

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**

**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**KADMİYUM(II) VE NİKEL(II) İYONLARININ KARAYOSUNU  
(*HOMALOTHECIUM SERICEUM*) ÜZERİNDE ADSORPSİYONLA SU VE ATIK  
SULARDAN UZAKLAŞTIRILMASI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Kimyager Burçin İPEK**

**NİSAN 2014**

**TRABZON**

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**KADMİYUM(II) VE NİKEL(II) İYONLARININ KARAYOSUNU  
(*HOMALOTHECIUM SERICEUM*) ÜZERİNDE ADSORPSİYONLA SU VE ATIK  
SULARDAN UZAKLAŞTIRILMASI**

**Kimyager Burçin İPEK**

**Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde  
“YÜKSEK LİSANS (KİMYA)”  
Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 11 / 03/ 2014  
Tez Savunma Tarihi : 04/ 04/ 2014**

**Tez Danışmanı: Doç. Dr. Celal DURAN  
İkinci Tez Danışmanı: Doç. Dr. Duygu ÖZDEŞ**

**Trabzon 2014**

**Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**

**Kimya Anabilim Dalında**

**Burçin İPEK Tarafından Hazırlanan**

**KADMİYUM(II) VE NİKEL(II) İYONLARININ KARAYOSUNU  
(*HOMALOTHECIUM SERICEUM*) ÜZERİNDE ADSORPSİYONLA SU VE ATIK  
SULARDAN UZAKLAŞTIRILMASI**

**başlıklı bu çalışma, Enstitü Yönetim Kurulunun 18/ 03/ 2014 gün ve 1545 sayılı  
kararıyla oluşturulan jüri tarafından yapılan sınavda**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**olarak kabul edilmiştir.**

**Jüri Üyeleri**

**Başkan : Prof. Dr. Münevver SÖKMEN .....**

**Üye : Doç. Dr. Celal DURAN .....**

**Üye : Doç. Dr. İbrahim ALP .....**

**Prof. Dr. Sadettin KORKMAZ**

**Enstitü Müdürü**

## ÖNSÖZ

Bu tez kapsamında Doğu Karadeniz Bölgesi'nde oldukça fazla görülen karayosununun çeşitli yöntemlerle karakterizasyonu gerçekleştirilmiş ve karayosunu üzerinde inorganik karakterli bazı sulu ortam kirleticilerinin adsorpsiyon yöntemiyle uzaklaştırılabilirliği incelenmiştir.

Çalışmalarım boyunca tezin her aşamasında beni yönlendiren ve tezin şekillenmesinde yaptıkları katkılardan dolayı tez danışmanım sayın Doç. Dr. Celal DURAN'a ve tez ikinci danışmanım sayın Doç.Dr. Duygu ÖZDEŞ'e teşekkürlerimi bir borç bilirim. Üzerimden desteğini, değerli vaktini, bilgi birikimini ve özverisini hiçbir şekilde esirgemeyen deneysel çalışmalarda ve yorumlamalarda katkılarını gördüğüm sayın hocam ve çalışma arkadaşım Doktora öğrencisi Arş. Gör. Nurcan ÖZTÜRK'e tüm kalbimle en içten teşekkürlerimi sunarım. Aynı laboratuvarı paylaştığım çalışma arkadaşlarım Yüksek Lisans öğrencisi Arş. Gör. S.Oğuz TÜMAY ve Doktora öğrencisi Murat YAZAR' a da desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Hayatımda varlıklarıyla bana sahip olamadığım kardeş duygusunu yaşatan; dostlarım, arkadaşlarım, mutluluklarım olan Kimyager Egemen GÜNER ve Cansu ALKAN'a, Yüksek Kimyager İlksen KUYUMCU, Mahmut ÖZKAN ve M.Ali TEKİNCANLI'ya her zaman olduğu gibi desteklerini çalışmalarım boyunca da eksik etmedikleri için teşekkür ederim.

Doğduğum andan itibaren o küçücük ellerimi tüm sevgileriyle avuçları içerisinde tutan her anımda, adımda, kararımda yanımda ve arkamda duran maddi manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen; o temiz yürekleriyle, insaniyet duygularıyla beni yetiştiren ve bugünlere getiren, dünyada bir evladın sahip olabileceği en mükemmel, en tarifsiz annesi (Aslı İpek) ve babasına (Orhan İPEK); küçük canım aileme teşekkür ederim.

Burçin İpek

Trabzon 2014

## TEZ BEYANNAMESİ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Kadmiyum(II) ve Nikel(II) İyonlarının Karayosunu (*Homalothecium Sericeum*) Üzerinde Adsorpsiyonla Su ve Atıksulardan Uzaklaştırılması” başlıklı bu çalışmayı baştan sona kadar danışmanım Doç. Dr. Celal DURAN’ın sorumluluğunda tamamladığımı, örnekleri kendim topladığımı, deneyleri ilgili laboratuarlarda yaptığımı, başka kaynaklardan aldığım bilgileri metinde ve kaynakçada eksiksiz olarak gösterdiğimi, çalışma sürecinde bilimsel araştırma ve etik kurallara uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim. 04/ 04/ 2014

Burçin İPEK

## İÇİNDEKİLER

	<b><u>Sayfa No</u></b>
ÖNSÖZ .....	III
TEZ BEYANNAMESİ .....	IV
İÇİNDEKİLER .....	V
ÖZET .....	VIII
SUMMARY .....	IX
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	X
TABLolar DİZİNİ .....	XII
SEMBOLLER DİZİNİ .....	XIII
1. GENEL BİLGİLER .....	1
1.1. Giriş .....	1
1.2. Suyun Canlılar İçin Önemi .....	2
1.3. Su Kaynakları .....	2
1.4. Su Kirliliği .....	3
1.4.1. Sularda Ağır Metal Kirliliği .....	3
1.5. Ağır Metallerin Çevreye ve Sağlığa Olumsuz Etkileri .....	4
1.5.1. Nikel(Ni) .....	5
1.5.2. Kadmiyum(Cd) .....	6
1.6. Su Kirliliğine ve Korunmasına Karşı Alınabilecek Önlemler .....	8
1.7. Atıksular ve Arıtımı .....	9
1.8. Adsorpsiyon Temel Tanımı .....	9
1.8.1. Önemli Adsorban Çeşitleri .....	10
1.9. Karayosunu .....	11
1.10. Adsorpsiyon Teorisi .....	12
1.11. Adsorpsiyon Tipleri .....	13
1.11.1. Fiziksel Adsorpsiyon .....	13
1.11.2. Kimyasal Adsorpsiyon .....	13
1.12. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler .....	14
1.13. Adsorpsiyon Dengesi ve İzotermleri .....	14
1.13.1. Langmuir İzotermi .....	15

1.13.2.	Freundlich İzotermi .....	17
1.14.	Adsorpsiyon Kinetiği .....	18
1.14.1.	Yalancı Birinci Mertebeden Kinetik Model .....	19
1.14.2.	Yalancı İkinci Mertebeden Kinetik Model .....	20
1.14.3.	Tanecik İçi Difüzyon Modeli.....	20
1.15.	Adsorpsiyon Çalışmaları Hakkında Literatür Bilgisi.....	21
2.	DENEYSEL ÇALIŞMALAR .....	25
2.1.	Materyal ve Metot .....	25
2.1.1.	Karayosunu( <i>Homalothecium Sericeum</i> ) .....	25
2.1.2.	Kullanılan Kimyasallar .....	25
2.1.3.	Kullanılan Cihazlar .....	26
2.1.4.	Karayosununun Karakterizasyonu .....	26
2.1.4.1.	Nem Miktarı Tayini.....	27
2.1.4.2.	pH ve Nötral Yük Noktasındaki pH ( $pH_{pzc}$ ) .....	27
2.1.4.3.	FT-IR Analizi.....	28
2.1.4.4.	Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) Analizleri .....	28
2.1.4.5.	İyot Sayısı Tayini .....	28
2.1.4.6.	BET Yüzey Alanının Bulunması .....	29
2.1.5.	Adsorpsiyon Çalışmaları .....	29
3.	BULGULAR VE TARTIŞMA .....	31
3.1.	Karakterizasyon .....	31
3.1.1.	FT-IR Analizi.....	31
3.1.2.	Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) Analizi .....	33
3.1.3.	pH ve $pH_{pzc}$ Tayinleri .....	34
3.1.4.	İyot Sayısı Tayini .....	36
3.2.	Sulu Çözeltiden Adsorpsiyon Çalışmaları.....	36
3.2.1.	Sulu Çözeltiden Metal Adsorpsiyonuna Başlangıç pH'sının Etkisi .....	36
3.2.2.	Adsorpsiyona Denge Süresinin Etkisi ve Adsorpsiyon Kinetiği .....	39
3.2.3.	Adsorpsiyona Başlangıç Metal Konsantrasyonunun Etkisi ve Adsorpsiyon İzotermi.....	42
3.2.4.	Sulu Çözeltiden Metal Adsorpsiyonuna Adsorban Miktarının Etkisi.....	50
3.2.5.	Sulu Çözeltiden Metal Adsorpsiyonuna Tuz Etkisi .....	52

4.	SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	55
5.	KAYNAKLAR .....	57
ÖZGEÇMİŞ		



Yüksek Lisans Tezi

ÖZET

KADMİYUM(II) VE NİKEL(II) İYONLARININ KARAYOSUNU (*HOMALOTHECIUM  
SERICEUM*) ÜZERİNDE ADSORPSİYONLA SU VE ATIK SULARDAN  
UZAKLAŞTIRILMASI

Burçin İPEK

Karadeniz Teknik Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı  
Danışman: Doç. Dr. Celal DURAN  
2014, 63Sayfa

Günümüzde en önemli çevre problemlerinden biri atık sulardaki ağır metallerin sebep olduğu kirliliktir. Bu çalışmada su ve atık sularda yer alan Cd(II) ve Ni(II) iyonlarının atık sulardan uzaklaştırılmasında Doğu Karadeniz Bölgesi'nde yaygın olarak yetişen karayosununun kullanılabilirliği araştırılmıştır. Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan karayosunu hiçbir fiziksel ya da kimyasal ön işleme tabi tutulmamıştır. Karayosunu BET yüzey alanı, nem tayini, FT-IR analizleri, SEM analizleri, pH ve  $pH_{pzc}$  analizi gibi çeşitli yöntemlerle karakterize edildikten sonra adsorban olarak kullanılmıştır. Adsorpsiyon deneyleri kesikli sistemle yürütülmüştür. Başlangıç pH'sı, başlangıç adsorbat konsantrasyonu, adsorban miktarı, denge süresi ve tuz etkisi gibi parametrelerinin Cd(II) ve Ni(II) giderimine etkileri incelenmiştir. Adsorpsiyon kinetiği; birinci ve ikinci mertebeden hız ifadeleri ile parçacık içi difüzyon modeli kullanılarak incelenmiştir. Adsorpsiyonun mekanizmasını açıklamak için Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri kullanılmıştır. Kinetik analizler deneysel verilerin yalancı ikinci mertebe kinetik modelle uyum içinde olduğunu göstermiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda pH 7 olarak belirlenmiş ve adsorpsiyon olayının Cd(II) ve Ni(II) iyonları için sırasıyla 60 ve 30 dakikada dengeye ulaştığı gözlenmiştir. Sonuç olarak karayosununun sulardan Cd(II) ve Ni(II) iyonlarının uzaklaştırılmasında etkili bir adsorban kullanılabileceği ortaya konulmuştur.

**Anahtar Kelimeler:** Karayosunu, Adsorpsiyon, Ağır metal, Kirlilik, Kinetik, İzoterm

Master Thesis

SUMMARY

REMOVAL OF CADMIUM (II) AND NICKEL (II) IONS BY ADSORPTION ON  
MOSS (*HOMALOTHECIUM SERICEUM*) FROM WATER AND WASTE WATER

Burçin İPEK

Karadeniz Technical University  
The Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Chemistry Graduate Program

Supervisor: Assoc. Prof. Celal DURAN

2014, 63 Pages

Nowadays, the heavy metal pollution in wastewaters is considered as one of the most important environmental problems. In this study, the usability of moss, which grows widely in the eastern Black Sea region, was evaluated for the removal of Cd(II) and Ni(II) ions from water and wastewaters. The moss was used without any physical or chemical pretreatment. After characterized the moss by using BET surface area, moisture content, FTIR and SEM analyses, pH and  $pH_{pzc}$  analyses, it was utilized as an adsorbent. Adsorption tests were carried out with batch technique. The effects of initial pH, initial concentration of metal ions, adsorbent concentration, contact time, and ionic strength removal of Ni(II) and Cd(II) ions has been investigated. The adsorption kinetics were analysed by using pseudo first order kinetic model, pseudo second order kinetic model and intraparticle diffusion model. The Langmuir and Freundlich isotherm models were used in order to explain the adsorption mechanisms. Kinetic studies show that the kinetic data were well described by the pseudo-second-order kinetic model. As a result of experiments, optimum pH is determined as 7. The equilibrium time for Cd(II) and Ni(II) ions respectively were reached at 60 and 30 minutes. Consequently, it has been revealed that the moss can be used efficiently in the removal of Cd(II) and Ni(II) ions from water and wastewaters.

**Key Words:** Moss, Adsorption, Heavy metal, Pollutant, Kinetics, Isotherm

## ŞEKİLLER DİZİNİ

### Sayfa No

Şekil 1.	Kirletici türlerin sulu çözeltiden adsorpsiyonunun aşamaları.....	12
Şekil 2.	Karayosunun genel görünüşü [63]. .....	25
Şekil 3.	Karayosunu için FT-IR spektrumu (a) adsorpsiyondan önce (b) Cd(II) adsorpsiyonundan sonra (c) Ni(II) adsorpsiyonundan sonra.....	32
Şekil 4.	Karayosunun adsorpsiyondan önceki 2500 ve 5000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü .....	33
Şekil 5.	Ni(II) iyonlarını adsorplamış karayosunun 2500 ve 5000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü .....	33
Şekil 6.	Cd(II) iyonlarını adsorplamış karayosunun 2500 ve 5000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü .....	34
Şekil 7.	Başlangıç pH'sına karşı denge pH'sının değişimi .....	35
Şekil 8.	pH <sub>pzc</sub> tayini için başlangıç pH'sına karşı ΔpH (Başlangıç pH'sı ile denge pH'sı arasındaki fark) değişimi .....	35
Şekil 9.	Sulu çözeltiden Cd(II) iyonlarının karayosunu üzerinde adsorpsiyonuna baş. pH'sının etkisi (Baş. Cd(II) kons.: 50 mg L <sup>-1</sup> , adsorban kons.: 2,0 g L <sup>-1</sup> ) .....	37
Şekil 10.	Sulu çözeltiden Ni(II) iyonlarının karayosunu üzerinde adsorpsiyonuna baş. pH'sının etkisi (Baş. Ni(II) Kons.: 50 mg L <sup>-1</sup> , adsorban kons.: 2,0 g L <sup>-1</sup> ) .....	38
Şekil 11.	Çözeltide değişen pH'larda metal türleri dağılımı (a) Cd(II) ve (b) Ni(II) .....	39
Şekil 12.	Karayosunu ile adsorpsiyona denge süresinin etkisi (Baş. metal kons.: 50 mg L <sup>-1</sup> , adsorban miktarı: 2,0 g L <sup>-1</sup> ) .....	40
Şekil 13.	İkinci mertebeden kinetik model.....	41
Şekil 14.	Karayosunu üzerinde adsorpsiyonla metal gideriminde başlangıç metal konsantrasyonunun adsorpsiyon miktarı üzerine etkisi (pH: 7,0; adsorban kons.: 2,0 g L <sup>-1</sup> ) .....	43
Şekil 15.	Karayosunu üzerinde adsorpsiyonla metal gideriminde başlangıç metal konsantrasyonunun adsorpsiyon yüzdesi üzerine etkisi (pH: 7,0; adsorban kons.: 2,0 g L <sup>-1</sup> ) .....	43
Şekil 16.	Karayosunu ile Cd(II) iyonunun adsorpsiyonu için Langmuir izoterm modeli...45	
Şekil 17.	Karayosunu ile Cd(II) iyonunun adsorpsiyonu için Freundlich izoterm modeli .45	
Şekil 18.	Karayosunu ile Ni(II) iyonunun adsorpsiyonu için Langmuir izoterm modeli ...46	
Şekil 19.	Karayosunu ile Ni(II) iyonunun adsorpsiyonu için Freundlich izoterm modeli..46	
Şekil 20.	Cd(II) iyonunun karayosunu üzerinde adsorpsiyonunda R <sub>L</sub> değerleri değişimi...47	
Şekil 21.	Ni(II) iyonunun karayosunu üzerinde adsorpsiyonunda R <sub>L</sub> değerleri değişimi...48	
Şekil 22.	Karayosunu ile adsorpsiyonda adsorban konsantrasyonunun adsorpsiyon miktarı üzerine etkisi (Baş. kons.: Cd(II) için 50 mg L <sup>-1</sup> ).....	50
Şekil 23.	Karayosunu ile adsorpsiyonda adsorban konsantrasyonunun adsorpsiyon yüzdesi üzerine etkisi (Baş. kons.: Cd(II) için 50 mg L <sup>-1</sup> ).....	51

Şekil 24. Karayosunu ile adsorpsiyonda adsorban konsantrasyonunun adsorpsiyon miktarı üzerine etkisi (Baş. kons.: Ni(II) için 50 mg L <sup>-1</sup> ) .....	51
Şekil 25. Karayosunu ile adsorpsiyonda adsorban konsantrasyonunun adsorpsiyon yüzdesi üzerine etkisi (Baş. kons.: Ni(II) için 50 mg L <sup>-1</sup> ) .....	52
Şekil 26. Ni(II) iyonunun karayosunu üzerinde giderimine bazı tuzların etkisi (pH: 7,0, Baş Ni(II) kons.: 50 mg L <sup>-1</sup> ) .....	53
Şekil 27. Cd(II) iyonunun karayosunu üzerinde giderimine bazı tuzların etkisi (pH: 7,0, Baş Cd(II) kons.: 50 mg L <sup>-1</sup> ) .....	53

## TABLULAR DİZİNİ

### Sayfa No

Tablo 1. Nikel içeren sanayi atıksularının alıcı ortama deşarj standartları .....	6
Tablo 2. Kadmiyum içeren sanayi atıksularının alıcı ortama deşarj standartları .....	7
Tablo 3. $R_L$ değerleri ve adsorpsiyon türü.....	17
Tablo 4. Analizlerde kullanılan cihazlar .....	26
Tablo 5. Karayosunun bazı karakterizasyon sonuçları .....	31
Tablo 6. Adsorpsiyon kinetik model sabitleri .....	42
Tablo 7. Tanecik içi difüzyon modeli sabitleri.....	42
Tablo 8. Karayosunu ile adsorpsiyon için Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri.....	47
Tablo 9. Çeşitli adsorbanların Ni(II) iyonu için Langmuir adsorpsiyon kapasiteleri .....	49
Tablo 10. Çeşitli adsorbanların Cd(II) iyonu için Langmuir adsorpsiyon kapasiteleri .....	49

## SEMBOLLER DİZİNİ

AK	: Aktif karbon
$b$	: Enerji ile ilgili Langmuir sabiti ( $L \text{ mg}^{-1}$ )
BET	: Brunaur-Emmet-Teller
$C$	: Sınır tabaka kalınlığını karakterize eden sabit ( $\text{mg g}^{-1}$ )
$C_a$	: Adsorbanın birim kütlesinde tutulan madde miktarı ( $\text{mg L}^{-1}$ )
$C_e$	: Denge konsantrasyonu ( $\text{mg L}^{-1}$ )
$C_o$	: Başlangıç adsorbat konsantrasyonu ( $\text{mg L}^{-1}$ )
FAAS	: Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometri
FT-IR	: Fourier Transform Infrared Spectroscopy
K	: Kelvin
$k_1$	: Yalancı birinci mertebeden hız sabiti ( $\text{min}^{-1}$ )
$k_2$	: Yalancı ikinci mertebeden hız sabiti ( $\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ )
$K_d$	: Adsorpsiyon denge sabiti
$K_f$	: Adsorpsiyon kapasitesi ile ilgili Freundlich sabiti ( $\text{mg g}^{-1}$ )
$k_{id}$	: Tanecik içi difüzyon hız sabiti ( $\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1/2}$ )
$m$	: Madde miktarı
$M_A$	: Atom ya da mol kütlesi ( $\text{g mol}^{-1}$ )
mg	: Miligram
$n$	: Adsorpsiyon yoğunluğu ile ilişkili Freundlich sabiti
$^{\circ}\text{C}$	: Derece

$P$	: Basınç
$P/P_0$	: Bağlı basınç
pH	: Sulu çözeltide çözünen türün $H^+$ iyonları aktivitesinin eksi logaritması
$pH_{pzc}$	: Nötral yük noktasındaki pH
$P_0$	: Doygunluk buhar basıncı
$q_e$	: Adsorbanın 1 g'ında tutulan madde miktarı ( $mg\ g^{-1}$ )
$q_{maks}$	: 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
$S_{BET}$	: BET yüzey alanı ( $m^2\ g^{-1}$ )
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskop
$T$	: Sıcaklık ( $^{\circ}C$ ya da K)
$t$	: Zaman
$V$	: Hacim

# 1.GENEL BİLGİLER

## 1.1.Giriş

Ekosistem olarak adlandırılan, üzerinde canlıların hayatlarını sürdürmekte olduğu dış ortamın fiziksel bileşenlerini hava, su ve toprak oluşturmaktadır. Bu temel unsurlar üzerindeki olumsuz etkiler sebebiyle dış ortamın biyolojik bileşenleri olan insan, hayvan, bitki ve diğer mikroorganizmaların çeşitli sebeplerle etkilenmesi bir takım problemleri meydana getirmektedir. Katı, sıvı ve gaz haldeki çeşitli kaynaklardan gelen kirlleticilerin bu biyolojik bileşenlere hava, su ve toprakta birikerek ulaşması çevre kirliliğinden kaynaklanmaktadır.

Geçmişten bugüne hızla artan dünya nüfusu ve bu nüfusun ihtiyaçlarının karşılanmasının yolu teknolojinin gelişmesini gerekli kılmıştır. Gelişen teknoloji ise beraberinde hızla doğal kaynakları hunharca tüketen endüstrileşmeyi getirmiştir.

Endüstrileşme adına bir kenara atılan çevre ise doğanın kendini ve dengesini koruyamamasına neden olmuştur. Ekosistemin bileşenlerinin olumsuz yönde etkilendiği, madde ve enerji döngülerinin bozulduğu çarpık kentleşme, hızlı nüfus artışı ve sanayileşme ile birlikte gelen çevre problemleri su, hava, toprak ve gürültü kirliliği olarak sınıflandırılmıştır [1].

Büyük bir yok olma tehlikesine maruz kalan birçok türün yaşam alanı olan akarsu ve göller olan, sulama ve elektrik enerjisi üretmek için baraj ve göletlerde toplanan, kanalizasyon ve sanayi atıksularının arıtılmaksızın verildiği, tarımsal mücadele adına kullanılan kimyasalların karıştığı bu doğal su kaynakları kirlenmekte ve doğal özelliklerini kaybetmektedir [2].

Doğal özelliklerini içerdiği ağır metal iyonları ile kaybeden endüstriyel atıksular en önemli çevre sorunlarından biri haline gelmiştir. Ekolojik çevrimle beraber toprak ve sudan canlı organizmaya geçen, biyolojik bozunma ile zararsız hale getirilemeyen bu ağır metal iyonları (nikel, demir, bakır, kadmiyum, arsenik, civa, kurşun vb...) deri hastalıklarından merkezi sinir sistemi bozukluklarına kadar çeşitli sağlık sorunlarına neden olabilmektedir. Canlı yaşamına bu denli tehdit oluşturan, organizma üzerinde belli dozlarda zehir etkisi gösteren bu ağır metallerin su ve endüstriyel atıksulardan uzaklaştırılması gerekmektedir.



Bu nedenle çeşitli arıtım yöntemleri arasından kolay uygulanabilirliği ve ucuz olması bakımından adsorpsiyon en çok tercih edilen yöntem haline gelmiştir [3].

Tüm bu temel problemlerden hareketle bu tez kapsamında; sulu çözeltilerden Cd(II) ve Ni(II) iyonlarının adsorpsiyon yöntemi ile uzaklaştırılmasında adsorban olarak karayosununun kullanılabilirliği araştırılmıştır.

## 1.2. Suyun Canlılar İçin Önemi

Su, insan ve diğer canlıların temel ihtiyaçlarının başında gelir. Erişkin bir insanın vücut ağırlığının %90'ı sudur ve dokuların beslenmesi için gerekli maddeleri ve idrarla dışarı atılacak atıkları taşır. Çeşitli hücre metabolizması süreçlerine, enzim tepkimelerine katılır, iyonlaşma olaylarının gerçekleşmesini sağlar. Ayrıca vücut sıcaklığının ayarlanmasında da önemli rol oynamaktadır [4].

İnsanların içme, kullanma, endüstri ve tarımsal sulama gibi ihtiyaçlarını karşıladığı su çeşitli sebeplerle kirlenmekte ve tabiata tekrar geri verilen kirlenmiş su kaynaklarının tekrar kullanılabilme imkanları azalmaktadır. Kullanım sırasında ya da kullanımın hemen ardından alıcı ortama sunulmadan alınacak her türlü önlemlerle bu durumun karşısına geçilmek amaçlanmaktadır [5].

## 1.3. Su Kaynakları

Su temini ile çevre kalitesinin yakın ilişkisi vardır. Toplumların gelişmişliği, evlerinde uygun kalitede ve yeterli miktarda suyun bulunmasına bağlıdır. Bunun için ilk önce toplumların ihtiyacı olan gerekli suyun temin edilmesi; ikinci olarak da çeşitli şekillerde kullanılmış olan bu suların çevreye zarar vermeyecek şekilde uzaklaştırılması hayati önemi olan iki konudur. Su kaynaklarının bir kısmı artan ihtiyaçları karşılamak üzere tüketilirken, bir kısmı da gerekli tedbirler zamanında alınmadığı için kirlenmek suretiyle kullanılmaz hale getirilmektedir. Her ülke kendi su kaynaklarının en uygun şekilde kullanılmasını sağlayan önlemler almak zorundadır. Bunun için;

- ✓ Yeni su kaynakları aranarak su rezervlerinin artırılması,
- ✓ Yer altı ve yerüstü su kaynaklarının kirlenmesinin önlenmesi,
- ✓ Arıtma metot ve tekniklerinin geliştirilmesi,
- ✓ Tuzlu sulardan tatlı su elde etme metotlarının geliştirilmesi,

- ✓ Su kayıplarının ve aşırı su kullanımının önlenmesi,
- ✓ Kullanılmış sulardan faydalanılması,

gerekmektedir [6].

#### **1.4. Su Kirliliği**

Su kaynağının kimyasal, fiziksel, bakteriyolojik, radyoaktif ve ekolojik özelliklerinin olumsuz yönde değişmesi şeklinde gözlenen ve doğrudan veya dolaylı yoldan biyolojik kaynaklarda, insan sağlığında, balıkçılıkta, su kalitesinde ve suyun diğer amaçlarla kullanılmasında engelleyici bozulmalar yaratacak madde veya enerji atıklarının boşaltılması su kirliliği olarak ifade edilir [7].

Suların korunacağı kirletici etkenler; su ortamlarında evsel, endüstriyel, tarımsal, deniz trafiği ve benzeri kaynaklardan dolayı kirlenmeye neden olan başlıca etkenler aşağıda belirtilmiştir.

- ✓ Fekal atıklar,
- ✓ Organik atıklar,
- ✓ Kimyasal Atıklar,
- ✓ Aşırı üretim artışına neden olan besin maddelerinin, alıcı ortamın dengesini bozacak şekilde aşırı boşaltımı,
- ✓ Radyoaktif atıklar,
- ✓ Denizden dibinden taranan malzeme, çamur, çöp ve hafriyat artıklarının ve benzeri atıkların boşaltımı,
- ✓ Gemi ve diğer deniz araçlarından kaynaklanan petrol türevli katı ve sıvı atıklar,
- ✓ Yukarıda sayılanların dışında kalan tehlikeli ve zararlı maddeler tebliğinde sınır değerler getirilen maddeler.

##### **1.4.1. Sularda Ağır Metal Kirliliği**

Endüstri kaynaklı ağır metal içeren atıklar genellikle son durak olarak toprakta buluşurlar ve çamurlara adsorbe olmuş halde çok uzaklara kadar taşınabilirler. Bu ağır metallerce zengin çamurlar toprağı olduğu gibi yüzey sularını da kirletirler.

Evsel ve endüstriyel kaynaklardan gelen ağır metal kirleticilerinin sucul ekosistemler üzerine olumsuz etki yapması, besin zincirindeki toksik maddelerin birikiminin artmasına ve biyolojik çeşitliliğin azalmasına neden olmaktadır [8].

Suda düşük konsantrasyonlarda bulunduğu dahi birçok hastalık ve ölüme sebep olan taşınabilen ve çözünebilir ağır metal türleri; biyolojik olarak parçalanamaz ve canlı organizmalarda toksik ve kanserojen etkilerinin yanısıra birikme eğilimi göstermektedirler [9].

### **1.5. Ağır Metallerin Çevreye ve Sağlığa Olumsuz Etkileri**

Yoğunluğu  $5 \text{ g/cm}^3$ 'ün üzerindeki elementlere ağır metal adı verilir. Bu sıradan tanım 16'sı yapay olan 69 elementi içine almaktadır. Sözü edilen 69 element arasında antimon, arsenik, kadmiyum, krom, kobalt, bakır, demir, kurşun, civa, nikel, gümüş, talyum, kalay, vanadyum ve çinko genellikle kirliliğe sebep olmaktadır [10,11].

Ağır metaller toprakta bulunan organik maddelere güçlü bir şekilde adsorbe olurlar. Özellikle düşük pH'lı topraklarda bitkiler tarafından ağır metal alımı daha da artar. Bu yüzden ağaç kökleri, ağaç yaprakları, gövdeleri ve kabukları ağır metal içerebilirler [12].

Topraktaki yüksek metal içeriği nedeniyle enzim fonksiyonları etkilenen bitkiler ve istenmeyen nütrientlerin oluşumu ve vitaminlerin yapılarının bozulması, yaşamlarını sürdürebilmek için bitkilere bağımlı olan hayvanlar içinde önemli bir tehlikedir. Hayvanlar çok miktarda bitki yediklerinde ağır metaller vücutlarında birikebilir[13].

Ağır metallerin az miktarları çevremizde ve gıdalarımızda bulunmaktadır ve gerçekten sağlığa yararlıdır. Fakat her birinin fazlası aşırı ve sürekli bir toksisiteye sebep olabilir. Ağır metal toksisitesi; hasarlı veya azalmış zihinsel ve merkezi sinir fonksiyonları ile sonuçlanabilir ve kan bileşimi, akciğerler, böbrekler, karaciğer ve diğer hayati organlara hasar verebilir. Uzun süreli etkileşimde yavaş fiziksel ilerlemesinde, Alzheimer hastalığı, Parkinson hastalığı, kas distrofisi, multiple skleroz gibi kas ve nörolojik dejeneratif süreçlerle sonuçlanabilir. Bazı metaller veya bunların bileşikleri ile tekrarlanan uzun süreli temas alerji ve hatta kansere yol açabilir [14].

### 1.5.1. Nikel(Ni)

Sularda kirliliğe sebep olan ağır metallere biri olan nikel yer kabuğunun ağırlıkça % 2'sini oluşturmaktadır. Nikel, manganez ve kobalt gibi ilk defa İsveç' de, 1751'de Axel Cronstedt tarafından gersdorfit (NiAsS) cevheri araştırılırken keşfedilmiştir ve yerkabuğunda doğal olarak bulunan 24.elementtir. Nikel sert ve gümüşümsü ağır metaldir. Serbest halde nadiren bazı gök taşlarında görülmektedir. Doğada bileşikleri halinde bulunur ve daha az bilinen silikat minerallerinde de bulunur [15]. Nikel filizleri üç esas gruba ayrılır ki;

- i. Sülfür mineralleri
- ii. Silikat (Oksit) mineralleri
- iii. Arsenür mineralleridir.

Pentlandit, Millerit, Nikolit ve Moşerit başlıca nikel mineralleridir. Ayrıca nikel, magnezyum ve alüminyum içeren silikatlarda da bulunur.

Nikel saf olarak kullanıldığı gibi çoğunlukla alaşım olarak kullanılmaktadır. Metal parlaklığını atmosfer korozyonu altında bile göstermesi nedeniyle geniş bir kullanım alanına sahiptir. Saf nikel kaplamacılıkta yaygın olarak kullanılmaktadır. Nikelden elde edilen kaplamalar özellikle otomobil makine ve aksamalarında, deniz içinde kullanılan aletlerin yapımında, çelik, bakır ve alüminyumdan yapılmış alaşımların elektrolitik kaplamasında kullanılır. Alaşımlar içinde sanayide en çok kullanılanı, paslanmaz çeliktir. Demir ve krom alaşımı içeren paslanmaz çelik, %35 oranında nikel içermektedir. Mıknatıs ve bozuk para yapımında, cama yeşil rengi vermek amacıyla ve nikel-kadmiyum pillerde katot olarak da kullanılmaktadır. Uçak, gemi ve kara taşıtlarının korozyona maruz parçalarının üretiminde, kimya sanayisinde, elektrikli aletlerde, petrol sanayiinde ve mutfak aletleri yapımında kullanılır. Ayrıca yüksek sıcaklıklarda korozyona dirençli olduğundan gaz türbinleri ve roket motorlarında kullanılır [16-17]. Çeşitli sanayii atık sularında bulunan nikelin alıcı ortama deşerj standartları bulunmaktadır (Tablo 1).

Tablo 1. Nikel içeren sanayi atıksularının alıcı ortama deşarj standartları [7].

SEKTÖR	Kompozit Numunede (mg/L)	
	2 Saatlik	24 Saatlik
Metal hazırlama ve işleme	3	2
Galvanizleme	3	-
Dağlama işlemi	2	-
Metal renklendirme	2	-
İletken plaka imalatı	3	-
Akü imalatı, stabilizatör imali, birincil ve ikincil akümülatör, batarya ve pil imalatı ve benzeri	3	-
Sırlama, emayeleme, mineleme tesisleri	2	-
Metal taşlama ve zımparalama tesisleri	1	-
Laklama/boyama	1	-
Alüminyum hariç olmak üzere demir dışı metal üretimi	3	-
Demir ve demir dışı dökümhane ve metal şekillendirme	3	-
Otomobil, kamyon, traktör, minibüs, bisiklet, motosiklet ve benzeri taşıt aracı üreten fabrikalar	1	-

İçme ve kullanma sularında müsaade edilen sınır değeri 20 µg/L olan nikelin bu değerin üzerinde deri, solunum ve besin yoluyla vücuda alınmasıyla insanlar üzerinde çeşitli etkilere sebep olduğu bilinmektedir. Nikelin bilinen en önemli etkisi nikel alerjisi de denilen deri yangısıdır [18]. Solumayla alınan nikel astım ve akciğer hastalıklarına sebep olmaktadır [19]. Yüksek miktarlarda alınması ile akciğer, gırtlak, prostat ve burun kanserlerinin gelişiminde yüksek risk oluşturmaktadır [20].

### 1.5.2. Kadmiyum(Cd)

Kadmiyum gümüş beyazlığında, atom numarası 48, atom ağırlığı 112.411 g/mol, erime ve kaynama noktası sırasıyla 320 ve 765 °C, yoğunluğu 7.86 g/cm<sup>3</sup> olan periyodik tabloda 2B grubunda yer alan ağır metaldir [2,21].

Doğada kadmiyum, çinko ile birlikte bulunur. En çok bilinen kadmiyum minerali, bir sülfür olan Grinokin (CdS) olup genel olarak, Sfalerit (ZnS) ile kaplanmış olarak bulunur. Ayrıca kadmiyum karbonat (CdCO<sub>3</sub>) halinde ve çinko filizlerinde bulunmaktadır [22].

Kadmiyum; çinko fabrikalarından, bakır ve kurşun eritmesi yapan fabrikalardan, elektrolitik çalışan fabrikalardan ve litopon artıklarından elde edilmektedir [16].

Kadmiyum bilhassa düşük sıcaklıklarda eriyen metal alaşımların bileşiminde kullanılır. Bu tip alaşımlar otomatik yangın alarm sistemlerinde, metalleri kaplamakta ve dışçilikte kullanılır [22].

Kadmiyum çinkoya nazaran atmosferik, alkali ve tuzlu su korozyonlarına daha fazla dayanıklı olduğu için en çok elektrolitik kaplamada kullanılır. Ayrıca çeşitli kadmiyum bileşikleri, diğer kadmiyum bileşiklerinin elde edilmesinde, fotoğrafçılıkta, galvanoplastide, pillerde, pamuk boyamacılığında, litografide, camlara kırmızımsı sarı renk vermek için, porselen işlerinde, lüminesans tozlar elde edilmesinde, antiseptik ve pigment olarak kullanılmaktadır [16]. Çeşitli sanayii atık sularında bulunan kadmiyumun alıcı ortama deşerj standartları bulunmaktadır (Tablo 2).

Tablo 2. Kadmiyum içeren sanayi atıksularının alıcı ortama deşerj standartları[7].

SEKTÖR	Kompozit Numunede (mg/L)	
	2 Saatlik	24 Saatlik
Kadmiyum metali, metal cevherleri ve endüstrisi, çinko madenciliği, çinkonun rafinize edildiği tesisler	-	0,2
Seramik ve topraktan çanak-çömlek yapımı ve benzerleri	0,1	-
Kadmiyum bileşiklerinin imali	-	0,2
Petrokimya ve hidrokarbon üretim tesisleri	0,15	0,10
Boya, boya hammadde ve yardımcı madde üretimi ve benzerleri	-	0,2
Fosforik asit ve/veya fosfatlı kayadan fosfatlı gübre üretimi	-	0,5
Genelde metal hazırlama ve işleme	0,5	0,1
Galvanizleme	0,5	-
Elektrolitik kaplama, elektroliz usulüyle kaplama	-	0,2
Sıcak galvanizleme, çinko kaplama, metal taşlama ve zımparalama tesisleri	0,1	-
Akü imalatı, stabilizatör imali, birincil ve ikincil akümülatör, batarya ve pil imalatı ve benzeri	-	0,2
Sırlama, emayeleme, mineleme tesisleri	0,2	-
Laklama/boyama	0,5	-
Demir ve demir dışı dökümhane ve metal şekillendirme	1	-
Otomobil, kamyon, traktör, minibüs, bisiklet, motosiklet ve benzeri taşıt aracı üreten fabrikalar	0,05	-
Küçük ve büyük organize sanayi bölgeleri ve sektör belirlemesi yapılamayan diğer sanayiler	0,1	-

İçme ve kullanma sularında müsaade edilen sınır değeri 5,0 µg/L olan kadmiyum; solunum, besin ya da direk sudan alınabilen, pek çok organizma için toksik olup birikme eğilimindeki bir ağır metaldir [23].

Solunum ile alınan kadmiyum; akciğer hastalıkları, yüksek kan basıncı, anfiyem, kalp rahatsızlıklarına sebep olmaktadır. Ayrıca kadmiyum kemik ve eklemlerdeki Cd kümelerine rastlanmasıyla ortaya çıkan sendrom olan, "İtai-İtai" hastalığı denilen zayıf kemiklerde, omurgada deformasyonlara sebep olan çoğu durumda ölümcül olabilen hastalığa neden olduğu bilinmektedir [24]. Su ve besin yoluyla alındığında; böbrek kanalı hasarları, karaciğer harabiyeti, beyin, sinir hastalıkları gibi rahatsızlıklara ek olarak fazlası ölümcül olabildiği gibi kadmiyum etkisiyle; kansızlık, kadın ve erkek yumurtalıklarında doku harabiyeti söz konusu olabilmektedir [25].

### **1.6. Su Kirliliğine ve Korunmasına Karşı Alınabilecek Önlemler**

Su kirliliğine karşı alınabilecek bazı önlemler;

- ✓ Su kirliliği kontrolü açısından her tür kirlenici kaynağın bir izin belgesine bağlanması,
- ✓ Evsel kaynaklı atıksular için, konuta giren temiz su miktarının atıksuya eşit olması,
- ✓ Kıta içi yüzeysel suların, yeraltı sularının ve deniz sularının çeşitli kullanım amaçlarına göre sınıflandırılmasını sağlayacak su kalite kriterleri çerçevesinde su kirliliğinin en yoğun olduğu bölgelerin saptanması, su kaynaklarının en uygun kullanımlarının sağlanması çalışmalarını yapmak/yaptırmak ve alınacak tedbirlerin önceliklerinin belirlenmesi,
- ✓ Atıksu miktarını ve atık sudaki atık konsantrasyonunu en aza indirerek kirliliği kaynağında önleyecek teknoloji ile üretim yapılması,
- ✓ Atık su arıtımında teknik ve ekonomik açıdan uygun arıtma yöntemlerinin seçilmesi,
- ✓ Benzer nitelikte atıksu üreten endüstriler ve yerleşimler için ortak atıksu arıtma tesisi kurulması,
- ✓ Ötrofikasyon riski olan göl, gölet, koy, körfez gibi hassas alıcı su ortamlarına deşarj yapacak atık su arıtım tesislerinin, gerektiğinde azot ve fosfor giderimi gerçekleştirebilecek şekilde tasarımının yapılması,
- ✓ Su ürünleri istihsal alanlarının korunması için gerekli tedbirlerin alınması gerekmektedir [7].

Suyun yaşam için vazgeçilmez oluşu, hayatın her alanında ve sürekli olarak kullanılıyor olması su kaynaklarının korunmasının, içme ve kullanma için gerekli su kalitesinin önemini ortaya koymaktadır. Sularda bulunabilecek her türlü madde, belli bir konsantrasyonun üzerinde sağlık için zararlıdır. Bu sebeple sularda bulunan kirleticilerin giderilmesi gerekir.

### **1.7. Atıksular ve Arıtımı**

Atıksu; evsel, endüstriyel, tarımsal ve diğer kullanımlar sonucunda kirlenmiş veya özellikleri kısmen veya tamamen değişmiş sular ile maden ocakları ve cevher hazırlama tesislerinden kaynaklanan sular ve yapılaşmış kaplamalı ve kaplamasız şehir bölgelerinden cadde, otopark ve benzeri alanlardan yağışların yüzey veya yüzeyaltı akışa dönüşmesi sonucunda gelen suları ifade eder.

Atıksu arıtımı, suların çeşitli kullanımlar sonucunda atıksu haline dönüşerek yitirdikleri fiziksel, kimyasal ve bakteriyolojik özelliklerinin bir kısmını veya tamamını tekrar kazandırabilmek ve/veya boşaldıkları alıcı ortamın doğal fiziksel, kimyasal, bakteriyolojik ve ekolojik özelliklerini değiştirmeyecek hale getirebilmek için uygulanan fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtma işlemlerinin birini veya birkaçını ifade eder [7].

Kimyasal çöktürme, iyon değiştirme, ultrafiltrasyon, ters ozmoz, elektrodializ ve adsorpsiyon atıksulardan metal gideriminde kullanılan yöntemlerden bazılarıdır [23,26].

### **1.8. Adsorpsiyon Temel Tanımı**

Her hangi bir ortam içerisinde bulunan çözülmüş maddenin bir katının yüzeyine fiziksel, kimyasal veya iyonik kuvvetlerle tutunmasına “adsorpsiyon” denir. Butunma her hangi iki değişik fazın ara kesitinde meydana gelebilir (Sıvı-sıvı, gaz-sıvı, gaz-katı, sıvı-katı gibi) [20]. Sıvı-katı adsorpsiyon sistemlerinde, taneciklerin yüzeyinde tutunmasına imkan veren katıya adsorban ya da adsorplayıcı, yüzeyde tutunan taneciklere ise adsorplanan ya da adsorbat denilmektedir.



Adsorpsiyon su ve atıksu arıtımında;

- ✓ İstenmeyen tat ve kokuların gideriminde,
- ✓ Düşük konsantrasyonlarda toksik bileşenlerin (fenol vb.) sudan uzaklaştırılması,
- ✓ Deterjan kalıntılarının sudan uzaklaştırılması,
- ✓ Endüstriyel atıklarda bulunan kalıcı organik maddelerin ve rengin giderilmesinde,
- ✓ Nitro ve kloro bileşikleri gibi özel organik maddelerin uzaklaştırılması,
- ✓ Klor giderme amacı ile,
- ✓ Biyolojik arıtmayla giderilemeyen pestisitlerin sulardan uzaklaştırılmasında,
- ✓ Bazı metallerin gideriminde kullanılır [20,27].

### 1.8.1. Önemli Adsorban Çeşitleri

Adsorbanların yüzey alanlarının büyük olması istenir çünkü adsorplanan madde miktarı, adsorbanın yüzey alanı ile doğru orantılıdır. Bu nedenle adsorbanların gözenekli yapıda olması gerekir. Adsorpsiyonun büyük bir kısmı ise bu gözeneklerin meydana getirdiği iç yüzey alanında gerçekleşmektedir [28,29]. İyi bir adsorban;

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

Bu özelliklere sahip adsorbanlardan biri olan sepiyolit; magnezyum hidrosilikattan ibaret bir kil mineralidir ve sahip olduğu geniş yüzey alanına ek olarak, tetrahedral ve oktahedral oksit tabakalarının istiflenmesi sonucu oluşan lifsi yapısında kanal boşlukları barındırmasıyla kullanım alanına sahip olmaktadır [3,30].

Killer ise geniş yüzey alanlarının yanı sıra, zehirli olmamaları ve yüksek adsorpsiyon kapasiteleri bakımından adsorpsiyonda yaygın olarak kullanılan adsorbanlardandır [31].

Küçük boşluklu eleklere benzeyen zeolitler ise mikro gözenekli yapıdadır ve bu özellikleri sayesinde sıvıların adsorpsiyonunda kullanılmaktadır. Kristal yapısının anyonik

niteliği ve bu yapıda elektrik yükünü dengeleyen katyonların neden olduğu elektriksel alandan dolayı özellikle polar moleküllerin adsorplanması daha kolay olmaktadır [32,33].

Sanayi killlerinden olan bentonit yumuşak kolloidal özellikli alüminyum hidrosilikattır. Yapısında bulunan  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$  gibi katyonlar inorganik ve organik katyonlarla yerdeğiştirme yeteneğine sahiptir [3].

En çok bilinen adsorbanlardan biri olan aktif karbon, genel olarak hiçbir yapısal formül ya da kimyasal analiz yolu ile karakterize edilemeyen, çok gözenekli karbonlu amorf malzemelere verilen terminolojik bir addır. Aktif karbonlar insan sağlığına zararsız olup çok amaçlı kullanılabilen değerli adsorbanlardır. Aktif karbonların adsorpsiyon yetenekleri yüksek yüzey alanlarından, mikrogözenek yapılarından ve yüksek dereceli yüzey aktiviteye sahip olmalarından kaynaklanmaktadır. Bu nedenle gaz ve sıvı çözeltilerden zararlı bileşenleri saflaştırmak, renklerini ve kokularını gidermek, aşırı klordan arındırmak, kantitatif geri kazanım amacıyla ayırmak ve deriştirmek, süzmek, uzaklaştırmak ya da modifiye etmek için aktif karbonlardan oldukça fazla yararlanılmaktadır [34].

Su yosunlarından ise hücre duvarlarındaki mevcut karbohidrat, protein ve yağ yapılarında var olan fonksiyonel amin, karbonil, hidroksit ve sülfat grupları sayesinde metal adsorpsiyonunda faydalanılmaktadır [35].

### **1.9. Karayosunu**

Karayosunları neredeyse tüm karasal ekosistemlerde gelişebilen kriptogamik organizmalardır ve uzun süren kuraklıklara dayanabildiklerinden dolayı ekstrem çevre koşullarında bile çoğalabilme özelliğine sahiptirler. Ağır metalleri dokularında toplayarak biriktirmeleri basit anatomileri, mumsu bir kutikuladan yoksun olmaları ve yüksek yüzey: hacim oranları sayesinde meydana gelmektedir [36].

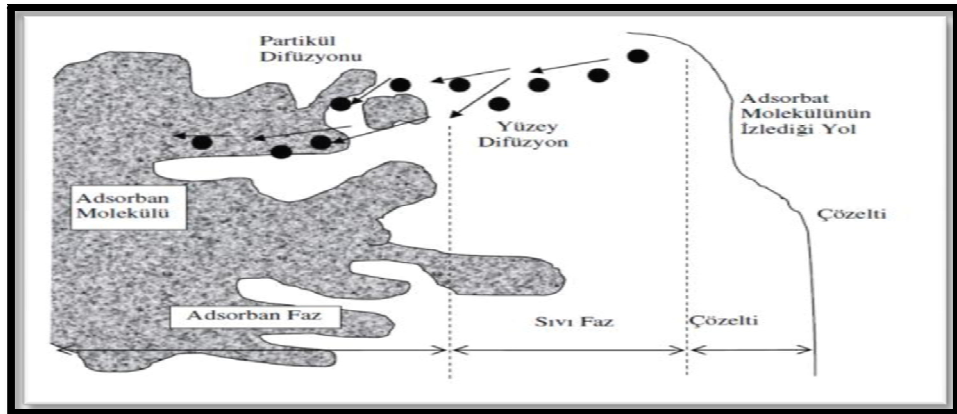
Günümüzde karayosunlarından eczacılık alanında içerdiği antiseptik maddelerden dolayı ilaç hammaddesi elde etmede yararlanılmaktadır. Sanayinin yoğun olduğu bölgelerde ve büyük şehirlerde hava kirlenmesi seviyesinin bir göstergesi olarak kullanılmaktadır. Ayrıca yüksek su tutma kapasitesi, havalandırmaya yatkınlığı ve elastikiyeti sebebiyle erozyon açısından önemlidir, seracılık ve saksı çiçekçiliğinde de

kullanılmaktadır. Bunun yanında likenlerle beraber hava kirliliği haritalarının yapımında indikatör bitkiler olarak kullanılmaktadır [37,38].

### 1.10. Adsorpsiyon Teorisi

Su ve atıksu arıtımı sebebiyle kullanılan adsorpsiyon tipi, suda çözülmüş maddelerin ara yüzeyde birikimi adsorbat ve çözücü arasındaki çekim kuvvetlerine bağlı olan katı-sıvı adsorpsiyonudur [39,40].

Kirletici türlerin sulu çözültiden adsorpsiyonu temel olarak dört aşamada meydana gelmektedir. İlk aşamada çözülmüş maddenin (kirletici tür), çözücünden adsorbanı kaplayan sınır sıvı film tabakasına doğru hareketi, ikinci olarak film tabakasına gelen maddenin buradaki durgun kısımdan geçerek adsorban gözeneklerine doğru ilerlemesidir ki buna “film difüzyonu” denir. Üçüncü aşamada ise adsorbanın gözenek boşluklarında hareket eden kirletici maddenin adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerler oluşan bu olay ise “gözenek difüzyonu” olarak adlandırılır. Son aşamada ise adsorbat moleküllerinin adsorbanın gözenek yüzeyine tutunması gerçekleşir [39,40]. Bu aşamalar Şekil 1’de gösterilmiştir [41].



Şekil 1. Kirletici türlerin sulu çözültiden adsorpsiyonunun aşamaları

## 1.11. Adsorpsiyon Tipleri

Adsorplanan madde yüzeyi ile adsorplanan kimyasal arasındaki çekim kuvvetlerine bağlı olarak gerçekleşen farklı adsorpsiyon çeşitleri tanımlanmaktadır. Adsorplanan maddeler ile katı yüzeyi arasında meydana gelen zayıf etkileşme Van der Waals çekim kuvvetleri ile oluşursa bu tür adsorpsiyona “fiziksel adsorpsiyon” veya “Van der Waals adsorpsiyonu” denir. Eğer gaz ile katı arasında kuvvetli bir kimyasal bağ ve genellikle de kovalent bağ varsa bu tür bir adsorpsiyona “kimyasal adsorpsiyon” veya “aktiflenmiş adsorpsiyon” adı verilir [42].

### 1.11.1. Fiziksel Adsorpsiyon

Katı yüzey ile adsorplanan madde molekülleri arasındaki çekim kuvvetleri sonucu oluşan adsorpsiyon olayıdır. Fiziksel adsorpsiyon sırasında adsorplanan tanecikler ile katı yüzeyi arasında uzun mesafeli fakat zayıf olan Van der Waals çekim kuvvetleri etkindir. Adsorbe olan molekül katı yüzeyinde belli bir yere bağlanmamıştır, yüzey üzerinde hareketli durumdadır. Fiziksel adsorpsiyonda gaz ya da sıvı moleküllerinin katı yüzeyine Van der Waals kuvvetleriyle tutunması çok tabakalı olabilmektedir. Adsorplanan madde, katının kristal örgüsü içine girmez ve çözünmez, fakat yüzeyi tamamen kaplar. Tüm fiziksel adsorpsiyonlar ekzotermiktirler. Adsorplayan-adsorplanan ikilisinin türüne bağlı olmayan fiziksel adsorpsiyon, tersinir bir olaydır; yani adsorpsiyon meydana geldikten sonra desorpsiyonda meydana gelir. Düşük sıcaklıklarda gerçekleştiğinden, sıcaklık arttıkça adsorpsiyon hızı azalır [43].

### 1.11.2. Kimyasal Adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon, adsorban ile adsorbat arasındaki elektron aktarımıyla gerçekleşen, yani aralarında kimyasal bağların olduğu adsorpsiyondur. Kimyasal adsorpsiyon “aktiflenmiş adsorpsiyon” olarak da adlandırılmaktadır. Bu sırada açığa çıkan aktivasyon enerjisi  $10-50 \text{ kcal mol}^{-1}$  dür. Kimyasal adsorpsiyon spesifik olup fiziksel adsorpsiyondakinden daha güçlü kuvvetler tarafından gerçekleşmektedir. Ayrıca bu tip adsorpsiyon oldukça yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmekte ve kimyasal adsorpsiyonun

gerçekleştirdiği yaklaşık 200 °C üstündeki sıcaklıklarda aktivasyon enerjisi, kimyasal bağları kırabilecek veya yeni bağ yapabilecek büyüklüktedir [44-45].

Kimyasal adsorpsiyon yalnızca tek tabakalı olarak gerçekleşmektedir. Genellikle adsorbat yüzey üzerinde bir molekül kalınlığında bir tabaka oluşturur ve moleküller yüzey üzerinde hareket etmezler. Adsorplayan-adsorplanan ikilisinin türüne bağlı olarak kimyasal adsorpsiyon, tersinmez bir olaydır. Yüksek sıcaklıklarda gerçekleştiğinden, sıcaklık arttıkça adsorpsiyon hızı da artmaktadır [43].

### 1.12. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Adsorpsiyon işleminin verimini etkileyen temel faktörler aşağıdaki şekilde gruplandırılabilir:

- A. Adsorban maddenin fiziksel ve kimyasal özellikleri,
  - ✓ Tanecik boyutu
  - ✓ Gözeneklerin yapısı ve gözenek büyüklüğünün dağılımı
  - ✓ Miktarı ve yüzey özellikleri
  - ✓ Yüzey alanı
- B. Adsorbent maddenin fiziksel ve kimyasal özellikleri,
  - ✓ Sıvı içerisindeki çözünürlüğü
  - ✓ Moleküler yapısı ve büyüklüğü
  - ✓ Sıvı içerisindeki derişimi
- C. Adsorpsiyonun gerçekleştiği ortamın karakteristiği,
  - ✓ Sıcaklık
  - ✓ pH
  - ✓ Zaman
  - ✓ Ortamdaki diğer çözünmüş maddeler [2].

### 1.13. Adsorpsiyon Dengesi ve İzotermi

Adsorpsiyon dengesi, adsorpsiyon izotermi ile ifade edilir. Sabit sıcaklıkta dengede sulu çözeltide adsorplanmadan kalan adsorbat konsantrasyonu  $C_e$  ile, adsorbanın birim ağırlığı başına tuttuğu madde miktarı  $q_e$  arasındaki ilişkiler adsorpsiyon izotermi

olarak tanınır [46]. Genel olarak adsorpsiyon izotermi adsorbanın, adsorbat ile nasıl etkileştiğini tarif eder ve bu yüzden de adsorbanların optimizasyonları için gereklidir. Adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon sistemlerinin tanımlanması için oldukça önemlidir. Adsorpsiyon, adsorban yüzeyinde biriken madde konsantrasyonu ve çözültide kalan madde konsantrasyonu arasında bir denge oluşuncaya kadar devam eder [13,47]. Dengenin bu durumunda çözünenin katı ve sıvı fazları arasında belirli bir dağılımı vardır. Dağılım oranı adsorpsiyon işleminde denge durumunun bir ölçüsüdür. Adsorpsiyon dengesini belirtmek için sabit sıcaklıkta dengede çözültide kalan çözünen derişimine karşı katı sorbentin birim ağırlığında adsorbe edilen çözünen miktarı grafiğe geçirilir [2,48]. Adsorpsiyon izotermi aynı zamanda bir yüzeye adsorbe olan adsorbat için denge şartlarını gösterir. Adsorpsiyon izotermi genel olarak, bilinen miktardaki bir adsorban ile farklı konsantrasyonlarda adsorbat çözültülerini dengeye ulaştırarak elde edilir.

Adsorpsiyonun denge durumunu açıklığa kavuşturmak için çok sayıda adsorpsiyon izoterm modelleri geliştirilmiştir. Adsorpsiyon izotermi matematiksel olarak uygun formüllerle ifadesi için en tanınmış yaklaşımlar Langmuir ve Freundlich izotermidir. Bir adsorpsiyonun hangi izotermle daha iyi açıklandığının bulunması için deneysel olarak elde edilen veriler tüm izoterm denklemlerine uygulanıp grafiğe dökülür. Verilerin doğrusal bir grafik oluşturduğu ve korelasyon katsayısı  $R^2$ 'nin 0,95'ten büyük olduğu izoterm çeşidi o adsorpsiyon için en uygun olanıdır. Ama bir veya daha fazla izoterm de uygun olabilmektedir [34].

### 1.13.1. Langmuir İzotermi

Langmuir izoterm modelini aşağıdaki varsayımlara dayanarak ileri sürmüştür [49-51];

- ✓ Adsorplayıcı üzerinde aynı enerjiye sahip, sabit sayıda aktif bölge vardır ve adsorpsiyon enerjisi sabit,
- ✓ Adsorban yüzeyi homojen,
- ✓ Adsorpsiyonun başlangıcında yüzeye gelen bütün maddeler adsorplanır fakat daha sonra gelen maddeler sadece boş olan yüzeylere tutunabilir,

- ✓ Her aktif merkez yalnız bir molekül adsorplar ve adsorpsiyon tek tabakalı olarak oluşur ve maksimum adsorpsiyon, adsorplayıcı yüzeyine bağlanan moleküllerin doygun bir tabaka oluşturduğu andaki adsorpsiyon,
- ✓ Adsorbe edilen moleküller arasında hiçbir etkileşim olmayan,
- ✓ Adsorpsiyon olayında dinamik bir denge vardır yani adsorplanan madde miktarı adsorban yüzeyinden ayrılan madde miktarına eşittir.

Eğrisel Langmuir izoterm eşitliği aşağıdaki eşitlikte verilmiştir:

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

Bu eşitliğin doğrusal bir denklem vermesi için düzenlendiğinde aşağıdaki gibidir:

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

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

Burada;

$q_e$  = 1 g adsorbanın adsorpladığı adsorbat miktarı ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$q_{\text{maks}}$  = Maksimum tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$C_e$  = Dengede çözültide adsorplanmadan kalan adsorbat miktarı ( $\text{mg L}^{-1}$ )

$b$  = Serbest enerji ya da adsorpsiyon entalpisi ile ilgili sabittir ( $\text{L mg}^{-1}$ ).

Adsorban-adsorbat ikilisi için adsorpsiyonun elverişliliğini bulmak için boyutsuz  $R_L$ (dağılma)sabiti aşağıdaki eşitlikle hesaplanır ve Tablo 3'de  $R_L$  değerlerinden izoterm tipi belirlenebilir [52].

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

Burada;

$C_0$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) sulu çözeltide adsorbatın başlangıç konsantrasyonunu,

$b$  ( $\text{L mg}^{-1}$ ) Langmuir sabitini ifade eder.

Tablo 3.  $R_L$  değerleri ve adsorpsiyon türü

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

### 1.13.2. Freundlich İzotermi

Bir adsorplayıcı maddenin yüzeyi üzerinde bulunan adsorpsiyon yüzeylerinin heterojen yani farklı türdeki adsorpsiyon alanlarından oluştuğunu varsayan Freundlich adsorpsiyon prosesi eşitlik 1.4 ile ifade edilmiştir [2,53]. Yüzeylerin homojen olmaması ve adsorplanmış moleküller arasındaki etkileşimlerin meydana gelmesinden dolayı Langmuir izoterminden sapan sistemler Freundlich ile açıklanmaktadır.

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

Burada;

$q_e$  = Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$K_f$  = Adsorpsiyon kapasitesini gösteren sabit ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$C_e$  = Dengede çözeltide adsorplanmadan kalan adsorbat miktarı ( $\text{mg L}^{-1}$ )



$n$ = Adsorpsiyon yoğunluğunu gösteren sabittir.

İzoterm denkleminde eşitliğin her iki tarafının logaritması alınarak doğrusallaştırılırsa;

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

Elde edilen bu eşitlikten yola çıkarak çizilen  $\ln q_e$ ' nin  $\ln C_e$ ' ye karşı grafiğinden  $K_f$  ve  $n$  sabitleri bulunur. Grafiğin kesim noktasından bulunan  $K_f$ 'nin yüksek değerleri adsorban ile adsorplanan maddenin birbirlerine yakınlığının oldukça yüksek olduğunun göstergesidir. Grafiğin eğiminden hesaplanan  $1/n$  değeri heterojenlik faktörüdür ve 0–1 aralığında değerler alır. Bu değerın sıfıra yaklaşması adsorpsiyon yüzeyinin heterojen olduğunu gösterir. Bu izotermin doğruluğu, heterojen adsorpsiyon sistemlerinde Langmuir izotermine göre daha iyidir [54].

#### 1.14. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon işleminin zamana bağlılığı adsorpsiyon kinetiği olarak adlandırılmaktadır. Adsorpsiyon kinetiğinin anlaşılması ile etkin adsorbat- adsorban temas süresi yani alıkoyma süresi bulunur. Adsorpsiyon işleminin hızına etki eden adsorpsiyon basamaklarının anlaşılması için önemli bir adımdır [19]. Adsorpsiyon işleminde zamana bağlı olarak gelişen kinetik olaylar şu şekilde oluşur [55]:

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

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

#### 1.14.1. Yalancı Birinci Mertebeden Kinetik Model

1898'de Lagergren tarafından ortaya konulan yalancı birinci mertebeden kinetik model genellikle adsorpsiyon işleminin ilk dakikaları için, yani henüz dengeye ulaşılmayan zamanlar için uygulanabilir [56]. Bu adsorpsiyon hız eşitliği,

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q) \quad (1.6)$$

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

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (1.7)$$

şeklini alır. Burada  $q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) ve  $q_t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) dengede ve bir  $t$  anında adsorban üzerinde adsorplanan adsorbat miktarlarını gösterir.  $k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) ise yalancı birinci mertebeden hız sabitidir.  $\ln(q_e - q_t)$ 'ye karşı  $t$  grafiği bir doğru teşkil eder ve bu kinetik modelin adsorpsiyon verilerine uygun olup olmadığı hakkında bilgi verir.  $q_e$  ve  $k_1$  grafiğin kesim noktasından ve eğimden bulunabilir.

### 1.14.2. Yalancı İkinci Mertebeden Kinetik Model

İkinci dereceden kinetik model tüm adsorpsiyon süresince hız kontrol basamağı mekanizmasıyla uyum halindedir ve aşağıdaki eşitlik ile verilir [57]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (1.8)$$

Bu eşitlik tekrar düzenlendiğinde;

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (1.9)$$

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.

### 1.14.3. Tanecik İçi Difüzyon Modeli

Weber ve Morris tarafından geliştirilen tanecik içi difüzyon modeli ise kinetik birinci ve ikinci mertebeden kinetik modeller ile tam olarak açıklanamayan difüzyon mekanizmalarında kullanılabilir ve aşağıdaki eşitlik ile verilir [42]:

$$q_t = k_{id} t^{1/2} + C \quad (1.10)$$

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

### 1.15. Adsorpsiyon Çalışmaları Hakkında Literatür Bilgisi

Dumanlı vd., alunit cevheri üzerinde ağır metallere Cd(II), Pb(II) ve Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonunun ne şekilde gerçekleştiğini açıklamaktadır. Bu kapsamda adsorban miktarının, çözelti pH'sının, temas süresinin, başlangıç metal iyon derişiminin ve sıcaklığın adsorpsiyon üzerine olan etkisini incelemiştir. Adsorban miktarının artması ile beraber adsorplanan Cd(II), Pb(II) ve Cu(II) iyonlarının da arttığını gözlemiştir. Alunit ile maksimum Cd(II),Pb(II) ve Cu(II) giderimi sırasıyla pH 4,8; 4,41; 4,64'de sağlanmış, 1 g alunitin tuttuğu Cd(II), Pb(II) ve Cu(II) miktarını ise sırasıyla 27,7; 48,75; 6,85 mg olarak bulmuştur. Denge süresini 1 saat olarak belirlemiştir. Cd(II), Pb(II) ve Cu(II) iyonlarının giderimini sırasıyla % 77,5; 97,6; 48,9 olarak bulmuştur. Adsorpsiyon kapasitelerini ise sırasıyla 38,7; 48,8; 24,5 mg adsorbat/g adsorban olarak bulmuştur. Deneysel veriler sonucunda alunit ile Cd(II), Pb(II) ve Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonunun Freundlich adsorpsiyon modeline uyduğu belirlemiştir [9].

Alacabey vd., adsorban olarak Çaldıran/VAN diatomitinin doğal ve aktive edilmiş şekillerini kullanarak Co(II), Cr(III) ve Cd(II) iyonlarının çözülden adsorpsiyonu araştırdığı çalışmada, çözeltinin başlangıç pH'sı, başlangıç adsorbat miktarını zamanın bir fonksiyonu olarak incelemiştir. pH değeri artıka ağır metallere orijinal ve modifiye diatomit üzerindeki adsorpsiyon verimliliğinin arttığını gözlemiş olup, Co(II), Cr(III) ve Cd(II) iyonlarının doğal ve Mn-diatomit üzerindeki adsorpsiyonu için denge süresi yaklaşık 90 dakika olarak bulmuştur. Co(II), Cr(III) ve Cd(II) iyonlarının orijinal diatomit üzerindeki adsorpsiyonunun Langmuir izotermine daha iyi uyum sağladığını görmüştür. Adsorpsiyon verimliliklerine bakıldığında modifiye diatomit üzerinde Co(II), Cr(III) ve Cd(II) iyonlarının adsorpsiyon verimliliğinin pH 7'de 313 K'de sırasıyla % 99,9; 99,8; 99,7 olduğunu bulmuştur. Çözeltideki ağır metal iyon konsantrasyonunun artmasıyla iyon miktarlarının arttığı ve aynı zamanda ağır metal iyon çözeltisinin orijinal ve modifiye diatomit ile temas süresinin artmasıyla adsorpsiyon olayının arttığı gözlenmiştir. Adsorpsiyonun karışma zamanı ile doğru orantılı olarak arttığı ve bu artışın ilk dakikalarda hızlı daha sonra sabitleştiğini görmüştür [23].

Sönmezay vd., Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının mangan oksit ile gideriminde adsorban miktarı, sıcaklık, pH gibi parametrelerin etkilerinin araştırıldığı bu çalışmada ayrıca izoterm ve kinetik çalışmalar da yapmıştır. 1g adsorban miktarı için giderim verimi Cd(II) ve Pb(II) iyonları için sırasıyla %78,7; 99,9 olarak bulmuş ve adsorbent miktarı ile

adsorpsiyon artış göstermekte daha sonra sabit hale gelmiştir. Adsorban ile sulu çözeltide Cd(II) ve Pb(II) giderimi için denge zamanı 120 olarak seçmiştir. Çözeltilerin kendi pH 7 değerini optimum olarak bulmuştur. Yapılan kinetik model çalışmada deneysel sonuçların yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyduğu tespit etmiştir. İzoterm çalışmalarında prosesin Langmuir izoterm modeline uyduğunu bulmuştur. Sonuç olarak optimum şartlar sağlandıktan sonra mangan oksit minerali, Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının giderilmesinde adsorban olarak kullanılabileceğini ortaya koymuştur [2].

Doyurum vd., zeytinyağı fabrikası atığı olan pirinanın, Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının giderilmesinde kullanılabilirliğini araştırmıştır. Adsorpsiyon performansına etki eden zaman, pH, sıcaklık ve adsorplanan Pb(II) ve Cd(II) iyonları için konsantrasyon parametrelerini kesikli yöntem ile incelemiştir. Cd(II) için optimum koşullar; denge süresi 30 dakika, pH 4,50, sıcaklık 35 °C ve % 45,25'lik Cd(II) adsorpsiyonu için adsorpsiyon kapasitesini 9,05 mg Cd(II)/g pirina olarak bulmuştur. Cd(II) iyonu adsorpsiyonunun Freundlich adsorpsiyon modeline, Langmuir modeline göre daha çok uyduğunu görmüştür Pb(II) iyonu için optimum koşullar ise; denge süresi 30 dakika, pH 6,0, sıcaklık 30 °C ve %80,62'lik Pb(II) adsorpsiyonu için adsorpsiyon kapasitesini 18,14 mg Pb(II)/g pirina olarak bulmuştur [58].

Şentürk vd., modifiye bentonitin (organobentonit) adsorban olarak kullanıldığı, sulu çözeltilerden fenolün gideriminin araştırıldığı adsorpsiyon yönteminde çözelti pH'sı, temas süresi, başlangıç fenol konsantrasyonu, organobentonit konsantrasyon etkisi ve sıcaklık gibi parametreleri incelenmiştir. Maksimum fenol gideriminin 1 saat sürede, pH 9'da olduğunu bulmuş ve izoterm verilerinin Langmuir ve Freundlich izoterm modellerinin her ikisine de uyduğunu gözlemlemiştir. Ayrıca %20'lik aseton çözeltisi kullanarak başarıyla fenol desorpsiyonunun gerçekleştiğini ortaya koymuştur [59].

Kadirvelu vd., sulu çözeltilerden adsorpsiyon yoluyla Ni(II)'nin giderimi için adsorban olarak atık Parthenium'dan hazırlanan aktif karbonu kullanmıştır. Kesikli yöntem ile kinetik ve denge parametrelerini değerlendirmek amacıyla temas süresi, pH, metal iyon konsantrasyonu etkisini içeren adsorpsiyon deneylerini gerçekleştirmiştir. Adsorpsiyon verileri Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermi kullanılarak modellenmiştir. Maksimum aktif karbon miktarı 400 mg olarak belirlenmiş olup, 6 saat sürede 20 °C ve pH 5'te Langmuir izoterminden hesaplanan adsorpsiyon kapasitesini 54,3 mg Ni(II)/g aktif karbon olarak bulmuştur [60].

Aras vd., Ni(II)'nin kazan külü, volkanik tuf, klinoptilolit tarafından adsorpsiyonu araştırılan bu çalışmada kullanılan adsorbanlar için karıştırma süresi arttıkça Ni(II) iyonunun adsorpsiyon yüzdesinin arttığını gözlemiştir. Adsorban maddeler için pH arttıkça Ni(II) iyonunun adsorpsiyonu artmakta olup sırasıyla pH 13; 11; 9'da maksimum adsorpsiyon gerçekleştiğini bulmuştur. Artan adsorbant konsantrasyonları ile adsorban yüzeyindeki boş aktif noktalarda adsorpsiyonun gerçekleştiğini savunmuştur. Yapılan deneyler sonrasında kazan külü, volkanik tuf, klinoptilolit için adsorpsiyon verimlerini sırasıyla; %98,7; % 95,5; % 99,2 olarak hesaplamıştır. Atık sulardan nikel giderimi için kazan külü, volkanik tuf ve klinoptilolit sulu ortamdaki ve endüstriyel atık sulardaki Ni(II) iyonunun ve benzer ağır metallerin giderilmesinde başarı ile kullanılabileceğini belirtmiştir [19].

Haluk Kaya vd., kesikli adsorpsiyon yöntemi kullanılarak sulu çözeltilerden Ni(II) iyon gideriminin araştırıldığı diğer bir çalışmada; sepiyolit, klinoptilolit ve bentoniti adsorban olarak kullanmış ve deneysel çalışmalarda pH, temas süresi, sıcaklık, adsorban dozu, başlangıç derişimi gibi parametrelerin Ni(II) iyon giderimine etkisi incelenmiş, adsorpsiyon kinetiği ve adsorpsiyon izotermi çalışmaları yapmıştır. Kinetik çalışmalar sonucunda adsorpsiyon verilerinin tüm adsorbanlar için ikinci mertebe kinetik modele uyduğu gözlemiştir. İzoterm çalışmalarında deneysel verilerin bentonit ve klinoptilolit için Freundlich, sepiyolit için Langmuir izoterm modellerine uyduğunu belirlemiştir. Adsorban dozunun artması ile adsorpsiyon veriminin arttığı, en iyi Ni(II) iyon gideriminin bentonit ile elde edildiğini, pH artışı ile adsorpsiyon veriminin her üç adsorban içinde arttığını, bentonit, sepiyolit ve klinoptilolit için pH 4 değerlerinde adsorpsiyon verimi arttığını gözlemiş, adsorbat çözeltilisinin başlangıç pH değeri olan 7'de çalışmayı gerçekleştirmiştir. Çalışılan koşullarda Ni(II) iyonu gideriminde denenen adsorbanlar için etkinlik sırasını kesikli kapasite değerlerine göre bentonit, klinoptilolit ve sepiyolit olarak vermiştir [3].

Ajmal vd., sulu çözeltilerden Ni(II) iyonunun uzaklaştırılmasında portakal meyvesi(Citrus Retikulata) kabuğunun adsorban olarak kullanıldığı adsorpsiyon yönteminde adsorban miktarı, başlangıç konsantrasyonu ve pH parametrelerini araştırmıştır. Sonuçlar maksimum adsorpsiyonun pH 6 ve 50 °C'de 50 mg L<sup>-1</sup> başlangıç adsorbat konsantrasyonunda % 96 olduğunu göstermiştir. Ayrıca adsorpsiyon süreci için kinetik ve izoterm çalışmaları sonucunda adsorpsiyonun; birinci derece kinetik modeli izlediği ve izoterm verilerinin Langmuir ve Freundlich modellerine uyum sağladığını

belirlemiştir. Bu kapsamda Ni(II) iyonunun atık sulardan gideriminde etkin bir adsorban olarak portakal meyvesi kabuğunun kullanılabileceğini belirtmiştir [61].

Boysan vd., sulu çözeltilerden Cd(II) iyonlarının adsorpsiyonla giderilmesinde kullanılan poliamin-poliüre reçinesi TDI (toluendiizosiyanat) ve TETA (trietilentetraamin) kullanılarak hazırlamışlardır. Adsorpsiyona pH değişimi, adsorbanın dozu, karıştırma süresinin ve başlangıç derişiminin etkisi incelemiştir. Adsorban pH: 6,0'da, 0,5 g/100 mL reçine dozunda ve 60 dakika karıştırma süresinde Cd(II) iyonları için iyi sorpsiyon özelliği göstermiştir. Deney sonuçlarının Langmiur ve Freundlich denge eşitliklerine uygunluğunun araştırılması sonucunda kemisorpsiyonu açıklayan Langmuir denge eşitliğine 0,998 korelasyon katsayısıyla uyduğu görmüşlerdir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi 7,3 mg g<sup>-1</sup> olarak bulmuşlardır. Sonuçlar sentezlenen reçinenin yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu göstermiştir [13].

Alemdar vd., çok sayıda bakteri, protozoa, mantar ve rotifer türlerini içeren aktif çamur biyokütlesinin atıksuda bulunan ağır metalleri biyosorplama kapasitesinin belirlenmesini hedeflemiştir. Başlangıç temas süresi, pH'sı, başlangıç metal iyon derişimi ve mikroorganizma derişiminin adsorpsiyon hızına etkileri araştırılarak, en uygun ortak koşulları; başlangıç temas süresi 120 dakika, başlangıç pH'sı 8.0, başlangıç metal iyon derişimi 80 mg L<sup>-1</sup> ve mikroorganizma derişimini 1,2 g L<sup>-1</sup> olarak belirlemiş; ayrıca biyosorpsiyon süreci için kinetik ve izoterm çalışmalarını gerçekleştirmiştir. Sonuçta biyosorpsiyonun ikinci derece kinetik ile açıklanabileceği ve izoterm verilerinin Langmuir izoterm modeline uyum sağladığı belirlemiş ve Cd(II) iyonunun uzaklaştırılmasında aktif çamurun iyi bir biyosorbent olduğunu belirtmiştir [62].

## 2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

### 2.1. Materyal ve Metot

#### 2.1.1. Karayosunu(*Homalothecium sericeum*)

Adsorpsiyon çalışmasında adsorban olarak, Doğu Karadeniz Bölgesinde Trabzon yaylalarında yetişen karayosunu kullanılmıştır. Botanik adı KTÜ Biyoloji bölümünde Doç Dr. Turan Özdemir tarafından *Homalothecium sericeum* olarak belirlenmiştir. Karayosunu toplandıktan sonra çamurlarından arındırmak için yıkanmış ve 105 °C 'de etüvde kurutulduktan sonra 150 µm'nin altına öğütülerek kullanılmıştır.



Şekil 2. Karayosununun genel görünüşü [63].

#### 2.1.2. Kullanılan Kimyasallar

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



### 2.1.3. Kullanılan Cihazlar

Çalışmalar boyunca yapılan analizler için kullanılan tüm cihazlar Tablo 4'de verilmiştir.

Tablo 4. Analizlerde kullanılan cihazlar

		Kullanılan cihaz, marka ve model
Karakterizasyon Analizleri	IR Analizleri	Perkin Elmer 1600 FT-IR spektrofotometre
	Taramalı elektron mikroskop analizleri	Zeiss Evo LS-10 marka elektron mikroskobu
	Nem miktarı tayini	Nüve FN 500 marka etüv
	Yüzey alanı tayini	TriStar 3000 (Micromeritics, USA) cihaz
Adsorpsiyon Analizleri	Metal tayinleri	Perkin Elmer AAnalyst 400 model AAS
	Adsorpsiyon testleri	Edmund Bühler GmbH model mekanik çalkalayıcı
	Santrifüjleme	Nüve NF 815 santrifüj cihazı
	pH analizleri	Hanna pH-211 masaüstü pH metre
	Numune tartımları	Sartorius BP1106 analitik terazi
	Saf su sistemleri	Sartorius arium® 611VF ultra saf su sistemi

### 2.1.4. Karayosununun Karakterizasyonu

Kara yosunu çeşitli tekniklerle karakterize edilmiştir. Bu amaçla; nem miktarı, iyot sayısı, FT-IR analizleri, pH-pH<sub>pzc</sub>, taramalı elektron mikroskop gibi analizler yapılmıştır.

### 2.1.4.1. Nem Miktarı Tayini

Nem miktarı tayini için, temiz bir petri kabı analitik terazide boş olarak tartılıp ve tartım sonucu kaydedilmiştir. Daha sonra petri kabına 0,200 g kara yosunu konulmuş ve numune içerikli petri kabı tartımı kaydedilmiştir. Petri kabı, 105 °C'deki etüvde 4 saat süreyle bekletilerek ve etüvden çıkarılıp soğutularak tartılmıştır. Tartım sonucu kaydedilmiştir. Adsorbanın nem yüzdesi aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır:

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

$NM$  = Nem miktarı (%)

$B$  = Petri kabının kütlesi (g)

$C$  = Petri kabı ve numune kütlesi toplamı (g)

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

### 2.1.4.2. pH ve Nötral Yük Noktasındaki pH ( $pH_{pzc}$ )

Adsorbanların pH değerleri, 0,1 g adsorbanın kaynama noktasına kadar ısıtılmış 10 mL ultra saf su ile 24 saat çalkalanmasından sonra süzütünün pH metre ile ölçülmesi ile belirlenmiştir. Ultra saf su, olası CO<sub>2</sub> içeriğini ortamdan uzaklaştırmak için kaynatıldıktan sonra kullanılmıştır [64].

Bir adsorbanın nötral yük noktasındaki pH'sı ( $pH_{pzc}$ , pH of point of zero charge) ya da izoelektrik noktadaki pH'sı, adsorbanın net yüzey yükünün sıfır olduğu noktadaki pH değeri anlamına gelmektedir [65].

Adsorbanların  $pH_{pzc}$  değerlerinin tayinleri için, 0,1 g adsorban ile başlangıç pH değerleri 2,0–10,0 arasında 0,1'er M bir seri NaCl çözeltisi 24 saat çalkalanmıştır. Çözeltilerin pH'ları 0,1 M NaOH ya da 0,1 M HNO<sub>3</sub> ile ayarlanmıştır. Çalkalama sonucunda adsorbanla çözelti birbirinden santrifüjle ayrılan çözeltilerin denge pH değerleri pH metre ile ölçülmüştür. Başlangıç pH değerlerinden denge pH değerleri çıkartılarak y eksenine ( $\Delta pH$ ), başlangıç pH değerleri de x eksenine yerleştirilerek bir grafik çizilmiştir. Grafiğin x eksenini, y'nin sıfır olduğu değerden kestiği nokta  $pH_{pzc}$  olarak kaydedilmiştir [34].

### 2.1.4.3. FT-IR Analizi

Adsorpsiyon testlerinde kullanılan karayosununun FT-IR spektrumları hem adsorpsiyondan önce hem de sonra alınarak spektrumlar birbirleriyle karşılaştırılmıştır.

### 2.1.4.4. Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) Analizleri

Adsorbanın hem adsorpsiyondan önce hem de adsorpsiyondan sonra SEM fotoğrafları 2500 ve 5000 kat büyütülerek KTÜ Maden ve Metalurji Mühendisliği bölümünde çekilmiştir. Çekilen fotoğraflardan adsorbanların yüzey şekilleri ve gözenek oluşumları birbirleriyle karşılaştırılarak incelenmiştir.

### 2.1.4.5. İyot Sayısı Tayini

Adsorbanın iyot sayısının belirlenmesi için: 50 mL hacimli plastik santrifüj tüpüne 0,2 g karayosunu tartıldıktan sonra üzerine 40 mL 0,1 N standart iyot çözeltisi (12,70 g iyot ve 19,10 g potasyum iyodür toplam 1 L suda çözüldü) ilave edilmiş ve  $30 \pm 1$  s kadar dikkatlice çalkalanmıştır. Karışım süzöldükten sonra çözeltide adsorplanmadan kalan iyot miktarı 0,1 N ayarlı sodyum tiosülfat ile titre edilmiştir. Yeni bir 40 mL daha iyot çözeltisi alınarak ve adsorban ilave etmeden ve çalkalamadan 0,1 N ayarlı sodyum tiosülfat çözeltisi ile titre edilerek sarfiyat kör olarak kaydedilmiştir [66].

Adsorbanların iyot sayıları aşağıdaki formülle hesaplanmıştır [67]:

$$\text{İyot sayısı (mg g}^{-1}\text{)} = F \times C \quad (2.2)$$

$$F = \frac{126.93 \times N_{\text{iyot}} \times V_F}{m \times V_K} \quad (2.3)$$

$$C = V_K - V_T \quad (2.4)$$

$N_{\text{iyot}}$  = İyot çözeltisinin normalitesi

- $V_F$  = Filtrat hacmi (mL)  
 $V_K$  = Tank için harcanan tiyosülfat sarfiyatı (mL)  
 $V_T$  = Numune için harcanan tiyosülfat sarfiyatı (mL)  
 $m$  = Adsorban miktarı (g)

#### 2.1.4.6. BET Yüzey Alanının Bulunması

BET yüzey alanının bulunması için kuru örneklerden 0,1 g civarında alınarak, 77 K'de ve  $10^{-6}$ -1 arasındaki bağıl basınçta (P/P<sub>0</sub>) N<sub>2</sub> adsorpsiyonu ile yüzey karakterizasyon cihazında ölçümler gerçekleştirilmiştir. BET yüzey alanı ölçümü Malatya İnönü Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünde gerçekleştirilmiştir.

#### 2.1.5. Adsorpsiyon Çalışmaları

Cd(II) ve Ni(II) iyonlarının karayosunu üzerinde adsorpsiyonla atık suların uzaklaştırılma potansiyelleri çeşitli şartlar incelenerek test edilmiştir. Bu amaçla denge ve kinetik açıdan çeşitli analizler uygulanmıştır. Adsorpsiyon denge şartlarının incelenmesi için elde edilen sonuçlar Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygulanarak yorumlanmıştır. Ayrıca kinetik şartların incelenmesinde yalancı birinci mertebeden ve yalancı ikinci mertebeden hız ifadeleriyle tanecik içi difüzyon modeli uygulanmıştır. Adsorpsiyon deneylerinde çalkalama yöntemi (batch) ile yürütülmüştür. Bunun için 15 mL hacimli kapaklı polipropilen (PP) santrifüj tüplerine karayosunundan belli miktarlarda tartıldıktan sonra üzerlerine pH'ları 0,1 mol L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub> veya 0,1 mol L<sup>-1</sup> NaOH ile ayarlanmış değişik konsantrasyonlarda ayrı ayrı 10'ar mL adsorbat çözeltileri ilave edilmiş ve adsorbat/adsorban karışımları 400 rpm hızda mekanik çalkalayıcı üzerinde değişik zaman aralıklarında çalkalanmıştır. Daha sonra adsorbat çözeltileri adsorbandan 2750 rpm hızda 15 dk santrifüj edilerek ayrılmıştır. Çözeltide adsorplanmadan kalan adsorbat konsantrasyonları Alevli Atomik Adsorpsiyon Spektrometrik (FAAS) yöntemle tayin edildikten sonra 1 g adsorbanın adsorpladığı adsorbat miktarı mg g<sup>-1</sup> cinsinden aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır [34].

$$q_e = \frac{(C_o - C_e) \times V}{m} \quad (2.5)$$

1 g adsorbanın adsorpladığı adsorbat miktarı mmol g<sup>-1</sup> cinsinden aşağıdaki formülle hesaplandı:

$$q_e = \frac{[(C_o - C_e)]/M_A \times V}{m} \quad (2.6)$$

Yüzde adsorpsiyon da aşağıdaki formülle hesaplandı:

$$\text{Adsorpsiyon (\%)} = \frac{C_o - C_e}{C_o} \times 100 \quad (2.7)$$

$q_e$  = 1 g adsorbanın adsorpladığı adsorbat miktarı (mg g<sup>-1</sup>)

$C_o$  = Başlangıç adsorbat konsantrasyonu (mg L<sup>-1</sup>)

$C_e$  = Denge de çözültide adsorplanmadan kalan adsorbat miktarı (mg L<sup>-1</sup>)

$V$  = Adsorbat hacmi (mL)

$m$  = Adsorban miktarı (g)

$M_A$  = Atom ya da mol kütlesi (g mol<sup>-1</sup>)

### 3. BULGULAR VE TARTIŞMA

#### 3.1. Karakterizasyon

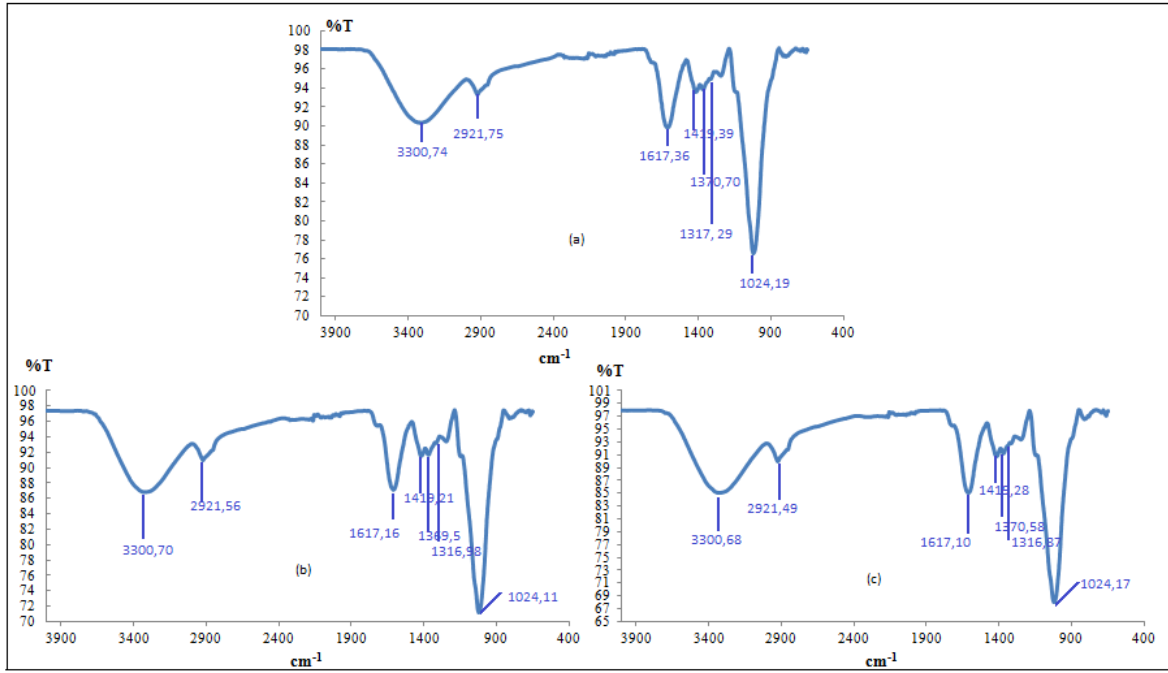
Karayosunu ile ilgili yapılan karakterizasyon çalışmalarından elde edilen sonuçların bir kısmı aşağıda verilmiştir (Tablo 5).

Tablo 5. Karayosunun bazı karakterizasyon sonuçları

Karakterizasyon Türü	Sonuç
Nem	% 12,87
pH	6,0
pH <sub>pzc</sub>	6,4
BET Yüzey Alanı	< 5 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>
İyot sayısı	266 mg g <sup>-1</sup>

##### 3.1.1. FT-IR Analizi

Adsorbanların kimyasal yapılarının ve yüzey gruplarının aydınlatılmasında sıkça başvurulan yöntemlerden biri de infrared spektroskopisidir. Asidik ve bazik fonksiyonel gruplar özellikle spektrometrik yöntemle kalitatif olarak tayin edilebilir. Adsorbanın yüzey fonksiyonel gruplarının belirlenmesi ve ayrıca sulu çözeltilerden adsorpsiyondan sonra yapı üzerindeki değişikliklerin gözlenmesi amacı ile alınan adsorbanların FT-IR spektrumları gösterilmiştir (Şekil3).

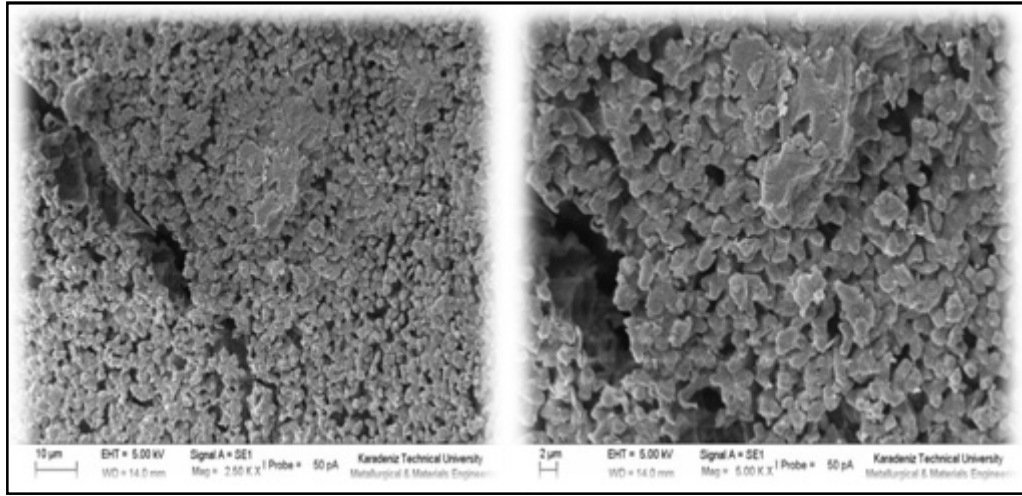


Şekil 3. Karayosunu için FT-IR spektrumu (a) adsorpsiyondan önce (b) Ni(II) adsorpsiyonundan sonra (c) Cd(II) adsorpsiyonundan sonra

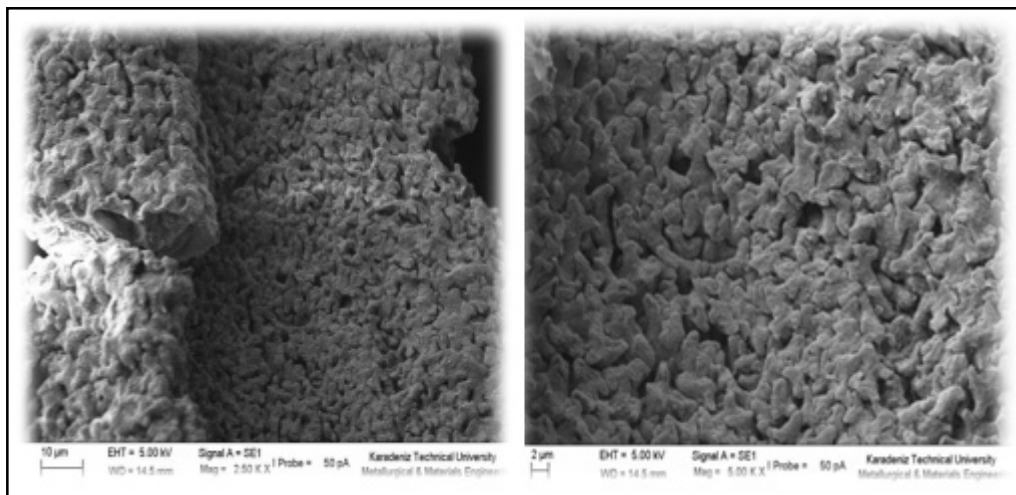
Karayosunu için alınan IR spektrumu incelendiğinde;  $3300,74 \text{ cm}^{-1}$ ,  $2921,5 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1617,36 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1419,39 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1370,7 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1317,2 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1024,19 \text{ cm}^{-1}$ 'de pikler olduğu görülmektedir. Elde edilen literatür bilgilerine dayanılarak karayosunu için  $3300,74 \text{ cm}^{-1}$  dalga boyuna sahip analiz edilmiş olan pik numunede mevcut hidroksil grup içeren fenolik, karboksilik ya da alkolik -OH gruplarından kaynaklandığı düşünülmektedir.  $1617,36 \text{ cm}^{-1}$  yapıdaki C=C bağlarına işaret ederken,  $2921,5 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülen pik fenolik yapıdaki C-H bağlarından ileri gelmektedir. Organik bir molekül olan karayosununun  $1370,7 \text{ cm}^{-1}$  ve  $1317,2 \text{ cm}^{-1}$ 'de vermiş olduğu piklerin sırasıyla C=S ve C-N esneme titreşimlerine ve  $1024,19 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülen pikin C-O gerilmesine ait olduğu düşünülmektedir [34,68]. Adsorpsiyondan sonra alınan IR spektrumlarına bakıldığında, fonksiyonel grupların frekanslarında ve sayısında bir değişme gözlenmezken, geçirgenlik değerlerinin azaldığı görülmektedir (Şekil 3). Geçirgenlik değeri adsorpsiyondan önce  $98,09$  iken, Cd(II) ve Ni(II) iyonlarının adsorpsiyonundan sonra sırasıyla;  $98,00$  ve  $97,45$  değerlerini almıştır. Adsorpsiyondan sonra fonksiyonel grupların bir kısmı adsorbat iyonları ile işgal edildiğinden geçirgenliğin azalması normal bir sonuçtur. Sulu çözeltilerden ilgili metallerin karayosunu üzerinde adsorplanmasının sonucudur diyebiliriz.

### 3.1.2. Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) Analizi

Adsorbanın tane büyüklüklerini ve yüzey morfolojisini belirlenmek için Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) analiz yöntemi kullanılmış, karayosununun hem adsorpsiyondan önce hem de adsorpsiyondan sonraki 2500 ve 5000 kat büyütülmüş fotoğrafları Şekil 4-6'de verilmiştir.

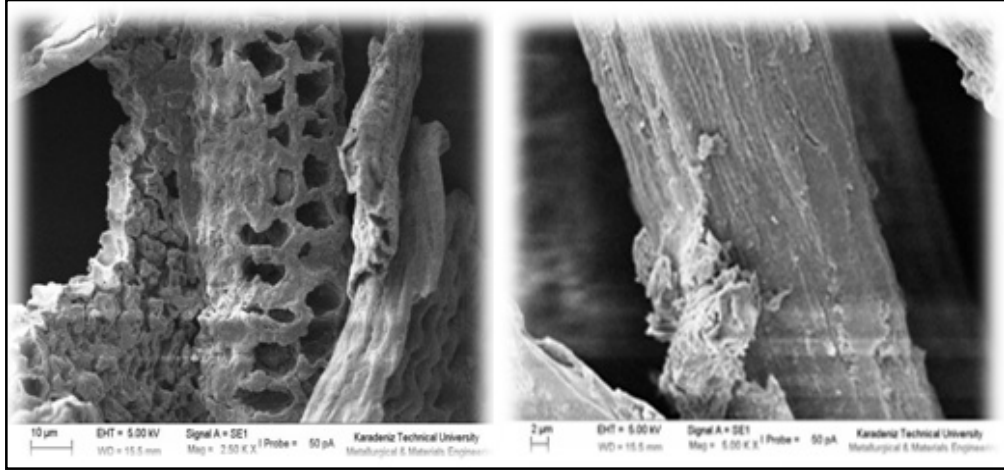


Şekil 4. Karayosununun adsorpsiyondan önceki 2500 ve 5000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü



Şekil 5. Ni(II) iyonlarını adsorplamış karayosununun 2500 ve 5000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü



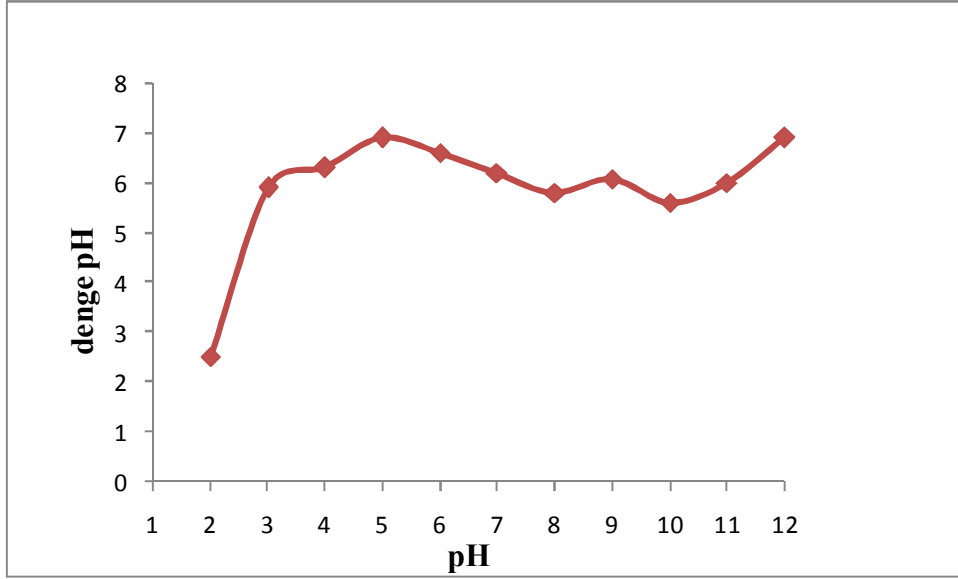


Şekil 6. Cd(II) iyonlarını adsorplamış karayosununun 2500 ve 5000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü

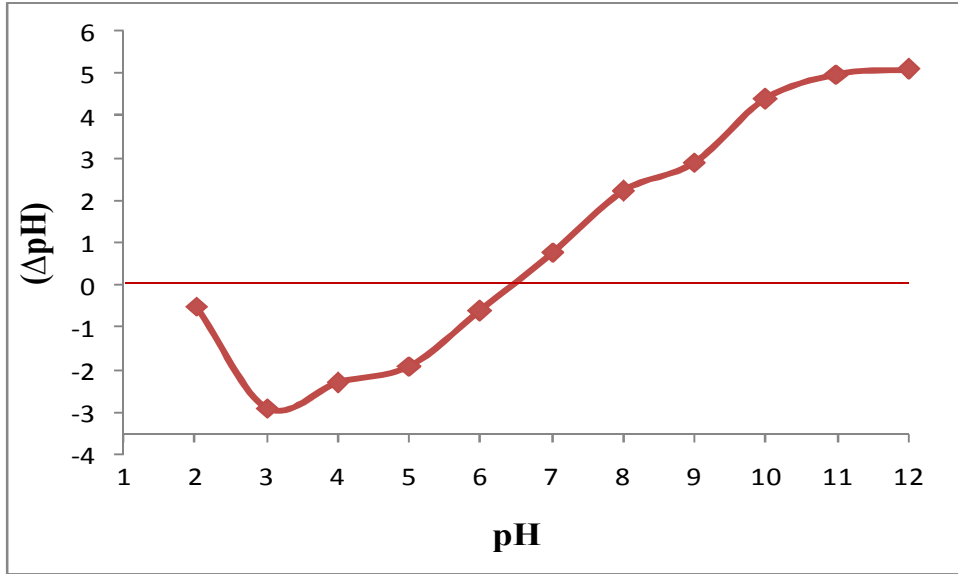
Karayosununun mikro yapısının incelenmesi sonucunda adsorbanın yüzeyinde belirgin kanallar ve boşlukların olduğu görülmektedir. Metal adsorplamış karayosunu örneklerinin SEM fotoğraflarına bakıldığında ise bu kanal ve boşlukların kısmen de olsa kapandığı, nispeten düzgün yüzeyli bir yapının oluştuğu düşünülmektedir (Şekil 4-6).

### 3.1.3. pH ve $pH_{pzc}$ Tayinleri

Tablo 5’de adsorbanın pH ve  $pH_{pzc}$  değerleri gösterilmiştir. Aynı zamanda Şekil 8’de  $pH_{pzc}$ ’nin belirlenmesi için çizilen grafik görülmektedir. Adsorbanın pH değeri asidik bölgede olduğu görülüp,  $pH_{pzc}$  değerinin de 7’den düşük çıkması asidik grupların bazik gruplara göre daha baskın olduğuna ifade eder [69].  $pH_{pzc}$  değerinin bilinmesi, adsorpsiyon çalışmalarında hangi pH’da çalışılacağına karar vermede yardımcı olur.



Şekil 7. Başlangıç pH'sına karşı denge pH'sının değişimi



Şekil 8.  $pH_{pzc}$  tayini için başlangıç pH'sına karşı  $\Delta pH$  (başlangıç pH'sı ile denge pH'sı arasındaki fark) değişimi

pH ve  $pH_{pzc}$ 'nin ilgili grafikleri yardımıyla  $pH_{pzc}$  değeri 6,4 olarak belirlenmiştir (Şekil 7-8). Bu değer üzerinde bir pH'da çalışılmasıyla adsorbanın yüzeyindeki net yük negatif olup, metal iyonlarının adsorplanmasında etkili olacağı görülmektedir. Yapılacak pH etkisi araştırması yardımıyla bu değer ilişkilendirilerek çalışmanın hangi pH'da

yürütüleceğine karar verilmesi daha uygundur.

#### **3.1.4. İyot Sayısı Tayini**

İyot sayısı bir adsorbanın küçük molekülleri adsorplayabilme yeteneğinin ölçüsünü belirleyen önemli testlerden biridir ve adsorbanın mikrogözenek miktarı hakkında fikir verir. İyot sayısı, 1 g adsorbanın mg cinsinden adsorpladığı maksimum iyot miktarı olarak tanımlanır [70,71]. İyot sayısı, numunenin standart iyot çözeltisi ile muamelesinden sonra adsorplanmadan kalan iyotun ayarlı tiyosülfat ile titrasyonu neticesinde tayin edilmiş ve değeri  $266 \text{ mg g}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır.

### **3.2. Sulu Çözeltiden Adsorpsiyon Çalışmaları**

Adsorbanın sulu çözeltilerden Cd(II) ve Ni(II) iyonlarının adsorpsiyon yöntemiyle uzaklaştırılması yetenekleri çeşitli parametreler açısından incelendiği çalışmada öncelikle başlangıç pH'sının etkisi, ardından temas süresi, adsorban miktarının etkisi, denge ve kinetik çalışmaları yapılmıştır.

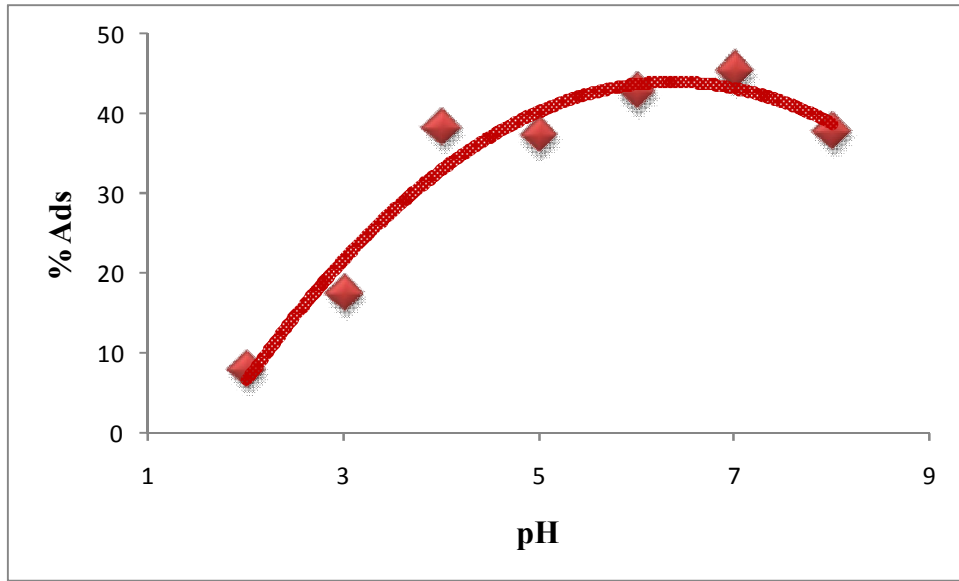
#### **3.2.1. Sulu Çözeltiden Metal Adsorpsiyonuna Başlangıç pH'sının Etkisi**

Adsorpsiyon işleminde en önemli kontrol parametrelerinden biri de metal iyonları içeren sulu çözeltinin pH'sıdır [5,72]. Sulu çözeltiden Cd(II) ve Ni(II) iyonlarının karayosunu üzerinde adsorpsiyonuna ilk olarak başlangıç pH'sının etkisi incelenmiştir. Bu amaçla, başlangıç metal konsantrasyonları her bir metal için  $50 \text{ mg L}^{-1}$  ve pH'ları 2,0–8,0 arasına ayarlanan bir seri metal çözeltisi hazırlanmıştır. Adsorban miktarı  $2,0 \text{ g L}^{-1}$  olarak seçildi. pH 2,0–8,0 arasına ayarlanan bir seri 4 saatlik çalkalamadan sonra çözeltide adsorplanmadan kalan metal konsantrasyonu ( $C_e$ ) FAAS ile belirlenmiştir. Daha sonra bölüm 2.1.5'te verilen 2.5 ve 2.7 nolu formüller yardımıyla 1 g adsorbanın üzerinde adsorplanan metal miktarı ( $\text{mg g}^{-1}$ ) ile % uzaklaştırma miktarları hesaplanmıştır. Elde edilen verilerden pH'ya karşı % metal adsorpsiyonu grafikleri çizilmiştir (Şekil 9-10).

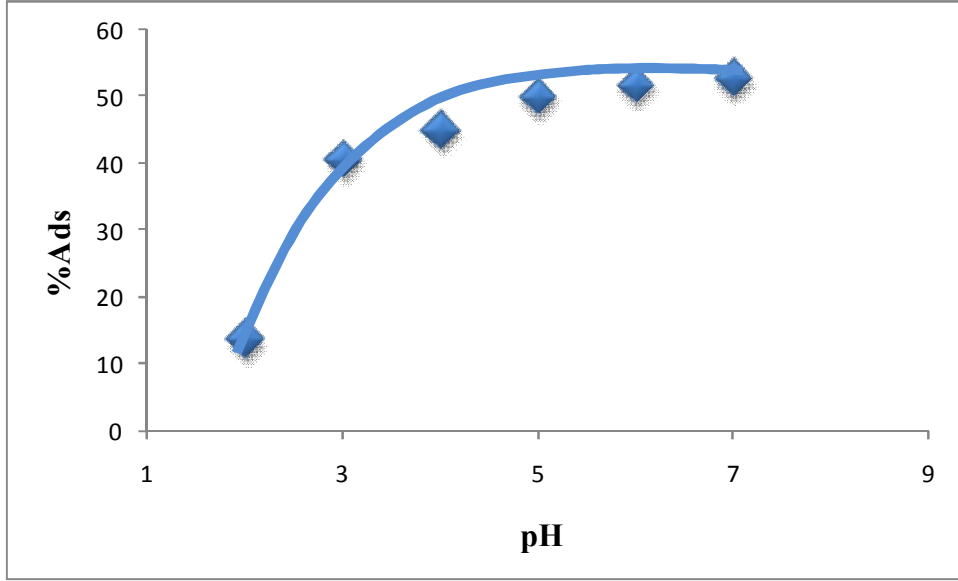
Sulu çözeltiden metalik iyonların adsorpsiyonu oldukça karmaşık etkileşimleri içerir.

Küçük boyutlu ve çözeltide sıklıkla yüklü iyonlar halinde bulunan metalik türlerin adsorbanlar üzerinde adsorpsiyonları için baskın olan etkileşim türü elektrostatik etkileşimdir. Düşük pH değerlerinde adsorban çevresi  $H_3O^+$  iyonlarıyla çevrelenmiş durumdadır ve dolayısıyla adsorbanın fonksiyonel grupları pozitif yüklüdür [34].

Bu nedenle  $H_3O^+$  iyonları, aynı yüklü Cd(II), Ni(II) katyonlarının adsorban yüzeyine yaklaşmasını engeller. Dolayısıyla katyonik formdaki metal türlerinin adsorpsiyon verimi Şekil 9 ve 10'da görüldüğü gibi düşük pH değerlerinde çok azdır. pH'nın artmasıyla katyonik formdaki metal iyonlarının karayosunu üzerinde adsorpsiyon veriminin artması,  $H_3O^+$  iyonları ile metal türlerinin adsorban yüzeyindeki bağlanma bölgelerine olan yarışmasının azalmasıyla ve aynı zamanda adsorban yüzeyindeki pozitif yükün azalması neticesinde yüzey ile metal türleri arasındaki elektrostatik etkileşimin artmasıyla açıklanabilir [73].

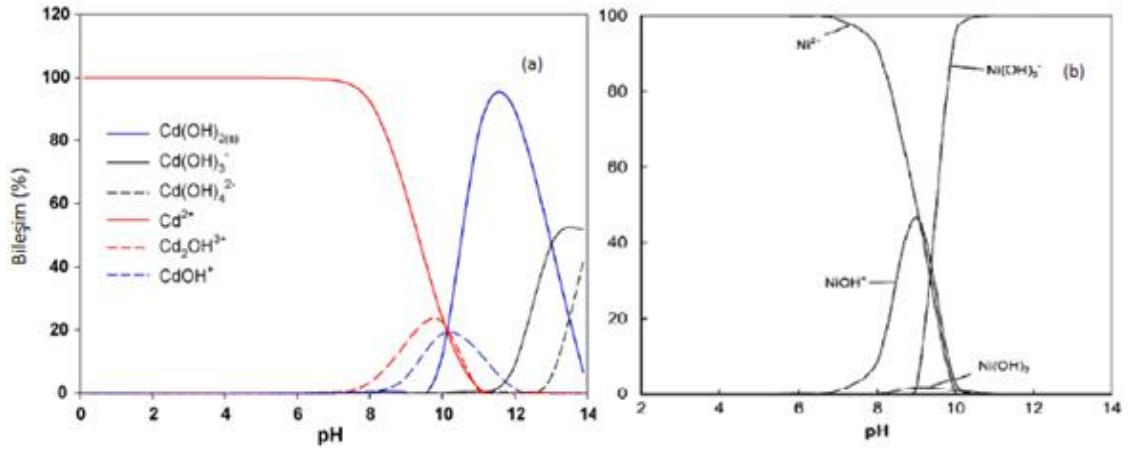


Şekil 9. Sulu çözeltiden Cd(II) iyonlarının karayosunu üzerinde adsorpsiyonuna başlangıç pH'sının etkisi (Baş. Cd(II) kons.:  $50 \text{ mg L}^{-1}$ , adsorban kons.:  $2,0 \text{ g L}^{-1}$ )



Şekil 10. Sulu çözeltiden Ni(II) iyonlarının karayosunu üzerinde adsorpsiyonuna başlangıç pH'sının etkisi (Baş. Ni(II) kons.:  $50 \text{ mg L}^{-1}$ , adsorban kons.:  $2,0 \text{ g L}^{-1}$ )

pH etkisi aynı zamanda adsorbanın  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  değeri ile yakın ilişkilidir. Tablo 5'de belirtildiği gibi adsorbanın  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  değeri 6,4'dür. Bu değer altında adsorbanın net yüzey yükü pozitif, üzerinde ise negatiftir. Cd(II) iyonları için adsorpsiyon verimi pH 5,0'den sonra, Ni(II) iyonları için ise pH 4,0'dan sonra artmaktadır (Şekil 9-10). Bu değerlerden sonra adsorpsiyon verimi biraz daha artmış ve sonra sabit kalmıştır. Metal katyonlarının optimum pH'sı adsorbanın  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  değerinin üzerinde bir değer seçilmesiyle maksimum verim elde etme açısından daha uygundur. Fakat yüksek konsantrasyonlardaki Ni(II) ve Cd(II) gibi katyonların yüksek pH değerlerinde hidroksitleri halinde çökmeleri aynı zamanda negatif yüklü hidroliz ürünlerinin oluşma ihtimalini (Şekil 11) de hesaba katarak pH'nın çalışılabilecek bir değere optimize edilmesi gerekir [74-75].

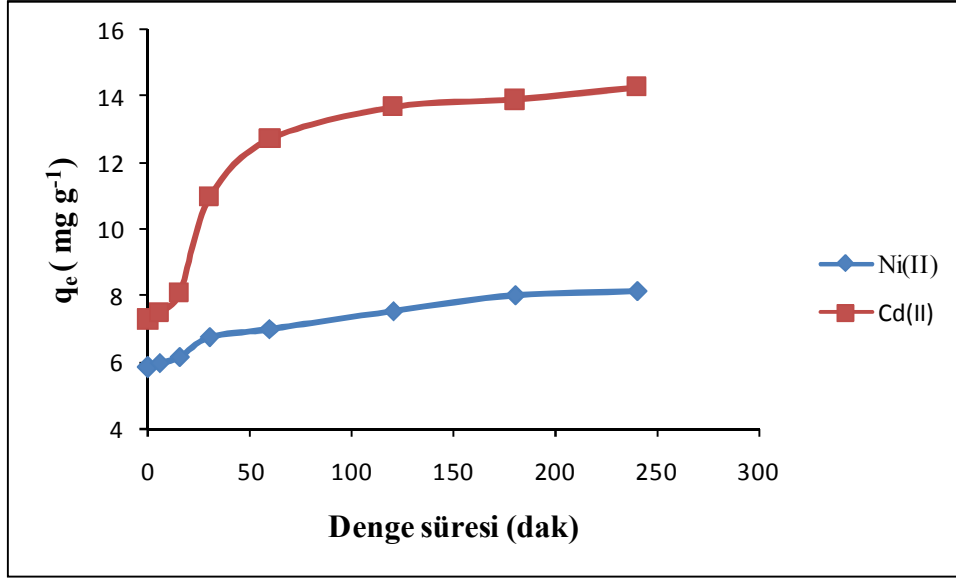


Şekil 11. Çözeltide değişen pH'larda metal türleri dağılımı (a) Cd(II) ve (b) Ni(II)

Bu nedenle yapılan çalışmada adsorban olarak karayosununun kullanılması durumunda optimum pH değerleri  $pH_{pzc}$  değeri de göz önünde bulundurularak her iki metal katyonu içinde 7,0 olarak belirlenmiştir. Karayosunu kullanılarak yapılan adsorpsiyonda sulu çözeltinin pH'sı arttıkça adsorban ile metal katyonları arasındaki elektrostatik etkileşimin artması sebebiyle adsorpsiyon veriminde artış gözlenmiştir.

### 3.2.2. Adsorpsiyona Denge Süresinin Etkisi ve Adsorpsiyon Kinetiği

Karayosunu üzerinde Cd(II) ve Ni(II) iyonlarının adsorpsiyonunda denge süresinin etkisinin incelenmesi amacıyla polietilen tüplere 0,02 g adsorban tartıldıktan sonra üzerlerine Cd(II) ve Ni(II)'in  $50 \text{ mg L}^{-1}$  başlangıç konsantrasyonlarındaki çözeltilerinden 10'ar mL ilave edilmiştir. Oda koşulları altında birbirinden farklı sürelerde çalkalanan karışımlar birbirinden santrifüjle ayrılmıştır. Çözeltide adsorplanmadan kalan adsorbat konsantrasyonları FAAS ile belirlendikten sonra 1 g adsorbanın farklı zamanlarda adsorpladığı adsorbat miktarları ( $q_t$ ) hesaplanmıştır.



Şekil 12. Karayosunu ile adsorpsiyona denge süresinin etkisi (Baş. metal kons.:  $50\text{mg L}^{-1}$ , adsorban miktarı:  $2,0\text{g L}^{-1}$ )

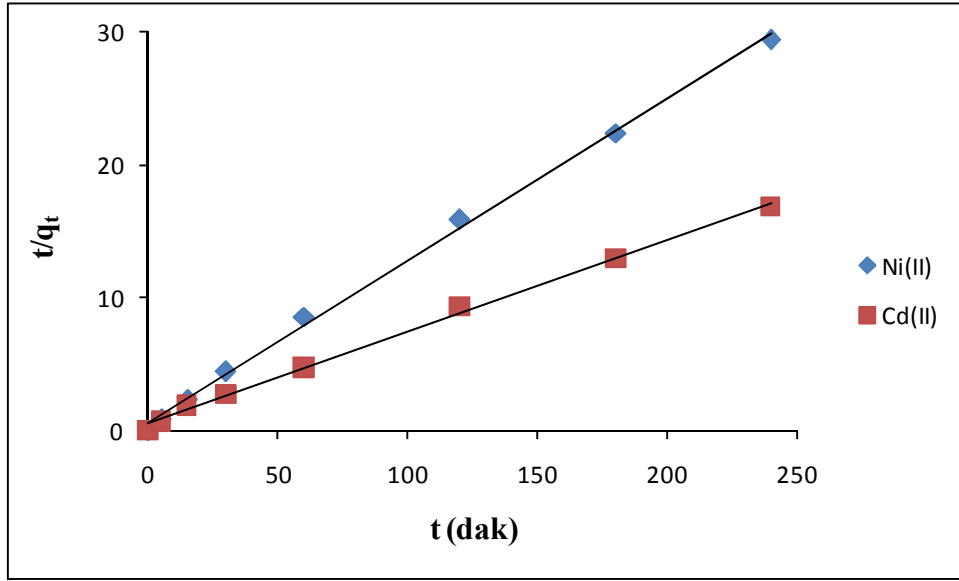
Zamana bağlı olarak adsorpsiyon miktarının değişimi (Şekil 12) incelendiğinde adsorpsiyonun dengeye ulaşması için geçen süre; Ni(II) iyonları için 30 dakika, Cd(II) iyonları için ise 60 dakika olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyonun ilk dakikalarda oldukça hızlı, daha sonra ise yavaşlayarak dengeye ulaştığı görülmektedir.

Adsorpsiyonun ilk aşamalarında adsorban yüzeyindeki aktif adsorpsiyon merkezlerinin açık olması nedeniyle, adsorpsiyon oldukça hızlı bir şekilde gerçekleşmiştir. Bu aşamada fiziksel adsorpsiyonun etkili olduğu söylenebilir. Daha sonraki aşamalarda görülen yavaş adsorpsiyon ise adsorbe olan maddelerin, adsorbanın gözenek içlerine doğru difüzyonla hareket ettiklerine işaret eder. Böylece adsorpsiyon dengesi kuruluncaya kadar adsorpsiyonda artış olmaktadır. Bundan sonraki aşamada ise adsorpsiyon merkezlerinin doygunluğa ulaşması nedeniyle adsorpsiyonda önemli bir artış olmamaktadır [76].

Denge süresinin kısalığı, özellikle atık suların kirleticilerden fazla zaman almadan ekonomik bir şekilde temizlenmesi açısından önemli olup, adsorpsiyonun fiziksel olma ihtimalini kuvvetlendirir [34].

Cd(II) ve Ni(II)'nin karayosunu üzerindeki adsorpsiyon mekanizmasının açıklanması ve adsorpsiyon prosesinin hızının belirlenmesi için birinci ve ikinci mertebeden kinetik modeller ile parçacık içi difüzyon modeli olmak üzere üç tip kinetik hız modeli kullanılmıştır. Yalancı birinci mertebeden hız denklemi yardımıyla (Denklem 1.7)  $t$ 'ye karşın  $\ln(qe-qt)$  grafiğinden  $k_1$  hız sabiti ve  $q_{e_{den}}$  değerleri bulundu (Tablo 6). Aynı şekilde

$t$ 'ye karşı  $t/q_t$  grafiği (Şekil 13) yardımı ile de ikinci dereceden kinetik model için  $k_2$  ve  $q_{e_{den}}$  değerleri hesaplanmıştır.  $t$ 'ye karşı  $t/q_t$  arasında çizilen grafiğin bir doğru teşkil ettiği görülmektedir (Şekil 13). Bu doğru kinetik verilerle ikinci mertebeye kinetik modelin uyumluluğunu göstermektedir.



Şekil 13. İkinci mertebeden kinetik model

Sonuçlardan da görüldüğü gibi karayosunu üzerinde Cd(II) ve Ni(II) adsorpsiyon hızı ikinci mertebeden hız modeli ile oldukça yüksek uyumluluk göstermektedir. Ayrıca elde edilen  $R^2$  değerleri de korelasyonun son derece yüksek olduğunu kanıtlamaktadır. Çizilen grafiğin eğiminden  $k_1$  değeri ve ordinat eksenini kesim noktasından  $q_{e_{hes}}$  değeri hesaplanmıştır (Tablo 6). Grafikten elde edilen  $q_{e_{hes}}$  değeri ile deneysel olarak bulunan  $q_{e_{den}}$  değeri birbirinden pek de farklı olmamakla birlikte korelasyon katsayısı 0,997'dir. Bu verilere dayanarak dengeye ulaşan bu sistemdeki adsorpsiyon davranışlarının ikinci mertebeden kinetik modelle uyum içerisinde olduğunu söyleyebiliriz.



Tablo 6. Adsorpsiyon kinetik model sabitleri

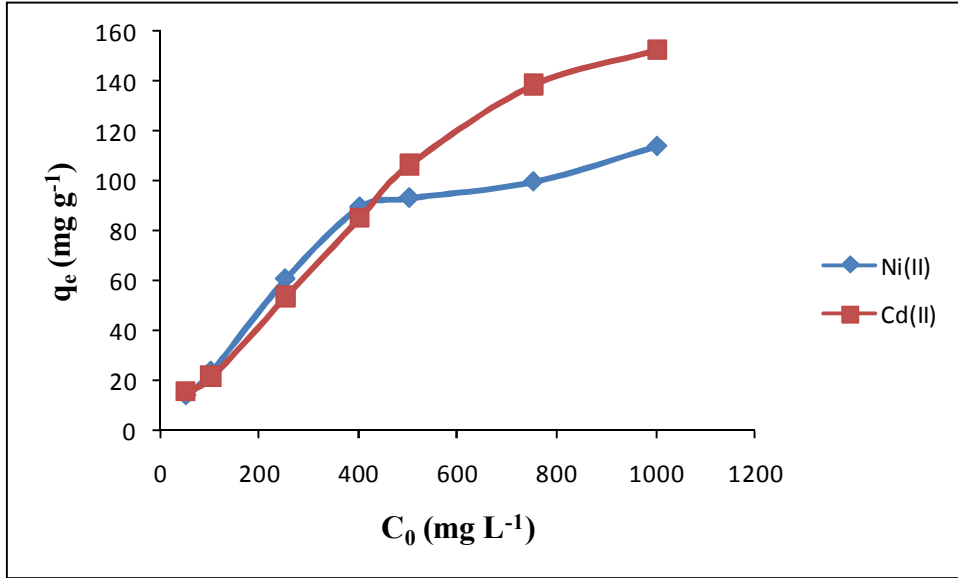
Adsorbat	Birinci mertebeden kinetik model				İkinci mertebeden kinetik model		
	$q_{e, den}$ ( $mg\ g^{-1}$ )	$q_{e, hes}$ ( $mg\ g^{-1}$ )	$k_1$ ( $min^{-1}$ )	$R^2$	$q_{e, hes}$ ( $mg\ g^{-1}$ )	$k_2$ ( $g\ mg^{-1}\ min^{-1}$ )	$R^2$
<b>Cd(II)</b>	14,29	5,33	-0,01	0,758	14,49	0,01	0,997
<b>Ni(II)</b>	8,16	1,88	-0,01	0,489	8,26	0,02	0,998

Tablo 7. Tanecik içi difüzyon modeli sabitleri

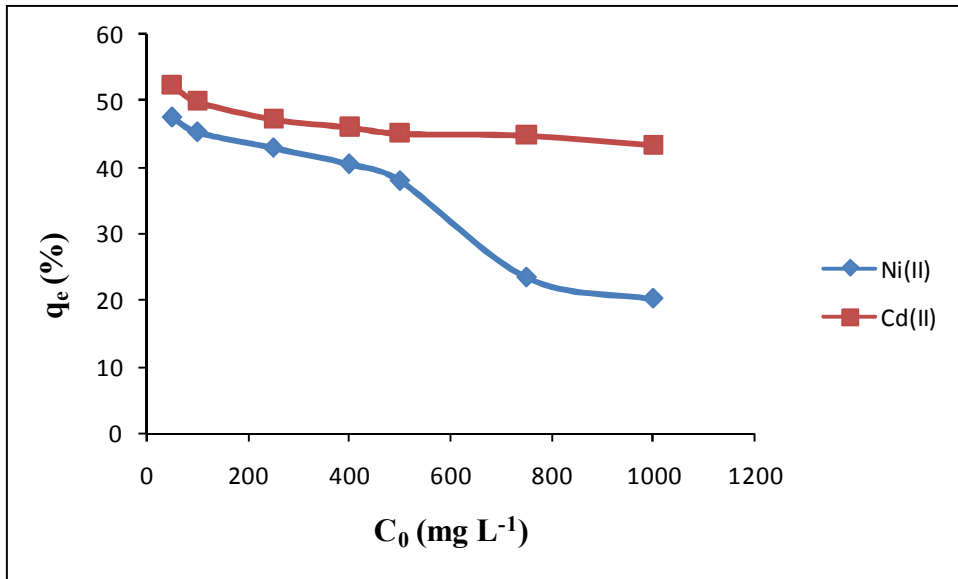
Adsorbat	Tanecik içi difüzyon modeli		
	$k_{id}$ ( $mg\ g^{-1}\ min^{-1/2}$ )	$C$ ( $mg\ g^{-1}$ )	$R^2$
<b>Cd(II)</b>	0,506	7,204	0,901
<b>Ni(II)</b>	0,164	5,715	0,981

### 3.2.3. Adsorpsiyona Başlangıç Metal Konsantrasyonunun Etkisi ve Adsorpsiyon İzotermleri

Karayosunu üzerinde Cd(II) ve Ni(II) iyonlarının adsorpsiyonuna başlangıç metal konsantrasyonlarının etkisini incelemek amacıyla, pH'ları optimum değerlerde ayarlanan, konsantrasyonları 50-1000  $mg\ L^{-1}$  aralığında olan metal çözeltileri ile 2,0  $g\ L^{-1}$  karayosunu içeren PP santrifüj tüplerine ilave edilmiştir. Oda koşullarında karışımlar 400 rpm hızda çalkalandı ve 2750 rpm'de santrifüjden sonra çözeltide adsorplanmadan kalan adsorbat konsantrasyonları FAAS ile tayin edilmiştir. Daha sonra 2.6 ve 2.8 denklemleri ile karayosunu üzerinde adsorplanan metal miktarları tayin edilmiştir. Başlangıç adsorbat konsantrasyonlarına karşı ( $C_0$ ) sabit miktarda adsorban üzerinde adsorplanan metal miktarları ( $q_e$ ) ve adsorpsiyon yüzdeleri arasındaki ilişki verilmiştir (Şekil 14-15).



Şekil 14. Karayosunu üzerinde adsorpsiyonla metal gideriminde başlangıç metal konsantrasyonunun adsorpsiyon miktarı üzerine etkisi (pH: 7,0; adsorban kons.: 2,0g L<sup>-1</sup>)

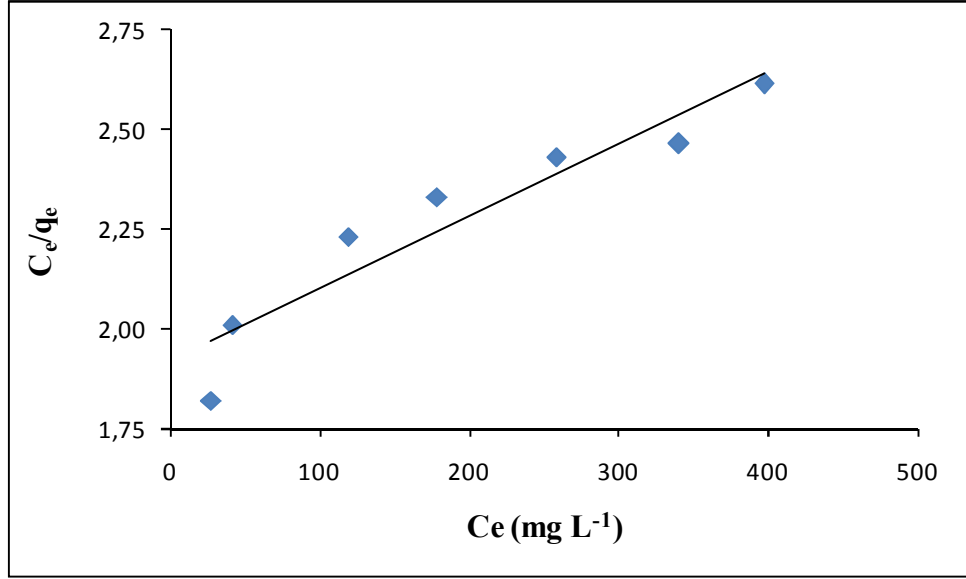


Şekil 15. Karayosunu üzerinde adsorpsiyonla metal gideriminde başlangıç metal konsantrasyonunun adsorpsiyon yüzdesi üzerine etkisi (pH: 7,0; adsorban kons.: 2,0 g L<sup>-1</sup>)

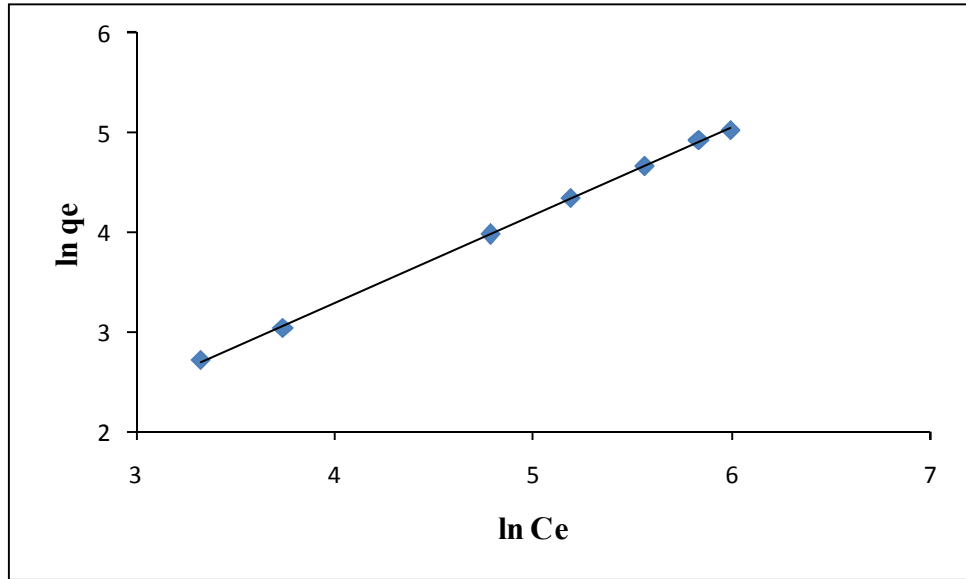
Başlangıç metal konsantrasyonlarına karşı ( $C_0$ ) sabit miktarda adsorban üzerinde

adsorplanan metal miktarları ( $q_e$ ) arasındaki ilişki Şekil 14’de görülmektedir. Karayosunu miktarının sabit tutulduğu çalışmada, başlangıç adsorbat konsantrasyonunun artırılması ile adsorpsiyonda hızlı bir artış gerçekleşmiş, daha sonrasında ise adsorban kapasitesinin yavaş yavaş dolmasından dolayı artış hızında azalmaların olduğu dikkati çekmektedir. Bu hızlı artışın sebebi düşük konsantrasyonlarda adsorban yüzeyindeki aktif noktaların tamamen adsorbat molekülleri tarafından dolmamış olması ve artan metal konsantrasyonu ile bu aktif boş olan alanlarda adsorpsiyonun gerçekleşmesidir [34]. Sonuç olarak artan metal konsantrasyonu ile adsorpsiyon yüzdesinde düşmeler gözlenmiştir (Şekil 15).

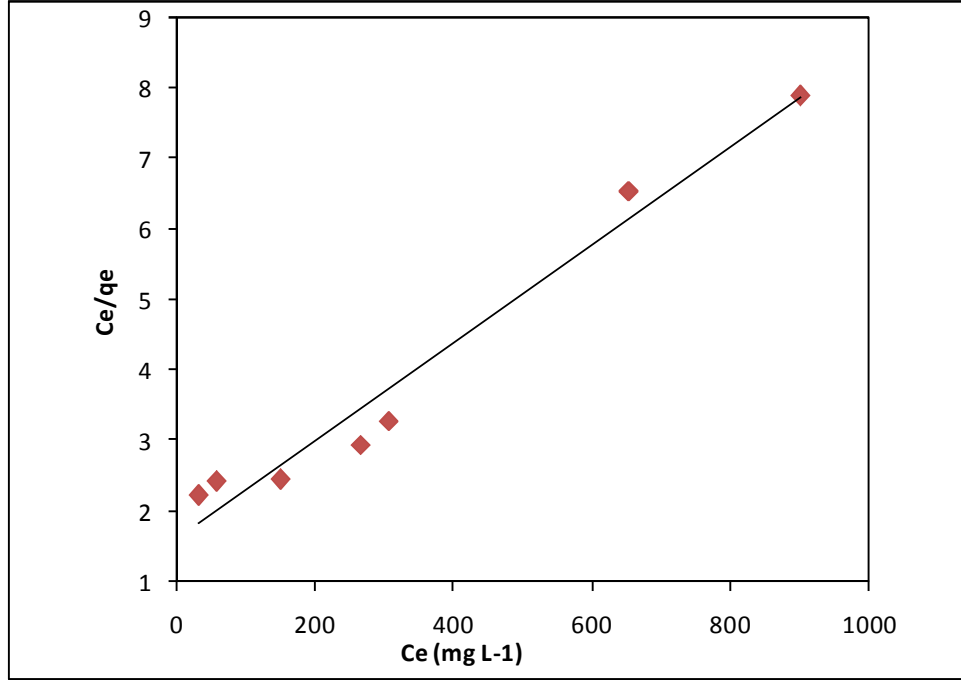
Adsorpsiyon izotermi sabit sıcaklıkta adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı ile konsantrasyon arasındaki bağıntıdır. Farklı deneysel şartlarda farklı malzemelerin karşılaştırılması ve bir deney sürecinin optimizasyonu için kullanılacak bir eşitliğin geliştirilmesi denge verilerinin analizi için önem taşımaktadır. Langmuir ve Freundlich izotermi atık su arıtımı uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır [77]. Adsorpsiyonda bir doygunluğa varılır ve bu durumu açıklamak için izoterm bağıntıları kullanılarak oluşturulan izoterm eğrilerinden yararlanılmaktadır [19]. Artan metal başlangıç konsantrasyonuna karşı karayosununun adsorpsiyon davranışını açıklamak amacı ile en çok uygulanan Langmuir ve Freundlich izoterm grafikleri çizilmiştir. Ayrıca Langmuir için bulunan  $q_{maks}$  ve  $b$ , Freundlich için bulunan  $K_f$  ve  $n$  değerleri izotermilerin denklemlerinde yerine konularak iki izoterm için de bu değerler hesaplanmıştır (Tablo 8).



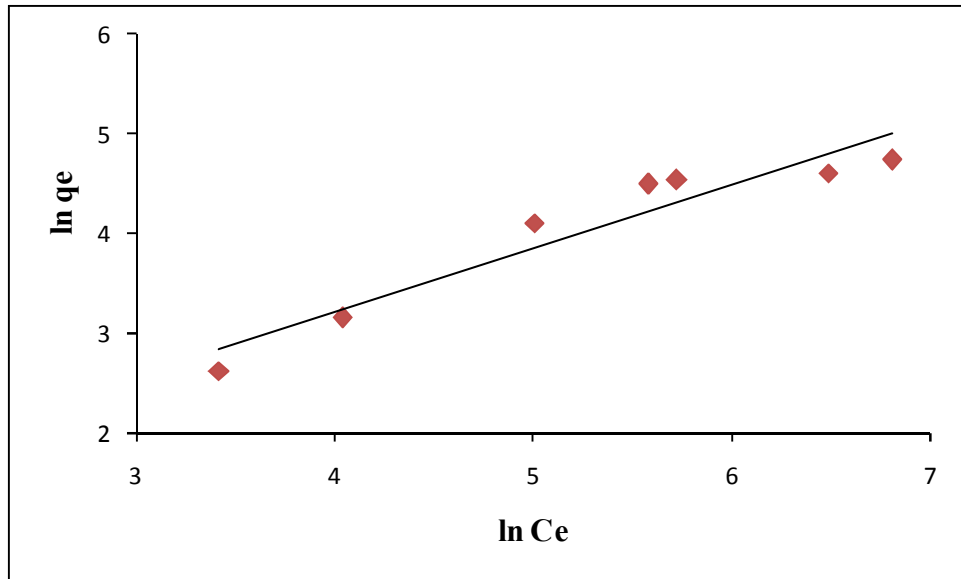
Şekil 16. Karayosunu ile Cd(II) iyonunun adsorpsiyonu için Langmuir izoterm modeli



Şekil 17. Karayosunu ile Cd(II) iyonunun adsorpsiyonu için Freundlich izoterm modeli



Şekil 18. Karayosunu ile Ni(II) iyonunun adsorpsiyonu için Langmuir izoterm modeli



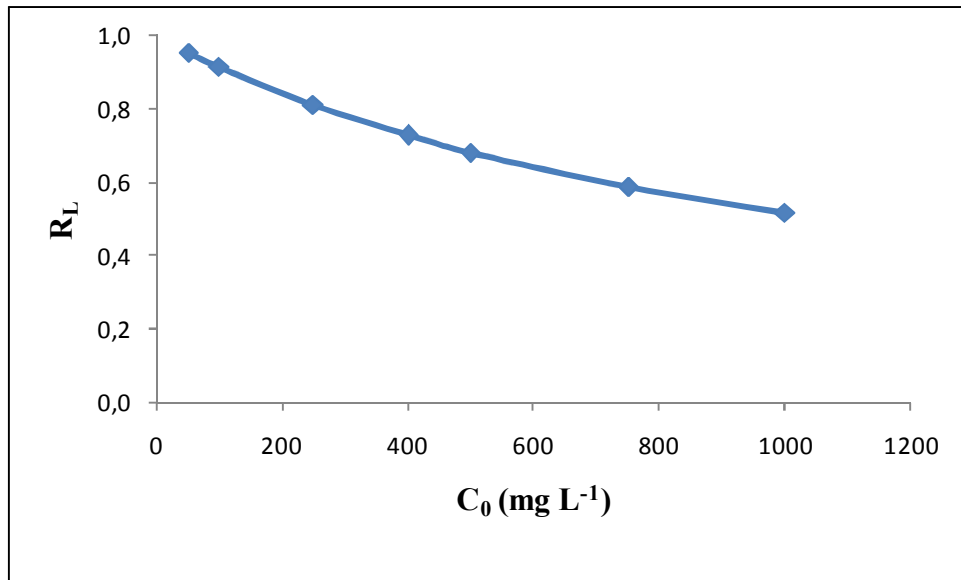
Şekil 19. Karayosunu ile Ni(II) iyonunun adsorpsiyonu için Freundlich izoterm modeli

Karayosunu üzerinde Ni(II) iyonlarının adsorpsiyon grafiğine bakıldığında; adsorpsiyonun Langmuir izoterm modeline uyduğu görülmektedir (Şekil 18).. Bu sonuç

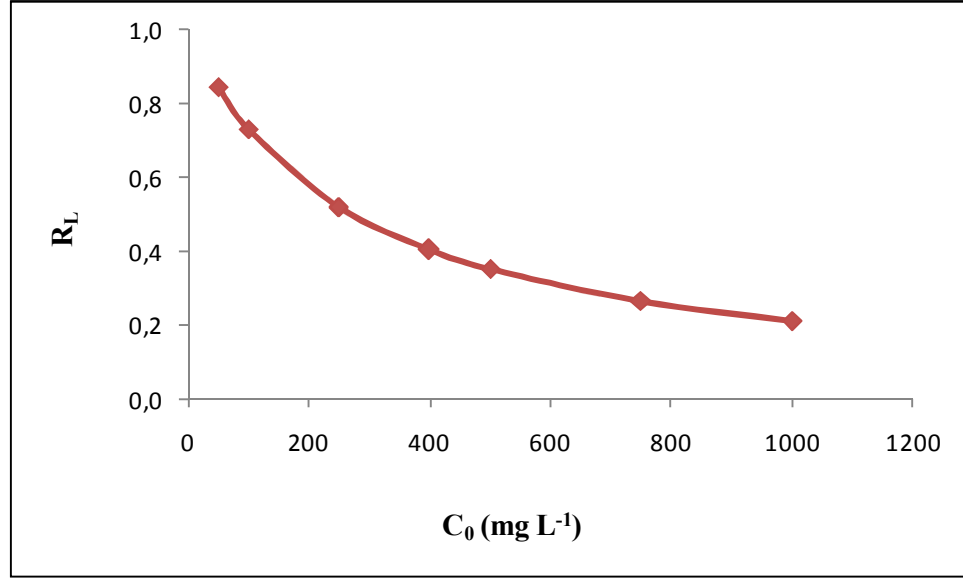
Ni(II) adsorpsiyonunun tek tabakalı gerçekleştiğini göstermektedir [78]. Cd(II) iyonlarının karayosunu üzerine adsorpsiyonunu ise Freundlich izotermine daha iyi temsil ettiği görülmektedir (Şekil 17). Cd(II) adsorpsiyonunun Langmuir izotermine uymadığı grafikteki eğrisel noktalardan anlaşılmaktadır (Şekil 16). Dolayısıyla Cd(II) adsorpsiyonu için  $q_{maks}$  değeri beklenenden daha yüksek hesaplanmıştır.

Tablo 8. Karayosunu ile adsorpsiyon için Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri

Adsorbat	Langmuir izoterm sabitleri			Freundlich izoterm sabitleri		
	$q_{max}$ (mg g <sup>-1</sup> )	$b$ (L mg <sup>-1</sup> )	$R^2$	$K_f$ (mg g <sup>-1</sup> )	$n$	$R^2$
<b>Cd(II)</b>	555,55	94.10 <sup>-3</sup>	0,896	0,802	1,137	0,999
<b>Ni(II)</b>	166,67	3,69.10 <sup>-3</sup>	0,968	1,948	1,572	0,912



Şekil 20. Cd(II) iyonunun karayosunu üzerinde adsorpsiyonunda  $R_L$  değerleri değişimi



Şekil 21. Ni(II) iyonunun karayosunu üzerinde adsorpsiyonunda  $R_L$  değerleri değişimi

Ni(II) ve Cd(II) iyonlarının karayosunu üzerinde gideriminde adsorban-adsorbat ikilisi için adsorpsiyonun elverişliliğini belirlemek amacıyla hesaplanan boyutsuz  $R_L$ (dağılıma)sabiti ile başlangıç adsorbat konsantrasyonuna karşı çizilen grafikten (Şekil 20 ve 21) görüldüğü üzere Cd(II) ve Ni(II) başlangıç konsantrasyonlarının  $50 \text{ mg L}^{-1}$ 'den  $1000 \text{ mg L}^{-1}$ 'e artarken  $R_L$  değerleri Cd(II) için  $0,96-0,52$  aralığında iken Ni(II) iyonu için  $0,84-0,21$  aralığında bulunmuştur. Artan başlangıç derişimine karşın azalan  $R_L$  değerleri  $0 < R_L < 1$  sınırları arasında olduğundan her iki metal iyonu için de adsorpsiyon prosesinin çalışılan şartlarda uygun olduğunu göstermektedir.

Bunlara ek olarak Ni(II) ve Cd(II) iyonlarının adsorpsiyonunda kullanılan çeşitli adsorbanların literatürdeki Langmuir adsorpsiyon kapasiteleri karşılaştırılabilir. Karşılaştırmalar Tablo 9 ve 10'de verilmiştir.

Tablo 9. Çeşitli adsorbanların Ni(II) iyonu için Langmuir adsorpsiyon kapasiteleri

Adsorban	Adsorban miktarı (g L <sup>-1</sup> )	Q <sub>maks</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	Referans
Doğal kızılâğaç talaşı	5,0	16,42	[76]
Doğal kızılâğaç talaşı- AK	1,0	140,8	[76]
Lifli atık çay	5,0	23,26	[20]
Gül yağı fabrikası atığı	5,0	16,86	[20]
Karayosunu	2,0	166,7	Bu çalışma

Tablo 10. Çeşitli adsorbanların Cd(II) iyonu için Langmuir adsorpsiyon kapasiteleri

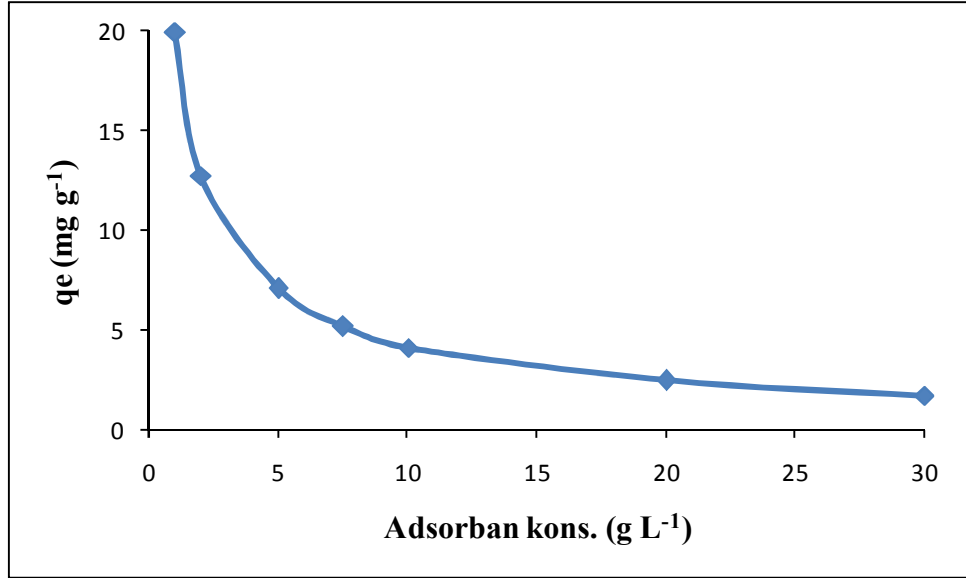
Adsorban	Adsorban miktarı (g L <sup>-1</sup> )	Q <sub>maks</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	Referans
Kitin	2,0	14,71	[79]
Mantar	2,0	62,94	[80]
Lignin	2,5	25,40	[81]
Deniz yosunu	2,0	59,57	[68]
Yengeç kabuğu	1,0	199,0	[82]
Hidistan cevizi lifi – AK	0,4	93,40	[83]
Karayosunu	2,0	555,5	Bu çalışma



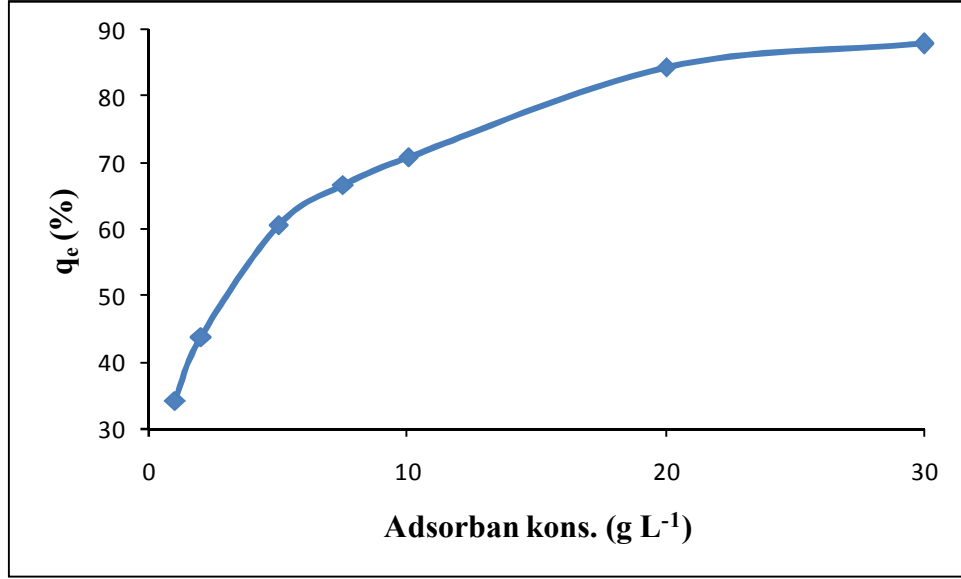
Tablolardan elde edilen veriler ışığında bu çalışmada bulunan sonuçların diğer çalışmalarla karşılaştırılabilir boyutta olup karayosununun birçok adsorbandan daha yüksek kapasiteye sahip olduğu görülmektedir. Cd(II) iyonu adsorpsiyonu için  $q_{maks.}$  ( $mg\ g^{-1}$ ) değerinin yüksek çıkmasının sebebi Langmuir izotermine eğrisel bir form oluşturmasından kaynaklanmaktadır. Dolayısıyla karayosunu sulu çözeltiden Cd(II) ve Ni(II) iyonlarının uzaklaştırılmasında etkili bir adsorban olarak kullanılabilir diyebiliriz.

#### 3.2.4. Sulu Çözeltiden Metal Adsorpsiyonuna Adsorban Miktarının Etkisi

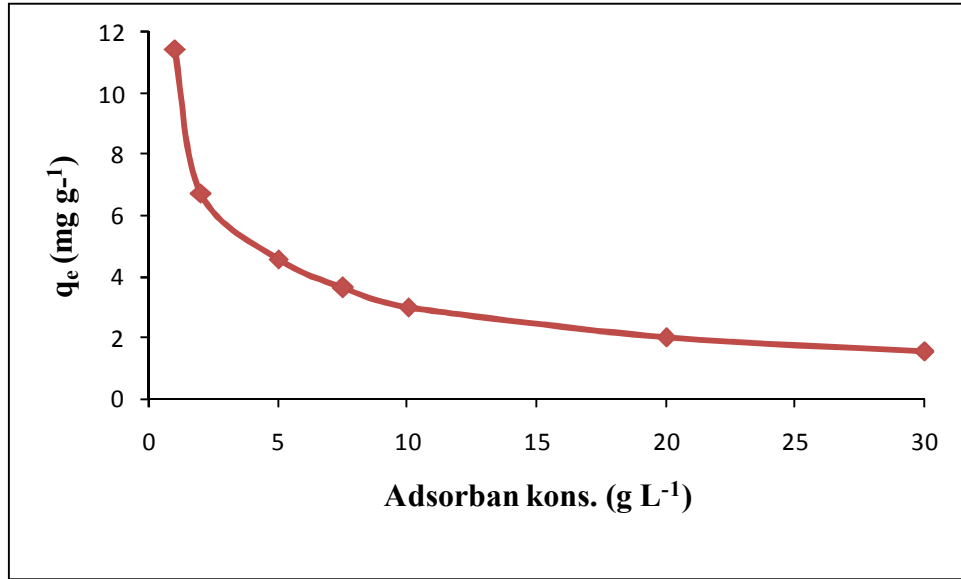
Sulu çözeltiden Cd(II) ve Ni(II) metal iyonlarının adsorpsiyonla uzaklaştırılma verimine adsorban miktarının etkisi incelenmiştir. Bu amaçla; optimum pH değerlerinde belli konsantrasyonlarda hazırlanan adsorbat çözeltileri ile 1,0-30,0  $mg\ L^{-1}$  konsantrasyon aralığındaki karayosunu süspansiyonları muamele edilmiştir. Elde edilen verilerden, adsorban miktarına bağlı olarak gram adsorban başına adsorplanan adsorbat miktarı ve adsorpsiyon yüzdesinin değişimi gösteren grafikler gösterilmiştir (Şekil 22-25).



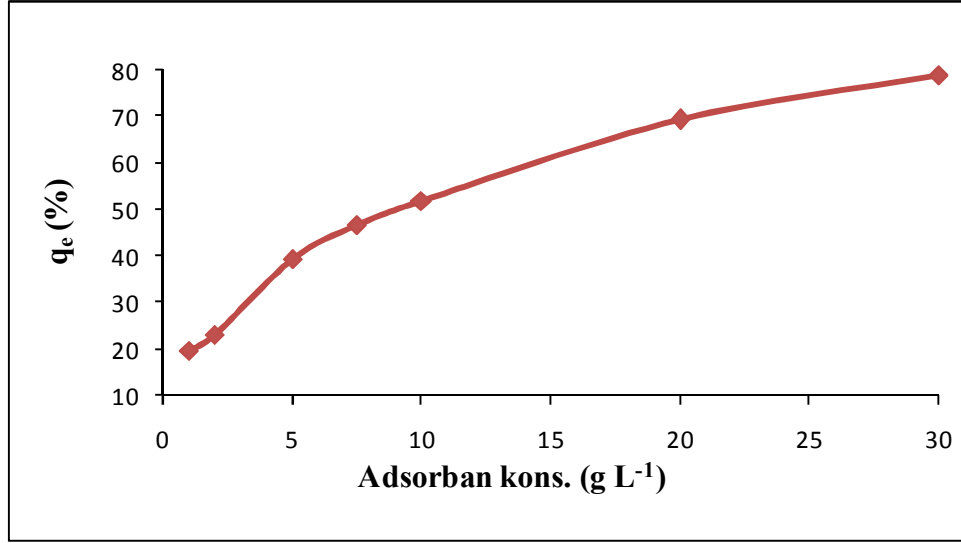
Şekil 22. Karayosunu ile adsorpsiyonda adsorban konsantrasyonunun adsorpsiyon miktarı üzerine etkisi (Baş. kons.: Cd(II) için  $50\ mg\ L^{-1}$ )



Şekil 23. Karayosunu ile adsorpsiyonda adsorban konsantrasyonunun adsorpsiyon yüzdesi üzerine etkisi (Baş. kons.: Cd(II) için 50 mg L<sup>-1</sup>)



Şekil 24. Karayosunu ile adsorpsiyonda adsorban konsantrasyonunun adsorpsiyon miktarı üzerine etkisi (Baş. kons.: Ni(II) için 50 mg L<sup>-1</sup>)



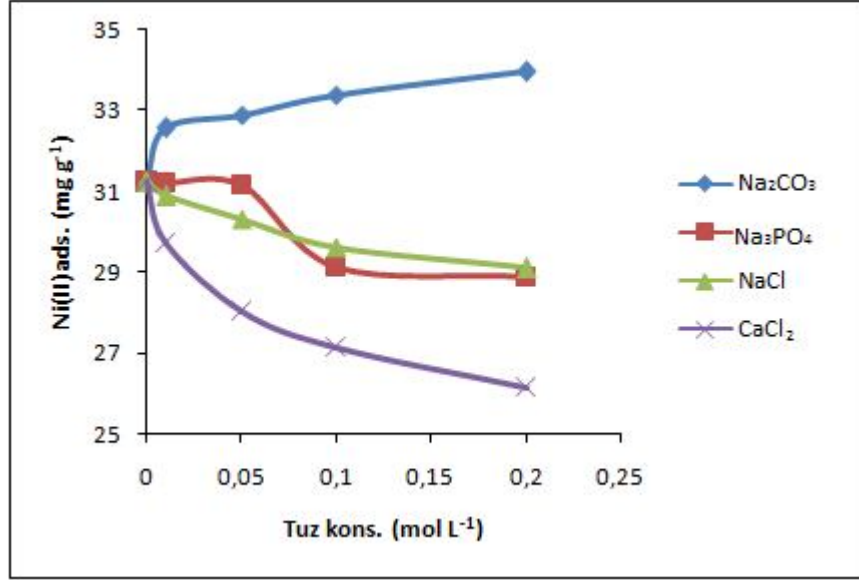
Şekil 25. Karayosunu ile adsorpsiyonda adsorban konsantrasyonunun adsorpsiyon yüzdesi üzerine etkisi (Baş. kons.: Ni(II) için 50 mg L<sup>-1</sup>)

Grafiklerden de görüleceği gibi adsorban üzerinde her iki metalin gideriminde de gram adsorban başına adsorplanan adsorbat miktarı azalmıştır. Bunun nedeni sabit adsorbat konsantrasyonunda artan adsorban miktarı ile doygunluğa ulaşmamış adsorpsiyon yüzeylerinin meydana gelmesidir. Ayrıca artan adsorban miktarı etkisiyle oluşabilecek topaklanma da yüzey alanında azalma ile beraberinde adsorbanın kapasitesini düşürmüştür olabilir [84,85]. Başka bir açıdan değerlendirecek olursak artan adsorban miktarı ile aktif adsorpsiyon bölgelerinin artması neticesinde adsorpsiyon yüzdesi artış göstermiştir (Şekil 23 ve Şekil 25).

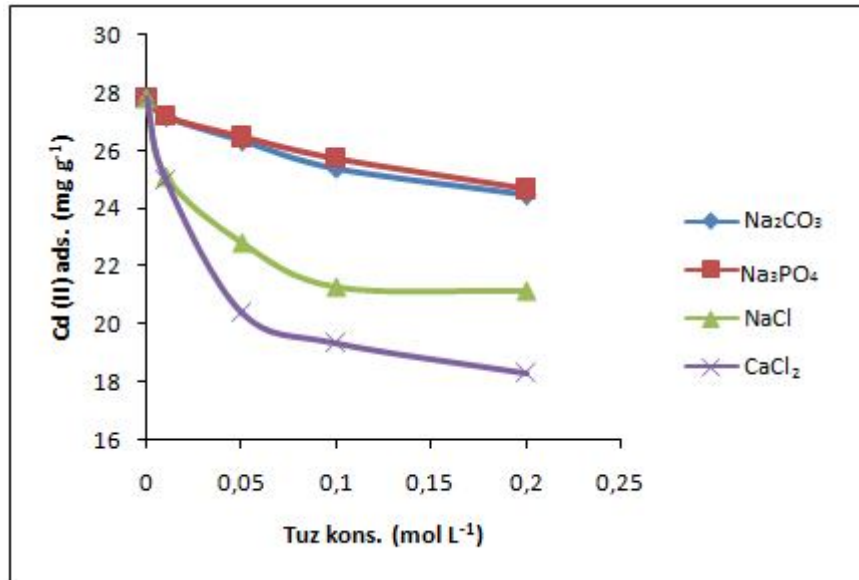
### 3.2.5. Sulu Çözeltiden Metal Adsorpsiyonuna Tuz Etkisi

Endüstriyel atıksular ve doğal sular metal iyonlarının yanında belli miktarda çeşitli tuzları da bünyelerinde barındırmaktadır ki bu tuzlar, iyonların gideriminde etkili olmaktadır. Adsorbanın etkin şekilde kullanılabilmesi için metal iyonlarının adsorpsiyonuna bazı tuzların negatif ya da pozitif etkilerinin olup olmadığı araştırılmıştır. Bu amaçla belli miktarda karayosunu içeren 50 mg L<sup>-1</sup> konsantrasyondaki metal çözeltisi ile farklı konsantrasyonlardaki (0-0,20 M) NaCl, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ve CaCl<sub>2</sub> tuz çözeltileri ile muamele edilmiştir. Yapılan adsorpsiyon işlemlerinden sonra Cd(II) ve Ni(II) iyonları

için adsorpsiyon verimleri incelenmiştir. Bu tuzların farklı konsantrasyonlardaki çözeltileri ile tek tek metal çözeltileri muamele edilerek her bir tuzun etkisi araştırılmıştır.



Şekil 26. Ni(II) iyonunun karayosunu üzerinde giderimine bazı tuzların etkisi(pH: 7,0, baş Ni(II) kons.: 50 mg L<sup>-1</sup>)



Şekil 27. Cd(II) iyonunun karayosunu üzerinde giderimine bazı tuzların etkisi(pH: 7,0, baş Cd(II) kons.: 50 mg L<sup>-1</sup>)

Grafiklerden elde edilen sonuçlara göre metal iyonlarının adsorpsiyonuna tuzların belli oranda negatif etkisinin olduğundan söz edebiliriz. Tuz konsantrasyonunun artması sonucu karayosunu üzerinde iyonların gideriminin azalışı gözlenmiştir (Şekil 26 ve 27). Alkali ve toprak alkali katyonların birçok adsorban üzerinde metal iyonlarının alımını negatif yönde baskıladığına dair pek çok çalışmaya literatürde rastlanmaktadır [86]. Ayrıca bu tuzlardan  $\text{CaCl}_2$ 'ün her iki metalin karayosunu üzerindeki adsorpsiyonunu negatif yönde daha fazla etkilediği görülmektedir. Bu sonuçlar şu şekilde açıklanabilir: bu tuzların adsorbanın aktif bağlanma bölgelerinde bulunmaları nedeniyle metal iyonlarının adsorbanın yüzeyine bağlanması engellenmiş olabilir. Ayrıca Ni(II) iyonunun adsorpsiyonuna  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 'ün pozitif yönde etki ettiği görülmektedir (Şekil 26).

Metal iyonlarının adsorpsiyonuna iyonik şiddetin etkisi genellikle çözelti ile adsorbanın pH'sındaki değişikliklerle ilişkilendirilir ve bu etki iki tabakaya da nüfus eder. Elektrolitler adsorpsiyon yüzeyindeki potansiyeli pozitif yönde artırarak etkilediği düşünülmektedir. Naidu ve ark. elektrolitlerin iyonik şiddetlerindeki artışla toprak çözeltilerinin pH'sının ortalama 0,4 ile 1 birim kadar azaldığını belirlemiştir. Fakat metal iyonlarının adsorpsiyonunda elektrolitlerin iyonik şiddet artışının negatif etkisi yüzey yükü etkisinden ziyade, elektrolitin adsorpsiyon yüzeyindeki elektrostatik potansiyelinin direkt etkisinden kaynaklanır. Ayrıca elektrolitlerin iyonik şiddetlerinin artmasıyla metal iyon adsorpsiyonundaki düşüş artan iyonik şiddetin adsorban yüzeyindeki potansiyeli daha az negatif yaptığı anlamına gelir (yani adsorpsiyon yüzeyindeki potansiyelin pozitifliği gittikçe artar) ve bu metal iyon adsorpsiyonunu düşürür [87].

#### 4.SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Günümüzde en önemli çevre problemlerinden biri atık sulardaki ağır metallerin sebep olduğu kirliliktir. Bu çalışmada atık sularda yer alan Cd(II) ve Ni(II) iyonlarının atık sulardan uzaklaştırılmasında Doğu Karadeniz Bölgesi'nde yaygın olarak yetişen karayosununun kullanılabilirliği araştırılmıştır. Karayosunu karakterize edildikten sonra sulu çözeltiden Cd(II) ve Ni(II) iyonlarının adsorpsiyonla uzaklaştırma yetenekleri test edildi. Bu çalışma sonucunda elde edilen sonuçlar kısaca aşağıda sıralanmıştır:

Karayosunu, BET yüzey alanı, nem, pH, pH<sub>pzc</sub> ve iyot sayısı tayini, yüzey fonksiyonel grup analizi (FT-IR) ve SEM analizleri gibi çeşitli yöntemlerle karakterize edilmiştir.

Metallerin atık sulardan uzaklaştırılmasında önemli bir parametre olan çözelti pH'sının adsorpsiyon üzerine olan etkisi incelenmiştir. Elde edilen verilerden yararlanılarak çizilen pH'ya karşı % Ads. grafiğinden, adsorpsiyon miktarının artan pH değeri ile arttığı gözlenmiştir. Cd(II) ve Ni(II) iyonlarının karayosunu üzerinde giderimi sırasıyla % 45,5 ve 52,8 olarak bulunmuştur. Metal iyonlarının belli pH'larda çökmelerinin yanında adsorbanın pH'sı ve pH<sub>pzc</sub> değerleri de göz önüne alınarak, Cd(II) ve Ni(II) iyonlarının gideriminde çözeltilerin pH'ları maksimum adsorpsiyonun gözlemlendiği 7,0 olarak optimize edilmiştir.

Denge süresinin kısalığı, özellikle atık suların kirleticilerden fazla zaman almadan ekonomik bir şekilde temizlenmesi açısından önemlidir. Adsorpsiyona denge süresinin etkisinin araştırıldığı çalışmada Cd(II) ve Ni(II) iyonlarının adsorpsiyonu sırasıyla 30 ve 60 dakika olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon kinetikleri sulu çözelti içerisinde çözülmüş maddenin adsorban madde tarafından tutunma hızını tanımlayan adsorpsiyon reaksiyonunun tamamlanması için gerekli zamanı açıklamaktadır. Sıvı fazdan katı faza, çözünenin adsorpsiyonunun iki faz arasında kurulan geri dönüşümlü bir denge reaksiyonu olduğu göz önüne alınarak, yaygın olarak kullanılan yalancı birinci derece kinetik modeli, yalancı ikinci derece kinetik modeli eşitliklerine göre kinetik modeller uygulanmıştır. Kinetik deneylerde elde edilen sonuçlara bakıldığında; karayosunu üzerinde adsorpsiyonunun Cd(II) ve Ni(II) iyonlarının her ikisi için de en iyi yalancı ikinci dereceden kinetik modeline uyduğu görülmüştür.

Başlangıç adsorbat konsantrasyonunun artırılması ile adsorpsiyonda hızlı bir artış gerçekleşmiş, daha sonrasında ise adsorban kapasitesinin yavaş yavaş dolmasından dolayı artış hızında azalmaların olduğu gözlenmiştir.

Lineer Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri, deneysel verilerin ifade edilmesinde kullanılmıştır. Ni(II) iyonu için adsorpsiyon prosesinin Langmuir, Cd(II) iyonu için ise adsorpsiyon prosesinin Freundlich izoterm modeline daha iyibir şekilde uyduğu belirlenmiştir. Langmuir adsorpsiyon kapasitelerine göre doğal karayosunu üzerine gerçekleşen adsorpsiyonda Cd(II) ve Ni(II) iyonları için ölçülen adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 555,55 ve 166,67 mg g<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur. Buna göre, karayosununun atık sularından inorganik karakterli bu türleri gidermede, elde edilen adsorpsiyon kapasiteleri literatürdeki diğer çalışmalarla karşılaştırıldığında, pek çok çalışmadan çok daha yüksek performans gösterdiği görülmektedir.

Adsorban-adsorbat ikilisi için adsorpsiyon elverişliliğini tanımlayan boyutsuz R<sub>L</sub>(dağılıma) sabitleri hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlara bakıldığında bu sabitin Cd(II) iyonları için 0,96-0,52 ve Ni(II) iyonları için 0,84-0,21 aralığında olduğu bulunmuş ve bu değerler 0-1 aralığında olduğundan elverişlilik durumunun sağlandığı belirlenmiştir.

Adsorban konsantrasyonunun artmasıyla adsorpsiyon artış göstermiştir. 1 g adsorban için giderim verimleri Cd(II) ve Ni(II) iyonları için sırasıyla 19,9 ve 11,4 mg değerlerine ulaşmaktadır.

Elde edilen sonuçlara bakıldığında; karayosununun çeşitli endüstriyelatik sularından kirletici olan, Cd(II) ve Ni(II) iyonlarının yüksek performansla uzaklaştırabileceği görülmüştür.

Ekonomik değer taşımayan karayosunu gibi materyallerin çevre kirliliğinin önlenmesinde etkin bir şekilde kullanılması çevre ve canlı sağlığı açısından oldukça önemli olup ülke ekonomisine de katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

## 5.KAYNAKLAR

1. Hacısalihoğlu, N.,”Farklı Sıcaklıklarda Aktifleştirilmiş İçme Suyu Arıtma Çamurunun Çimentoda Kullanılabilirliğinin Araştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi , Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Bilimleri Anabilim Dalı, Trabzon, 2008.
2. Sönmezay, A.,”Mangan Oksit Minerali Kullanılarak Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyon Yöntemi ile Kadmiyum ve Kurşun Giderimi”, Yüksek Lisans Tezi, Gebze İleri teknoloji Enstitüsü , Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, İzmit, 2011.
3. Kaya, R.H.,”Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyon Yöntemiyle Ni (II)'nin Giderimi”, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskişehir, 2011.
4. Fila, H., “Büyük Larousse Sözlük ve Ansiklopedisi”, Interpress Basın ve Yayıncılık A.Ş., 21.cilt, İstanbul, 1986.
5. Koçyiğit, H.,”Sularda Kadmiyum Kirliliğinin Dolgulu Kolonlarda Adsorpsiyon Yolu ile Giderimi”, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Bilimleri Anabilim Dalı, Ankara, 1999.
6. Karpuzcu, M.,”Su Temini ve Çevre Sağlığı”, 2. Baskı, Özal Matbaası, İstanbul, 2005.
7. T.C. Resmi Gazete, Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliđi, (25687), 31.12.2004, 1.
8. Peña-Castro, J.M., Martínez-Jerónimo, F., Esparza-García, F., Cañizares-Villanueva, R.O., Phenotypic Plasticity in *Scenedesmus Incrassatulus* (Chlorophyceae) in Response to Heavy Metals Stres, Chemosphere, 57 (2004) 1629-1636.
9. Dumanlı, A.,”Alunit Cevheri Üzerinde Bazı Ağır Metal İyonlarının Adsorpsiyon Davranışlarının İncelenmesi ve Modellenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, İstanbul, 2011.
10. Güçlü, Z. ve Ertan, O.Ö., Atıksulardan Ağır Metal İyonlarının Kaldırımında Alglerin Kullanımı, Tarım Bilimleri Araştırma Dergisi, 4,1 (2011) 19-23.
11. Sze, K.F., Lu Y.J. ve Wong P.K., Removal and Recovery of Copper Ion (Cu<sup>2+</sup>) from Electroplating Effluent by a Bioreactor Containing Magnetite-Immobilized Cells of *Pseudomonas putida* 5X. Resources, Conservation and Recycling, 18 (1996)175-193.



12. Karataş, M., Dursun, S., Özdemir, C. ve Argun, M.E., Heavy Metal Accumulation in Irrigated Soil with Wastewater, Journal of Selçuk University Agriculture Faculty, 20 (2006) 64-67.
13. Boysan, F. ve Şengörür, B., Poliamin-Poliüre Reçinesinin Sentezlenmesi ve Cd(II) İyonlarının Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyonla Giderilmesinde Kullanılması, SAÜ. Fen Bilimleri Dergisi, 13 (2009) 1-6.
14. Sarkar, B., "Heavy Metals in the Environment", Taylor and Francis e-Library Publisher, New York, 2005.
15. Ün, R., "Metal Kimyası Dersleri", Şirketi Mürettibiye Basımevi, İstanbul, 1968.
16. Yerlikaya, E., "Atıksulardan Nikel(II) ve Kurşun(II) İyonlarının Adsorpsiyon Metoduyla Uzaklaştırılması", Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya, 2008.
17. Devlet Planlama Teşkilatı, Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Madencilik ÖİK Raporu, Diğer Metal Madenleri Alt Komisyonu (Antimon, Tungsten, Nikel, Vanadyum, Molibden, Kalay, Manganez), Çalışma Grubu Raporu, 2005.
18. Hasar, H., Adsorption of Nickel(II) from Aqueous Solution onto Activated Carbon Prepared from Almond Husk, Journal of Hazardous Materials, 2002.
19. Aras, E., "Sularda Nikel Adsorpsiyonu", Yüksek Lisans Tezi, Celal Bayar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Manisa, 2010.
20. Dündar, M., "Biyolojik ve Minerolojik Maddeler Kullanılarak Sentetik Atıksulardan Bakır ve Nikel İyonlarının Giderimi", Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Erzurum, 2009.
21. Bradl, H.B., Heavy Metals in the Environment, Elsevier Academic Press First Edition, Netherlands, 2005.
22. Hisar, R., "Metal Kimyası Dersleri", Teknik Üniversite Matbaası, İstanbul, 1964.
23. Alacabey, İ., "Bazı Ağır Metallerin (Kobalt, Krom, Kadmiyum) Doğal ve Aktive Edilmiş Çaldıran Diatomiti Üzerindeki Adsorpsiyon Denge Çalışmaları", Yüksek Lisans Tezi, Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Van, 2006.
24. Sağlam, H.B., "Çay Türlerinde İki Farklı Demleme Metodu Kullanılarak Kadmiyum ve Vanadyum Tayini", Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Adapazarı, 2002.
25. İmamoğlu, M., "Pirinç Kabuğundan Yapılmış Aktif Karbon Üzerinde Cu(II) ve Cd(II) İyonlarının Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyonla Uzaklaştırılması", Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adapazarı, 1996.

26. Tchobanoglous, G. ve Burton, F.L., Wastewater Engineering; Treatment, Disposal and Resue, 3<sup>rd</sup> ed., McGraw-Hill, Inc. Singapore: 756-759.
27. Şengül, F. ve Küçükgül, Y.E., "Çevre Mühendisliğinde Fiziksel Kimyasal Temel İşlemler ve Süreçler", Müh. Mim. Fak. Yayın Bürosu, İzmir, 1988.
28. Kıvanç, B., "Adsorpsiyon ve İyon Değişim Yöntemi ile Sulu Çözeltilerden Fosfat Giderimi", Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskişehir, 2011.
29. Kavak, D., "Adsorpsiyonla Bor Giderimini Etkileyen Parametrelerin ve Optimum Değerlerinin Belirlenmesi", Doktora Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, 2004.
30. Sariiz, K. ve Nuhoglu, İ., "Endüstriyel Hammadde Yatakları ve Madenciliği", Anadolu Üniversitesi Müh. Mimarlık yayınları, Eskişehir, (1992).
31. Erbil, C., "Metilen Mavisinin Killer Üzerindeki Adsorpsiyonunun Polarografik Olarak İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü, Mühendislik Fakültesi, Fiziksel Kimya Anabilim Dalı, İstanbul, 1983.
32. Usta, A., "Atıksularda Ağır Metallerin Giderilmesinde doğal Zeloitlerin Kullanılması: Klinoptilolitin Çinko, Kurşun ve Kadmiyum için İyon Değişim Kapasitesi", Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2008.
33. Tsitsishvili, G., Andronikashvili, T.G., Kirov, N.G. ve Filizova, L.D., "Natural Zeolites", Ellis Horwood ltd publisher, England, 1992.
34. Gündoğdu, A., "Çay Atıklarından Aktif Karbon Üretimi, Karakterizasyonu ve Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi", Doktora Tezi, K.T.Ü, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Trabzon, 2010.
35. Bilen, A.E., "Bazı Makro Alglerin Eser Element Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, İstanbul, 2012.
36. Yücel, D., "Sakarya İli Sanayi Bölgesinin Yakın Çevresinde Ve Şehir Merkezinde Oluşturduğu Atmosferik Ağır Metal Birikim Seviyelerinin Bir Biyomonitör Karayosunu (Hypnum Cupressiforme Hedw.) Ve Toprak Örnekleri Üzerinden Araştırılması", Yüksek Lisans Tezi, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyoloji Anabilim Dalı, Zonguldak, 2010.
37. Özdemir, T., "Trabzon ve Çevresinin Karayosunu (Musci) Florası", Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fen Bilimleri Eğitimi Anabilim Dalı, Trabzon, 1997.
38. Çetin, B. ve Yurdakulol, E., Yedigöller Milli Parkının Karayosunu Florası, Turkish Journal of Botany, 12 (1988) 128-146.

39. Bozkan, H., "Azo Boyaların Zeytin Atığı(Pirina) Kullanılarak Adsorpsiyon Metodu ile Giderimi", Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Konya, 2012.
40. Clark, R.M. ve B.W. Lykins Jr., Granular Activated Carbon: Design, Operation and Cost, Lewis Publishers, 1989.
41. <http://biyoküre.org/adsorpsiyonu-etkileyen-faktörler>. 11 Aralık 2013.
42. Weber Jr., W.J. and Morris, J.C., Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution, Journal of Sanitary Engineering Division ASCE, 89 (1963) 31–59.
43. Deniz, C., "Ağır Metal ve Renk İçeren Atıksuların Gideriminin Adsorpsiyon/Biyosorpsiyon Yöntemleriyle Araştırılması", Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Sivas, 2010.
44. Karakaya, G., "Atık Sulardan Bakır(II) ve Kobalt(III) İyonlarının Adsorpsiyon Metoduyla Uzaklaştırılması", Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Dumlupınar Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı, Kütahya, 2008.
45. Sarıkaya, Y., "Fizikokimya", Gazi Kitabevi, 6. baskı, Ankara, 2005.
46. Qada, E.N.E., Allen, S.J. and Walker, G.M., Adsorption of Methylene Blue onto Activated Carbon Produced from Steam Activated Bituminous Coal: A Study of Equilibrium Adsorption Isotherm, Chemical Engineering Journal, 124 (2006) 103–110.
47. McKay, G., Cheung, W.H. ve NG, J.C.Y., Equilibrium Studies for the Sorption of Lead from Effluents Using Chitosan, Chemosphere, 52 (2003) 1021-1030.
48. Aksu, A., Sag, Y., Nourbakhsh, M. ve Kutsal, T., Atıksulardaki Bakır, Krom ve Kurşun İyonlarının Çeşitli Mikroorganizmalarla Adsorplanarak Giderilmesinin Karşılaştırmalı Olarak İncelenmesi, Turkish Journal of Engineering & Environmental Sciences, 19 (1993) 285-293.
49. Langmuir, I., The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum, Journal of the American Chemical Society, 40 (1918) 1361–1403.
50. Akıkoğlu, İ., "Farklı Aktivasyon Yöntemleriyle Geliştirilen Aktif Karbonlar ile Sudan Ağır Metal Giderimi", Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul, 2005.
51. Doğan, A., "Bir Pamuklu Tekstil Fabrikası Atıksuyunun Adsorpsiyon Yöntemiyle Arıtılabilirliğinin İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 1989.

52. Hall, K.R., Eagleton, L.C., Acrivos, A. ve Vermeulen, T., Pore- and Solid-Diffusion Kinetics in Fixed-Bed Adsorption Under Constant-Pattern Conditions, Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals, 5 (1966) 212–223.
53. Freundlich, H.M.F., Over the Adsorption in Solution , J.Phys.Chem., 57 (1906) 385-470.
54. Aksu, Z., Biosorption of Reactive Dyes by Dried Activated Sludge: Equilibrium and Kinetic Modelling, Journal of Biochemical Engineering, 7 (2001) 79-84.
55. Kayacan, S., “Kömür ve Koklarla Sulu Çözeltilerden Boyar Maddelerin Uzaklaştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2007.
56. Lagergren, S., “About the Theory of So-Called Adsorption of Soluble Substance”, Handlingar, 24 (1898) 1-39.
57. Ho, Y.S. ve McKay, G., Kinetic Models for the Sorption of Dye from Aqueous Solution by Wood, Journal of Environmental Science and Health Part B: Process Safety and Environmental Protection, 76 (1998) 183–191.
58. Doyurum, S.,”Pirinanın Pb (II) ve Cd (II) İyonlarını Adsorpsiyon Performansının İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Celal Bayar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Manisa, 2005.
59. Şentürk, H.B., Özdeş, D., Gündoğdu, A., Duran, C. ve Soylak, M., Removal of Fenol from Aqueous Solutions by Adsorption onto Organomodified Tirebolu Bentonite, Journal of Hazardous Materials, (2009) 353-362.
60. Kadirvelu, K., Senthilkumar, P., Thamaraiselvi, K. ve Subburam, V., Activated Carbon Prepared from Biomass as Adsorbent: Elimination of Ni(II) from Aqueous Solution, Bioresource Technology, 81 (2002) 87-90.
61. Ajmal, M., Ahmad, R. ve Ahmad, J., Adsorption Studies on Citrus Reticulata (Fruit Peel of Orange): Removal and Recovery of Ni(II) from Elektroplating Wastewater, Journal of Hazardous Materials, 79 (2000) 117-131.
62. Alemdar, S.,”Biyosorpsiyon Yöntemi ile Kadmiyum Giderimi”, Yüksek Lisans Tezi, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Zonguldak, 2011.
63. [http://www.wikipedia.org/wiki/Homalothecium\\_sericeum](http://www.wikipedia.org/wiki/Homalothecium_sericeum). 5 Aralık 2013.
64. Girods, P., Dufour, A., Fierro, V., Rogaume, Y., Rogaume, C., Zoulalian, A. ve Celzard, A., Activated Carbons Prepared from Wood Particleboard Wastes: Characterisation and Phenol Adsorption Capacities, Journal of Hazardous Materials, 166 (2009) 491–501.

65. Noh, J.S. ve Schwarz, J.A., Estimation of the Point of Zero Charge of Simple Oxides by Mass Titration, Journal of Colloid Interface Science, 130 (1989) 157–64.
66. Lowell, S. ve Shields, J.E., Powder Surface Area and Porosity, Chapman and Hall, London, 1998.
67. Determination of Iodine Value of Activated Carbon, Water Chemistry, the Complete Guide of Water Chemistry, <http://water-chemistry.blogspot.com/2008/12/determination-of-iodine-value-of.html>, 12 Nisan 2013.
68. P. Kaewsarn, Q. Yu, Cadmium(II) removal from aqueous solutions by pre-treated biomass of marine alga *Padina* sp., Environmental Pollution, 112 (2001) 209-213.
69. Mestre, A.S., Pires, J., Nogueira, J.M.F. ve A.P. Carvalho, Activated Carbons for the Adsorption of Ibuprofen, Carbon, 45 (2007) 1979–1988.
70. Raposo, F., De La Rubia, M.A. ve Borja, R., Methylene Blue Number as Useful Indicator to Evaluate the Adsorptive Capacity of Granular Activated Carbon in Batch Mode: Influence of Adsorbate/Adsorbent Mass Ratio and Particle Size, Journal of Hazardous Materials, 165 (2009) 291–299.
71. ASTM D4607-94(1999), Standard Test Method for Determination of Iodine Number of Activated Carbon, Annual Book of ASTM Standards, 15,01, 2006.
72. Lee, S.M. ve Davis, A.P., Removal of Cu(II) and Cd(II) from Aqueous Solution by Seafood Processing Waste Sludge, Water Research, 35 (2001) 534–540.
73. Bailey, S.E., Olin, T.J., Bricka, R.M. ve Adrian, D.D., A Review of Potentially Low-Cost Sorbents for Heavy Metals, Water Research, 33 (1999) 2469–2479.
74. Ahn, C.K., Park, D., Woo, S.H. ve Park, J.M., Removal of Cationic Heavy Metal from Aqueous Solution by Activated Carbon Impregnated with Anionic Surfactants, Journal of Hazardous Materials, 164 (2009) 1130-1136.
75. Katsou, E. ve Malamis, S., A Review on Zinc and Nickel Adsorption on Natural and Modified Zeolite, Bentonite and Vermiculite: Examination of Process Parameters, Kinetics and Isotherms, Journal of Hazardous Materials, 252-253 (2013) 428-461.
76. Bayraktar, A.K., "Doğal ve Aktifleştirilmiş Kızılağaç Talaşı ile Sulardan Kurşun(II), Nikel(II), Metilen Mavisi ve Rodamin B'nin Uzaklaştırılması", Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Trabzon, 2012.
77. Wang, X.S., Huang, J., Hu, H.Q., Wang, J. ve Qin, Y., Determination of Kinetic and Equilibrium Parameters of the Batch Adsorption of Ni(II) from Aqueous Solution by Na-mordenite, Journal of Hazardous Materials, 142 (2007) 468-476.

78. Özdeş, D., Gündoğdu, A., Kemer, B., Duran, C., Şentürk, H.B. ve Soylak, M., Removal of Pb(II) Ions from Aqueous Solution by a Waste Mud from Industry: Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Study, Journal of Hazardous Materials, 166 (2009) 1480-1487.
79. Benguella B. ve Benaissa, H., Cadmium Removal from Aqueous Solutions by Chitin: Kinetic and Equilibrium Studies, Water Research, 36 (2002) 2463–2474.
80. Yin, P., Yu, Q., Jin, B. ve Ling, Z., Biosorption Removal of Cadmium from Aqueous Solution by Using Pretreated Fungal Biomass Cultured from Starch Wastewater, Water Research, 33 (1999) 1960–1963.
81. Guo, X., Zhang, S. ve Shan, X.-Q., Adsorption of Metal Ions on Lignin, Journal of Hazardous Materials, 151 (2008) 134–142.
82. An, H.K., Park, B.Y. ve Kim, D.S., Crab Shell for the Removal of Heavy Metals from Aqueous Solution, Water Research, 35 (2001) 3551–3556.
83. Kadirvelu, K. ve Namasivayam, C., Activated Carbon from Coconut Coirpith as Metal Adsorbent: Adsorption of Cd(II) from Aqueous Solution, Advances in Environmental Research, 7 (2003) 471–478.
84. Sharma, D.C. ve Forster, C.F., Removal of Hexavalent Chromium Using Sphagnum Moss Peat, Water Research, 27 (1993) 1201–1208.
85. Shukla, A., Zhang, Y.H., Dubey, P., Margrave J.L. ve Shukla, S.S., The Role of Sawdust in the Removal of Unwanted Materials from Water, Journal of Hazardous Materials, 95 (2002) 137–152.
86. Serencam, H., Gundogdu, A., Uygur, Y., Kemer, B., Bulut, V.N., Duran, C., Soylak, M. ve Tufekci, M., Removal of Cadmium from Aqueous Solution by Nordmann Fir (*Abies nordmanniana* (Stev.) Spach. Subsp. *Nordmanniana*) Leaves, Bioresource Technology, 99 (2008) 1992–2000.
87. Unuabonah, E.I., Adebowale, K.O., Olu-Owalabi, Yang, L.Z. ve Kong, L.X., Adsorption of Pb(II) and Cd(II) from Aqueous Solutions onto Sodium Tetraborate-modified Kaolinite Clay: Equilibrium and Thermodynamic Studies, Hydrometallurgy, 93 (2008) 1-9.

## ÖZGEÇMİŞ

Zonguldak'ta 1987 yılında doğdu. İlk ve orta öğrenimini Bahçelievler İlköğretim Okulu'nda lise öğrenimini Zonguldak Atatürk Lisesi'nde doğduğu şehirde tamamladı. 2006 yılında girdiği Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nden lisans programını uygulamalı olarak yaptığı "Yayla çayı(thymus praecox OPIZ subsp. grossheimii(Ronniger).Jalas) bitkisinin ekstraksiyonu ve biyoaktivite çalışmaları" başlıklı lisans bitirme tezi ile 2011 yılında tamamladı. Aynı yıl KTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü'ne bağlı Kimya bölümü'nde halen sürdürdüğü yüksek lisans eğitime başladı. Yine aynı yıl KTÜ Eğitim Bilimleri Fakültesi'nde Kimya Öğretmenliği için pedagojik formasyon sertifika programına katılarak 2012 yılında bu belgeyi almaya hak kazandı.