

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FINDIK ÇOTANAĞINDAN FOSFORİK ASİTLE HAZIRLANMIŞ  
AKTİF KARBON İLE SULU ÇÖZELTİLERDEN Cu(II), Ni(II) VE  
Co(II) İYONLARININ ADSORPSİYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Sena USANMAZ

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Enstitü Bilim Dalı : ANALİTİK KİMYA

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Mustafa İMAMOĞLU

Temmuz 2020

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FINDIK ÇOTANAĞINDAN FOSFORİK ASİTLE  
HAZIRLANMIŞ AKTİF KARBON İLE SULU ÇÖZELTİLERDEN  
Cu(II), Ni(II) VE Co(II) İYONLARININ ADSORPSİYONU


YÜKSEK LİSANS TEZİ


Sena USANMAZ

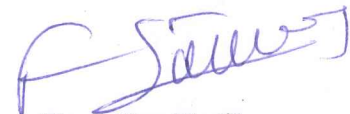
Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Enstitü Bilim Dalı : ANALİTİK KİMYA

Bu tez 29.07.2020 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği / oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

  
Prof. Dr. Mustafa  
İMAMOĞLU  
Jüri Başkanı

  
Prof. Dr. Mustafa  
GÜLFEN  
Üye

  
Doç. Dr. Fatih  
SÖNMEZ  
Üye

## **BEYAN**

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

Sena USANMAZ

15.07.2020

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim bilgi ve emeğini esirgemeyen, yanında çalışmaktan onur duyduğum değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Mustafa İMAMOĞLU'na,

Yüksek lisans eğitimim boyunca bilgi ve tecrübelerini paylaşan Sakarya Üniversitesi Kimya Bölümünün tüm öğretim üyelerine,

Hayatım boyunca yanımda olan, desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen ve bugünlere gelmemi sağlayan aileme ve dostlarıma sonsuz teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER .....	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	iv
ŞEKİLLER LİSTESİ .....	v
TABLolar LİSTESİ.....	vi
ÖZET.....	vii
SUMMARY.....	viii
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.	
LİTERATÜR ÖZETİ.....	4
BÖLÜM 3.	
MATERYAL VE METOT.....	9
3.1. Çalışmada Kullanılan Cihazlar.....	9
3.2. Kullanılan Materyaller ve Kimyasallar.....	10
3.3. Deneysel Çalışma Yöntemi .....	11
BÖLÜM 4.	
BULGULAR.....	13
4.1. Bakır (II), Nikel (II) ve Kobalt (II) İyonları Adsorpsiyonuna pH'nın Etkisi.....	13
4.2. Bakır (II), Nikel (II) ve Kobalt (II) İyonları Adsorpsiyonuna Karıştırma Süresinin Etkisi.....	14

4.3. Bakır (II), Nikel (II) ve Kobalt (II) İyonları Adsorpsiyonuna Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi.....	16
4.4. Bakır (II), Nikel (II) ve Kobalt (II) İyonlarının HHPAAC Yüzeyinden Desorpsiyonu.....	18
4.5. Bakır (II), Nikel (II) ve Kobalt (II) Adsorpsiyon İzotermeleri.....	19
4.6. Bakır(II), Nikel(II) ve Kobalt(II) Adsorpsiyon Kinetiği.....	26
BÖLÜM 5.	
SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	29
KAYNAKLAR.....	32
ÖZGEÇMİŞ.....	38

## SİMGELER VE KISALTMALAR

°C	: Santigrat derece
% R	: % Geri kazanım
Ads	: Adsorpsiyon
C <sub>e</sub>	: Denge zamanında çözeltilde kalan metal derişimi (mg/L)
cm	: Santimetre
C <sub>o</sub>	: Çözeltildeki metal iyonlarının başlangıç derişimi (mg/L)
dk	: Dakika
FAAS	: Alevli atomik absorpsiyon spektrometresi
g	: Gram
K <sub>F</sub>	: Bağlı adsorpsiyon kapasitesi ile ilgili Freundlich izoterm sabiti
kJ	: Kilojoule
K <sub>L</sub>	: Adsorpsiyon enerjisi ile ilgili Langmuir izoterm sabiti (L/mg)
L	: Litre
M	: Molarite
m	: Metre
mg	: Miligram
mL	: Mililitre
nm	: Nanometre
pH	: Hidronyum iyonu aktivitesinin eksi logaritması
ppb	: Milyarda bir kısım
ppm	: Milyonda bir kısım
q <sub>e</sub>	: Adsorbanın gramı başına adsorplanan metal miktar (mg/g)
q <sub>max</sub>	: HHPAAC'nin maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
q <sub>t</sub>	: Herhangi bir t anında gram başına düşen adsorplanmış metal iyonu miktarı (mg/g)

## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 4.1.	Bakır (II), nikel (II) ve kobalt (II) iyonlarının adsorplanan miktarının pH ile değişimi.....	15
Şekil 4.2.	Bakır (II), nikel (II) ve kobalt (II) iyonlarının adsorplanan miktarının karıştırma süresi ile değişimi.....	16
Şekil 4.3.	Pd (II) Bakır (II) iyonunun adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonunun etkisi.....	18
Şekil 4.4.	Nikel (II) iyonunun adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonunun etkisi.....	18
Şekil 4.5.	Kobalt (II) iyonunun adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonunun etkisi.....	19
Şekil 4.6.	Asit derişimi ile metal iyonlarının % desorpsiyonunun değişimi	20
Şekil 4.7.	Bakır (II), nikel (II) ve kobalt (II) iyonlarının deneysel adsorpsiyon izotermeleri.....	21
Şekil 4.8.	Bakır (II), nikel (II) ve kobalt (II) iyonlarının lineer Langmuir adsorpsiyon izotermeleri.....	23
Şekil 4.9.	Bakır(II), Nikel(II) ve Kobalt(II) iyonlarının adsorpsiyonuna ait lineer Freundlich izoterm grafiği.....	25
Şekil 4.10.	Bakır(II) adsorpsiyonu için deneysel ve Langmuir ile Freundlich eşitlikleri ile tahmin edilen izotermeler.....	26
Şekil 4.11.	Nikel(II) adsorpsiyonu için deneysel ve Langmuir ile Freundlich eşitlikleri ile tahmin edilen izotermeler .....	26
Şekil 4.12.	Kobalt(II) adsorpsiyonu için deneysel ve Langmuir ile Freundlich eşitlikleri ile tahmin edilen izotermeler.....	27



## TABLolar LİSTESİ

Tablo 3.1.	AAS'nin Cu, Ni ve Co elementleri için çalışma koşulları.....	10
Tablo 4.1.	Bakır (II) , nikel (II) ve kobalt (II) iyonları adsorpsiyonuna pH değişiminin etkisi.....	14
Tablo 4.2.	Bakır (II), nikel (II) ve kobalt (II) iyonları adsorpsiyonuna karıştırma süresinin etkisi.....	16
Tablo 4.3.	Bakır(II), nikel(II) ve kobalt(II) iyonlarının adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonunun etkisi.....	17
Tablo 4.4.	Bakır (II), nikel (II) ve kobalt (II) iyonlarının HHPAAC üzerinden desorpsiyonu.....	20
Tablo 4.5.	Bakır (II), nikel (II) ve kobalt (II) iyonlarının adsorpsiyonu için Langmuir eşitliği değerleri.....	22
Tablo 4.6.	Bakır (II), nikel (II) ve kobalt (II) iyonlarının adsorpsiyonu için Freundlich eşitliği değerleri.....	24
Tablo 4.7.	Bakır (II), nikel (II) ve kobalt (II) iyonlarının adsorpsiyonuna ait Langmuir ve Freundlich sabitleri.....	24
Tablo 4.8.	Yalancı 1. mertebe ve Yalancı 2. mertebe kinetik model sabitleri.....	28
Tablo 5.1.	HHPAAC'ın adsorpsiyon kapasitesinin diğer bazı adsorbanlarla karşılaştırılması.....	32

## ÖZET

Anahtar kelimeler: Adsorpsiyon, fındık çotanağı, aktif karbon, giderme, Cu(II), Ni(II), Co(II), ağır metal iyonları

Bu çalışmanın amacı Cu(II), Ni(II) ve Co(II) iyonlarının sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında fosforik asit ile aktive edilmiş fındık çotanağı karbonunun (HHPAAC) fizibilitesini incelemektir. Sulu fazın pH'sı, temas süresi ve başlangıç metal iyonu konsantrasyonu dahil olmak üzere çeşitli parametrelerin etkileri kesikli adsorpsiyon deneylerinde incelenmiştir. Cu(II), Ni(II) ve Co(II) iyonlarının adsorpsiyonunun pH 6,0'da elverişli olduğu ve 600 dakikada dengeye ulaştığı bulunmuştur. Cu(II), Ni(II) ve Co(II) iyonlarının adsorpsiyon dengesinin Langmuir izoterm modeliyle uyumlu olduğu bulunmuştur. Langmuir denkleminde Cu(II), Ni(II) ve Co(II) iyonları için HHPAAC'ın maksimum adsorpsiyon kapasitesi, sırasıyla 24,3; 16,3 ve 17,3 mg/g olarak hesaplanmıştır. Cu(II), Ni(II) ve Co(II) adsorpsiyonunun kinetik davranışı yalancı ikinci derece model ile iyi ifade edilmiştir. HHPAAC ile adsorbe edilen Cu(II), Ni(II) ve Co(II) iyonlarının, 0,1 M nitrik asit çözeltisi kullanılarak HHPAAC yüzeyinden nicel olarak desorbe edildiği bulunmuştur. Cu(II), Ni(II) ve Co(II) iyonları gibi ağır metalleri içeren atık suların arıtılması için HHPAAC kullanımı yeşil ve ucuz bir prosedür olarak kabul edilebilir.

# **ADSORPTION OF Cu(II), Ni(II) AND Co(II) IONS FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY ACTIVATED CARBON PREPARED FROM HAZELNUT HUSKS WITH PHOSPHORIC ACID**

## **SUMMARY**

Keywords: Adsorption, hazelnut husk, activated carbon, removal, Cu(II), Ni(II), Co(II), heavy metal ions.

The purpose of this study was to examine phosphoric acid activated hazelnut husk carbon (HHPAAC) feasibility in removing Cu(II), Ni(II) and Co(II) ions from aqueous solutions. The effects of various parameters including, pH of the aqueous phase, contact time and initial metal ion concentration was studied in batch adsorption experiments. Adsorption of Cu(II), Ni(II) and Co(II) ions was found to be favorable at pH of 6.0 and reached to equilibrium at 600 min. Adsorption equilibrium of Cu(II), Ni(II) and Co(II) ions was found to be compatible with Langmuir isotherm model. The maximum adsorption capacity of HHPAAC for Cu(II), Ni(II) and Co(II) ions were calculated to be 24.3, 16.3 and 17.3 mg/g, respectively, from Langmuir equation. The kinetic behavior of Cu(II), Ni(II) and Co(II) adsorption was well expressed by the pseudo second order model. Adsorbed Cu(II), Ni(II) and Co(II) ions was quantitatively desorbed from HHPAAC surface using 0.1 M nitric acid solution. HHPAAC exhibits a green and cheap procedure for the treatment waste water including heavy metals such as Cu(II), Ni(II) and Co(II) ions.

## BÖLÜM 1. GİRİŞ

Hava, toprak ve sudaki ağır metal kirliliği, teknolojik ve endüstriyel gelişmelerin bir sonucu olarak geçmişten günümüze artan bir çevresel sorundur (Ozaki ve ark., 2012; Thaçi ve ark., 2019). Bunların arasında, metal iyonlarının sulardan gıda zincirine ve daha sonra insanlara ve diğer canlı organizmalara kolay transferi nedeniyle su kirliliği çok önemlidir.

İnsan vücudunda yiyecek ve su tüketimi ile ağır metal birikimi, akciğer fibrozu, böbrek hastalığı, kan kompozisyonundaki düzensizlik ve bazı kardiyovasküler problemler gibi insan sağlığı üzerinde olumsuz etkiler yaratabilir (Zoroddu ve ark., 2019; Ali ve ark., 2019; Al-Khatib ve ark., 2019). İnsan vücudundaki metaller ayrıca zihinsel problemler oluşturabilir, merkezi sinir sistemine zarar verebilir ve kanserojen etkiler yaratabilir (Al-Khatib ve ark., 2019; Zhang ve ark., 2019). Aslında, eser seviyede çinko ve bakır gibi bazı metal iyonları insan metabolizması için gereklidir, ancak kurşun ve cıva gibi bazıları eser seviyede olsa bile oldukça toksiktir (Ali ve ark., 2019; Zoroddu ve ark., 2019). Bununla birlikte, tüm metal iyonlarının yüksek konsantrasyonları insanlar için toksiktir. Bu nedenle, insan ve diğer canlı organizmaların sağlığını korumak için metal iyonları içeren endüstriyel atık suların arıtılarak çevrede ağır metal kontaminasyonu önlenmelidir.

Teknolojik ve endüstriyel kalkınmadan vazgeçmek imkansızdır, bu nedenle endüstriyel atık sulardaki ağır metal kirliliği ile başa çıkmak için yeni arıtma alternatifleri önerilmelidir. Atık sulardan ağır metalleri gidermek için kullanılan birçok yöntem vardır. Bunlardan bazıları ters osmoz (Thaçi ve ark., 2019), spreyle kurutma (Kuang ve ark., 2019), çöktürme (Shu ve ark., 2019; Wu 2019), iyon değişimi (Nemati ve ark., 2019; Pan ve ark., 2019), elektrokoagülasyon (Kessentini ve ark., 2019) ve adsorpsiyon (Jiang ve ark., 2019; Kyzas ve ark., 2019; Wang ve

ark., 2019; Perumal ve ark., 2019) olarak sıralanabilir. Bu yöntemlerin neredeyse tamamı, yüksek inşaat ve işletme maliyetleri, çamur oluşumu ve düşük derişimdeki metal iyonlarının giderilememesi gibi dezavantajlara sahiptir. Adsorpsiyon tekniğinin tasarım basitliğı, uygulama kolaylığı ve çamur oluşturmama gibi özelliklerinin yanında seçilen adsorbanın ucuzluğı, verimliliğı ve tekrar kullanılabilirliğı ile birlikte bu dezavantajlar büyük ölçüde azaltılır (Özsin ve ark., 2019; Sarma ve ark., 2019; Wang ve ark., 2019). Ekonomik teknolojilerin tercih edildiğı gelişmekte olan ülkelerde, ağır metalleri atık sudan gidermek için adsorpsiyon tekniğı, çok çeşitli adsorbanlarla yaygın olarak uygulanan umut verici bir yöntemdir (Sarma ve ark., 2019). Bu adsorbanlar arasında silika ve türevleri (Vareda ve ark., 2019), tarım bazlı atık materyaller (Ayub ve ark., 2019), polimerik adsorbanlar (Rezania ve ark., 2019), killer (Yadav ve ark., 2019), zeolitler (Hong ve ark., 2019), nanomalzemeler (Sarma ve ark., 2019), biyo-sorbentler (Jiang ve ark., 2019) ve aktif karbonlar (Kuroki ve ark., 2019) sayılabilir.

Oldukça etkili olmalarına rağmen ticari olarak aktif karbonlar genellikle pahalıdır ve bu nedenle büyük miktarlarda yaygın olarak kullanılamazlar (Kuroki ve ark., 2019). Bu nedenle, yeni, ucuz ve etkili bir adsorban madde elde etmek amacıyla tarımsal kökenli doğal atıklardan aktif karbon üretimi son zamanlarda birçok araştırmaya konu olmuştur. Örneğın, pirinç kabuğı (de Luna ve ark., 2013), kiraz çekirdeğı (Nowicki ve ark., 2015), pomelo kabuğı (Zhang ve ark., 2020), hurma çekirdeğı (Awwad ve ark., 2013), kayısı çekirdeğı (Abbas 2020) ve fındık çotanağı (Özer ve ark., 2017) aktif karbon üretimi için kullanılmıştır.

Fındık çotanağı (HH) fındık toplanıp harmanlandıktan sonra elde edilen tarımsal bir atık maddedir. Türkiye'de yıllık üretimi yaklaşık  $1,4 \times 10^5$  ton/yıl'dır (İmamoğlu ve ark., 2008). Fındık çotanağı, hiçbir amaçla kullanılmaması nedeniyle gerçek bir atık malzemedir. Fındık çotanağı, harmanlama alanında yakılarak ortadan kaldırılır. Fındık çotanağı, uzun süreli depolama için uygun olması, depolama alanına getirmek için harmanda hazır olması ve ekonomik değerinin olmaması gibi önemli atıksal avantajlara sahiptir. Literatürde rapor edilen çalışmalarda çinko klorür (Karaçetin ve ark., 2014), potasyum karbonat (İmamoğlu ve ark., 2015a), sülfürik asit (Aydemir ve

ark., 2012; ŐimŐek ve İmamoglu 2015), potasyum asetat (İmamoglu ve ark., 2018) ve fosforik asit (Özer ve ark., 2012) kullanılarak fındık çotanağından aktif karbon hazırlanmıştır.

Literatürde, metilen mavisi (Ozer ve ark., 2012) ve Cd(II) iyonlarının (İmamoglu 2013) fosforik asit ile aktive edilen fındık çotanağı karbonu ile verimli adsorpsiyonu rapor edilmişken diğere metal iyonlarının adsorpsiyonu incelenmemiştir. Bu nedenle, bu tezde fosforik asit ile aktive edilen fındık çotanağı karbonu kullanılarak Cu(II), Ni(II) ve Co(II) metal iyonlarının adsorpsiyonu incelenmiştir. Literatür araştırmasında Cu(II), Ni(II) ve Co(II) iyonlarının fosforik asit ile aktive edilen fındık çotanağı karbonu ile adsorpsiyonu hakkında herhangi bir çalışmaya rastlanılmamıştır.

## BÖLÜM 2. LİTERATÜR ÖZETİ

Anwar ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, kurşun (II) ve kadmiyum (II)'nin muz kabuklarına adsorpsiyonu kesikli yöntem kullanılarak incelenmiştir. Adsorban dozu, pH, temas süresi ve karıştırma hızı gibi parametreler araştırıldı. Adsorpsiyon dengesini tanımlamak için Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermi kullanılmıştır. Langmuir izoterminden muz kabuğu gramı başına adsorbe edilen maksimum kadmiyum (II) ve kurşun (II) miktarları sırasıyla 5,71 mg ve 2,18 mg olarak bulunmuştur. Bu çalışmada atık bir malzeme olan muz kabuklarının, kurşun ve kadmiyum gibi toksik metalleri sudan uzaklaştırmak için adsorban olarak iyi bir potansiyele sahip olduğu sonucuna varılmıştır (Anwar ve ark., 2010).

Awwad ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada hurma çekirdeklerinden fiziksel ve kimyasal aktivasyon yoluyla aktif karbon numuneleri hazırlanmıştır. Ham madde fiziksel olarak saf buhar veya azot gazı akışlı buhar ile aktive edilirken, kimyasal olarak aktive edilen numune % 10 kalsiyum asetat emdirilerek hazırlanmıştır. Üretilen karbon numuneleri 290 ila 702 m<sup>2</sup>/g arasında spesifik yüzey alanı göstermekte ve 0,248-0,321 mL/g'lık gözenek hacmine sahiptir. Hazırlanan karbon numuneleri ile metal iyonlarının (Co(II), Fe(III), Pb(II) ve Zn(II)) adsorpsiyonları incelenmiş ve çözeltilerden metal iyonlarının % 95'inden fazlasının giderildiği bulunmuştur. Hazırlanan karbon numuneleri, Aseer bölgesinden toplanan farklı yeraltı ve yüzey suyu örneklerinden bazı iyonların (Pb<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> ve Fe<sup>3+</sup>) giderilmesi için uygulanmış ve incelenen metal iyonları için bir giderme veriminin % 100'e ulaştığı bulunmuştur (Awwad ve ark., 2013).

Biswas ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada sentezlenen yavaş piroliz biyokütle çam kozalağı (Pinus radiata) bazlı biyokömür asitle aktive edilmiş ve karakterize edildikten sonra sulu fazdan Pb<sup>2+</sup> metal iyonlarının adsorptif olarak

uzaklaştırılmasındaki etkinliği test edilmiştir. Adsorban yüzey modifikasyonu  $H_2SO_4$  ve  $H_3PO_4$  ile muamele edilerek gerçekleştirilmiştir. Üretilen adsorbanlar BET yüzey alanı, gözenek hacmi, gözenek boyutu, CHNS analizi ve FT-IR spektrumu ile karakterize edilmiştir. Asit modifikasyonundan sonra spesifik yüzey alanı  $145 \text{ m}^2/\text{g}$ 'dan  $472 \text{ m}^2/\text{g}$ 'ye çıkarılmıştır. Ayrıca asit işlemi, adsorban yüzeyinde adsorpsiyondan sorumlu olan  $COO^-$  fonksiyonel grubunun artmasına neden olmuştur. Sulu fazda  $Pb^{2+}$ 'nın adsorpsiyonu ile giderilmesi için BC (modifikasyon olmadan ham biyokömür), AC1 ( $H_3PO_4$  ile modifiye edilmiş) ve AC2 ( $H_2SO_4$  ile modifiye edilmiş) tiplerinin üçü de kullanılmıştır. Başlangıç çözeltisi pH'sı, başlangıç metal iyonu konsantrasyonu, adsorban dozu ve sistem sıcaklığı gibi çeşitli fizikokimyasal işlem parametreleri ve bunların metal iyonu adsorpsiyon mekanizması üzerindeki etkileri optimize edilmiştir. Maksimum  $Pb^{2+}$  adsorpsiyon kapasiteleri, BC, AC1 ve AC2 için sırasıyla 251, 283 ve 321 mg/g olarak bulunmuştur. Sonuçlar, benzer deney koşulları altında ticari aktif karbon dahil olmak üzere bildirilen diğer adsorbanlar ile karşılaştırılmıştır. Bu çalışma, çam kozalağı biyokömürünün su ve atık su arıtımı için sürdürülebilir, çevre dostu ve uygun maliyetli bir adsorban olduğunu göstermiştir (Biswas ve ark., 2020).

Bozic ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada bazı ağır metal iyonlarının sentetik tekli iyon çözeltilerinden adsorpsiyonu kayın talaşı kullanılarak yapılmıştır. Maksimum adsorpsiyon kapasitesine  $pH > 4$ 'te ulaşılırken,  $pH < 2$ 'de sıfır adsorpsiyon olduğu bulunmuştur. Adsorpsiyon kapasitesi  $Cu^{2+}$  ve  $Ni^{2+}$  ( $4 - 4,5 \text{ mg/g}$ ) için hemen hemen eşitken,  $Zn^{2+}$  iyonları için  $2 \text{ mg/g}$ 'dir, bu nedenle çinko iyonlarına karşı belirli seçicilik gösterdiği söylenebilir. Elde edilen sonuçlar adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci derece modelini izlediğini göstermiştir. Adsorpsiyon denge verileri Langmuir denklemine iyi uyum göstermiştir. Adsorpsiyon, çoğunlukla talaş hücre yapısından gelen kalsiyumun ağır metal iyonları ile ikame edildiği bir iyon değişim mekanizması yoluyla gerçekleştiği bulunmuştur (Bozic ve ark. 2013).

Gasser ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada hazırlanan fosfomolibdat-Mg-Fe-LDH adsorbanı, kızılötesi spektrum (FT-IR), X-ışını kırınımı (XRD), X-ışını floresan spektrometresi (XRF), termal analiz (TGA ve DTA) ve taramalı elektron



mikroskopisi (SEM) kullanılarak karakterize edilmiştir. Yüzde Co(II) adsorpsiyonu, temas süresindeki ve adsorban ağırlığındaki artışla artarken, adsorpsiyona pH'ın neredeyse hiçbir etkisinin olmadığı bulunmuştur. Co(II) adsorpsiyonunun 25–60 ± 1 °C aralığında Langmuir izoterm modeline uyduğu bulunmuştur. Co(II)'nin kinetiği ve yayılma mekanizması reaksiyon sıcaklığının bir fonksiyonu olarak incelenmiş ve adsorpsiyon işleminin yalancı ikinci dereceden kinetiği takip ettiği bulunmuştur. Adsorpsiyonun  $\Delta H$  ve  $\Delta S$  değerleri hesaplanmış ve sırasıyla 47,24 kJ/mol ve 0,176 kJ/mol.K olarak bulunmuştur. Hazırlanan sorbentin maksimum adsorpsiyon kapasitesi 33,5 mg/g bulunmuştur. Metal iyonlarının desorpsiyonundan sonra adsorbanın yeniden kullanılması olasılığı araştırılmış ve elde edilen sonuçlar üç döngü için kullanılabilirliğini göstermiştir. Adsorban üzerinde Co(II)'nin önderiştirilmesinin yapılabilirliğinin incelendiği deneylerde, geri kazanılan liç çözeltilerindeki metal iyonlarının konsantrasyonu, başlangıç konsantrasyonuna kıyasla üç kez konsantre edildiğini ortaya koymuştur (Gasser ve ark., 2020).

Kumar ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada nikel (II)'nin sulu çözeltiden kaju fıstığı kabuğu üzerindeki adsorpsiyon davranışı, çözelti pH'ı, adsorban dozu, temas süresi, başlangıç Ni(II) konsantrasyonu ve sıcaklık gibi parametrelerin bir fonksiyonu olarak araştırılmıştır. Ni(II) adsorpsiyon dengesini tanımlamak için Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich modelleri doğrusal olmayan regresyon analizi yapılarak kullanılmıştır. Denge verilerinin hem Langmuir hem de Freundlich adsorpsiyon izotermi ile uyumlu olduğu bulunmuştur. Adsorbanın Langmuir tek tabakalı adsorpsiyon kapasitesi 18,9 mg/g bulunmuştur.  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  ve  $\Delta S^\circ$  gibi termodinamik parametreler de değerlendirilmiş ve sorpsiyon işleminin uygulanabilir, kendiliğinden meydana gelen ve ekzotermik olduğu bulunmuştur. Kinetik verileri tanımlamak için yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve Elovich kinetik modelleri kullanılmış ve hız sabitleri değerlendirilmiştir. Kinetik çalışmanın sonucu, Ni(II)'nin adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden denklem ile tanımlandığı bulunmuştur, bu da adsorpsiyon işleminin muhtemelen kemisorpsiyon olduğunu düşündürmekte olduğu belirtilmiştir. Adsorpsiyon işleminin hem yüzey hem de gözenek difüzyonu ile kontrol edildiği, daha önceki aşamalarda yüzey difüzyonu ve ardından sonraki aşamalarda gözenek difüzyonu ile kontrol

edildiği bulunmuştur. Adsorpsiyon verilerinin bir Boyd kinetik grafiği kullanılarak analizi yapılması sonucunda, harici kütle transferinin sorpsiyon işleminde hız belirleme adımı olduğu doğrulanmıştır. Freundlich denklemi kullanılarak farklı adsorban dozu/atık su hacim oranları için tek aşamalı kesikli bir adsorber tasarlanmıştır (Kumar ve ark., 2011).

Nowicki ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada kiraz çekirdekleri, sırasıyla CO<sub>2</sub> ve KOH ile fiziksel ve kimyasal aktivasyon yoluyla aktif karbonların hazırlanmasında öncü olarak kullanılmıştır. Piroliz sıcaklığının (500 ve 800 °C) ve aktivasyon yönteminin yüzeyin asit-baz karakteri, dokusal parametreleri ile gaz ve sıvı safsızlıklarına karşı hazırlanan adsorbanların adsorplama özellikleri üzerinde etkisi test edilmiştir. Hazırlama yöntemine bağlı olarak, nihai ürünler 361 ila 1173 m<sup>2</sup>/g arasında değişen yüzey alanına ve 0,21 ila 0,74 cm<sup>3</sup>/g arasında gözenek hacmine ve çeşitli asit-baz karakterli yüzeye sahip aktif karbonlar elde edilmiştir. Çalışmada elde edilen sonuçlar, kiraz çekirdeğinden uygun piroliz ve aktivasyon prosedürü ile yüksek kapasiteli adsorbanların üretilebileceğini ortaya koymuştur (Nowicki ve ark., 2015).

Ozsin ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, kimyasal aktivasyon (KOH ve K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) ile nohut (*Cicer arietinum*) kabuklarından aktif karbon üretimi ve ağır metallerin sulu çözeltilerden uzaklaştırılması incelenmiştir. Ağırlıkça % 50 oranında KOH ile emprenye yapılması halinde, en yüksek gözeneklilik elde edilmiştir, BET yüzey alanı 2082 m<sup>2</sup>/g ve toplam gözenek hacmi 1,07 cm<sup>3</sup>/g'dir. Üretilen aktif karbonun Pb(II), Cr(VI) ve Cu(II) iyonları için maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 135,8; 59,6 ve 56,2 mg/g olarak bulunmuştur. Deneysel veriler çeşitli adsorpsiyon izotermi ve kinetik modellerle analiz edilmiştir.  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  ve  $\Delta S^\circ$  gibi termodinamik parametreler de hesaplanmıştır. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar, nohut kabuğundan üretilen aktif karbon üzerinde Pb(II), Cr(VI) ve Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonunun endotermik ve spontan olduğunu göstermektedir (Ozsin ve ark., 2019).

Kumar ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, bakır iyonlarının sulu çözeltilerden uzaklaştırılması için biyosorbent olarak kaju fıstığı kabuğu kullanılmıştır. Çözelti pH'ı, adsorban konsantrasyonu, temas süresi, başlangıç bakır (II) iyon konsantrasyonu ve sıcaklığın sorpsiyon verimi üzerindeki etkisini araştırmak için bir seri deney yapılmıştır. Bakır (II) adsorpsiyonu, pH 5,0'de maksimum seviyeye ulaşmıştır. Bakır (II) iyonu adsorpsiyon yüzdesi, artan sıcaklıkla azalmıştır. 30 dakika içinde biyosorpsiyon denge süresine ulaşılmıştır. Denge adsorpsiyon verileri Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterm modellerine yerleştirilmiş ve model parametreleri değerlendirilmiştir. Bakır (II) iyonunun kinetiği dört kinetik model, yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece, Elovich kinetik modeli ve partikül içi difüzyon modelleri kullanılarak tartışılmıştır. Bakır (II) iyonlarının adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden kinetik model ile tarif edilebileceği gösterilmiştir. Gibbs serbest enerjisi ( $\Delta G^\circ$ ), entalpi ( $\Delta H^\circ$ ) ve entropi sorpsiyon değişikliği ( $\Delta S^\circ$ ) gibi termodinamik parametreler de değerlendirilmiş ve sorpsiyon işleminin uygulanabilir, spontan ve ekzotermik olduğu bulunmuştur. Sonuçlar, hazırlanan adsorbanın bakır (II) iyonlarının sulu çözeltilerden giderilmesi için düşük maliyetli bir alternatif adsorban olarak kullanılabileceğini göstermiştir (Kumar ve ark., 2011).

## BÖLÜM 3. MATERYAL VE METOD

### 3.1. Çalışmada Kullanılan Cihazlar

Deneysel çalışmalarda metal iyonlarının konsantrasyonlarının belirlenmesi için Shimadzu marka AA-7000 model alevli absorpsiyon spektrometresi (FAAS) kullanıldı. FAAS ile analizlerden önce standart çözeltiler ile kalibrasyon eğrileri çizildi. Cihazın Cu, Ni ve Co elementleri için çalışma şartları Tablo 3.1.'de verilmiştir.

Tablo 3.1. AAS'nin Cu, Ni ve Co elementleri için çalışma koşulları

Çalışma Şartları	Tayin Edilen Element		
	Cu	Co	Ni
Lamba Akımı (mA)	10	10	10
Yakıt	Asetilen	Asetilen	Asetilen
Destek	Hava	Hava	Hava
Alev Stokiyometrisi	Oksidasyon	Oksidasyon	Oksidasyon
Dalga Boyu (nm)	324,8	240,7	232,0
Yarık Genişliği (nm)	0,7	0,5	0,2
Optimum Çalışma Aralığı (mg/L)	1-5	1-5	1-5

Çalışmanın tüm aşamalarındaki pH ölçümlerinde Schott marka CG 840 model pH metre (Schott AG, Mainz, Germany) cihazı kullanıldı.

Çalışmanın tüm aşamalarında HHPAAC ve metal çözeltilerinden oluşan süspansiyonları karıştırmak için sıcaklık kontrollü orbital çalkalayıcı (KS4000i, IKA®-Werke GmbH & Co. KG, Staufen, Almanya) kullanıldı.

Çalışmanın tüm aşamalarında HHPAAC ve diğer kimyasalların miktarlarının tartımı için Ohaus marka hassas terazi kullanıldı.

### 3.2. Kullanılan Materyaller ve Kimyasallar

Çalışmalarda Cu(II), Ni(II) ve Co(II) iyonlarının uzaklaştırılması için adsorban olarak kullanılan H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ile fındık çotanağı (HH) karbonunun hazırlanması önceki çalışmada verilmiştir (Özer ve ark.2012). Aktif karbonun hazırlanışı; 106 ve 300 µm tanecik boyutundaki 20 gram fındık çotanağı ile 20 g fosforik asit, 40 ml deiyonize su içinde iyice karıştırılmıştır ve daha sonra 3 saat 60 ° C'de bekletilmiştir. Süspansiyon 105 °C'de kurutulduktan sonra, N<sub>2</sub> atm altında 500 °C'de bir fırında karbonlaştırılmış ve aktive edilmiştir. Aktif karbonun (HHPAAC) karakterizasyonu literatürde verilmiştir; iyot sayısı ve BET yüzey alanı sırasıyla 535 mg/g ve 770 m<sup>2</sup>/g olarak rapor edilmiştir (Özer ve ark. 2012).

Bakır(II) stok çözeltisi Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.3H<sub>2</sub>O'dan bakır(II) iyonu derişimi 1000 mg/L olacak şekilde 250 mL hacimde hazırlandı. Çalışma çözeltileri ve standart çözeltiler stok çözeltiden hazırlandı.

Nikel(II) stok çözeltisi Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O'dan nikel(II) iyonu derişimi 1000 mg/L olacak şekilde 250 mL hacimde hazırlandı. Çalışma çözeltileri ve standart çözeltiler stok çözeltiden hazırlandı.

Kobalt(II) stok çözeltisi Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O'dan kobalt(II) iyonu derişimi 1000 mg/L olacak şekilde 250 mL hacimde hazırlandı. Çalışma çözeltileri ve standart çözeltiler stok çözeltiden hazırlandı.

### 3.3. Deneysel Çalışma Yöntemi

Adsorpsiyon çalışmaları hem kesikli hem de kolon tekniği ile planlanmış olmasına rağmen pandemi nedeniyle kolon adsorpsiyon deneyleri yapılamamıştır. Kesikli yöntem (batch) ile yapılan Cu(II), Ni(II) ve Co(II) iyonlarının HHPAAC ile adsorpsiyonu çalışmalarında, adsorpsiyona etki eden pH, karıştırma süresi ve başlangıç derişimi gibi faktörler incelenirken metal iyonlarının çözeltileri, hazırlanan stok çözeltilerin günlük olarak seyreltilmesiyle hazırlandı.

Kesikli yöntemle yapılan adsorpsiyon çalışmaları için değişik pH'larda 50 mL hacminde 50 mg/L derişimde metal iyonu içeren çözeltiler bir erlene konuldu ve üzerlerine 0,050 g HHPAAC ilave edildi. 24 saat süreyle oda sıcaklığında çalkalayıcıda karıştırıldı.

Cu(II), Ni(II) ve Co(II) iyonlarının HHPAAC ile adsorpsiyonu üzerine temas süresi etkisinin araştırılması için pH 6,0'daki metal iyon çözeltileri (50 mL) hazırlandı ve daha sonra çözeltilerle 0,050 g HHPAAC konuldu ve 10 ila 1440 dakika arasında değişen sürelerde çalkalandı.

Metal iyonlarının başlangıç derişimlerinin adsorpsiyon üzerindeki etkilerini incelemek için, pH'ları 6,0'ya ayarlanmış 50 mL hacminde ve derişimleri 10 ila 100 mg/L arasında değişen Cu(II), Ni(II) ve Co(II) iyon çözeltileri hazırlandı ve bu çözeltilerin üzerine 0,050 g HHPAAC ilave edildi. Daha sonra 1440 dakika çalkalama yapıldı.

Adsorpsiyon işleminin sonunda, süspansiyonlar süzgeç kağıdı ile süzüldü. Süzüntülerde Cu(II), Ni(II) ve Co(II) konsantrasyonları FAAS ile ölçüldü. Cu(II), Ni(II) ve Co(II) iyonlarının HHPAAC ( $q_e$ ) üzerine adsorbe edilen miktarı (Denklem 3.1) ve adsorpsiyon yüzdesi (Denklem 3.2), aşağıdaki denklemlerle hesaplandı.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (3.1)$$

$$\% \text{ Adsorpsiyon} = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (3.2)$$

Burada;  $C_0$  ve  $C_e$ , adsorpsiyondan önce ve sonra Cu(II), Ni(II) ve Co(II) iyonlarının konsantrasyonları (mg/L),  $V$ ; çözeltilinin (L) hacmi ve  $m$  ise adsorban kütlesidir (g) (İmamoğlu ve ark. 2015b).

Ayrıca Cu(II), Ni(II) ve Co(II) iyonlarının HHPAAC yüzeyinden desorpsiyonu araştırıldı. Bu amaçla, derimim 50 mg/L ve pH'sı 6,0 olan 50 mL hacmindeki Cu(II), Ni(II) ve Co(II) iyon çözeltilerinin üzerine 0,050 g HHPAAC ilave edildi. Dengeye erişildikten sonra çözelti ortamından HHPAAC filtrasyon ile ayrıldı. Metal iyonları yüklü HHPAAC numuneleri, derişimi 0,1 M, 0,5 M ve 1,0 M olan 20 mL  $\text{HNO}_3$  çözeltisi içerisinde 60 dakika boyunca karıştırıldı. Süzüldükten sonra  $\text{HNO}_3$  çözeltilerindeki Cu(II), Ni(II) ve Co(II) iyon konsantrasyonları FAAS ile ölçüldü ve desorpsiyon yüzdeleri hesaplandı.

## BÖLÜM 4. BULGULAR

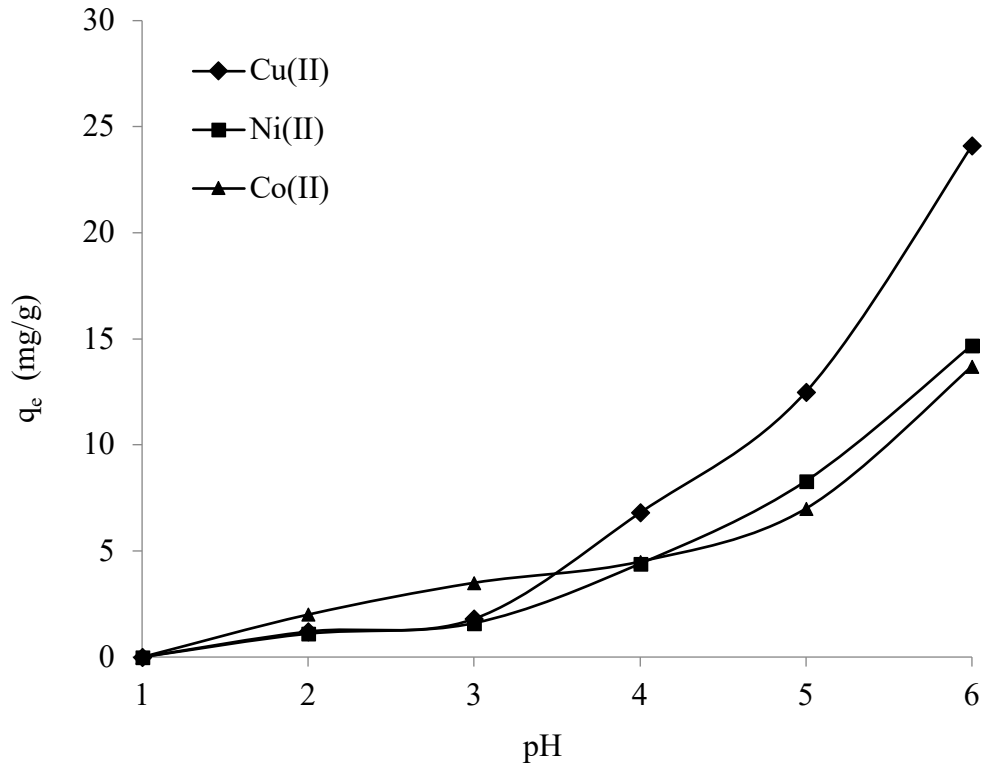
### 4.1. Bakır (II), Nikel (II) ve Kobalt (II) İyonları Adsorpsiyonuna pH'nın Etkisi

Cu(II), Ni(II) ve Co(II) iyonlarının adsorpsiyonuna pH'nın etkisini incelemek için pH'ları 1,0 ile 6,0 arasında değişen 50 mL hacminde 50 mg/L derişimde Cu(II), Ni(II) ve Co(II) çözeltileri ayrı ayrı hazırlandı. pH'sı 1, 2 ve 3 olan çözeltilerin pH'sını ayarlamak için 0,1 M HCl kullanıldı. pH'sı 4, 5 ve 6 olan çözeltilerin pH'sını ayarlamak için ise asetik asit-sodyum asetat tampon çözeltisi kullanıldı. pH ayarlamaları yapılan 50 mL hacimdeki çözeltiler bir erlen içine konularak üzerlerine 0,050 g HHPAAC ilave edildi ve 24 saat süreyle karıştırıldı. Deney sonunda süspansiyon süzgeç kağıdından süzülerek aktif karbon ile sulu faz birbirinden ayrıldı. Elde edilen süzüntüdeki Cu(II), Ni(II) ve Co(II) konsantrasyonları alevli AAS ile ölçüldü. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.1.'de verildi. Bakır (II), nikel (II) ve kobalt (II) iyonlarının adsorplanan miktarının pH ile değişim grafiği Şekil 4.1.'de gösterildi.

Tablo 4.1. Bakır (II) , nikel (II) ve kobalt (II) iyonları adsorpsiyonuna pH değişiminin etkisi

pH	Bakır (II)		Nikel (II)		Kobalt (II)	
	C <sub>e</sub> (mg/L)	q <sub>e</sub> (mg/g)	C <sub>e</sub> (mg/L)	q <sub>e</sub> (mg/g)	C <sub>e</sub> (mg/L)	q <sub>e</sub> (mg/g)
1	50,0	0	50,0	0	50,0	0
2	48,8	1,2	48,9	1,1	48,0	2,0
3	47,8	1,8	48,4	1,6	46,5	3,5
4	43,2	6,8	45,6	4,4	45,5	4,5
5	37,5	12,5	41,7	8,3	43,0	7,0
6	25,9	24,1	35,3	14,7	36,3	13,7





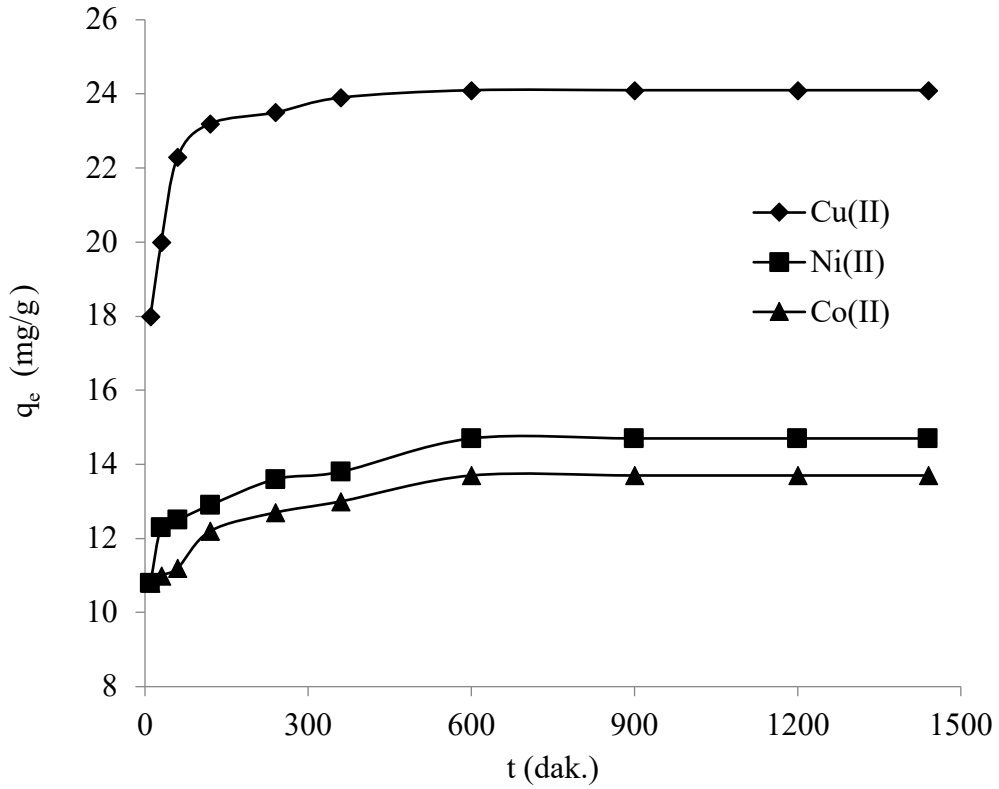
Şekil 4.1. Bakır (II), nikel (II) ve kobalt (II) iyonlarının adsorplanan miktarının pH ile değişimi

#### 4.2. Bakır (II), Nikel (II) ve Kobalt (II) İyonları Adsorpsiyonuna Karıştırma Süresinin Etkisi

Bakır (II), nikel (II) ve kobalt (II) iyonlarının adsorpsiyonuna karıştırma süresinin etkisini araştırmak için pH'sı 6,0 olan 50 mg/L ayrı ayrı metal iyonlarını içeren 50 mL hacminde çözeltiler hazırlandı ve üzerlerine 50 mg HHPAAC eklendi. Bu süspansiyonlar, 10 dakika ve 24 saat (1440 dk) arasında değişen karıştırma sürelerinde orbital çalkalayıcıda karıştırıldı. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.2.'de verilmiştir. Adsorplanan metal miktarının karıştırma süresi ile değişim grafiği ise Şekil 4.2.'de gösterilmiştir.

Tablo 4.2. Bakır (II), nikel (II) ve kobalt (II) iyonları adsorpsiyonuna karıştırma süresinin etkisi

Karıştırma Süresi (dk)	Bakır (II)		Nikel (II)		Kobalt (II)	
	C <sub>e</sub> (mg/L)	q <sub>e</sub> (mg/g)	C <sub>e</sub> (mg/L)	q <sub>e</sub> (mg/g)	C <sub>e</sub> (mg/L)	q <sub>e</sub> (mg/g)
10	32,0	18,0	39,2	10,8	39,2	10,8
30	30,0	20,0	37,7	12,3	39,0	11,0
60	27,7	22,3	37,5	12,5	38,8	11,2
120	26,8	23,2	37,1	12,9	37,8	12,2
240	26,5	23,5	36,4	13,6	37,3	12,7
360	26,1	23,9	36,2	13,8	37,0	13,0
600	25,9	24,1	35,3	14,7	36,3	13,7
900	25,9	24,1	35,3	14,7	36,3	13,7
1200	25,9	24,1	35,3	14,7	36,3	13,7
1440	25,9	24,1	35,3	14,7	36,3	13,7



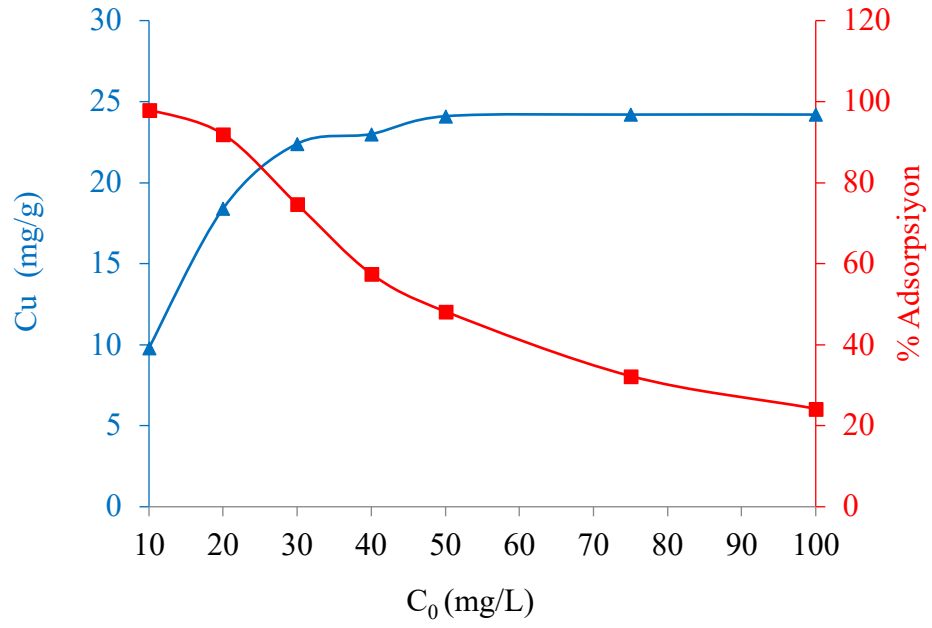
Şekil 4.2. Bakır (II), nikel (II) ve kobalt (II) iyonlarının adsorplanan miktarının karıştırma süresi ile değişimi

### 4.3. Bakır (II), Nikel (II) ve Kobalt (II) İyonları Adsorpsiyonuna Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi

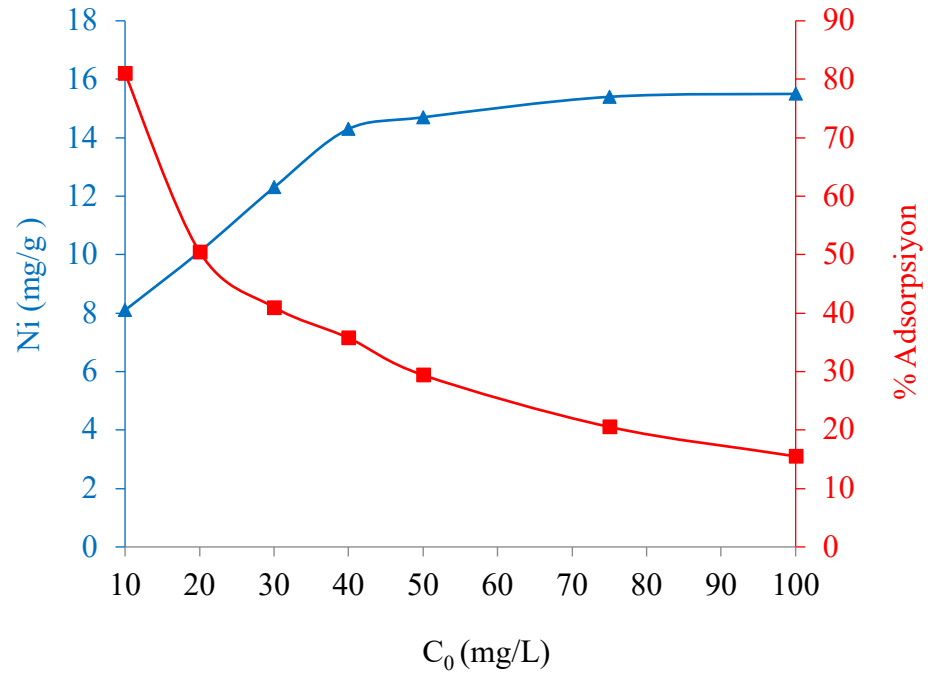
Bakır (II), nikel (II) ve kobalt (II) iyonları adsorpsiyonuna konsantrasyon etkisinin incelenmesinde stok çözeltilerinin orijinal pH'sında 0,01 M asetat tamponu içeren 50 mL hacimde 10, 20, 30, 40, 50, 75 ve 100 mg/L konsantrasyonlarında çözeltiler stok çözeltiden hazırlandı. Her bir çözeltinin içine 50 mg HHPAAC konularak 1440 dakika karıştırıldı. Deney sonunda elde edilen süzüntüdeki Cu (II), Ni(II) ve Co (II) konsantrasyonları AAS ile ölçüldü. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.3 'te verildi. Bakır (II), nikel (II) ve kobalt (II) iyonlarının başlangıç derişimi ile adsorplanan miktarlarının ve % adsorpsiyonlarının değişimleri sırası ile Şekil 4.3, 4.4 ve 4.5'te gösterildi.

Tablo 4.3. Bakır(II), nikel(II) ve kobalt(II) iyonlarının adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonunun etkisi

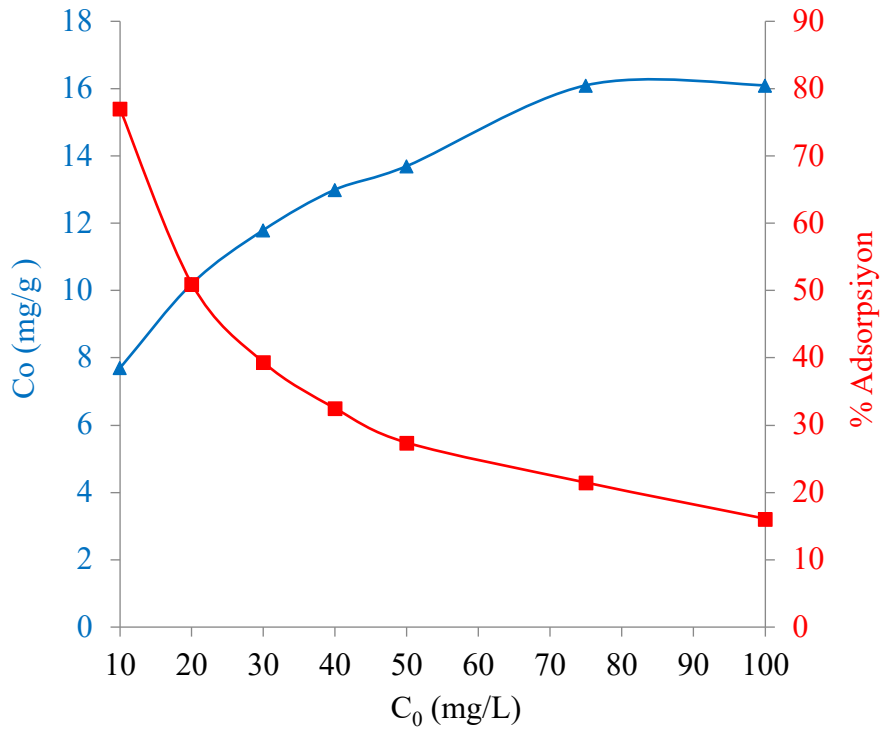
C <sub>0</sub> (mg/L)	Bakır(II)			Nikel(II)			Kobalt(II)		
	C <sub>e</sub> (mg/L)	q <sub>e</sub> (mg/g)	% Ads.	C <sub>e</sub> (mg/L)	q <sub>e</sub> (mg/g)	% Ads.	C <sub>e</sub> (mg/L)	q <sub>e</sub> (mg/g)	% Ads.
10	0,2	9,8	98,0	1,9	8,1	81,0	2,3	7,7	77,0
20	1,6	18,4	92,0	9,9	10,1	50,5	9,8	10,2	51,0
30	7,6	22,4	74,7	17,7	12,3	41,0	18,2	11,8	39,3
40	16,0	23,0	57,5	25,7	14,3	35,8	27,0	13,0	32,5
50	25,9	24,1	48,2	35,3	14,7	29,4	36,3	13,7	27,4
75	50,8	24,2	32,3	59,6	15,4	20,5	58,9	16,1	21,5
100	75,8	24,2	24,2	84,5	15,5	15,5	83,9	16,1	16,1



Şekil 4.3. Bakır (II) iyonunun adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonunun etkisi



Şekil 4.4. Nikel (II) iyonunun adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonunun etkisi



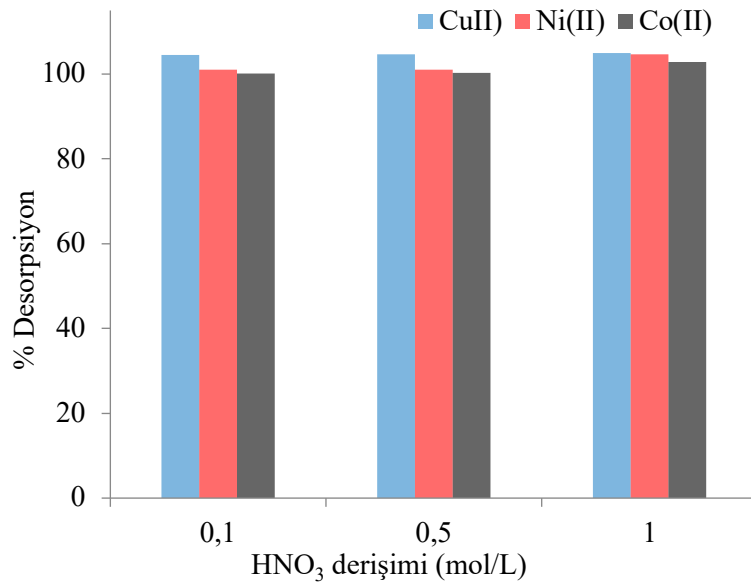
Şekil 4.5. Kobalt (II) iyonunun adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonunun etkisi

#### 4.4. Bakır (II), Nikel (II) ve Kobalt (II) İyonlarının HHPAAC Yüzeyinden Desorpsiyonu

Bakır(II), nikel(II) ve kobalt(II) iyonlarının HHPAAC adsorbanı yüzeyinden desorpsiyonu incelenmiştir. Bu amaç için 50 mL hacimde 0,01 M sodyum asetat tamponu içeren 50 mg/L Cu(II), Ni(II) ve Co(II) çözeltileri hazırlandı ve adsorpsiyon çalışması yapıldı. Deney sonunda elde edilen süzüntüdeki Cu(II), Ni(II) ve Co(II) konsantrasyonları alevli AAS ile ölçüldü. Adsorpsiyon çalışması sırasında kullanılan adsorban örnekleri erlenden yıkanarak alındı. Yıkama suyu 250 ml'lik balon jøjeye alındı. Daha sonra bu adsorban örnekleri sırasıyla 0,1 M, 0,5 M ve 1,0 M derişimler de 20 mL hacimde HNO<sub>3</sub> çözeltileri içinde 60 dakika oda sıcaklığında karıştırıldı. Deney sonunda elde edilen süzüntü balon jøjeye alındı. Cu(II), Ni(II) ve Co(II) konsantrasyonları AAS ile belirlendi. Hesaplanan sonuçlar Tablo 4.4.'de verildi. Nitrik asit derişimi ile metal iyonlarının % desorpsiyonunun değişimi Şekil 4.6.'da gösterildi.

Tablo 4.4. Bakır (II), nikel (II) ve kobalt (II) iyonlarının HHPAAC üzerinden desorpsiyonu

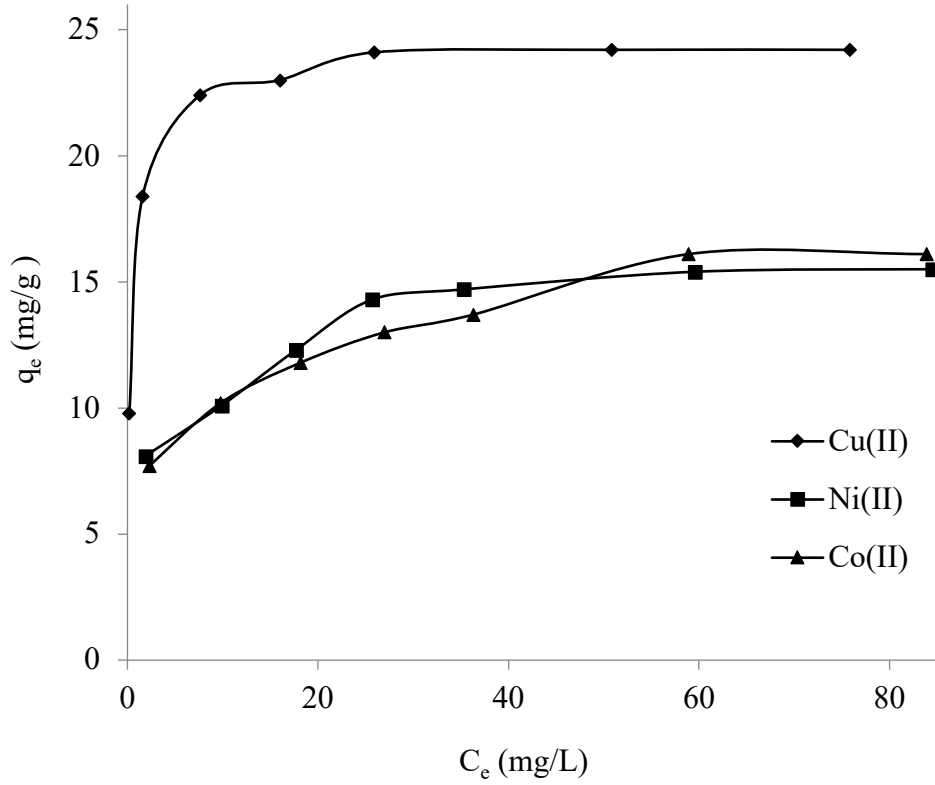
HNO <sub>3</sub> derişimi (mol/L)	% Desorpsiyon		
	Bakır (II)	Nikel (II)	Kobalt (II)
0,1	105	101	100
0,5	105	101	100
1,0	105	105	103



Şekil 4.6. Asit derişimi ile metal iyonlarının % desorpsiyonunun değişimi

#### 4.5. Bakır (II), Nikel (II) ve Kobalt (II) Adsorpsiyon İzotermi

Bakır (II), nikel (II) ve kobalt (II) iyonlarının adsorpsiyonuna ait deneysel sonuçlar kullanılarak çizilen adsorpsiyon izotermi Şekil 4.7.'de gösterilmektedir.



Şekil 4.7. Bakır (II), nikel (II) ve kobalt (II) iyonlarının deneysel adsorpsiyon izotermi

Bakır(II), nikel(II) ve kobalt(II) iyonlarının adsorpsiyon denge verileri Freundlich ve Langmuir izoterm eşitliklerine uygulandı.

Heterojen adsorpsiyona dayanan Freundlich izoterm eşitliği aşağıdaki (Denklem 4.1) eşitliği ile verilmektedir (Freundlich, 1906).

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (4.1)$$

Burada,  $q_e$ ; denge anında aktif karbonun gramı başına adsorplanan metal iyonu miktarı (mg/g),  $C_e$ ; denge anında sulu çözültide adsorplanmadan kalan metal iyonu derişimi (mg/L),  $K_F$  ve  $n$  ise Freundlich sabitleridir. Burada  $K_F$  bağıl adsorpsiyon kapasitesini ifade etmektedir. Heterojenlik faktörü  $n$  ise adsorpsiyon olayının

şiddetiyle ilgili olup dir ve  $n > 1$  olduğunda adsorpsiyon oldukça verimlidir (Berkem, 1994). Freundlich izoterminin doğrusal hali (Denklem 4.2) eşitliği ile verilir.

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (4.2)$$

$\ln q_e$  ile  $\ln C_e$  arasında bir doğru çizilir ve bu doğrunun eğimi  $1/n$ 'i ve y eksenini kestiği nokta da  $\ln K_F$  değerini verir (Berkem, 1994).

Langmuir izotermine göre adsorpsiyon, adsorban yüzeyi üzerinde enerji ve yapı bakımından homojen olarak gerçekleşir ve adsorbatlar arasında etkileşim meydana gelmez ve adsorban yüzeyi tek tabaka adsorbat ile doldurulur (Langmuir, 1918; Yıldız, 2010; Duran ve ark., 2011). Langmuir izoterminin lineer olmayan hali aşağıdaki (Denklem 4.3) eşitliği ve doğrusal hali (Denklem 4.4) eşitliği ile ifade edilir.

$$q_e = \frac{K_L q_{max} C_e}{1 + K_L C_e} \quad (4.3)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{max}} + \frac{1}{K_L q_{max}} \quad (4.4)$$

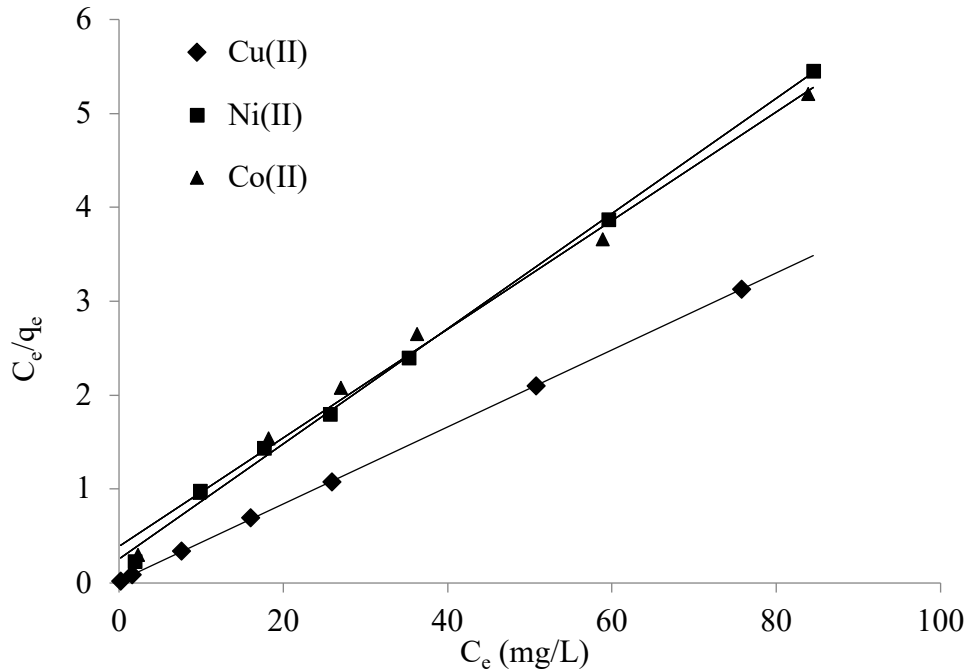
Burada;  $q_e$ ; aktif karbonun gramı başına adsorplanan metal iyonu miktarı (mg/g),  $C_e$ ; denge anında sulu çözeltilde adsorplanmadan kalan metal iyonu derişimi (mg/L),  $q_{max}$ ; maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g),  $K_L$ ; adsorpsiyon enerjisi (L/mg) ile ilişkili sabittir.  $C_e$  ile  $C_e/q_e$  arasında bir doğru çizilir. Bu doğrunun eğimi  $1/q_{max}$  değerini ve y eksenini kestiği nokta da  $1/K_L q_{max}$  değerini verir.

Aktif karbon ile bakır(II), nikel(II) ve kobalt(II) iyonlarının adsorpsiyonunun denge verileri Langmuir izoterm eşitliklerine uygulanması için hesaplanan veriler Tablo 4.5.'te verildi. Bakır(II), nikel(II) ve kobalt(II) iyonlarının adsorpsiyonuna ait doğrusal Langmuir izoterm grafikleri Şekil 4.8.'de gösterilmektedir.



Tablo 4.5. Bakır (II), nikel (II) ve kobalt (II) iyonlarının adsorpsiyonu için Langmuir eşitliği değerleri

$C_0$ (mg/L)	Bakır (II)		Nikel (II)		Kobalt (II)	
	$C_e$	$C_e/q_e$	$C_e$	$C_e/q_e$	$C_e$	$C_e/q_e$
10	0,2	0,02	1,9	0,23	2,3	0,30
20	1,6	0,09	9,9	0,98	9,8	0,96
30	7,6	0,34	17,7	1,44	18,2	1,54
40	16,0	0,70	25,7	1,80	27,0	2,08
50	25,9	1,07	35,5	2,40	36,3	2,65
75	50,8	2,10	59,6	3,87	58,9	3,66
100	75,8	3,13	84,5	5,45	83,9	5,21



Şekil 4.8. Bakır (II), nikel (II) ve kobalt (II) iyonlarının lineer Langmuir adsorpsiyon izotermi

Bakır (II), nikel (II) ve kobalt (II) iyonlarının adsorpsiyonuna ait sonuçlar Freundlich eşitliğine uygulanarak gerekli hesaplamalar yapıldı ve Tablo 4.6.'da gösterilmiştir.

Kadmiyum Bakır (II), nikel (II) ve kobalt (II) iyonlarının adsorpsiyonuna ait Freundlich izoterm grafikleri sırası ile Şekil 4.9'da gösterilmiştir.

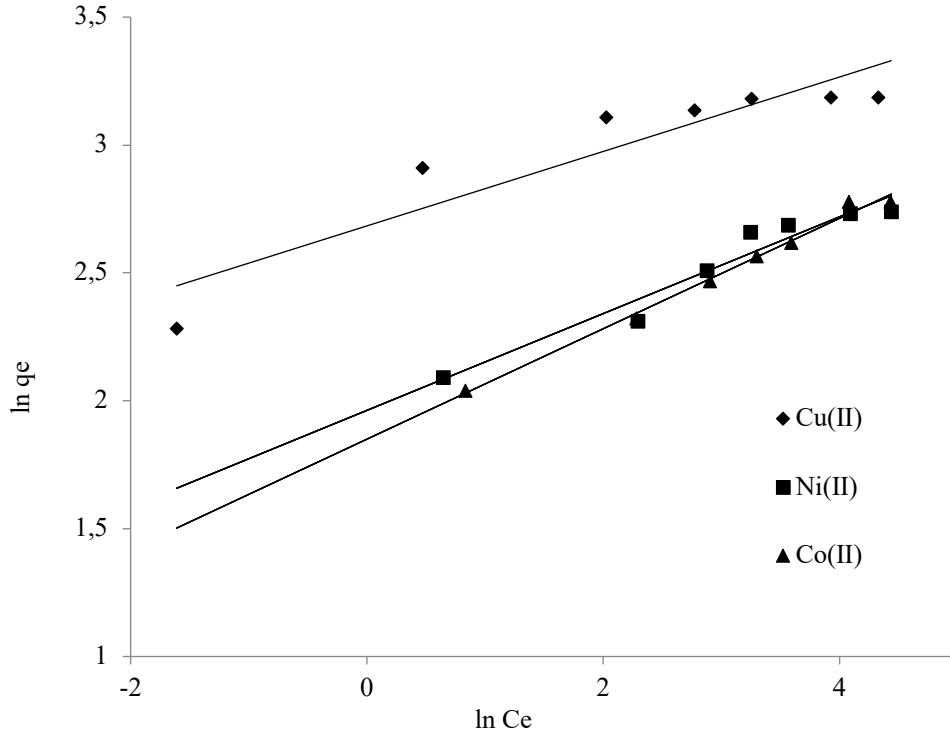
Tablo 4.6. Bakır (II), nikel (II) ve kobalt (II) iyonlarının adsorpsiyonu için Freundlich eşitliği değerleri

$C_0$ (mg/L)	Bakır (II)		Nikel (II)		Kobalt (II)	
	$\ln C_e$	$\ln q_e$	$\ln C_e$	$\ln q_e$	$\ln C_e$	$\ln q_e$
10	-1,61	2,28	0,64	2,09	0,83	2,04
20	0,47	2,91	2,29	2,31	2,28	2,32
30	2,03	3,11	2,87	2,51	2,90	2,47
40	2,77	3,14	3,25	2,66	2,30	2,56
50	3,25	3,18	3,56	2,69	3,59	2,62
75	3,93	3,19	4,09	2,73	4,07	2,78
100	4,33	3,19	4,44	2,74	4,43	2,78

Bakır (II), nikel (II) ve kobalt (II) iyonlarının adsorpsiyonuna ait Langmuir ve Freundlich izotermi sabitleri hesaplanmış ve sonuçlar Tablo 4.7.'de verildi.

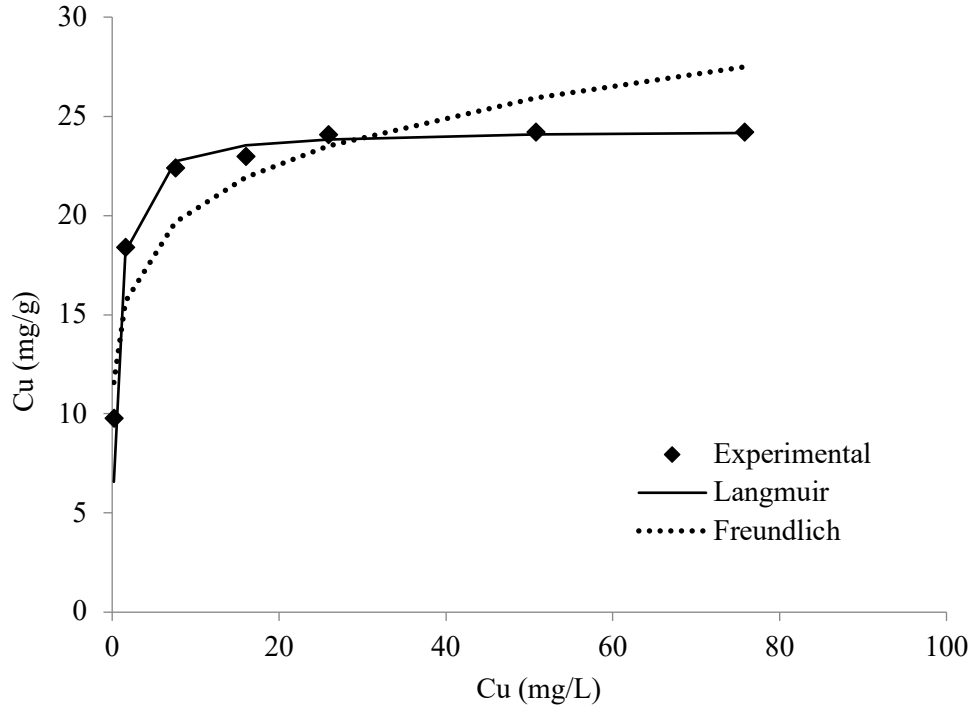
Tablo 4.7. Bakır (II), nikel (II) ve kobalt (II) iyonlarının adsorpsiyonuna ait Langmuir ve Freundlich sabitleri

	Langmuir sabitleri			Freundlich sabitleri		
	$q_{\max}$ (mg/g)	$K_L$ (L/mg)	$r^2$	$K_F$	$n$	$r^2$
<b>Cu(II)</b>	24,3	1,85	0,9999	14,6	6,9	0,8559
<b>Ni(II)</b>	16,3	0,24	0,9976	7,1	5,3	0,9445
<b>Co(II)</b>	17,3	0,15	0,9928	6,4	4,6	0,9908

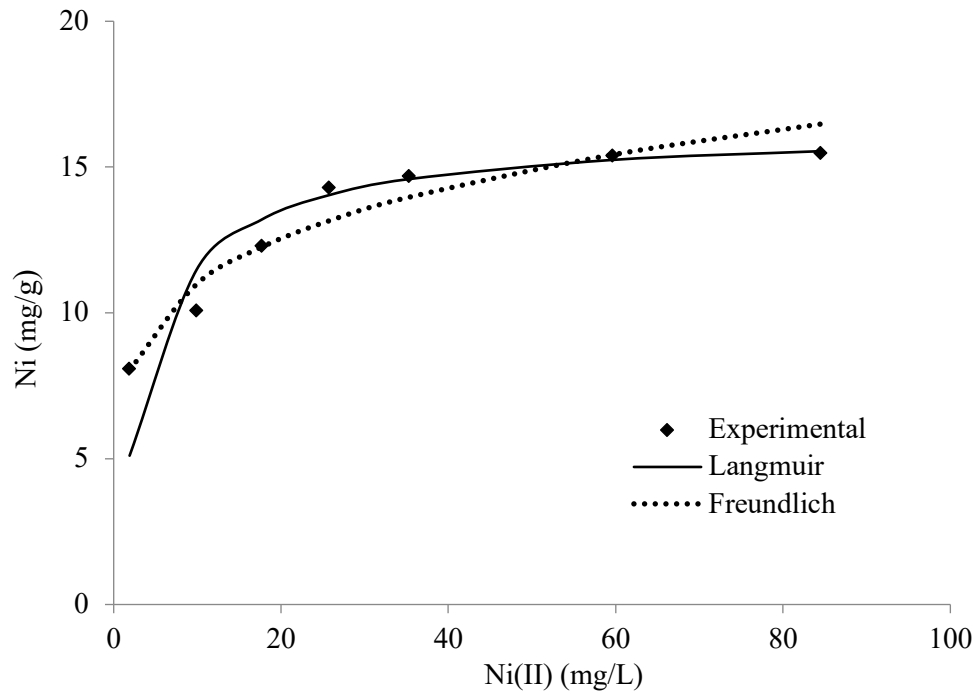


Şekil 4.9. Bakır (II), Nikel (II) ve Kobalt (II) iyonlarının adsorpsiyonuna ait lineer Freundlich izoterm grafiği

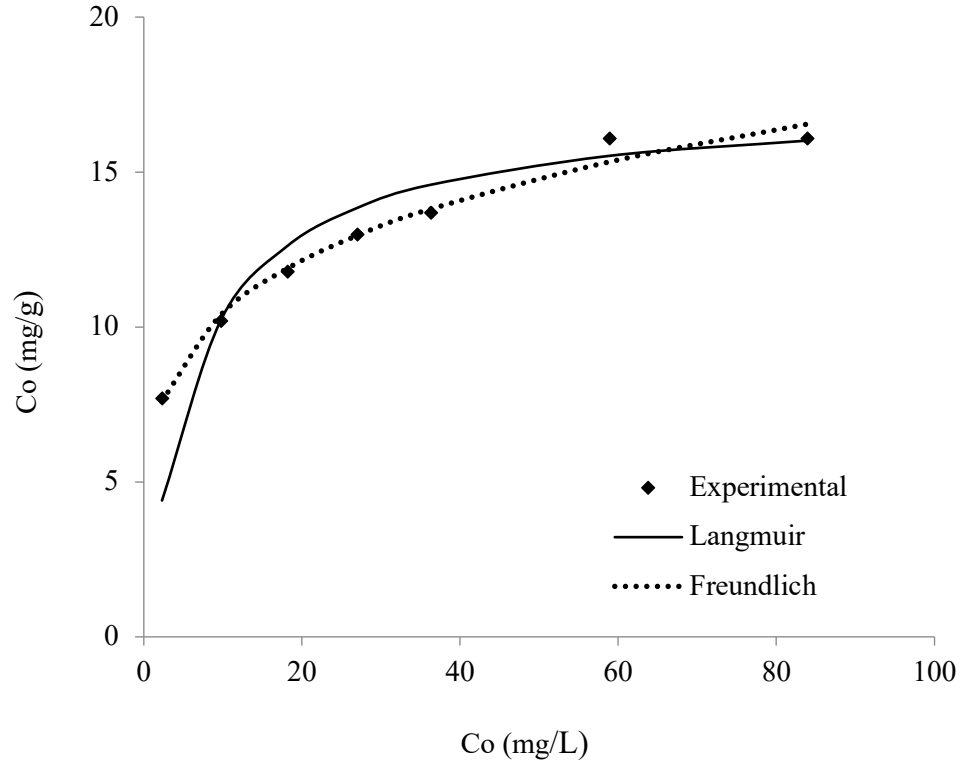
Bakır(II), nikel(II) ve kobalt(II) iyonlarının HHPAAC ile adsorpsiyonuna ait deneysel izotermeler ile Langmuir ve Freundlich eşitlikleri ile tahmin edilen izotermeler Cu(II) için Şekil 4.10'da, Ni(II) için Şekil 4.11'de, Co(II) için Şekil 4.12'de gösterilmektedir.



Şekil 4.10. Bakır(II) adsorpsiyonu için deneysel ve Langmuir ile Freundlich eşitlikleri ile tahmin edilen izotermeler



Şekil 4.11. Nikel(II) adsorpsiyonu için deneysel ve Langmuir ile Freundlich eşitlikleri ile tahmin edilen izotermeler



Şekil 4.12. Kobalt(II) adsorpsiyonu için deneysel ve Langmuir ile Freundlich eşitlikleri ile tahmin edilen izotermeler

#### 4.10. Bakır(II), Nikel(II) ve Kobalt(II) Adsorpsiyon Kinetiği

Bakır(II), nikel(II) ve kobalt(II) iyonlarının HHPAAC yüzeyine adsorpsiyon kinetiği yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece denklemler ile incelenmiştir.

Yalancı birinci derece denklemin lineer formu eşitlik (Denklem 4.5) ile verilmektedir.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (4.5)$$

Burada;  $q_e$ ; denge anında gram başına düşen adsorplanmış metal miktarı (mg/g),  $q_t$ ; herhangi bir  $t$  anında gram başına düşen adsorplanmış metal miktarı (mg/g) ve  $k_1$ ; pseudo birinci derece hız sabiti (1/dk)'dir.  $k_1$  ve  $q_e$  değerleri,  $\ln(q_e - q_t)$ 'nin  $t$ 'ye karşı

grafîğinden elde edilen lineer eğrinin eğim ve kesim noktasından hesaplanır (Lagergren, 1898).

Yalancı ikinci derece denklemin lineer hali eşitlik (Denklem 4.6)'da gösterilmektedir.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4.6)$$

Bu eşitlikte;  $k_2$ , pseudo ikinci derece hız sabiti (g / mg·dk)'dir.  $q_e$  ve  $k_2$  değerleri,  $t/q_t$ 'nin  $t$ 'ye karşı grafîğinden elde edilen eğim ve kesim noktasından hesaplanır (Ho ve Mckay, 1999).

Bakır(II), nikel(II) ve kobalt(II) iyonlarının HHPAAC yüzeyine adsorpsiyonuna ait karıştırma süresi sonuçları yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece denklemlere uygulanarak kinetik modellerin elde edilen sabitleri ve korelasyon katsayıları Tablo 4.8.'de verildi.

Tablo 4.8. Yalancı 1. mertebe ve Yalancı 2. mertebe kinetik model sabitleri

Adsorbat	$q_e$ den. (mg/g)	Yalancı 1. Mertebe			Yalancı 2. Mertebe		
		$k_1 \times 10^2$ (1/min)	$q_e$ hes. (mg/g)	$r^2$	$k_1 \times 10^2$ (g/mg min)	$q_e$ hes. (mg/g)	$r^2$
<b>Cu(II)</b>	24,2	0,58	2,5	0,8572	0,80	24,2	1,0000
<b>Ni(II)</b>	14,7	0,58	3,1	0,8593	0,51	14,9	0,9996
<b>Co(II)</b>	13,7	0,57	2,8	0,8653	0,56	13,9	0,9997

## BÖLÜM 5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Adsorpsiyon sürecinde pH'ın önemli bir rolü vardır, çünkü adsorban yüzeyinin protonlanması ve protonları kaybetmesi ve adsorbat ile hidronyum iyonları arasındaki yarış, çözeltinin pH'sıyla doğrudan ilişkilidir (Zheng ve ark., 2020). Bu çalışmada adsorbe edilen metal iyonları miktarı (mg/g) başlangıçta yavaş yavaş (pH 3'e kadar) ancak bu noktadan sonra hızla pH'ı 1'den 6'ya yükselterek artmıştır. HHPAAC'ın sıfır yük noktasındaki ( $pH_{PZC}$ ) pH değerinin 4,5 olduğu bildirilmiştir (Ozer ve ark. 2012). Metal iyonlarının  $pH \leq 3.0$ 'da adsorpsiyonunun düşük olması, HHPAAC üzerindeki yüzey fonksiyonel gruplarının çoğunun protonlanmasına bağlı olabilir. Pozitif yüklü HHPAAC yüzeyi, elektrostatik itme yoluyla pozitif yüklü metal iyonlarını iter ve yüzeyde adsorpsiyonunu önleyebilir. Bununla birlikte, çözelti pH'ının artırılmasıyla, metal iyonlarının adsorpsiyonu,  $H_3O^+$  iyonları ile kaybolan rekabet ve HHPAAC yüzeyi ile metal iyonları arasında elektrostatik çekim ile negatif yüklü yüzey üzerinde olumlu hale gelir (Gusain ve ark.2019). Bu nedenle, çözeltinin pH'ı 4,5'dan yüksek olduğunda HHPAAC yüzeyi negatif yüklenir ve adsorbe edilen Cu(II), Ni(II) ve Co(II) iyonlarının miktarı elektrostatik çekim nedeniyle artmaktadır (Derylo-Marczewska ve ark., 2019).

Karıştırma süresinin Cu(II), Ni(II) ve Co(II) iyonlarının HHPAAC ile adsorpsiyonuna etkisi, prosesin denge süresini ve kinetik özelliklerini belirlemek için anahtar faktördür. Temas süresine bağlı olarak HHPAAC ile adsorbe edilen Cu(II), Ni(II) ve Co(II) iyonları ( $q_e$ , mg/g) miktarları artmaktadır. Temas süresinin 10 dakikadan 600 dakikaya artmasıyla, HHPAAC üzerindeki adsorbe edilen Cu(II), Ni(II) ve Co(II) metal iyonlarının miktarları sırasıyla 18,0; 10,8 ve 10,8 mg/g'dan 24,1; 14,7 ve 13,7 mg/g'a yükselmiştir. Temas süresi 1440 dakikaya yükseltilmesi ile adsorbe edilen Cu(II), Ni(II) ve Co(II) metal iyonlarının miktarları değişmediği

bulunmuştur. Bu nedenle, HHPAAC ile adsorpsiyonu için denge süresi 600 dakikadır.

Cu(II), Ni(II) ve Co(II) iyonlarının başlangıç konsantrasyonunun 40 mg/L'ye kadar artırılması bu iyonların adsorpsiyonlarını önemli ölçüde arttırdığı ve daha sonra artışların yavaşladığı söylenebilir. Tüm metal iyonlarının adsorpsiyonu, başlangıç derişimleri 75 mg/L olduğunda bu metallerin adsorpsiyonlarının doygunluğa ulaşıldığı söylenebilir. Başlangıçta HHPAAC yüzeyine boş adsorpsiyon bölgeleri mevcuttur ve bu nedenle Cu(II), Ni(II) ve Co(II) iyonlarının konsantrasyonlarının artması ile bu iyonlarının adsorpsiyonları artmaktadır. Cu(II), Ni(II) ve Co(II) iyonlarının başlangıç derişimlerinin 75 mg/L olduğunda HHPAAC yüzeyinde metal iyonları tarafından adsorpsiyon bölgelerinin tam olarak yüklenmesinden sonra, artık Cu(II), Ni(II) ve Co(II) iyonları başlangıç derişimlerinin artması ile bu iyonların adsorpsiyonu pratik olarak artmamıştır. Tarım atığı bazlı adsorbanlar ile Cd(II) giderilmesi (Ayub ve ark.2019) ve çam kozalağı biochar ile Pb(II) adsorpsiyonu (Biswas ve ark.2020) için benzer eğilimler gözlenmiştir.

Cu(II), Ni(II) ve Co(II) iyonlarının HHPAAC üzerine adsorpsiyon yüzdesi, Cu(II), Ni(II) ve Co(II) iyonlarının başlangıç konsantrasyonu arttırıldığında azalmıştır. Bunun nedeni, metal iyonlarının düşük konsantrasyonlarında yeterli adsorpsiyon bölgelerinin olması ve yüksek konsantrasyonlarında ise tüm metal iyonlarının adsorpsiyonu için yetersiz adsorpsiyon bölgelerinin olmasıdır.

Cu(II), Ni(II) ve Co(II) iyonlarının HHPAAC üzerine adsorpsiyonu için hesaplanan kinetik parametreler ve korelasyon katsayıları incelendiğinde Cu(II), Ni(II) ve Co(II) HHPAAC üzerinde adsorpsiyonu için Yalancı ikinci dereceden denklem ile elde edilen korelasyon katsayıları, yalancı birinci dereceden daha yüksek ve aynı zamanda bire daha yakındır. Yalancı birinci merteye ve Yalancı ikinci merteye denklemle hesaplanan  $q_e$  karşılaştırıldığında, Cu(II), Ni(II) ve Co(II) iyonlarının HHPAAC üzerine adsorpsiyonu için Yalancı ikinci merteye tarafından hesaplanan  $q_e$  değerlerinin deneysel  $q_e$  değerlerine daha yakın olduğu görülmektedir. Bu nedenle, Cu(II), Ni(II) ve Co(II) iyonlarının HHPAAC üzerine adsorpsiyon kinetiklerinin



yalancı ikinci dereceden kinetik model ile uyumlu olduğu sonucuna varılmıştır. Literatürde Pb(II), As(III), Cd(II) iyonlarının manyetik aktif karbon (Nejadshafiee ve Islami 2019) ve Pb(II), Cd(II) iyonlarının MgO küreleri üzerinde (Kuang ve ark. 2019) adsorpsiyonu için benzer sonuçlar rapor edilmiştir.

Bakır(II), nikel(II) ve kobalt(II) iyonlarının HHPAAC ile adsorpsiyonuna ait deneysel izotermeler ile Langmuir ve Freundlich eşitlikleri ile tahmin edilen izotermeler incelendiğinde Freundlich modelinin öngördüğü eğriler, tüm metal iyonlarının düşük denge konsantrasyonundaki deneysel verilerle daha iyi ilişkiliyken, Langmuir modeli, yüksek konsantrasyonlarındaki deneysel verilerle daha uyumludur ve bu nedenle, Cu(II), Ni(II) ve Co(II) iyonları için HHPAAC'ın deneysel maksimum adsorpsiyon kapasitesi Langmuir denklemi tarafından daha doğru bir şekilde tahmin edilmiştir. Cu(II), Ni(II) ve Co(II) iyonlarının HHPAAC ile adsorpsiyonu için Freundlich ve Langmuir izoterm sabitleri ve korelasyon katsayıları ( $r^2$ ) incelendiğinde Cu(II) ve Ni(II) iyonlarının HHPAAC ile adsorpsiyonu için Langmuir denklemi ile elde edilen  $r^2$  değerleri, Freundlich denkleminde elde edilenden daha yüksek ve birer daha yakındır. Dolayısıyla Cu(II) ve Ni(II)'nin HHPAAC ile adsorpsiyonu Langmuir denklemi ile uyumludur. Co(II) adsorpsiyonu durumunda, Freundlich izotermine  $r^2$  değeri Langmuir'inkine çok yakındır. Freundlich denklemi ile tahmin edilen Co(II) izoterm eğrisi, Langmuir'inkinden daha fazla deneysel değerlerle uyumludur. Diğer taraftan da Langmuir izotermi tarafından tahmin edilen HHPAAC'ın maksimum Co(II) adsorpsiyon kapasitesi, HHPAAC'ın deneysel olarak bulunan kapasitesine çok yakındır. Bu nedenle, HHPAAC ile Co(II) adsorpsiyon dengesinin hem Langmuir hem de Freundlich izoterm modelleri ile uyumlu olduğu sonucuna varılmıştır. Literatürde, sefalosporin kalıntısından türetilmiş kömür Cr(VI) (Zhang ve ark. 2017), montmorillonit ile kobalt radyonüklit (Soliman, Rashad ve Mahmoud 2019) ve  $^{134}\text{Cs}$  and  $^{60}\text{Co}$  radyoizotoplarının sentetik nano bakır ferrosiyaniür-SiO<sub>2</sub> malzemeleri (Nayl ve ark., 2020) ile adsorpsiyonu için benzer sonuçlar rapor edilmiştir.

HHPAAC'ın Cu(II), Ni(II) ve Co(II) adsorpsiyon kapasitesi, literatürde bildirilen diğer bazı adsorbanlarla karşılaştırılmış ve Tablo 5.1.'de verilmektedir. HHPAAC'ın Cu(II), Ni(II) ve Co(II) adsorpsiyon kapasitesi orta dereceli bir adsorpsiyon kapasitesi olduğu söylenebilir.

Tablo 5.1. HHPAAC'ın adsorpsiyon kapasitesinin diğer bazı adsorbanlarla karşılaştırılması

Adsorban	Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)			Kaynak
	Cu(II)	Ni(II)	Co(II)	
Banana peel	49,5			(Anwar ve ark., 2010)
Doğal neem testere tozu	48,3	31,5		(Srinivasa Rao ve ark., 2007)
Asitle işlenmiş testere tozu	286	74,1		(Srinivasa Rao ve ark., 2007)
Beech testere tozu	4,5	4,0		(Božić ve ark., 2013)
Alkali ile muamele edilmiş limon kabuğu			35,7	(Singh ve ark., 2016)
Cashew cevizi kabuğu			45,5	(SenthilKumar ve ark., 2011)
Şelat reçinesi		4,76	9,3	(Turan ve ark., 2012)
Zeolit			9,1	(Lin ve ark., 2020)
Willow ağacı	11,3	9,3		(S. Wang ve ark., 2020)
Poliamin-poliüre polimeri	117,6	137,0	-	(Ozer ve ark.,2017)
ZnCl <sub>2</sub> ile hazırlanan fındık çotanağı-AC	6,6	-	-	(Imamoglu ve ark., 2008)
Heteropoli asitle hazırlanan sorbent	-	-	33,5	(Gasser ve ark., 2020)
HHPAAC	24,3	16,3	17,3	Bu çalışma

## KAYNAKLAR

- Abbas, M., 2020. Experimental investigation of activated carbon prepared from apricot stones material (ASM) adsorbent for removal of malachite green (MG) from aqueous solution. *Adsorpt. Sci. Technol.* 38, 24–45. <https://doi.org/10.1177/0263617420904476>
- Al-Khatib, I., Arafeh, G., Al-Qutob, M., Jodeh, S., Hasan, A., Jodeh, D., van der Valk, M., Al-Khatib, I.A., Arafeh, G.A., Al-Qutob, M., Jodeh, S., Hasan, A.R., Jodeh, D., van der Valk, M., 2019. Health Risk Associated with Some Trace and Some Heavy Metals Content of Harvested Rainwater in Yatta Area, Palestine. *Water* 11, 238. <https://doi.org/10.3390/w11020238>
- Ali, H., Khan, E., Ilahi, I., 2019. Environmental Chemistry and Ecotoxicology of Hazardous Heavy Metals: Environmental Persistence, Toxicity, and Bioaccumulation. Volume 2019, Article ID:6730305, 14 pages, <https://doi.org/10.1155/2019/6730305>
- Awwad, N.S., El-Zahhar, A.A., Fouda, A.M., Ibrahim, H.A., 2013. Removal of heavy metal ions from ground and surface water samples using carbons derived from date pits. *J. Environ. Chem. Eng.* 1, 416–423. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.06.006>
- Aydemir, F., Altundag, H., Imamoglu, M., 2012. Removal of Cr(VI) from aqueous solution by hazelnut husk carbon. *Fresenius Environ. Bull.* 21, 3589–3594.
- Ayub, S., Yousefi, M., Changani, F., Mohammadi, A.A., 2019. Performance evaluation of agro-based adsorbents for the removal of cadmium from wastewater Heavy metal contamination and health risk assessment in drinking water of Sistan-and-Baluchistan, Southeastern Iran View project Performance evaluation of agro-based adsorbents for the removal of cadmium from wastewater. *Desalination and Water Treatment*, 142, 293-299. <https://doi.org/10.5004/dwt.2019.23455>
- Biswas, S., Siddiqi, H., Meikap, B.C., Sen, T.K., Khiadani, M., 2020. Preparation and Characterization of Raw and Inorganic Acid-Activated Pine Cone Biochar and Its Application in the Removal of Aqueous-Phase Pb<sup>2+</sup> Metal Ions by Adsorption. *Water. Air. Soil Pollut.* 231, 1–17. <https://doi.org/10.1007/s11270-019-4375-7>

- Cao, F., Lian, C., Yu, J., Yang, H., Lin, S., 2019. Study on the adsorption performance and competitive mechanism for heavy metal contaminants removal using novel multi-pore activated carbons derived from recyclable long-root *Eichhornia crassipes*. *Bioresour. Technol.* 276, 211–218. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2019.01.007>
- de Luna, M.D.G., Flores, E.D., Genuino, D.A.D., Futralan, C.M., Wan, M.W., 2013. Adsorption of Eriochrome Black T (EBT) dye using activated carbon prepared from waste rice hulls-Optimization, isotherm and kinetic studies. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 44, 646–653. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2013.01.010>
- Derylo-Marczewska, A., Blachnio, M., Marczewski, A.W., Seczkowska, M., Tarasiuk, B., 2019. Phenoxyacid pesticide adsorption on activated carbon – Equilibrium and kinetics. *Chemosphere* 214, 349–360. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2018.09.088>
- Doğan, M., Alkan, M., 2003. Removal of methyl violet from aqueous solution by perlite. *J. Colloid Interface Sci.* 267, 32–41. [https://doi.org/10.1016/S0021-9797\(03\)00579-4](https://doi.org/10.1016/S0021-9797(03)00579-4)
- Freundlich, H.M.F., 1906. Over the Adsorption in Solution. *J. Phys. Chem* 57, 1100–1107.
- Gusain, R., Kumar, N., Fosso-Kankeu, E., Ray, S.S., 2019. Efficient Removal of Pb(II) and Cd(II) from Industrial Mine Water by a Hierarchical MoS<sub>2</sub>/SH-MWCNT Nanocomposite. *ACS omega*, 4(9), 13922-13935. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b01603>
- Ho, Y., McKay, G., 1999. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem.* 34, 451–465. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5)
- Hong, M., Yu, L., Wang, Y., Zhang, J., Chen, Z., Dong, L., Zan, Q., Li, R., 2019. Heavy metal adsorption with zeolites: The role of hierarchical pore architecture. *Chem. Eng. J.* 359, 363–372. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2018.11.087>
- Imamoglu, M., 2013. Adsorption of Cd(II) Ions onto Activated Carbon Prepared from Hazelnut Husks. *J. Dispers. Sci. Technol.* 34, 1183–1187. <https://doi.org/10.1080/01932691.2012.739869>
- Imamoglu, M., Ozturk, A., Aydın, Ş., Manzak, A., Gündoğdu, A., Duran, C., 2018. Adsorption of Cu(II) ions from aqueous solution by hazelnut husk activated carbon prepared with potassium acetate. *J. Dispers. Sci. Technol.* 39, 1144–1148. <https://doi.org/10.1080/01932691.2017.1385479>
- Imamoglu, M., Şahin, H., Aydın, Ş., Tosunoğlu, F., Yılmaz, H., Yıldız, S.Z., 2015a. Investigation of Pb(II) adsorption on a novel activated carbon prepared from hazelnut husk by K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> activation. *Desalin. Water Treat.* 57, 4587–4596. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.995135>

- Imamoglu, M., Tekir, O., 2008. Removal of copper (II) and lead (II) ions from aqueous solutions by adsorption on activated carbon from a new precursor hazelnut husks. *Desalination* 228, 108–113. <https://doi.org/10.1016/J.DESAL.2007.08.011>
- Jiang, D., Yang, Y., Huang, C., Huang, M., Chen, J., Rao, T., Ran, X., 2019. Removal of the heavy metal ion nickel (II) via an adsorption method using flower globular magnesium hydroxide. *J. Hazard. Mater.* 373, 131–140. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2019.01.096>
- Jiang, X., Zhou, X., Li, C., Wan, Z., Yao, L., Gao, P., 2019. Adsorption of copper by flocculated *Chlamydomonas microspheara* microalgae and polyaluminium chloride in heavy metal-contaminated water. *J. Appl. Phycol.* 31, 1143–1151. <https://doi.org/10.1007/s10811-018-1636-6>
- Karaçetin, G., Sivrikaya, S., Imamoğlu, M., 2014. Adsorption of methylene blue from aqueous solutions by activated carbon prepared from hazelnut husk using zinc chloride. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 110, 270–276. <https://doi.org/10.1016/J.JAAP.2014.09.006>
- Kessentini, I., Mousser, H., Zouari, S., Bargui, M., 2019. Removal of Copper from Aqueous Solution Using Electrocoagulation: Importance of Stirring Effect. *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* 55, 210–218. <https://doi.org/10.3103/S106837551902011X>
- Kuang, M., Shang, Y., Yang, G., Liu, B., Yang, B., 2019. Facile synthesis of hollow mesoporous MgO spheres via spray-drying with improved adsorption capacity for Pb(II) and Cd(II). *Environ. Sci. Pollut. Res.* 26, 18825–18833. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-05277-w>
- Kumar, P.S., Ramalingam, S., Kirupha, S.D., Murugesan, A., Vidhyadevi, T., Sivanesan, S., 2011. Adsorption behavior of nickel(II) onto cashew nut shell: Equilibrium, thermodynamics, kinetics, mechanism and process design. *Chem. Eng. J.* 167, 122–131. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.12.010>
- Kuroki, A., Hiroto, M., Urushihara, Y., Horikawa, T., Sotowa, K.-I., Alcántara Avila, J.R., 2019. Adsorption mechanism of metal ions on activated carbon. *Adsorption* 25(6), 1251-1258.
- Kyzas, G.Z., Bomis, G., Kosheleva, R.I., Efthimiadou, E.K., Favvas, E.P., Kostoglou, M., Mitropoulos, A.C., 2019. Nanobubbles effect on heavy metal ions adsorption by activated carbon. *Chem. Eng. J.* 356, 91–97. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2018.09.019>
- Lagergren, S., 1898. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *K. Sven. Vetenskapsakad. Hand* 24, 1–39.
- Langmuir, I., 1918. The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum. *J. Am. Chem. Soc.* 40, 1361–403.

- Nayl, A.A., Ahmed, I.M., Abd-Elhamid, A.I., Aly, H.F., Attallah, M.F., 2020. Selective sorption of  $^{134}\text{Cs}$  and  $^{60}\text{Co}$  radioisotopes using synthetic nanocopper ferrocyanide- $\text{SiO}_2$  materials. *Sep. Purif. Technol.* 234, 116060. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116060>
- Nejadshafiee, V., Islami, M.R., 2019. Adsorption capacity of heavy metal ions using sultone-modified magnetic activated carbon as a bio-adsorbent. *Mater. Sci. Eng. C* 101, 42–52. <https://doi.org/10.1016/J.MSEC.2019.03.081>
- Nemati, M., Hosseini, S.M., Parvizian, F., Rafiei, N., Van der Bruggen, B., 2019. Desalination and heavy metal ion removal from water by new ion exchange membrane modified by synthesized  $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{HAMPS}$  nanocomposite. *Ionics*, 25:3847–3857. <https://doi.org/10.1007/s11581-019-02937-2>
- Nowicki, P., Kazmierczak, J., Pietrzak, R., 2015. Comparison of physicochemical and sorption properties of activated carbons prepared by physical and chemical activation of cherry stones. *Powder Technol.* 269, 312–319. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2014.09.023>
- Ozaki, H., Ichise, H., Kitaura, E., Yaginuma, Y., Yoda, M., Kuno, K., Watanabe, I., n.d. Immutible heavy metal pollution before and after change in industrial waste treatment procedure. *Scientific reports*, 9(1), 1-12. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-40634-2>
- Ozer, C., Boysan, F., Imamoglu, M., Yildiz, S.Z., 2016. Enhanced Adsorption of Hexavalent Chromium Ions on Polyamine Polyurea Polymer: Isotherm, Kinetic, Thermodynamic Studies and Batch Processing Design. *J. Dispers. Sci. Technol.* 37, 860–865. <https://doi.org/10.1080/01932691.2015.1066258>
- Ozer, C., Imamoglu, M., 2017. Adsorptive transfer of methylene blue from aqueous solutions to hazelnut husk carbon activated with potassium carbonate. *Desalin. Water Treat.* 94, 236–243. <https://doi.org/10.5004/dwt.2017.21582>
- Ozer, C., Imamoglu, M., Turhan, Y., Boysan, F., 2012. Removal of methylene blue from aqueous solutions using phosphoric acid activated carbon produced from hazelnut husks. *Toxicol. Environ. Chem.* 94, 1283–1293. <https://doi.org/10.1080/02772248.2012.707656>
- Özsin, G., Kılıç, M., Apaydın-Varol, E., Pütün, A.E., 2019. Chemically activated carbon production from agricultural waste of chickpea and its application for heavy metal adsorption: equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies. *Appl. Water Sci.* 9, 56. <https://doi.org/10.1007/s13201-019-0942-8>
- Pan, Z.F., An, L., 2019. Removal of Heavy Metal from Wastewater Using Ion Exchange Membranes, in: *Applications of Ion Exchange Materials in the Environment*. Springer International Publishing, Cham, pp. 25–46. [https://doi.org/10.1007/978-3-030-10430-6\\_2](https://doi.org/10.1007/978-3-030-10430-6_2)

- Perumal, S., Atchudan, R., Yoon, D.H., Joo, J., Cheong, I.W., 2019. Spherical Chitosan/Gelatin Hydrogel Particles for Removal of Multiple Heavy Metal Ions from Wastewater. *Ind. Eng. Chem. Res.* 58, 9900–9907. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b01298>
- Rezania, H., Vatanpour, V., Salehi, E., Gavari, N., Shockravi, A., Ehsani, M., 2019. Wholly Heterocycles-Based Polyamide–Sulfide Containing Pyridine and Thiazole Rings: A Super-Adsorbent Polymer for Lead Removal. *J. Polym. Environ.* 27, 1790–1800. <https://doi.org/10.1007/s10924-019-01473-4>
- Sarma, G.K., Sen Gupta, S., Bhattacharyya, K.G., 2019. Nanomaterials as versatile adsorbents for heavy metal ions in water: a review. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 26, 6245–6278. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-04093-y>
- Shu, J., Wu, H., Chen, M., Peng, H., Li, B., Liu, R., Liu, Z., Wang, B., Huang, T., Hu, Z., 2019. Fractional removal of manganese and ammonia nitrogen from electrolytic metal manganese residue leachate using carbonate and struvite precipitation. *Water Res.* 153, 229–238. <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2018.12.044>
- Simsek, G., Imamoglu, M., 2015. Investigation of equilibrium, kinetic and thermodynamic of methylene blue adsorption onto dehydrated hazelnut husk carbon. *Desalin. Water Treat.* 54, 1747–1753. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.892838>
- Soliman, M.A., Rashad, G.M., Mahmoud, M.R., 2019. Organo-modification of montmorillonite for enhancing the adsorption efficiency of cobalt radionuclides from aqueous solutions. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 26, 10398–10413. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-04478-7>
- Thaçi, B.S., Gashi, S.T., 2019. Reverse osmosis removal of heavy metals from wastewater effluents using biowaste materials pretreatment. *Polish J. Environ. Stud.* 28, 337–341. <https://doi.org/10.15244/pjoes/81268>
- Varela, J.P., Durães, L., 2019. Efficient adsorption of multiple heavy metals with tailored silica aerogel-like materials. *Environ. Technol.* 40, 529–541. <https://doi.org/10.1080/09593330.2017.1397766>
- Wang, B., Bai, Z., Jiang, H., Prinsen, P., Luque, R., Zhao, S., Xuan, J., 2019. Selective heavy metal removal and water purification by microfluidically-generated chitosan microspheres: Characteristics, modeling and application. *J. Hazard. Mater.* 364, 192–205. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2018.10.024>
- Wang, Z., Tan, K., Cai, J., Hou, S., Wang, Y., Jiang, P., Liang, M., 2019. Silica oxide encapsulated natural zeolite for high efficiency removal of low concentration heavy metals in water. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 561, 388–394. <https://doi.org/10.1016/J.COLSURFA.2018.10.065>

- Wu, R., 2019. Removal of Heavy Metal Ions from Industrial Wastewater Based on Chemical Precipitation Method, *Ekoloji*. 28(107): 2443-2452.
- Yadav, V.B., Gadi, R., Kalra, S., 2019. Clay based nanocomposites for removal of heavy metals from water: A review. *J. Environ. Manage.* 232, 803–817. <https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2018.11.120>
- Zazycki, M.A., Tanabe, E.H., Bertuol, D.A., Dotto, G.L., 2017. Adsorption of valuable metals from leachates of mobile phone wastes using biopolymers and activated carbon. *J. Environ. Manage.* 188, 18–25. <https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2016.11.078>
- Zhang, B., Wu, Y., Cha, L., 2020. Removal of methyl orange dye using activated biochar derived from pomelo peel wastes: performance, isotherm, and kinetic studies. *J. Dispers. Sci. Technol.* 41, 125–136. <https://doi.org/10.1080/01932691.2018.1561298>
- Zhang, J., Chen, S., Zhang, H., Wang, X., 2017. Removal behaviors and mechanisms of hexavalent chromium from aqueous solution by cephalosporin residue and derived chars. *Bioresour. Technol.* 238, 484–491. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.04.081>
- Zhang, T., Ruan, J., Zhang, B., Lu, S., Gao, C., Huang, L., Bai, X., Xie, L., Gui, M., Qiu, R., 2019. Heavy metals in human urine, foods and drinking water from an e-waste dismantling area: Identification of exposure sources and metal-induced health risk. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 169, 707–713. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.10.039>
- Zheng, X., Zheng, H., Xiong, Z., Zhao, R., Liu, Y., Zhao, C., Zheng, C., 2020. Novel anionic polyacrylamide-modify-chitosan magnetic composite nanoparticles with excellent adsorption capacity for cationic dyes and pH-independent adsorption capability for metal ions. *Chem. Eng. J.* 392, 123706. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123706>
- Zoroddu, M.A., Aaseth, J., Crisponi, G., Medici, S., Peana, M., Nurchi, V.M., 2019. The essential metals for humans: a brief overview. *J. Inorg. Biochem.* 195, 120–129. <https://doi.org/10.1016/J.JINORGBIO.2019.03.013>



## **ÖZGEÇMİŞ**

1993 yılında Sakarya'da doğan Sena Usanmaz; ilk ve orta öğrenimini Sakarya Mithatpaşa İlköğretim Okulunda tamamladı. Sakarya Hacı Zehra Koç Kız Lisesi'nden mezun olduktan sonra 2011 yılında Kocaeli Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünü kazandı ve 2016 yılında Kimyager olarak mezun oldu. 2017 yılında Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya ABD Analitik Kimya Bilim Dalında yüksek lisans öğrenimine başladı ve halen devam etmektedir. Sena Usanmaz evli ve bir çocuk annesidir.