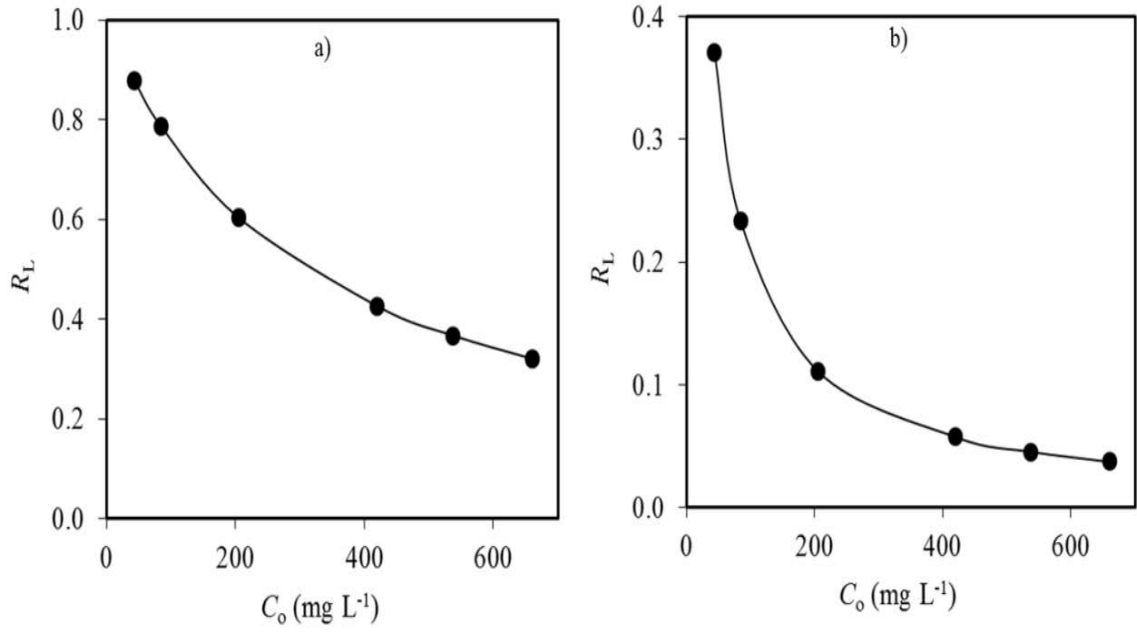
noktadan da q_m değerleri tespit edilmiştir. β sabitinin sayısal değerinden faydalanılarak ta ortalama adsorpsiyon enerjisi olan E değerleri hesaplanmıştır. Cd(II) iyonlarının DMT ve MMT üzerine adsorpsiyonu için E değerleri sırasıyla 7.67 ve 14.14 kJ mol⁻¹ olarak ve Cr(VI) iyonlarının DMT ve MMT üzerine adsorpsiyonu için de E değerleri sırasıyla 7.62 ve 7.49 kJ mol⁻¹ olarak tespit edilmiştir. Bu sonuçlar, Cd(II) ve Cr(VI) iyonlarının DMT ve MMT üzerine adsorpsiyon mekanizmasında iyon değişimi ve fiziksel adsorpsiyonun etkili olduğunu göstermektedir (Yang vd., 2010).



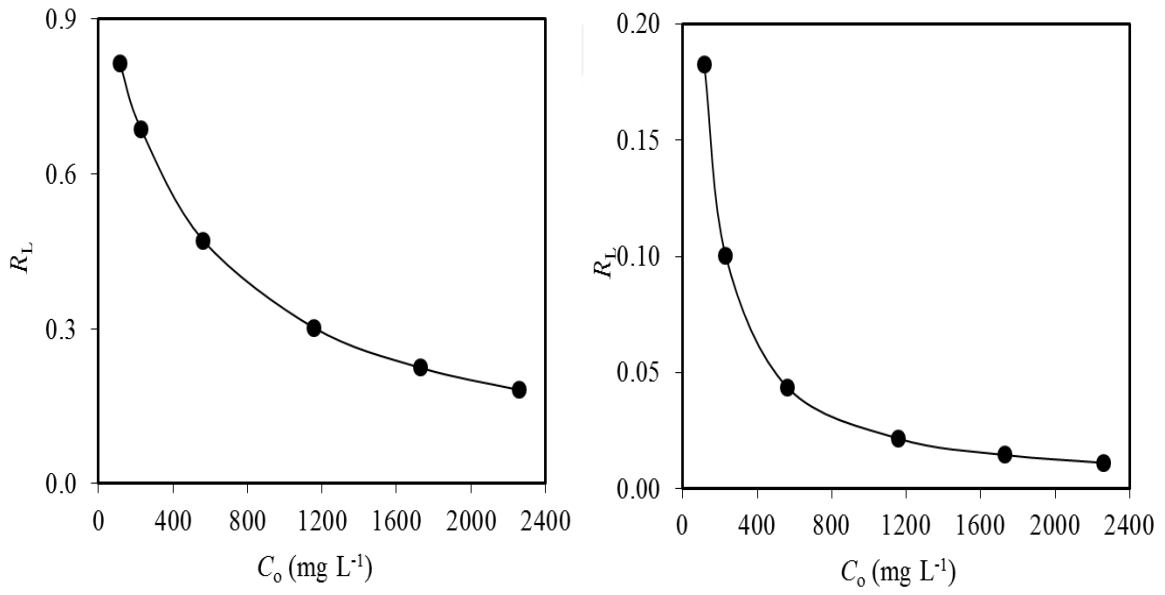
Şekil 3.14. Cd(II) iyonlarının (a) DMT ve (b) MMT üzerine eğrisel adsorpsiyon izotermi



Şekil 3.15. Cr(VI) iyonlarının (a) DMT ve (b) MMT üzerine eğrisel adsorpsiyon izotermi



Şekil 3.16. Cd(II) iyonlarının (a) DMT ve (b) MMT üzerine adsorpsiyonu için R_L değerleri değişimi



Şekil 3.17. Cr(VI) iyonlarının (a) DMT ve (b) MMT üzerine adsorpsiyonu için R_L değerleri değişimi

Tablo 3.4. Cd(II) ve Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyon izoterm parametreleri

	Cr(VI)		Cd(II)	
	DMT	MMT	DMT	MMT
Langmuir izoterm modeli				
$q_{\max}(\text{mg g}^{-1})$	47.62	64.52	48.07	100.0
$b(\text{L mg}^{-1})$	0.0032	0.039	0.0025	0.0019
R^2	0.9746	0.9692	0.9973	0.9873
Freundlich izoterm modeli				
$K_f(\text{mg g}^{-1})$	0.38	11.74	0.99	1.36
n	1.40	3.55	1.98	1.81
R^2	0.9848	0.9722	0.9514	0.9930
Temkin izoterm modeli				
$A (\text{L g}^{-1})$	0.047	4.44	0.026	0.0024
B	9.05	7.77	10.34	20.08
$b(\text{J mol}^{-1})$	273.7	318.9	239.6	0.9689
R^2	0.9720	0.9076	0.9880	
D-R izoterm modeli				
$q_m (\text{mg g}^{-1})$	12.02	9.80	8.79	12.21
$\beta (\text{kJ}^2 \text{mol}^{-2})$	0.0085	0.0025	0.0086	0.0089
$E (\text{kJ mol}^{-1})$	7.67	14.14	7.62	7.49
R^2	0.9932	0.9642	0.9805	0.9968

Tablo 3.5. Literatürdeki mevcut adsorbanların Cd(II) adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması

Adsorban	Ads. kapasitesi (mg g^{-1})	Referans
Muz kabuğu	5.71	Anwar vd., 2010
Kırmızı çamur	10.60	Lopez, vd., 1998
Bentonit	9.30	Ulmanu vd., 2003
Formaldehitte modifiye edilmiş sarıçam	19.08	Taty-Costodes vd., 2003
İmmobilize <i>Saccharomyces cerevisiae</i>	3.78	Süner vd., 2006
Aljinatla modifiye edilmiş Ayous odun talaşı	6.21	Njimou vd., 2016
Pirinç kabuğu	3.03	Srivastava vd., 2006
MnO ₂ minerali	6.80	Sönmezay vd., 2012
Atık kestane kabuğu	9.90	Vázquez vd., 2012
Deniz yosunu	59.57	Kaewsarn ve Yu, 2001

Tablo 3.5. Literatürdeki mevcut adsorbanların Cd(II) adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması (Devamı)

Modifiye mısır koçanı ile hazırlanmış AK	22.17	Zheng vd., 2010
Lignin	25.40	Guo vd., 2008
Fındık kabuğu ile hazırlanmış AK	48.70	Wilson vd., 2006
SO ₂ katkılı AK	15.70	Rao vd., 2009
Kitin	14.71	Benguella vd., 2002
Doğal meşe talaşı	47.62	Bu çalışma
H ₂ SO ₄ modifiye meşe talaşı	64.52	Bu çalışma

Tablo 3.6. Literatürdeki mevcut adsorbanların Cr(VI) adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması

Adsorban	Ads. kapasitesi (mg g ⁻¹)	Referans
Kaktüs yaprakları	7.08	Dakiky vd., 2002
Badem kabuğu	3.40	Pehlivan ve Altun, 2008
Fındık kabuğu	8.28	Pehlivan ve Altun, 2008
Modifiye edilmiş gazete hamuru	59.88	Dehghani vd., 2016
Longan tohumu aktif karbonu	35.02	Yang vd., 2015
Elma kabuklarından elde edilmiş aktif karbon	36.01	Enniya vd., 2018
Patates kabuğu	8.01	Abdullah ve Prasad, 2009
Formaldehitte modifiye edilmiş ayçiçeği	7.85	Jain vd., 2013
Pişmiş çay atığı	30.39	Dhanakumar vd., 2007
Bael meyvesi kabuğu	17.27	Anandkumar ve Mandal, 2009
Surfaktant ile modifiye edilmiş mantar	43.86	Jing vd., 2011
Demirhindi çekirdeği	98.04	Agarwal vd., 2006
Çam iğnesi	21.50	Dakiky vd., 2002
Karaçam kabuğu	31.3	Aoyama ve Tsuda, 2001
Aktifleştirilmiş nim yaprağı	62.97	Babu ve Gupta, 2008
Bentonit	49.75	Tahir ve Naseem, 2007
Doğal meşe talaşı	48.07	Bu çalışma
H ₂ SO ₄ modifiye meşe talaşı	100.0	Bu çalışma

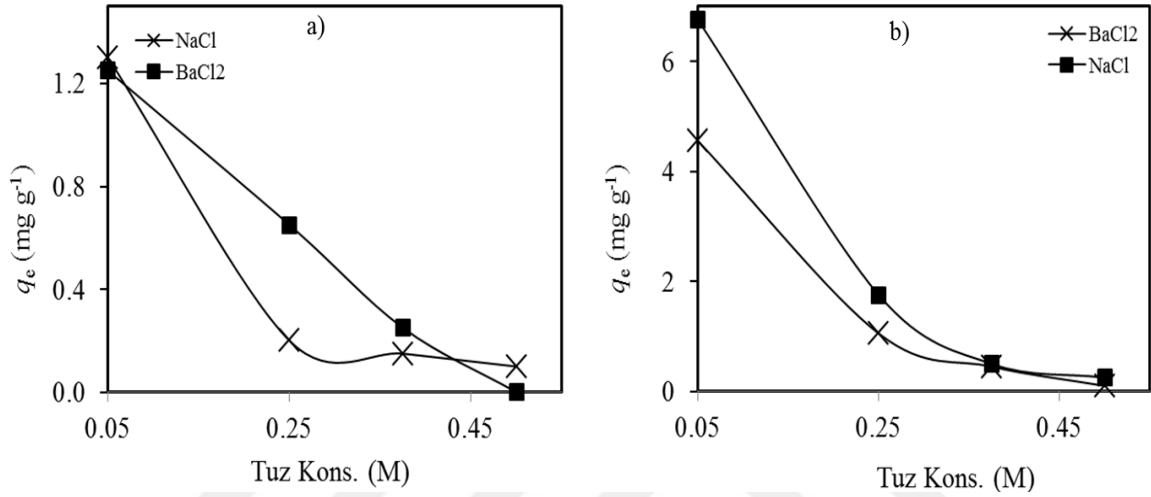
3.6. Adsorpsiyon Verimi Üzerine Tuz Etkisi

Endüstriyel atıksular, organik ya da inorganik karakterli toksik kirleticilerin yanı sıra iyonik şiddet meydana getiren oldukça çeşitli tuzlar da içermektedir. Bu tür tuzlar kirleticilerin sulardan uzaklaştırma verimini artırarak veya azaltarak çeşitli etkiler meydana getirmektedir. Bu nedenle ağır metal iyonlarının sulardan ve atık sulardan adsorpsiyon yöntemiyle giderilmesi amacıyla yapılan çalışmalarda, geliştirilen prosesin uygulanabilirliğini ve verimliliğini değerlendirmek açısından iyonik şiddet etkisinin araştırılması önemli hale gelmektedir.

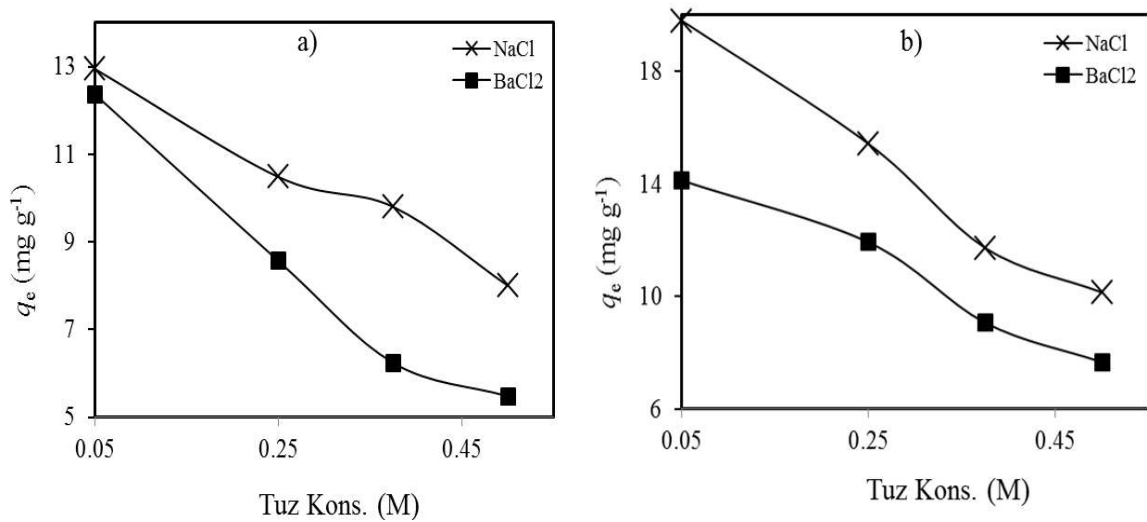
Cd(II) ve Cr(VI) iyonlarının DMT ve MMT üzerinde adsorpsiyonla uzaklaştırılma verimine iyonik şiddetin etkilerinin değerlendirilmesi amacıyla NaCl ve BaCl₂ tuzları model olarak seçilmiştir. Bu amaçla; 0.05 g DMT ve MMT içeren 50 mg L⁻¹ konsantrasyonundaki pH değeri 4.0'a ayarlanmış Cd(II) çözeltileriyle ve yine 0.05 g DMT ve MMT içeren 230 mg L⁻¹ konsantrasyonundaki pH değeri 2.5'e ayarlanmış Cr(VI) çözeltileriyle, 0.05-0.5 M konsantrasyon aralığındaki NaCl ve BaCl₂ çözeltileri, her iki ağır metal iyonu için optimize edilen denge süreleri boyunca ayrı ayrı muamele edilmiştir. Çözeltide adsorplanmadan kalan Cd(II) ve Cr(VI) konsantrasyonu analiz edildikten sonra elde edilen verilerle, NaCl ve BaCl₂ konsantrasyonuna karşı gram DMT ve MMT başına adsorplanan Cd(II) ve Cr(VI) iyonları miktarı (q_e) grafiği çizilmiştir (Şekil 3.18 ve Şekil 3.19).

NaCl ve BaCl₂ konsantrasyonunun 0.05 M'dan 0.5 M'a artırılmasıyla; DMT üzerine Cd(II) adsorpsiyon veriminin sırasıyla 1.30 mg g⁻¹'den 0.10 mg g⁻¹'a ve 1.25 mg g⁻¹'den 0.05 mg g⁻¹'a (Şekil 3.18 (a)), MMT üzerine Cd(II) adsorpsiyon veriminin sırasıyla; 6.75 mg g⁻¹'den 0.25 mg g⁻¹'a ve 4.55 mg g⁻¹'den 0.10 mg g⁻¹'a (Şekil 3.18 (b)), DMT üzerine Cr(VI) adsorpsiyon veriminin sırasıyla; 12.94 mg g⁻¹'den 8.0 mg g⁻¹'a ve 12.36 mg g⁻¹'den 5.48 mg g⁻¹'a (Şekil 3.19 (a)) ve MMT üzerine Cr(VI) adsorpsiyon veriminin ise sırasıyla; 19.8 mg g⁻¹'den 10.14 mg g⁻¹'a ve 14.12 mg g⁻¹'den 7.66 mg g⁻¹'a azaldığı (Şekil 3.19 (b)) görülmektedir. Sonuçlar bütün olarak değerlendirildiğinde, artan tuz konsantrasyonuna karşı ağır metal adsorpsiyon miktarında önemli derecede azalmaların meydana geldiği açıkça görülmektedir. Sulu çözeltide farklı konsantrasyonlarda tuzların bulunmasına bağlı olarak adsorpsiyon miktarında meydana gelen bu azalma ise; katyonik halde bulunan Cd(II) iyonlarının adsorpsiyonunda tuz katyonlarının (Na⁺ ve Ba²⁺), anyonik halde bulunan Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonunda ise tuz anyonlarının (Cl⁻), DMT ve MMT yüzeyindeki

aktif adsorpsiyon bölgelerine tutunmak için ağır metal iyonlarıyla yarışma halinde olmaları ve ayrıca adsorpsiyon ortamında iyonların varlığının, DMT ve MMT üzerindeki aktif adsorpsiyon bölgeleri ile Cd(II) ve Cr(VI) iyonları arasındaki elektrostatik etkileşimi perdelemesi nedenleriyle meydana geldiği düşünülmektedir (Unuabonah vd.,2008; Serencam vd., 2008).



Şekil 3.18. Cd (II) iyonlarının (a) DMT ve (b) MMT üzerine adsorpsiyonuna tuz etkisi (Adsorban miktarı: 0.05 g, başlangıç Cd(II) kons.: 50 mg L⁻¹, denge süresi: 120 dakika)



Şekil 3.19. Cr(VI) iyonlarının (a) DMT ve (b) MMT üzerine adsorpsiyonuna tuz etkisi (Adsorban miktarı: 0.05 g, başlangıç Cr(VI) kons.: 230 mg L⁻¹, denge süresi: 240 dakika)

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Dünya genelinde hızla artan nüfusun üretim ve tüketim ihtiyaçlarını karşılamak üzere endüstriyel faaliyetlerin ve teknolojik gelişmelerin hızla ilerlemesine paralel olarak ağır metallerin kullanımı da artmış ve bu artışa bağlı olarak ortaya çıkan kirlenme çevreye, sulara ve özellikle besin zincirine kadar ulaşmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda ağır metallerle maruz kalan insanlarda çoğunlukla tedavisi mümkün olmayan hastalıklar gözlemlenmiştir. Bu nedenle çeşitli faaliyetler sonucunda içme sularına ve besin zincirine kadar ulaşan ağır metallerin sulardan ve atık sulardan uzaklaştırılması gerekmektedir.

Organik veya inorganik karakterli kirleticilerin sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında, ekonomik oluşu ve kolay uygulanabilirliği açısından tercih edilen adsorpsiyon tekniğinin verimliliği ve maliyeti büyük ölçüde kullanılan adsorbana bağlıdır. Son yıllarda çevre koruma ve geliştirme çalışmaları da adsorpsiyon işleminde kullanılacak ucuz ve etkili adsorban üretimi üzerine yoğunlaşmıştır. Aktif karbon, geniş yüzey alanına sahip olması nedeniyle çok çeşitli kirleticiler için yüksek verimle adsorplama yeteneğine sahip bir adsorbandır. Ancak ticari aktif karbonun yüksek maliyeti kullanım alanını sınırlamaktadır. Bu nedenle ekonomik değeri olmayan ve çeşitli endüstriyel sektörlerin üretimleri sırasında atık olarak ortaya çıkan ve dolayısıyla depolama veya bertaraf sorunu oluşturan materyallerden aktif karbon üretimine yönelik çalışmalar gün geçtikçe artmaktadır. Bu kapsama giren türlerden biri de odun talaşı olarak düşünülmektedir.

Bu tez kapsamında, toksik ağır metallerden Cd(II) ve Cr(VI) iyonlarının sulardan ve atık sulardan uzaklaştırılmasında adsorban olarak doğal ve H₂SO₄ ile modifiye edilmiş meşe (*Quercus* L.) talaşının adsorban olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Bu amaçla öncelikle doğal meşe talaşı (DMT) ve H₂SO₄ ile modifiye edilmiş meşe talaşı (MMT) Boehm titrasyonu, nem miktarı, FTIR analizleri, pH_{pzc} analizleri ile karakterize edilmiştir. Daha sonra ağır metal iyonlarının adsorpsiyon verimi üzerine başlangıç sulu çözelti pH'ı, denge süresi, DMT ve MMT miktarı ve başlangıç Cd(II) ve Cr(VI) konsantrasyonu gibi deneysel parametrelerin etkileri incelenmiş ve ayrıca endüstriyel atık sularda bulunabilecek bazı tuzların etkileri araştırılmıştır. Adsorpsiyon mekanizması ise elde edilen deneysel verilere yalancı birinci ve ikinci mertebeden kinetik model ile parçacık içi difüzyon modeli gibi kinetik modeller ve Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich gibi izoterm modelleri uygulanarak aydınlatılmıştır.

Elde edilen veriler değerlendirildiğinde; Cd(II) ve Cr(VI) iyonlarının DMT ve MMT üzerine adsorpsiyonunda optimum sulu çözelti pH'ı her iki metal iyonu için sırasıyla 4.0 ve 2.5 olarak belirlenmiştir. Cd(II) ve Cr(VI) iyonlarının DMT ve MMT üzerine adsorpsiyonu için gerekli denge süresinin sırasıyla 120 ve 240 dakika olduğu görülmüştür. Hem Cd(II) hem de Cr(VI) iyonlarının DMT ve MMT üzerine adsorpsiyonunun ikinci mertebeden kinetik model ile uyum içerisinde olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca adsorpsiyon mekanizmasında hem film difüzyonu hem de tanecik içi difüzyonun etkili olduğu tespit edilmiştir. Başlangıç Cd(II) ve Cr(VI) konsantrasyonunun artırılmasıyla, gram DMT ve MMT başına adsorplanan ağır metal miktarının arttığı ve adsorpsiyon yüzdesinin azaldığı görülmüştür. Buna karşın DMT ve MMT konsantrasyonunun artması, gram adsorban başına adsorplanan Cd(II) ve Cr(VI) miktarının azalmasına ve adsorpsiyon yüzdesinin artmasına neden olmuştur. DMT ve MMT yüzeyinde bulunan aktif adsorpsiyon bölgelerinin hem homojen hem de heterojen dağılım göstermesi nedeniyle her iki metal iyonunun adsorpsiyonu hem Langmuir hem de Freundlich izoterm modeliyle uyum sağladığı görülmüştür. DMT ve MMT'nin maksimum adsorpsiyon kapasitelerinin literatürde yer alan pek çok pahalı ve hazırlanışı zor adsorbandan daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Artan başlangıç Cd(II) ve Cr(VI) konsantrasyonuna karşın azalan R_L değerlerinin $0 < R_L < 1$ sınırları arasında olması her iki adsorpsiyon prosesinin de mevcut şartlarda uygun olduğunu göstermiş olup, Freundlich izoterm modelinden elde edilen n değerlerinin tamamının 1-10 aralığında olması bu sonucu desteklemiştir. İyonik şiddetin varlığı hem Cd(II) hem de Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyon veriminde azalmaya neden olmuştur.

Elde edilen sonuçlar bütün olarak değerlendirildiğinde, doğal ve H₂SO₄ ile modifiye edilmiş meşe talaşının Cd(II) ve Cr(VI) iyonlarının uzaklaştırılmasında ucuz ve etkili adsorbanlar olarak kullanılabileceği görülmektedir. Yaptığımız literatür araştırmalarına göre doğal meşe talaşı daha çok boyarmadde adsorpsiyonunda kullanılmış olup, ağır metal giderimiyle ilgili çok az çalışmaya rastlanılmıştır. Ayrıca H₂SO₄ ile modifiye edilmiş meşe talaşı ilk defa bu çalışmada adsorban olarak kullanılmıştır. Böylece yapılan çalışma ile hiçbir ekonomik değeri olmayan atıl durumdaki odun talaşı adsorban olarak değerlendirilmiş olup, kirleticilerin uzaklaştırılması amacıyla kullanılan maliyeti çok yüksek aktif karbona yeni alternatifler sunulmaya çalışılmıştır.

Sonraki çalışmalarda bu adsorban türlerinin organik kökenli kirleticilerin uzaklaştırılmasında kullanılabilirliğinin test edilmesi de faydalı olacaktır.

5. KAYNAKLAR

- Abdullah, M.A. and Prasad, A.G.D., 2009. Kinetic and equilibrium studies for the biosorption of Cr(VI) from aqueous solutions by potato peel waste, International Journal of Chemical Engineering, 1, 51–62.
- Agarwal, G.S., Bhuptawat, H.K. and Chaudhari, S., 2006. Biosorption of aqueous chromium(VI) by *Tamarindus indica* seeds, Bioresource Technology, 97, 949–956.
- Ahmed, M.F., Alam, L., Ta, G.C., Mohamed, C.A.R. and Mokhtar, M., 2016. A review on the environmental pollution of Langat river, Malaysia, Asian Journal of Water, Environment and Pollution, 13(4), 25–31.
- Anandkumar, J. and Mandal, B., 2009. Removal of Cr(VI) from aqueous solution using bael fruit (*Aegle marmelos correa*) shell as an adsorbent, Journal of Hazardous Materials, 168, 633–640.
- Anwar, J., Shafique, U. and Waheed, U.Z., 2010. Removal of Pb(II) and Cd(II) from water by adsorption on peels of banana, Bioresource Technology, 101, 1752.
- Aoyama, M. and Tsuda, M., 2001. Removal of Cr(VI) from aqueous solutions by larch bark, Wood Science and Technology, 35 (5), 425–432.
- Argun, M.E., Dursun, S., Ozdemir, C. and Karatas, M., 2007. Heavy metal adsorption by modified oak sawdust: thermodynamics and kinetics, Journal of Hazardous Materials, 141, 77–85.
- Attademo, L., Bernardini, F., Garinella, R. and Compton, M.T., 2017. Environmental pollution and risk of psychotic disorders: A review of the science to date, Schizophrenia Research, 181, 55–59.
- Attia, A.A., Khedr, S.A. and Elkholy, S.A., 2010. Adsorption of chromium ion (VI) by acid activated carbon, Brazilian Journal of Chemical Engineering, 27, 183–193.
- Aykut, Y., Uslu, E. and Babaç, M.T., 2008. Karyological studies on four *Quercus* L. species in Turkey, Caryologia, 61:4, 397–401.
- Babu, B.V. and Gupta, S., 2008. Adsorption of Cr(VI) using activated neem leaves as an adsorbent: kinetic studies, Adsorption, 14, 85–92.
- Bansal, R.C. and Goyal, M., 2005, Activated Carbon Adsorption, CRC Press, 520p.
- Barakat, M.A., Chen, Y.T. and Huang, C.P., 2004. Removal of Toxic Cyanide and Cu(II) ions From Water by illuminated TiO₂ Catalyst, Applied Catalysis B: Environmental, 53, 13–20.

- Baral, S.S., Das, S.N. and Rath, P., 2006. Hexavalent chromium removal from aqueous solution by adsorption on treated sawdust, Biochemical Engineering Journal, 31 (3), 216–222.
- Begum, L., 2015, Water Pollution: Causes, Treatments and Solutions, CreateSpace Independent Publishing Platform, North Charleston, 88p.
- Benguella, B. and Benaissa, H., 2002. Cadmium Removal from Aqueous Solutions by Chitin: Kinetic and Equilibrium Studies, Water Research, 36, 2463–2474.
- Boehm, H.P., 1966. Chemical Identification of Surface Groups, Advances in Catalysis, 16, 179–274.
- Boehm, H.P., Diehl, E., Heck, W. and Sappok, R., 1966. Identification of Functional Groups in Surface Oxides of Soot And Other Carbons, Chemie International Edition, 3, 669–675.
- Bulut, Y. and Tez, Z., 2007. Removal of heavy metals from aqueous solution by sawdust adsorption, Journal of Environmental Sciences, 19, 160–166.
- Burrows, D., 1983, Chromium: Metabolism & Toxicity, Chapman and Hall/CRC, 184p.
- Carolin, C.F., Kumar, P.S., Saravanan, A., Joshiba, G.J. and Naushad, M., 2017. Efficient techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment: A review, Journal of Environmental Chemical Engineering, 5(3), 2782-2799.
- Ceballos, D.C.C., 2013, Production of Bio-Coal and Activated Carbon from Biomass, Master Thesis, The University of Western Ontario London, Canada.
- Dakiky, M., Khamis, M., Manassra, A. and Mer'eb, M., 2002. Selective adsorption of chromium(VI) in industrial wastewater using low-cost abundantly available adsorbents, Advances in Environmental Research, 6 (4), 533–540.
- Davidheiser, L.Y., 2013, The adsorption of ammonia by silica gel, Nabu Press, 120p.
- Dehghani, M.H., Sanaei, D., Ali, I. and Bhatnagar, A., 2016. Removal of chromium(VI) from aqueous solution using treated waste newspaper as a low-cost adsorbent: Kinetic modeling and isotherm studies, Journal of Molecular Liquids, 215, 671–679.
- Dhanakumar, S., Solaraj, G., Mohanraj, R. and Pattabhi, S., 2007. Removal of Cr(VI) from aqueous solution by adsorption using cooked tea dust, Indian Journal of Science and Technology, 1, 1–6.
- Dönmez, G. and Aksu, Z., 2002. Removal of chromium (VI) from saline wastewaters by *Dunaliella* species, Process Biochemistry, 38 (5), 751–762.
- Dörre, E. and Hübner, H., 2011, Alumina: Processing, Properties, and Applications (Materials Research and Engineering), Springer, 330p.

- Dubinina, M.M. and Radushkevich, L.V., 1947. Equation of the characteristics curve of activated charcoal, Chemisches Zentralblatt, 1, 875.
- Duran, C., Ozdes, D., Gundogdu, A., Imamoglu, M. and Senturk, H.B., 2011. Tea-industry waste activated carbon, as a novel adsorbent, for separation, preconcentration and speciation of chromium, Analytica Chimica Acta, 688, 75–83.
- Enniyaa, I., Rghioub, L. and Jourania, A., 2018. Adsorption of hexavalent chromium in aqueous solution on activated carbon prepared from apple peels, Sustainable Chemistry and Pharmacy, 7, 9–16.
- Esteves, B., Cruz- Lopes, L., Figueirinha, A., Lemos, L.T., Ferreira, J., Pereira, H. and Domingos, I., 2017. Heat-treated wood as chromium adsorption material, European Journal of Wood and Wood Products, 75, 903–909.
- Fashola, M.O., Ngole-Jeme, V.M. and Babalola, O.O., 2016. Heavy metal pollution from gold mines: Environmental effects and bacterial strategies for resistance, International Journal of Environmental Research and Public Health, 13(11), 1047.
- Febrianto, J., Kosasih, A.N., Sunarso, J., Indraswati, N. and Ismadji, S., 2009. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies, Journal of Hazardous Materials, 162, 616–645.
- Freundlich, H.M.F., 1906. Über die adsorption in lösungen, Zeitschrift für Physikalische Chemie, 57, 385-470.
- Fu, F. and Wang, Q., 2011. Removal of Heavy Metal ions From Wastewaters: A Review, Journal of Environmental Management, 92, 407-418.
- Garg, U.K., Kaur, M.P., Garg, V.K. and Sud, D., 2007. Removal of hexavalent chromium from aqueous solution by agricultural waste biomass, Journal of Hazardous Materials, 140, 60–68.
- Godt, J., Scheidig, F., Grosse-Siestrup, C., Reich, A. and Groneberg, D.A., 2006. The toxicity of cadmium and resulting hazards for human health, Journal of Occupational Medicine and Toxicology, 1(1), 22.
- Gundogdu, A., Duran, C., Senturk, H.B., Soylak, M., Ozdes, D., Serencam, H. and Imamoglu, M., 2012. Adsorption of Phenol from Aqueous Solution on a Low-Cost Activated Carbon Produced from Tea Industry Waste: Equilibrium, Kinetic, and Thermodynamic Study, Journal of Chemical Engineering Data, 57, 2733–2743.
- Guo, J. and Lua, A.C., 2002. Textural and Chemical Characterizations of Adsorbent Prepared from Palm Shell by Potassium Hydroxide Impregnation at Different Stages, Journal of Colloid and Interface Science, 254, 227–233.
- Guo, X., Zhang, S. and Shan, X.-Q., 2008. Adsorption of Metal Ions on Lignin, Journal of Hazardous Materials, 151, 134–142.

- Gupta, S. and Babu, B.V., 2009. Removal of toxic metal Cr (VI) from aqueous solutions using sawdust as adsorbent: equilibrium, kinetics and regeneration studies, Chemical Engineering Journal, 150, 352–365.
- Güler, Ç. ve Çobanoğlu, Z., 1994, Su Kirliliği, Aydoğdu Ofset, Ankara, 113p.
- Gündoğdu, A., 2010., Fabrika Çay Atıklarından Aktif Karbon Üretimi, Karakterizasyonu ve Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Trabzon.
- Güven, A., Kahvecioğlu, Ö., Kartal, G. ve Timur, S., 2004. Metallerin Çevresel Etkileri 3, İstanbul Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Metalurji Dergisi, 15s.
- Hall, K.R., Eagleton, L.C., Acrivos, A. and Vermeulen, T., 1966. Pore- and Solid-Diffusion Kinetics in Fixed-Bed Adsorption Under Constant-Pattern Conditions, Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals, 5,212–223.
- Haque, E., Lee, J.E., Jang, I.T., Hwang, Y.K., Chang, J.-S., Jegal, J. and Jung, S.H., 2010. Adsorptive removal of methyl orange from aqueous solution with metal-organic frameworks, porous chromium-benzenedicarboxylates, Journal of Hazardous Materials, 181, 535-542.
- Haroon, H., Ashfaq, T., Gardazi, S.M.H., Sherazi, T.A., Ali, M., Rashid, N. and Bilal, M., 2016. Equilibrium kinetic and thermodynamic studies of Cr(VI) adsorption onto a novel adsorbent of *Eucalyptus camaldulensis* waste: Batch and column reactors, Korean Journal of Chemical Engineering, 33, 2898-2907.
- Ho, Y.S. and McKay, G., 1999. Pseudo-Second Order Model for Sorption Processes, Process Biochemistry, 34, 451-465.
- Ho, Y.-S., 2006. Review of second-order models for adsorption systems, Journal of Hazardous Materials, 136, 681–689.
- Hubicki, Z. and Kołodyńska, D., 2012. Ion Exchange Technologies: Selective Removal of Heavy Metal Ions from Waters and Waste Waters Using Ion Exchange Methods, InTech Press, ISBN 978-953-51-0836-8.
- Hyder, A.H.M.G., Begum, S.A. and Egiebor, N.O., 2015. Adsorption isotherm and kinetic studies of hexavalent chromium removal from aqueous solution onto bone char, Journal of Environmental Chemical Engineering, 3, 1329–1336.
- Inoue, K., Parajuli, D., Ghimire, K.N., Biswas, B.K., Kawakita, H., Oshima, T. and Ohto, K., 2017. Biosorbents for Removing Hazardous Metals and Metalloids, Materials, 10, 857.
- Jain, M., Garg, V.K. and Kadirvelu, K., 2013. Chromium removal from aqueous system and industrial wastewater by agricultural wastes, Bioremediation Journal, 17, 30–39.

- Jaishankar, M., Tseten, T., Anbalagan, N., Mathew, B.B. and Beeregowda, K.N., 2014. Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals, Interdisciplinary Toxicology, 7(2), 60-72.
- Jan, A.T., Azam, M., Siddiqui, K., Choi, I. and Haq, Q.M.R., 2015. Heavy metals and human health: Mechanistic insight into toxicity and counter defense system of antioxidants, International Journal of Molecular Sciences, 16(12), 29592-29630.
- Jing, X., Cao, Y., Zhang, X., Wang, D., Wu, X. and Xu, H., 2011. Biosorption of chromium (VI) from simulated using cationic surfactant modified spent mushroom, Desalination, 269, 120–127.
- 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.
- Kalidhasan, S., Kumar, S.K., Rajesh, A. and Rajesh, V., 2016. The journey traversed in the remediation of hexavalent chromium and the road ahead toward greener alternativesda perspective, Coordination Chemistry Reviews, 317, 157-166.
- Kapur, M. ve Mondal, M.K., 2013. Mass transfer and related phenomena for Cr(VI) adsorption from aqueous solutions onto *Mangifera indica* sawdust, Chemical Engineering Journal, 218, 138–146.
- Kim, N., Park, M. and Park, D., 2015. A new efficient forest biowaste as biosorbent for removal of cationic heavy metals, Bioresource Technology, 175, 629–632.
- Koby, M., 2004. Removal of Cr(VI) from aqueous solutions by adsorption onto hazelnut shell activated carbon: Kinetic and equilibrium studies, Bioresource Technology, 91 (3), 317.
- Kovo, A. and Alaya, S., 2014, Synthesis of Zeolite a for Adsorption Studies of Methylene Blue, Lap Lambert Academic Publishing, 124p.
- Kumar, A.S.K., Kalidhasan, S., Rajesh, V. and Rajesh, A.N., 2011. Application of cellulose clay composite biosorbent toward the effective adsorption and removal of chromium from industrial wastewater, Industrial & Engineering Chemistry Research, 51, 58-69.
- Lagergren, S., 1898. About the theory of so-called adsorption of soluble substance, Kung Sven. Vetén. Hand., 24, 1-39.
- Langmuir, I., 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, Journal of the American Chemical Society, 40, 1361–1403.
- Lata, H., Garg, V.K. and Gupta, R.K., 2008. Adsorptive Removal of Basic Dye by Chemically Activated Parthenium Biomass: Equilibrium and Kinetic Modeling, Desalination, 219, 250–261.

- Li, F., Cai, Y. and Zhang, J., 2018. Spatial characteristics, health risk assessment and sustainable management of heavy metals and metalloids in soils from Central China, Sustainability (Switzerland), 10(1), 91.
- Li, R., Liu, L. and Yang, F., 2013. Preparation of polyaniline/reduced graphene oxide nanocomposite and its application in adsorption of aqueous Hg(II), Chemical Engineering Journal, 229, 460–468.
- Liu, D., Sun, D. and Li, Y., 2010. Removal of Cu(II) and Cd(II) From Aqueous Solutions by Polyaniline on Sawdust, Separation Science and Technology, 46:2, 321-329.
- Lopez, E., Soto, B., Arias, M., Nunez, A., Rubinos, D. and Barral, M.T., 1998. Adsorbent properties of red mud and its use for wastewater treatment, Water Research, 32, 1314–1322.
- Malwade, K., Lataye, D., Mhaisalkar, V., Kurwadkar, S. and Ramirez, D., 2016. Adsorption of hexavalent chromium onto activated carbon derived from *Leucaena leucocephala* waste sawdust: kinetics, equilibrium and thermodynamics, International Journal of Environmental Science and Technology, 13, 2107–2116.
- Mansour, M.S., Ossman, M.E. and Farag, H.A., 2011. Removal of Cd (II) ion from waste water by adsorption onto polyaniline coated on sawdust, Desalination, 272, 301–305.
- Marsh, H. and Reinoso, F.R., 2006, Activated Carbon, Elsevier, 554p.
- Masel, R.I., 1996, Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces, Wiley-Interscience, 824p.
- Mattson, J.S. and Mark Jr., H.B., 1971, Activated Carbon, Marcel Dekker, NewYork.
- Mekonnen, E., Yitbarek, M. and Soreta, T.R., 2015. Kinetic and Thermodynamic Studies of the Adsorption of Cr(VI) onto Some Selected Local Adsorbents, South African Journal of Chemistry, 68, 45–52.
- Mestre, A.S., Pires, J., Nogueira, J.M.F. and Carvalho, A.P., 2007. Activated Carbons for the Adsorption of Ibuprofen, Carbon, 45, 1979–1988.
- Nagy, B., Maicaneanu, A., Indolean, C., Burca, S., Silaghi-Dumitrescu, L. and Majdik, C., 2013. Cadmium (II) ions removal from aqueous solutions using Romanian untreated fir tree sawdust: A green biosorbent, Acta Chimica Slovenica, 60, 263–273.
- Njimou, J.R., Măicăneanu, A., Indolean, C., Nanseu-Njiki, C.P. and Ngameni, E., 2016. Removal of Cd (II) from synthetic wastewater by alginate–Ayous wood sawdust (*Triplochiton scleroxylon*) composite material, Environmental Technology, 37:11, 1369-1381.

- Noh, J.S. and 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.
- Nomanbhay, S.M. and Palanisamy, K., 2004. Removal of heavy metals from industrial wastewater using chitosan coated oil palm shell charcoal, Electronic Journal of Biotechnology, 8, 43–53.
- Ozdes, D. and Duran, C., 2015. Equilibrium, Kinetics, and Thermodynamic Evaluation of Mercury (II) Removal from Aqueous Solutions by Moss (*Homalothecium sericeum*) Biomass, Environmental Progress & Sustainable Energy, 34, 1620-1628.
- Ozdes, D., Duran, C. and Senturk, H.B., 2011. Adsorptive removal of Cd(II) and Pb(II) ions from aqueous solutions by using Turkish illitic clay, Journal of Environmental Management, 92, 3082-3090.
- Ozdes, D., Gundogdu, A., Kemer, B., Duran, C. and Kucuk, M., 2014. Assessment of kinetics, thermodynamics and equilibrium parameters of Cr(VI) biosorption onto *Pinus brutia* Ten, Canadian Journal of Chemical Engineering, 92, 139-147.
- Pavlidis, G. and Tsihrintzis, V.A., 2018. Environmental Benefits and Control of Pollution to Surface Water and Groundwater by Agroforestry Systems: a Review, Water Resources Management, 32, 1–29.
- Pehlivan, E. and Altun, T., 2008. Biosorption of chromium(VI) ion from aqueous solutions using walnut, hazelnut and almond shell, Journal of Hazardous Materials, 155 (1), 378–384.
- Pepper, I.L., Gerba, C.P. and Brusseau, M.L., 2006, Environmental and Pollution Science, Academic Press, Cambridge, USA, 552p.
- Petriciolet, A.B. and Castillo, D.I.M., 2017, Adsorption Processes for Water Treatment and Purification, Springer, 256p.
- Pusch, R., 2015, Bentonite Clay: Environmental Properties and Applications, CRC Press, 360p.
- Qdais, H.A. and Moussa, H., 2004. Removal of heavy metals from wastewater by membrane processes: a comparative study, Desalination, 164, 105-110.
- Rafatullah, M., Sulaiman, O., Hashim, R. and Ahmad, A., 2009. Adsorption of copper (II), chromium (III), nickel (II) and lead (II) ions from aqueous solutions by meranti sawdust, Journal of Hazardous Materials, 170, 969–977.
- Rahman, M.S. and Islam M.R., 2009. Adsorption of Cd(II) Ions from Synthetic Waste Water Using Maple Sawdust, Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 32:3, 222-231.

- Rao, M.M., Ramana, D.K., Sessaiah, K., Wang, M.C. and Chien, S.W.C., 2009. Removal of Some Metal Ions by Activated Carbon Prepared from *Phaseolus aureus* Hulls, Journal of Hazardous Materials, 166, 1006–1013.
- Rashed, M.N., 2015. Biomonitoring and bioindicators for environmental pollution with heavy metals, Advances in Environmental Research, 43, 25-56.
- Rouquerol, J., Rouquerol, F., Llewellyn, P., Maurin, G., and Sing, K.S.W., 2013, Adsorption by Powders and Porous Solids, Second Edition: Principles, Methodology and Applications, Academic Press, 646p.
- Ruthven, D.M., 1984, Principles of Adsorption and Adsorption Processes, Wiley-Interscience, USA, 464p.
- Saeed, A., Iqbal, M. and Holl, W.H., 2009. Kinetics, equilibrium and mechanism of Cd²⁺ removal from aqueous solution by mungbean husk, Journal of Hazardous Materials, 168, 1467–1475.
- Sakan, S.M., Dević, G.J., Relić, D.J., Anđelković, I.B., Sakan, N.M. and Dorđević, D.S., 2015. Environmental Assessment of Heavy Metal Pollution in Freshwater Sediment, Serbia, Clean-Soil, Air, Water, 43(6), 838-845.
- Semerjian, L., 2010. Equilibrium and kinetics of cadmium adsorption from aqueous solutions using untreated *Pinus Halepensis* sawdust, Journal of Hazardous Materials 173, 236–242.
- Serencam, H., Gundogdu, A., Uygur, Y., Kemer, B., Bulut, V.N., Duran, C., Soylak, M. and Tufekci, M., 2008. Removal of Cadmium From Aqueous Solution by Nordmann Fir (*Abies Nordmanniana* (Stev.) Spach. Subsp. Nordmanniana) Leaves, Bioresource Technology, 99, 1992–2000.
- Serencam, H., Ozdes, D., Duran, C. and Senturk, H.B., 2014. Assessment of kinetics, thermodynamics and equilibrium parameters of Cu(II) adsorption onto *Rosa canina* seeds, Desalination and Water Treatment, 52 (16-18), 3226-3236.
- Siboni, M.S., Samarghandi, M.R., Azizian, S., Kim, W.G. and Lee, S.M., 2011. The Removal of Hexavalent Chromium from Aqueous Solutions Using Modified Holly Sawdust: Equilibrium and Kinetics Studies, Environmental Engineering Research, 16(2), 55-60.
- Singer, A. and Galan, E., 2011, Developments in Palygorskite-Sepiolite Research, Elsevier, 520p.
- Sönmezay, A., Öncel, M.S. and Bektaş, N., 2012. Adsorption of Lead and Cadmium Ions from Aqueous Solutions Using Manganoxide Minerals, Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 22, 3131–3139.

- 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, Chemical Engineering Journal, 117, 79–91.
- Stoeppler, M. and Piscator M., 1988, Cadmium (Environmental Toxin Series, Vol 2), Springer-Verlag, United Kingdom, 235p.
- T.C. Resmi Gazete, Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, (31.12.2004 tarih ve 25687 sayılı)
- Tahir, S.S. and Naseem, R., 2007. Removal of Cr(III) from tannery wastewater by adsorption onto bentonite clay, Separation and Purification Technology, 53, 312–321.
- Tan, I.A.W., Ahmad, A.L. and Hameed, B.H., 2008. Preparation of Activated Carbon from Coconut Husk: Optimization Study on Removal of 2,4,6-Trichlorophenol Using Response Surface Methodology, Journal of Hazardous Materials, 153, 709–717.
- Taty-Costodes, V.C., Fauduet, H., Porte, C. and Delacroix, A., 2003. Removal of Cd(II) and Pb(II) ions from aqueous solutions by adsorption onto sawdust of *Pinus Sylvestris*, Journal of Hazardous Materials, 105, 121–142.
- Temkin, M.J. and Pyzhev, V., 1940. Recent modifications to Langmuir isotherms, Acta Physiochim. USSR, 12, 217-222.
- Ulmanu, M., Maranon, E., Fernandez, Y., Castrillon, L., Anger, I. and Dumitriu, D., 2003. Removal of copper and cadmium ions from diluted aqueous solutions by low cost and waste material adsorbents, Water, Air and Soil Pollution, 142, 357–373.
- Unuabonah, E.I., Adebawale, K.O., Olu-Owalabi, Yang, L.Z., 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 <https://www.makaleler.com/mese-agaci-nedir-ozellikleri-nelerdir>
- Vázquez, G., González, J.A., Freire, S., López-Lorenzo, M. and Antorrena, G., 2002. Removal of cadmium and mercury ions from aqueous solution by sorption on treated *Pinus pinaster* bark: kinetics and isotherms, Bioresource Technology, 82, 247–251.
- 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, Chemical Engineering Journal, 184, 147–155.
- Verma, A., Chakraborty, S. and Basu, J., 2006. Adsorption study of hexavalent chromium using tamarind hull-based adsorbents, Separation and Purification Technology, 50, 336–341.

- Weber Jr, W.J. and Morriss, J.C., 1963. Kinetics of adsorption on carbon from solution, Journal of the Sanitary Engineering Division, 89, 31–60.
- Wilson, K., Yang, H., Seo, C.W. and Marshall, W.E., 2006. Select Metal Adsorption by Activated Carbon Made from Peanut Shells, Bioresource Technology, 97, 2266–2270.
- Yang, J., Yu, M. and Chen, W., 2015. Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution by activated carbon prepared from longan seed: kinetics, equilibrium and thermodynamics, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 21, 414–422.
- Yang, J.-S., Park, Y.-T., Baek, K. and Choi, J., 2010. Removal of Metal Ions From Aqueous Solutions Using Sawdust Modified with Citric Acid or Tartaric Acid, Separation Science and Technology, 45, 1963-1974.
- Yang, P., Guo, D., Chen, Z., Cui, B., Xiao, B., Liu, S. and Hu, M., 2017. Removal of Cr (VI) from aqueous solution using magnetic biochar synthesized by a single step method, Journal of Dispersion Science and Technology, 38:11, 1665-1674.
- Yang, R.T., 2003, Adsorbents: Fundamentals and Applications, Wiley-Interscience, 424p.
- Yücedağ, C. and Gailing, O., 2013. Morphological and genetic variation within and among four *Quercus petraea* and *Q. robur* natural populations, Turkish Journal of Botany, 37, 619-629.
- Zhang, X., Zhang, L. and Li, A., 2018. *Eucalyptus* sawdust derived biochar generated by combining the hydrothermal carbonization and low concentration KOH modification for hexavalent chromium removal, Journal of Environmental Management, 206, 989-998.
- Zheng, L., Dang, Z., Zhu, C., Yi, X., Zhang, H. and Liu, C., 2010. Removal of Cadmium (II) from Aqueous Solution by Corn Stalk Graft Copolymers, Bioresource Technology, 101, 5820–5826.

ÖZGEÇMİŞ

Trabzon'un Maçka İlçesinde 08/09/1986 yılında doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini yine Maçka'da tamamladı. 2005 yılında Atatürk Üniversitesi Bayburt Meslek Yüksekokulu Kimya Teknolojileri Bölümünde ön lisansını tamamladıktan sonra Atatürk Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümünde lisans eğitimini tamamlayarak 2012 yılında mezun oldu. Mezun olduktan sonra Çevre ve Şehircilik Bakanlığı tarafından verilen Çevre Görevlisi Belgesini alarak 30.01.2013 ile 05.11.2015 yılları arasında özel sektörde 40'ı aşkın firmaya Çevre Görevlisi olarak hizmet verdi. Sonrasında 05.11.2015 tarihinde Çevre Ölçüm ve Analiz Laboratuvarı olarak hizmet veren akredite bir laboratuvarı kurulum aşamasından itibaren günümüze kadar görev aldı. 2015 yılı Bahar döneminde Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Ormancılık ve Çevre Bilimleri Anabilim Dalında halen devam ettiği yüksek lisans eğitimine başladı.