

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

**SULU ÇÖZELTİDEN KADMIYUMUN DOĞU KARADENİZ KÖKNARI (*Abies
nordmanniana* (Stev.) Spach. Subsp. *nordmanniana*) YAPRAKLARIYLA
UZAKLAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Hüseyin SERENCAM

**OCAK 2007
TRABZON**

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

**SULU ÇÖZELTİDEN KADMIYUMUN DOĞU KARADENİZ KÖKNARI *Abies*
nordmanniana (Stev.) Spach. Subsp. *nordmanniana*) YAPRAKLARIYLA**
UZAKLAŞTIRILMASI

Hüseyin SERENCAM

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde
“Yüksek Lisans (Kimya)”
Ünvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 15.01.2007
Tezin Savunma Tarihi : 31.01.2007

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Mehmet TÜFEKÇİ
Jüri Üyesi : Prof. Dr. Hasan Basri ŞENTÜRK
Jüri Üyesi : Yrd.Doç.Dr. Hasan GENÇ

Enstitü Müdürü : Prof. Dr. Emin Zeki BAŞKENT

Trabzon 2007

ÖNSÖZ

Çeşitli aktiviteler sonunda sulara karışan ağır metaller, canlı sağlığını tehdit eden önemli çevresel kirleticilerdir. Bu çalışmada, sulu çözeltilerden, özellikle atık sulardan kadmiyumun ve diğer ağır metallerin uzaklaştırılması için ekonomik ve kullanışlı yeni bir yöntem önerildi. Bu amaçla ağır metallerin uzaklaştırılması için adsorpsiyon yöntemi uygulanmış ve doğal bir adsorban olarak da Doğu Karadeniz Köknarı (*Abies nordmanniana* (Stev.) Spach. Subsp. *nordmanniana*) yaprağı seçilmiştir.

Bu yöntemle ağır metallerin sulardan etkili bir şekilde uzaklaştırılmasının yanında, köknar yaprağı gibi hem ekonomik boyutunun düşük olması, hem de herhangi bir değeri olmayan materyallere önem kazandırılması, yöntemin diğer avantajları arasındadır. Yapılan çalışmalar neticesinde elde edilen verilerden köknar yapraklarının bu amaçla kullanılabileceği görülmüştür.

Tezin başlangıcından tamamlanmasına kadar geçen sürede, her türlü destek, yardım ve değerli fikirleriyle tezin şekillenmesine olan katkılarından dolayı değerli hocam sayın Prof. Dr. Mehmet TÜFEKÇİ'ye en içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmanın uygulama aşamasında laboratuvar ortamı, madde, malzeme, cihaz ve diğer her türlü imkanı sağlamasının yanında, fikir ve yönlendirmelerinden dolayı değerli hocam Prof. Dr. H. Basri ŞENTÜRK'e en içten şükranlarımı sunarım.

Tezin her türlü aşamasında destek, fikir ve katkılarından dolayı değerli hocam Öğr. Gör. Dr. Celal DURAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tezin uygulama aşamasından yazımına kadar her aşamasında benimle birebir ilgilenen ve özellikle verilerin yorumlanmasında ve yazımında gösterdiği katkılardan dolayı Arş. Gör. Ali GÜNDOĞDU'ya sonsuz şükranlarımı sunarım.

Tez konusunun belirlenmesinde ve uygulama aşamalarında her türlü sözlü ve fiili katkılarından dolayı Arş. Gör. Volkan N. BULUT'a, Arş. Gör. Barış KEMER'e ve Arş. Gör. Dr. Yaprak UYGUR'a teşekkürü bir borç bilirim.

Son olarak, benim bu günlere gelmemi sağlayan, iyi günde ve kötü günde benden desteklerini esirgemeyen sevgili aileme şükranlarımı sunarım.

Hüseyin SERENCAM

Trabzon 2007

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	II
İÇİNDEKİLER.....	III
ÖZET.....	VI
SUMMARY.....	VII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VIII
TABLolar DİZİNİ.....	IX
SEMBOLLER DİZİNİ.....	X
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. Atık Suların Özellikleri ve Çevresel Etkileri.....	2
1.2.1. Atık Suların Fiziksel Özellikleri.....	2
1.2.2.1. Sıcaklık.....	2
1.2.2.1.2. Koku ve Tat.....	2
1.2.2.1.3. Renk.....	3
1.2.2.1.4. Bulanıklık.....	3
1.2.2.1.5. Katı Maddeler.....	3
1.2.2. Atık Suların Biyolojik Özellikleri.....	4
1.2.3. Atık Suların Kimyasal Özellikleri.....	4
1.2.3.1. pH.....	4
1.2.3.2. Alkalilik.....	5
1.2.3.3. Asitlik.....	5
1.2.3.4. Sertlik.....	5
1.2.3.5. Çözünmüş Oksijen.....	5
1.2.3.6. Azot.....	6
1.2.3.7. Diğerleri.....	6
1.3. Ağır Metaller.....	6
1.3.1. Ağır Metallerin Çevreye Etkileri.....	8
1.3.2. Kadmiyum (Cd).....	9

1.3.3.	Ağır Metallerin Atık Sulardan Uzaklaştırılması.....	13
1.4.	Adsorpsiyon.....	13
1.4.1.	Adsorpsiyon Özellikleri ve Sınıflandırılması.....	14
1.4.1.1.	Fiziksel Adsorpsiyon.....	14
1.4.1.2.	Kimyasal Adsorpsiyon.....	15
1.4.1.3.	Fizisorpsiyon ve Kemisorpsiyonun Karşılaştırılması.....	15
1.4.1.4.	İyonik Adsorpsiyon.....	16
1.4.1.5.	Biyolojik Adsorpsiyon (Biyosorpsiyon).....	16
1.4.2.	Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler.....	17
1.4.2.1.	pH.....	18
1.4.2.2.	Sıcaklık.....	18
1.4.2.3.	Yüzey Alanı.....	19
1.4.2.4.	Adsorbat Yapısı.....	19
1.4.3.	Adsorpsiyon İzotermeleri.....	20
1.5.	Biyolojik Materyallerle Ağır Metal Adsorpsiyonu.....	20
1.5.1.	Biyosorpsiyon Çalışmaları.....	21
1.5.1.1.	Doğu Karadeniz Köknarı (<i>Abies nordmanniana</i>).....	24
1.6.	Atomik Spektrometri.....	24
1.6.1.	Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi.....	26
1.6.1.1.	Atomik Absorpsiyon Spektrometre'nin Kısımları.....	26
1.6.1.1.1.	Işın Kaynağı.....	27
1.6.1.1.2.	Atomlaştırıcı.....	27
1.6.1.1.3.	Monokromatör (Dalga Boyu Seçici).....	27
1.6.1.1.4.	Dedektör.....	28
1.6.1.1.5.	Kaydedici.....	28
1.6.1.2.	AAS'de Girişimler.....	28
1.6.1.3.	Ölçüm Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	28
1.6.1.3.1.	Keskinlik (Tekrarlanabilirlik).....	28
1.6.1.3.2.	Doğruluk.....	29
1.6.1.3.3.	Duyarlılık.....	29
1.6.1.3.4.	Gözlenebilme Sınırı.....	30
1.6.1.3.5.	Tayin Sınır.....	30
1.6.1.3.6.	Dinamik (Doğrusal) Aralık.....	30

2.	DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	31
2.1.	Adsorban, Kimyasal Maddeler ve Malzemeler.....	31
2.2.	Kullanılan Cihazlar.....	31
2.3.	Sorpsiyon Testleri.....	31
2.4.	Desorpsiyon Testleri.....	32
2.5.	Freundlich Adsorpsiyon İzotermi.....	32
3.	BULGULAR VE TARTIŞMA.....	34
3.1.	Cd ²⁺ Adsorpsiyonuna pH'ın Etkisi	34
3.2.	Kinetik Optimizasyonu.....	37
3.3.	Adsorpsiyona Yaprak Boyutu ve Kadmiyum Konsantrasyonunun Etkisi.....	38
3.4.	Yaprağın Tanecik Boyutunun Etkisi.....	41
3.5.	Yaprağın Rejenere Edilmeden Tekrar Kullanımı.....	43
3.6.	Cd ²⁺ İyonlarının Desorpsiyonu.....	44
3.7.	Rejenerasyondan Sonra Yaprağın Tekrar Kullanımı.....	47
3.8.	Yumuşak ve Sert İyonların Etkisi.....	48
3.9.	Tekli, İkili, Üçlü ve Dörtlü Metal Sistemleri.....	50
4.	SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	53
5.	KAYNAKLAR.....	54
6.	ÖZGEÇMİŞ.....	63

ÖZET

Ağır metallerin atık sulardan uzaklaştırılmasında kullanılabilir yöntemlerden biri, ağaç kabuğu ve yapraklarının kullanıldığı biyosorpsiyon işlemidir. Bu çalışmada Doğu Karadeniz Köknarı (*Abies nordmanniana* (Stev.) Spach. Subsp. *nordmanniana*) yapraklarının sulu çözeltilerden metal tutma (adsorpsiyon) ve uzaklaştırma yeteneği araştırılmıştır. Değişik boyutlarda toz edilmiş ağaç yapraklarının sulardaki metalleri tutma ve uzaklaştırma şartları değişik parametreler açısından incelenmiştir. Bu amaçla; pH, zaman, metal konsantrasyonu, yaprak konsantrasyonu, yaprak tanecik boyutu ve kapasite gibi analitik değişkenler açısından optimum değerler belirlenmiştir. Ayrıca yaprakta tutunan metalleri geri kazanma şartları da incelenmiştir. Bu çalışmada, toksik özelliklerinden dolayı kadmiyum metali model olarak seçilmiş ve ölçümler alevli atomik absorpsiyon spektrometresinde gerçekleştirilmiştir. Çalışmada köknar yaprağının adsorpsiyon davranışını tanımlamada Freundlich izoterm modeli kullanılmış ve yaprağın bu modele iyi derecede uyduğu gözlenmiştir.

Sonuç olarak bu çalışmada, ekonomik değeri olmayan ağaç yapraklarının sulardan zararlı metallerin uzaklaştırılmasında kullanılabilirliği ortaya konmuş ve çam yaprakları nazarında bütün ağaç yapraklarına ekonomik değer kazandırılmaya çalışılmıştır.

Anahtar kelimeler: Doğu Karadeniz Köknarı yaprağı, Kadmiyum, Adsorpsiyon, Desorpsiyon, Atomik absorpsiyon spektrometrisi (AAS)

SUMMARY

Removal of Cadmium from Aqueous Solutions by Nordmann Fir (*Abies nordmanniana* (Stev.) Spach. Subsp. *nordmanniana*) Leaves

One of the methods that can be used for removal of heavy metals from wastewaters is biosorption process. In this study, the utility of Nordmann fir (*Abies nordmanniana* (Stev.) Spach. Subsp. *nordmanniana*) leaves from Eastern Black Sea Region for the removal (adsorption) of metal ions from aqueous solutions was investigated. For this, the optimum values of pH, time, metal concentration, leaf concentration, leaf particle size and adsorption capacity were determined. Also the recovery conditions of the metals from leaf were studied. Cadmium metal was selected as a model heavy metal because of its toxic properties and cadmium measurements were carried out by flame atomic absorption spectrometer (FAAS). Freundlich isotherm model was used to describe the adsorption behaviour and the experimental results obtained for cadmium adsorption, followed this model well.

In conclusion, the utility of Nordmann fir leaves to remove toxic metals from aqueous solutions was proved. Hence, this study showed that the leaves of any tree can provide cheap source as biosorbents for toxic metal removal from natural or wastewaters.

Key words: Nordmann fir leaf, Cadmium, Adsorption, Desorption, Atomic absorption spectrometry (AAS).

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1. Atomik Spektrometri'nin başlıca bölümleri.....	26
Şekil 2. Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometre'nin başlıca kısımları.....	27
Şekil 3. Optimum pH'ın seçimi.....	35
Şekil 4. Freundlich izoterm modeli kullanarak çeşitli pH değerlerinde dengedeki Cd ²⁺ konsantrasyonları ile yaprak üzerindeki adsorpsiyonu arasındaki ilişki.....	36
Şekil 5. Cd ²⁺ adsorpsiyonunun kinetiği.....	38
Şekil 6. Freundlich izoterm modeli kullanarak çeşitli yaprak konsantrasyonlarında dengedeki Cd ²⁺ konsantrasyonları ile yaprak üzerindeki adsorpsiyonu arasındaki ilişki.....	39
Şekil 7. Freundlich izoterm modeli kullanarak çeşitli yaprak konsantrasyonlarında dengedeki Cd ²⁺ konsantrasyonları ile yaprak üzerindeki adsorpsiyonu arasındaki ilişki.....	42
Şekil 8. Cd ²⁺ sorpsiyonu için yaprağın desorbe edilmeden tekrar kullanımı.....	44
Şekil 9. Yapraktan Cd ²⁺ iyonlarının desorpsiyonu üzerine HCl konsantrasyonunun etkisi.....	45
Şekil 10. Çeşitli Cd ²⁺ miktarlarının yaprağa yüklenmesi ve yüklenen Cd ²⁺ İyonlarının desorpsiyonu.....	46
Şekil 11. Cd ²⁺ iyonlarının adsorpsiyon/desorpsiyonu için yaprağın rejenerasyondan sonar tekrar kullanımı.....	47
Şekil 12. Cd ²⁺ adsorpsiyonu üzerine yumuşak ve sert iyonların etkisi.....	49
Şekil 13. Cd ²⁺ adsorpsiyonuna yumuşak ve sert iyon konsantrasyonlarının etkisi.....	49

TABLULAR DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1. Atık suyun önemli fiziksel, kimyasal ve biyolojik bileşenleri.....	2
Tablo 2. Tatlı su, deniz suyu ve derelerdeki ağır metal konsantrasyonları.....	7
Tablo 3. Kadmiyumla ilgili kimyasal veriler.....	10
Tablo 4. İnsan vücudunda kadmiyum değerleri.....	11
Tablo 5. Çevresel ve biyolojik kaynaklarda kadmiyum seviyeleri.....	12
Tablo 6. Çeşitli biyolojik materyallerle sulu çözeltilerden ağır metallerin uzaklaştırılması.....	23
Tablo 7. Atomik Spektrometri'nin sınıflandırılması.....	25
Tablo 8. Şekil 3'ün çizilmesinde kullanılan veriler.....	35
Tablo 9. Çeşitli pH değerleri için Freundlich sabitleri.....	36
Tablo 10. Şekil 4'ün çizilmesinde kullanılan veriler.....	37
Tablo 11. Şekil 5'in çizilmesinde kullanılan veriler.....	39
Tablo 12. Çeşitli yaprak süspansiyonları için Freundlich sabitleri.....	40
Tablo 13. Şekil 6'nın çizilmesinde kullanılan veriler.....	40
Tablo 14. Çeşitli tanecik boyutunda Freundlich sabitleri.....	42
Tablo 15. Şekil 7'nin çizilmesinde kullanılan veriler.....	42
Tablo 16. Şekil 8'in çizilmesinde kullanılan veriler.....	44
Tablo 17. Şekil 9'un çizilmesinde kullanılan veriler.....	46
Tablo 18. Şekil 10'un çizilmesinde kullanılan veriler.....	46
Tablo 19. Şekil 11'in çizilmesinde kullanılan veriler.....	48
Tablo 20. Şekil 12'nin çizilmesinde kullanılan veriler.....	49
Tablo 21. Şekil 13'ün çizilmesinde kullanılan veriler.....	50
Tablo 22. 10 mgmL ⁻¹ yaprak süspansiyonunda ve pH 5.0'de metal iyonlarının adsorpsiyonu.....	51
Tablo 23. İyon karışımlarından metal iyonları için yaprağın adsorpsiyon kapasitesi..	52

SEMBOLLER DİZİNİ

AAS	: Atomik Absorpsiyon Spektrometri
Abs	: Absorbans
AES	: Atomik Emisyon Spektrometri
AFS	: Atomik Floresan Spektrometri
APDC	: 1-pirolidin-karboditioik asit
BAC	: Biologic Absorption Coefficiency, Biyolojik Absorpsiyon Katsayısı
BSS	: Bağlı Standart Sapma
C	: Konsantrasyon
DCP	: Doğru-Akım Argon Plazma
DDDC	: Dietilamonyum dietilditiyokarbamat
d_i	: Ortalamadan sapma veya dikey sapma
DTPA	: Dietiltriainpentaasetik asit
E	: Mutlak hata
EDTA	: Etilendiamintetraasetik asit
EPA	: Environmental Protection Agency, Çevre Koruma Ajansı
E_r	: Bağlı hata
FAAS	: Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometri
GFAAS	: Grafit Fırın Atomik Absorpsiyon Spektrometri
ICP	: Inductive Coupled Plasma, Endüktif Eşleşmiş Plazma
ICP-MS	: Inductive Coupled Plasma-Mass Spectrometry, Endüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometri
kW	: Kilowatt
MHz	: Megahertz
m	: Eğim
meg	: Miliekivalengram
ppm	: Part Per Million, Milyonda bir kısım
ppt	: Part Per Thousand, Binde bir kısım
r	: Korelasyon katsayısı
s	: Standart sapma
S_c	: y'yi kesim noktasının standart sapması

S_m	: Eğimin standart sapması
S_y	: y değerleri için standart sapma
T	: Geçirgenlik
XRF	: X-Işını Floresans
\bar{x}	: Ortalama
Σ	: Toplam
$\mu\text{g g}^{-1}$: Mikrogram/gram (ppm)
$\mu\text{mol g}^{-1}$: Mikromol/gram
mg kg^{-1}	: Miligram/kilogram (ppm)
mg L^{-1}	: Litrede miligram sayısı
mol L^{-1}	: Litrede mol sayısı
nm	: Nanometre
ϵ	: Molar absorptivite katsayısı
λ	: Lamda, dalga boyu

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

İnsan yaşamı için vazgeçilmez bir madde olan su, uygarlığın da temel maddesidir. Tarih boyunca, tüm uygarlıklar yerleşme merkezlerini daha çok su kenarlarında kurmuşlardır.

Birbirine ayrılmaz bir şekilde bağlı ve biri diğerine sürekli etki eden toprak, hava ve su yaşadığımız çevreyi oluşturur. Bu nedenle tüm canlıların yaşamında önemli rol oynayan su, insanların yaşayabilmesi için gereken temel bileşenlerden birisidir.

Su yeryüzünde sürekli hareket halindedir. Kullanılmış olan su genellikle aynı miktarda kirlenmiş olarak yeniden çevreye verilir. Yeryüzündeki sular güneşin sağladığı enerjiyle sürekli bir döngü içerisinde bulunur. Bu döngüye “hidrolojik çevrim” adı verilir. İnsanlar, yaşamsal ve ekonomik ihtiyaçları için suyu bu döngüden alır ve kullandıktan sonra tekrar aynı döngüye iade ederler. Bu süreç esnasında suya karışan maddeler suların fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklerini değiştirerek “su kirliliği” olarak adlandırılan olguyu ortaya çıkarırlar [1].

Yeryüzünde bulunan suyun, tüm canlıların ihtiyaçlarını karşılamasına rağmen tükenmez bir kaynak olduğunu düşünmek yanlıştır. Yeryüzünün % 75’ini, insan vücudunun % 70’ini, kanın yaklaşık % 78’ini kapsayan suyun, başta insanların biyolojik ihtiyacını karşılama üzere sulama, yıkama, ulaşım, çeşitli endüstri dalları için çözücü buhar ve elektrik enerjisi üretimi gibi pek çok kullanılma alanları vardır[2]. Su, bu gibi ihtiyaçları karşıladıktan sonra değişik oranlarda kirletilerek tekrar doğaya verilmektedir. Çeşitli amaçlarla kullanıldıktan sonra tasfiye edilen suların tümü için “atık su” tabiri kullanılır.

Yirminci yüzyılın özellikle ikinci yarısından sonra teknolojik gelişimin giderek artan ivmesi beraberinde çevre kirliliği gibi insan yaşamını ve doğayı tehdit eden büyük bir tehlikenin ortaya çıkmasına neden olmuştur. Bunun sonucu, zehirli endüstri atıklarının durmadan denizlere, nehirlere ve göllere karışması suların önemli ölçüde kirlenmesine yol açmaktadır. Önceleri umursanmayan bu tür endüstriyel atıklar, ne zaman ki, insan sağlığına ve doğaya ciddi zararlar vermeye başlayınca çeşitli önlemler alınması suretiyle bertaraf edilmeye çalışılmıştır[3].

1.2. Atık Suların Özellikleri ve Çevresel Etkileri

Atık sular temiz suyun içerdiği safsızlıklardan başka çeşitli kaynaklardan gelen atık maddeleri de içerir. Atık suları tam olarak karakterize etmek için fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklerinin belirlenmesi gerekir. Atık suların bu özellikleri ve ana bileşenler Tablo 1.'de verilmiştir.

Tablo 1. Atık suyun önemli fiziksel, kimyasal ve biyolojik bileşenleri.

Fiziksel Özellikler	Kimyasal Bileşenler			Biyolojik Bileşenler
	Organikler	İnorganikler	Gazlar	
Renk	Karbonhidratlar	Alkalilik	Metan	Canlı hücreler
Koku	Yağ ve gres	Ağır metaller	Oksijen	Bitkiler
Katı maddeler	Pestisidler Fenoller	Fosforlar Toksik bileşenler	Kükürt Hidrojen	Tek hücreliler Virüsler
Sıcaklık	Yüzey aktif mad.	Fosforlar		

1.2.1. Atık Suların Fiziksel Özellikleri

Suların kalitesini belirtmede kullanılan fiziksel parametreler sıcaklık, koku, renk ve katı maddelerdir.

1.2.1.1. Sıcaklık

Sıcaklık, biyolojik ve fiziko- kimyasal arıtma performansına etki eden önemli bir parametredir. Endüstrilerde çeşitli proseslerden gelen sıcak sular atık suların sıcaklığını artırır. Alıcı ortamlara tasfiye edilecek yüksek sıcaklıklı sular ise önemli ekolojik etkiler oluşturur[4].

1.2.1.2. Koku ve Tat

Birçok organik ve bazı inorganik kimyasallar sularda kendine has koku ve tat oluşturur. Bazı koku maddeleri, birkaç nanogram seviyelerinde dahi hissedilebilse de, koku üreten bu kimyasalların tecridi ve belirlenmesi pratik değildir ve hatta çoğu durumda da

mümkün değildir.

Endüstriyel taze atık sular genellikle küf kokuludur. Çürük yumurta kokusu ise, anaerobik şartlarda organik maddelerin parçalanması sonucu oluşan hidrojen sülfür gazının karakteristik göstergesidir. Bunlar gibi merkaptanlardan (CH_3SH) bozunmuş yaprak, organik sülfürlerden ($(\text{CH}_3)_2\text{S}$) çürümüş yaprak vb. kokuları gelebilir[5].

1.2.1.3. Renk

Sularda renk, demir ve mangan gibi doğal metalik iyonlardan, humus ve su içerisindeki organik maddelerin bozunmasından, planktondan(suda yaşayan ve su canlıları için temel besin kaynağı olan mikroskobik organizma), değişik otlardan ve endüstriyel atıklardan kaynaklanabilir.

Büyük hacimlerde olduğunda temiz suyun yeşil-mavi bir rengi vardır. Bu renk humus ürünleri, organik ve anorganik maddelerden kaynaklanır. Yüzeysel sulardaki doğal sarı renk sakıncalı olmayıp organik asitlerden(hümik ve fülvik asit) kaynaklanır ama yine de gıda, meşrubat, kağıt ve tekstil gibi bazı endüstri kollarında kullanılamaz. Akıcı sularda da renk, güneş ışığının suya girmesini engelleyerek suya oksijen veren canlıların yaşamını etkiler.

1.2.1.4. Bulanıklık

Sularda bulanıklık, koloidal ve askıda maddelerin sebep olduğu kirliliğin ışığı geçirme özelliğinin ölçümüne dayanan en temel kalite parametresidir. Suda dağılmış kil ve çamur, mikroorganizmalar ve çözünmeyen inorganik maddelerden kaynaklanır.

Suyun berrak görünümlü olması istenmektedir. Zira bulanıklığı meydana getiren askı halindeki maddeler üzerinde, sağlığa zarar veren mikroplar bulunabilir. Suyun bulanıklığı ne kadar fazla olursa filtre edilmesi o oranda zor ve pahalı olur[6].

1.2.1.5. Katı Maddeler

Kullanılmış sulardaki katı maddeler yüzücü, çökebilen, askıda veya çözünmüş madde olarak sınıflandırılır. Yüzücü maddeler kaba kirleticilerin göstergesi olup basit tasfiye metotları ile giderilebilirler. Çökebilen maddeler yerçekimi tesiri ile çökebilen

maddelerdir. Askıda maddeler, atık suların membran filtrelerden arıtılması sırasında filtre üzerinde tutulan kısımdır. Çözünmüş maddeler, atık suların membran filtrelerden geçirilmesinden sonra atık sularda kalan maddelerdir[7].

1.2.2. Atık Suların Biyolojik Özellikleri

Kullanılmış sularda çok sayıda mikroorganizma bulunur. Kullanılmış su tasfiye tesislerinde bulunan bakteriler, biyolojik tasfiyede anahtar rolü oynarlar. Aerobik bakteriler çözünmüş organik maddeleri yeni hücrelere ve inorganik maddelere dönüştürürler. Bunlar çıplak gözle görülmezler fakat suların tasfiyesinde önemli rol oynarlar[8].

1.2.3. Atık Suların Kimyasal Özellikleri

Bunlar; sulardaki süspansiyon, koloidal veya çözünmüş inorganik maddeler, karbon ile beraber bir veya daha fazla elementi bünyelerinde bulunduran organik maddeler ve metan, oksijen, hidrojen gibi gazların özelliklerini tarif ederler.

Kimyasal özellikler fiziksel özelliklerin bazılarına göre daha spesifik olduğundan, su örneğinin özelliklerini anlamada daha yararlı olabilmektedir.

Bu parametreler içinden “Kimyasal inorganik bileşenler” grubuna giren ağır metaller, ekosistemde bıraktıkları etki açısından çok önemlidirler.

1.2.3.1 pH

pH, sıcaklığı belli bir çözeltilerdeki hidrojen iyonu konsantrasyonunun ifadesidir($pH = -\log[H^+]$). Doğal suların pH değerleri içerdikleri maddelere göre değişir. pH aralığı 0-14 tür ve 7'nin altı asidik, üstü ise bazik olarak bilinir. Pek çok kimyasal reaksiyon pH ile denetlenir.

Nötr bir suda hidrojen iyonu konsantrasyonu $[H^+] = 10^{-7}$ M ve pH'sı 7'dir. Saf suda H^+ ve OH^- iyonlarının konsantrasyonu eşittir. Hidrojen iyonu konsantrasyonu artarsa, başka bir ifadeyle ortamın asitliği arttıkça pH düşer.

Biyolojik aktivite genellikle pH 6-8 aralığı ile sınırlanmıştır. Yüksek oranda asidik ya da bazik sular korrozif etkileri, arıtmada ve dezenfeksiyondaki güçlükleri nedeniyle

istenmezler.

1.2.3.2. Alkalilik

Alkalilik, suyun asitleri nötrale etme kapasitesinin bir ölçüsüdür. Alkalilik, tabii sular ve atık suların arıtılmasında ve su kullanımında önemli bir parametredir. Alkalilik, sudaki karbonat(CO_3^{-2}), bikarbonat(HCO_3^{-}) ve hidroksit(OH^{-}) iyonlarından ileri gelir.

1.2.3.3. Asitlik

Asitlik, suyun bazları nötrale etme kapasitesinin bir ölçüsüdür. Doğal sular büyük ölçüde zayıf asitler içerirler. Zayıf asitlerin en önemlisi karbonik asittir(H_2CO_3). pH'sı 4.5–8.3 arasında olan suların asitliğine fenol ftalein asitliği, pH'sı 4.5'tan düşük olan suların asitliğine ise metil oranj asitliği denir. Asitlik parametresi en çok doğal sularla atıksuların korozif özelliklerinin belirlenmesinde kullanılır[9].

1.2.3.4. Sertlik

Suyun sertliği, suyun sabunu çöktürme kapasitesinin bir ölçüsüdür. Sulardaki sabun genellikle kalsiyum(Ca^{+2}) ve magnezyum(Mg^{+2}) iyonları tarafından çöktürülebildiği gibi aynı etkiyi demir(Fe^{+2}) ve stronsiyum(Sr^{+2}) iyonları da yapabilir. Bu katyonlar genellikle HCO_3^{-} , SO_4^{-2} , Cl^{-} ve NO_3^{-} anyonlarıyla birlikte bulunur. Çok değerlikli katyonların su sertliğine katkıları azdır. Sağlığa olumsuz etkileri yoktur[10].

1.2.3.5. Çözünmüş Oksijen

Doğal sular ve atık sulardaki çözünmüş oksijen seviyeleri su ortamındaki fiziksel, kimyasal ve biyokimyasal aktivitelere bağlıdır. Çözünmüş oksijenin su bitkileri ve su canlıları üzerinde önemli etkileri vardır. Sulardaki çözünmüş oksijenin en önemli iki kaynağı atmosferden su yüzeyine oksijen difüzyonu ve su bitkilerinin fotosentetik oksijen üretimidir. Sulardaki çözünmüş oksijen konsantrasyonunu etkileyen hususlar; su sıcaklığı, su bitkilerinin fotosentetik aktivitesi, dalga ve rüzgarların sebep olduğu karışımlar, sudaki organik madde konsantrasyonu ve tabandaki sedimanın oksijen ihtiyacıdır[11].

1.2.3.6. Azot

Azot, sularda “organik azot, amonyum azotu, nitrit azotu, nitrat azotu” olmak üzere dört değişik formda bulunur. Başlıca azot kaynakları; proteinlerin hidrolizi, aminoasitlerin bozunması ve üre gibi protein olmayan azotlu bileşenlerin hidrolizinden gelen amonyaktır.

Doğaya aşırı miktarda azot tasfiyesi çeşitli zararlı etkilere neden olabilir. Örneğin, içme sularına karışan azot türevleri, bebeklerde *methemoglobinemia* hastalığına neden olmaktadır[12].

1.2.3.7. Diğerleri

Endüstriyel atık sular söz konusu olduğu zaman, atık suyun özelliklerinin belirlenmesi için çeşitli metaller, siyanür, yağ ve gresler vb. gibi birçok kimyasal bileşenin tayinleri de yapılmalıdır.

Bu kimyasallar arasında, eser miktarlarda dahi su ortamlarında bulunmaları halinde doğaya ve canlılara ciddi zararlar veren ağır metaller önemli bir yer tutmaktadır.

1.3. Ağır Metaller

Yeryüzünde doğal olarak oluşan 90 tane element vardır. Bu elementler jeolojik, biyolojik, çevresel ve sucul ortamlar içinde ve bunların arasında geniş bir yayılım alanına sahiptirler. Yer kabuğunun element bazında bileşimine bakıldığında O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K ve Mg elementlerinin, insan vücudunda ise K, O, C, N, Ca, P, ve Cl elementlerinin yaygın olduğu görülmektedir.

Ekosistemde elementsel yayılım çok karışıktır ve birçok fiziksel ve kimyasal faktöre bağlıdır. Bu faktörler arasında enerjik radyasyon, ayrışma, pH, redoks özellikleri, eriyebilme kabiliyeti bulunmaktadır[13,14].

Biyolojik sistemde elementler 3 kategori halinde gruplandırılabilir.

Ana elementler: C, H, N, O

Minör elementler: Ca, Cl, Mg, P, K, Na

Eser elementler; doğal bir numunede konsantrasyonları 100 ppm'den düşük olan elementlerdir.

Ağır metaller de yerkabuğunda doğal olarak bulunan bileşiklerdir. Bozulmaz ve yok

edilemezler[15]. Düşük miktarlarda insan vücuduna gıdalar, içme suyu ve hava yolu ile girerler. Bazı ağır metaller (örneğin bakır, çinko) insan vücudunun metabolizmasını sürdürmek için elzemdirler. Bununla birlikte yüksek konsantrasyonlarda vücuda girmeleri halinde toksik olup[16], insan sağlığına ciddi zararlar verebilirler.

Ağır metallerin, eser elementler gibi, fizyolojik rolleri bunların enzim sistemleriyle birliktelikleri ile ilişkilidir. Bu birliktelik ya metaloenzim ya da metal indirgeme ve taşıma süreciyle ilgilidir[17]. Bunların diğer bazı önemli rolleri ise zar geçirgenliği, sinir iletimi, kas teması, protein ve nükleik asitlerin yapısal dengeleme ve sentezlenmesinde yapıya bağlanmaları şeklinde ifade edilebilir[18].

Ağır metallerin yaşayan organizmalar üzerindeki etkileri çevresel, jeolojik, biyolojik ya da sucul ortamlarla ilişkileri ile direk alakalıdır. Örneğin topraktaki ağır metal bileşimlerinden etkilenen sebze, meyve ve tahıl ürünleri beslenme yoluyla insan ve hayvan doku ve sıvılarını dolayısıyla metabolizmalarını önemli ölçüde etkiler[19].

Yeraltı ve yüzey sularındaki ağır metallerin çoğu asılı kolloidler halinde veya organikler ve mineraller tarafından sabitleştirilmiş halde bulunurlar. Ağır metallerin çoğu doğal sularda çözülmüş formda kalmazlar ve bundan dolayı plankton ve taban sedimanlarında birikirler. Hem tatlı sularda hem de deniz sularındaki ağır metallerin kimyasal formları pH ve metal iyonlarının doğasına bağlıdır.

Tablo2. Tatlı su, deniz suyu ve derelerdeki ağır metal konsantrasyonları.

Ağır Metal	Konsantrasyon(µg/L)		
	Tatlı Su	Deniz Suyu	Dere Suyu
Al	10	50	2
Cr	1	1	0.05
Fe	500	40	2
Ni	0.5	0.3	0.5
Cu	3	5	2
Zn	15	20	10
Se	0.2	0.2	0.1
Hg	0.07	0.007	0.03
Pb	1	3	0.03
Cd	0.03	0.02	0.1

Ağır metal kirliliğinin etkilerini incelemeyen önce dünya yüzeyindeki doğal element seviyelerinin ve kimyasal formlarının belirlenmesinde fayda vardır. Tablo 2.'de tatlı su, deniz suyu ve derelerdeki ağır metal konsantrasyonlarının ortalama değerleri verilmiştir[20–23].

1.3.1. Ağır Metallerin Çevreye Etkileri

Ağır metalleri, çevre kirliliğine yol açan diğer maddelerden ayıran en önemli özellikleri bakterilerle ayrışamamaları, geri dönüşümlü olmamaları ve biyobirikme eğilimli olmalarıdır. Biyobirikim; zamanla biyolojik bir organizmada herhangi bir kimyasal konsantrasyonun, kimyasalın doğadaki konsantrasyonu ile karşılaştırıldığında artması demektir.

Ağır metallerin hemen hepsi, çevredeki bileşenler içinde değişik oranlarda bulunmaktadır. Çevresel kirlenme terimi eser elementlerdeki artışı ifade etmektedir. Ancak genellikle insan aktivitesiyle ilişkilidir. Özellikle endüstriyel ve tarımsal çalışmalar ağır metallerin çevredeki doğal oluşumlarından daha fazla yaygınlaşmasına neden olmaktadır[24–27]. Bu tür aktiviteler sonucu oluşan uçucu gazlar ve endüstriyel atık sularla ekosisteme karışan kirlenici etki gösteren ağır metal kaynakları aşağıda sıralanmıştır.

- Metal kaplamacılığı
- Madencilik[28]
- Yarı iletken üretimi[29]
- Maden cevherlerinin saflaştırılması
- Petrolün rafinasyonu[30]
- Çöp yakma fırınlarının uçucu külleri
- Radyoaktif maddelerin, elektronik malzemelerin, pillerin üretimleri
- Koruyucu maddelerin, boya, plastik ve gübre üretimleri[31]
- Porselen sırlanması ve cilalama gibi endüstriyel işlemler
- Deri tabaklanması[32]

Günümüzde, ağır metallerden kaynaklanan gıda zehirlenmeleri çok nadirdir ve çoğu durum sadece çevresel kirlenmeden sonra meydana gelir. Böyle bir çevresel kirlenmenin en bilinen örneği 1932–1955 yılları arasında Japonya'da meydana gelenidir.

1932'den itibaren, Japonya'da Chisso's kimyasalları tarafından cıva içeren lağım

Minimata sahiline tahliye edildi. Cıva deniz ürünlerinde birikti, daha sonra halkta cıva zehirlenmeleri gözlemlendi. 1952'de, cıva zehirlenmesinin ilk kanıtı Japonya'da Minimata nüfusunda ortaya çıkmıştır ve bunun nedeni cıva ile kirlenmiş balıkların tüketimidir. 1950'lerde toplam 500 ölüm vakası kaydedildi. Gelişmeler neticesinde; Japonya, endüstri âleminin en katı çevresel kanunlarını çıkardı ve hastalık da “Minimata sendromu” olarak literatüre geçti.

Ayrıca yine Japonya'da görülen “itai-itai” hastalığı, kronik kadmiyum zehirlenmesine örnektir. Bu hastalık pirinç yetiştirme alanlarını sulayan nehrin kirlenmesi ile meydana gelmiştir[33].

1.3.2. Kadmiyum (Cd)

Kadmiyum, parlak, gümüş beyazı renginde, yumuşak ve işlenebilir bir metaldir. Yüzeyinde mavimsi bir parlaklık olup, bıçakla kesecek kadar yumuşaktır ama açık havada kararma eğilimi gösterebilmektedir. Asit içinde çözülebilmeye rağmen bazlarda çözünmemektedir. Çinkoya bir çok özellikleri bakımından benzemekle birlikte, çinkodan daha fazla kompleks bileşik oluşturur. Tablo 3.'de de kadmiyumla ilgili kimyasal bilgiler verilmektedir[34].

Endüstride kullanılan kadmiyumun dörtte üçlük kısmı Ni-Cd pillerinde, kalan dörtte birlik kısmı ise pigment üretiminde, plastik üretiminde dengeleyici madde olarak, tabaka ve kaplama sanayilerinde kullanılmaktadır. Ayrıca tersanelerde çeliğin üstüne yapılan 0.05 mm kalınlıkta bir tabakayla deniz suyuna karşı çeliği korumak için ve nötronları absorplayabilme özelliğiyle de nükleer fizyonu kontrol amacıyla bariyer olarak da kullanılmaktadır[35].

Dünya üzerinde kadmiyum en çok yer kabuğunda bulunur. Her zaman çinko ile birleşim halindedir. Kadmiyum ayrıca endüstrilerde çinko, kurşun ve bakır ekstraksiyonunun kaçınılmaz bir yan ürünüdür. Daha sonra doğaya başlıca toprak yolu ile girmektedir çünkü kadmiyum gübre ve pestisitlerde de bulunmaktadır.

Doğaya bir yılda yaklaşık 25.000 ton kadmiyum salıverilmektedir. Bu miktarın yaklaşık yarısı yağışlı havalardan dolayı aşınan kayalardan direk nehirlere bırakılmakta ve bir kısmı da yanan ormanlardan ve volkanik faaliyetlerden dolayı havaya karışmaktadır[36]. Geri kalan kısmı da endüstri ve tarım gibi insan kaynaklı faaliyetlerden oluşmaktadır.

Tablo 3. Kadmiyumla ilgili kimyasal veriler

Kimyasal veriler	
Atom numarası	48
Atom kütlesi	112. 41 g.mol ⁻¹
Pauling'e göre elektronegativite	1. 7
Yoğunluğu	20 °C'de 8.7 g.cm ⁻³
Erime noktası	321 °C
Kaynama noktası	767 °C
Van der Waals yarıçapı	0. 154 nm
İyonik yarıçapı	0. 097 nm (+2)
İzotop sayısı	15
Elektron dizilişi	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ²
1. İyonlaşma enerjisi	866 kJ.mol ⁻¹
2. İyonlaşma enerjisi	1622 kJ.mol ⁻¹
Standart potansiyeli	- 0.402 V
Keşfeden	Fredrich Stromeyer, 1817

Kadmiyum doğadan diğer birçok metal gibi kadmiyum cevheri halinde alınamaz, genellikle çinko madenlerinden çıkarılan çinkonun eritilmesi esnasında % 3'lük CdS halinde yan ürün olarak elde edilir. Bu yılda yaklaşık 14. 000 ton kadardır. Kanada bu miktarın büyük bir kısmını karşılamakta olup ABD, Avustralya, Meksika, Japonya ve Peru da kadmiyum yataklarını işletmektedirler[37].

Kadmiyumun insanlar tarafından alımı başlıca gıdalar yoluyla olmaktadır. Kadmiyum bakımından zengin gıdalar insan vücudundaki kadmiyum konsantrasyonunu oldukça arttırabilir. “Karaciğer, mantar, kabuklu deniz ürünleri, midye, kakao tozu ve deniz yosunu” bu gıdalara bazı örneklerdendir.

Diğer yüksek miktarlarda kadmiyuma maruz kalmalar tehlikeli atık bölgelerine veya kadmiyumu hava ile serbest bırakan fabrikalara yakın yerlerde yaşayan insanlarda ve metal rafinasyon endüstrisinde çalışan insanlarda görülmektedir. İnsanlar kadmiyumu soluduklarında, akciğerlere ciddi zararlar verebilir. Hatta bu ölüme bile neden olabilir.

İnsanlar sigara içtiklerinde, yüksek miktarda kadmiyuma maruz kalırlar. Tütün dumanı kadmiyumu akciğerlere taşır. Kan da vücudun diğer kısımlarına taşır. Vücudun bu kısımlarında toksik etkiye neden olabilir.

Kadmiyum ilk olarak karaciğere kan yolu ile taşınır. Orada, kompleks oluşturmak için proteinlerle birleşerek, böbreklere taşınır. Kadmiyum böbreklerde birikir ve burada filtreleme mekanizmasına zarar verir. Bu da, elzem proteinlerin ve şekerin vücuttan atılmasına ve sonuçta da böbrek rahatsızlığına neden olur. Kadmiyumun böbreklerde birikmesinden önce insan vücudundan atılması çok uzun bir süre almaktadır.

Gıdalardan gelen kadmiyum toksisitesi nadirdir ve sadece çevresel kirlenmeden sonra veya kadmiyum miktarı yüksek gıdaların kronik alımından sonra meydana gelmektedir.

Kadmiyumun neden olduğu diğer sağlık sorunları:

- İshal, karın ağrıları ve ciddi kusma
- Kemik kırılması
- Üreme bozuklukları ve hatta kısırlık ihtimali
- Merkezi sinir sistemine hasar
- Bağışıklık sistemine hasar
- Psikolojik bozukluklar
- DNA hasarı veya kanser gelişimi ihtimali[38].

Dünya Sağlık Örgütü'ne göre içme sularında kadmiyum sınır değeri $10 \mu\text{g.L}^{-1}$ ' dir. Türk içme suları kullanma standardında kadmiyum için $5 \mu\text{g.L}^{-1}$ sınır değeri verilmiştir.

İnsan vücudundaki bazı organlardaki kadmiyum değerleri Tablo 4.'de, bazı çevresel ve biyolojik kaynaklardaki kadmiyum değerleri ise Tablo 5. 'de gösterilmiştir.

Tablo 4. İnsan vücudunda kadmiyum değerleri

Organ	Kadmiyum miktarı	Birimi	Ref.
Böbreklerde	< 3	mg/kg	[39–41]
Sigara içenlerin böbrk.	< 6	mg/kg	
Karaciğerde	0.1–3	mg/kg	
Akciğer dokusunda	< 0.1	mg/kg	
Kemiklerde	< 0.1–0.3	mg/kg	
Kanda	<0.0002–0.002	mg/kg	
Sigara içenlerin kanı	< 0.0002–0.006	mg/kg	
İdrarda	< 0.0001–0.003	mg/kg	
Anne sütünde	< 0.0001–0.003	mg/kg	

Tablo 5. Çevresel ve biyolojik kaynaklarda kadmiyum seviyeleri

Kaynak		Kadmiyum Miktarı	Birim	Ref.
Havaya Yayılan	Endüstri Bölgelerinde	20–300	ng/m ³	
	Şehirlerde	0.1–50	ng/m ³	
	Kırsal kesimlerde	0.003–4	ng/m ³	
Birikme Miktarı	Endüstri Bölgelerinde	100–3000	ng/ cm ² (ayda)	
	Şehirlerde	3–70	ng/ cm ² (ayda)	
	Kırsal kesimlerde	0.05–12	ng/ cm ² (ayda)	[42,43]
Akarsularda		< 0.05–0.02	µg/ L	[44,45]
Nehir ağzlarında		< 0.04–2	µg/ L	[46,47]
Deniz sularında		< 0.001- 0.05	µg/ L	[48,49]
Kirlenmiş akarsu sedimentlerinde		30- 800	mg/ kg	
Kirlenmemiş akarsu sedimentlerinde		0.04- 0.8	mg/ kg	[50,51]
Deniz suyu sedimentlerinde		< 0.1- 8	mg/ kg	[52,53]
İstiridye		< 1- 12	mg/ kg	[54,55]
Midye		< 1- 20	mg/ kg	[56]
Suyosunu		< 0.2- 2	mg/ kg	
Balık kaslarında		< 0.01	mg/ kg	
Balık organlarında		< 2- 20	mg/ kg	[57]
Kirlenmiş toprakta		< 0.2- 50	mg/ kg	[58]
Kirlenmemiş toprakta		< 0.01- 0.5	mg/ kg	
Lağım sularında		< 2- 50	mg/ kg	
Fosil yakıtlarda		< 0.03- 400	µg/kg	[59]
Otlarda		< 1	mg/ kg	
Kuş tüylerinde		< 0.1- 15	mg/ kg	
Sigarada		< 0.5- 3	mg/ kg	
Kirlenmiş toprak sebzelerinde		< 0.2- 20	mg/ kg	
Bazı mantarlarda		> 200	µg/kg	
Buğday ununda		< 0.04	mg/ kg	
Hayvan etinde		< 0.005	mg/ kg	[60,61]

1.3.3. Ağır Metallerin Atık Sulardan Uzaklaştırılması

Son on yıllık dönemde, “Alüminyum, Altın, Antimon, Arsenik, Bakır, Baryum, Bizmut, Cıva, Galyum, Gümüş, Hafniyum, İndiyum, İridyum, Kadmiyum, Kalay, Krom, Kurşun, Lantan, Manganez, Nikel, Niobyum, Palladyum, Platin, Rhodium, Ruthenium, Scandium, Stronsiyum, Tantalum, Talyum, Tungsten, Vanadium, Yttrium, Zirconyum” gibi zehirli ve kanser yapan ağır metallerin sucul sisteme tasfiyesi ciddi anlamda sorun oluşturmuş, çevreye ve insan sağlığına olan zararlarının asgari düzeye indirilmesi için çeşitli yöntem arayışlarına başvurulmuştur.

Endüstriyel atık sulardan ağır metallerin ve boyar maddelerin uzaklaştırılmasında genelde; kimyasal çöktürme, iyon değişimi, ters osmoz, çökelme, buharlaştırma, adsorpsiyon gibi teknikler kullanılır. Bu tekniklerin kullanımı zaafı yüzünden gelişmiş ülkelerde azalsa da, gelişmekte olan ve az gelişmiş ülkeler için ne yazık ki yeni yeni kullanılmaya başlanmıştır.

Kullanılan bu tekniklerin pahalı olmaları, metalleri tam uzaklaştıramamaları, fazla reaktif gereksinimi, enerji ihtiyacı, zehirli sulu çamur veya zehirli atıklar meydana getirmeleri gibi bazı dezavantajları vardır. Ayrıca bu yöntemlerde sulu çözeltiler yüksek konsantrasyonlarda ağır metal içermelidirler, aksi halde yapılan uzaklaştırma işlemlerinde verimsiz sonuçlar elde edilmektedir. Bu gibi sebepler yüzünden etkili ve çevre dostu tekniklere ihtiyaç duyulmuştur.

1.4. Adsorpsiyon

Sabit basınçta bir gaz veya buhar aktiflenmiş katıyla temas getirildiğinde gazın hacminin küçüldüğü, aynı işlem sabit hacimde yapılırsa bu kez gazın basıncının düştüğü gözlenir. Bu gözlemler sonucunda görülmektedir ki gaz veya buharın bir kısmı katı tarafından tutulmaktadır. Bu olay iki şekilde olabilir; gaz veya buhar molekülleri katının iç tarafına girebilirler veya katı yüzeyinde tutunurlar. Birinci olay adsorpsiyon, ikinci olay adsorpsiyon olarak adlandırılır. Her iki olay birlikte oluşuyorsa bu kez sorpsiyon olayından söz edilir.

Adsorpsiyon olayı ilk olarak 1773 yılında C. W. Scheele ile 1777 yılında A. Fontana tarafından keşfedilmiştir. Adsorpsiyon üzerine ilk sistematik araştırmayı ise 1814 yılında Saussure yapmış, adsorpsiyon terimi ise 1881 yılında Kayser tarafından ileri sürülmüştür.

Gaz veya buhar taneciklerinin bir yüzeye tutunmasıyla gerçekleşen adsorpsiyonda, adsorplanan maddeye adsorbat, ona destek olan alttaki katıya da adsorban veya substrat adı verilir. Adsorpsiyonun tersi ise desorpsiyondur.

Kolloidal süspansiyonlar (kolloit çapları 10^{-7} - 10^{-4} cm çapında) ise çoğu zaman ancak kısa zaman aralıklarında kararlıdır ve çözeltideki taneciklerin tümü ya pozitif ya da negatif yüke sahiptirler. Bu yükler, çözeltideki katyon veya anyonların, taneciklerin yüzeyinde tutulmaları ile ortaya çıkar. İyonların bir katının yüzeyine tutulması işlemi de adsorpsiyon olarak nitelendirilir.

Bazı katılar gözenekli yapıya sahip olduklarından iç yüzey alanları, dış yüzey alanlarından daha büyüktür. Katının iç yüzeylerindeki adsorpsiyon, dış yüzeylerindeki gibi kolay gerçekleşmez. Çünkü gaz molekülleri içeri girerken, katının atom, molekül veya iyonlarıyla etkileşir. Bu durumda kapiler kondenzasyon adı verilen iç boşluklarda yoğunlaşma olayı gerçekleşir.

1.4.1. Adsorpsiyon Özellikleri ve Sınıflandırılması

Katı örgüsü içinde bulunan iyonlar çekim kuvvetlerince dengelenmiştir. Ancak katı yüzeyindeki atomların dengelenmemiş kuvvetleri, çözeltideki maddeleri katı yüzeyine çekerler ve yüzey kuvvetleri dengelenmiş olur. Bu şekilde çözeltideki maddelerin katı yüzeyine adsorpsiyonu gerçekleşir.

Günümüzde adsorpsiyon, bir çok doğal fiziksel, kimyasal ve biyolojik işlemde önem taşımaktadır. Ayrıca adsorpsiyon prosesi, atıksulardaki organik ve kimyasal kirleticilerin uygun bir katı yüzey üzerine tutularak giderilmesi işleminde de sıklıkla kullanılmaktadır.

1966 yılına kadar adsorpsiyonun fiziksel, kimyasal ve iyonik olmak üzere üç çeşidi biliniyordu. 1966 yılında, ilk kez Polikarpov tarafından, adsorpsiyonun biyolojik materyaller kullanılarak da yapılabileceği ortaya koyulmuştur.

1.4.1.1. Fiziksel Adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyonun kısaltılmışı anlamındaki fizisorpsiyonda, tutulan ile tutan arasında hidrojen bağı, Van der Waals etkileşimleri, protonasyon gibi fiziksel kuvvetler birinci derecede etkilidir. Van der Waals etkileşimleri uzaktan etkilidir fakat zayıf etkileşimlerdir ve bir tanecik fiziksel olarak adsorplandığında salınan enerji, yoğunlaşma

entalpisiyle aynı mertebededir. Böyle küçük enerjiler, örgü titreşimleri halinde adsorplanabilirler ve termik hareket şeklinde dağıtılırlar. Yüzey boyunca çarpıp zıplayan bir molekül, enerjisini giderek kaybedecek ve sonunda tutunma olarak tanımlanan bir işlemle yüzeye bağlanacaktır.

Fizisorpsiyonda adsorpsiyon dengesine hızlı bir şekilde erişilir ve proses geri dönüşümlüdür, her bir kimyasal bağ için 20- 50 kJ.mol⁻¹ mertebesinde düşük adsorpsiyon ısı ile karakterize edilir. Fiziksel adsorpsiyonun aktivasyon enerjisi sıfırdır. Bu sebeple, bu tip adsorpsiyon düşük sıcaklıkta bile gerçekleşme şansına sahiptir. Sıcaklık artışı desorpsiyona neden olur.

1.4.1.2. Kimyasal Adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyonun kısaltılmışı olarak kullanılan kemisorpsiyonda, moleküller veya atomlar genellikle bir kovalent bağ oluşumuyla yüzeye yapışırlar ve substrat yüzeyinde, koordinasyon sayılarını maksimuma çıkaracak yerler bulmaya çalışırlar.

Kimyasal adsorpsiyon, genellikle geri dönüşümsüzdür. Yani sıcaklık artışı daha ileri adsorpsiyonlara sebep olur. Bu tip adsorpsiyonda 1 mol molekülün adsorpsiyonu için gerekli enerji, genellikle kimyasal bağ için gerekli olan enerjiye yakındır (yaklaşık 200 kJ.mol⁻¹). Bu yüzden kemisorpsiyon genellikle çok yüksek sıcaklıklarda gerçekleşir.

Kimyasal olarak adsorplanmış bir molekül, yüzey atomlarının doymamış değerliklerini karşılamak üzere parçalanabilir ve kemisorpsiyonun bir sonucu olarak yüzeyde bu moleküllerden oluşan parçaların var olması, katı yüzeylerin reaksiyonları katalizlemesinin bir nedenidir.

1.4.1.3. Fizisorpsiyon ve Kemisorpsiyonun Karşılaştırılması

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması şu şekilde yapılabilir:

1. Adsorban ile adsorbat arasındaki kuvvet fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal tepkimelerde etkin olan kuvvetlere benzer. Bu nedenle fiziksel adsorpsiyon yüzey yoğunlaşması, kimyasal adsorpsiyon ise yüzey tepkimesi olarak adlandırılmaktadır.
2. Adsorpsiyon ısı fiziksel adsorpsiyonda gazların yoğunlaşma ısıları, kimyasal adsorpsiyonda ise tepkime ısıları ile aynı büyüklük mertebesinde.

3. Yeteri derecede düşük sıcaklıklarda fiziksel adsorpsiyon herhangi bir adsorbat-adsorban ikilisi arasında meydana gelebilir. Bu olay ikilinin türüne bağlı değildir. Kimyasal adsorpsiyon ise ikili sistemin türüne bağlıdır ve ikili arasında özel bir kimyasal ilgiyi gerektirir.
4. Fiziksel adsorpsiyon oldukça hızlıdır. Kimyasal adsorpsiyonun hızını ise aktifleşme enerjisi belirler.
5. Sıcaklık arttıkça fiziksel adsorpsiyon azaldığı halde kimyasal adsorpsiyon artar.
6. Kimyasal adsorpsiyon en fazla tek moleküllü biçimde olabilir. Fiziksel adsorpsiyon ise tek moleküllü veya çok moleküllü tabaka biçiminde gerçekleşebilir.
7. Fiziksel adsorpsiyonun dengesi tersinirdir ve adsorplanmış faz sıcaklığının yükseltilip basıncın düşürülmesiyle kolayca desorplanabilir. Oysa kemisorplanmış bir gazın desorpsiyonu çok zordur ve desorpsiyon ürünleri adsorplayıcı ile adsorplanan arasındaki bir kimyasal tepkime ürünü olabilir.

1.4.1.4. İyonik Adsorpsiyon

Elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisi ile iyonlar yüzeydeki yüklü bölgelere tutunmaktadırlar. Burada adsorplayan ile adsorplananın iyonik güçleri önemlidir. İyonlar eş yüklü ise daha düşük yükü olan tercihli olarak yüzeye tutulur.

Çoğu adsorpsiyon olayında fizisorpsiyon, kemisorpsiyon ve iyonik adsorpsiyon birlikte görülebileceği gibi peş peşe de görülebilir[62–66].

1.4.1.5. Biyolojik Adsorpsiyon (Biyosorpsiyon)

Bir çözültiden metal iyonlarını, canlı ya da öldürülmüş biyolojik materyallerle uzaklaştırılması işlemine *biyosorpsiyon* denir. Biyosorpsiyon aslında fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon, iyon değişimi, koordinasyon, kompleksleşme, mikroçökme vb. gibi bir çok pasif giderim proseslerini adlandırmakta kullanılan ortak bir terimdir.

Biyosorpsiyon ile ağır metalleri atık sulardan uzaklaştırmak mümkün olabileceği gibi, eser metalleri de matriksten ayırmak ve zenginleştirmek de mümkündür[67-70].

Hem ölü hem de canlı biyolojik materyaller, metalleri tutma özelliğine sahiptir. Çözültideki metal iyonları, hücre duvarındaki biyopolimerlerde bulunan kimyasal, fonksiyonel gruplarla tutulurlar. Yüzeydeki bu bağlanmalar amin, amid, imidazol,

hidroksil, karboksil, fosfat, tiyoeter ve diğerk fonksiyonel gruplarla gerçekteşir.

Kullanılan biyokütellerden bağımsız olarak, biyosorpsiyon genellikle hızlı ve pH'ya bağılı olup, 4-30 °C arasında sıcaklıktan bağımsızdır.

Düşük derişimlerde birçok ağır metal mikrobiyal büyüme ve metabolizma için gereklidir. Fakat yüksek derişimler canlı hücrelerin bazılarında toksik etkilere neden olur. Ölü biyoküteller kullanıldığında toksiklik problemini düşünmeye gerek kalmaz.

Ölü veya yaşayan hücrelerin metal alabilme kapasiteleri karşılaştırılmış, çoğu kez ölü durumdaki mikroorganizmanın daha yüksek adsorplama kapasitesine sahip olduğu gözlenmiştir. Çünkü canlı sistemler sık sık ilave edilen besin maddesine gereksinim duymaktadır ve böylece çıkıştaki biyolojik oksijen ihtiyacını(sudaki organik maddeleri yükseltmek için bakterilere gereken oksijen miktarı) veya kimyasal oksijen ihtiyacını(asidik ortamda kuvvetli bir kimyasal yükseltgen madde tarafından oksitlenebilen organik maddenin oksijen eşdeğeri) arttırmaktadırlar. Ayrıca, ölü hücre yüzeylerinin metabolik faaliyetlerinin durması ve yüzey yapısındaki değışiklikler de daha hızlı iyon yakalamalarına neden olarak gösterilmiştir[71–75]. (Suh ve çalışma arkadaşları, canlı ve ölü *Saccharomyces cerevesiae* ya Pb^{+2} iyonlarının tutunmasını incelemişlerdir. Canlı hücrelerin, ölü hücrelere göre Pb^{+2} tutma kapasitelerinin daha yüksek olduğunu ve iyon tutmasının ise ölü hücrelerde daha hızlı gerçekteştiğini belirtmişlerdir[76].)

Biyolojik materyaller serbest halde kullanıldıkları gibi immobilize edilerek de kullanılmaktadırlar. İmmobilizasyonda silika jel[77], sepiolit[78], gözenekli cam[79], poliüretan köpük[80] ve aljinat mikroküreler[81] gibi destek maddeleri kullanılmaktadır. İmmobilize biyokütellerin, serbest biyokütellere göre kullanım süresi, mekanik dayanıklılık ve çözelti ortamından kolay ayrılması gibi üstünlükleri vardır.

Biyolojik materyal olarak organizmalar kullanılırsa, yüzeyleri negatif yüklü olduğundan, pozitif yüklü metal iyonlarını adsorbe etme yeteneğine sahiptirler. Mikroorganizmalar ise metali hem aktif (alıştırılmış hücre) hem de pasif (biyosorpsiyon) olarak alırlar[82].

1.4.2. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Adsorpsiyon prosesi süresince, çözeltideki kirletici adsorban tarafından tutularak çözeltiden uzaklaştırılır. Adsorbe olan türlerin(molekül, iyon, kompleks) çoğu porların yüzeylerinin oluşturduğu geniş bir alana adsorbe olurken, pek azı dış yüzüeyinde adsorbe

olur.

Kirleticinin çözeltili fazından adsorbana transferi, adsorban tarafından adsorplanan kirleticinin konsantrasyonunun çözeltideki konsantrasyonu ile dengeye gelene kadar sürer ve dengeye ulaştığında transfer olayı durur.

Katı ve sıvı fazlar arasındaki kirleticinin denge dağılımı adsorpsiyon sistemlerinin önemli bir özelliğidir ve belirli bir sistemin kapasitesini tespit etmede yardımcı olur. Adsorpsiyon için eşit öneme sahip parametrelerden biri de sistemin dengeye ulaştığı hızı belirleyen kinetiktir. Adsorpsiyon hızı, arıtım için gerekli olan alıkonma zamanını belirler.

1.4.2.1. pH

Adsorplanan çözeltilinin pH'sı birkaç nedenle adsorpsiyon hızını etkileyebilmektedir. Hidrojen ve hidroksit iyonları kuvvetli bir şekilde adsorplandıklarından, diğer iyonların adsorplanma prosesi çözeltilinin pH'sı tarafından engellenmektedir. Bu nedenle, asidik ve bazik bileşiklerin iyonlaşma oranları, dolayısıyla çözeltilinin de iyonizasyon derecelerini kontrol ettiğinden çözeltide meydana gelen adsorpsiyon olayını etkilemektedirler.

Genelde, organik kirliliklerin adsorpsiyonu, ortamın pH değerinin düşürülmesiyle artar. Bu olay, hidrojen iyon konsantrasyonunun artırılmasıyla aktif karbon yüzeyindeki negatif yüklerin nötralizasyonu, dolayısıyla difüzyonu engelleyen maddelerin azaltılması ve karbonun aktif yüzey alanının daha çok kullanılabilir hale getirilmesi şeklinde açıklanmaktadır.

1.4.2.2. Sıcaklık

Adsorplama reaksiyonları normal olarak ekzotermik olduğundan, sıcaklığın düşmesiyle genellikle adsorplama dereceleri artar. Adsorplama prosesindeki entalpinin değişmesi, adsorplama olayının ekzotermik bir reaksiyon olmasından veya kristallenme reaksiyonlarından kaynaklanmaktadır. Böylece sıcaklıktaki küçük değişiklikler önemli derecede adsorplama değişikliğine sebep olmaz.

Adsorpsiyon olayındaki ısı değişme miktarı birim ağırlıktaki çözünen maddenin adsorplanmasında yayılan toplam ısı olarak ifade edilir. Gaz fazı adsorplama ısıları, genellikle sıvı fazdaki adsorplama anında açığa çıkan ısı miktarından fazladır.

Herhangi bir sistemde adsorpsiyon oranını etkileyen bunlardan başka diğer birçok

faktör vardır. Bunlardan bazıları; adsorbanın konsantrasyonu, temas süresi, adsorban/çözültü oranı, adsorbanın denge kapasitesi ve karıştırma hızıdır.

1.4.2.3. Yüzey Alanı

Adsorplama yüzey alanı ile ilişkili bir olay olup, adsorpsiyon derecesi spesifik yüzey alanıyla orantılıdır. Spesifik yüzey alanı, adsorplamada kullanılan alanın toplam yüzey alanına oranıyla ifade edilebilir. Adsorbanın birim ağırlığına karşı adsorplanan madde miktarı katı maddenin porozitesine bağlı olarak artar. Yüzey alanının partikül şekline göre aktif alan değişmektedir. Örnek olarak; 1 cm³ katı materyal 6 cm² yüzey alanına, 1 cm³'lük küresel materyal ise 4.8 cm²'lik aktif alana sahip olmaktadır. Partikül boyutuna bağlı olarak, eğer 1 cm³'lük materyal 0.1 cm çapındaki küçük parçalara ayrılırsa 600 cm², 0.001 cm'lik parçalara ayrılırsa 6000 m²'lik yüzey alanına sahip olacaktır.

Yüzey reaksiyonunun sürekliliği kullanılabilir yüzey alanı ile değişeceğinden, adsorpsiyon hızı adsorban partikül yarıçaplarının azalmasına bağlı olarak artış gösterecektir. Eğer uzaklaştırma mekanizması poroz olmayan bir adsorbanın dış yüzeyi üzerindeki adsorpsiyondan biriyse, adsorpsiyon hızı verilen adsorban kütlesinden dolayı çapa bağlı olarak değişecektir. Yani çap küçüldükçe adsorplanan miktar artacaktır.

Belirli boyuttaki partüküllerin hem adsorplama dereceleri hem de adsorplama hızları istenen doz üstündeki adsorban dozlarıyla lineer olarak değişmesine rağmen çözültü fazında kalan çözülmüş madde konsantrasyonlarında büyük farklılıklar bulunmayacaktır.

1.4.2.4. Adsorbat Yapısı

Çözültüden herhangi bir maddenin adsorplanma olayında, adsorplanmanın ani bir olay olduğu ve çözünen madde çözünürlüğünün adsorplanma dengesini büyük oranda kontrol ettiği bilinmektedir. Adsorpsiyon olayında çözülmüş maddenin adsorpsiyon derecesi ve çözünürlüğü arasında ters bir bağlantı vardır.

Çözünürlük–adsorpsiyon ilişkilerinde, adsorpsiyon olayı meydana gelmeden önce çözünen madde ile çözücü arasındaki bağların kırılması gerekmektedir. Çözünürlük kabiliyeti ve çözünen–çözücü bağ kuvvetlerinin artmasıyla adsorpsiyon derecesi düşer.

Genelde herhangi bir organik bileşiğin sudaki çözünürlüğü molekül uzunluğunun artmasıyla azalır. Çünkü bileşikteki karbon sayılarının artmasıyla bileşik daha büyük

genellikle pasif giderim denir. Bu basamak çok hızlıdır ve biyokütle, metal ile etkileştikten kısa bir süre sonra denge oluşur. Hızlı giderme genellikle yüzey adsorpsiyonu sonucudur. Biyokütlenin, sulu ortamdan hücre yüzeyine metal adsorplamasını açıklamaya çalışan çeşitli hipotezler ileri sürülmektedir:

1. Metal iyonları hücre yüzeyindeki negatif yüklü reaksiyon alanları ile kompleks oluşturarak ve/veya pozitif yüklü reaksiyon alanları ile yer değiştirerek adsorblanabilir[87].
2. Bazı mikroorganizmaların hücrelerinin dış zarlarından uzanan polimerler sentezleyebildikleri, bu polimerlerin çözeltiden metal iyonlarını bağlayabilme yeteneğine sahip olduklarıdır[88].
3. Hücre duvarındaki proteinler metali bağlamak üzere aktif bölgeler oluştururlar. Ağır metallerin proteinlere karşı kuvvetli ilgisi vardır. Proteinlerin peptid bağlarının azot ve oksijeni, hidroksil, amino, fosfat gibi grupları, iyonların metal iyonları ile yer değiştirmesi için uygundur (Tsezos ve Volesky, 1981; Crist, 1981). Amfoter karakterde olan proteinlerinde, molekülün türüne göre belirli bir izoelektrik pH' ı vardır. Pozitif yüklü metal iyonlarının izoelektrik noktanın altında katyonik bir karakter taşıyan protein moleküllerinin içerdiği grupların aynı yüklü iyonlarıyla yer değiştirdikleri, izoelektrik noktanın üstündeki pH'larda ise negatif yüklü reaksiyon alanlarıyla kompleksler oluşturarak adsorblandıkları düşünülebilir [89]. Dolayısıyla ortam pH'ının ağır metal adsorpsiyonunda etkin bir parametre olması öngörülebilir.
4. Bazı mikroorganizmaların yüzeylerinde yüksek molekül ağırlıklı polifosfatlar veya kimyasal olarak bunlara benzeyen gruplar, metali kompleksleri şeklinde kendilerine bağlarlar. Örneğin *Citrobacter cp* hücrelerinde bulunan organik fosfattan, inorganik fosfatı serbest bırakan fosfataz enzimi ağır metalin, hücreye bağlı metal fosfat olarak çökmesini sağlar [90].

Günümüze değin yapılan çalışmalar göstermektedir ki kullanılan biyolojik materyallerin hücre tipi ve içerdiği temel bileşenler metal adsorpsiyon mekanizmasını belirlemektedir. Metal alımında ikinci basamak, metal iyonlarının hücre zarından içeri taşınımını da içeren, metabolik aktiviteye bağlı, hücre içi giderim basamağıdır. [91].

1.5.1. Biyosorpsiyon Çalışmaları

Biyokütlelerin ağır metal iyonlarının adsorpsiyonunda kullanıldığı çalışmalardan ilki,

Polikarpov tarafından 1966 yılında yapılmıştır. Polikarpov'un çalışmasında radyoaktif elementlerin sulu ortamda mikroorganizmalar tarafından doğrudan adsorplanabildiğine dikkat çekilerek, bu özelliğin mikroorganizmaların yaşam fonksiyonlarından bağımsız olduğunu iddia etmiştir[92].

Benzer çalışmalar devam etmiş ve 1981 yılında Tsezos ve Volesky, uranyum ve toryum adsorpsiyonunda değişik türde biyokütleler kullanarak, farklı sıcaklık ve pH değerlerinde adsorpsiyon izotermelerini çıkarmış, sonuçları aktif karbon ve iyon değiştirici reçineler ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarıyla karşılaştırmış ve mikroorganizmaların daha etkin adsorptif özelliklere sahip olduklarını göstermişlerdir.

Bu konuda ülkemizde ilk defa 1988 yılında Aksu ve Kutsal tarafından yapılan çalışmalarda, yeşil algler(*Chlorella vulgaris*) ile Cu^{+2} , Pb^{+2} , Zn^{+2} , Cr^{+6} ve Fe^{+2} nin tek bileşenli adsorpsiyonu kesikli karıştırmalı kapta ve akışkan yatak reaktörde incelenmiş, sonuçların adsorpsiyon izotermlerine uygunluğu gösterilerek, alglerin yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip biyokütleler olduğu kanıtlanmıştır[93].

Ağır metallerin sulu çözeltilerden uzaklaştırılması esnasında kullanılan biyokütleler şunlardır:

- Küf, maya, bakteri,
- Yün, pirinç
- Saman, hindistan cevizi kabuğu, turba oluşturan yosun, kuru kahve[94]
- Atık çay [95]
- Ceviz kabuğu, Hindistan cevizi lifi[96]
- Çam kabuğu, kozalak
- Mantar meşesi kabuğu
- Fesleğen tohumları
- Yağı çıkarılmış pirinç kepeği, pirinç kabukları, soya fasulyesi kabukları ve pamuk tohumu kabukları [97]
- Buğday kepeği, odun talaşı, bezelye kabuğu, hardal tohumu kabukları
- Bakteri, mantar, alg
- Su yosunu
- Yengeç kabuğu[98].

Bunlarla birlikte çeşitli biyolojik materyaller kullanılarak, bazı ağır metaller sulu çözeltilerden uzaklaştırılmıştır(Tablo 6)[99].

Tablo 6.Çeşitli biyolojik materyallerle sulu çözeltilerden ağır metallerin uzaklaştırılması

Metal(-ler)	Adsorban	Referans	
Çeşitli ağır metaller	Ağaç kabukları	Randall (1977)	[100]
	Bitkisel atıklar	Kumar ve Dara (1982)	[101]
	Elma kabukları	Maranon ve Sastre (1991)	[102]
	Selüloz	Shukla ve Sakhardande (1991)	[103]
Ni, Cu, Zn, Cd, Hg, Pb	Yeşil su yosunu	Roy (1993)	[104]
	Yün lifleri	Balköse ve Baltacioğlu (1992)	[105]
Cd, Cu, Pb, Ni	Mantar(<i>Aspergillus niger</i>)	Kapoor ve Viraraghavan (1998)	[106]
Cr, Ni, Pb, Cd, Zn	Zeytin(<i>Olea europea</i>)	Gharaibeh (1988)	[107]
Zn, Cu, Ni	Bakteri(<i>Streptomyces rimosus</i>), Maya(<i>Saccharomyces cerevisiae</i>), Mantar(<i>Penicillium chrysogenum</i>), Deniz yosunu(<i>Fucus vesiculosus</i> ve <i>Ascophyllum nodosum</i>)	Bakkaloglu (1998)	[108]
Pb, Ni, Cr, Cd, Cu	Çürümüş mantar(<i>Phanerochaete chrysosporium</i>)	Yetis (1998)	[109]
U	Çam(<i>Pinus radiata</i>)	Freer (1989)	[110]
Hg	Pamuk	Roberts ve Rowland (1973)	[111]
	Kahve telvesi	Macchi (1986)	[112]
Cu	Yer fıstığı kabuğu	Randall (1975)	[113]
Zn, Cu, Pb	Çam kabuğu(<i>Pinus bark</i>)	Vázquez (1994)	[114]
Cd	Mantar(Actinomycetes)	Kefala (1999)	[115]
		Mullen (1992)	[116]
		Huang (1988)	[117]
Pb, Ni	Deniz yosunu	Holan ve Volesky(1994)	[118]

1.5.1.1. Doğu Karadeniz Köknarı (*Abies nordmanniana*)

Doğu Karadeniz köknarı (*Abies nordmanniana*), çamgiller (*Pinaceae*) familyasında Kafkasya'ya özgü bir köknar türüdür. 40–50 m boya ulaşan, geniş piramidal şekilde gelişen ve çok sık dallanma yapan gri gövdeli bir ağaçtır. Alt dalları yanlara doğru yatay yönelir ve hafifçe aşağıya doğru sarkar. Yan sürgünlerin ucunda 4 adet reçinesiz tomurcuk bulunur. Bu tomurcuklardan 3 tanesi aynı düzlemde, dördüncüsü altta olmak üzere dört adet sürgün gelişir ki Avrupa köknarına (*Abies alba*) kıyasla daha sık dallıdır. Genç sürgünleri yeşilimsi-sarı renkli olup üzeri kısa, sık, esmer tüylerle örtülmüştür.

İğne yapraklar 2-3,5 cm uzunluğunda, parlak koyu yeşil renkte, uç kısımları kertikli veya küt, alt yüzlerinde belirgin iki stoma bandı bulunur.

Ortalama olarak 15-16 cm uzunluk ve 5 cm çapındaki kırmızı-kahverengi kozalaklarda dış pullar, iç pullardan (karpel) daha uzundur ve çoğunlukla bol reçinelidir. Kozalaklar dal üzerinde dik dururlar ve kozalak pulları döküldüğünde geriye ince bir eksen kalır.

Kafkasya ile Kuzeydoğu Anadolu dağlık yörelerinde bulunur. Asıl geniş yayılış bölgesi Kafkasya'dır.

Alem: *Plantae* (Bitki)

Bölüm: *Pinophyta* (iğne yapraklılar)

Sınıf: *Pinopsida* (Bazı üyeleri fosil olmuş, erkek ve dişi kozalakları ayrı olan, genelde iğne yapraklı, ağaçsı bitkileri içeren sınıf.)

Takım: *Pinales* (kozalaklı bitkiler)

Familya: *Pinaceae* (çamgiller)

Cins: *Abies* (köknar)

Tür: *Abies nordmanniana* (Doğu Karadeniz köknarı) [119–121].

1.6. Atomik Spektrometri

Numunede hangi elementten ne kadar olduğunu tayin etmek için günümüzde Atomik Spektrometri, X–Işınları Floresans Spektrometri, Kütle Spektrometri, Elektrokimyasal Yöntemler ve Kromatografi gibi çok değişik enstrümantal metotlar geliştirilmiştir. Özellikle Atomik Spektrometri bu yöntemler arasında önemli bir yer tutmaktadır.

Atomik spektrometri 70 kadar elementin kalitatif ve kantitatif tayininde kullanılır.

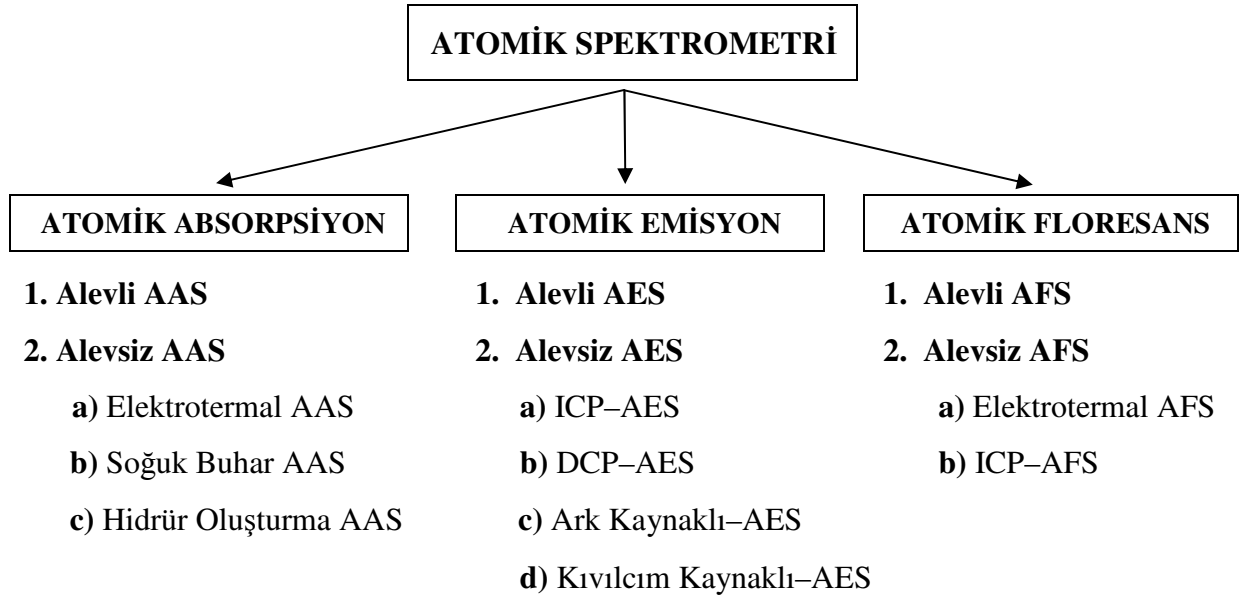
Atomik metotların tipik duyarlılığı milyonda bir ile milyarda bir arasında değişir. Bu metotların diğer üstün yönleri arasında hız, kullanılabilirlik, az bulunan yüksek seçicilik ve fazla yüksek olmayan cihaz fiyatları da sayılabilir.

Atomik türlerin spektrometrik tayini, ancak tek atomların birbirlerinden iyice ayrılmış bulunduğu gaz ortamında yapılabilir. Dolayısıyla tüm atomik spektrometri işlemleri için ilk aşama atomlaştırmadır. Atomlaşma, bir numunenin gaz halindeki atomlara dönüşmesi işlemidir. Bu süreç sırasında numune, atomik bir gaz oluşturacak şekilde buharlaştırılır ve parçalanır. Metodun duyarlılık, kesinlik ve doğruluk gibi nitelikleri, büyük ölçüde atomlaştırma basamağının verimliliği ve tekrarlanabilirliğine bağlıdır. Dolayısıyla atomlaştırma atomik spektrometride en önemli aşamadır.

Atomik spektrometrinin sınıflandırılması Tablo 7.'de gösterilmektedir. Atomik spektrometrinin kısımları ise Şekil 1'de verilmiştir.

Tablo 7. Atomik Spektrometri'nin sınıflandırılması

Atomlaştırma Metodu	Atomlaştırma Sıcaklığı, °C	Metodun Temeli	Metodun Temel Adı ve Kısaltması
Alev	1700–3150	Absorpsiyon Emisyon Floresans	Atomik absorpsiyon spektrometri, AAS Atomik emisyon spektrometri, AES Atomik floresans spektrometri, AFS
Elektrotermal	1200–3000	Absorpsiyon Floresans	Elektrotermal atomik abs. spektrometri Elektrotermal atomik flor. spektrometri
Endüktif eşleşmiş argon plazma	6000–8000	Emisyon Floresans	Endüktif eşleşmiş plazma spektrometri, ICP Endüktif eşleşmiş plazma floresans spektrometri
Doğru–akım argon plazma	6000–10000	Emisyon	DC plazma spektrometri, DCP
Elektrik arkı	4000–5000	Emisyon	Ark kaynaklı emisyon spektrometri
Elektrik kıvılcımı	40000	Emisyon	Kıvılcım kaynaklı emisyon spektrometri



Şekil 1. Atomik Spektrometri'nin başlıca bölümleri

1.6.1. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi

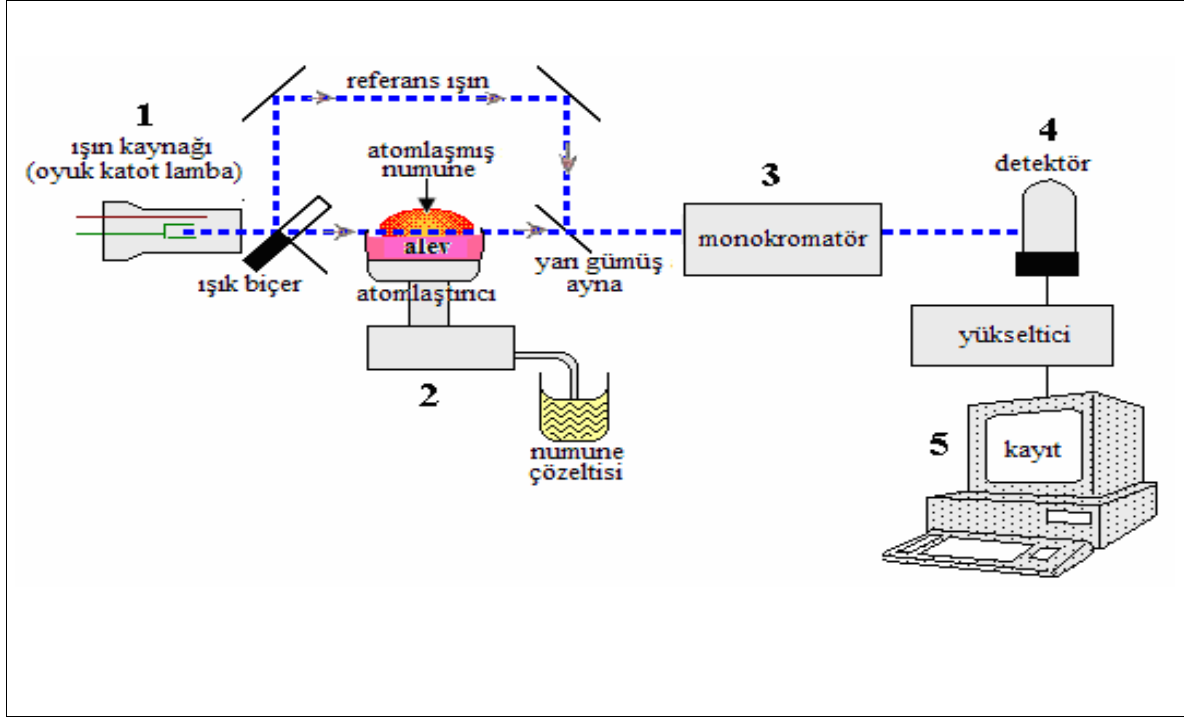
Alevli atomik absorpsiyon spektrometri basitliği, verimliliği ve diğerlerine göre düşük maliyeti nedeniyle atomik metotlar arasında en yaygın kullanılanıdır. Bu tekniğin element analizi için kimyacılar tarafından kullanımı 1950'li yılların başlarında başlayıp bundan sonra da hızla artmıştır. AAS, izole ve temel haldeki atomların ışını absorplaması ilkesine dayanır. Bu nedenle yöntemin uygulanması absorpsiyon ilkelerinin bilinmesini gerektirir.

1.6.1.1. Atomik Absorpsiyon Spektrometre'nin Kısımları

Temel olarak bir alevli atomik absorpsiyon spektrometresi 5 parçadan oluşur; ışın kaynağı (oyuk katot lamba), atomlaştırıcı, monokromatör, dedektör ve kaydedici. Çok sayıda üretici tarafından hem tek, hem de çift ışınlı cihazlar sunulmaktadır (Şekil 2).

1.6.1.1.1. Işın Kaynağı

Atomik absorpsiyon cihazlarında ışın kaynağı olarak iki tür lamba kullanılır: *oyuk katot lambalar* ve *elektrotsuz boşalım lambaları*.



Şekil 2. Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometre'nin başlıca kısımları

1.6.1.1.2. Atomlaştırıcı

Şekil 1'de de özetlendiği gibi AAS'de iki tip atomlaştırma tekniği vardır; alevli ve alevsiz. Alevsiz atomlaştırma başlıca, elektrotermal atomlaştırma, hidrür oluşturma ve soğuk buhar tekniklerini içerir.

1.6.1.1.3. Monokromatör (Dalga Boyu Seçici)

Spektroskopik analizlerin çoğunda *bant* adı verilen ve dar, sürekli dalga boyu gösteren ışınlar ihtiyaç duyulmaktadır. Dar bant genişlikleri absorpsiyon ölçümlerinin duyarlılığını artırır, absorpsiyon ve emisyon yöntemlerine seçicilik sağlar ve optik sinyal ile derişim arasında doğrusal ilişki elde etmede aranan özellikler arasındadır ($A=\epsilon bc$).

Dalga boyu seçicisinden çıkan ışınların tek dalga boylu veya frekanslı olması ideal olarak beklenebilir. Ancak bu isteği hiçbir dalga boyu seçicisi yerine getiremeyip, aksine bir bant oluşturmaktadır.

Monokromatörler, spektral taramaları yapabilmek için tasarlanmış sistemlerdir. Ultraviyole, görünür ve infrared ışınları için kullanılan monokromatörler mekanik açıdan aynı tasarlanmış olup, yapılarında slitler, mercekler, pencereler ve optik ağ veya prizmalar içerirler. Ancak bu bileşenlerin yapımında kullanılan malzemeler dalga boyu aralıkları dikkate alınarak seçilir.

1.6.1.1.4. Detektör

Detektörler, ışın enerjisini elektrik sinyallerine çeviren cihazlardır. İdeal bir detektör yüksek duyarlılık göstermeli, sinyal/gürültü oranı yüksek olmalı ve geniş bir dalga boyu aralığında sabit, orantılı cevap verme özellikleri gösterebilmelidir.

1.6.1.1.5. Kaydedici

Detektörden çıkan sinyallerin belli bir düzende anlaşılabilir şekilde gösterildiği düzeneklerdir. Bu bir yazıcı, dijital bir ortam veya bir bilgisayar olabilir.

1.6.1.2. AAS'de Girişimler

Analizi engelleyici her türlü etkiye *girişim* denir. Atomik absorpsiyon metotlarında iki tür girişime rastlanır: Atomlaşma sonucu oluşan bazı katı parçacıkların kaynak ışığını saçması veya girişim yapan bir türün analitik sinyal ile çakışan bir dalga boyunda ışın absorplanması, *spektral girişim* oluşturur. Öte yandan, atomlaşma sırasında oluşan çeşitli kimyasal ürünlerin analitik ışın absorplama özelliklerini etkilemesine ise *kimyasal girişim* adı verilir. Bu iki girişim haricinde analizi etkileyen bir diğer faktör ise *iyonlaşma etkisidir*.

1.6.1.3. Ölçüm Sonuçlarının Değerlendirilmesi

1.6.1.3.1. Kesinlik (Tekrarlanabilirlik)

Kesinlik, ölçümlerin tekrarlanabilirliğini, yani tamamen aynı yolla elde edilen sonuçların birbirine yakınlığını gösterir. Genel olarak bir ölçümün kesinliği, ölçmelerin tekrarlanmasıyla kolayca tayin edilebilir.

Tekrarlanan verilerden oluşan bir takımın kesinliğini ifade etmek için yaygın olarak 3 terim kullanılır: *Standart sapma, varyans ve varyasyon katsayısı*. Bu terimlerin hepsi, *ortalamadan sapmanın* bir fonksiyonudur. Ortalamadan sapma, $d_i = |x_i - \bar{x}|$ olarak verilir.

1.6.1.3.2. Doğruluk

Doğruluk, ölçümlerin gerçek veya kabul edilen değere yakınlığını belirtir ve *hata* olarak ifade edilir. Bir büyüklüğün gerçek değeri hiçbir zaman tam olarak bilinemediğinden, doğruluk tam olarak tayin edilemez. Doğru değer yerine, doğru kabul edilen değer kullanılmalıdır. Doğruluk, mutlak ya da bağıl hata terimleriyle ifade edilir:

$$\text{Mutlak hata} = E = x_i - x_t \quad (1)$$

$$\text{Bağıl hata} = E_r = \frac{x_i - x_t}{x_t} \times \%100 \quad (2)$$

şeklinde verilir. Burada x_t , söz konusu büyüklüğün gerçek veya kabul edilen değeridir.

1.6.1.3.3. Duyarlılık

Derişime (C) karşı numune sinyalinin (I) değişiminin (eğim, $\Delta I/\Delta C$) değeri duyarlılık olarak tanımlanır. AAS için duyarlılık $I/eğim$ olarak alınır ve genelde 0.0044 Absorbans değeri veren derişim ya da % 1 absorpsiyona karşılık gelen değer, duyarlılık olarak tanımlanır. Belli konsantrasyondaki bir numune için en yüksek absorbansı veren sistem, duyarlılığı en yüksek sistem olarak tanımlanır.

1.6.1.3.4. Gözlenebilme Sınırı

Bir analitik yöntemin performansı, genellikle gözlenebilme sınırı ile ölçülür. Gözlenebilme sınırı derişim birimleriyle verilir ve analitik tanık (blank) örnekten istatistiksel olarak farklı olan ve tayin edilebilen en düşük derişim olarak verilir. Bir ölçümde derişim tanık çözeltiliye yakın ise aynı değerde cevap alınır. Artan derişim belli bir değerde tanığa göre önemli bir fark yapar. Bu derişime *gözlenebilme sınırı* denir. Pratikte bu, tanık veya tanığa yakın derişimde en az 10 çözeltilinin standart sapmasının 2 veya 3 katının derişim eş değeri olarak alınır.

1.6.1.3.5. Tayin Sınırı

Gözlenebilme sınırı $3s$ ile verilse de tekrarlanabilirliği çok düşük olduğundan, gerçek tayinler için sınır standart sapmaya eşdeğer derişimin bazen 5 veya 10 katı olarak alınır ki, bu değere tayin sınırı adı verilir. Bu sınır için önemli ölçüt, kabul edilebilir bir BSS (bağıl standart sapma) değeridir. Sağlıklı tayinler için en az tayin sınırı kadar bir derişim alınmalıdır.

1.6.1.3.6. Dinamik (Doğrusal) Aralık

Sinyalin derişimle doğrusal olarak değiştiği aralığa dinamik (doğrusal) aralık denir. Genel olarak sinyal–derişim eğrisi yüksek derişimlerde doğrusallıktan sapar ve duyarlılık (eğim) azalır. Pek çok yöntem için dinamik aralık, tayin sınırı ile eğilmenin başladığı nokta arası olarak kabul edilir[122–126].

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

2.1. Adsorban, Kimyasal Maddeler ve Malzemeler

Kadmiyum ve diğer ağır metallerin atık sulardan uzaklaştırılması için adsorban olarak Doğu Karadeniz Köknarı (*Abies normanniana*) yaprakları kullanıldı. Köknar yaprakları Karadeniz Teknik Üniversitesi Kanuni Kampüsü ormanlık alanından 2006 yılının haziran ayında toplandı. Yapraklar musluk suyu ve takiben destile-deiyonize su ile iyice yıkandıktan sonra önce 2 gün havada, ardından 4 gün 40 °C’de etüvde kurutuldu. Kurutulmuş yapraklar 5 farklı boyutta öğütülerek cam kavanozlarda saklandı.

Tüm çalışmalarda destile-deiyonize su kullanıldı. Kullanılan tüm kimyasallar Merck ve Fluka firmalarından analitik saflıkta temin edildi. Gerekli kadmiyum stok çözeltisi analitik saflıkta Cd(NO₃)₂·4H₂O’dan uygun miktarda tartım alınarak 5000 mg L⁻¹ olarak hazırlandı. Bu stok çözeltiden uygun oranlarda seyreltme yapılarak test ve standart çözeltiler hazırlandı. Cd²⁺ çözeltilerinin pH’ları da 0.01–1.0 mol L⁻¹ aralığındaki konsantrasyonlarda NaOH ve HNO₃ ile ayarlandı.

2.2. Kullanılan Cihazlar

Kadmiyum ve diğer metal ölçümleri hava/asetilen alevli, 10 cm alev başlıklı ve tekli oyuk katot lambalı Unicam AA–929 model alevli atomik absorpsiyon spektrometresinde (FAAS) gerçekleştirildi. Cd için 228.8 nm, Pb için 217.0, Cu için 324.8 ve Ni için 232.0 nm dalga boyları seçildi.

Test çözeltilerinin çalkalanması için Nüve SL–250 model bir elektrikli çalkalayıcı kullanıldı. Çözeltilerin pH’larının ayarlanmasında da Hanna pH–211 model cam elektrotlu bir masaüstü pH metre kullanıldı. pH metre kullanılmadan önce ayarlı tampon çözeltilerle kalibre edildi.

2.3. Adsorpsiyon Testleri

Cd²⁺ iyonlarının atık sulardan uzaklaştırılması için çalkalama (batch) yöntemi uygulandı. Bunun için 50 mL hacimli polietilen kaplara değişik miktarlarda köknar

yaprakları konuldu. Daha sonra stok çözeltilerden uygun oranlarda seyrelttikten sonra 25'er mL 50–1000 µg mL⁻¹ arasında Cd²⁺ çözeltileri ilave edildi. Çözeltiler, pH'ları NaOH ile 5.0'a ayarlandıktan sonra çalkalayıcıda 4.0 saat süreyle çalkalandı. Dengeye ulaşıldıktan sonra süspansiyon haldeki karışım su vakumu yardımıyla 0.45 µm gözenek boyutlu nitroselüloz membrandan (Millipore Corp.) süzüldü. Filtrattaki Cd²⁺ iyonları FAAS ile tayin edildi. Her test 5 kez tekrarlandı ve bulunan sonuçların ortalaması alındı.

2.4. Desorpsiyon Testleri

Cd²⁺ iyonları ile yüklenmiş yapraklar 25 mL 0.05 M HCl ile 4.0 saat muamele edilerek iyonlar çözeltilere desorbe edildi. 4.0 saat çalkalamadan sonra çözeltiler nitroselüloz membrandan vakum yardımıyla süzüldü. Filtrat, içerdiği Cd²⁺ iyonlarının tayini için FAAS'de analizlendi.

2.5. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi

Bu çalışmada köknar yaprağının adsorpsiyon davranışının incelenmesinde tek tabakalı adsorpsiyonu en iyi açıklayan modellerden biri olan Freundlich izoterm modeli kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlardan köknar yaprağının ağır metal adsorpsiyonunun Freundlich modeline iyi derecede uyduğu tespit edilmiştir. Aşağıdaki Freundlich izoterminin doğrusallaştırılmış denklemi, bu tür deneysel denge sonuçlarını ifade etmekte kullanılabilir:

$$\ln q_e = \ln k + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (3)$$

q_e : dengede yaprak tarafından adsorblanan Cd²⁺ miktarı (mg g⁻¹)

C_e : dengede çözeltide adsorplanmadan kalan Cd²⁺ konsantrasyonu (mg L⁻¹)

K : adsorpsiyon kapasitesiyle ilgili olan Freundlich sabiti

$1/n$: adsorpsiyon yoğunluğu

Bu model adsorpsiyon işlemini açıklamak için kullanılsa da, deneysel verilerin bu modele uyması “saf” bir adsorpsiyon olayının gerçekleştiği anlamına gelmez [127]. $\ln q_e$ ve

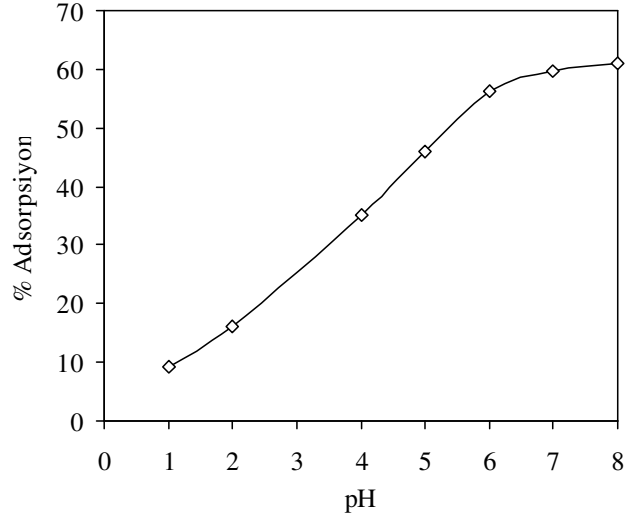
$\ln C_e$ arasındaki farklı sorbent konsantrasyonlarında çizilen doğru, Cd^{2+} tarafından yaprağın dış yüzeyinde tek tabakanın oluştuğunu önermektedir. Değişik yaprak konsantrasyonlarından elde edilen doğruların eğimlerinden ve y eksenini kestiği noktalardan k ve $1/n$ değerleri hesaplanabilir.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Cd²⁺ Adsorpsiyonuna pH'in Etkisi

Kökner yaprakları ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarında en uygun pH değerini belirlemek üzere, pH 2.0–8.0 arasında 10 mg mL⁻¹ yaprak süspansiyonunda (partikül boyutu: 180–355 µm) 100 mg L⁻¹'lik Cd²⁺ çözeltileri hazırlandı ve 4.0 saat çalkalama işlemi uygulandı. Yüksek pH'larda ve yüksek kadmiyum konsantrasyonlarında ortamda Cd(OH)₂ çökeleği olduğundan 8.0'dan yüksek pH değerleri denenmemiştir. Bu nedenle de optimum pH değeri olarak 5.0 seçilmiştir. Ağır metallerin *Quercus ilex L.* (çoban püskülü meşesi) üzerindeki adsorpsiyon çalışmaları neticesinde 6 saatlik bir çalkalama periyodu sonucunda optimum pH değerinin 6.0 olarak belirlendiği bir çalışma literatürde bildirilmiştir [128]. Ayrıca başlangıç pH değerinin 5.0 olduğu çalışmalar da rapor edilmiştir [129]. Bu çalışmada da seçilen pH değeri literatürde bu tip çalışmalarda belirlenen optimum pH değerleriyle uyumludur. Dengede pH'in bir fonksiyonu olarak elde edilen izoterm, pH 2.0–8.0 arasında adsorplanan metal miktarının % 20'den 60'a doğru giderek arttığını göstermiştir (Şekil 3 ve Tablo 8). Bu da bize pH'nın artması ile yaprak yüzeyindeki gruplarla Cd²⁺ iyonları arasında hızlı bir iyon değişiminin olduğunu göstermektedir.

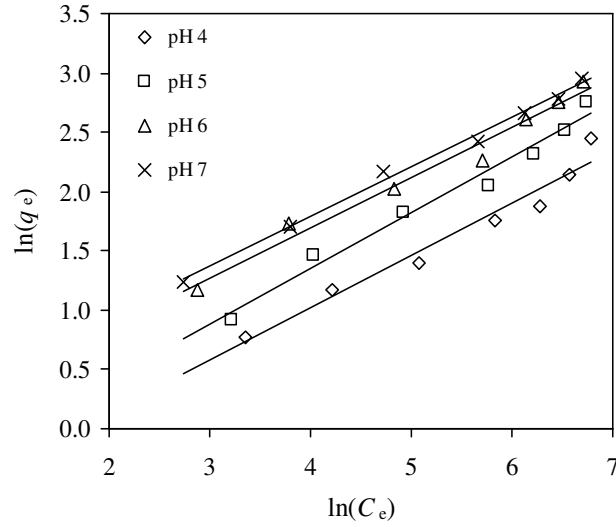
pH'in etkisinin daha iyi anlaşılması için sabit yaprak konsantrasyonunda (10 mg mL⁻¹ ya da 25 mL çözeltide 250 mg yaprak), 4 farklı pH değerinde (4.0–5.0–6.0–7.0) ve 50–1000 mg L⁻¹ arasında 7 farklı Cd²⁺ konsantrasyonunda 4.0 saat süre ile çalkalama gerçekleştirildi. pH'in bir fonksiyonu olarak çizilen Freundlich izotermelerinden, yukarıda belirtildiği gibi pH 4'den 7'ye çıktıkça yaprağın birim mg'ı başına adsorplanan Cd²⁺ miktarı artmıştır (Şekil 4 ve Tablo 9). Benzer bir davranış literatürde rapor edilmiştir [130]. Kumar ve Dara tarafından gerçekleştirilen başka bir çalışmada da, iki hidrojenli bir iyon değiştirici olarak yapraklarda bulunan tannin'in, metal iyonlarıyla H⁺ iyonlarının yer değiştirmesi suretiyle adsorpsiyona katkıda bulunduğu bildirilmiştir [131].



Şekil 3. Optimum pH'ın seçimi (Başlangıç Cd^{2+} konsantrasyonu: 100 mg L^{-1} , yaprak tanecik boyutu: $180\text{--}355 \text{ }\mu\text{m}$, yaprak süspansiyonu: 10 mg mL^{-1})

Tablo 8. Şekil 3'ün çizilmesinde kullanılan veriler

Başlangıçta verilen Cd^{2+} çözeltisi: 100 mg L^{-1}							
pH	1	2	4	5	6	7	8
Çözeltide adsorplanmadan kalan Cd^{2+} (mg L^{-1})							
	90.8	84.0	64.8	54.1	43.7	40.2	39.0
Yaprağın adsorpladığı Cd^{2+} (mg L^{-1})							
	9.2	16.0	35.2	45.9	56.3	59.8	61.0
Adsorpsiyon (%)							
	9.2	16.0	35.2	45.9	56.3	59.8	61.0



Şekil 4. Freundlich izoterm modeli kullanarak çeşitli pH değerlerinde dengedeki Cd^{2+} konsantrasyonları ile yaprak üzerindeki adsorpsiyonu arasındaki ilişki (yaprak tanecik boyutu: 180–355 μm , yaprak süspansiyonu: 10 mg mL^{-1})

Tablo 9. Çeşitli pH değerleri için Freundlich sabitleri*

pH	Denklem	K	$1/n$	r^2
4	$y = 0.441x - 0.748$	0.47	0.44	0.958
5	$y = 0.469x - 0.528$	0.59	0.47	0.977
6	$y = 0.425x - 0.007$	0.99	0.43	0.978
7	$y = 0.417x + 0.121$	1.13	0.42	0.994

* Şekil 4'deki verilerden elde edilen değerler.

Çözeltide adsorplanmadan kalan miktardan (mg L^{-1}) yaprağın mg g^{-1} olarak adsorpladığı miktara şu şekilde geçildi:

$$a = (b - c) \times (25/1000) \times 1 \text{ g / d} \quad (4)$$

a = Yaprığın 1 g'ının adsorpladığı miktar (mg g^{-1})

b = Başlangıçta yüklenen Cd^{2+} konsantrasyonu (mg L^{-1})

c = Çözeltide adsorplanmadan kalan miktardan (mg L^{-1})

d = Kullanılan yaprak miktarı (g)

Çözeltide adsorplanmadan kalan miktar (mg L^{-1}) ile yaprağın adsorpladığı miktarın (mg g^{-1}) doğal logaritması (\ln) alındığında, çizilen grafik ($\ln(C_e)$ ve $\ln(q_e)$ arasında) bir

doğru teşkil eder. Freundlich eşitliğinden yola çıkararak (formül 4) elde edilen doğruların genel formüllerinden Freundlich sabitleri hesaplanarak (eğimden $1/n$; adsorpsiyon yoğunluğu ve y' yi kesim noktasından k ; kapasite sabiti) adsorpsiyon davranışı hakkında bilgiler elde edilebilir (Tablo 10).

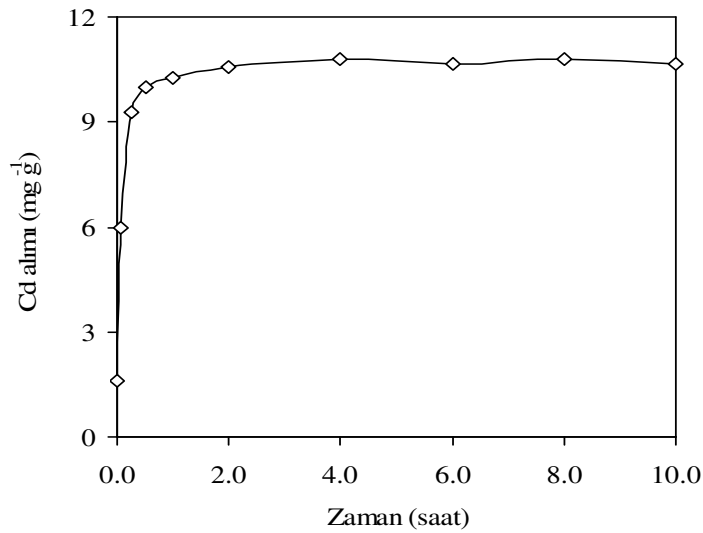
Tablo 10. Şekil 4'n çizilmesinde kullanılan veriler

		Başlangıçta verilen Cd^{2+} ($mg L^{-1}$)						
		50	100	200	400	600	800	1000
pH		zltide adsorplanmadan kalan Cd^{2+} , C_e ($mg L^{-1}$)						
4		28.4	67.8	159.7	341.8	535.0	714.4	884.0
5		24.8	56.5	137.8	322.2	499.0	676.0	842.0
6		17.8	43.7	124.8	303.4	464.0	643.4	813.7
7		15.5	44.8	112.3	287.8	455.9	639.5	808.4
pH		Yaprağın adsorpladığı Cd^{2+} , q_e ($mg g^{-1}$)						
4		2.2	3.2	4.0	5.8	6.5	8.6	11.6
5		2.5	4.4	6.2	7.8	10.1	12.4	15.8
6		3.2	5.6	7.5	9.7	13.6	15.7	18.6
7		3.5	5.5	8.8	11.2	14.4	16.1	19.2
pH								
4	$Ln(C_e)$	3.35	4.22	5.07	5.83	6.28	6.57	6.78
	$Ln(q_e)$	0.77	1.17	1.39	1.76	1.87	2.15	2.45
5	$Ln(C_e)$	3.21	4.03	4.93	5.78	6.21	6.52	6.74
	$Ln(q_e)$	0.92	1.47	1.83	2.05	2.31	2.52	2.76
6	$Ln(C_e)$	2.88	3.78	4.83	5.72	6.14	6.47	6.70
	$Ln(q_e)$	1.17	1.73	2.02	2.27	2.61	2.75	2.92
7	$Ln(C_e)$	2.74	3.80	4.72	5.66	6.12	6.46	6.70
	$Ln(q_e)$	1.24	1.71	2.17	2.42	2.67	2.78	2.95

3.2. Kinetik Optimizasyonu

Maksimum adsorpsiyonun dengeye ulaştığı zamanın tayini için kinetik testler gerçekleştirildi. Bunun için $10 mg mL^{-1}$ kabuk süspansiyonunda ve $600 mg L^{-1}$ başlangıç konsantrasyonunda 0 dak.'dan 10.0 saate kadar çalkalama işlemleri uygulandı. Sonuçlar

kadmiyum adsorpsiyonunun 3 aşamada gerçekleştiğini göstermektedir (Şekil 5 ve Tablo 11). İlk aşamada tutunma hızında çarpıcı bir artış gözlenmektedir. Bu fiziksel sorpsiyonla Cd iyonlarının yaprak yüzeyinde çok hızlı bir şekilde tutunmalarından ileri gelmektedir. Takip eden daha yavaş tutunma hızı, gözenek içine doğru difüzyon mekanizması olduğunu işaret etmektedir. Son aşama ise dengeye ulaşıldığını göstermektedir. Metal iyonları yaprak yüzeyindeki negatif yüklü yerlere doğru çekilmekte ve bir iyon değişiminin gerçekleşmesi sağlanmaktadır. Ayrıca fosforil, karboksil, sülfidril ve hidroksil grupları gibi bazı anyonik ligandlar metallerin tutulmasına katkıda bulunmaktadır. Bitkisel materyallerde gerçekleşen adsorpsiyon olayları genelde iyon değişimi mekanizmasına dayanırken, metallerin adsorbe edilmesine bazı kompleksleştirici organik ligandların da katkısı söz konusudur. Adsorpsiyon dengesine 2.0 saatte ulaşılmasına rağmen, takip eden diğer deneyler 4.0 saat süreyle çalkalanarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5. Cd²⁺ adsorpsiyonunun kinetiği (Başlangıç Cd²⁺ konsantrasyonu: 600 mg L⁻¹, yaprak tanecik boyutu: 180–355 µm, yaprak süspansiyonu: 10 mg mL⁻¹, başlangıç pH: 5.0)

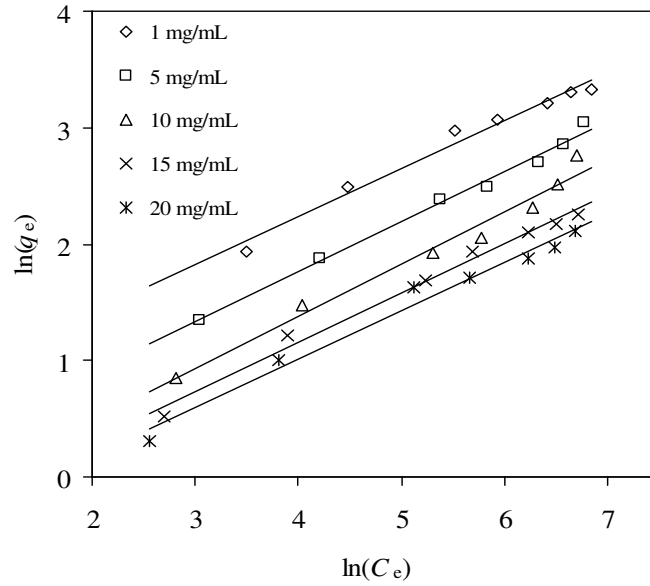
3.3. Adsorpsiyona Yaprak Boyutu ve Kadmiyum Konsantrasyonunun Etkisi

Kadmiyum alımı üzerine yaprak ve Cd²⁺ konsantrasyonlarının etkisini incelemek için, başlangıç konsantrasyonları 50–1000 mg L⁻¹ arasında 25 mL'lik Cd²⁺ çözeltileri ile 1–20 mg mL⁻¹ yaprak süspansiyonunda ya da 25–500 mg arasındaki miktarlarda çalkalamalar gerçekleştirildi. 4.0 saatlik temas süresinden sonra dengede her bir sistemin Cd²⁺ konsantrasyonları ölçüldü. Elde edilen verilerden artan yaprak ve Cd²⁺ konsantrasyonlarının bir fonksiyonu olarak Freundlich izotermi çizilmiştir (Şekil 6).

Tablo 11. Şekil 5'in çizilmesinde kullanılan veriler

Çalkalama süresi (saat)									
0.00	0.08	0.25	0.50	1.00	2.00	4.00	6.00	8.00	10.00
Çözeltide adsorplanmadan kalan Cd ²⁺ (mg L ⁻¹)									
584	540	507	500	498	494	492	494	492	494
Yaprağın adsorpladığı Cd ²⁺ , (mg g ⁻¹)									
1.6	6.0	9.3	10.0	10.2	10.6	10.8	10.6	10.8	10.6

Şekilde görüldüğü gibi sorbentin mg'ı başına yüklenen Cd²⁺ miktarı kabuk konsantrasyonu azaldıkça artmıştır. Ayrıca toplam uzaklaştırılan metal miktarı, sorbent konsantrasyonu arttıkça artmıştır. Bu tür bir eğilim, atık çay yaprakları ve kayın ağacı yapraklarıyla Pb²⁺, Cd²⁺ ve Zn²⁺ iyonlarının sulardan uzaklaştırılması için bildirilmiştir [132,133]. Şekil 4'deki sonuçlarda görülen Cd²⁺ adsorpsiyonundaki artış, Cd²⁺ konsantrasyonundaki artış ile yakından ilişkilidir. Bu durum, Cd²⁺ iyonlarına karşı ilgisi az olan kabuk yüzeyindeki bölgelerin, Cd²⁺ konsantrasyonunun artmasıyla kovalent etkileşimlerle orantılı olarak artan elektrostatik etkileşimlerin varlığıyla açıklanabilir[134]. 5 farklı yaprak süspansiyonu için hesaplanan Freundlich sabitleri Tablo 12'de gösterilmiştir.



Şekil 6. Freundlich izoterm modeli kullanarak çeşitli yaprak konsantrasyonlarında dengedeki Cd²⁺ konsantrasyonları ile yaprak üzerindeki adsorpsiyonu arasındaki ilişki (yaprak tanecik boyutu: 180–355 µm, başlangıç pH: 5.0)

Tablo 12. Çeşitli yaprak süspansiyonları için Freundlich sabitleri*

Yaprak süspansiyonu (mg mL ⁻¹)	Denklem	<i>K</i>	1/ <i>n</i>	<i>r</i> ²
1	$y = 0.411x + 0.599$	1.81	0.41	0.980
5	$y = 0.430x + 0.042$	1.04	0.43	0.993
10	$y = 0.448x - 0.410$	0.66	0.45	0.977
15	$y = 0.422x - 0.529$	0.59	0.42	0.989
20	$y = 0.413x - 0.642$	0.53	0.41	0.980

* Şekil 6'daki verilerden elde edilen değerler.

Tablo 13. Şekil 6'nın çizilmesinde kullanılan veriler

Yaprak süspansiyonu (mg mL ⁻¹)	Başlangıçta verilen Cd ²⁺ (mg L ⁻¹)							
	40	100	269	400	635	800	973	
	Çözeltide adsorplanmadan kalan Cd ²⁺ , <i>C_e</i> (mg L ⁻¹)							
1	33.0	88	249	378	610	773	945	
5	20.8	67	215	339	560	713	869	
10	16.6	57	200	322	534	676	815	
15	14.8	50	188	296	512	669	830	
20	12.8	45	167	289	505	657	807	
	Yaprağın adsorpladığı Cd ²⁺ , <i>q_e</i> (mg g ⁻¹)							
1	7.0	12.0	19.6	21.6	24.8	27.2	28.0	
5	3.8	6.5	10.8	12.1	14.9	17.4	20.9	
10	2.3	4.4	6.9	7.8	10.1	12.4	15.8	
15	1.7	3.4	5.4	6.9	8.2	8.7	9.6	
20	1.4	2.7	5.1	5.5	6.5	7.2	8.3	
	Yaprak süspansiyonu (mg mL ⁻¹)							
1	ln(<i>C_e</i>)	3.50	4.48	5.52	5.94	6.41	6.65	6.85
	ln(<i>q_e</i>)	1.94	2.48	2.98	3.07	3.21	3.30	3.33
5	ln(<i>C_e</i>)	3.03	4.21	5.37	5.83	6.33	6.57	6.77
	ln(<i>q_e</i>)	1.35	1.87	2.38	2.49	2.70	2.85	3.04
10	ln(<i>C_e</i>)	2.81	4.03	5.30	5.78	6.28	6.52	6.70

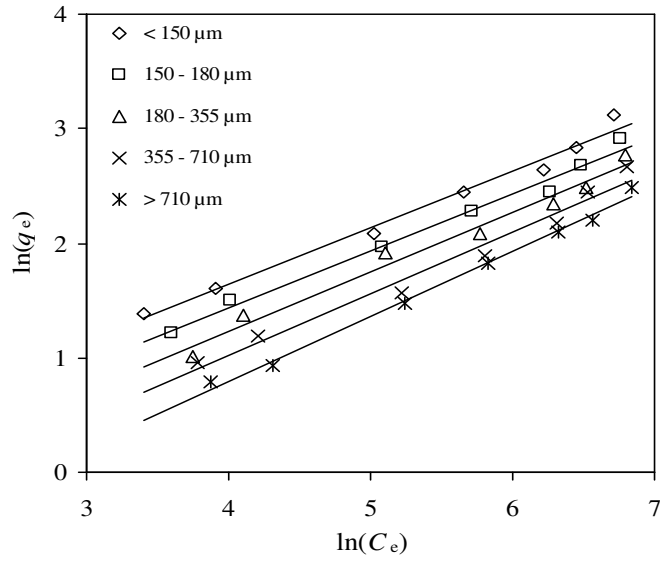
Tablo 13'ün devamı

	$\ln(q_e)$	0.85	1.47	1.93	2.05	2.31	2.52	2.76
15	$\ln(C_e)$	2.69	3.90	5.24	5.69	6.24	6.51	6.72
	$\ln(q_e)$	0.52	1.21	1.69	1.94	2.11	2.17	2.26
20	$\ln(C_e)$	2.55	3.81	5.12	5.67	6.22	6.49	6.69
	$\ln(q_e)$	0.31	1.01	1.63	1.71	1.87	1.97	2.12

3.4. Yaprığın Tanecik Boyutunun Etkisi

Tanecik boyutunun adsorpsiyon işlemine etkilerini araştırmak için, yapraklar öğütüldükten sonra çeşitli gözenek boyutlu elekler yardımıyla 5 farklı tanecik boyutuna ayrıldı: <150 μm , 150–180 μm ; 180–355 μm , 355–710 ve >710 μm . Bu 5 farklı boyuttaki yaprağın 250'şer mg'ı, konsantrasyonu 50–1000 mg L⁻¹ arasında değişen 25 mL'lik Cd²⁺ çözeltilerine kondu. Dengede tanecik boyutu fonksiyonuna göre izotermler elde edildi (Şekil 7).

5 farklı tanecik boyutuna sahip yapraklar için hesaplanan Freundlich sabitleri Tablo 14'de gösterilmiştir. k değerleri tanecik boyutunun artmasıyla orantılı bir şekilde azalma göstermekte iken, $1/n$ değerleri az da olsa bir artış göstermektedir. Bu sonuçlar, adsorpsiyon kapasitesinin tanecik boyutuyla ilişkili olduğunu ve tanecik boyutunun azalmasıyla önemli derecede arttığını ortaya koymakla birlikte, adsorpsiyon yoğunluğunun pek etkilenmediğini göstermektedir. McKay ve arkadaşlarına göre, $1/n$ değerleri 0.1–1.0 arasında ise kullanılan materyal adsorpsiyon için uygundur[135]. Elde edilen sonuçlara göre, bu çalışmada kullanılan köknar yaprakları Cd²⁺ iyonlarının sulu çözeltiden adsorpsiyonla uzaklaştırılması için oldukça uygundur (Tablo 15).



Şekil 7. Freundlich izoterm modeli kullanarak çeşitli yaprak konsantrasyonlarında dengedeki Cd^{2+} konsantrasyonları ile yaprak üzerindeki adsorpsiyonu arasındaki ilişki (yaprak süspansiyonu: 10 mg mL^{-1} , başlangıç pH: 5.0)

Tablo 14. Çeşitli tanecik boyutunda Freundlich sabitleri*

Tanecik boyutu (μm)	Denklem	K	$1/n$	r^2
< 150	$y = 0.493x - 0.326$	0.72	0.49	0.987
150–180	$y = 0.498x - 0.551$	0.58	0.50	0.987
180–355	$y = 0.518x - 0.838$	0.43	0.52	0.980
355–710	$y = 0.538x - 1.130$	0.32	0.54	0.975
> 710	$y = 0.566x - 1.466$	0.23	0.57	0.994

* Şekil 7'deki verilerden elde edilen değerler.

Tablo 15. Şekil 7'nin çizilmesinde kullanılan veriler

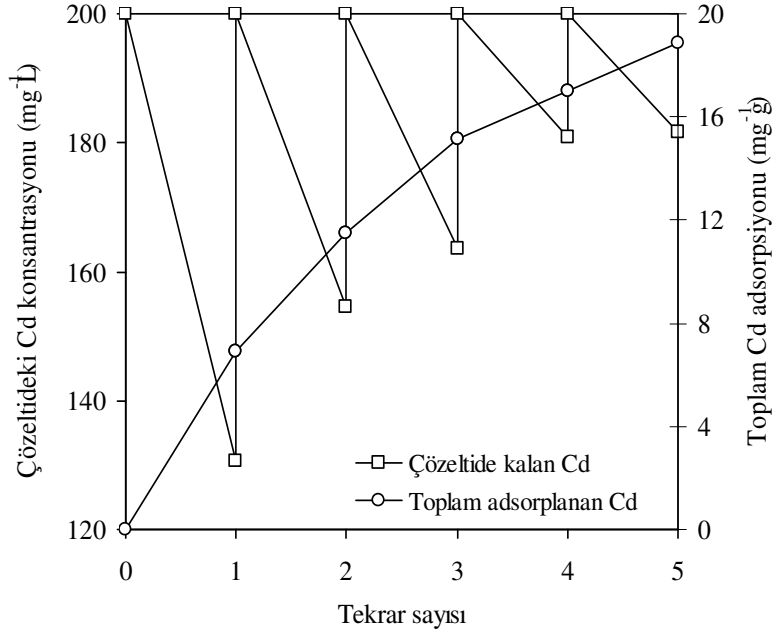
Yaprak boyutu (μm)	Başlangıçta verilen Cd^{2+} (mg L^{-1})						
	70	100	232	400	640	800	1050
	Çözeltide adsorplanmadan kalan Cd^{2+} , C_e (mg L^{-1})						
< 150	29.9	50	151	284	500	630	825
150–180	36.4	55	161	302	525	654	866
180–355	42.5	61	164	320	536	680	890
355–710	44.0	67	184	334	552	684	906
> 710	48.1	75	188	338	558	710	931

Tablo 15'in devamı

Yaprak boyutu (μm)		Yaprağın adsorpladığı Cd^{2+} , q_e (mg g^{-1})						
< 150		4.0	5.0	8.1	11.6	14.0	17.0	22.5
150–180		3.4	4.5	7.1	9.8	11.5	14.6	18.4
180–355		2.8	3.9	6.8	8.0	10.5	12.0	16.0
355–710		2.6	3.3	4.8	6.6	8.8	11.6	14.5
> 710		2.2	2.5	4.4	6.2	8.2	9.0	12.0
Yaprak boyutu (μm)								
< 150	$\ln(C_e)$	3.40	3.91	5.02	5.65	6.22	6.45	6.72
	$\ln(q_e)$	1.39	1.61	2.09	2.45	2.64	2.83	3.11
150–180	$\ln(C_e)$	3.60	4.01	5.08	5.71	6.26	6.48	6.76
	$\ln(q_e)$	1.21	1.50	1.97	2.28	2.44	2.68	2.91
180–355	$\ln(C_e)$	3.75	4.11	5.10	5.77	6.28	6.52	6.79
	$\ln(q_e)$	1.01	1.37	1.91	2.08	2.35	2.48	2.77
355–710	$\ln(C_e)$	3.78	4.20	5.22	5.81	6.31	6.53	6.81
	$\ln(q_e)$	0.96	1.19	1.57	1.89	2.17	2.45	2.67
> 710	$\ln(C_e)$	3.87	4.31	5.24	5.82	6.32	6.57	6.84
	$\ln(q_e)$	0.78	0.93	1.48	1.82	2.10	2.20	2.48

3.5. Yaprağın Rejenere Edilmeden Tekrar Kullanımı

Bu parametrede, Cd^{2+} iyonları ile yüklenmiş yaprakların rejenere edilmeden tekrar yüklenmesi neticesinde adsorpsiyon kapasitesinde bir artışın olup olmadığı incelendi. Bu amaçla 10 mg mL^{-1} yaprak süspansiyonunda 25 mL 'lik 200 mg L^{-1} Cd^{2+} çözeltileri 4.0 saat süreyle çalkalandı. Çalkalama işleminden sonra yüklü yapraklar süzüldü, kurutuldu ve tutulan Cd^{2+} iyonları desorbe edilmeden 200 mg L^{-1} başka bir Cd^{2+} çözeltisi ile tekrar muamele edildi. Bu işlem toplam 5 kez tekrarlandı. Her defasında süzüntüde kalan Cd^{2+} konsantrasyonları FAAS ile belirlendi. En fazla adsorpsiyonun birinci yüklemde gerçekleştiği, bundan sonraki her yükleme sonunda yaprağın adsorpsiyon performansının yavaş yavaş düştüğü gözlemlendi. 5 dönüşüm sonunda toplam adsorpsiyon miktarında azalan bir ivme ile artış gözlemlenmiştir. Elde edilen sonuçlardan yaprağın desorbe edilmeden ortalama 5 kez kullanılabileceği görülmüştür (Şekil 8 ve Tablo 16).



Şekil 8. Cd²⁺ sorpsiyonu için yaprağın desorbe edilmeden tekrar kullanımı (yaprak süspansiyonu: 10 mg mL⁻¹, yaprak tanecik boyutu: 180–355 µm, başlangıç pH: 5.0)

Tablo 16. Şekil 8'in çizilmesinde kullanılan veriler.

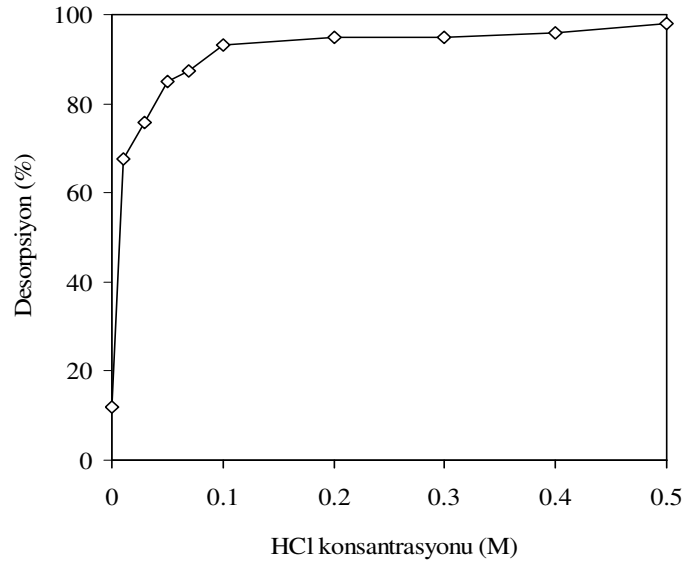
Dönüşüm sayısı	Çözeltide Kalan Cd ²⁺ (mg L ⁻¹)	Her dönüşümden sonra yeni Cd ²⁺ adsorpsiyonu (mg g ⁻¹)	Toplam Cd ²⁺ adsorpsiyonu
1	130.6	6.94	6.94
2	154.6	4.54	11.48
3	163.5	3.65	15.13
4	180.9	1.91	17.04
5	181.6	1.84	18.88

3.6. Cd²⁺ İyonlarının Desorpsiyonu

10.40 mg g⁻¹ Cd²⁺ iyonları ile yüklü yapraklar, çeşitli konsantrasyonlardaki HCl çözeltileriyle muamele edilerek en uygun desorpsiyon çözeltisi belirlenmeye çalışıldı. HCl konsantrasyonunun artmasıyla desorbe edilen Cd²⁺ miktarı artmıştır. Ancak yine de incelenen hiçbir HCl konsantrasyonu % 100 oranında desorpsiyon sağlayamamıştır (Şekil 9 ve Tablo 17). Bu durumun bir kısım iyonların porların içerisinde hapsolmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu da onların desorbe edilmesini güçleştirmektedir. Elde edilen sonuçlardan optimum HCl konsantrasyonu 0.05 olarak belirlendi. Yüksek HCl

konsntrasyonu, daha fazla desorbe etmesine rağmen, adsorbanın metal tutan uçlarını bozundurma riski taşıdığından ve dolayısıyla rejenere edilen adsorbanın tekrar kullanılabilmesi için tercih edilmemiştir.

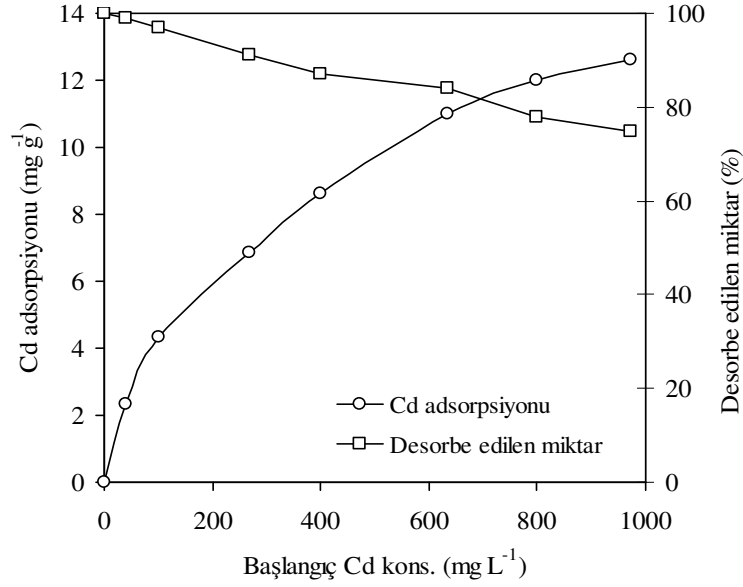
Desorpsiyon işlemleri aynı zamanda Cd^{2+} 'nin farklı başlangıç konsantrasyonlarının yapraklarla çalkalanmasından sonra sorbent üzerine yüklenen iyonların 0.05 M HCl ile muamele edilmesiyle de tekrarlandı. Şekil 10'da ~ 2.3 ve 4.4 mg Cd^{2+} yüklü yaprakların hemen hemen % 100 desorbe olduğu görülmektedir. Bu iki durumda elde edilen yüksek desorpsiyonun sebebi; düşük iyon konsantrasyonu durumunda yapraklar üzerinde sadece yüzey adsorpsiyonun olduğu ve bu iyonların da kolayca desorbe edilebildiği şeklinde açıklanabilir. Ayrıca şekilden görüleceği gibi, yüklenen iyon miktarının artmasıyla desorpsiyon veriminin düştüğü gözlenmiştir (Şekil 10 ve Tablo 18). Bu da adsorpsiyonun sadece yüzeyde değil, artan konsantrasyonla daha farklı mekanizmalarla porlar içerisinde de gerçekleştiğini göstermektedir. Bu durum 12.6 mg Cd^{2+} ile yüklenen yaprakların ancak % 75 oranında desorbe edilebilmesiyle kanıtlanmaktadır.



Şekil 9. Yapraktan Cd^{2+} iyonlarının desorpsiyonu üzerine HCl konsantrasyonunun etkisi (yaprak üzerindeki Cd^{2+} miktarı: 10.40 mg g^{-1} , yaprak süspansiyonu: 10 mg mL^{-1} , yaprak tanecik boyutu: $180\text{--}355 \text{ }\mu\text{m}$, başlangıç pH: 5.0)

Tablo 17. Şekil 9'un çizilmesinde kullanılan veriler

Desorpsiyon için kullanılan HCl konsantrasyonları (M)									
0.00	0.01	0.03	0.05	0.07	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50
Yaprak tarafından adsorplanan ortalama Cd ²⁺ konsantrasyonu: 98 mg L ⁻¹									
Desorbe edilen Cd ²⁺ (%)									
12	68	76	85	87	93	95	95	96	98



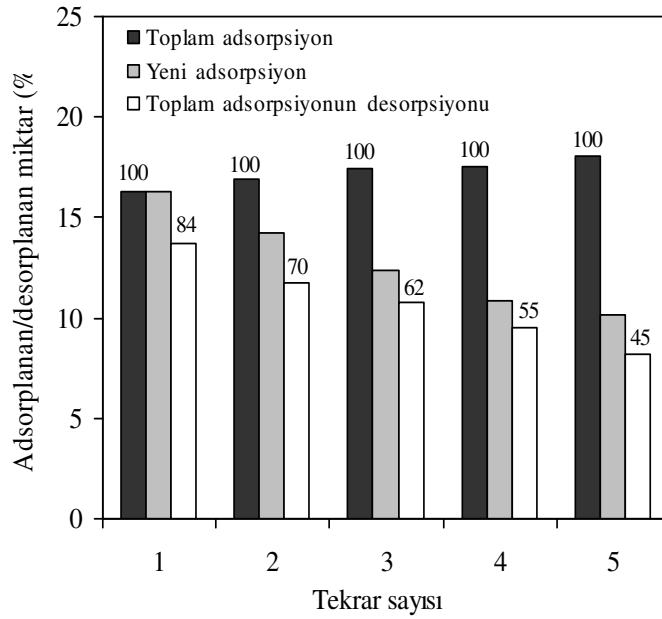
Şekil 10. Çeşitli Cd²⁺ miktarlarının yaprağa yüklenmesi ve yüklenen Cd²⁺ iyonlarının desorpsiyonu (desorpsiyon çözeltisi: 0.05 M HCl, yaprak süspansiyonu: 10 mg mL⁻¹, yaprak tanecik boyutu: 180–355 µm, başlangıç pH: 5.0)

Tablo 18. Şekil 10'un çizilmesinde kullanılan veriler

Başlangıç Cd ²⁺ kons.(mg L ⁻¹)	Adsorplanan Cd ²⁺ (mg L ⁻¹)	Adsorplanan Cd ²⁺ (mg g ⁻¹)	Desorbe edilen miktar (%)
0	0.0	0.00	100
40	23.4	2.34	99
100	43.5	4.35	97
269	68.8	6.88	91
400	86.0	8.60	87
635	110.0	11.00	84
800	120.0	12.00	78
973	126.0	12.60	75

3.7. Rejenerasyondan Sonra Yaprığın Tekrar Kullanımı

Bu testlerde, rejenere edilen yaprakların tekrar kullanılıp kullanılmayacağı incelenmiştir. 565 mg L⁻¹ Cd²⁺ çözeltisiyle çalkalamadan sonra yaprak tarafından tutulan iyonlar 0.05 M HCl ile desorbe edildi. Rejenere edilen yapraklar saf su ile iyice yıkandıktan sonra 565 mg L⁻¹ Cd²⁺ çözeltisiyle tekrar muamele edildi. Bu işlem toplam 5 kez tekrarlandı. 5 dönüşüm sonucunda toplam adsorplanan Cd²⁺ miktarı artmasına rağmen desorpsiyondan sonra her defasında yeni yüklenen Cd²⁺ miktarında düşme görülmüştür (Şekil 11 ve Tablo 19). Bu durum, her bir adsorpsiyon-desorpsiyon işleminden sonra bir sonraki adsorpsiyon işlemi için yapraklar üzerinde daha az boşlukların kalmasından, dolayısıyla Cd²⁺ iyonları tarafından işgal edilen bölge sayısının artmasıyla açıklanabilir. Yani her defasında toplam desorpsiyon yüzdesi azaldığı için meşgul edilen site sayısı artmaktadır. Bu da yeni yüklenen iyon miktarında azalmalara neden olmaktadır. Yeni adsorpsiyonun her defasında düşmesinin bir başka nedeni; her defasında HCl'e maruz kalan yüzeylerin bozunması, dolayısıyla da iyon tutucu uçların deformasyonu olabilir.



Şekil 11. Cd²⁺ iyonlarının adsorpsiyon/desorpsiyonu için yaprağın rejenerasyondan sonra tekrar kullanımı (başlangıç Cd²⁺ konsantrasyonu: 600 mg L⁻¹, yaprak süspansiyonu: 10 mg mL⁻¹, yaprak tanecik boyutu: 180–355 µm, başlangıç pH: 5.0)

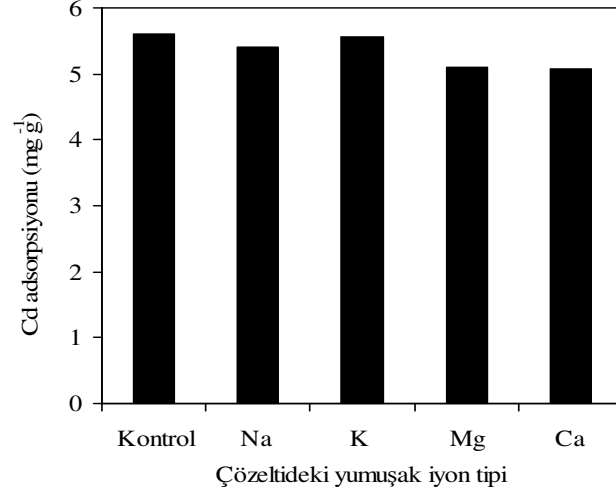
Tablo 19. Şekil 11'in çizilmesinde kullanılan veriler

	Dönüşüm sayısı				
	1	2	3	4	5
Yaprağın adsorpladığı (mg L ⁻¹)	92.2	80.6	69.7	61.6	57.2
0.05 M HCl ile rejenerasyon (mg L ⁻¹)	77.4	66.6	61.0	54.0	46.0
Toplam adsorpsiyon (%)	16.3	16.9	17.4	17.5	18.1
Yeni adsorpsiyon (%)	16.3	14.3	12.3	10.9	10.1
Toplam adsorpsiyonun desorpsiyonu (%)	83.9	69.8	61.9	54.5	45.0

3.8.Yumuşak ve Sert İyonların Etkisi

Bu çalışmada Na, K, Mg ve Ca'un Cd²⁺ alımı üzerine etkileri incelendi. 89.6 mg L⁻¹ Cd²⁺ çözeltisi içeren 10 mg mL⁻¹ yaprak süspansiyonuna ayrı ayrı 100 mg L⁻¹ Na⁺, K⁺, Mg²⁺ ve Ca²⁺ çözeltileri ilave edildi (son hacim 25 mL). 4.0 saatlik çalkalamadan sonra görüldü ki, Cd²⁺ alımı üzerine Mg ve Ca, Na ve K'a göre daha fazla etki yapmaktadır (Şekil 12 ve Tablo 20). Yüksek değerlikli iyonların düşük değerlikli iyonlara göre daha fazla negatif etki oluşturması literatürdeki benzer sonuçlarda da görülmektedir [136].

Kısmen de olsa böyle bir etki, yumuşak ve sert iyonların ortamda değişen konsantrasyonları ile de ilişkilidir. Bu amaçla konsantrasyonlarının 25 mg L⁻¹'den 400 mg L⁻¹'ye çıkmasıyla Ca ve Mg'un Cd sorpsiyonuna yaptığı negatif etki Na ve K'a göre çok daha fazla belirginleşmektedir (Şekil 13 ve Tablo 21). Deshkar ve arkadaşları (1990), bu sonuçla paralel olarak *Hardwickia binata* üzerinde Hg'nın sorpsiyonuna yumuşak ve sert iyonların (40–200 mg L⁻¹ arasında) negatif etkisinin olduğunu bildirmiştir [137].

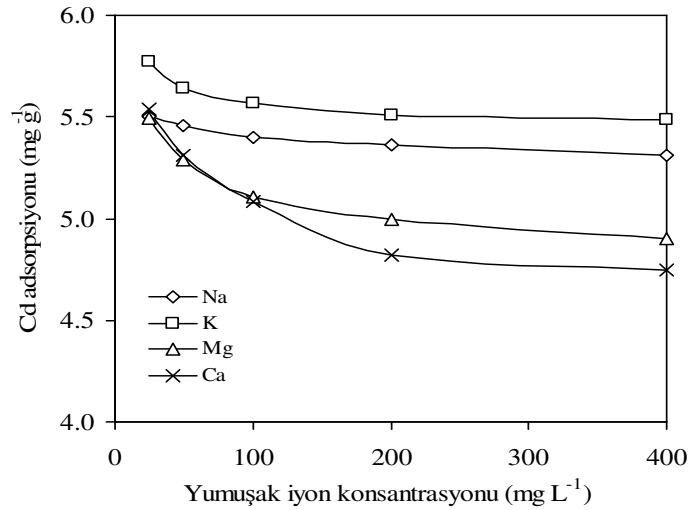


Şekil 12. Cd^{2+} adsorpsiyonu üzerine yumuşak ve sert iyonların etkisi (Cd^{2+} ve yumuşak iyon konsantrasyonları: 100 mg L^{-1} , yaprak süspansiyonu: 10 mg mL^{-1} , yaprak tanecik boyutu: $180\text{--}355 \mu\text{m}$, başlangıç pH: 5.0)

Tablo 20. Şekil 12'nin çizilmesinde kullanılan veriler

Başlangıç Cd^{2+} çözeltisi: 89.6 mg L^{-1} – Başlangıç yumuşak iyon çözültileri: 100 mg L^{-1}					
Kontrol*	Na	K	Mg	Ca	
5.60	5.40	5.57	5.11	5.09	

* Saf sudaki Cd^{2+} çözeltisi



Şekil 13. Cd^{2+} adsorpsiyonuna yumuşak ve sert iyon konsantrasyonlarının etkisi (başlangıç Cd^{2+} konsantrasyonu: 100 mg L^{-1} , yaprak süspansiyonu: 10 mg mL^{-1} , yaprak tanecik boyutu: $180\text{--}355 \mu\text{m}$, başlangıç pH: 5.0)

Tablo 21. Şekil 13'ün çizilmesinde kullanılan veriler

İyon kons. (mg L ⁻¹)	Çözeltide adsorplanmadan kalan Cd ²⁺ (mg L ⁻¹)			
	Na	K	Mg	Ca
25	34.6	31.9	34.3	34.7
50	35.0	33.2	36.5	36.7
100	35.6	33.9	38.8	38.6
200	36.0	34.5	41.4	39.7
400	36.5	34.8	42.1	40.6
İyon kons. (mg L ⁻¹)	Yaprağın adsorpladığı Cd ²⁺ (mg g ⁻¹)			
25	5.50	5.77	5.50	5.54
50	5.46	5.64	5.29	5.31
100	5.40	5.57	5.11	5.09
200	5.36	5.51	5.00	4.82
400	5.32	5.49	4.90	4.75

3.9. Tekli, İkili, Üçlü ve Dörtlü Metal Sistemleri

Cd'un yanında diğer metallerin köknar yaprakları üzerindeki adsorpsiyon etkinliği de incelendi. Tekli sistemde çeşitli konsantrasyonlarda Cu, Pb ve Ni'in ayrı ayrı adsorpsiyon yüzdeleri belirlendi. Elde edilen sonuçlardan mg yaprak başına tutulan metal miktarları büyükten küçüğe doğru Pb > Cd > Cu > Ni şeklinde gözlemlendi (Tablo 22).

Tablo 23'de ikili, üçlü ve dörtlü metal sistemlerinden ağır metallerin (başlangıç konsantrasyonu 100 mg L⁻¹) adsorpsiyonunu özetlemektedir. Açıkça görülmektedir ki; adsorpsiyon kapasitesi ortamdaki diğer metallerin varlığından önemli derecede etkilenmektedir. Tan ve arkadaşlarının (1985) önerdiği gibi, adsorpsiyon işlemi üzerine iyonik etkileşimlerin etkisi, bir metalin diğer metallerle aynı ortamda bulunduğu durumdaki adsorpsiyon kapasitesi (q_{mix}) ile, bu metalin tek başına bulunduğu durumdaki adsorpsiyon kapasitesinin (q_0) oranı ile temsil edilebilir [138].

$\frac{q_{mix}}{q_0} > 1$ durumunda adsorpsiyon miktarı diğer metallerin varlığından pozitif etkilenir.

$\frac{q_{mix}}{q_0} = 1$ durumunda herhangi bir etkileşim gözlenmez.

$\frac{q_{\text{mix}}}{q_0} < 1$ durumunda adsorpsiyon miktarı diğer metallerin varlığından negatif

etkilenir.

Her bir metal için baskılayıcı (adsorpsiyon verimini düşürücü) ve destekleyiciler (adsorpsiyon verimini artırıcı) Tablo 23’de verilen oranlardan belirlenebilir. Burada hangi metallerin hangi metaller üzerinde negatif ya da pozitif etki yaptığı görülebilir. Örneğin Cu, Pb ve Cd’den ibaret üçlü bir sistemde Pb, “diğer metaller üzerinde baskılayıcı bir etki oluşturmaktadır”. Aynı baskılayıcı durum Cu/Pb ve Cd/Pb ikili sistemlerinde de görülmektedir (Tablo 23). Pb diğer metallere oranla oldukça fazla tutunduğundan, “diğer metaller üzerinde baskılayıcı bir etki oluşturmaktadır”. Bunun yanında Ni, Cu tarafından üçlü ve dördü sistemlerde oldukça fazla baskılanmaktadır. Benzer bir durum Al-Asheh ve Duvnjak (1999) tarafından belirtilmiş, Ni ve Cu’nun birlikte bulunduğu bir çözeltide, Ni’in canola meal üzerinde adsorpsiyonunun Cu tarafından sürekli baskılandığını bildirilmiştir [139]. Bunun yanında Tablo 23’de görüleceği gibi özellikle Ni içeren ikili ve üçlü sistemlerin bazılarında Ni diğer metaller tarafından baskılanırken, aynı zamanda Ni diğer metaller üzerinde destekleyici etki de yapmaktadır.

Tablo 22. 10 mg mL⁻¹ yaprak süspansiyonunda ve pH 5.0’de metal iyonlarının adsorpsiyonu

Metal ion	Başlangıçtaki metal konsantrasyonu (mg L ⁻¹)			
	100	200	300	400
Cu ²⁺	4.0	6.0	6.2	7.2
Cd ²⁺	4.2	6.9	6.5	8.0
Ni ²⁺	3.5	4.2	4.8	5.2
Pb ²⁺	7.7	13.3	19.7	21.5

Tablo 23. İyon karışımlarından metal iyonları için yaprağın adsorpsiyon kapasitesi (herbir iyonun başlangıç konsantrasyonu: 100 mg L⁻¹, yaprak tanecik boyutu: 180–355 µm, yaprak süspansiyonu: 10 mg mL⁻¹, başlangıç pH: 5.0)

Sistem	q_{mix} (mg g ⁻¹)	q_0 (mg g ⁻¹)	q_{mix}/q_0
(A) Cu ²⁺	2.8	4.0	0.71
(B) Cd ²⁺	3.3	4.2	0.80
(A) Cu ²⁺	4.5	4.0	1.12
(B) Ni ²⁺	1.7	3.5	0.49
(A) Cu ²⁺	2.5	4.0	0.62
(B) Pb ²⁺	6.2	7.7	0.81
(A) Cd ²⁺	4.3	4.2	1.04
(B) Ni ²⁺	1.4	3.5	0.40
(A) Cd ²⁺	2.4	4.2	0.58
(B) Pb ²⁺	6.4	7.7	0.84
(A) Ni ²⁺	1.9	3.5	0.55
(B) Pb ²⁺	8.9	7.7	1.16
(A) Cu ²⁺	4.9	4.0	1.22
(B) Cd ²⁺	5.6	4.2	1.34
(C) Ni ²⁺	1.4	3.5	0.40
(A) Cu ²⁺	3.6	4.0	0.89
(B) Cd ²⁺	3.5	4.2	0.84
(C) Pb ²⁺	4.8	7.7	0.62
(A) Cd ²⁺	3.2	4.2	0.77
(B) Ni ²⁺	1.9	3.5	0.54
(C) Pb ²⁺	5.3	7.7	0.69
(A) Ni ²⁺	1.8	3.5	0.50
(B) Cu ²⁺	4.3	4.0	1.07
(C) Pb ²⁺	4.8	7.7	0.62
(A) Cu ²⁺	2.3	4.0	0.57
(B) Cd ²⁺	2.4	4.2	0.58
(C) Ni ²⁺	0.7	3.5	0.19
(D) Pb ²⁺	4.3	7.7	0.56

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada Doğu Karadeniz köknarı yapraklarının sulu çözeltilerden Cd ve diğer iyonları uzaklaştırma yeteneği araştırılmıştır. Yapılan denemeler ve çizilen izoterm sonuçlarında köknar yaprağının iyi bir adsorban olabileceği görülmüştür. Özellikle maliyetinin düşük olması ve herhangi bir sektörde değerlendirilmeyen köknar yapraklarının bu şekilde değerlendiriliyor olması, geliştirilen yöntemi cazip kılmaktadır. Bilindiği gibi sulardan ağır metallerin uzaklaştırılmasında günümüzde aktif karbon gibi maliyeti yüksek ve elde edilmesi uzun aşamalar gerektiren materyaller kullanılmaktadır. Ancak bu çalışmada hem maliyeti çok düşük ve hem de bir ön işleme tabi tutulmasına gerek olmayan köknar yaprakları kullanılmıştır.

Sabit kadmiyum konsantrasyonunda kabuk konsantrasyonundaki azalma ya da sabit kabuk konsantrasyonunda kadmiyum konsantrasyonundaki artış, adsorbanın (yaprağın) mg'ı başına yüklenen kadmiyum miktarını artırmıştır. Sabit kabuk konsantrasyonunda tanecik büyüklüğünün değişmesi sorpsiyon kapasitesini etkilemiştir. Dengede elde edilen değerler Freundlich modeline uymaktadır ve elde edilen $1/n$ değerleri yaprağın adsorpsiyona uygun olduğunu göstermiştir. Desorpsiyon çözeltileri olarak kullanılan HCl çözeltilerinin yüksek konsantrasyonları düşük konsantrasyonlarına nazaran daha iyi desorpsiyon sonuçları vermiştir.

Bu tip biyomateryallerin özellikle fabrika atık sularının arıtılmasında bir adsorban olarak kullanılması, hem maliyetlerinin düşük olması ve hem de bu materyallerin değerlendiriliyor olması açısından teşvik edilmelidir.

5. KAYNAKLAR

1. Mutluay, H., Demirak, A., Su Kimyası, Beta Basım Yayım Dağıtım A.Ş., İstanbul, 1996.
2. Stumm, W., Morgan, J.J., Aquatic Chemistry, Wiley-Interscience, USA, 2001.
3. Benefield, L.D., Judkins, J.F. ve Weand, B.L., Process Chemistry for Water and Wastewater Treatment , Englewood Cliffs. N.J. Pentice Hall, New York, 1982.
4. Demir, A., Kanat, G. ve Debik, E., Atıksu Arıtımında Fiziksel, Kimyasal ve Biyolojik Metodlar, Yıldız Teknik Üniversitesi Basım-Yayım Merkezi, İstanbul, 2000.
5. Günay, A., Su Kimyası Çevre Mühendisleri için ve Kimyasal Temel İşlemler için, Haliç Çevre Teknolojileri ve Mühendislik Hizmetleri Tic. Paz. Ltd. Şti., İstanbul, 2005.
6. Şengül, F., Müezzinoğlu, A., Çevre Kimyası, 4. Baskı, Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Yayınları, No: 228, İzmir, 2001.
7. Milhelcic, J.R., Fundamentals of Enviromental Engineering, John Wiley&Sons Inc., New York, 1999.
8. Metcalf and Eddy Inc., Wastewater Engineering: Treatment, Disposal and Reuse, 3. Baskı, Mc Graw Hill Co., New York, 1991.
9. Manahan, S.E., Enviromental Chemistry, CRC Press LLC, 2000 N.W. Boca Raton, Florida,2000.
10. Stanley, E.M., Enviromental Chemistry, Boca Raton: CRC Pres LLC, 2000.
11. Sawyer, C.N., McCarty, P.L., Chemistry for Enviromental Engineering, Third Edition, McGraw-Hill, Inc., 1978.
12. Schneider, M., Marison, J.W. ve Stockar, U.V., Minireview, The Importance of Ammonia in Mammalian Cell Culture, Journal of Biotechnology, 46 (1996) 161–185.
13. <http://www.lenntech.com/heavy-metals.htm>, 12 Kasım 2006
14. Sposito, G., Sorption of Trace Metals by Humic Materials in Soils and Natural Waters, CRC Critical Reviews in Environmental Control, 16 (1986) 193–229.
15. Meyer, J.S., A Mechanistic Explanation for the $\ln(LC50)$ Versus $\ln(\text{hardness})$ Adjustment Equation for Metals, Environ Science Technology, 33 (1999) 908–912.
16. Bailey, S.E., Olin, T.J., Bricka, R.M. ve Adrian, D.D., A Review of Potentially Low-cost Sorbents for Heavy Metals, Water Res., 33 (1999) 2469–2479.

17. Lacour, S., Bollinger, J.C., Serpaud, B., Chantron, P. ve Arcos, R., Removal of Heavy Metals in Industrial Wastewaters by Ion-exchanger Grafted Textiles, Anal. Chim. Acta 428 (2001) 121–132.
18. Lee, S.H., Jung, C.H., Chung, H., Lee, M.Y. ve Yang, J., Removal of heavy metals from aqueous solution by apple residues, Process Biochem, 33 (1998) 205–211.
19. Matos, G.D. ve Arruda, M.A.Z., Vermicompost as Natural Adsorbent for Removing Metal Ions from Laboratory Effluents, Process Biochem, 39 (2003) 81–88.
20. Fifield, F.W. ve Haines, P.J., Environmental Analytical Chemistry, Blackie Academic&Professional, London, 2000.
21. Köleli, N. ve Kantar, Ç., 2006, Fosforlu Gübrede Ağır Metal Tehlikesi. <http://www.ekolojimagazin.com/?s=magazin&id=44> 13 Ekim 2006
22. Jansson-Charrier, M., Guibal, E., Surjous, R. ve Le Cloirec, P., Continuous Removal of Uranium by Biosorption on to Chitosan Application to an Industrial Effluent, Biohydrometallurgical Processing, 1(1995) 257–266.
23. Aoyama, M., Honma, S., Kasai, A., Iseda, Y., Nakajima, A. ve Sakaguchi, T, Uranium Uptake by Conifer Leaves, Holzforschung 45 (1991) 75–77.
24. Seki, K., Saito, N. ve Aoyama, M. Removal of Heavy Metal Ions from Solutions by Coniferous Barks, Wood Science and Technology , 31 (1997) 441–447.
25. Kumar, P. ve Dara, S.S., Modified Barks for Scavenging Toxic Heavy Metal Ions, Indian J. Environ. Health, 22 (1980) 196–202.
26. Burgess, J., Metal ions in Solution, Ellis Horwood, Chichester, 1988.
27. Lloyd, J.R., Bioremediation of Metals: The Applications of Microorganisms that Make and Break Minerals, Microbiol Today, 29 (2002) 67–69.
28. Hashim, M.A., Chu, K.H., Biosorption of Cadmium by Brown, Green and Red Seaweeds, Chemical Engineering Journal, 97 (2004) 249–255.
29. Ahalya, N., Kanamadi, R.D. ve Ramachandra, T.V., Biosorption of Chromium (VI) from Aqueous Solutions by the Husk of Bengal gram (*Cicer arietinum*), Electronic Journal of Biotechnology, 8 (2005) 258–264.
30. Uzun, H., Bayhan, Y.K., Kaya, Y., Cakıcı, A. ve Algur, O.F., Biosorption of Chromium(VI) from Aqueous Solution by Cone Biomass of *Pinus sylvestris*, Bioresource Technology, 85 (2002) 155–158.
31. Orhan, Y., Hrenovic, J. ve Büyükgüngör, H., Biosorption of Heavy Metals from Wastewater by Biosolids, Eng. Life Sci., 10 (2005) 35–41.

32. Tarley, C.R.T. ve Arruda, M.A.Z., Biosorption of Heavy Metals Using Rice Milling by-products.Characterisation and Application for Removal of Metals from Aqueous Effluents, Chemosphere, 54 (2004) 987–995.
33. http://en.wikipedia.org/wiki/Itai-itai_disease, 22 Kasım 2006.
34. <http://www.lenntech.com/Periodic-chart-elements/Cd-en.htm>, 1 Aralık 2006.
35. SenGupta, A.K., Enviromental Seperation of Heavy Metals, Lewis Publishers, USA, 2002.
36. Musial, C.J. ve Uthe., J.F., Heavy Metals in the Enviroment, J.Assoc. Off. Anal. Chem., 66 (1983) 290–293.
37. Knockel, A. ve Peterson, W., Fresenius ‘Z. Anal. Chem., 314 (1983) 105–113.
38. Stoeppler, M., Hazardous Metals in the Enviroment, Elvesier, Amsterdam, 1992.
39. Thier, H.P., Mitt. Lebensm. Gerichtl. Chem.,London, 1976.
40. Tschöpel, P. ve Tölg, G. J., Trace Microprobe Techn. ,Dover Communication, London, 1982.
41. Griepink, B., Anal. Chem., Fresenius’ Z., International Pres, Ireland, 1984.
42. Griepink, B., Irish Chem. News, International Pres, Ireland,1986.
43. ISO-guide 25, General Requirements for the Technical Competence of Testing Laboratories, 2000.
44. Garfield, F.M., Heavy Metals in Waters, Trends Anal. Chem., 4 (1985) 66–73.
45. Taylor, J.K., Heavy Metals(Cadmium) in the Enviroment, Trends Anal. Chem., 3 (1984) 76–81
46. Taylor, J.K., Handbook for SRM-Users, NBS Special Publication , 1985.
47. Shewart. D.V.N., Economic Control of Quality of the Manufactures Product, D. Vab Norstand, New York, 1931.
48. Nordisk Council of Ministers, Handbog 1, Intern Kvalitetskontrol pa Vandlaboratorier, Project No. 180.21- 16, 1984.
49. Westgard, J.O., Groth, T., Aronsson, T. ve De Verdier, C.H., Cadmium and the Other Toxic Metals in Sea Waters, Clin. Chem., 23 (1997) 55-56.
50. Muntau, H., Joint Research Centre EEC, Ispra 1 personal communication.
51. ISO International Standard 5727, 1981.

52. Horwitz, W., Kamps, L. R. ve Boyer, K. W., Cadmium in Aquatic Life and Affects, J. Assoc. Off. Anal. Chem., 4 (1980) 77–85.
53. Youden, W.J., Statistical Techniques for Collaborative Tests, Statistical Manuel of the Assoc. Off. Anal. Chem., Chemistry Guide, USA, 1975.
54. Aronson, T., Groth T. ve Scand., J., Clin Lab. Invest., 1984.
55. Schramel, P., Schmolck, J. ve Muntau, H., Biosorption of Heavy Metals with Oyster Shell, J. Radioanal. Chem. 5 (1979) 60–72.
56. Ingamells, C. O., Handbook of Heavy Metals, American Press, Talanta, 1976.
57. Griepink, B., Colient, E., Guzzi, G., Haemers, L. ve Muntau, H., Fresenius' Z. Anal. Chem. 1983.
58. Heydorn, K. ve Damsgaard, E., Cadmium–Heavy Metals–in Soils, J. Radioanal. Nucl. Chem. 4 (1987) 45–51.
59. Lockman, R. B., Enviromental Affects of Heavy Metals,J. Assoc. Off. Anal. Chem, 34 (1980) 53–58.
60. Vijberg, F.A.J.M. ve Cofino, W.P., ICES- report 6, Control Procedures: GLP and QA, Copenhagen, 1987.
61. Wagstaffe, J.P., Griepink, B., Muntau, H. ve Schramel, P., EUR-Report, 1986.
62. Ruthven, D.W., Principles of Adsorption, John Wiley and Sons, New York, 1984.
63. Adamson, A.W., Physical Chemistry of Surfaces, Wiley Interscience, new York, 1975.
64. Cebe, M., Fizikokimya, C.1., Uludağ Üniversitesi Basımevi, Bursa, 1987.
65. Young, D.M. ve Crowell, A.D., Physical Adsorption of Gases, Butterworths, London, 1962.
66. Kenneth, E.N., Vasili, G. ve Hau, W.S., Adsorption Technology for Air and Water Pollution Control, Lewis Publ. Inc., Michigan, 1991.
67. Madrid, Y. ve Camara , C., Biological Substrates for Metal and Preconcentration and Speciation, Trends in Anal.Chem., 16 (1997) 36–44.
68. Drake L.R. ve Rayson G.D., Plant-Derived Materials for Metal Ion-Selective Binding and Preconcentration, Anal. Chem., 1 (1996) 22–27.
69. Aksu. Z. ve Kutsal, T., Bioseparation Process for Removing Lead(II) Ions from Waste Water by Using *C.vulgaris*, J. Chem. Tech. Biotech., 52, (1991) 109-118.

70. Tsezos M., Baird H.I. ve Shemilt, L.W., The Kinetics of Radium Biosorption, The Chem. Eng. J., 33 (1986) B35-B41.
71. Khalid, N., Rahman, A., Ahmad, S., Toheed, A. ve Ahmed, J., Adsorption Behavior of Rice Husks for the Decontamination of Chromium from Industrial Effluents, J. Radioan.Nucl. Chem., 240 (1999) 775–781.
72. Lee, S.M., Davis, A.P., Removal of Cu(II) and Cd(II) from Aqueous Solution by Seafood Processing Waste Sludge, Water Res., 35 (2001) 534–540.
73. Dushenkov, V., Kumar, P.B.A.N., Motto, H. ve Raskin, I., Rhizofiltration: the use of plants to remove heavy metals from aqueous streams., Environ. Sci. Technol., 29 (1995) 1239–1245.
74. Teng, H. ve Wei, Y., Thermogravimetric Studies on the Kinetics of Rice Hull Pyrolysis and the Influence of Water Treatment. Indian Eng. Chem. Res., 37 (1998) 3806–3811.
75. Wafwoyo, W., Seo, C.W. ve Marshall, W.E., Utilization of Peanut Shells as Adsorbents for Selected Metals, J. Chem.Technol. Biotechnol., 74 (1999) 1117–1121.
76. Suh, J.H., Yun, J.W. ve Kim, D.S., Comparison of Pb²⁺ Accumulation Characteristics Between Live and Dead Cells of *Saccharomyces cerevisiae* and *Aureobasidium pullulans*, Biotechnology Letters, 20,3 (1998) 247–251.
77. Mahan, C.A. ve Holcombe, J.A., Immobilization of Algae Cells on Silica Gel and Their Characterization for Trace Metal Preconcentration, Anal. Chem., 64 (1992) 1933-1940.
78. Bağ, H., Türker, A.R. ve Lale, M., Determination of Cu, Zn, Fe, Ni and Cd by Flame Atomic Absorption Spectrophotometry after Preconcentration by *Escherichia coli* Immobilized on Sepiolite”, Talanta, 51 (2000) 1035-1043.
79. Maquieria, A., Elmahadi, H.A.M. ve Puchades, R., Use of *Saccharomyces cerevisiae* in Flow Injection Atomic Absorption Spectrometry for Trace Metal Preconcentration, Anal. Chem., 66 (1994) 1462-1467.
80. Gerin, P.A., Asther, M. ve Rouxhet, P.G., Peroxidase Production by the Filamentous Fungus *Phanerochaete chrysosporium* in Relation to Immobilization in “Filtering” Carriers, Enzyme and Microbial Tech., 20 (1997) 294-300.
81. Garnham, G.W., Codd, G.A. ve Gadd, G.M., Accumulation of Cobalt, Zinc and Manganese by the Estuarine Green Microalga *Chlorella salina* Immobilized in Alginate Microbeads, Environ. Sci. Tech., 26,9 (1992) 1764–1770.
82. Lale, M., Şahin, N. ve Temoçin Z., Fe²⁺ İyonlarının *Saccharomyces cerevisiae* İmmobilize Edilmiş Ponza Taşı ile Adsorpsiyonu, G.U. Journal of Science , 18 (2005) 365–373.

83. Yörükoğulları, E., Doğal Zeolitlerde Fiziksel Adsorpsiyon Uygulamaları, Anadolu Üniversitesi Yayınları, Eskişehir, 1997.
84. Hartman, R.J., Colloid Chemistry, Sir Isaac Pitmon and Sons, London, 1948.
85. Sarıkaya, Y., Fizikokimya, Gazi Büro Kitabevi, Ankara, 1983.
86. Atkins, P.W., Physical Chemistry, Oxford University Press, Sixth Edition, Oxford, 1998.
87. Tsezos, M. ve Volesky, B., Biosorption of uranium and thorium, Biotechnology and Bioengineering, 23 (1981) 583–604.
88. Norberg, A.B. ve Persson, H., Accumulation of Heavy Metal Ions by *Zoogloea ramigera*, Biotech. and Bioeng., 26 (1984) 239–246.
89. Sag, Y. ve Kutsal, T., Biosorption of Heavy Metals by *Zoogloea ramigera*: Use of Adsorption Isotherms and a Comparison of Biosorption Characteristics, Chem. Eng. J. Bioch. Eng., 60 (1995) 181–188.
90. Macaskie, L.E. ve Dean, A.C., Trimethyl Lead Degradation by Free and Immobilized Cells of an Arthrobacter sp. and by the Wood Decay Fungus *Phaeolus schweinitzii*, Appl Microbiol Biotechnol., 33,1 (1990) 81–87.
91. Ting, Y.P., Lawson, F. ve Prince, I.G., Uptake of Cadmium and Zinc by the Alga *Chlorella vulgaris*: II. Multi-ion Situation, Biotech. and Bioeng., 37 (1991) 445–455.
92. Polikarpov, G. G., Radioecology of Aquatic Organisms., Reinhold Book Division, New York, 1966.
93. Aksu, Z. ve Kutsal, T. A Comparative Study for Biosorption Characteristics of Heavy Metals Ions with *C. vulgaris*., Environ. Technol. 11 (1990) 979–987.
94. Dakiky, M., Khamis, M, Manassra, A. ve Mereb, M., Selective Adsorption of Chromium (VI) in Industrial Wastewater Using Low-cost Abundantly Available Adsorbents, Advances in Environmental Research, 6 (2002) 533-540.
95. Amir, H. M., Dariush, N., Forugh, V. ve Shahrokh, N., Teawaste as an Adsorbent for Heavy Metal Removal from Industrial Wastewaters, American Journal of Applied Sciences, 2 (2005) 372-375.
96. Espinola, A., Adamian, R. ve Gomes, L.M.B., An Innovative Technology: Natural Coconut Fibre as Adsorptive Medium in Industrial Wastewater Cleanup. Proceedings of the TMS Fall Extraction and Processing Conference, 3 (1999) 2057-2066.
97. Marshall, W.E. ve Champagne, E.T., Agricultural Byproducts as Adsorbents for Metal Ions in Laboratory Prepared Solutions and in Manufacturing Wastewater, Journal of Environmental Science and Health - Part A Environmental Science and Engineering, 30 (1995) 241-261.

98. Iqbal, M., Saeed, A. ve Akhtar, N.; Petiolar Feltsheth of Palm: A New Biosorbent for the Removal of Heavy Metals from Contaminated Water, Bioresource Technology, 81 (2002) 153-155
99. Prasad, M.N.V. ve Freitas, H., Removal of Toxic Metals from Solution by Leaf, Stem and Root Phytomass of *Quercus ilex* L. (holly oak), Environmental Pollution, 110 (2000) 277–283.
100. Randall, J.M., Variations in Effectiveness of Bark as Scavengers for Heavy Metal Ions. Forest Production Journal, 27 (1977) 51–56.
101. Kumar, P. ve Dara, S.S., Utilization of Agricultural Wastes for Decontaminating Industrial/Domestic Wastewaters From Toxic Metals. Agriculture Wastes, 4 (1982) 213–223.
102. Maranon, E. ve Sastre, H., Heavy Metal Removal in Packed Beds Using Apple Waste. Bioresource Technology, 38 (1991) 39–43.
103. Shukla, S.R. ve Sakhardande, V.D., Metal Ion Removal by Dyed Cellulosic Materials. Journal of Applied Polymer Science, 42 (1991) 829–832.
104. Roy, D., Greenlaw, P.N. ve Shane, B.S., Adsorption of Heavy Metals by Green Algae and Ground Rice Hulls, Journal of Environmental Science and Health Part A, 28 (1993) 37–50.
105. Balköse, D. ve Baltacıoğlu, H., A Desorption of Heavy Metal Cations from Aqueous Solutions by Wool Fibers., Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 54 (1992) 393–397.
106. Kapoor, A. ve Viraraghavan, T., Removal of Heavy Metals from Aqueous Solutions Using Immobilized Fungal Biomass in Continuous Mode, Water Research, 32 (1998) 1968–1977.
107. Gharaibeh, S.H., Abu-El-Shar, W.Y. ve Al-Kofahi, M.M., Removal of Selected Heavy Metals from Aqueous Solutions Using Processed Solid Residue of Olive Mill Products, Water Research, 32 (1998) 498–502.
108. Bakkaloglu, I., Butter, T.J., Evison, L.M., Holland, F.S. ve Hancock, I.C., Screening of Various Types of Biomass for Removal and Recovery of Heavy Metals (Zn, Cu, Ni) by Biosorption, Sedimentation and Desorption. Water Science and Technology, 38 (1998) 269–277.
109. Yetis, U., Ozcengiz, G., Dilek, F.B., Ergen, N., Erbay, N. ve Dolek, A., Heavy Metal Biosorption by White-rot Fungi. Water Science and Technology, 38 (1998) 323–330.
110. Freer, J., Baeza, J., Maturana, H. ve Palma, G., Removal and Recovery of Uranium by Modified *Pinus radiata* D. Don bark., Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 46 (1989) 41–48.

111. Roberts, E.J. ve Rowland, S.P., Removal of Mercury from Aqueous Solutions by Nitrogen Containing Chemically Modified Cotton, Environmental Science and Technology, 7 (1973) 552–555.
112. Macchi, G., Marani, D. ve Tirivanthi, G., Uptake of Mercury by Exhausted Coffee Grounds, Environmental Technology Letters, 7 (1986) 431–444.
113. Randall, J.M., Reuter, F.W. ve Waiss, A.C., Removal of Cupric Ions From Solution by Contact with Peanut Skins. Journal of Applied Polymer Science, 19 (1975) 1563–1571.
114. Vazquez, G., Antorrena, G., Gonzalez, J. ve Doval, M.D., Adsorption of Heavy Metals Ions by Chemically Modified Pinus Pinaster Bark, Bioresource Technology, 48 (1994) 251–255.
115. Kefala, M.I., Zouboulis, A.I. ve Matis, K.A., Biosorption of Cadmium Ions by Actinomycetes and Separation by Flotation, Environmental Pollution, 104 (1999) 283–293.
116. Mullen, M.D., Wolf, D.C., Beveridge, T.J. ve Bailey, G.W., Sorption of Heavy Metals by Soil Fungi *Aspergillus Niger* and *Mucorrouxii*, Soil Biology and Biochemistry, 24 (1992) 129–135.
117. Huang, C.P., Westman, D., Quirk, K., Huang, C.P. ve Morehart, A.L., Removal of Cadmium (II) from Dilute Solutions by Fungal Biomass. Science and Technology, 6 (1988) 405–419.
118. Holan, Z.R., Volesky, B., Biosorption of Lead and Nickel by Biomass of Marine Algae, Biotechnology and Bioengineering, 43 (1994) 1001–1009.
119. Evans, E., 2003, *Abies nordmanniana*, http://www.ces.ncsu.edu/depts/hort/consumer/factsheets/trees-new/abies_nordmanniana.html 15 Aralık 2006.
120. Arbez, M., *Abies Nordmanniana* Spach, *Abies Bornmuelleriana* Mattfeld., Ann. Sci. forest.,24 (1967)121–156.
121. http://en.wikipedia.org/wiki/Nordmann_Fir 11 Kasım 2006.
122. Gündüz, T., *İnstrümental Analiz*, Gazi Kitabevi, 7. Baskı, Ankara, 2004.
123. Bauer, H.H., Christian, G.D., O'Reilly J.E. ve Bacon, *Intrumental Analysis*, Inc., Boston, 1978.
124. Skoog, D.A., Leary, J.J., *Instrumental Analysis*, Sounders College Publishing, New York, 1992.
125. Ewing, G.W., Dekker, *Analytical Instrumentation Handbook*, Inc., New York, 1990.

126. Pungor, E., A Practical Guide to Instrumental Analysis, CRC Press, Inc., Boca Raton, 1995.
127. B. Volesky, Biosorption of Heavy metals, CRC Press, Boca Raton, FL, 1992.
128. Prasad, M.N.V., Freitas, H., Removal of Toxic Metals from Solution by Leaf, Stem and Root Phytomass of *Quercus ilex* L. (holly oak) Environ. Poll. 110 (2000) 277–283.
129. Hu, L., Adeyiga, A.A., Greer, T. ve Miamee, E., Removal of Metal Ions from Wastewater with Roadside Tree Leaves, Chem. Eng. Comm., 189 (2002) 1587–1597.
130. Al-Asheh, S. ve Duvnjak, Z., Sorption of Cadmium and Other Heavy Metals by Pine Bark, J. Hazard. Mat., 56 (1997) 35–51.
131. Kumar, P. ve Dara, S.S., Modified Barks for Scavenging Toxic Heavy Metal Ions, Indian J. Environ. Health, 22 (1980) 196-202.
132. Tee, T.W., Khan, A.R.M., Removal of Lead, Cadmium and Zinc by Waste Tea Leaves, Environ. Tech. Lett., 9 (1988) 1223–1232.
133. Salim, R., Al-Subu, M.M. ve Sahrhage, E., Uptake of Cadmium from Water by Beech Leaves, J. Environ. Sci. Health A 27 (1992) 603–627.
134. Cutsem, P.V., Mestdagh, M.M, Rouxhet, P.G. ve Gillet, C., Preliminary Electron-Spin-Resonance Study and Relation with Ion-Exchange Thermodynamics of Copper Adsorbed on a Biological Ion-Exchanger , The Nitella-Flexilis Cell-Wall React. Polym., 2 (1984) 31–35.
135. McKay, G., Blair, H.S. ve Garden, G.R., Adsorption of Dyes on Chitin .1. Equilibrium Studies, J. Appl. Polym. Sci., 27 (1982) 3043–3057.
136. Al-Asheh, S., Duvnjak, Z., Sorption of Cadmium and Other Heavy Metals by Pine Bark, J. Hazard. Mat., 56 (1997) 35–51.
137. Deshkar, A.M., Bokade, S.S. ve Dara, S.S., Modified Hardwickia-Binata Bark for Adsorption of Mercury (II) from Water, Water Res., 24 (1990) 1011–1016.
138. Tan, T.C., Chia, C.K. ve Teo, C.K., Uptake of Metal-Ions by Chemically Treated Human-Hair, Water Res. ,19 (1985) 157–162.
139. Al-Asheh, S., Duvnjak, Z., Sorption of Heavy Metals by Canola Meal, Water Air Soil Poll., 114 (1999) 251–276.

6. ÖZGEÇMİŞ

24 Şubat 1984 yılında Trabzon'da doğdu.

2001 yılında Trabzon Kanuni Anadolu Lisesi'nden, 2005 yılında ise Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nden mezun oldu.

2005 yılı Eylül ayında KTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda tezli yüksek lisansa başladı.

Microsoft Office Programlarına (Word, Excel, PowerPoint) hakimiyeti vardır ve İngilizce bilmektedir.

B sınıfı ehliyeti vardır.

Gazetecilik, karikatüristlik ve güreş ilgi alanlarıdır.