

T.C.
BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**MAKROALG (*VALLISNERIA SPIRALIS*) BİYOKÜTLESİNDEN MİKRODALGA
YÖNTEMİ İLE ELDE EDİLEN AKTİF KARBONUN ATIK SULARDAN NİKEL
GİDERİMİNDE DEĞERLENDİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HARUN AYDIN

TEZ DANIŞMANI

DR. ÖĞR.ÜYESİ YUNUS EMRE ŞİMŞEK

BİLECİK, 2024

10677240

T.C.
BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**MAKROALG (*VALLISNERIA SPIRALIS*) BİYOKÜTLESİNDEN MİKRODALGA
YÖNTEMİ İLE ELDE EDİLEN AKTİF KARBONUN ATIK SULARDAN NİKEL
GİDERİMİNDE DEĞERLENDİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HARUN AYDIN

TEZ DANIŞMANI

DR. ÖĞR.ÜYESİ YUNUS EMRE ŞİMŞEK

BİLECİK, 2024

10677240

BEYAN

Makroalg (*Vallisneria Spiralis*) Biyokütlesinden Mikrodalga Yöntemi ile Elde Edilen Aktif Karbonun Atık Sulardan Nikel Gideriminde Değerlendirilmesi adlı yüksek lisans hazırlık ve yazımı sırasında bilimsel araştırma ve etik kurallarına uyduğumu, başkalarının eserlerinden yararlandığım bölümlerde bilimsel kurallara uygun olarak atıfta bulunduğumu, kullandığım verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı, tezin herhangi bir kısmının Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunulmadığını, aksinin tespit edileceği muhtemel durumlarda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Bu çalışmanın, Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP), TÜBİTAK veya benzeri kuruluşlarca desteklenmesi durumunda; projenin ve destekleyen kurumun adı proje numarası ile birlikte, ETİK KURUL onayı alınması durumunda ise ETİK KURUL tarih karar ve sayı bilgilerinin beyan edilmesi gerekmektedir.			
DESTEK ALINMIŞTIR		DESTEK ALINMAMIŞTIR	
Destek alındı ise;			
Destekleyen kurum; Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi BAP			
Desteğin Türü		Proje Numarası	
1- BAP (Bilimsel Araştırma Projesi) X		BAP:2022-02.BŞEÜ.03-03	
2- TÜBİTAK			
Diğer;.....			
ETİK KURUL onayı var ise;			
ETİK KURUL karar tarih/sayı:		/.....	

Öğrenci Adı ve Soyadı

HARUN AYDIN

Tarih

İmza

ÖN SÖZ

Yüksek lisans çalışmam süresince, bilimsel konularda benden yardımlarını esirgemedi beni yönlendiren değerli danışman hocam Sayın Dr. Öğr. Üyesi Yunus Emre ŞİMŞEK'e katkı ve emekleri için teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Beni bugünlere getirerek her konuda desteklerini benden esirgemeyen kıymetli babam Kasım AYDIN'a bana her zaman destek ve sevgisini eğersemeyen Sevgi ve Gencay KORKMAZ'a, her aşamada beni teşvik edip yanımda olan ve beni her zaman gülümseten değerli arkadaşım Buse ÇANAKÇI'ya en derin duygularıyla teşekkür ederim.

Ayrıca Yüksek Lisans Tez Çalışmamı destekleyen Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Bilimsel Araştırma Koordinatörlüğüne teşekkürlerimi sunarım.

Harun Aydın

2024

ÖZET

MAKROALG (*VALLISNERIA SPIRALIS*) BİYOKÜTLESİNDEN MİKRODALGA YÖNTEMİ İLE ELDE EDİLEN AKTİF KARBONUN ATIK SULARDAN NİKEL GİDERİMİNDE DEĞERLENDİRİLMESİ

Yapılan bu çalışmada mikrodalga gücü, mikrodalga kalış süresi, karbonizasyon sıcaklığı ve pH gibi parametreler Yüzey Yanıt Yöntemi (YYY) yardımıyla optimize edilmiş ve elde edilen adsorbannikel ağır metal gideriminde kullanılmıştır. YYY çalışmalarında mikro dalga gücü, mikrodalgakalış süresi, reaktör sıcaklığı ve pH deneysel değişken olarak seçilmiştir ve optimum koşullar seçicilik fonksiyonu kullanılarak mikro dalga gücü 500 W, mikrodalga kalış süresi 10 dakika, reaktör sıcaklığı 500 °C ve pH 6 olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon kinetiği çalışmalarında optimum koşullarda ve sıcaklık 25 °C, 35 °C ve 45 °C’de maksimum adsorpsiyon kapasiteleri 89.45 mg/g, 92.48 mg/g ve 95.31 mg/g olarak bulunmuştur. Ayrıntılı kinetik çalışmaları sonucunda tüm sıcaklıklarda adsorpsiyon kinetiğinin Sanki İkinci Dereceden kinetik modele uyduğu görülmüştür. Farklı ilk ağır metal derişimi kullanılarak adsorpsiyon izoterm çalışmalarında ise 25 °C, 35 °C ve 45 °C’de adsorpsiyon izoterminin Langmuir izotermine uyduğu hesaplanmıştır. Alg ve hazırlanan adsorban karakterizasyonları Elementel Analiz, XRD, ICP, SEM, TEM, Raman Spektroskopisi, FTIR ve XPS analizleri ile gerçekleştirilmiştir. Elementel analiz sonuçları optimum koşullarda üretilen adsorbanın karbon elementince zenginolduğunu göstermektedir. XRD analizlerinde ise adsorbanın amorf karbon ve tuz kristallerden oluştuğu ICP analizlerinde ise ham algin bu elementleri içerdiği görülmektedir. SEM ve TEM analizleri kimyasal aktivasyon sonrası yüzey dokusunun ana özellikleri aktivasyon ve karbonizasyon işlemi sonucu önemli bir biçimde değiştiği görülmektedir. FE-SEM görüntüleri BET analiz sonuçları ile de doğrulanan şekilde adsorbanın ağır metal giderim kapasitesi ve gözeneklilik yapısında belirgin bir değişme neden olduğu görülmektedir. FTIR ve XPS ile yüzey fonksiyonel grupların hidroksil, karboksil, fenol ve eter gruplarından oluştuğu belirlenmiştir. Karakterizasyon çalışmaları sonucunda nikel ağır metalinin yüzeye fiziksel adsorpsiyon aracılığıyla tutunduğu ve adsorbanın yapısını koruduğu belirlenmiştir.

Sonuç olarak makroalgden üretilen adsorbanın ağır metal gideriminde yüksek giderim kapasitesine sahip etkin ve ekonomik bir adsorban olarak kullanılabileceği gösterilmiştir.

Anahtar kelimeler: Makroalg, aktif karbon, mikrodalga aktivasyon, adsorpsiyon, nikel ağır metal giderimi, karakterizasyon

ABSTRACT

EVALUATION OF ACTIVATED CARBON OBTAINED FROM MACROALGAE (*VALLISNERIA SPIRALIS*) BIOMASS BY MICROWAVE METHOD IN THE REMOVAL OF NICKEL FROM WASTEWATER

In this study, parameters such as microwave power, microwave residence time, reactor temperature and pH were optimized with the help of Surface Response Method (RSM) and the adsorbent obtained was used in the removal of nickel heavy metal. In RSM studies, microwave power, microwave irradiation time, reactor temperature and pH were selected as experimental variables, and the optimum conditions were determined as microwave power 500 W, microwave residence time 10 minutes, reactor temperature 500 °C and pH 6 using the optimality function. In adsorption kinetics studies, maximum adsorption capacities were found to be 89.45 mg/g, 92.48 mg/g and 95.31 mg/g under the optimum conditions and temperatures of 25 °C, 35 °C and 45 °C. As a result of detailed kinetic studies, it was seen that the adsorption kinetics at all temperatures complied with the Pseudo Second Order kinetic model. In adsorption isotherm studies using different initial heavy metal concentrations, it was calculated that the adsorption isotherm conformed to the Langmuir isotherm at 25 °C, 35 °C and 45 °C. Characterizations of algae and prepared adsorbents were carried out by Elemental Analysis, XRD, ICP, FE-SEM, TEM, Raman Spectroscopy, FTIR and XPS analyses. Elemental analysis results show that the adsorbent produced under optimum conditions is rich in carbon element. In XRD analyses, it is seen that the adsorbent consists of amorphous carbon and salt crystals, and in ICP analyses it is seen that the raw algae contains these elements. FE-SEM and TEM analyses depict that the main features of the surface texture after the chemical activation changed significantly as a result of the activation and carbonization process. FE-SEM images reveal that there is a significant change in the heavy metal removal capacity and porosity structure of the adsorbent, as confirmed by BET analysis results. It was determined by FTIR and XPS that the surface functional groups consisted of hydroxyl, carboxyl, phenol and ether groups. As a result of the characterization studies, it was determined that nickel heavy metal adhered to the surface through physical adsorption and didn't change the structure of the adsorbent. Consequently, it has been shown that the adsorbent produced from macroalgae can be used as an effective and economical adsorbent with high removal capacity in heavy metal removal.

Keywords: Macro algae, activated carbon, micro wave activation, adsorption, nickel heavy metal removal, characterization

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖN SÖZ.....	i
ÖZET	ii
ABSTRACT	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
TABLolar LİSTESİ	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ	viii
KISALTMALAR VE SİMGELER LİSTESİ	x
1. GİRİŞ.....	1
2. ATIK SULAR.....	2
2.1 Ağır Metal Kaynakları.....	4
2.1.1 Atık Su Arıtım Yöntemleri	5
3. NİKEL AĞIR METALİ VE ATIK SULARDAN NİKEL AĞIR METALİNİN UZAKLAŞTIRILMASI	7
3.1 Adsorpsiyon.....	12
3.2 Adsorpsiyon Mekanizmaları.....	13
3.3 Adsorpsiyona Etki Eden Parametreler	14
3.3.1 Ağır metal çözelti pH'ının etkisi	14
3.3.2 Ağır metal çözelti sıcaklığının etkisi	15
3.3.3 Temas süresinin etkisi.....	15
3.3.4 Adsorban miktarının etkisi	16
3.3.5 İlk ağır metal çözelti derişimi etkisi.....	16
3.4 Adsorpsiyon Kinetiği	17
3.5 Adsorpsiyon İzotermi	18
4. ALGLERİN ADSORPSİYONU VE LİTERATÜR ÇALIŞMALARI	20

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	23
5.1 Ön İşlem: Ham Maddenin Adsorpsiyon Deneylerine Hazırlanması	23
5.2 Kimyasal Aktivasyon: Mikrodalga ile Yüzey Aktifleştirme	23
5.3 Aktif Karbon Üretimi: Adsorbanların Hazırlanması	23
5.4 Adsorpsiyon: Yüzey Yanıt Yöntemi ile Deneysel Tasarım ve Kesikli Sistemde Adsorpsiyon Deneyleri	24
6. DENEYSEL ÇALIŞMALARDAN ELDE EDİLEN SONUÇLAR	26
6.1 Yüzey Yanıt Yöntemi Kullanılarak Adsorpsiyon Deneysel Parametrelerin Optimizasyonu	26
6.2 Adsorpsiyon Kinetik Çalışmaları.....	34
6.3 Adsorpsiyon İzoterm Çalışmaları	40
7. AĞIR METAL GİDERİMİNDE KULLANILAN ADSORBANLARIN KARAKTERİZASYONU	54
7.1 Adsorbanların Elementel Analizleri	54
7.2 Ham maddenin ve Adsorbanın Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR) Analizleri	55
7.3 Ham maddenin ve Deneylerde Kullanılan Adsorbanın BET Yüzey Analizi	57
7.4 Ham maddenin ve Deneylerde Kullanılan Adsorbanın Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskobu (FE-SEM) ve Geçirimli Elektron Mikroskobu Analizleri (TEM).....	58
7.5 Adsorbanın Raman Spektroskopisi	60
7.6 Ham maddenin ve Deneylerde Kullanılan Adsorbanın Mineralojik (XRD) Analizleri.....	61
7.7 Optimum Koşullarda Üretilen Adsorban XPS Analizleri ve Olası Ağır Metal Giderim Mekanizması	63
8. SONUÇ VE TARTIŞMA	69
KAYNAKÇA.....	71

TABLÖLAR LİSTESİ

Sayfa

Tablo 2. 1. Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından içme sularında ve atık sularda önerilen ağır metal derişimleri ve zehirleyici etkiler.....	3
Tablo 3. 1. Ağır metal iyonlarının adsorpsiyon ile gideriminde kullanılan adsorpsiyon kinetik modelleri.....	18
Tablo 6. 1. Yüzey Merkezli Merkezi Komposit Tasarımı ile Mikro dalga gücü, kalış süresi, reaktörsıcaklığı ve pH'ın Nikel ağır metal giderimine etkisi	27
Tablo 6. 2. Farklı deneysel koşullarda hazırlanan adsorbanların Ni (II) ağır metal giderimine etkisi:İstatistiksel analiz.....	28
Tablo 6. 3. İki etkileşimli ikinci dereceden polinomal Yüzey Yanıt Modelinin varyans analiz sonuçları.....	29
Tablo 6. 4. Seçicilik fonksiyonu kullanılarak yapılan deneysel çalışmaların adsorpsiyon kapasitesine etkisi.....	33
Tablo 6. 5. İşlem görmemiş algin nikel ağır metal giderimi kinetik parametreleri.....	37
Tablo 6. 6. Üretilen adsorbanın nikel ağır metal giderimi kinetik parametreleri.....	40
Tablo 6. 7. İşlem görmemiş algin ağır metal izoterm parametreleri.....	43
Tablo 6. 8. Üretilen adsorbanın Nikel ağır metal giderimindeki adsorpsiyon izotermmleri	50
Tablo 7. 1. Deneylerde kullanılan absorbanların elementel analiz sonuçları (% ağırlıkça).....	54
Tablo 7. 2. Ham maddenin nadir toprak ve iz element sonuçları (mg/kg).....	55
Tablo 7.3. Deneylerde kullanılan adsorbanın ve ham maddenin yüzey karakterizasyonu.....	57

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 6. 1. Ni (II) ağır metal giderimini etkileyen en önemli parametrelerinin adsorpsiyon kapasitesi etkisini gösteren izdüşüm grafikleri.....	32
Şekil 6. 2. Ağır metal giderimi süreci için Çekicilik fonksiyonu grafiği	33
Şekil 6. 3. İşlem görmemiş makroalgin Sanki Birinci Merteben Kinetik Modeli.....	34
Şekil 6. 4. İşlem görmemiş makroalgin Sanki İkinci Merteben Kinetik Modeli	35
Şekil 6. 5. İşlem görmemiş makroalgin Partikül İçi Difüzyon Kinetik Modeli	36
Şekil 6. 6. İşlem görmemiş makroalgin Elovich Kinetik Modeli.....	36
Şekil 6. 7. Üretilen adsorbanın Sanki Birinci Merteben Kinetik Modeli	38
Şekil 6. 8. Üretilen adsorbanın Sanki İkinci Merteben Kinetik Modeli.....	38
Şekil 6. 9. Üretilen adsorbanın Partikül içi Difüzyon Kinetik Modeli.....	39
Şekil 6. 10. Üretilen adsorbanın Elovich Kinetik Modeli	39
Şekil 6. 11. Ham adsorbanın 25 °C'deki adsorpsiyon izotermi.....	41
Şekil 6. 12. Ham adsorbanın 35 °C'deki adsorpsiyon izotermi.....	41
Şekil 6. 13. Ham adsorbanın 45 °C'deki adsorpsiyon izotermi.....	42
Şekil 6. 14. Ham maddeden üretilen adsorbanın 25 °C'deki adsorpsiyon izotermi	47
Şekil 6. 15. Ham maddeden üretilen adsorbanın 35 °C'deki adsorpsiyon izotermi	48
Şekil 6. 16. Ham maddeden üretilen adsorbanın 45 °C'deki adsorpsiyon izotermi	49
Şekil 7. 1. Ham maddenin (a) adsorpsiyon öncesi, (b) adsorpsiyon sonrası ve üretilen adsorbanın (c) adsorpsiyon öncesi ve (d) adsorpsiyon sonrası FTIR spektrumları.....	56
Şekil 7. 2. (a) ve (b) ham maddenin ve aktivasyon ve karbonizasyon işlemi sonucu üretilen adsorbanın yüzey morfolojik özellikleri.....	58
Şekil 7. 3. Optimum koşullarda üretilen adsorbanın (a) 80000 (b) 120000 ve (c) 200000 büyütmedeki TEM görüntüleri.....	59
Şekil 7. 4. Optimum koşullarda üretilen adsorbanın Raman Spektroskopisi	60

Şekil 7. 5. (a) ham maddenin ve (b) optimum koşullarda üretilen adsorbanın XRD spektrumları	62
Şekil 7. 6. Optimum koşullarda üretilen adsorbanın (a) C1S ve (b) O1S XPS Spektrumları..	65
Şekil 7. 7. Adsorban üzerinde olası Nikel ağır metal giderim mekanizması	67



KISALTMALAR VE SİMGELER LİSTESİ

WHO: Dünya Sağlık örgütü

Cu: Bakır

Zn: Çinko

Mn: Mangan

As: Arsenik

Cd: Kadmiyum

Cr: Krom

Pb: Kurşun

Se: Selenyum

Hg: Civa

Ni: Nikel

GO: Grafen oksit

SDS-GO: Sodyum Dodesil Modifiyeli Grafen Oksit

EDTA: Etilen Diamin Tetra Asetik Asit

SDS: Sodyum Dodesil Sülfat

PZC: Zeta Potansiyel

q_t : t zamanındaki t zamanındaki adsorpsiyon kapasitesi

q_e : Denge zamanındaki adsorpsiyon kapasitesi

k_t : kinetik sabit

t: zaman (dk)

Q: Adsorpsiyon hız sabiti

C_0 : ağır metal ilk derişimi

C_e : denge derişimi

V : ağır metal çözelti hacmi

m : adsorban miktarını

W : watt



1. GİRİŞ

Hızlı sanayileşmenin getirdiği sorunlardan biri de sulu ve karasal ekosistemde yarattığı kirliliktir. Çeşitli ve tehlikeli boyar madde ve ağır metal kirleticilerin atık sulardaki varlığı büyük bir sorun teşkil etmektedir. Atık sulardaki ağır metal kirliliği ve bu kirliliğin insan sağlığı ve çevreye verdiği ciddi zararlardan dolayı düşük maliyetli ve sürdürülebilir giderim yöntemleri üzerine yapılan bilimsel çalışmalar farklı geleneksel fizikokimyasal ve yeşil biyolojik/biyokimyasal yöntemler üzerine yoğunlaşmıştır. Bu yöntemler kimyasal çöktürme, adsorpsiyon, iyon flotasyonu (yüzdürme), iyon değişim, koagülasyon/flokülasyon ve elektrokimyasal yöntemler ağır metal gideriminde kullanılan geleneksel fizikokimyasal yöntemleri oluşturmaktadır. Ağır metal gideriminde kullanılan yeşil biyolojik/biyokimyasal yöntemler ise mikro organizmalar, mantarlar, bakteriler, mayalar ve alglerin aerobik/anaerobik/anoksik arıtma, aktif çamur, ileri oksidasyon, membran bioreaktör ve adsorpsiyon süreçleri ile giderim yöntemlerini oluşturmaktadır. Fizikokimyasal giderim yöntemleri ya da yeşil biyolojik/biyokimyasal yöntemler ağır metal gideriminde kullanılabilmesine rağmen düşük giderim etkinliği ve yüksek işletme maliyetleri gibi bazı dezavantajlara sahiptir.

Ağır metal kirliliğini uluslararası standartlar ile belirlenen en alt sınırlara getirerek su kaynaklarını korumaya ilişkin çalışmalar ve yüksek giderim kapasitesine sahip, ucuz ve üretimi kolay olan adsorpsiyon ile giderim çalışmaları büyük bir hızla devam etmektedir. Adsorban olarak aktif karbon, zeolit ve polimerlerin sulu ağır metal kirliliğinin gideriminde oldukça etkili olmalarına rağmen üretim ve işletim maliyetleri yüksektir. Bu nedenle çevre dostu ve ucuz, tekrar kullanılabilir yeşil adsorbanlar da denilen alglerin kullanılabilirliği önem kazanmaktadır.

Bu çalışmada bir makroalg olan *Vallisneria Spiralis*'in nikel ağır metal adsorpsiyonu ile gideriminde ilişkin çalışmalar yapılmıştır. Yüzey Yanıt Yöntemi ile adsorpsiyona etki eden parametreler deneysel tasarım yöntemi ile belirlenerek kesikli adsorpsiyon sisteminde mikrodalga ile kimyasal olarak aktive edilen biyokütleden adsorbanlar üretilmiş ve kesikli adsorpsiyon sisteminde nikel giderim etkinlikleri ve kapasiteleri ayrıntılı bir biçimde incelenmiştir.

2. ATIK SULAR

Su tüm canlıların hayatta kalması için gerekli en temel bileşendir. Ancak kentleşme, sanayileşme ve hızla artan dünya nüfusundan dolayı su kaynaklarının kalitesinde ve miktarlarında ciddi bir azalış görünmektedir (Rajendran vd., 2022). Yaklaşık olarak atık suların %99'u sudan oluşurken kalan %1'lik kısım askıda, koloidal ve çözünmüş katılardan oluşmaktadır. Atık suların bileşimi, atık suyun kaynağına bağlı olsa da, su atık suyun temel bileşenidir. Kentsel ve evsel atıklar patojenik mikroorganizmalar, organik madde, ağır metaller, yağlar, plastik gibi suda çözünmeyen atıklar ve pestisitler içermektedir. Tarımsal atıklar patojenik mikro organizmalar, gübre, pestisitler, insektisitler, antibiyotikler, yapay gelişim hormonları, organik maddeler ve ağır metalleri içerirken, endüstriyel atık suların kaynağına ve konumuna bağlı olarak cevher atıkları, çözünmüş tuzlar, radyoaktif elementler, sülfatlar ve fosfatlar, organik ve inorganik kirleticiler olmakla birlikte bu tip atık suların büyükbir kısmını ağır metal iyonları ve organik toksinler oluşturmaktadır.(UN World Water Development Report, 2022; Ahluwalia ve Goyal, 2007). Dünyada 700 milyon insan bu atıklartarafından kirletilmiş olan temiz suya erişememektedir. Ağır metaller atom ağırlıkları 63.5 ve 200.6 arasında değişen ve özgül ağırlığı 5 g/cm^3 'den büyük metalleri içermektedir. Ağır metaller toksik, değerli ve radyonüklit olmak üzere üç sınıfa ayrılır. Ağır metalin spesifik özellikleri ve derişimi canlı sistemler üzerindeki toksik etkilerini belirleyen etmenlerdir (Wang ve Chen, 2009). Kadmiyum, kurşun, nikel, bakır, mangan, krom, cıva ve arsenik gibi ağır metal iyonlarının endüstriyel atık sulardaki varlığı eko biyolojik sistem ve insan sağlığı üzerinde çok ciddi sorunlara neden olmaktadır (Fiyadh vd., 2019). Çizelge 2.1'de bu ağır metallerin Dünya Sağlık örgütü (WHO) tarafından içme sularında ve atık sularda önerilen güvenlik sınırları ve zehirleyici etkileri özetlenmiştir.

Tablo 2. 1. Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından içme sularında ve atık sularda önerilen ağır metal derişimleri ve zehirleyici etkileri

Ağır metal kirleticisi	İçme sularındaki önerilen güvenlik sınırları (derişimleri)	Atık sularda önerilen güvenlik sınırları (derişimleri)	Zehirleyici etkileri
Bakır (Cu)	< 2 mg/L	1 mg/L	Mide-bağırsak etkileri, Wilson hastalığı için gen taşıyıcısı, metabolik bakır homoestaz
Çinko (Zn)	< 3 mg/L	2-5 mg/L	Ciltte tahriş, kansızlık, mide bulantısı ve kusma
Mangan (Mn)	< 0.12mg/L	0.2 mg/L	Soluma sonrası nörolojik etkiler, psikolojik semptomlar (duygusal labilite (duygudurum))
Arsenik (As)	<0.01 mg/L	-	Cilt lezyonları (hiper-hipo pigmentasyon (cilt rengi değişimi)), periferik nöropati, cilt kanseri, mesane ve akciğer kanseri ve periferik damar bozukluğu
Kadmiyum (Cd)	0.003-0.005 mg/L	0.003mg/L	Karsiyojenik ve böbrek rahatsızlığı
Krom (Cr)	<0.05mg/L	0.05mg/L	Akciğer kanseri
Kurşun (Pb)	<0.01mg/L	0.01mg/L	Kemikte aşırı birikme ve kemikte ciddi sorunlara neden olur ve merkezi ve dolaşım sinir sisteminde ciddi yan etkiler
Selenyum (Se)	< 0.01mg/L	-	Tırnak, saç ve karaciğer ciddi hasar ve karaciğer sentez proteininde ciddi yan etkiler
Civa (Hg)	<0.006mg/L	0.05mg/L	Mide-bağırsakta tahribat, ciddi böbrek rahatsızlıkları, vebazı iyi huylu tüör artışı
Nikel (Ni)	0.02-0.07mg/L	0.02 mg/L	Ciltte tahriş, mide bulantısı, kusma, uyku bozuklukları

Kaynak: (WHO, 2023; Kinuthia vd. 2020; Cotruvo, 2017)

2.1. Ağır Metal Kaynakları

Atık sularındaki kimyasal kirleticiler organik ve inorganik kirleticiler olarak iki ayrı sınıfa ayrılmaktadırlar. İnorganik kirleticiler ısı, ışık, ışık gürültüsü, radyant enerji ve kimyasal reaksiyonların sonucunda ortaya çıkmaktadırlar. Ağır metaller ana inorganik kirleticileri oluşturmakta ve daha yüksek atom sayısı, atom ağırlığı ve daha yüksek yoğunluğa sahiptirler (Kurwadkar, 2019).

Termik santraller sanayi atıklarının başlıca kaynağını oluşturmaktadır. Krom, civa, kurşun, kadmiyum ve nitrat-nitritli (nitrojenli) bileşikler, arsenik ve selenyum bu tip tesislerin çoğundan çevreye salınmaktadır (Barakat, 2011).

Rafineriler ve petrokimyasal tesislerden çıkan atık katılar ve çamurlar organik ve ağır metal içeren inorganik maddeler içermektedir. Aromatik ve polisiklik asitler, metal türevleri, yüzey aktif bileşikleri, fonoller, naftelenik asitler ve sülfidler bu tip tesislerin ürettiği atıklardır (Uzoekwe ve Oghosanine, 2011).

Su demir-çelik sanayisinde yan ürünlerin ayrılmasında ve soğutma amacıyla kullanılmaktadır. Ayrıca cürufun taşınması ve safsızların giderilmesinde elektrik ark fırınlarında ve sıcak haddelemede tufal kırma olarak da kullanılmaktadır. Sonuç olarak demir çelik endüstrisindeki sular yüksek derecede ağır metal içeren atık sulara neden olmaktadır.

Metal işleme sanayisinde çinko, kadmiyum, bakır, nikel, platin, vanadyum, titanyum ve gümüş gibi ağır metaller, elektro kaplama, metal yüzey işleme ve baskı devre kartı üretimi tesislerinin atık sularında ciddi derişimleri bulunmaktadır.

Boya ve tekstil endüstrisinde ham materyal ve ürünlere bağlı olarak farklı tipte boyalar, asitler, enzimler ve tuz bileşenleri kullanılmaktadır. Bu bileşenler çoğunlukla kurşun, krom, kadmiyum, bakır ve nikel içermekte ve bu endüstrilerin atık sularında tehlikeli miktarlarda bulunmaktadır (Qazi, 2010).

Gümüş ve altın gibi madenlerin ekstrate edilip çıkarılması sonucunda bu sanayi atık sularında az miktarlarda bu ağır metal iyonlarına rastlanılmaktadır (Chen vd., 2018).

Kağıt endüstrisinde, kağıt hamuru yapımı sırasında, ağartıcı, ağaç kabuk fırını, hamur yıkama ve depolama sonucunda oluşan kara likör (black liquor) sıvısında kurşun, civa, arsenik, kadmiyum ve baryum gibi ağır metallerine rastlanılmaktadır (Sharma vd., 2022).

Tarımsal ilaçların özellikle böcek ile mantar ilaçlarının yapım süreçlerinde ve bunların kullanılmasında doğaya ve atık sulara arsenik ve civa gibi ağır metaller ile kirletilmektedir.

Ferromanganez üretiminde mangan oksit ve demir oksit cevherlerinin kömür ile ısıtılması sonucunda demir ve mangan ağır metallerinin atık olarak doğaya salındığı atık sularda bu ağır metallerin yüksek derişmelerde bulunduğu literatürde gösterilmiştir (Cota vd., 2018).

2.1.1. Atık Su Arıtım Yöntemleri

Yer altı suları eser miktarlarda ağır metal iyonlarını içermektedir. Bu metallerden bazıları canlılar için gerekli olsa da izin verilen miktarları aştığı zaman son derece zararlı olmaktadır. Aynı zamanda bu metallerin bazıları son derece toksiktir. Çeşitli sanayi atıklarının yer üstü sularına geçmesi ile kirlenen bu sular canlı ekosistem için son derece tehlikeli olup biyolojik olarak kendiliğinden bozunamamaktadır (non-biodegradable). Sulardaki ağır metal iyonları besin zinciri ile insanlara geçmekte ve bu da çok ciddi sağlık sorunlarına neden olmaktadır. Çok düşük ağır metal iyon derişimleri bile insanlar için son derece zehirli olabilmektedir. Etkili bir biçimde atık sulardaki ağır metal iyonlarının uzaklaştırılması, küresel tatlı su kaynaklarının ve sulu (aquatic) ekosistemin korunmasına yardımcı olacaktır. Ağır metal iyonlarını içeren atık sulardan ağır metal iyonlarının giderilmesinde kullanılan süreçlerin seçilmesindeki en önemli kriter; süreç maliyeti ve ağır metallerin atık sulardan tümüyle uzaklaştırılmasıdır (Atangana ve oberholster, 2020; Vakili vd., 2019).

Ağır metallerin atık sulardan uzaklaştırılması için kullanılan fizikokimyasal ve biyolojik yöntemler; kimyasal çöktürme, elektrobiriktirme (electrodeposition), membran ayırma, çözücü özütleme, ters ozmos, ultrafiltreleme, nanofiltreleme, kimyasal koagülasyon, flokülasyon, iyon değişim ve adsorpsiyondur. Kimyasal çöktürme yöntemi metal iyonlarını reaktantlar kullanarak

Çözünmeyen katı parçacıkları dönüştürme üzerine geliştirilmiş bir süreçtir. Bu yöntemde kullanılan kimyasal ajanlar bazı durumlarda atık suyu bile kirletebilmektedir. Ayrıca buteknikte büyük miktarlarda reaktanta ihtiyaç duyulmaktadır (Chen vd.,2018). Elektrobiriktirmede pozitif yüklü ağır metaller negatif yüklü bir yüzey üzerinde biriktirilir ve sonrasında elementel metal biçiminde yüzeyden uzaklaştırılır. Ancak yüzeyde biriken çamurun(sludge) ve düşük metal derişimlerinin ortamdaki uzaklaştırılması gibi bazı dezavantajlara sahiptir (Tonin ve Ruotolo, 2017). Membran ayırma özel olarak tasarlanmış membranlar arasında farklı büyüklük ve karakteristiklere sahip ağır metallerin uzaklaştırılmasında kullanılan fiziksel bir ayırma yöntemidir. Bu yöntem ile ağır metallerin uzaklaştırılması sıklıkla endüstriyel ölçekte kullanılmakta olup yüksek çalışma maliyeti ve membranların sıklıkla kirlenmesi gibi bazı dezavantajlara sahiptir. Membran ayırma yöntemlerine benzer yarı geçirgenmembran kullanılan ters ozmos, ultrafiltreleme ve nanofiltreleme gibi atık arıtım yöntemleri geliştirilmiştir. Bu yöntemlerde yüksek pompa gücü gereksinimleri ve membran bakımı gibi yüksek bakım, onarım ve çalışma maliyeti gibi bazı sınırlamalara sahiptir (Nia vd., 2007; Rashdi vd., 2013). Koagölasyon kimyasal reaktantlar veya koagölator kullanılarak ağır metal iyonlarının toprak (floc) denilen kolloidal bir biçime dönüştürülmesidir. Dönüştürülen bu çamur(sludge) ayrıca çökeltme ve filtreleme işlemlerinden geçirilmek zorundadır ve bu da sürecin çalışma maliyetini yükseltmektedir (Shan vd.,2017). İyon değişim süreçlerinde ise metal iyonlarının uzaklaştırılması için alümina, zeolit ve silikatlar kullanılır. Bu yöntem etkin uzaklaştırma, düşük maliyet ve yüksek seçiciliğe sahip olsa da, bu yöntemin etkinliği çözelti pH'ına bağlıdır. Ayrıca kullanılan malzemenin rejenerasyonu ve bertarafı gibi sorunlara sahiptir.

Adsorpsiyon adsorban denilen malzemelerin kullanılarak atık sulardan ağır metal giderilmesinde kullanılan bir yöntemdir. Bölüm 3'de adsorpsiyon ve adsorbanlar hakkında kısa bir bilgi verilerek adsorpsiyon süreçlerinin kullanılan izoterm ve kinetik modeller açıklanacaktır.

3. NİKEL AĞIR METALİ VE ATIK SULARDAN NİKEL AĞIR METALİNİN UZAKLAŞTIRILMASI

Nikel ağır metali ile kirlenmiş sular toksisite ve biyobirikim eğiliminden dolayı büyük çevresel kaygılara neden olmaktadır. Nikel (II) ağır metal kaynakları madencilik, petrol rafinasyonu, cevher hazırlama ve işleme, elektrokaplama, döküm sanayi, gümüş arıtımı, boya endüstrisi, pil ve elektrik güç sanayilerinden kaynaklanmaktadır. Nikel ağır metali iz seviyelerde mikro besleyicisi olsa da toksik bir kirletici olup aşırı nikel maruz kalındığında insan ve hayvan sağlığını etkilemektedir (Rahmati vd., 2011; Parab vd., 2006). Nikel insanlarda böbrek ödemi, sindirim sisteminde ciddi ağrılar, akciğer fibrozisi, kardiyovasküler ve böbrek hastalıkları ve kansere neden olmaktadır. Ayrıca karbonil grubu içeren nikel bileşikler ise son derece tehlikeli olup insan derisinden kolayca kana karışabilmektedir. Bu yüzden nikel çevreye salınmadan önce atık sulardan hızlıca bertaraf edilmek zorundadır. Ancak su, hava, toprak ve gıdalardaki yasal düzenleme sınırları pek çok faktöre bağlıdır. Cempel ve arkadaşları tarafından yürütülen bir çalışmada (Cempel ve Nikel, 2006) Ni (II) için bu sınırlar hava, su, toprak ve gıdalar için sırasıyla 20 µg/L, 0.025 µg/m³, 50 mg/kg (kuru ağırlık başına) ve 132 µg/gün olarak belirtilmiştir. Nikel (II) içme suyunda derişim sınırlandırılması getirilmiş toksik metal iyonları (Co²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Pb²⁺ ve Hg²⁺) grubuna aittir. Ayrıca büyük miktarlarda ⁵⁹Ni (T_{1/2}=76000 yıl) ve ⁶³Ni (T_{1/2}=100 yıl) nükleer atıklarda fizyon ürünleri kirletici olarak karşımıza çıkmaktadır. Birleşik Devletler Koruma Ajansı (EPA) ve Dünya Sağlık Örgütü (WHO) Nikel (II) için içme sularındaki nikel limitini 0.02 mg/L olarak belirlemişlerdir (Raval vd., 2016). Nikelin endüstriyel atık sulardan uzaklaştırılması için birkaç arıtım yöntemi literatürde karşımıza çıkmaktadır. Bu yöntemler çözücü ekstraksiyonu, adsorpsiyon, fotokatalitik saflaştırma, mikrodalga kataliz, ters ozmos, iyon değişim, kimyasal çöktürme, ultrafiltrasyon, foto ekstraksiyon ve elektrodializdir (Yang vd., 2018; Wang vd., 2018; Zhang vd., 2018; Awual, 2019; Sha vd., 2018). Her bir yöntemin kendi içerisinde avantajları ve dezavantajları olsa da adsorpsiyon esnek tasarımı, yüksek giderim kapasitesi, düşük işletme maliyeti ve giderim sonrası atık çamur oluşturmama özelliklerinden dolayı bir adım öne çıkmaktadır.

Aktif karbon, karbon nanotüpler, karbon lifler (fiber), ve aerogeller gibi karbonlu malzemeler nikel ağır metal gideriminde kullanılmaktadır. Bu malzemeler genelde yüksek yüzey alanlı, yüksek mikrogözenek hacimli ve nispeten daha yüksek ağır metal giderimine sahip adsorbanlardır. Chen ve Wang (Chen ve Wang, 2006) çok duvarlı karbon nanotüpler kullanarak simule edilmiş nikel ağır metal çözeltisinden nikel ağır metal iyonlarını

gidermişlerdir. Yapılan çalışmalar sonucunda 197 m²/g yüzey alanına sahip nanotüplerin çözelti pH ve ilk ağır metal derişiminin adsorpsiyon kapasitesi üzerinde önemli bir etkiye sahip olduklarını göstermişlerdir. Grafen oksit (GO) ve sodyum dodesil modifiyeli grafen oksit (SDS-GO) adsorbanları üzerine yapılan bir çalışmada ise [Salihi vd., 2016] GO adsorbanının nikel giderim kapasitesi 20.2 mg/g iken SDS-GO adsorbanın giderim kapasitesi 55.2 mg/g'a yükselmiştir.

Tarımsal ve doğal atık tabanlı adsorbanlar düşük maliyetli adsorbanların kaynağını oluşturmaktadır. Bu düşük maliyetli adsorbanlar ya doğrudan ya da çeşitli modifikasyonlar yardımıyla nikel ağır metal gideriminde kullanılmaktadır. Jak meyvesi kabukları kullanılarak nikel ağır metal gideriminde 12.03 mg/g giderim kapasitesine ulaşılırken, etilen diamin tetra asetik asit (EDTA), sodyum dodesil sülfat (SDS), NaOH ve HNO₃ ile modifiyeli adsorbanların giderim kapasitesinin sırasıyla 52.08, 20.88, 27.17 ve 21.88 mg/g değerine ulaştığı gösterilmiştir (Ranasinghe vd., 2018).

Son yıllarda pek çok araştırmacı manyetit, götit, birnesit gibi metal (oksi-hidro) oksitleri ve bunların kompozitlerini atık sulardan Ni (II) gideriminde adsorban olarak kullanmışlardır. Rosas ve arkadaşlarının yaptıkları bir çalışmada (Rosas vd., 2010) 24 saatlik bir adsorpsiyon süresince pH 4.5'de 10 g/L ilk ağır metal derişimde maksimum nikel adsorpsiyon kapasitesinin 114.9 mg/g olduğunu göstermişlerdir. Aktif alümina adsorban olarak kullanılarak kesikli adsorpsiyon sisteminde Nikel (II), Krom (III) ve Cu (II) giderimi sonucunda maksimum adsorpsiyon giderimi (mg/g) Ni(II) (71.43) > Cu(II) (26.32) > Krom (III) (11.06) değerlerine ulaşılmıştır (Rajurkar vd., 2011).

Kil mineralleri genelde metal oksitler, karbonat ve kuvarzdan oluşan alümina silikatlardır. Ana killer montmorillonit, bentonit ve kaolini içermektedir. Montmorillonit maksimum katyon değişim performansını sergilemekte olup adsorban olarak yüksek ağır metal giderim kapasitesine sahiptir [Demirbaş vd., 2002]. Lignoselüloz/ montmorillonit nanokompozitlerin adsorban olarak kullanılması üzerine yapılan bir çalışmada pH 6.8'de en yüksek adsorpsiyon kapasitesi 94.86 mg/g olarak bulunmuştur (Zhang ve Wang, 2015). Montmorillonitin nikel giderimi üzerine yapılan bir diğer çalışmada ise 27 °C'de ve pH 6.0'da maksimum kapasite 167 mg/g olarak bulunmuştur. Yapılan bir diğer çalışmada ise 41.7 m²/g yüzey alanına sahip kalsiyum bentonitin 25 °C'de pH 7.0'da maksimum nikel adsorpsiyon kapasitesinin 0.85 mg/g olduğu Ortega ve çalışma arkadaşları tarafından gösterilmiştir (Padilla-Ortega vd., 2013).

Zeolitler yüksek iyon değiştirme kapasitelerinden dolayı atık sulardan ağır metallerin gideriminde kullanılmaktadır. Zeolitler değişebilir Na^+ , K^+ , Mg^{2+} ve Ca^{2+} iyonlarına sahip mikro gözenekli kristal alümina silikatlardır (Yang vd., 2012). Bu iyonlar yapıdaki kanallarda bulunur ve adsorpsiyon sürecinde atık sudaki ağır metal iyonları ile yer değiştirir. Doğada birkaç çeşit zeolit mineralleri bulunsada en yaygın formu sodyum alümina ortosilikatdır ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$). Mangan oksit kaplı zeolitlerin atık sulardan nikel ağır metal girimi üzerine yapılan bir çalışmada (Irannajad vd., 2017) 20 °C’de pH 8’de 1 g/L ilk ağır metal derişimde adsorpsiyon kapasitesi 7.9 mg/g olarak bulunmuştur. Shah ve arkadaşlarının [Shah vd., 2013] yaptıkları bir çalışmada ise modifiye edilen zeolitın adsorpsiyon kapasitesi 93.72 mg/g ulaştığı gösterilmiştir.

Biyopolimerler metal iyonlarını yüzey kompleksleri oluşturma yeteneğine sahip hidroksil ve karboksil grupları bileşenli lignin, kitin/kitosan ve selülozdan oluşmaktadır. Bu adsorbanlar mekanik gücü düzeltirler ve modifikasyonu sonrası kimyasal koşullara daha iyi bir direnç gösterirler. Irani ve arkadaşları (Irani vd., 2011) sol jel yöntemi ile fonksiyonelleştirilmiş polivinil alkol/tetraetil orto silikat biyokomoziti hazırlamışlar ve bu adsorbanı Ni(II) ağır metal gideriminde kullanmışlardır. pH 5’de ve 40 °C’de maksimum adsorpsiyon kapasitesine (10.29 mg/g) ulaşmışlardır.

Canlı, ölü ya da biochar olarak doğal adsorbanlar (biyosorbanlar) arasında algler son yıllarda ağır metal giderimi çalışmalarında literartürde karşımıza çıkmaktadır. Alg biyosorbanları yüksek adsorpsiyon kapasiteli, ağır metal giderimi sırasında toksik atık üretmeyen, düşük maliyetli, zaman ve enerji tasarrufu sağlayan ve yenilenebilir bir kaynak olarak karşımıza çıkmaktadır. Ağır metal adsorpsiyonunda alglerin seçiciliği üzerine yapılan çalışmalar en uygun alg suşu (strain), ön işlem koşulları ve biyolojik modifikasyonları içermektedir (Cheng vd., 2019). Ayrıca son yıllarda araştırmacılar metal bağlanma kapasitesi artırmak için moleküler, kimyasal özütleme yaklaşımlarını kullanarak yeni alg biosorbanları üretmeye çalışmaktadırlar. Moleküler, kimyasal, özütleme ve nanopartikül sentez yaklaşımları ağır metal adsorpsiyon performansı içim algi modifiye etmek için kullanılan ana yöntemlerdir. Alg genetik mühendisliği seçilebilir bir işaretçi (selectable marker) taşıyan ekzojen (exogenous, organizma dışında büyüyen) homolog (aynı yapılı) DNA uygulayarak siyano bakteri (mavi-yeşil alg *Synechococcus* sp. 7002) ile 1970 yılların sonunda başlamıştır. Artan ağır metal ilk derişimlerinde algin dayanaklılığı alg ağır metal dayanıklılığının ve uzaklaştırma yeteneğinin altındaki moleküler mekanizmaların aydınlatılmasına neden olmuştur. Örneğin mavi-yeşil alg *Spirulina platensis*’in yüksek cıva ve kurşun derişimlerine dayanıklı olduğu bulunmuştur.

Araştırmacılar bunun nedeninin memelilerdeki metallothioneinlere (MT) benzer metal bağlayan polipeptitlerin varlığı ile açıklamaktadırlar [Gingrich vd., 1986]. Metal bağlayan proteinler ve moleküller alg hücre duvarında bulunan metallothioneinler (MT), fitoşelatinler (PC), glutatyonlar (GSH) ve pirolinlerdir. MT'ler düşük molekül ağırlıklı zengin metalloproteinler üst familyasına aittir. Bu yapı IB ve IIB metallerini içeren çok çeşitli metalleri merkaptid bağları aracılığıyla bağlanmasına neden olmaktadır (Kaegi, 1993). Fitoşelatinler (PC) pek çok bitki türü, mikroorganizma ve nematodlarda (yuvarlak solucanlar, örneğin *Caenorhabditis elegans*) bulunmaktadır. PC'lerin ağır metal giderimindeki rolü *Rauvolfia serpentina* alginin çeşitli ağır metal iyonları (Cd^{2+} , Zn^{2+} , Sb^{3+} , Ag^+ , Ni^{2+} , Hg^{2+} , AsO_4^{3-} , Cu^{2+} , Sn^{2+} , SeO_3^{2-} , Bi^{3+} , Te^{4+} , and W^{6+}) ortamında kültürlenmesi ve yapılan analizler sonucu alg hücre duvarlarında bu metallerin bulunması ile gösterilmiştir (Grill vd., 1985). Glutatyonlar (GSH) ağır metal bağlayan peptidlerdir. GSH PC sentezi için gerekli substart (alt tabaka) olduğundan PC'lere yakın bir benzerlik göstermektedir (Torricelli vd., 2004). Torricelli ve arkadaşlarının gösterdiği gibi vahşi tipte suş ile kıyaslandığında Hem PC ve hem de GSH seviyeleri *Scenedesmus acutus* hücre duvarlarında ağır metal derişimlerinde değışiklik göstermiştir. Pirolinler su azlığı, aşırı tuzluluk, anaerobiyoz, ekstrem sıcaklıklar, patojen enfeksiyonu ve UV ışınlarına aşırı maruz kalma gibi streslerde bitkiler tarafından üretilen çok fonksiyonlu amino asitlerdir. Pek çok bitki ve algler tarafından pirolin üretimi ağır metal dayanımını artırdığı literatürde gösterilmiştir (Tebo, 1995).

Alglerdeki metal düzenleyici (metalloregulatory) proteinleri ve ağır metal detoksifikasyon mekanizmalarının karakterizasyonu ağır metalin neden olduğu stresi azaltmak ve yüzeydeki ve transjenik alg sitoplazmasındaki proteinlerin aşırı üremesi (overexpress) üzerine yapılan çalışmaların birinde yabancı MT-II çoğalmasını sağlayan transjenik *C. Reinhardtii* ile vahşi tipte *C. Reinhardtii* karşılaştırılmış ve transjenik algin daha yüksek oranlarda kadmiyum bağlama kapasitesine sahip olduğu görülmüştür (cai vd., 1999).

Biyosorpsiyon sürecinde alg hücre duvarı ağır metallerin karşılaştığı ilk engeldir ve hücre duvarının bileşenleri ağır metal tutulumu mekanizmasını belirlemektedir. Örneğin tipik hücre duvarı ksilen ya da mannanlar biçiminde selüloz iskeletinden ve aljinat, aljinik asit, ve sülfatlı galaktanlardan oluşan amorf gömülü matristen oluşmaktadır. Polisakkarit ve lipitleri içeren $-COOH$, $-OH$, $-HPO_4^{2-}$, SO_4^{2-} , $-RCOO-$, R_2OSO_3- , $-NH_2$, and $-SH$ grupları ağır metal adsorpsiyon kapasitesi artışına neden olmaktadır (Yang vd., 2015). Ham (ölü ya da diri) adsorban olarak ağır metal gideriminde kullanılabilir ve ayrıca ağır metali gideriminde ağır metallerin yüzeye yaklaşmasını engelleyen iyonları yüzeyden bazı ön işlem prosedürleri ile

ortadan kaldırılabilir. Alkali modifikasyonu biyolojik materyallerin biyosorpsiyon yeteneğini artırmakta sıklıkla kullanılmaktadır. Örneğin 0.6 mol/L derişiminde modifiye edilmiş *Ulva lactuca* alginin kurşun (II), çinko (II) ve bakır (II) adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla % 11.75, % 60.64 ve % 62.53 olarak arttığı gösterilmiştir [Bulgariu ve Bulgariu, 2014]. Asit modifikasyonu ise alglerdeki karboksilik asitlerin karbonil gerilmesine neden olmaktadır. Aynı zamanda asit ön işlemleri fonksiyonel grupların protanasyona yol açarak ağır metal çekiciliğini (affinity) artırmaktadır. *Turbinaria ornata* algi sülfürik asit ile modifiye edilerek krom (VI) adsorpsiyon kapasitesini % 16.8 oranında artırmıştır (Aravindhana vd., 2004).

Son zamanlarda alg ağır metal adsorpsiyonunda literatürde karşılaştığımız bir diğer adsorban üretimi alg biyokütlesinden nano partikül sentezidir. Nano partiküllerin şaşırtıcı özellikleri yüksek yüzey alanı ve hacim oranı olup üstün bir reaktiflik özelliklerine sahip olmalarıdır (Vijayan vd., 2016). Dotto ve arkadaşlarının yaptıkları bir çalışmada *Spirulina platensis* üretilen nano partiküllerin pH 4 ve ilk ağır metal derişimi 250 mg/L optimum koşullarında krom (VI) gideriminde % 99.1 değerine ulaştığını göstermişlerdir [Dotto vd., 2012].

Alglerden 300-700 °C’de termokimyasal yöntemlerle inert atmosferde üretilen karbonca zengin biocharlar ağır metal gideriminde kullanılmaktadır. Alglerden biochar adsorbanın üretimi Bölüm 4’de açıklanmıştır

3.1. Adsorpsiyon

Günümüzde ağır metallerin atık suların giderimi için kullanılan geleneksel yöntemler Bölüm 2’de açıklanmıştır. Bu geleneksel yöntemlerin büyük bir çoğunluğu karışık süreçlerden oluşmakta, bu süreçler fazla enerji tüketen, bakım, onarım ve çalışma maliyetleri çok yüksek olan arıtım yöntemleridir. Atık suların ağır metallerin giderilmesinde karşılaşılan çoğu sorun adsorpsiyon yöntemi ile çözülebilmektedir. Bu yöntemin en büyük avantajları, giderim sürecinin basit, maliyet etkin ve yüksek ağır metal giderimine kısa sürelerde ulaşılabilmesidir (Tahoon vd., 2020). Adsorpsiyon süreci, üzerinde bulunan bazı spesifik tipte moleküllere sahip adsorbanın, sulu çözeltilerdeki mevcut seçici iyonları yüzeyde fiziksel ya da kimyasal olarak yüzeyde bağlaması olarak tanımlanmaktadır (Majd vd., 2022).

Biyokütle (tarımsal atıklar, evsel ve hayvansal atıklar, çeşitli sanayi atıkları, mikroorganizmalar, biyomalzemeler, mayalar, bakteriler ve algler) ve doğal inorganik malzemeler (kil mineralleri, üç ve dört değerlikli metal fosfatlar, zeolitler, camlar, sanayi atığı külleri) adsorban olarak kullanılmaktadır. Biyokütle adsorpsiyon süreçlerinde doğrudan kullanılabileceği gibi çeşitli fiziksel ve kimyasal dönüşüm süreçleri yardımıyla aktif karbon formuna dönüştürülerek daha yüksek ağır metal giderimi kapasitesine sahip adsorbanlar geliştirilebilmektedir (Dhaliwal vd., 2020).

Aktif karbonlar ticari ve düşük maliyetli adsorbanlar olarak sınıflandırılmaktadır. Karbonun bir amorf formu olarak aktif karbon 3000 m²/g kadar çıkabilen geniş bir yüzey alanına sahip, termostabil ve düşük asit-baz reaktivitesine sahip hava kirlilik kontrolü, gıda işleme, kimya ve ilaç endüstrilerinde, katalizör olarak, renk ve kokuların giderilmesinde ya da endüstriyel boyalar ve ağır metallerin giderilmesinde adsorban olarak kullanılmaktadır. Son yıllarda aktif karbon üretiminde genelde tarımsal atıklar/artıklar, orman atıkları ve algler kullanılmaktadır. Bunun sebebi ucuz, yenilenebilir, güvenli ve büyük miktarlarda üretilibilmeleri ve ayrıca yüksek karbon ve düşük kül içeriğine sahip olmalarıdır. Aktif karbon üretimi için iki yöntem kullanılmaktadır. Bu yöntemler kimyasal aktivasyon (mineral tuzları kullanılarak yapılan) ve fiziksel aktivasyon (CO₂ ya da su buharı gibi oksitleyici ajanlar kullanılarak yapılan) olarak sınıflandırılır. Fiziksel ya da termal aktivasyon iki basamaklı bir süreçtir. Bu iki süreç karbonizasyon ve aktivasyonu içermektedir. Karbonizasyon sürecinde 700 °C üzerinde N₂, su buharı ya da CO₂ aktif karbonu yapılacak hammadde ile reaksiyona sokulur. Bu aşamada hammadden üretilen katı ürün char adını almaktadır. Bu aşamada üretilen char düşük bir yüzey alanına sahiptir ve aktif bir ürün değildir. İkinci aşamada ise karbonizasyon sonucu elde edilen char 600-900 °C aralığında tekrar bir işleme tabi tutulur. Bu süreç aktivasyon

adını alır ve sabit karbonca zengin, yüksek gözenek yapısına sahip yüksek fizikokimyasal stabilitede, yüksek soğurucu (absorbatif) kapasiteye sahip, yüksek derecede yüzey reaktifliği ve yüzey alanına sahip, amorf, toz ya da tanecikli mangal kömürüne benzer bir madde olan aktif karbon elde edilir. Yaş yöntem olarak da bilinen kimyasal aktivasyonda başlatıcı (precursor) olarak $ZnCl_2$, H_3PO_4 , KOH , K_2S , $KCNS$, HNO_3 , H_2O_2 , H_2SO_4 ya da $NaOH$ gibi bir ajanla aktif karbon üretimi yapılacak ham madde yıkanır ve N_2 gibi inert atmosferde 400-900 °C sıcaklık aralığında karbonizasyon işlemi uygun tipte bir reaktör içinde gerçekleştirilir (Deng vd., 2010). Geleneksel olarak kullanılan bu iki yöntemde asit-baz işlemi, aminasyon, yüzey etkinleştirme modifikasyonu, mineral emdirme ve manyetik modifikasyon işlemleri yapılmaktadır. Fiziksel aktivasyon ile karşılaştırıldığında kimyasal aktivasyon düşük enerji tüketimi, daha düşük sıcaklıklara ihtiyaç duymakta ve bu yöntemle üretilen aktif karbonların daha yüksek yüzey alanlarına sahip olduğu literatürde gösterilmiştir. Çoğu durumda kimyasal aktivasyon başlatıcısı olarak kullanılan $ZnCl_2$ çevresel olumsuz etkilerinden dolayı H_3PO_4 başlatıcı olarak seçilmekte ve bu başlatıcı daha yüksek gözenek hacmi ve çapına sahip mezo gözenekli aktif karbon üretimine neden olmaktadır (Neme vd., 2022; Yahya, vd., 2015).

Bu yöntemlerde kullanılan başlatıcıların tipi, derişimleri, aktivasyon zamanları, sıcaklık, asit-başlatıcı oranı gibi değişkenler aktif karbonun fiziksel ve kimyasal özelliklerini değiştirmektedir.

3.2. Adsorpsiyon Mekanizmaları

Metal adsorpsiyonunun mekanizması çok karışıktır. Adsorpsiyon mekanizması genellikle elektrostatik etkileşimler, iyon değişimi, metal iyon ve kompleks oluşturması gibi hücre yüzeyindeki metal iyonlar ve fonksiyonel gruplar arasındaki fiziko-kimyasal etkileşimlere dayanmaktadır (Özer vd., 2005). Adsorpsiyon mekanizmaları aktif karbonun üretim yöntemine (fiziksel ve kimyasal), bu yöntemlerde kullanılan değişkenlere (başlatıcıların tipi, derişimleri, aktivasyon zamanları, sıcaklık, asit-başlatıcı oranı) ve deneysel koşullara (pH, sıcaklık, ilk metal derişimi vb.) bağlıdır.

Adsorpsiyondaki elektrostatik etkileşimler ağır metalin (adsorbat) pozitif yükü ile adsorbanın karşı yüklü fonksiyonel grupları arasındaki çekim gücünden kaynaklanmaktadır. Adsorpsiyon ortamındaki iyon değişimini etkileyen en önemli parametre Zeta Potansiyelidir (ZP). Zeta Potansiyel adsorban ile ortamı çevreleyen iyonik çevre arasındaki potansiyel fark olarak tanımlanmaktadır. Zeta Potansiyel elektrostatik etkileşimin büyüklüğünü ve işaretini belirleyen en önemli parametre olup ortam pH'ına bağlıdır. Zeta potansiyelin 0 olduğu durum

PZC (sıfır yük pH) olarak isimlendirilir ve $PZC > pH$ zeta potansiyeller pozitif (protonasyon) ve $pH > PZC$ negatif (deprotonasyon) işaret eder (Kepekçi vd., 2019). Yüksek pH değerlerinde metal iyonlarının adsorbana olan etkileşimi genelde elektrostatik etkileşimlerdir. Deneysel olarak bu etkileşim XPS (Foto Elektron Spektroskopisi) analizleri ile açıklanmaktadır.

İyon değişim mekanizması adsorban ile adsorbat (ağır metal iyonu) arasındaki iyon değişimidir. İyon değişimi elektrostatik değişime benzerdir ve $PZC > pH$ (adsorban proton verdiğinde) metal katyonları adsorbanın H^+ iyonları ile yer değiştirir (Inglezakis ve Pouloupoulos, 2006).

Hidrojen bağlanma adsorban ile adsorbat arasında hidrojen bağ çekimi ile oluşan adsorpsiyon mekanizması türüdür. Bu etkileşimdeki itici güç hidrojen atomu ve çiftleşmemiş elektron çifti içeren elektronegatif atom arasındaki elektrostatik güçtür. Elektrostatik etkileşimde olduğu gibi hidrojen bağlanma adsorpsiyon pH'ındaki zeta potansiyele bağlıdır.

İndirgenme adsorpsiyonu bir tür kemisorpsiyon (kimyasal adsorpsiyon) mekanizması olup karşı yüklü adsorban yüzeyine tutulan metal iyonlarının yüzeyde metal iyon indirgenmesini içermektedir. Bu mekanizmaya sahip metal iyon adsorpsiyonu sonrasında adsorbant yüzeyinde indirgenmiş metal çökmesi gözlemlenmektedir (Wang vd., 2018).

3.3. Adsorpsiyona Etki Eden Parametreler

Adsorpsiyona etki eden parametreler adsorbanın fiziksel ve kimyasal özellikleri ile adsorpsiyon süreç parametrelerini içermektedir. Bu parametrelerin optimal (en uygun) değerini bulmak adsorpsiyon çalışmalarının temelini oluşturmaktadır. Adsorpsiyon süreç parametreleri Bölüm 4.2.1-5'da özetlenmiştir.

3.3.1. Ağır metal çözelti pH'ının etkisi

Ağır metal iyonlarının adsorpsiyonu birkaç parametreye bağlı olsa da pH'ın adsorpsiyon giderimine etkisi en önemli parametrelerden birdir. Çoğu sanayi atık sularının pH'ı sabit ya da nötral ($pH=7$) değildir. İki ana neden pH'ın adsorpsiyon sürecine önemli etkisini ortaya koymaktadır. Bu nedenlerden biri bazik pH aralıklarında ($pH > 7$) çoğu ağır metal iyonunun hidroksit formunda çökelek oluşturma eğiliminde olmalarıdır. Örneğin bakır (II) iyonları asidik pH'larda Cu^{2+} iyon formunda bulunuyorken iken bazik pH'larda bakır, $Cu(OH)_2$, $Cu(OH)_3^-$ ve $Cu(OH)_4^{2-}$ hidroksit biçimlerinde bulunmaktadır (Fan vd., 2020). Mei ve arkadaşlarının yaptıkları bir çalışmada (Mei vd., 2019) modifiye edilmiş kitosan adsorbanının krom (IV) ağır metalinin giderimi çalışmaları sonucunda ağır metal çözelti $pH < 1$ durumunda Cr (IV)

iyonlarının H_2CrO_4 pH<6.5 durumunda HCrO_4^- ve pH>7.5’de CrO_4^{2-} oksidasyon durumlarında bulunduğunun ve pH’ın Cr (IV) ağır metal gideriminde önemli bir rol oynadığını göstermişlerdir. pH’ın adsorpsiyon giderimindeki etkisinin ikinci nedeni ise asidik pH (pH<7) durumunda hidronyum (H^+) iyonlarının ağır metal çözeltisinde bulunmasıdır. Bu iyon elektronca zengin adsorban üzerindeki amino (NH_2), amonyum (NH_3^+), karboksil (COO^-), hidroksil (OH) ve SH gibi fonksiyonel gruplarını protonlaştırma (protonation) eğilimidir. Cu (II), Co (II), Cd (II) ve Ni (II) metal iyonları ağır metal çözeltilerinde sadece pozitif iyonlar şeklinde bulunduğundan negatif yüklü adsorban yüzeyi (çözelti pH>pH_{zpc}) durumunda yüksek adsorpsiyon kapasitesi çözelti pH (5-7) durumunda ulaşılmaktadır (Ghouti ve Al-Degs, 2011). Holan, ve Volesky’nin nikel ağır metal giderimi adsorpsiyon çalışmalarında farklı türdeki alglerin pH etkisinin ağır metal giderim etkisi incelenmiştir. Kesikli sistem deneysel çalışmalar sonucunda *Ascophyllum nodosum* algi için optimum pH 6.0’da 136 mg/g, *Fucus vesiculosus* algi için pH 3.5’de 23 mg/g, *Padina gymnospora* için pH 3.5’de 10 mg/g, *Sargassum fluitans* makro algi için pH 3.5’de 24 mg/g ve *Sargassum natans* pH 3.5’de 24 mg/g nikel ağır metal giderim kapasitelerine ulaşılmıştır (Holan ve Volesky, 1994).

3.3.2. Ağır metal çözelti sıcaklığının etkisi

Ağır metal çözelti sıcaklığı aktivasyon enerjisi, adsorbanın şişme özelliği ve iyon hareketliliğini (mobility) değiştireceğinden adsorpsiyon etkinliğini değiştirmektedir. Termodinamik modelden elde edilen veriler ile adsorpsiyonun endotermik ve ekzotermik doğası sıcaklığın etkisi hakkında değerli bilgiler vermektedir.

3.3.3. Temas süresinin etkisi

Temas süresi ya da adsorpsiyon sürecinin dengeye gelme süresi adsorpsiyon sürecinin etkinliği, uygulanabilirliği ve sürecin maliyetini etkilemektedir. Adsorpsiyon süreci ağır metal yığın çözeltisinden (yığın sıvı faz) adsorban yüzeyine kütle transferi, adsorban sitelerine ağır metalin bağlanması ve adsorban üzerindeki gözeneklere difüzyonunu içeren üç ana basamaktan oluşmaktadır. Adsorpsiyon süreci ilk anlarda adsorpsiyon için boş adsorban sitelerinin varlığından dolayı hızlı olmakta ve ağır metal iyonları zamanla bu sitelere bağlandığından adsorpsiyon giderek yavaşlamakta ve en sonunda bir dengeye ulaşmaktadır. Temas süresinin etkisi, adsorpsiyon kinetik çalışmalarından ve kinetik modellerden hesaplanarak temas süresinin etkisi kolayca bulunmaktadır (Igberase vd., 2019). *Hizikia fusiformis* ham alginin nikel ağır metal giderimi adsorpsiyon çalışmalarında 20 °C’de 5 mg/L ağır metal derişiminde pH 4’de 0.03 g adsorban miktarında doygunluk (optimum) temas süresinin 180 dakika olduğu gösterilmiştir (Shin ve Kim, 2014).

3.3.4. Adsorban miktarının etkisi

Adsorban kapasitesinin kullanılan adsorban miktarı ile değiştiği literatürde gösterilmiştir. Adsorban miktarının artışı ile (daha fazla adsorban yüzeyinde aktif siteler) ağır metal yüzde gideriminde artış görüldüğü, adsorban ile ağır metal doygunluğa ulaştığında ise adsorban miktarının ağır metal giderimine bir etkisi olmadığı gösterilmiştir (Subedi vd., 2019). Pahlavanzadeh ve arkadaşlarının yaptıkları bir çalışmada *Sargassum glaucescens* alginin 1 g/L adsorban miktarında maksimum nikel giderim kapasitesine ulaşıldığı ve adsorban miktarının bu değer üzerinde ağır metal giderimine etkisinin olmadığını göstermişlerdir (Pahlavanzadeh vd., 2010).

3.3.5. İlk ağır metal çözelti derişimi etkisi

İlk ağır metal derişimi değiştirildiğinde giderim etkinliği ve adsorban kapasitesi değişmektedir. Ağır metal derişimi artırıldığında daha fazla ağır metal derişim gradyeni daha fazla ağır metal iyonlarının adsorban yüzeyi ile çarpışmasını sağlayarak kütle aktarım direncini düşürecektir. Bu ise adsorpsiyon kapasitesini artıracaktır. İlk ağır metal çözelti derişim etkisi adsorpsiyon izoterm model çalışmaları ile belirlenebilmektedir (Hu vd., 2020). *Cystoseira indica* ve *Nizimuddinia zanardini* alglerinin biyosorpsiyon kapasitesi farklı ilk ağır metal çözelti derişimlerine sahip kadmiyum, kurşun ve nikel ağır metal giderim etkileri ayrıntılı bir biçimde araştırılmıştır. Alg biyokütlelerinin biyosorpsiyon kapasitesi ilk ağır metal derişimleri artıkça arttığı ve bunun nedeninin ise biyosorban ve sulu çözelti arasındaki kütle transfer dirençlerinin ortadan kaldırarak kapasite artışına neden olduğu belirtilmiştir (Mohammad vd., 2011). İki tek hücreli *Chlorella vulgaris* ve *Chlorella miniata* alglerinin canlı olarak nikel ağır metal giderimi çalışmasında ilk ağır metal derişimleri 10, 20, 30 ve 40 µg/mL olarak seçilmiştir. *Chlorella vulgaris* nikel giderim etkinliği ağır metal derişimine bağlı olarak (%33-41) iken *Chlorella miniata* nikel gideriminde daha yükses giderim kapasitelerine (%99) ulaşılmıştır. Aynı zamanda en yüksek adsorpsiyon kapasitesi *Chlorella vulgaris* ve *Chlorella miniata* için sırasıyla 641.76 ve 1367.62 µg/g olarak hesaplanmıştır (Wong vd., 2000)

3.4. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiği sabit sıcaklık ve basınçta zamana karşı adsorban ile ağır metal iyonlarının ağır metal çözeltilisindeki değışimlerini incelemek için kullanılmaktadır. Kinetik çalışmalar sonucunda adsorpsiyon hızı ve adsorpsiyon mekanizması hakkında önemli bilgilere ulaşılmaktadır. Literatürde sıklıkla karşılaştığımız kinetik modellerin kısa bir özeti Tablo 3.1’de gösterilmiştir. Nikel ağır metal gideriminde *Nizmuddinia zanardini* alginin Sanki ikinci dereceden (Pahlavanzadeh vd., 2010), *Gracilaria caudata* partikül içi difüzyon (Bermudez vd., 2011), *Cystoseira indica* Sanki ikinci dereceden kinetik modellere (Mohammad vd., 2011) uyduğu gösterilmiştir.

Tablo 3. 2. Ağır metal iyonlarının adsorpsiyon ile gideriminde kullanılan adsorpsiyon kinetik modelleri

Kinetik Model	Eşitlik	Parametreler	Önemi	Adsorpsiyon sistemi ve kapasite	Referanslar
Sanki (Yalancı Birinci Merteben Model)	$\log (q_e - q_t)$ $= -k_t + \ln (q_e)$	q_e ve $q_t \left(\frac{mg}{g} \right)$ sırasıyla denge ve t zamanındaki adosrpsiyon kapasiteleri k_t kinetik sabit	Adsorpsiyon denegeye ulaşmadan önce adsorpsiyonun ilk aşamalarında kullanılır	Codium Vermilara (Cd, 83 mg/g)	Romera vd., 2007
Sanki (Yalancı İkinci Merteben Model)	$\frac{t}{q_t}$ $= \frac{k_t q_e^2}{1 + k_t q_e t}$	q_e ve $q_t \left(\frac{mg}{g} \right)$ sırasıyla denge ve t zamanındaki adsorpsiyon kapasiteleri k_t kinetik sabit	Kimyasal adsorpsiyonun hız sınırlayıcı basamak olduğunu gösterir	Chlorella vulgaris (Cr, 74.63 mg/g)	Tattibayeva vd., 2022
Elovich	$q_t = \frac{1}{\beta} \ln (1 + \alpha \beta t)$	t zaman, $\alpha \left(\frac{mg}{gmin} \right)$ ilk adsorpsiyon hız sabiti, $\beta \left(\frac{g}{mg} \right)$ yüzeyi kaplama derecesi ve kemisorpsiyon aktivasyon enerjisi	Aktivasyon enerjisi ve yığın kütle difüzyonun belirlemede kullanılır	Literatürde önerilen modele uyan alg adsorpsiyonuna ilişkin veri yoktur	Vareda, 2023

3.5. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon izotermi adsorpsiyon mekanizmaları hakkında ve etkili adsorpsiyon sistemlerinin tasarımı hakkında önemli veriler sağlamaktadır. Majd ve arkadaşlarının yaptıkları bir literatür gözden geçirme araştırmasında (Majd vd., 2022) şu anda 37 farklı türde adsorpsiyon izotermi var olduğu gösterilmiştir. Bu çalışmamızda literatürde sıklıkla karşılaştığımız adsorpsiyon izotermi Tablo 3.'de özetlenmiştir.



Tablo 3.2. Ağır metal iyonlarının adsorpsiyon ile gideriminde kullanılan adsorpsiyon izoterm modelleri

Kinetik Model	Eşitlik	Parametreler	Önemi	Adsorpsiyon sistemi ve kapasite	Referanslar
		q_e ve $q_L \left(\frac{mg}{g} \right)$			
Langmuir	$q_e = \frac{q_L K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	sırasıyla denge ve maksimum adsorban miktarı, $C_e \left(\frac{mg}{L} \right)$ denge derişimi ve $K_L \left(\frac{L}{mg} \right)$ Langmuir sabiti	Tek tabakalı kimyasal adsorpsiyon	Spirogyra & Vaucheria (U, 24.70 mg/g)	Smejcanin vd., 2022
Freunlich	$q_e = K_F C_e^{1/n}$	sırasıyla adsorpsiyon miktarı ve denge derişimi, $K_F \left(\frac{mg}{g} \right) \cdot \left(\frac{L}{mg} \right)^{\frac{1}{n}}$ adsorpsiyon sabiti ve $\frac{1}{n}$ adsorpsiyon kapasite indeksi	Çok tabakalı fiziksel adsorpsiyon	Chlorella vulgaris (Cr, 74.63 mg/g)	Tattibayeva vd., 2022
Dubin-Radushkevich	$q_e = q_D e^{-K_D \varepsilon^2}$				

4. ALGLERİN ADSORPSİYONU VE LİTERATÜR ÇALIŞMALARI

Cystoseria myricaas alginin selüloz ekstraksiyonu ile hazırlanan nanomanyetik biyo kompozitlerin bakır (II) adsorpsiyon ile giderimi üzerine yapılan bir çalışmada (Naserifard vd., 2022) pH (2-5), sıcaklık (T, 25-65 °C) ve ilk ağır metal derişimi (C, 50-250 mg/L) parametreleri seçilerek Yüzey Yanıt Yöntemi kullanılarak deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Çalışmalar sonucunda adsorpsiyon kapasitini (q = parametrelerle bağlayan eşitlik $q = 60.85 + 7.45pH + 1.66T + 17.86C - 2.85pH \times pH - 8.38T \times T - 16.46C \times C + 0.30pH \times T + 4.48pH \times C - 1.10T$ olarak ($R^2=0.9932$) bulunmuştur. Optimum koşullar ise 69.98 °C sıcaklık, ilk metal derişimi 57.3 ppm ve pH 5.77 olarak hesaplanmış ve maksimum adsorpsiyon kapasitesi 57.13 mg/g olduğu gösterilmiştir. Yapılan izoterm çalışmalarında bakır gideriminin Marczewski–Jaroniec ve kinetik modelinin ise sanki ikinci dereceden kinetik modele uyduğu ortaya konulmuştur.

Enteromorpha prolifera alginden hazırlanan hidrojellerin bakır (II), kurşun (II) ve kadmiyum (II) ağır metallerinin adsorpsiyon süreci ile giderimi Wen ve arkadaşları tarafında ayrıntılı bir biçimde incelenmiştir (Wen vd., 2023). 150 mg/L adsorban miktarında 100 mg/L ağır metal derişimlerinde 500 dakika adsorpsiyon zamanında Bakır (II), Kurşun (II) ve Kadmiyum (II) ağır metalleri adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla, 20 mg/g, 30 mg/g ve 17 mg/g olarak bulunmuştur. Yapılan kinetik çalışmalar sonucunda sanki ikinci derecen kinetik modelde Kurşun (II) (adsorpsiyon kapasitesi $q=36.18$ mg/g, hız sabiti $k=2.6E^{-4}$), Bakır (II) için ($q=26.441$ mg/g ve $k=2.6E^{-4}$) ve Kadmiyum (II) için ($q=18.189$ ve $k=7.6E^{-4}$) değerlerine ulaşılmıştır. Aynı zamanda DFT (Yoğunluk Fonksiyon Kuramı) kullanılarak tüm sistem bu üç ağır metal için kuramsal olarak da hesaplanmıştır (Wen vd., 2023).

Canlı olarak *Chlorella vulgaris* ve *Scenedesmus obliquus* alglerinin bakır (II) ve kadmiyum (II) ağır metal giderimi üzerine yapılan bir çalışmada (Hockaday vd., 2022) dört farklı ağır metal derişimlerinde (0.25, 0.50, 0.75 ve 2.5 mg/L) yapılan adsorpsiyon çalışmaları sonucunda *Chlorella vulgaris* alginin bakır ve kadmiyum adsorban kapasiteleri sırasıyla 0.33 g/mg ve 0.17 g/mg ve *Scenedesmus obliquus* algi için bakır ve kadmiyum adsorban kapasiteleri

sırasıyla 10.02 10.02 mg/g 9.12 mg/g olarak bulunmuştur. Yapılan tüm deneyler boyunca Sıcaklık 25 °C ve pH 2’da sabit tutulmuştur. Her iki alg için adsorpsiyon kinetik çalışmaları sonucunda her iki ağır metal için Sanki İkinci Dereceden ve izoterm sonuçları ise Langmuir izotermine uyduğu regresyon analizleri sonucunda ortaya konulmuştur (Hockaday vd., 2022).

Tek hücreli bir tatlı su yosunu olan *Chlorella vulgaris* alginin ağır metal krom (IV) iyonlarının giderimi üzerine yaptıkları bir çalışmada 120 dakikalık temas süresi boyunca 25 °C’de 0.125 g/L adsorban miktarında maksimum adsorpsiyon kapasitesine (74.63 mg/g) ulaşılmıştır. Ayrıca ayrıntılı adsorpsiyon kinetik çalışmaları sonucunda sanki ikinci dereceden kinetik modele ve Freundlich izoterm modeline uyduğu yapılan çalışmada gösterilmiştir (Tattibayeva vd., 2022).

Gracilaria Rhodophyta talı su alginden kimyasal aktivasyon ile elde edilen adsorbanların krom (VI) ağır metal giderime etkisi sonucunda 30 °C’de pH 2’de 3 g/L adsorban miktarında ve 90 dakikalık temas süresinde maksimum adsorpsiyon kapasitesi 19.6 mg/g olduğu literatürde gösterilmiştir (Nagababu vd., 2022).

Smejcanin ve arkadaşlarının yaptıkları bir çalışmada doğrudan işlem görmemiş *Spirogyra* ve *Vaucheria* alglerinin uranyum metal radyolit çözeltilerinin adsorpsiyon çalışmalarını gerçekleştirmişler pH 2, 100 mg/L adsorban miktarında 25 °C’de ve 50 mg/L metal çözelti derişimde en yüksek adsorpsiyon kapasitesinin 24.70 mg/g olarak bulmuşlardır. Ayrıca yapılan kinetik çalışmalar sonucunda sanki ikinci dereceden ve izoterm çalışmaları sonucunda adsorpsiyonun Langmuir modeline uyduğunu göstermişlerdir (Smejcanin vd., 2022).

İşlem görmemiş (ham) *Chlorella pyrenoidosa* alginin Pb (II) gideriminde pH ağır metal çözelti pH’nın önemli bir etkisi olduğu bazık ağır metal çeltisi pH 9’da en yüksek adsorpsiyon kapasitesine (17.75 mmol/g) ulaşıldığı bulunmuştur. Yapılan kinetik çalışmaları sonucunda adsorpsiyonun Sanki İkinci dereceden modele uyduğu ($q=2.43$ mmol/g ve $k=0.559$ mmom.dak) istatistiksel olarak gösterilmiştir (Shi vd., 2023).

*Graciliariacorticata*red alginin kesikli sistemde kobalt ağır metal giderimi çalışmalarında biosorban miktarı (10-50 g/L), ilk ağır metal derişimi (10-30 mg/L) ve pH (3-7) deneysel parametreler olarak seçilmiştir. 180 dakikalık temas süresi boyunca elde edilen sonuçlar YYY kullanılarak adsorpsiyon süreci optimize edilmiştir. Optimizasyon sonucunda 28.63 g/L biosorban miktarı, ilk ağır metal derişimi 22.30 mg/L ve pH 5.22’de maksimum kobalt giderimi% 95.68 olarak bulunmuştur. Kobalt gideriminin Langmuir izotermine ($R^2=0.995$) ve sanki ikinci dereceden kinetik ($R^2=0.999$) model içersinde uyumlu olduğu, termodinamik

verilerin artan sıcaklıkla biyosorpsiyon gideriminin arttığı ve biyosorpsiyonun endotermik olduğu termodinamik çalışmalarla hesaplanmıştır (Raaju vd., 2021).

Adsorpsiyon süreçlerine etki eden değişkenlerin sayısı çok fazla olduğundan değişkenlerin optimizasyonu için farklı istatistiksel teknikler kullanılmaktadır. Bu tekniklerden biri olan Yüzey Yanıt Yöntemi (YYY) ile *Chlorella coloniales* algı Box-Behnken tasarımı ile modellenmiştir. Değişkenler ağır metal derişimi (A) (mg/L) (5(-1) 10(0) 15(+1)), temas süresi (B) (30(-1) 75(0) 120(+1)) ve alg miktarı (C) (g/L) (1(-1) 2(0) 3(+1)) seviyelerinde tasarlanmış ve 17 deney 4 ağır metal için (Cr, Cd, Fe, As ve Co) gerçekleştirilmiştir. Deneyssel tasarım Yanıt (Y, Response) olarak % giderim seçilmiştir. Deneyler sonucunda % giderimler ikinci dereceden etkileşimli polinomal ifadeler olarak şu şekilde hesaplanmıştır.

$$Y1 (Cr)=82.63-2.7A+22.15B+9.25C-14.6B^2-5.77C^2$$

Y2

$$(Cd)=-34+2.39A+1.69B+12.2C-0.131xAxB+0.695xAxC+0.133xBxC-0.095xA^2-0.00846xB^2-6xC^2$$

$$Y3 (Fe)=88.75-2.27xA+24.36xB+10.03xC+1.57xAxC+1.8xBxC-9.78B^2-7.43xC^2$$

$$Y4 (As)=70.93+21.67xB+12.96xC-5.27xAxB-14.83xB^2$$

$$Y5(Co)=80.92-5.8xA+23.15xB+7.47xC+5.95xAxC+3.25xBxC-19.18xB^2-3.13xC^2$$

İstatistiksel analiz sonucunda adsorpsiyonu etkileyen değişkenler; Y1 (Cr) krom giderimi için temas süresi ve alg miktarı, Y2 (Cd) kadmiyum için ağır metal derişimi, temas süresi ve alg miktarı, Y3 (Fe) demir için ağır metal derişimi, temas süresi ve alg miktarı, Y4 (As) arsenik için ağır metal derişimi, temas süresi ve alg miktarı ve Y5 (Co) kobalt için ağır metal derişimi, temas süresi ve alg miktarı olduğu F ve P (<0.0001) testleri ile gösterilmiştir. Çekicilik (optimality) fonksiyonu yardımı ile ağır metal derişimi, temas süresi ve alg miktarı optimize edilmiş, optimize edilen koşullarda krom giderimi % 98, kadmiyum %97.3, kobalt % 94.9, demir %98.7 ve arsenik için % 96.8 olduğu gösterilmiştir (Jaafari ve Yaghmaeian, 2019).

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1. Ön İşlem: Ham Maddenin Adsorpsiyon Deneylerine Hazırlanması

Adsorpsiyon deneylerinde kullanılacak olan *Vallisneria spiralis* makroalgi 2022 yılı Temmuz ayında Muğla ili Fethiye ilçesi kıyılardan toplanmıştır. Toplanan hammadde yabancı maddelerin ve aşırı tuzun uzaklaştırılması için deiyonize su ile yıkanmıştır. Hammadde 72 saat sürede 50 °C’de etüvde kurutulmaya bırakılmıştır. Kurutulmuş hammadde laboratuvar tipi değirmende öğütülmüş ve elek setinde elenerek 100 mesh (0.149 mm) ortalama partikül boyutuna sahip numune deneylerde kullanılmak üzere PET kaplarında stoklanmıştır.

5.2. Kimyasal Aktivasyon: Mikrodalga ile Yüzey Aktifleştirme

Mikrodalga yardımıyla aktivasyon süreçleri ve aktif karbon üretimi basamaklarında Yuan ve Macquarrie’nin yaptıkları çalışmaya benzer bir prosedür takip edilmiştir (Yuan ve Macquarrie, 2015).

Adsorban olarak hammadde üç farklı mikrodalga gücü ile biyokütle kimyasal aktivasyona tabi tutulmuştur. Mikrodalga gücünün aktif karbon nikel ağır metalindeki gideriminde etkisi incelenmiştir. Mikrodalga aktifleştirme yönteminde 10 gramlık alg PTFE Teflon mikro dalga sentez kabında 100 ml’lik %65’lik H_3PO_4 çözeltisine (ağırlıkça 1:2 emdirme oranında) eklenmiş ve bu çözelti ev tipi mikrodalga fırın ile 5, 10 ve 15 dakika boyunca ayrı 300, 450 ve 600 Watt ışıma maruz bırakılmıştır. Asit ile emdirilen algler Whatman filtre kağıdından (Grade 2) geçirilerek çözeltiden ayrılmış, filtre kağıdı üzerindeki asit ile emdirilmiş numuneler etüvde 50 °C’de 24 saat süresince kurutularak aktive edilmiştir.

5.3. Aktif Karbon Üretimi: Adsorbanların Hazırlanması

Mikrodalga ile aktive edilmiş numuneler Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü laboratuvarında bulunan Protherm marka tübüler reaktörde aktif karbon üretimi gerçekleştirilmiştir. Kimyasal aktivasyon ile elde edilen ham maddelerden ayrı 10 g numune tartılmış ve reaktöre yerleştirilmiştir. Numuneler 10 °C/dk ısıtma hızı ve 0.1 ml/dk sürükleyici (N_2) akış hızında 400, 500 ve 600 °C’de karbonizasyon sıcaklığına ısıtılmış ve final sıcaklıkta 1 saat sürükleyici gaz akış hızında numuneler bırakılmıştır. Kendi halinde soğumaya bırakılan adsorbanlar içeriğindeki asitten kurtulmak için pH $\approx$ 7 olana kadar saf su ile yıkanmıştır sonrasında etüvde 50 °C’de 24 saat boyunca kurutmaya bırakılmıştır.

5.4. Adsorpsiyon: Yüzey Yanıt Yöntemi ile Deneysel Tasarım ve Kesikli Sistemde Adsorpsiyon Deneyleri

Yüzey Yanıt Yöntem (YYY) ilk olarak, yanıt ve bağımsız değişkenler arasındaki ilişkiyi ve her bir bağımsız değişken arasındaki en uygun seviyeyi belirlemede kullanılan bir optimizasyon yöntemidir. YYY modeli ilk kez Box ve Wilson tarafından geliştirilmiş, matematiksel ve istatistiksel yaklaşımları içermektedir (Box ve Wilson, 1951). Ağır metal gideriminde YYY kullanılması; deney tasarımı, model tasarımı ve seçilen değişken aralığındaki (seviyeler) değişkenlerin ve yanıtlarının etkilerinin belirlenmesi olarak üç adımda gerçekleştirilmektedir. Deney tasarımı aşamasında Merkezi Kompozit Tasarım, Box-Behnken Tasarım ve Kesikli Faktöriyel Tasarım yöntemleri kullanılmaktadır (Ashan vd., 2018). Model tasarımı aşamasında ise değişkenler ve yanıtlar arasındaki deney sonuçları (yanıtlar) doğrusal, ikinci mertebeden (quadratic) veya yüksek mertebeden polinomal olarak modellenmektedir. Son aşamada ise model sonucu oluşturulan deney yanıtları ile gerçek deney sonuçları varyans analizi yardımı ile (ANOVA) değişkenlerin deney sistemine etkisi f-değer, p-değer ve regresyon katsayısı gibi parametrelerle istatistiksel olarak belirlenir. Literatürde ağır metal gideriminde YYY'nin kullanılmasında değişkenler olarak pH, ağır metal ilk derişimi, adsorban miktarı, sıcaklık, karıştırma hızı ve temas süresi, yanıt olarak absorpsiyonu yüzde giderim ve/veya adsorpsiyon kapasitesi seçilmektedir.

Ağır metal giderimi yapılacak olan nikel içeren atık sular $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ hidrat tuzundan 1000 ppm stok çözeltisi olarak hazırlanmış ve adsorpsiyon deneylerinde kullanılacak derişimler bu stok çözeltisinden seyreltilerek üretilmiştir. Ağır metal çözeltilerin pH ayarı 0.1 M HCl ve 0.1 M NaOH çözeltileri kullanılarak masa tipi bir pH metre ile ayarlanmıştır. Adsorpsiyon çalışmaları sıcaklık kontrollü manyetik karıştırıcıda 600 rpm dönüş hızında gerçekleştirilmiştir. Yüzey Yanıt Yöntemi ile Deneysel Tasarım aşamasında Maleki ve Jashni (2020) tarafından yapılan çalışmaya benzer deneysel tasarım matrisi oluşturulmuştur (Maleki ve Jashni, 2020). Farklı mikrodalga gücü, kalış süresi ve farklı reaktör sıcaklıklarında elde edilen aktif karbonlar 100 ppm ve üç farklı pH'da (2, 4 ve 6) nikel ağır metal giderimi kesikli sistemde gerçekleştirilmiştir. Tüm değişkenlere karşı (mikrodalga gücü, mikrodalgada kalış süresi, karbonizasyon sıcaklığı ve pH) ve yanıt (adsorpsiyon giderim yüzdesi) deney tasarım tablosu (Yüzey Merkezli Merkezi Kompozit Tasarım, CCD) Tablo 7.1'de gösterildiği şekilde oluşturulmuştur. Çizelge 7.1'de gösterildiği deney sırasına göre hazırlanmış adsorbanlar

50 ml hacminde 180 dakika boyunca 600 karıştırma hızında bir manyetik karıştırıcıda adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Deneyler sonucunda çözelti süzölmüş ve belli derişimlerde kalibre edilmiş (amonyak ve karbomik asit ile chelatelanmış) UV Spektrofotometre ile belli dalga boyunda (395 nm) okunarak çözelti içerisindeki ağır metal giderim yüzdesi bulunmuştur.

Deneyler sonucunda literatürde belirtildiğı şekilde adsorban miktarını (yanıtı) bağımsız değışkenlere bağlayan matematiksel ifade ikinci dereceden etkileşimli polinomal ifade olarak türetilmiştir. Çekicilik fonksiyonuna (desirability function) ilişkin sayısal optimizasyon adsorpsiyon sürecindeki her bir bağımsız değışkenin optimize edilmesinde kullanılan en iyi yöntemlerden birisidir (Noormohamadi vd., 2019). Bu amaçla 30 farklı adsorbanlara ait türetilen polinomal ifade optimize edilerek; en yüksek adsorbsiyon kapasitesine sahip olan en uygun adsorban, çekicilik fonksiyonu yardımıyla (optimizasyonu) bulunmuştur. Optimize edilecek bu değışkenlerin değıerlerinde; literatürde sıklıkla karşılaşılan adsorsiyon kinetiğı modelleri (sanki birinci, sanki ikinci, Elovich ve partiköl içi difüzyon modeli) ve izoterm çalışmaları (25, 35 ve 45 °C'de) (Langmuir, Freundlich, Temkin ve Redlich Peterson) ayrıntılı olarak gerçekleştirilmiştir. Kinetik ve izoterm çalışmaların istatistiksel analizi Bilecik Şeyh Edebalı Üniversitesinde bulunan lisanslı MATLAB programında kodlanacak, deneysel ve teorik verilerin uygunluğu regresyon katsayısı (R^2) ile değıerlendirilmiştir.

6. DENEYSEL ÇALIŞMALARDAN ELDE EDİLEN SONUÇLAR

6.1. Yüzey Yanıt Yöntemi Kullanılarak Adsorpsiyon Deneysel Parametrelerin Optimizasyonu

Adsorpsiyon süreç değişkenlerinin optimizasyonu Yüzey Yanıt Yöntemi (YYY) kullanılarak oluşturulmuştur. Proses değişkenleri olarak Mikrodalga gücü (300, 450 ve 600 Watt), mikrodalgada kalış süresi (5,10 ve 15 dakika), Karbonizasyon sıcaklığı (400, 500 ve 600 °C), adsorpsiyon giderimindeki ağır metal çözelti derişimi ve (pH) (2, 4 ve 6) olarak belirlenmiş ve adsorpsiyon deneyleri sıcaklık kontrollü manyetik karıştırıcıda 25 °C’de gerçekleştirilmiştir. Merkezi Kompozit Tasarım Matrisi ile oluşturulan deney sonuçları (Adsorpsiyon kapasitesi (Deneysel)) ve önerilen ikinci mertebeden etkileşimli deney sonuçları(Adsorpsiyon kapasitesi (Hesaplanan)) Tablo 7.1’de gösterilmiştir. Adsorpsiyon kapasitesi 6.1 eşitliğinden hesaplanmıştır.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} V \quad (6.1)$$

Burada q_e (mg/g) adsorban gramı başına katı fazdaki ağır metal ağırlığı, C_0 ve C_e (mg/L) sırasıyla ağır metal ilk derişimi ve denge derişimi, V ve m sırasıyla ağır metal çözelti hacmi ve adsorban miktarını göstermektedir. Deneysel veriler istatistiksel olarak MATLAB (Statistics and Machine Learning Toolbox) yazılımı kullanılarak incelenmiş ve sonuçlar Çizelge 7.2 (%95güven aralığı ve $P<0.05$)’de gösterilmiştir. Bu çalışmada önerilen ikinci mertebeden etkileşimli polinomal ifadenin yeterliliği ve istatistiksel olarak önemi Varyans Analizi (ANOVA) kullanılarak test edilmiş ve sonuçları Çizelge 7.3’de gösterilmiştir. Çizelge 7.2-3’de regresyon modelinin yüksek F ve düşük P (<0.001) değerleri ve doğrusal mikrodalga gücü, reaktör sıcaklığı ve pH ile mikrodalga gücü, mikrodalga kalış süresi, karbonizasyon sıcaklığı ve pH’ını istatistiksel olarak Nikel (II) ağır metali gideriminde önemli deneysel parametreler olduğunu göstermektedir.

Tablo 6.1. Yüzey Merkezli Merkezi Komposit Tasarımı ile Mikro dalga gücü, kalış süresi, reaktör sıcaklığı ve pH'ın Nikel ağır metal giderimine etkisi

Mikrodalga (Watt)	Gücü	Kalış süresi (Dakika)	Reaktör Sıcaklığı (°C)	Adsorpsiyon kapasitesi (DeneySEL)	Adsorpsiyon kapasitesi (Hesaplanan)
300		5	600	33.12	32.90
600		5	600	51.64	50.97
450		10	500	88.19	87.34
450		10	500	76.24	78.34
300		15	400	43.87	43.03
450		10	500	88.45	87.34
300		10	500	67.44	68.97
600		10	500	84.63	83.73
300		5	400	43.69	44.65
450		10	500	88.45	87.34
300		5	600	46.03	46.71
600		15	600	47.11	48.45
600		15	600	60.29	58.64
450		10	600	67.33	67.28
450		10	400	75.14	76.39
600		5	600	59.03	60.48
450		10	500	88.77	87.34
300		15	600	50.17	50.45
600		10	500	80.98	81.56
600		15	400	56.05	54.45
300		5	400	59.88	58.93
600		5	400	71.13	71.63
450		5	500	85.77	83.94
450		15	500	79.15	82.21
600		15	400	64.28	65.11
300		15	400	58.24	57.99
450		5	500	85.25	83.94
450		5	500	82.66	83.94
300		15	600	37.14	35.96

Tablo 6.2. Farklı koşullarda hazırlanan adsorbanların Ni (II) ağır metal giderimine etkisi:
İstatistiksel analiz

Kaynak	DF	Seq SS	Contribution	Adj SS	Adj MS	F-Value
Model	14	8389.36	99.46%	8389.36	599.24	195.60
Liner	4	1931.00	22.89%	1852.82	463.21	151.20
Mikrodalga Gücü	1	905.42	10.73%	735.54	735.54	240.09
Kalış süresi	1	135.01	1.60%	14.26	14.26	4.66
Reaktor Sıcaklığı	1	373.19	4.42%	373.19	373.19	121.82
pH	1	517.38	6.13%	655.49	655.49	213.96
Kare	4	6384.45	75.69%	6396.23	1599.06	521.96
Mikrodalga Gucu*Mikrodalga Gucu	1	4922.25	58.35%	358.46	358.46	117.01
Kalış süresi*Kalış suresi	1	535.46	6.35%	71.53	71.53	23.35
Reaktor Sıcaklığı *Reaktor Sıcaklığı	1	906.91	10.75%	721.29	721.29	235.44
pH* pH	1	19.84	0.24%	16.55	16.55	5.40
İkiYönlü Etkileşim	6	73.91	0.88%	73.91	12.32	4.02
Mikrodalga Gucu*Kalış süresi	1	31.11	0.37%	31.11	31.11	10.15
Mikrodalga Gucu*Reaktor Sıcaklığı	1	1.15	0.01%	1.15	1.15	0.38
Mikrodalga Gucu*pH	1	19.14	0.23%	19.14	19.14	6.25
Kalış süresi*Reaktor Sıcaklığı	1	21.83	0.26%	21.83	21.83	7.13
Kalış süresi*pH	1	0.47	0.01%	0.47	0.47	0.15
Reaktor Sıcaklığı*pH	1	0.22	0.00%	0.22	0.22	0.07
Hata	15	45.95	0.54%	45.95	3.06	
Eşleşme hatası	10	40.23	0.48%	40.23	4.02	3.52
Saf Hata	5	5.72	0.07%	5.72	1.14	
Toplam	29	8435.32	100.00%			

Tablo 6. 3. İki etkileşimli ikinci dereceden polinomal Yüzey Yanıt Modelinin varyans analiz sonuçları

	p-Value
Model	<0.0001
Liner	<0.000
Mikrodalga Gücü	<0.0001
Kalış süresi	0.048
Reaktor Sıcaklığı	<0.0001
pH	<0.0001
Kare	<0.0001
Mikrodalga Gucu*Mikrodalga Gucu	<0.0001
Kalış süresi*Kalış süresi	<0.0001
Reaktor Sıcaklığı*Reaktor Sıcaklığı	<0.0001
pH*pH	0.035
İki Yonlu Etkileşim	0.013
Mikrodalga Gucu*Kalış süresi	0.006
Mikrodalga Gucu*Reaktor Sıcaklığı	0.549
Mikrodalga Gucu*pH	0.025
Kalış süresi*Reaktor Sıcaklığı	0.017
Kalış süresi*pH	0.702
Reaktor Sıcaklığı*pH	0.793
Hata	
Eslesme Hatası	0.089
Saf Hata	
Toplam	
R² 0.9946	
Ayarlı R² 0.9895	

Tablo 6.2 incelendiğinde önerilen ikinci mertebeden etkileşimli polinomal eşitliğin sonuçlarla ($R^2 = 0.9946$, uyum içinde olduğu görülmektedir. İkinci mertebeden polinomal eşitlik Eşitlik 6.2’de verilmiştir.

Adsorpsiyon Kapasitesi (q ($\frac{mg}{-g}$) Hesaplanan)

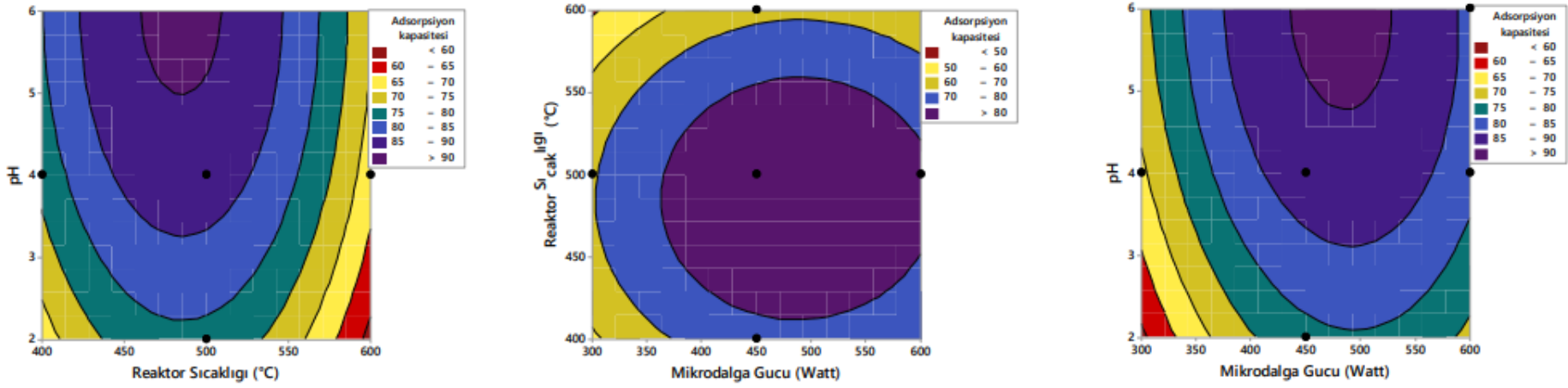
$$\begin{aligned} &= -443.6 + 0.5490 \text{ Mikrodalga Gücü} + 2.836 \text{ Kalı Suresi} \\ &+ 1.475 \text{ Reaktor Sıcaklığı} + 10.54 \text{ pH} \\ &- 0.000537 \text{ Mikrodalga Gücü} \times \text{Mikrodalga Gücü} \\ &- 0.1705 \text{ Kalı Suresi} \times \text{Kalı Suresi} \\ &- 0.001550 \text{ Reaktor Sıcaklığı} \times \text{Reaktor Sıcaklığı} - 0.719 \text{ pH} \times \text{pH} \\ &- 0.001859 \text{ Mikrodalga Gücü} \times \text{Kalı Suresi} \\ &+ 0.000018 \text{ Mikrodalga Gücü} \times \text{Reaktor Sıcaklığı} \\ &- 0.00359 \text{ Mikrodalga Gücü} \times \text{pH} \\ &+ 0.002336 \text{ Kalı Suresi} \times \text{Reaktor Sıcaklığı} - 0.0171 \text{ Kalı Suresi} \times \text{pH} \\ &- 0.00058 \text{ Reaktor Sıcaklığı} \times \text{pH} \end{aligned} \quad (6.2)$$

Adsorpsiyon kapasitesine deneysel ana parametrelerin etkisinin daha iyi anlaşılması için ağır metal giderim sürecini etkileyen Mikrodalga gücü reaktör sıcaklığı ve pH'ın yüzey izdüşüm grafikleri (contour plot) Şekil 7.1'de verilmiştir. Bu grafiklerde iki deneysel parametre kendi sınırları içerisinde değişirken diğer deneysel parametreler merkezi noktada sabit tutularak oluşturulmuş grafiklerdir. Farklı deneysel parametrelerin adsorpsiyon kapasitesine etkisi bu izdüşüm grafiklerinden de tahmin edilebilmektedir. Örneğin reaktör sıcaklığı mikrodalga gücü merkezi 450 watt'da sabit tutulurken reaktör sıcaklığı ≈ 500 °C ve pH ≈ 6 'da adsorpsiyon kapasitesi en yüksek; pH merkezi değeri 4 sabit tutulurken reaktör sıcaklığı ≈ 500 °C ve mikrodalga gücü ≈ 450 Watt'da adsorpsiyon kapasitesi en yüksek ve reaktör sıcaklığı merkezi 500 °C'de sabit tutulurken mikrodalga gücü ≈ 450 watt ve pH ≈ 4 'de adsorpsiyon kapasiteleri en yüksek değerine ulaşılmıştır.

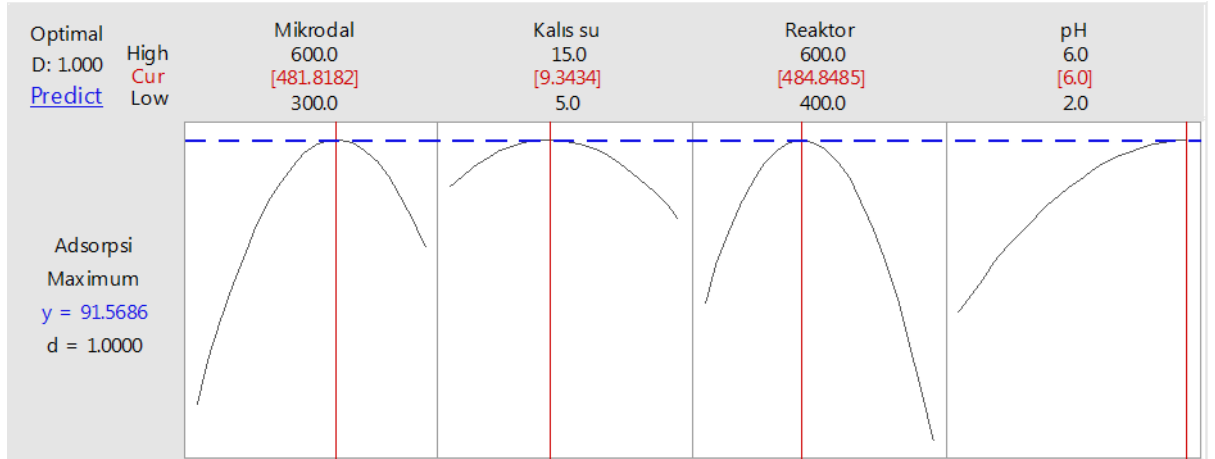
Yüzey Yanıt Yöntemi üç ana basamaktan oluşmaktadır. Bu basamaklar 1. Deneysel parametrelerin sürece etkisinin belirlenmesi olup deney öncesinde bu çalışmada olduğu gibi deneysel değişkenler seçilir 2. Seçilen bu değişkenlerin etkisi tasarlanan Yüzey Yanıt Tasarım Matrisi ile oluşturularak istatistiksel olarak deney sürecini etkileyen en önemli değişkenler belirlenir ve 3. basamakta ise bu değişkenlerin optimizasyonu yapılarak en yüksek yanıt değeri belirlenmiş olunur. Literatürde Uzlaşma Programı (Compromise Programming), Amaç Fonksiyonu Programlama (Goal Programming), İzdüşüm Grafiklerinin İncelenmesi (Contour-Plot Inspectio), Fiziksel Programlama (Physical Programming), Olasılık Tabanlı, Sinir Ağları, Vektörel Optimizasyon ve Çekicilik Fonksiyonu (Desirability Function) gibi süreç değişkenlerinin optimizasyonu gibi çeşitli optimizasyon tekniklerine literatürde

rastlanılmaktadır. Literatürde özellikle ağır metal giderimi parametrelerinin optimizasyonunda Çekicilik Fonksiyonu sıklıkla kullanılmaktadır (Costa vd., 2011). Bu çalışmada Çekicilik Fonksiyonu kullanarak süreç değişkenlerinin optimal değerlerini bularak, optimize edilmiş bu deneysel parametrelerde Adsorpsiyon kinetik ve izoterm çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Tüm optimizasyon çalışmaları MATLAB Optimization Toolbox Nonlinear Optimization kullanılarak sonuçlara ulaşılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 6.2’de gösterilmiştir.





Şekil 6. 1. Ni (II) ağır metal giderimini etkileyen en önemli parametrelerinin adsorpsiyon kapasitesi etkisini gösteren izdüşüm grafikleri



Şekil 6. 2. Ağır metal giderimi süreci için Çekicilik fonksiyonu grafiği

Şekil 6.2 incelendiğinden Mikrodalga gücü 300-600 Watt, mikrodalgada kalış süresi 5-15 dakika, reaktör sıcaklığı 400-600 °C ve ağır metal çözelti pH 2-6 değerlerinde elde edilen optimum değerler mikro dalga gücü 481.8 Watt, mikrodalgada kalış süresi 9.4 dakika, reaktör sıcaklığı 484.8 °C ve pH 6’da maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g) 91.56 olarak optimize edilmiştir. Bu değerlere en yakın deneysel koşullar mikrodalga gücü 500 Watt, mikrodalga kalış süresi 10 dakika, reaktör sıcaklığı 500 °C ve pH 6 olarak seçilebilir. Optimize edilmiş bu değerlerde adsorpsiyon deneyleri tekrar gerçekleştirilmiş ve deney sonuçları Tablo 6.4’de gösterilmiştir.

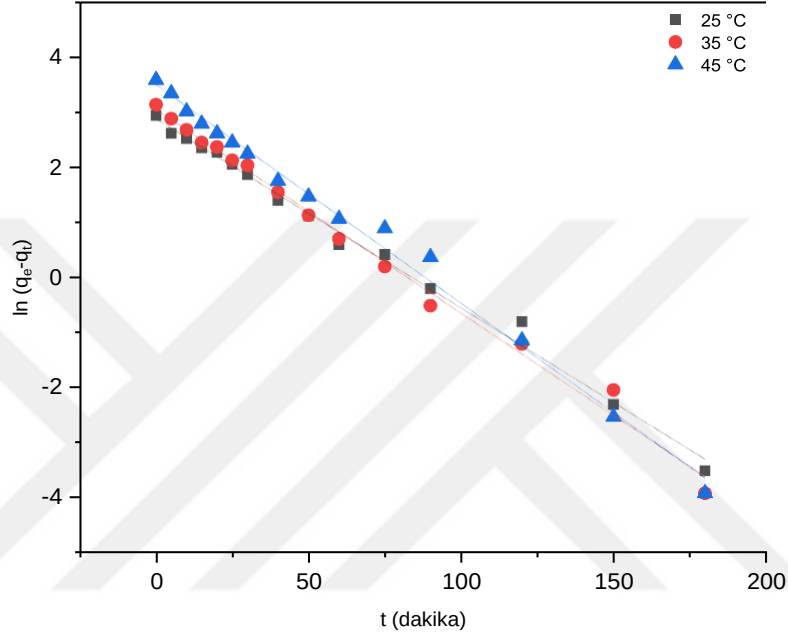
Tablo 6.4. Seçicilik fonksiyonu kullanılarak yapılan deneysel çalışmalarınadsorpsiyon kapasitesine etkisi

Mikrodalga gücü (W)	Mikrodalga kalış süresi (dak)	Reaktör sıcaklığı (°C)	pH	Adsorpsiyon kapasitesi (deneysel) (mg/g)	Adsorpsiyon kapasitesi (hesaplanan*) (mg/g)
500	10	500	6	89.45	90.01

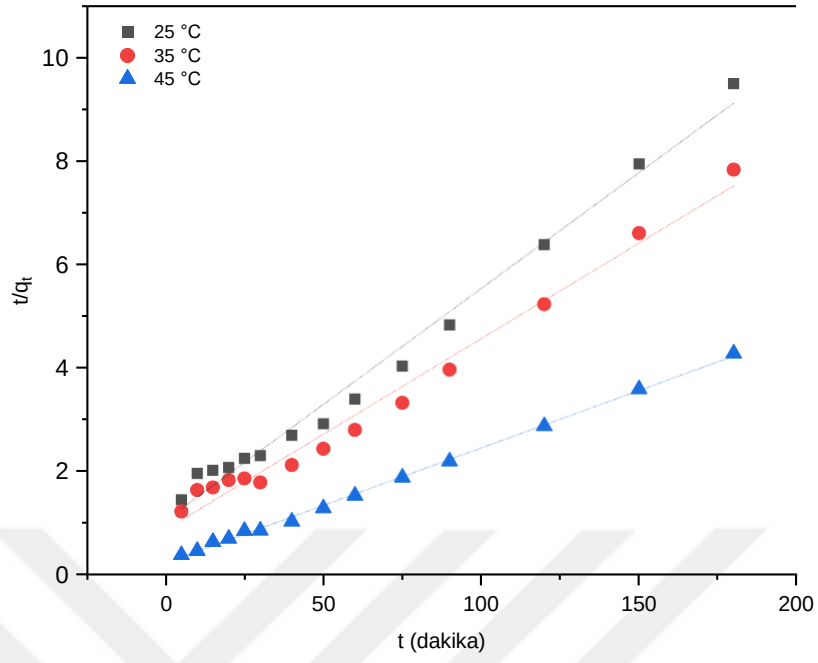
*Eşitlik 6.1

6.2. Adsorpsiyon Kinetik Çalışmaları

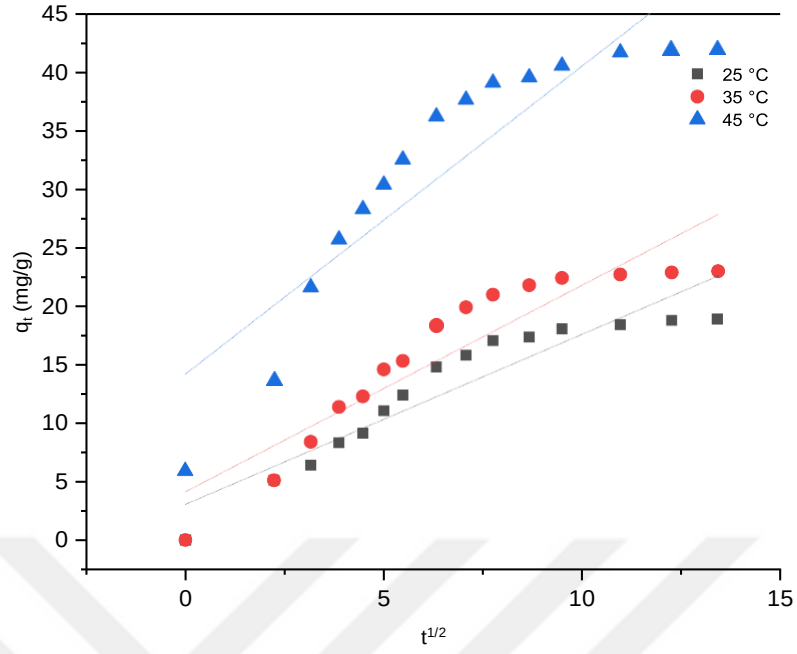
Bu bölümde optimize edilen koşullarda üretilen adsorbanın ve işlem görmemiş ham algin farklı sıcaklıklarda zamana karşı adsorpsiyon kapasitesinin değişimi ve adsorpsiyon kinetik modelleri üzerine yapılan çalışmalara yer verilmiştir. İşlem görmemiş algin (ham) kinetik çalışmaları Şekil 6.3-6'da ve kinetik parametreler Çizelge 6.5'de gösterilmiştir.



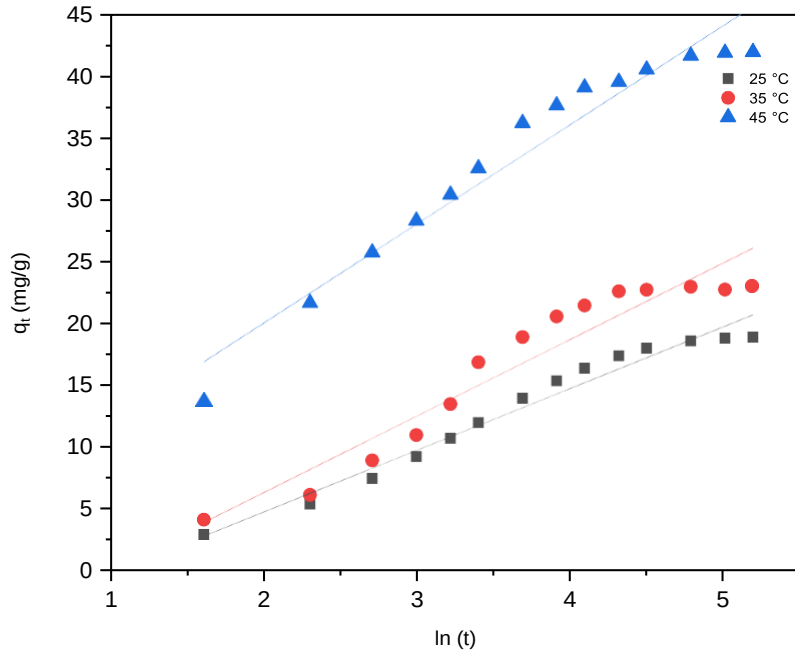
Şekil 6. 3. İşlem görmemiş makroalgin Sanki Birinci Merteben Kinetik Modeli



Şekil 6. 4. İşlem görmemiş makroalgin Sanki İkinci Merteben Kinetik Modeli



Şekil 6. 5. İşlem görmemiş makroalgin Partikül İçi Difüzyon Kinetik Modeli

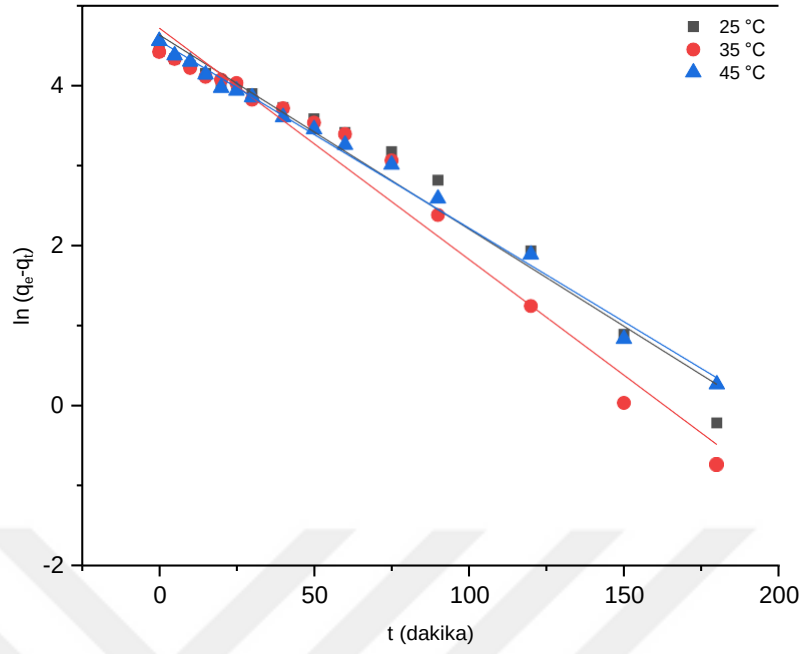


Şekil 6. 6. İşlem görmemiş makroalgin Elovich Kinetik Modeli

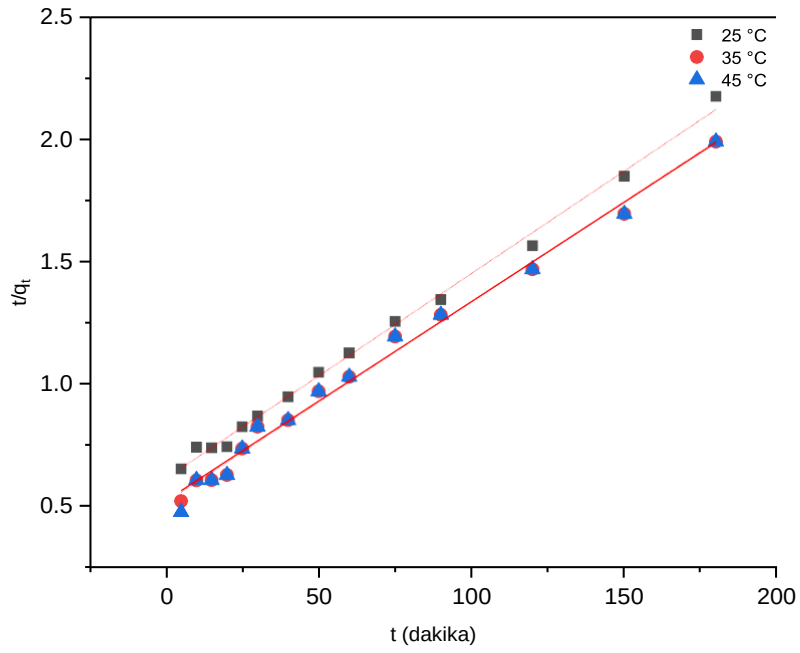
Tablo 6.5. İşlem görmemiş algin nikel ağır metal giderimi kinetik parametreleri

Sıcaklık (°C)	25	35	45
Sanki Birinci Dereceden Kinetik Model $\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$			
k_1 (1/dak)	0.0343	0.037	0.039
q_e (mg/g)	17.81	21.18	33.17
R^2	0.993	0.993	0.993
q_e (mg/g) (deneysel)	18.90	23.03	41.98
Sanki İkinci Dereceden Kinetik Model $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$			
k_2 (1/dak)	0.0017	0.0015	0.0021
q_e (mg/g)	23.39	27.78	45.45
R^2	0.987	0.984	0.992
q_e (mg/g) (deneysel)	18.90	23.03	41.98
Elovich Modeli $q_t = \frac{\ln(aQ)}{a} + \frac{\ln(t)}{a}$			
α (mg/g.dak)	0.200	1.905	0.125
β (g/dak)	0.0042	0.0004	0.0132
R^2	0.971	0.921	0.948
Partikül içi Difüzyon $q_t = K_p t^{1/2} + c$			
K_{id} (mg/g.dak ^{0.5})	1.452	1.763	2.631
C	3.139	4.214	2.631
R^2	0.879	0.858	0.822

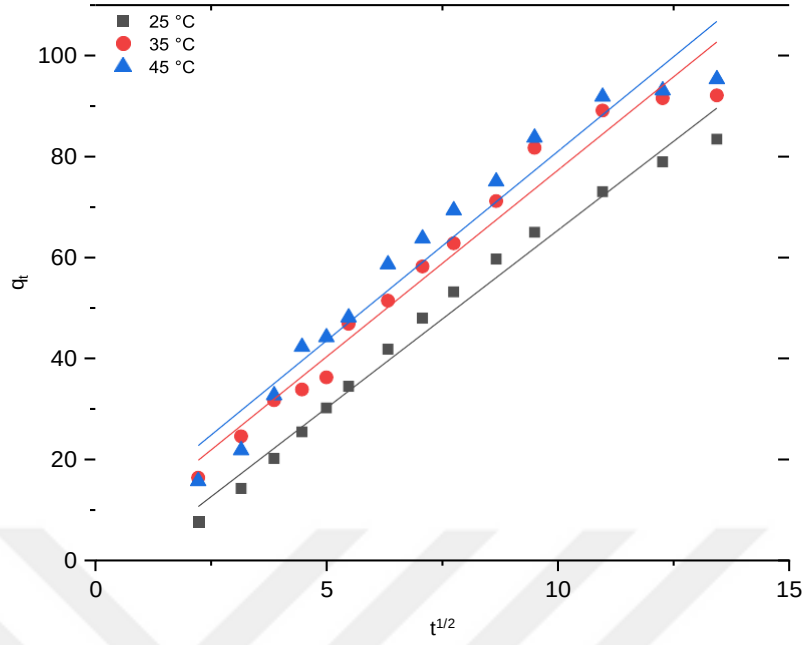
Tablo 6.5 incelendiğinde işlem görmemiş algin üç farklı sıcaklıklarda (25, 35 ve 45 °C) en yüksek regresyon katsayıları sanki birinci dereceden kinetik modele uygun olduğu görülmektedir. Ham alg için en yüksek adsorpsiyon kapasitesi 45 °C’de 41.98 mg/g olduğu görülmektedir. Optimum koşullarda elde edilen adsorbanın kinetik çalışmaları ve kinetik parametreler verileri sırasıyla Şekil 6.7-10’da ve Tablo 6.6’da gösterilmiştir. Tablo 6.6 incelendiğinde üretilen adsorbanın kinetik verileri sanki birinci dereceden modele uyduğu fakat optimum koşullarda elde edilen adsorbanın nikel ağır metal kinetiğinin sanki ikinci dereceden modele uygun olduğu yüksek regresyon katsayılarından görülebilmektedir. Sanki birinci dereceden kinetik modele uygunluk ağır metal giderimi adsorpsiyonunda fizisorpsiyon eğiliminde olduğu ikinci derecen kinetik modelin ise adsorpsiyon doğasının hız sınırlayıcı kemisorpsiyona dayandığı literatürde belirtilmiştir (Vareda, 2023).



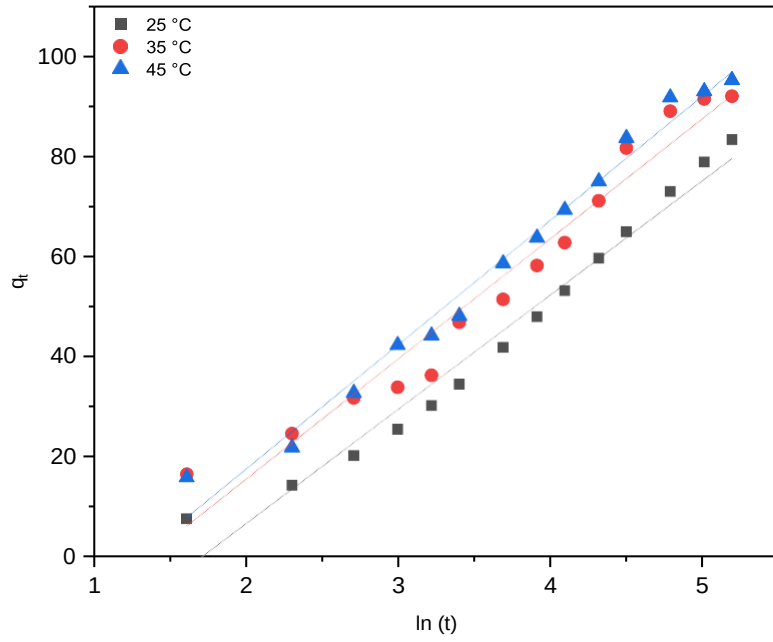
Şekil 6. 7. Üretilen adsorbanın Sanki Birinci Merteben Kinetik Modeli



Şekil 6. 8. Üretilen adsorbanın Sanki İkinci Merteben Kinetik Modeli



Şekil 6. 9. Üretilen adsorbanın Partikül içi Difüzyon Kinetik Modeli



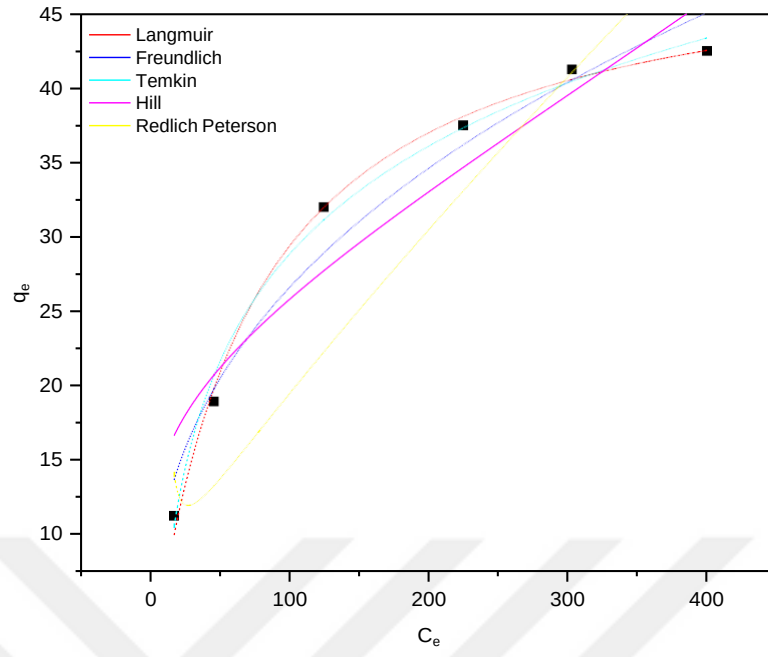
Şekil 6. 10. Üretilen adsorbanın Elovich Kinetik Modeli

Tablo 6.6. Üretilen adsorbanın nikel ağır metal giderimi kinetik parametreleri

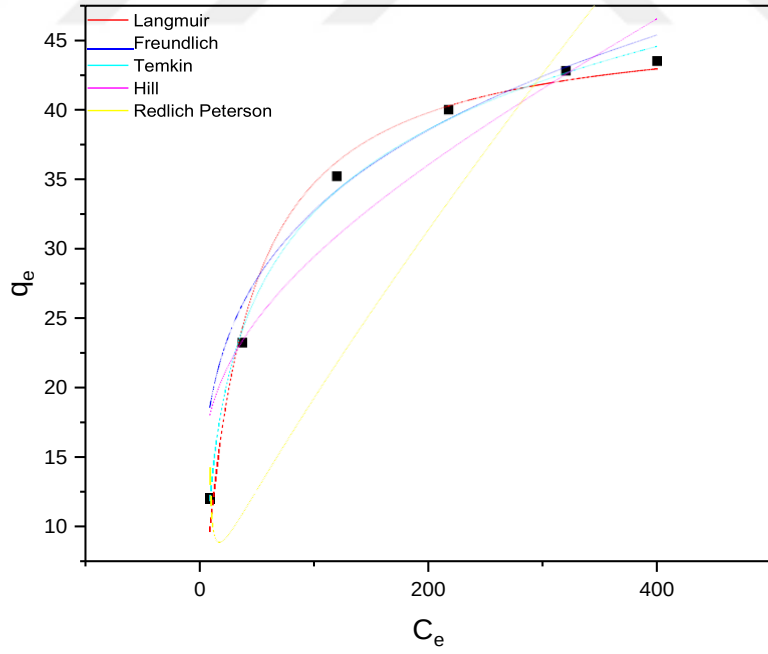
Sıcaklık	25	35	45
Sanki Birinci Dereceden Kinetik Model $\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$			
k_1 (1/dak)	0.024	0.028	0.024
q_e (mg/g)	102.51	111.05	94.63
R^2	0.971	0.972	0.992
q_e (mg/g) (deneysel)	89.45	92.48	95.31
Sanki İkinci Dereceden Kinetik Model $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$			
k_2 (1/dak)	0.00191	0.00157	0.00215
q_e (mg/g)	22.33	27.10	45.07
R^2	0.994	0.993	0.999
q_e (mg/g) (deneysel)	89.45	92.48	95.31
Elovich Modeli $q_t = \frac{\ln(aQ)}{a} + \frac{\ln(t)}{a}$			
α (mg/g.dak)	0.0438	0.0417	0.0403
β (g/dak)	4.315	6.191	6.805
R^2	0.986	0.979	0.970
Partikül içi Difüzyon $q_t = K_p t^{1/2} + c$			
K_{id} (mg/g.dak ^{0.5})	7.043	7.395	7.498
C	-5.001	3.691	6.037
R^2	0.984	0.967	0.985

6.3. Adsorpsiyon İzoterm Çalışmaları

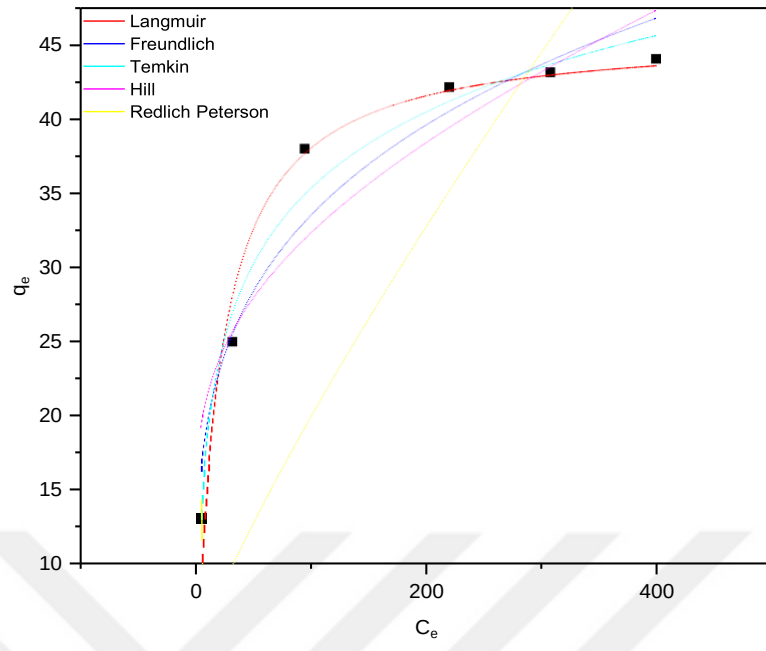
Adsorpsiyon izoterm çalışmaları kinetik çalışmalarda olduğu gibi işlem görmemiş ham maddenin ve optimum koşullarda üretilen adsorbanın ayrıntılı izoterm çalışmalarını içermektedir. Ham maddenin izoterm çalışmaları Şekil 6.11-13’de ve izoterm çalışmaları parametreleri Tablo 6.7’de gösterilmiştir. Tüm izoterm çalışmalarında Langmuir, Freundlich, Temkin, Hill ve Redlich Peterson izoterm modellerinin nonliner (doğrusal olmayan) modelleri Levenberg-Marquardt (LM) algoritması ile bu modellerin parametreleri $(-\infty +\infty)$ aralığında iteratif yöntemlerle MATLAB yazılımı kullanılarak hesaplanmıştır.



Şekil 6. 11. Ham adsorbanın 25 °C’deki adsorpsiyon izotermi



Şekil 6. 12. Ham adsorbanın 35 °C’deki adsorpsiyon izotermi



Şekil 6. 13. Ham adsorbanın 45 °C’deki adsorpsiyon izotermeleri

Tablo 6.7. İşlem görmemiş algin ağır metal izoterm parametreleri

Adsorpsiyon izoterm modelleri	Sıcaklık	Parametreler	İzoterm eşitliği
	25°C		
Langmuir		q_m (mg/g)= 50.04 K_L (L/mg)= 0.014 $R^2= 0.996$	$q_e = \frac{50.04 \times 0.014 C_e}{1 + 0.014 C_e}$
Freundlich		K_F ((mg/g)(L/mg) ^{1/n})= 4.584 $n_F = 0.382$ $R^2= 0.969$	$q_e = 4.584 C_e^{0.382}$
Temkin		K_T (L/g)= 6.462 β_T (kJ/mol)= 10.51 $R^2= 0.982$	$q_e = \frac{RT}{10.51} \ln(6.462 C_e)$
Hill		q_m (mg/g)= 0.26 $K_D= 0.975$ $n_H= 0.0032$	$q_e = \frac{0.26 C_e^{0.0032}}{0.975 + C_e^{0.0032}}$



Redlich Peterson

$$R^2 = 0.731$$

(devami)

$$K_{RP} = 0.0031$$

$$a_{RP} = 1.199$$

$$q_e = \frac{0.031 C_e}{1 + 1.199 C_e^{0.0778}}$$

$$R^2 = 0.731$$

35 °C

Langmuir

$$q_m \text{ (mg/g)} = 46.64$$

$$K_L \text{ (L/mg)} = 0.0291$$

$$q_e = \frac{46.64 \times 0.0291 C_e}{1 + 0.0291 C_e}$$

$$R^2 = 0.994$$

$$K_F \quad ((\text{mg/g})(\text{L/mg})^{1/n}) =$$

$$11.071$$

Freundlich

$$n_F = 0.236$$

$$q_e = 11.071 C_e^{0.236}$$

$$R^2 = 0.919$$

Temkin

$$K_T \text{ (L/g)} = 4.246$$

$$\beta_T \text{ (kJ/mol)} = 2.271$$

$$q_e = \frac{RT}{2.271} \ln(4.246 C_e)$$

$$R^2 = 0.991$$

Hill

$$q_m \text{ (mg/g)} = 0.578$$

$$q_e = \frac{0.578 C_e^{0.00531}}{0.956 + C_e^{0.00531}}$$

$$K_D = 0.956$$



Redlich Peterson

$$n_H = 0.00531$$

(devami)

$$R^2 = 0.908$$

$$K_{RP} = 0.038$$

$$a_{RP} = 1.138$$

$$R^2 = 0.902$$

$$q_e = \frac{0.038C_e}{1 + 1.138C_e^{0.0687}}$$

45 °C

Langmuir

$$q_m \text{ (mg/g)} = 45.83$$

$$K_L \text{ (L/mg)} = 0.0487$$

$$R^2 = 0.978$$

$$q_e = \frac{45.83 \times 0.0487 C_e}{1 + 0.0487 C_e}$$

$$K_F \quad ((\text{mg/g})(\text{L/mg})^{1/n})$$

$$11.005$$

Freundlich

$$n_F = 0.242$$

$$R^2 = 0.942$$

$$q_e = 11.005 C_e^{0.242}$$

Temkin

$$A_T \text{ (L/g)} = 0.873$$

$$\beta_T \text{ (kJ/mol)} = 7.449$$

$$R^2 = 0.970$$

$$q_e = \frac{RT}{7.449} \ln(0.873 C_e)$$

Hill

$$q_m \text{ (mg/g)} = 0.299$$

$$K_D = 0.001$$

$$n_H = 0.00214$$

$$R^2 = 0.881$$

$$K_{RP} = 2.57 \times 10^{-7}$$

$$a_{RP} = 0.0001$$

$$R^2 = 0.027$$

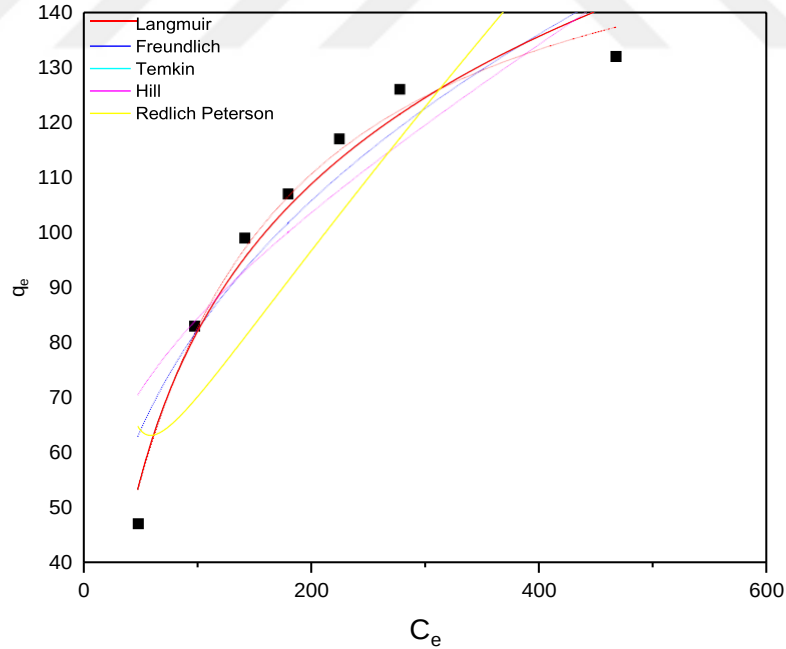
$$q_e = \frac{0.299 C_e^{0.00214}}{0.956 + C_e^{0.00214}}$$

(devami)

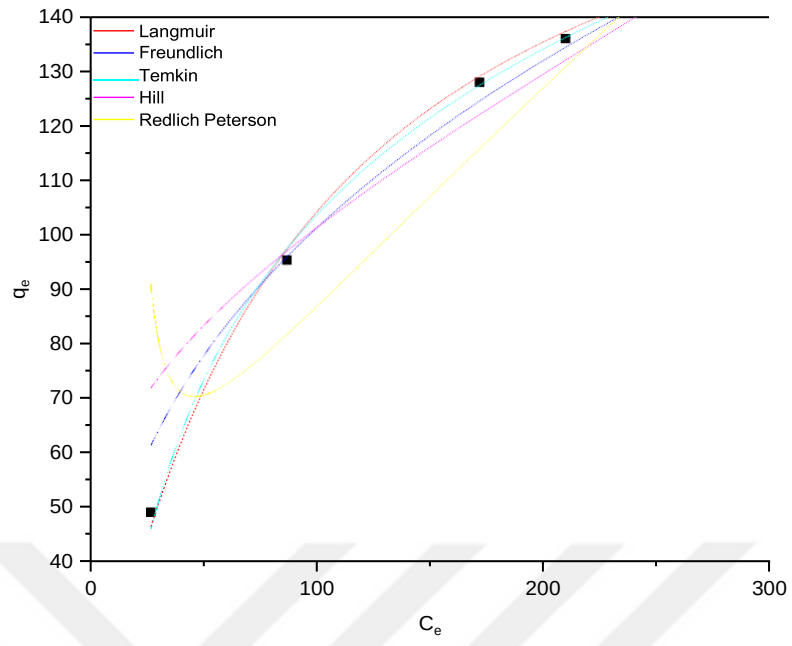
Redlich Peterson

$$q_e = \frac{2.5710^{-7} C_e}{1 + 0.0001 C_e^{0.0687}}$$

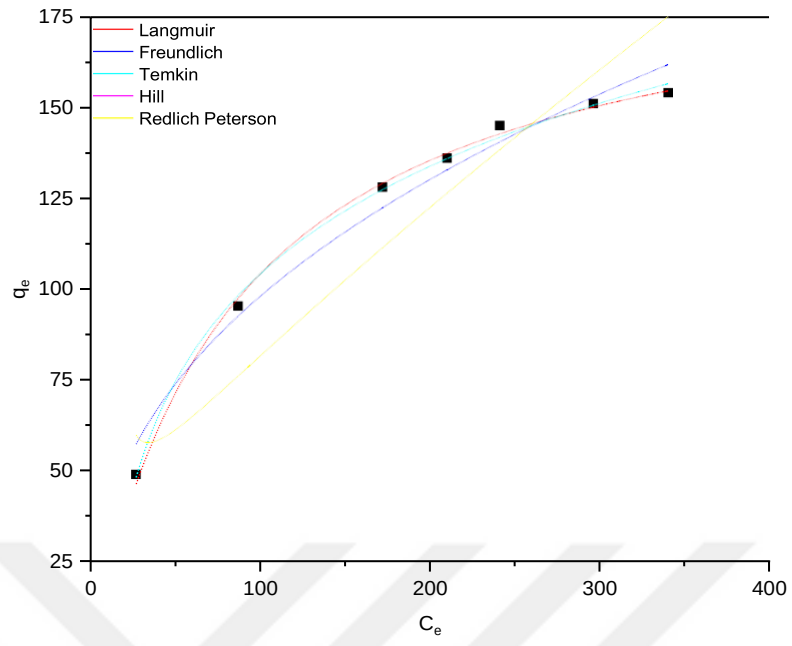
İşlem görmemiş ham maddenin (algin) nikel ağır metal giderimi izoterm çalışmaları incelendiğinde 25, 35 ve 45 °C sıcaklıklarda en yüksek regresyon katsayılarının Langmuir izotermine olduğu (R^2 sırasıyla 0.996, 0.994 ve 0.978) görülmektedir. Algin kimyasal aktivasyon ile optimize edilen koşullarda üretilen adsorbanın nikel ağır metal giderimi izoterm çalışmaları Şekil 6.14-16'de ve izoterm parametreleri Tablo 6.8'de gösterilmiştir. İşlem görmemiş ham algin nikel ağır metal giderimi izoterm modeline benzer şekilde 25, 35 ve 45 °C sıcaklıklarda en yüksek regresyon katsayılarının Langmuir izotermine olduğu (R^2 sırasıyla 0.982, 0.982 ve 0.997) görülmektedir. Langmuir izoterm modeli adsorban ile adsorbat arasındaki ideal kütle transferi durumunun olduğu homojen yüzeylerde kullanılan bir model olup bu izoterm bir başka varsayımı ise adsorpsiyon ve desorpsiyon sürecinin tersinir olduğuna dayanmaktadır. Literatür çalışmaları incelendiğinde *Ulva lactuca sp* alginin kadmiyum ağır metal gideriminde, *Cystoseira indica* kurşun ağır metal gideriminde, *Ulva fasciata sp* çinko ağır metal gideriminde *Spirulina platensis* bakır (II) ağır metal gideriminde, *Hypnea Valentiae* alginin kobalt (II) gideriminde Langmuir modeline uyduğu gösterilmiştir (Ramesh vd., 2023).



Şekil 6. 14. Ham maddeden üretilen adsorbanın 25 °C'deki adsorpsiyon izotermi



Şekil 6. 15. Ham maddeden üretilen adsorbanın 35 °C’deki adsorpsiyon izotermi



Şekil 6. 16. Ham maddeden üretilen adsorbanın 45 °C’deki adsorpsiyon izotermi

Tablo 6.8. Üretilen adsorbanın Nikel ağır metal giderimindeki adsorpsiyon izotermi

Adsorpsiyon izoterm modelleri	Sıcaklık	Parametreler	İzoterm eşitliği
	25 °C		
Langmuir		q_m (mg/g)= 67.55 K_L (L/mg)= 0.0097 $R^2= 0.982$	$q_e = \frac{67.55 \times 0.0097 C_e}{1 + 0.0097 C_e}$
Freundlich		$K_F ((\text{mg/g})(\text{L/mg})^{1/n})= 15.42$ $n_F= 0.363$ $R^2= 0.892$	$q_e = 15.42 C_e^{0.363}$
Temkin		K_T (L/g) = 12.101 β_T (kJ/mol) = 38.76 $R^2= 0.962$	$q_e = \frac{RT}{38.76} \ln(12.01 C_e)$
Hill		q_m (mg/g) = 0.09 $K_D= 2.99 \times 10^{-4}$ $n_H= 0.0001$ $R^2= 0.814$	$q_e = \frac{0.09 C_e^{0.0001}}{2.99 \times 10^{-4} + C_e^{0.0001}}$
Redlich Peterson		$K_{RP}= 0.0014$ $a_{RP}= 1.103$ $R^2= 0.537$	$q_e = \frac{0.0014 C_e}{1 + 1.103 C_e^{0.0125}}$

(devamı)

35 °C		
Langmuir	$q_m \text{ (mg/g)} = 184.53$ $K_L \text{ (L/mg)} = 0.0101$ $R^2 = 0.982$	$q_e = \frac{184.53 \times 0.0101 C_e}{1 + 0.0101 C_e}$
Freundlich	$K_F \text{ ((mg/g)(L/mg)}^{1/n}) = 17.023$ $n_F = 0.365$ $R^2 = 0.892$	$q_e = 17.023 C_e^{0.365}$
Temkin	$K_T \text{ (L/g)} = 42.37$ $\beta_T \text{ (kJ/mol)} = 11.45$ $R^2 = 0.962$	$q_e = \frac{RT}{11.45} \ln(42.37 C_e)$
Hill	$q_m \text{ (mg/g)} = 1.759$ $K_D = 0.958$ $n_H = 0.0052$ $R^2 = 0.829$	$q_e = \frac{1.759 C_e^{0.0052}}{0.958 + C_e^{0.0052}}$
Redlich Peterson	$K_{RP} = 5.93 \times 10^{-4}$ $a_{RP} = 0.958$ $R^2 = 0.902$	$q_e = \frac{5.93 \times 10^{-4} C_e}{1 + 0.958 C_e^{0.0001}}$

(devamı)

45 °C		
Langmuir	$q_m \text{ (mg/g)} = 193.56$ $K_L \text{ (L/mg)} = 0.011$ $R^2 = 0.997$	$q_e = \frac{193.56 \times 0.011 C_e}{1 + 0.011 C_e}$
Freundlich	$K_F \text{ ((mg/g)(L/mg)}^{1/n}) = 14.85$ $n_F = 0.409$ $R^2 = 0.976$	$q_e = 14.85 C_e^{0.409}$
Temkin	$a_T \text{ (L/g)} = 8.765$ $\beta_T \text{ (kJ/mol)} = 42.77$ $R^2 = 0.969$	$q_e = \frac{RT}{42.77} \ln(8.765 C_e)$
Hill	$q_m \text{ (mg/g)} = 0.237$ $K_D = 1.31$ $n_H = 0.0375$ $R^2 = 0.781$	$q_e = \frac{0.237 C_e^{0.0375}}{1.31 + C_e^{0.0375}}$
Redlich Peterson	$K_{RP} = 0.01071$ $a_{RP} = 1.0163$ $R^2 = 0.838$	$q_e = \frac{0.01071 C_e}{1 + 1.0163 C_e^{0.0064}}$

7. AĞIR METAL GİDERİMİNDE KULLANILAN ADSORBANLARIN KARAKTERİZASYONU

Ağır metal giderimi deneylerinde kullanılan modifiye edilmemiş Vallisneria Spiralisin (HAM) ve optimum koşullarda elde edilen ve ağır metal gideriminde kullanılan adsorbanın (ADS) kimyasal yapıları ve yüzey özelliklerinin belirlenmesi amacıyla çeşitli karakterizasyon teknikleri kullanılmıştır. Bu yöntemler alt bölüm 7.1’de ayrıntılı bir şekilde incelenmiştir.

7.1. Adsorbanların Elementel Analizleri

Ağır metal giderimi deneylerinde kullanılan modifiye edilmemiş Vallisneria Spiralisin (HAM) ve optimum koşullarda elde edilen ve ağır metal gideriminde kullanılan adsorbanın (ADS) elementel analizleri Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi (BARUM) LECO-CHNS 628 cihazıyla ve ham maddenin nadir element sonuçları Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında (ARUM) Thermo iCAP RQ ICP-MS ile gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Tablo 7.1-2’de gösterilmiştir.

Tablo 7. 1. Deneylerde kullanılan adsorbanların elementel analiz sonuçları (% ağırlıkça)

	Karbon	Hidrojen	Azot	Oksijen
HAM	14.64	0.84	0.70	83.82
ADS	73.88	1.31	0.16	24.64

Elementel analiz sonuçları incelendiğinde ham maddenin (HAM) büyük bir oranda oksijence zengin kimyasallardan oluştuğu görülmektedir. Tübüler reaktördeki karbonizasyon sonucu ham maddeyi oluşturan selüloz, hemiselüloz ve ligninin bozunması (decomposition) sonucu elde edilen ürünün karbon içeriği % 14.64’den % 73.88’e yükseldiği görülmektedir. Aynı şekilde hidrojen ve azotça zenginleşen ürünün oksijen içeriği 83.82’den % 24.64’e kadar düştüğü görülmüştür. Karbonca zengin grafenimsi yapıda aktif karbon olduğu düşünülmektedir. Spektroskopik yöntemlerle elde edilen bu ürünün bal peteği morfolojik yapısında amorf aktif karbon olduğu Raman, SEM ve TEM analizleri ile gösterilmiştir.

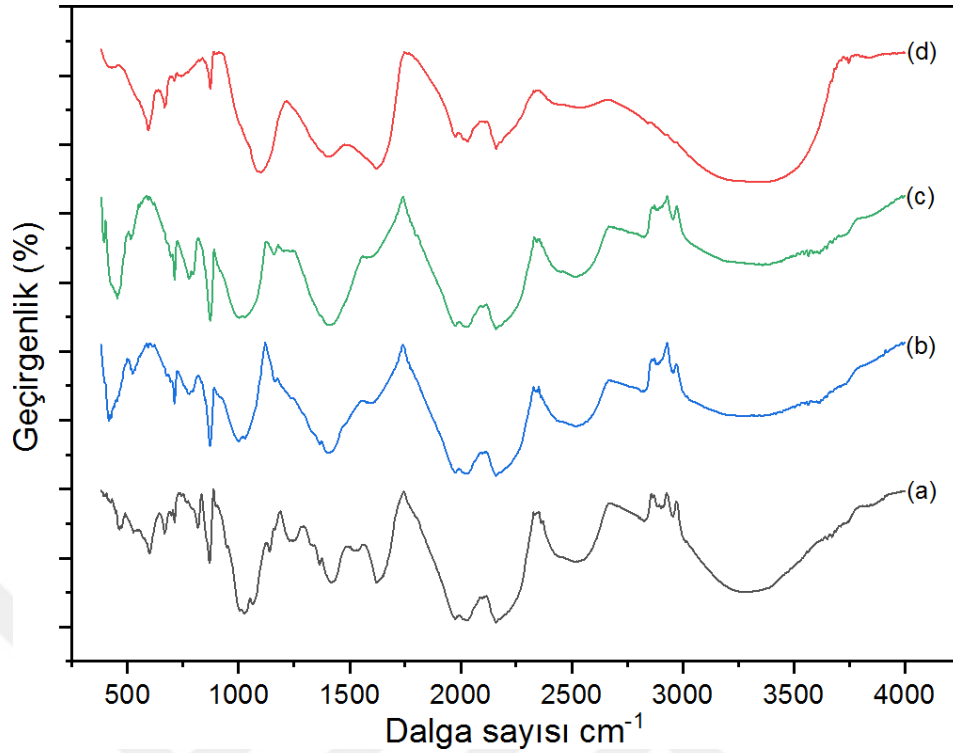
Tablo 7. 2. Ham maddenin nadir toprak ve iz element sonuçları (mg/kg)

Magnezyum	Alüminyum	Mangan	Demir	Kobalt	Nikel	Bakır	Çinko	Baryum
64.14	11.12	0.71	24.14	0.01	0.36	0.004	2.14	0.29

Bonanno ve Bonaca'nın yaptığı Akdeniz'deki 59 farklı türdeki makroalglerin nadir toprak ve iz elementleri üzerine yaptığı ayrıntılı bir derleme çalışmasında (Bonnano ve Bonaca, 2018), makroalglerin bu elementlerce zengin olduğu gösterilmiştir. Yapılan ayrıntılı literatür çalışmasına göre kullanılan ham maddenin ayrıntılı toprak ve iz elementlerine dair literatürde bir çalışmaya rastlanılmamıştır. Bu amaçla yapılan ayrıntılı analiz sonuçları Çizelge 8.2'de gösterilmiştir. makroalgler türlerine göre farklı derişimlerde bu elementlere sahip olduğu bilinmektedir. Eski zamanlarda kahverengi makroalglerin soda ve potas üretiminde kullanılmıştır. Günümüzde ise makroalglerin nutrasötik (fonksiyonel gıda, nutraceutical), kozmetik ve gıda takviyesi olarak potansiyel bir kaynak olarak kullanılabileceği bilinmektedir (Misurcova vd., 2011). Yapılan bu çalışmada kullanılan makroalgin ağır metal gideriminde kullanılabilirliği araştırılmakta ise de diğer makroalglerin iz element sonuçları ile karşılaştırıldığında bu makroalgin böyle bir potansiyele sahip olabileceği düşünülmektedir.

7.2. Ham maddenin ve Adsorbanın Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR) Analizleri

Ham maddenin, adsorbanın ve ağır metal giderimi sonrası adsorbanın yüzey fonksiyonel gruplarının belirlenmesi amacıyla Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR) analizleri yapılmıştır. Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Kimya Mühendisliği Laboratuvarında Agilent Cary 630 FTIR Spectrometer cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiş ve spektrumlar Şekil 7.1'de gösterilmiştir. 3275-3269 cm^{-1} dalga boyu aralığındaki yayvan pik alkol, fenol ve organik asit fonksiyonel gruplarını oluşturan ve biyokütle makro moleküllerinde var olan -OH gerilme titreşimlerine ilişkin piktir (delPozo vd.,2022).



Şekil 7. 1. Ham maddenin (a) adsorpsiyon öncesi, (b) adsorpsiyon sonrası ve üretilen adsorbantin (c) adsorpsiyon öncesi ve (d) adsorpsiyon sonrası FTIR spektrumları

Aldehit, keton ve asitler gibi amid ve karbonil gruplara ait C=O gerilme piki 1633-1645 cm^{-1} görülmektedir (Hong vd., 2022). 1633-1641 cm^{-1} dalga aralığında görülen pik alken gruplarındaki C=C gerilme pikine ya da ham maddedeki lignin grupları aromatik halkaya işaret etmektedir (Al-Rabaia vd., 2022). $-\text{CH}_3$ eğilme ve organik sülfatların SO_2 asimetrik gerilme piklerinin varlığı 1413-1420 cm^{-1} arasındaki pikler ile açıklanabilir. Ayrıca bu pikler karbonat, nitrat ve ammonyuma ait inorganiklere ait olması mümkündür (Selvarajoo vd., 2022; Struhs vd., 2022). 1141-1020 cm^{-1} arasınada gözlemlenen pikler ie C-O gerilme titreşim ve C-O-C asimetrik titreşimlere ait çoklu piklerdir (de Almeida vd., 2022). 777-742 cm^{-1} dalga boyunda görülen pik ise düzlem dışı aromatik eğilme C-H pikinin neden olduğu düşünülmektedir (Fardi vd., 2024; Egbosiuba 2022). Ham maddede düşük ve üretilen absorbanda yüksek şiddette görülen 870 cm^{-1} piki ise =C-H salınım pikine aittir (Liu vd., 2024). cis C-H düzlem dışı pikler ise 713 cm^{-1} görülmektedir (Wibawa vd., 2020). Alken grubu C=C eğilme piki ise 667-669

cm⁻¹ aralığında görülmektedir (Hussain vd., 2023). Adsorpsiyon öncesi ve sonrası pikler incelendiğinde pik kaymaları dışında belirgin bir pik oluşumu gözlenmemiştir.

7.3. Ham madde ve Adsorbanın BET Yüzey Analizi

Yüzey analizleri Bilecik Şeyh Edebali üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında “Micrometrics ASAP 2020 Plus Physisorption” cihazında 6 saat süre ile hammadde için 6 saat ve 105 °C’de ve adsorban için 6 saat ve 200 °C degassing koşullarında gerçekleştirilmiştir. Ham maddenin ve deneylerde kullanılan adsorbanın yüzey alanı ve gözenekliliği BET (Bruanauer-Emmett-Teller) analizi ile belirlenebilir. Bu analiz makro algindokusal özelliği ve ağır metal gideriminde kullanılabilirliği ve potansiyeli hakkında değerli bilgiler sunmaktadır. Tablo 7.3 ham maddenin (HAM) ve ağır metal gideriminde kullanılan adsorbanın (ADS) yüzey alanı, gözenek hacimleri ve ortalama gözenek çapı hakkında gerekli bilgileri vermektedir.

Tablo 7. 3. Deneylerde kullanılan adsorbanın ve ham maddenin yüzey karakterizasyonu

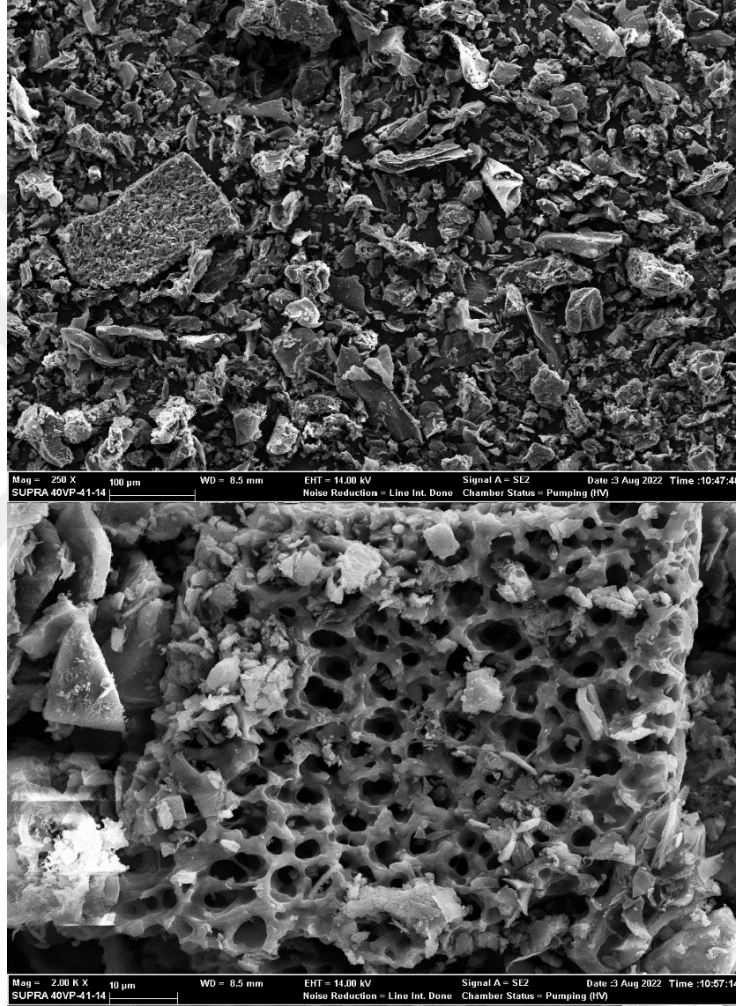
	S_{BET} (m ² /g)	S_{mi} (m ² /g)	S_{me} (m ² /g)	V_{tot} (cm ³ /g)	V_{mi} (cm ³ /g)	V_{me} (cm ³ /g)	S_{mi} (%)	V_{mi} (%)
HAM	0.8261	0.0154	0.8107	0.003897	0.000173	0.0003724	1.86	9.5
ADS	560.03	469.59	90.44	0.287021	0.217882	0.069139	83.85	75.91

SBET: BET yüzey alanı, S_{mi}: mikrogözenek yüzey alanı, S_{me}: mezogözenek yüzey alanı, V_{tot}: toplam gözenek hacmi, V_{mi}:mikrogözenek hacmi, V_{me}: mezogözenek hacmi, V_{mi}% = (V_{mi}/V_{tot}) × 100, S_{mi}% = (S_{mi}/S_{BET}) × 100.

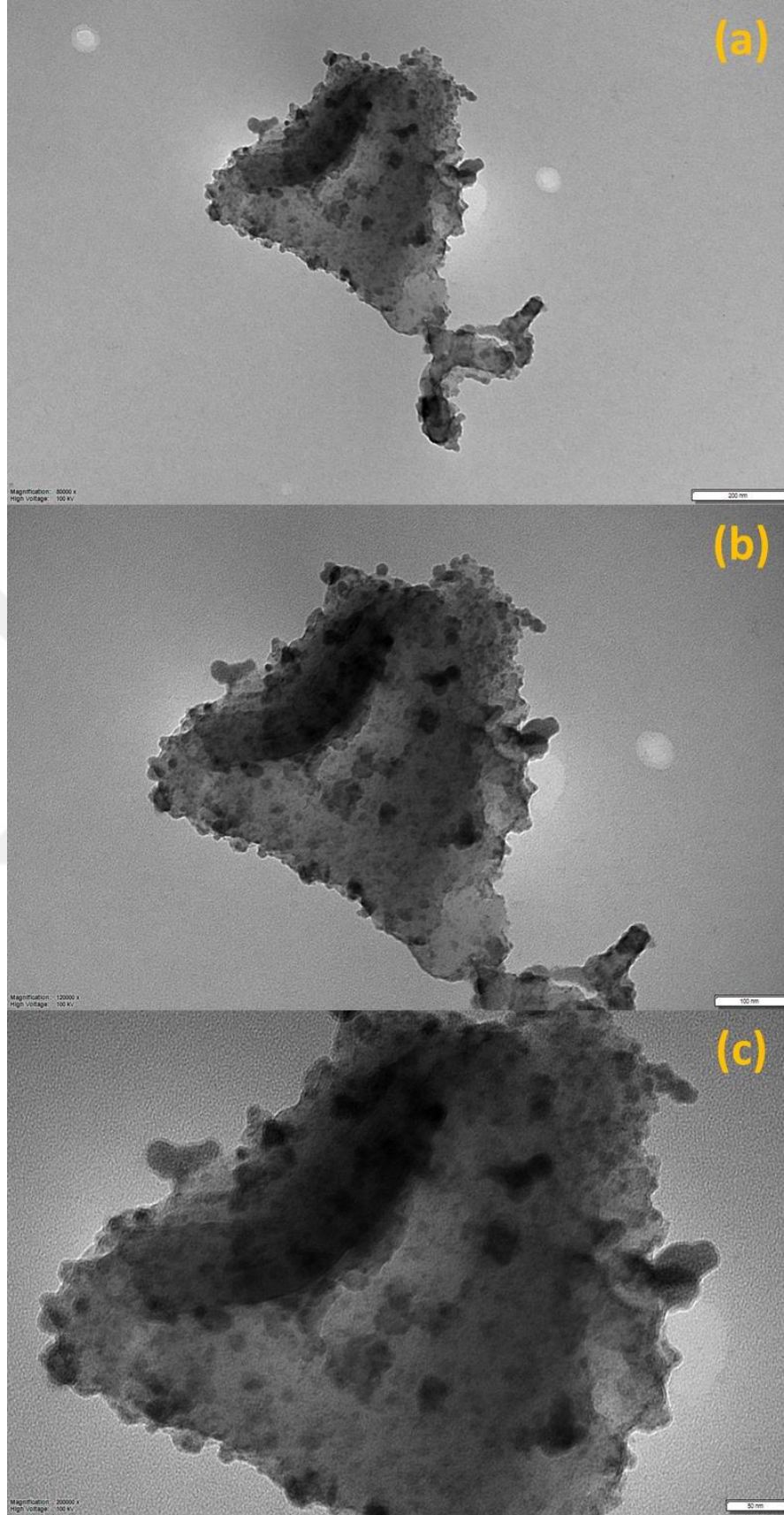
Tablo 7.3 incelendiğinde ham makroalgin (HAM) yüzey alanının 0.8261 m²/g olduğu görülmektedir. Asit ile aktive edilen ve karbonizasyon işlemi sonucunda optimum koşullarda elde edilen adsorbanın yüzey alanının 560.03 m²/g’a yükseldiği görülmektedir. Kimyasal aktivasyon ve karbonizasyon işleminin ham madde içerisindeki polisakkarit ve proteinlerin bozulmasına (decomposition) neden olduğu ve yüzey alanını artırdığı literatürde belirtilmiştir (Fardi vd., 2024; Xu vd., 2019). Aynı zamanda bu işlemler sonucunda mikro gözeneklerin (<20 Å) oluşmasında büyük bir rol aldığı düşünülmektedir. Optimum koşullarda elde edilen adsorbanın büyük bir oranda mikro gözeneklerden oluştuğu (% 83.65) BET analiz sonuçlarında ortaya çıkmaktadır. Bu sonuçlar elde edilen adsorbanın yüksek bir adsorpsiyon potansiyeline sahip olabileceğini göstermektedir.

7.4. Ham maddenin ve Adsorbanın Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskobu (FE-SEM) ve Geçirimli Elektron Mikroskobu Analizleri (TEM)

Adsorpsiyon deneylerinde kullanılan ham maddenin ve adsorbanın yüzey morfolojik özellikleri Bilecik Şeyh Edebali üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında (BARUM) “SEM Zeiss-Supra 40Vp Gemini” ve adsorbanın morfolojik özellikleri Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında (ARUM) “Hitachi HighTech HT7700 (100kV)” cihazlarında gerçekleştirilmiştir.



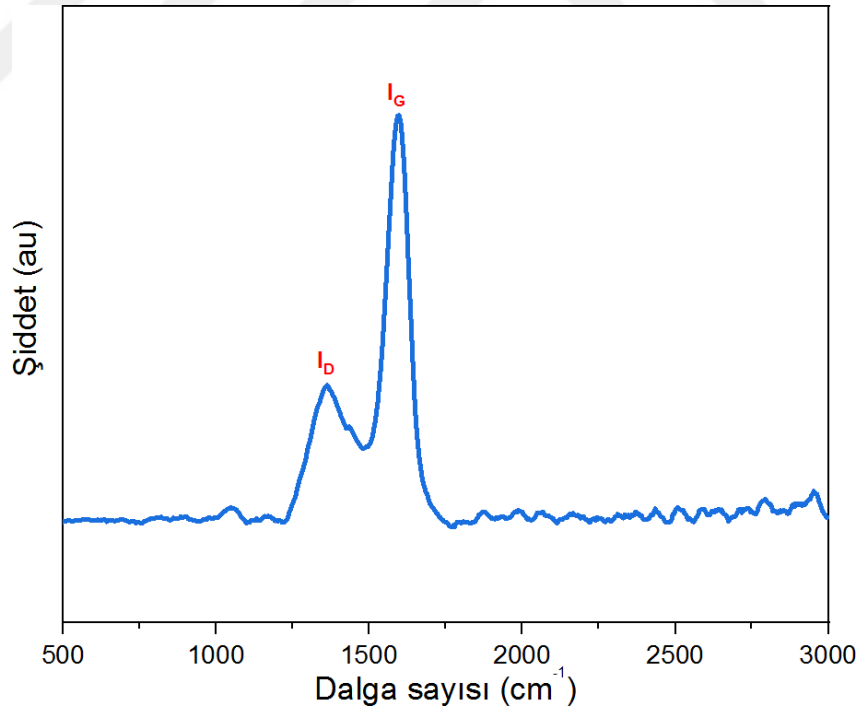
Şekil 7. 2. (a) ve (b) ham maddenin ve aktivasyon ve karbonizasyon işlemi sonucu üretilen adsorbanın yüzey morfolojik özellikleri



Şekil 7. 3. Optimum koşullarda üretilen adsorbanın (a) 80000 (b) 120000 ve (c) 200000 büyütmedeki TEM görüntüleri

7.5. Adsorbanın Raman Spektroskopisi

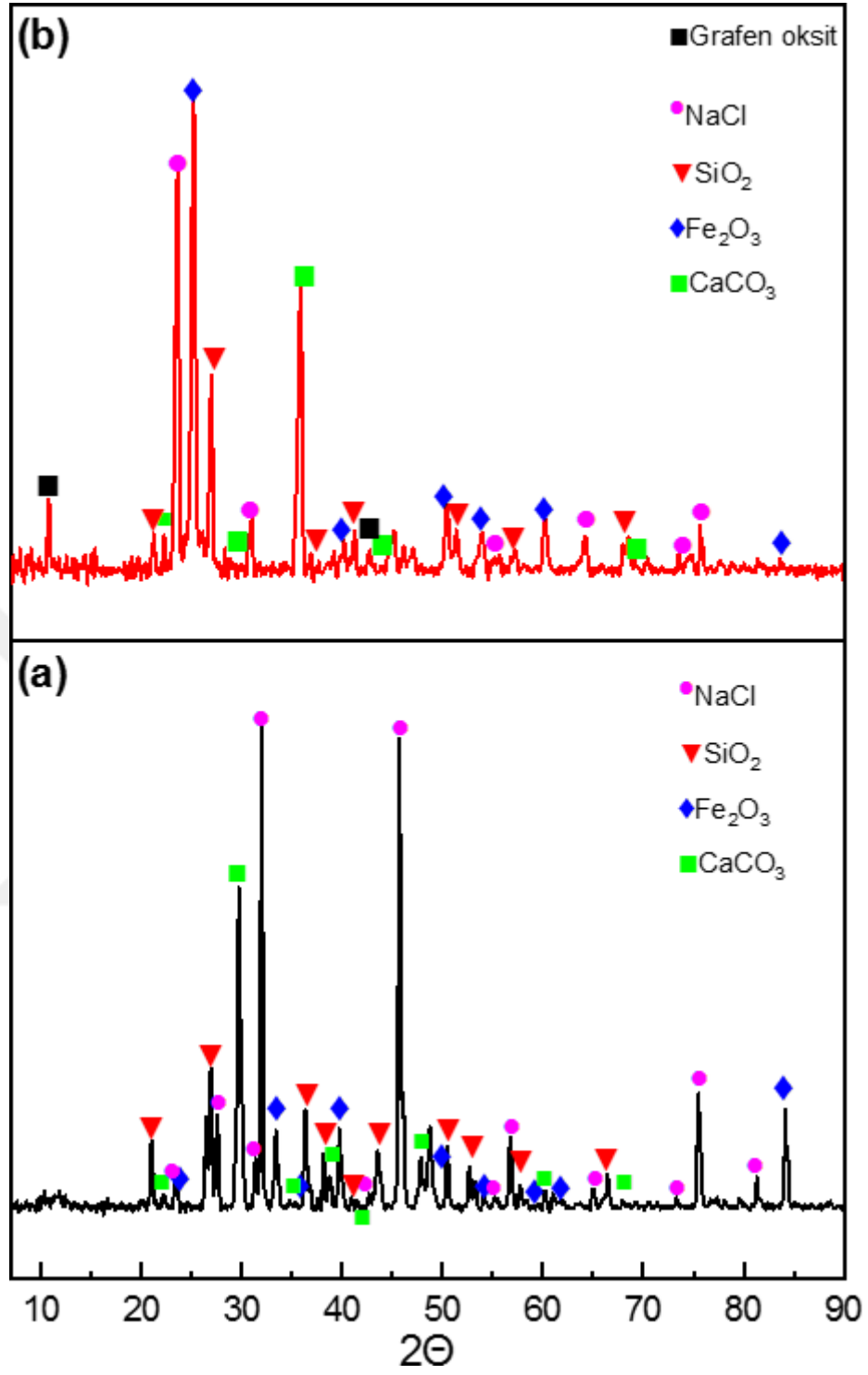
Raman spektroskopisi farklı tipte karbon tabanlı malzemelerin baplarının ve kusurlarının belirlenmesinde kullanılan güçlü bir analitik tekniktir. Adsorbanın Raman spektrumu Şekil 7.4’de gösterilmiştir. 1362 cm^{-1} ’de gösterilen pik örgü kusurlarına (defect) ait olan D pikini ve 1597 cm^{-1} dalga boyundaki pik ise karbon içeren malzemenin düzensizlik (disorder) ve safsızlarını tanımlayan grafimsi duvarın iç düzlemsel piklerine aittir. D ve G band oranları optimum koşullarda elde edilen adsorban için 0.33 olarak (I_D/I_G) hesaplanmıştır. Bu oranın artışı ile birlikte aktif karbon gözeneklilik yapısındaki kusurlu (defective) yapıyı ortaya koymaktadır. Örneğin bu oranın 0 yaklaşması kusursuz bir grafen yapısına ulaşıldığı göstermektedir. Literatürdeki Raman D ve G band oranları incelendiği zaman (Kumar vd., 2023a; Kumar vd., 2023b) makroalgden elde edilen adsorbanın yada aktif karbonun oran değerinin çok düşük olduğu ve bu düşük değerin düzenli bir grafenemsi yapı ve yüksek yüzey alanına ulaştığını söylebiliriz. Aynı zamanda Şekil 8.3’de TEM görüntülerinden yorumladığımız grafenimsi yapıların varlığı Raman analizi ile doğrulanmış olmaktadır.



Şekil 7. 4. Optimum koşullarda üretilen adsorbanın Raman Spektroskopisi

7.6. Hammaddenin ve Adsorbanın Mineralojik (XRD) Analizleri

Ham maddenin, optimum koşullarda üretilen adsorbanın ve ağır metal yüklü adsorbanın mineralojik analizleri Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında (BARUM) “XRD PAN analyticalX’perr HTXRD” cihazında $1^\circ/\text{dak}$ tarama hızında 0.02 adım aralığında $5-90^\circ$ difraksiyon açısı koşulları altında gerçekleştirilmiştir. Şekil 7.5 (a) ham addenin XRD spektrumunu göstermektedir. Sodyum klorür (NaCl), kalsiyum karbonat (CaCO_3), silika (SiO_2) ve demir (III) oksit (Fe_2O_3) ham maddede belirlenmiş bileşiklerdir. 2θ 21.2° , 27.02° , 36.30° , 38.14° , 52.59° , 56.73° ve 66.57° pikleri SiO_2 (quartz, JCPDS No:033-1161) (Hariyanto vd., 2021; Barati vd., 2019), 2θ 23.40° , 27.47° , 31.34° , 42.75° , 55.36° , 65.01° , 73.19° , 75.49° , 81.29° NaCl (sodyum klorür, JCPDS No:005-0628) (Rabiei vd., 2020), 2θ 22.32° , 29.68° , 35.29° , 38.61° , 42.10° , 47.80° , 60.04° ve 67.95° CaCO_3 (kalsiyum karbonat, JCPDS No:005-0586) (Render vd., 2016), 2θ 23.70° , 33.36° , 36.95° , 39.71° , 50.29° , 54.16° , 58.84° , 62.06° , 84.14° demir (III) oksit (Fe_2O_3 JCPDS No:033-0664) (Zhang vd., 2023; Dirba vd., 2020) piklerine aittir. Kimyasal aktivasyon ve karbonizasyon işlemi sonucunda optimum koşullarda elde edilen adsorbanın XRD spektrumu Şekil 7.5 (b)’de gösterilmiştir. Ham madde için bulunan mineraller adsorban üzerinde çok az farklı kayma 2θ değerlerinde de olduğu görülmektedir. Asit aktivasyonu ve karbonizasyon işlemi sonucu düzlem piklerinin kayması beklenen bir sonuçtur. Fakat bu işlemler sonucunda yapıda (Şekil 7.6 (b)) 2θ 10.73° ve 42.84° yeni iki pik orta çıkmıştır. Bu pik grafen oksit pikidir (Stobinski vd., 2014; Faiz vd., 2020; Cheshmesh vd., 2023). Biyokütle kaynağı (precursor) olarak grafen oksit eldesi köknar ağacı talaşı (Zhu vd.,2015), yer fıstığı kabuğu (Purkait vd., 2017), çam odunu talaşı (Mishra vd., 2023), miscanthus bitkisi (Yan vd., 2021) için de üretilebileceği literatürde gösterilmiştir.



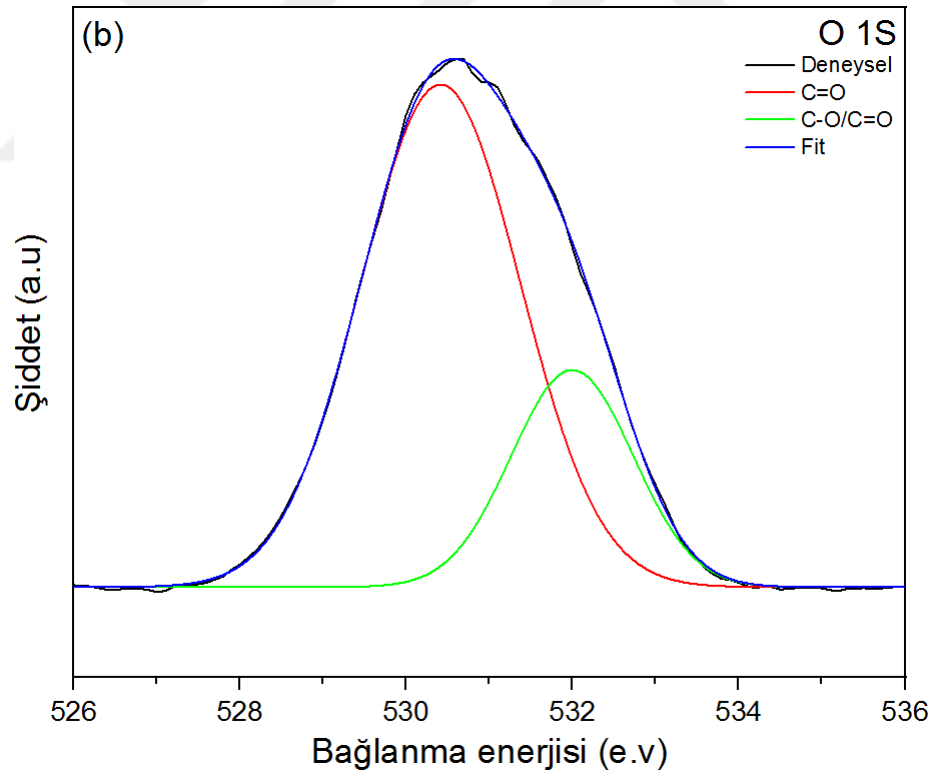
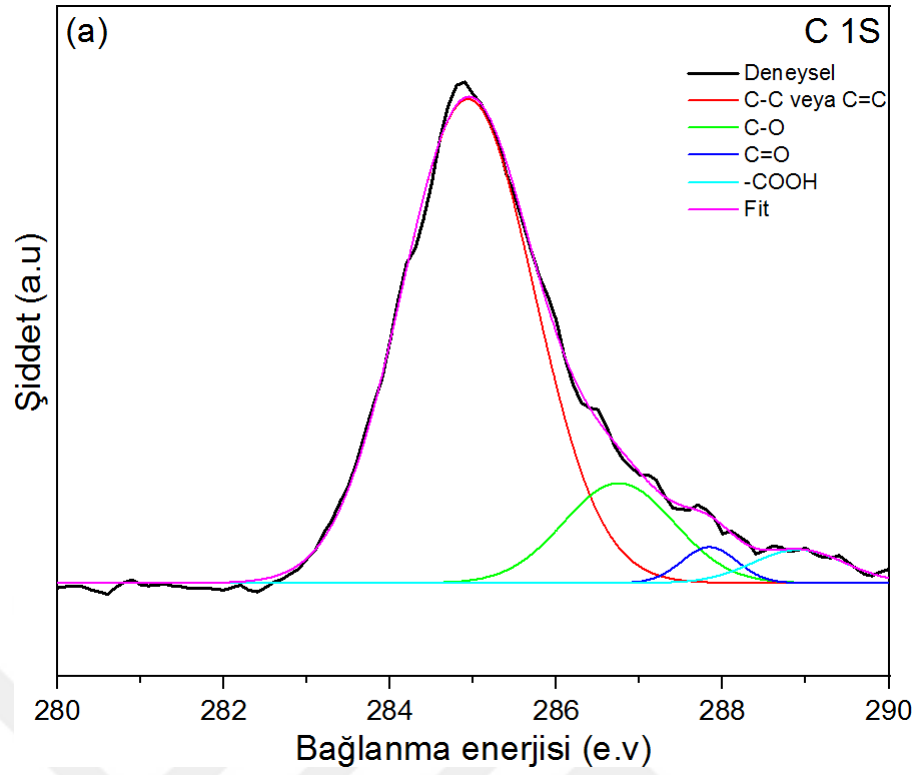
Şekil 7. 5. (a) ham maddenin ve (b) optimum koşullarda üretilen adsorbanın XRD spektrumları

7.7. Optimum Koşullarda Üretilen Adsorban XPS Analizleri ve Olası Ağır Metal Giderim Mekanizması

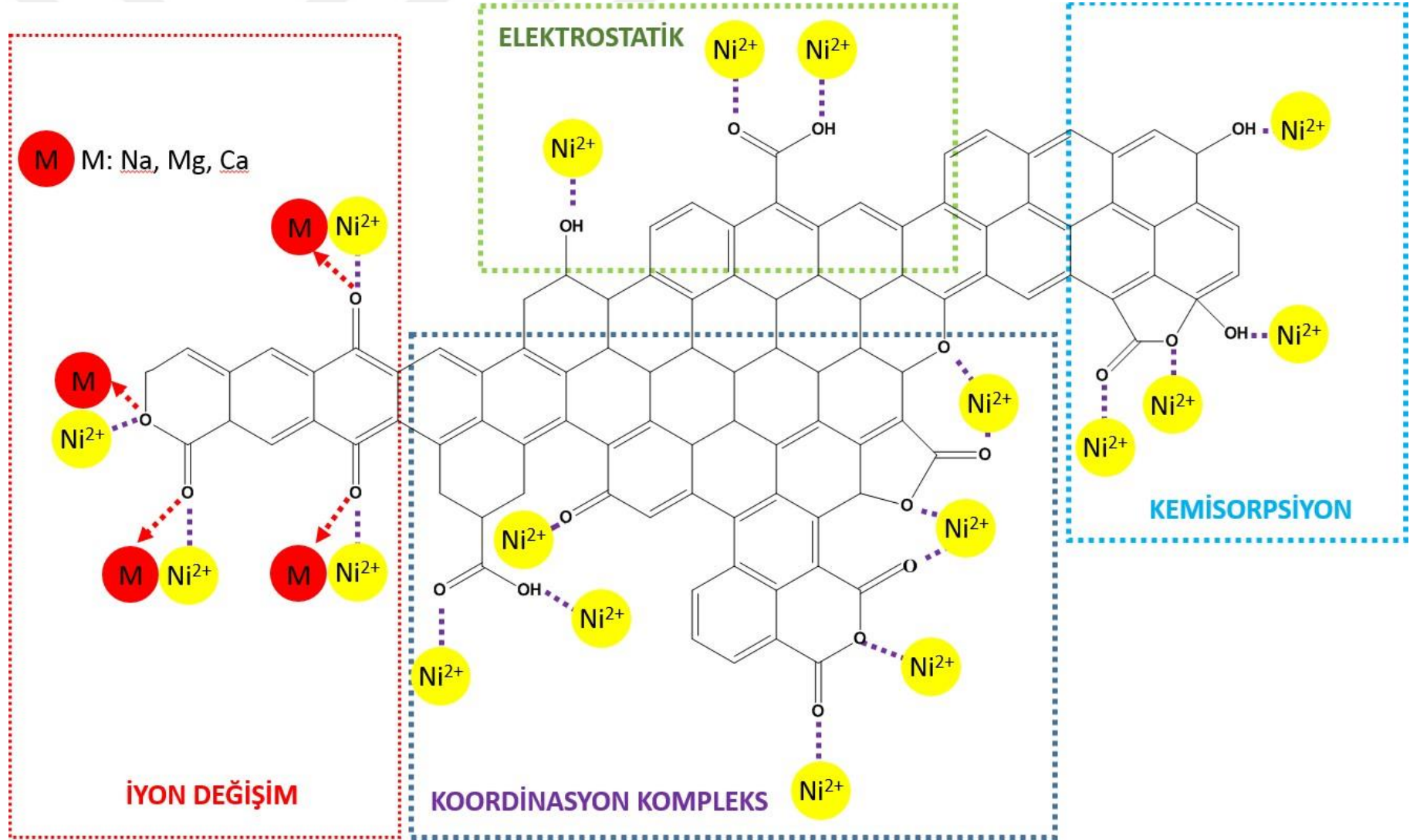
Mikro dalga aktivasyonu ile üretilen adsorbanın ayrıntılı yüzey fonksiyonel gruplarının belirlenebilmesi ve ağır metal gideriminin aydınlatılabilmesi için gerekli analizler Erzurum Atatürk Üniversitesi Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (DAYTAM)'da "Specs-Flex XPS" cihazında gerçekleştirilmiştir. Şekil 7.6 (a) optimum koşullarda elde edilen adsorbanın C1S spektrumunu göstermektedir. Bu spektrum aromatik karbon ve/veya karbon-hidrojen bağlarına göre C-H ve/veya C=C (284.93 ± 0.02 eV), fenol, alkol ve ether fonksiyonel C-O (286.75 ± 0.07 eV), karbonil grupları C=O (287.84 ± 0.09 eV) veya ester grupları (288.91 ± 0.16 eV) olarak dört pike ayrılmıştır (dekonvule). Benzer şekilde adsorbanın O1S spektrumu (Şekil 8.6 (b)) quionone grubundaki C=O bağı (530.04 ± 0.01 eV) ve hidroksil, ester ve anhidrit fonksiyonel gruplarındaki C-O veya C=O (531.99 ± 0.01 eV) bağlarına göre iki pike ayrılmıştır (Fu vd., 2024; Liu vd., 2023; Yu vd., 2022; Song vd., 2021). Aktif karbon üzerinde ağır metal giderim mekanizması çok karışıktır. Adsorpsiyon mekanizması genellikle elektrostatik etkileşimler, iyon değişimi, metal iyon ve kompleks oluşturması gibi hücre yüzeyindeki metal iyonlar ve fonksiyonel gruplar arasındaki fiziko-kimyasal etkileşimlere dayanmaktadır (Özer vd., 2005). Adsorpsiyon süreci adsorban üzerindeki fonksiyonel gruplar ile açıklanabilmektedir. Literatürde gösterildiği şekilde adsorpsiyon süreçleri yüzey fonksiyonel gruplar ile adsorplanmış ağır metal iyonları arasındaki bağlanmayı belirleyebilmek için FTIR, Raman, XPS ve NMR spektroskopisi gibi gelişmiş analiz tekniklerinin uygulanmasını zorunlu kılmaktadır. Önceki bölümlerde gösterildiği gibi elde edilen adsorbanın aktif karbon biçimde olduğu FTIR, Raman, XRD ve XPS analizler ile ortaya konulmuştur. Aktif karbon yüzey fonksiyonel grupları üzerine yapılan bir derleme çalışmada (Bushra vd., 2021) gösterildiği gibi aktif karbon karbon-oksijen içeren gruplar karboksil, hidroksil, piron, fenol, lactol, lakton, karboksil ve anhidrit gruplarından ve nitrojen içeren gruplar pirol, amin, amid, imid, imin, nitril, piridin ve laktam gruplarından oluşmaktadır. Benzer bir şekilde yapılan bu çalışmada nikel ağır metal giderim olası adsorpsiyon mekanizması Şekil 7.7'deki gibi önerilmiştir. Önerilen modele göre adsorban üzerinde eser miktarda bulunan pozitif iyonlarının adsorbanı çevreleyen ağır metal içeren çözeltideki Nikel (II) ağır metali ile tersinir değişimine dayanmaktadır. Koordinasyon kompleks reaksiyonları ise yüzey fonksiyonel grupları oluşturan oksijen ile reaksiyona girerek adsorban üzerinde NiO iyonu oluşturma potansiyeline işaret etmektedir. Kemisorpsiyon ise benzer şekilde Nikel ağır metalinin yüzeyde iyonik ya da kovalent bir bağ oluşturmasıdır. Adsorpsiyonun doğası ister

fiziksel ister kimyasal adsorpsiyon olsun adsorban üzerindeki negatif yükler ile Nikel ağır metali pozitif yükünün elektrostatik olarak çekim ilkesine dayanmaktadır. Adsorpsiyon mekanizmasının tümüyle aydınlatılabilmesi için gerekli olan XPS analizlerinin C 1S ve O 1S spektrumları ile tam olarak açıklanamayacağı özellikle iyon değişim mekanizması için adsorpsiyon öncesi ve sonrası kalsiyum (Ca2p_{1/2} ve Ca3p_{1/2} spektrumları), Aliminyum (Al2p spektrumları), ve Magnezyum (Mg1S ve Mg2p spektrumları) XPS analizlerinin yapılarak mekanizmanın tam olarak aydınlatılabileceğini düşünülmektedir.





Şekil 7. 6. Optimum koşullarda üretilen adsorbanın (a) C1S ve (b) O1S XPS Spektrumları



Şekil 7. 7. Adsorban üzerinde olası Nikel ağır metal giderim mekanizması

8. SONUÇ VE TARTIŞMA

Farklı tipte antropojenik ve doğal süreçlerden oluşan nikel ağır metali ile kirlenmiş sular insan sağlığı ve çevre için ciddi ve hatta ölümcül etkilere neden olmaktadır. Bu yüzden su ve atık suların bu ağır metalin uzaklaştırılması için çeşitli giderim yöntemleri literatürde karşımıza çıkmaktadır. Giderim yöntemi olarak adsorpsiyon yüksek giderim kapasitesi, sürecin işletme kolaylığı ve maliyet etkin bir yöntem olarak bir adım daha öne çıkmaktadır.

Bu çalışmada makroalglerden adsorpsiyon süreci ile nikel ağır metal giderim çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Kullanılan makroalg Muğla ili Fethiye ilçesinden toplanmış *Vermiculophyton* aktivasyonu ile üretilen adsorban olarak nikel ağır metal gideriminde kullanılmıştır.

Yüzey Yanıt Yöntemi kullanılarak kimyasal aktivasyon parametreleri optimize edilmiş ve optimize koşullarda en yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip adsorban ağır metal giderimi kinetik ve izoterm çalışmaları regresyon analizi yardımıyla literatürdeki önerilen modellere uygunluğu tartışılmıştır. Karşılaştırma için işlem görmemiş algin adsorpsiyon kapasitesi 25 °C'de 18.90 mg/g iken, bu algden üretilen adsorbanın kapasitesi aynı sıcaklıkta 83.44 mg/g olarak hesaplanmıştır. Adsorpsiyon kapasitesindeki artış yapılan BET, FTIR ve XPS analizleri sonucu ortaya konulmuştur.

Yüzey fonksiyonel grup analizleri sonucu elde edilen aktif karbon adsorbanının alifatik, aromatik, karboksilik, eter, ester, ve karboksilik gruplardan oluştuğu görülmektedir. Bu karboksilik grupların literatürde sıklıkla karşımıza çıkan Arsenik, Antimon, Platinyum, Kadmiyum, Bakır, Sezyum, Alüminyum, Kurşun, Bakır, Uranyum ve Civa gideriminde de kullanılabileceği düşünülmektedir. Aynı zamanda ağır sanayi atıkları olarak da organik ve inorganik kirleticilerin ve tekstil atık sularındaki boyar maddelerin de gideriminde bir potansiyele sahip olabileceği düşünülmektedir.

Aktif karbon elementel sonuçları incelendiğinde ham maddenin karbon, oksijen, azot ve oksijen içeriği sırasıyla % 14.64, % 0.84, % 0.70 ve % 83.82 iken elde edilen adsorbanın karbon, oksijen, azot ve oksijen içeriği sırasıyla % 73.88, % 1.31, % 0.16 ve % 24.64 olarak bulunmuştur. Yüksek sıcaklıklarda karbonizasyon, hidrojenasyon, denitrasyon ve deoksijenasyon reaksiyonları sonucu elementel içeriğinin büyük oranda değiştiği ve adsorbanın karbonca zengin bir ürün değiştiği görülmüştür. Adsorbanın yüksek oranda karbon içeriğine sahip olduğu (%73.88) ve bu değerin bazı modifikasyonlar ile artırılarak kok kömürüne benzer bir materyale dönüştürülebileceğini söyleyebiliriz. Aynı zamanda yüksek karbon ve hidrojen içeriğinden dolayı bu karbonun doğrudan da yakıt olarak da kullanılabileceği öngörülmektedir.

BET sonuçları incelendiğinde ham maddenin aktivasyonu sonucu yüksek bir yüzey alanına sahip ($560.03 \text{ m}^2/\text{g}$) olduğu belirlenmiştir. Elde edilen SEM görüntülerinden yüzeyin bal peteği formunda mikro gözenekler olduğu görülmektedir. TEM analizleri sonucunda ise yapının laminar (katmanlı) ve grafenimsi bir yapıda olduğu düşünülmüş ve bu yapının Raman Spektroskopisi ile grafenimsi yapının doğrulandığı gösterilmiştir.

XRD sonuçları incelendiğinde adsorpsiyon öncesi ve sonrası piklerde belirgin bir değişiklik olmadığı görülmüştür.

BET, FTIR ve XRD sonuçları ışığında ağır metal gideriminin yanı sıra bu adsorbanın CH_4 , H_2 ve CO_2 gibi gazların depolanmasında da doğrudan kullanılabileceğini ya da piller, yakıt hücreleri, kapasitörler ve süper kapasitörler gibi enerji odaklı çalışmalarda kullanılabilirliğinin araştırılması gerektiğini düşünülmektedir.

Makro alglerin ağır metal ve boyar madde gideriminde adsorban olarak kullanımına ilişkin literatürde bilimsel çalışmalar mevcut olsada, bu çalışmada kullanılan *Vallisneria Spiralis* makroalginin ağır metal gideriminde adsorban olarak kullanımına ilişkin bir çalışmaya rastlanılmamıştır. Basit ve enerji etkin mikrodalga kimyasal aktivasyonunun optimizasyonu ile elde edilen adsorbanın sadece çevre yönetimi-atık giderimi ile sınırlı kalmayacağı ve bu değerli aktif karbonun sanayinin değişik kollarında kullanılabileceği ortaya konulmuştur.

Adsorpsiyon mekanizmalarının ortaya konulması için yapılan XPS analizleri analiz fiyatlarının artışı ve bütçeden dolayı C1S ve O1S spektrumları ile sınırlı kalmıştır. Mekanizmanın tam olarak aydınlatılabilmesi için makro alg içeriğindeki kalsiyum, magnezyum ve alüminyum spektrumlarının da gerçekleştirilerek nikel ağır metal adsorpsiyon mekanizmasının tam olarak nasıl gerçekleştiği aydınlatılacaktır.

Sanayisi hızla gelişmekte olan ülkemizde hiçbir kullanım değerine sahip olmayan bu algin ucuz, kolay elde edilebilir, aktif karbon üretimi etkin bir şekilde yapılabilir bir adsorban olarak kullanılabileceği bu tezde gösterilmiştir.

KAYNAKÇA

A. Prod (2019). Review on heavy metal adsorption processes by carbon nanotubes, *J. Clean.*, 230 ;783-793.

A. Al-Kindi, M., Bol, R. (2022). Customized biochar for soil applications in arid land: effect of feedstock type and pyrolysis temperature on soil microbial enumeration and respiration, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 105693.

Ahluwalia, S.S., Goyal, D. (2007). Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater. *Bioresource Technology* 98; 2243–2257.

Ahluwalia, S.S., Goyal, D. (2007). Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater. *Bioresource Technology* 98; 2243–2257.

Al-Rabaiai, A., Menezes-Blackburn, D., Al-Ismaily, S., Janke, R., Pracejus, B., Al-Alawi,

Atangana, E., Oberholster, P.J. (2020). Mathematical modeling and stimulation of thermodynamic parameters for the removal for Cr⁶⁺ from wastewater using chitosan cross-linked glutaraldehyde adsorbent, *Alexandria Eng J*, 59,4; 1931-1939.

Atangana, E., Oberholster, P.J. (2020). Mathematical modeling and stimulation of thermodynamic parameters for the removal for Cr⁶⁺ from wastewater using chitosan cross-linked glutaraldehyde adsorbent, *Alexandria Eng J*, 59,4; 1931-1939,

B.M. Tebo, (1995). Metal precipitation by marine bacteria: potential for biotechnological applications J.K. Setlow (Ed.), *Genetic Engineering Principles and Methods*, Vol. 17, Springer; 23.

B.M. Tebo. (1995). Metal precipitation by marine bacteria: potential for biotechnological applications J.K. Setlow (Ed.), *Genetic Engineering Principles and Methods*, Vol. 17, Springer ;231.

Barakat, M.A. (2011). New trends in removing heavy metals from industrial wastewater, *Arab. J. Chem.*, 4; 361-377

Barakat, M.A. (2011). New trends in removing heavy metals from industrial wastewater, *Arab. J. Chem.*, 4; 361-377.

Barati, F., Latifi, M., far, E.M., Mosallanejad, M.H., Saboori, A. (2019). Novel AM60-SiO₂ Nanocomposite Produced via Ultrasound-Assisted Casting; Production and Characterization, *Materials*, 12, 23, 3976.

Bermudez, Y.G., Rico, I.L.R., Guibal, E., Hoces, M.C., Martin-Lara, M.A. (2012). Biosorption of hexavalent chromium from aqueous solution by *Sargassum muticum* brown alga. Application of statistical design for process optimization. *Chem. Eng. J.* 183; 68–76.

Bermudez, Y.G., Rico, I.L.R., Guibal, E., Hoces, M.C., Martin-Lara, M.A. (2012). Biosorption of hexavalent chromium from aqueous solution by *Sargassum muticum* brown alga. Application of statistical design for process optimization. *Chem. Eng. J.* 183; 68–76.

Bonanno G. ve Bonaca M.O. (2018). Trace elements in Mediterranean seagrasses and macroalgae. A review, *Science of The Total Environment*, 618;1152-1159.

Bonanno G. ve Bonaca M.O. (2018). Trace elements in Mediterranean seagrasses and macroalgae. A review, *Science of The Total Environment*, 618; 1152-1159.

Box, G.E.P. ve Wilson, K.B. (1951). On the Experimental Attainment of Optimum Conditions. *Journal of the Royal Statistical Society Series B*, 13; 1-45.

Box, G.E.P. ve Wilson, K.B. (1951). On the Experimental Attainment of Optimum Conditions. *Journal of the Royal Statistical Society Series B*, 13; 1-45.

C. Chen, X. Wang. (2006). Adsorption of Ni (II) from aqueous solution using oxidized multiwall carbon nanotubes *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 45 (26); 9144-9149

C.A.C. Rosas, vd. (2010). Magnetic manganese dioxide as an amphoteric adsorbent for removal of harmful inorganic contaminants from water, *React. Funct. Polym.*, 70 (8); 516- 520.

CH.A.I. Raju, J. Anitha, R. Mahalakshmi Kalyani, K. Satyanandam, P. Jagadeesh.(2021). Sorption of cobalt using marine macro seaweed *graciliariacorticata*red algae powder, *Materialstoday:Proceedings*, 44,1; 1816-1827.

CH.A.I. Raju, J. Anitha, R. Mahalakshmi Kalyani, K. Satyanandam, P. Jagadeesh.(2021). Sorption of cobalt using marine macro seaweed *graciliariacorticata*red algae powder, *Materialstoday:Proceedings*; 1816-1827.

Chen, Q., Y. Yao, X. Li, J. Lu, J. Zhou, Z. (2018). Huang Comparison of heavy metal removals from aqueous solutions by chemical precipitation and characteristics of precipitates, Comparison of heavy metal removals from aqueous solutions by chemical precipitation and characteristics of precipitates, *J. Water Process Eng.*, 26; 89-300.

Chen, Q., Y. Yao, X. Li, J. Lu, J. Zhou, Z. (2018). Huang Comparison of heavy metal removals from aqueous solutions by chemical precipitation and characteristics of precipitates, Comparison of heavy metal removals from aqueous solutions by chemical precipitation and characteristics of precipitates, *J. Water Process Eng.*, 26; 89-300.

Chen, Y., X. Jiang, Y. Wang, D. (2018). Zhuang Spatial characteristics of heavy metal pollution and the potential ecological risk of a typical mining area: a case study in China, *Process Saf. Environ. Prot.*, 113; 204-219.

Chen, Y., X. Jiang, Y. Wang, D. (2018). Zhuang Spatial characteristics of heavy metal pollution and the potential ecological risk of a typical mining area: a case study in China, *Process Saf. Environ. Prot.*, 113; 204-219.

Cheshmeh, Z.A., Kowsari, E., Najafi, M.D., Ramakrishna, S., Chinnappan, A. (2023). Activated carbon derived from Satureja seed biomass for improving the capacitive performance

Costa, N.R., Lourenço, J., Zulema L. Pereira, A. (2011). Desirability function approach: A review and performance evaluation in adverse conditions, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 107, 2; 234-244.

Costa, N.R., Lourenço, J., Zulema L. Pereira, A. (2011). Desirability function approach: A review and performance evaluation in adverse conditions, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 107, 2; 234-244.

Cota, T.G., Reis, E.L., Lima, R.M.F., Cipriano, R.A.S. (2018). Incorporation of waste from ferromanganese alloy manufacture and soapstone powder in red ceramic production, *Applied Clay Science*, 161, 1; 274-281.

Cota, T.G., Reis, E.L., Lima, R.M.F., Cipriano, R.A.S. (2018). Incorporation of waste from ferromanganese alloy manufacture and soapstone powder in red ceramic production, *Applied Clay Science*, 161, 1; 274-281.

Cotruvo, A. (2017). WHO guidelines for drinking water quality: first addendum to the fourth edition, *J. Am. Water Works Assoc.* 109; 44–51.

Cotruvo, A. (2017). WHO guidelines for drinking water quality: first addendum to the fourth edition, *J. Am. Water Works Assoc.* 109; 44–51.

D.J. Gingrich, vd. (1986). Characterization of a highly negative and labile binding protein induced in *Euglena gracilis* by cadmium, *Environ. Health Perspect.*, 65; 77.

D.J. Gingrich, vd. (1986). Characterization of a highly negative and labile binding protein induced in *Euglena gracilis* by cadmium, *Environ. Health Perspect.*, 65; 77.

De Almeida, S.G.C., Tarelho, L.A.C., Hauschild, T. (2022). Costa, M.A.M., Dussán, K.J., Biochar production from sugarcane biomass using slow pyrolysis: characterization of the solid fraction, *Chem. Eng. Process. - Process Intensif*; 179.

De-Bashan, L.E., Bashan, Y. (2010). Immobilized microalgae for removing pollutants: Review of practical aspects. *Bioresource Technology* 101;1611–1627.

De-Bashan, L.E., Bashan, Y. (2010). Immobilized microalgae for removing pollutants: Review of practical aspects. *Bioresource Technology* 101; 1611–1627.

DelPozo, F., Rego, F., Puy, N., Bartrolí, J., Fàbregas, E., Yang, Y., Bridgwater, A.V. (2022). The effect of reactor scale on biochars and pyrolysis liquids from slow pyrolysis of coffee silverskin, grape pomace and olive mill waste, in auger reactors. *Waste Management*, 14; 106-116.

Deng, H., Li, G., Yang, H., Tang, J., Tang, J. (2010). Preparation of activated carbons from cotton stalk by microwave assisted KOH and K₂CO₃ activation. *Chemical Engineering Journal* 163; 373–381.

Deng, H., Li, G., Yang, H., Tang, J., Tang, J. (2010). Preparation of activated carbons from cotton stalk by microwave assisted KOH and K₂CO₃ activation. *Chemical Engineering Journal* 163; 373–381.

Dhaliwal, S.S., Singh, J., Taneja, P.K., Mandal, A. (2020). Remediation techniques for removal of heavy metals from the soil contaminated through different sources: a review,

Environ. Sci. Pollut. Res., 27; 1319-1333.

Dhaliwal, S.S., Singh, J., Taneja, P.K., Mandal, A. (2020). Remediation techniques for removal of heavy metals from the soil contaminated through different sources: a review, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 27; 1319-1333.

Dirba, I., Schwobel, C.A., Zintler, A., Komissinskiy, P., Luna, L.M., Gutfleisch, O. (2020). Production of Fe nanoparticles from $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ by high-pressure hydrogen reduction, *Nanoscale Advances*, 2, 4777.

E. Demirbaş, vd. (2002), Removal of Ni (II) from aqueous solution by adsorption onto hazelnut shell activated carbon: equilibrium studies, *Bioresour Technol.*, 84 (3); 291-293.

E. Grill, vd. (1985). Phytochelatins: the principal heavy-metal complexing peptides of higher plants *Science*, 230; 674-676.

E. Grill, vd. (1985). Phytochelatins: the principal heavy-metal complexing peptides of higher plants *Science*, 230; 674-676.

E. Padilla-Ortega, vd. (2013). Binary adsorption of heavy metals from aqueous solution onto natural clays, *Chem. Eng. J.*, 225; 535-546.

E. Torricelli, vd. (2004). Cadmium tolerance, cysteine and thiol peptide levels in wild type and chromium-tolerant strains of *Scenedesmus acutus* (Chlorophyceae) *Aquat. Toxicol.*, 68; 315-323.

E. Torricelli, vd. (2004). Cadmium tolerance, cysteine and thiol peptide levels in wild type and chromium-tolerant strains of *Scenedesmus acutus* (Chlorophyceae) *Aquat. Toxicol.*, 68; 315-323.

E.Ç. Salihi, vd. (2016) Enhanced removal of nickel (II) ions from aqueous solutions by SDS-functionalized graphene oxide *Sep. Sci. Technol.*, 51 (8); 1317-1327

Egbosiuba, T.C. (2022). Biochar and bio-oil fuel properties from nickel nanoparticles assisted pyrolysis of cassava peel, *Heliyon*, 8, e10114.

Faiz, M.S.A., Azurahaman, C.A.C., Rabaah, S.A., Ruzniza, M.Z. (2020). Low cost and green

approach in the reduction of graphene oxide (GO) using palm oil leaves extract for potential in industrial applications, *Results in Physics*, 16, 102954.

Fan, Y., C. Zheng, H. Liu, C. He, Z. Shen, T.C. Zhang. (2020). Effect of pH on the adsorption of arsenic(V) and antimony(V) by the black soil in three systems: performance and mechanism, *Ecotoxicol Environ Saf*, 191, 110145.

Fan, Y., C. Zheng, H. Liu, C. He, Z. Shen, T.C. Zhang. (2020). Effect of pH on the adsorption of arsenic(V) and antimony(V) by the black soil in three systems: performance and mechanism, *Ecotoxicol Environ Saf*, 191, 110145.

Fardi, Z., Shahbeik, H., Nosrati, M., Motamedian, E., Tabatabaei M., Aghbashlo, M. (2024). Waste-to-energy: Co-pyrolysis of potato peel and macroalgae for biofuels and biochemicals, *Environmental Research*, 242, 117614.

Fiyadh, S.S., AlSaadi, M.A., Jaafar, W.Z., Fayaed, S.S., Mohd, N.S., Hin, L.S., El-Shafie,

Fiyadh, S.S., AlSaadi, M.A., Jaafar, W.Z., Fayaed, S.S., Mohd, N.S., Hin, L.S., El-Shafie,

Fu, H., Zhang, J., Zhao, L., Huang, Y., Chen, B. (2024). Investigations of NO reduction by coal-based activated carbon with KOH activation: Performance and mechanism, *Chemosphere*, 346, 140506.

Fujisawa, K., Lei, Y., de Tomas, C., Suarez-Martinez, I., Zhou, C., Lin, Y. C., and Terrones, M. (2019). Facile 1D graphene fiber synthesis from an agricultural by-product: A silicon-mediated graphenization route, *Carbon*, 142; 78-88.

G.L. Dotto, vd. (2012). Preparation of bionanoparticles derived from *Spirulina platensis* and its application for Cr (VI) removal from aqueous solutions *J. Ind. Eng. Chem.*, 18; 1925- 1930.

G.L. Dotto, vd. (2012). Preparation of bionanoparticles derived from *Spirulina platensis* and its application for Cr (VI) removal from aqueous solutions *J. Ind. Eng. Chem.*, 18; 1925-1930.

Geoffrey K. K, Ngure, V., Beti, D., Wangila, A., Kamau, L. (2020). Levels of heavy metals in wastewater and soil samples from open drainage channels in Nairobi, Kenya: community health implication, *Scientific Reports* volume 10, 8434.

Geoffrey K. K, Ngure, V., Beti, D., Wangila, A., Kamau, L. (2020). Levels of heavy metals in wastewater and soil samples from open drainage channels in Nairobi, Kenya: community health implication, *Scientific Reports* volume 10, 8434.

Ghouthi, M.A., Al-Degs, Y.S. (2011). New adsorbents based on microemulsion modified diatomite and activated carbon for removing organic and inorganic pollutants from waste lubricants, *Chem Eng J*, 173,1; 115-128.

Ghouthi, M.A., Al-Degs, Y.S. (2011). New adsorbents based on microemulsion modified diatomite and activated carbon for removing organic and inorganic pollutants from waste lubricants, *Chem Eng J*, 173,1; 115-128.

H. Parab, S. Joshi, N. Shenoy, A. Lali, U.S. Sarma, M. (2006) Sudersanan, Determination of kinetic and equilibrium parameters of the batch adsorption of Co(II), Cr(III) and Ni(II) onto coir pith *Proc. Biochem.*, 41;609-615

H. Sha, Y. Wu, Yiang Fan. (2018). Utilization of industrial waste as a novel adsorbent: Mono/competitive adsorption of chromium(VI) and nickel(II) using diatomite waste modified by EDTA, *App. Organomet. Chem.*, 32; 3977.

Hariyanto, B., Wardani, D.A.P., Kurniawati, N., Par, N.P., Darmawan, N., Irmazan, N. (2021). X-Ray Peak Profile Analysis of Silica by Williamson–Hall and Size-Strain Plot Methods, *Journal of Physics: Conference Series*: 2019, 012106.

Hockaday, J., Harvey, A., Velasquez-Orta, S. (2022). A comparative analysis of the adsorption kinetics of Cu^{2+} and Cd^{2+} by the microalgae *Chlorella vulgaris* and *Scenedesmus obliquus*, *Algal Research*, 64, 102710.

Hockaday, J., Harvey, A., Velasquez-Orta, S. (2022). A comparative analysis of the adsorption kinetics of Cu^{2+} and Cd^{2+} by the microalgae *Chlorella vulgaris* and *Scenedesmus obliquus*, *Algal Research*, 64, 102710.

Hong, W., Zhang, Y., Jiang, H., Li, S., Chen, J., Zhang, L. (2022). Co-pyrolysis of corn stalk and coal fly ash: a case study on catalytic pyrolysis behavior, bio-oil yield and its characteristics *Case Stud. Therm. Eng.*, 38,102346.

Hu, D., Z. Lian, H. Xian, R. Jiang, N. Wang, Y. Weng, X. Peng, S. Wang, X. Ouyang.

(2020). Adsorption of Pb(II) from aqueous solution by polyacrylic acid grafted magnetic chitosan nanocomposite, *Int J Biol Macromol*, 154; 1537-1547.

Hu, D., Z. Lian, H. Xian, R. Jiang, N. Wang, Y. Weng, X. Peng, S. Wang, X. Ouyang. (2020). Adsorption of Pb(II) from aqueous solution by polyacrylic acid grafted magnetic chitosan nanocomposite, *Int J Biol Macromol*, 154; 1537-1547.

Hussain, O.A., Hathout, A.S., Abdel-Mobdy, Y.E., Rashed, M.M., Abdel Rahim, E.A., Fouzy, A.S.M. (2023). Preparation and characterization of activated carbon from agricultural wastes and their ability to remove chlorpyrifos from water, *Toxicology Reports*, 10; 146-154.

Igberase, E., Ofomaja, A., Osifo, P.O. (2019). Enhanced heavy metal ions adsorption by 4-aminobenzoic acid grafted on chitosan/epichlorohydrin composite: kinetics, isotherms, thermodynamics and desorption studies, *Int J Biol Macromol*, 123; 64-67.

Igberase, E., Ofomaja, A., Osifo, P.O. (2019). Enhanced heavy metal ions adsorption by 4-aminobenzoic acid grafted on chitosan/epichlorohydrin composite: kinetics, isotherms, thermodynamics and desorption studies, *Int J Biol Macromol*, 123; 64-67.

Inglezakis, V.J., Pouloupoulos, S.G. (2006). Adsorption and ion Exchange, *Adsorp. Ion Exchange Catal*; 243-353.

Inglezakis, V.J., Pouloupoulos, S.G. (2006). Adsorption and ion Exchange, *Adsorp. Ion Exchange Catal*; 243-353.

J. Kaegi. (1993). Evolution, structure and chemical activities of class 1 metallothioneins: *an overview Third Metallothionein International Conference*, Birkhauser Verlag; 29-55.

J. Kaegi. (1993). Evolution, structure and chemical activities of class 1 metallothioneins: *an overview Third Metallothionein International Conference*, Birkhauser Verlag; 29-55.

J.P.K Wong a, Y.S Wong b, N.F.Y Tam. (2000). Nickel biosorption by two chlorella species, *C. Vulgaris* (a commercial species) and *C. Miniata* (a local isolate), *Bioresource Technology*, 73,2; 133-137.

Jaafari, J., Yaghmaeian, K. (2019). Optimization of heavy metal biosorption onto freshwater algae (*Chlorella coloniales*) using response surface methodology (RSM). *Chemosphere* 217; 447-455.

Jaafari, J., Yaghmaeian, K. (2019). Optimization of heavy metal biosorption onto freshwater algae (*Chlorella coloniales*) using response surface methodology (RSM). *Chemosphere* 217; 447-455.

K. (2022). Layered double hydroxides-based materials as novel catalysts for gaseous VOCS abatement: Recent advances and mechanisms. *Coordination Chemistry Reviews* 471, 214738.

Kepekçi, R.A., Yener İlçe, B., Demir, S. (2021). Plant-derived biomaterials for wound healing, *Stud. Nat. Prod. Chem.*, 70; 227-264.

Kepekçi, R.A., Yener İlçe, B., Demir, S. (2021). Plant-derived biomaterials for wound healing, *Stud. Nat. Prod. Chem.*, 70; 227-264.

Kumar, R., Singh, K., Kumar, P., Kaur, A. (2023a). Highly porous activated carbon prepared from the bio-waste of yellow mustard seed for high-capacity supercapacitor applications, *Materials Chemistry and Physics*, 304, 127869.

Kumar, S., Singh, P.K., Punetha, V.D., Singh, A., Stratkowski, K., Singh, D., Yahya, M.Z.A., Savilov, S.V., Dhapola, P.S., Singh, M.K. (2023b). In-situ N/O-heteroatom enriched micro-mesoporous activated carbon derived from natural waste honeycomb and paper wasp hive and its application in quasi-solid-state supercapacitor, *Journal of Energy Storage*, 72, Part E, 108722.

Kurwadkar, S. (2019). Occurrence and distribution of organic and inorganic pollutants in groundwater, *Water Environ. Res.*; 1001-1008.

Kurwadkar, S. (2019). Occurrence and distribution of organic and inorganic pollutants in groundwater, *Water Environ. Res.*; 1001-1008.

L. Bulgariu, D. Bulgariu. (2014). Enhancing biosorption characteristics of marine green algae (*Ulva lactuca*) for heavy metals removal by alkaline treatment, *J. Bioprocess. Biotech.*, 4; 146.

L. Bulgariu, D. Bulgariu. (2014). Enhancing biosorption characteristics of marine green algae

(*Ulva lactuca*) for heavy metals removal by alkaline treatment, *J. Bioprocess. Biotech.*, 4; 146.

Lázaro Adrián González Fernández , Ventura Castillo Ramos , Manuel Sánchez Polo , Nahum Andrés Medellín Castillo. (2023). Fundamentals in applications of algae biomass: A review, *Journal of Environmental Management*, Volume 338, 117830.

Lázaro Adrián González Fernández , Ventura Castillo Ramos , Manuel Sánchez Polo , Nahum Andrés Medellín Castillo. (2023). Fundamentals in applications of algae biomass: A review, *Journal of Environmental Management*, Volume 338, 117830.

Liu, X.P., Zhai, Y.B., Xu, Z.X., Liu, L.M., Ren, W.Y., Xie, Y., Li, C.T., Zhu, Y., Xu, M.

Liu, Y., Tao, J., Li, J., Li, H., Li, F., Cheng, Z., Yan, B., Chen, G. (2024). Pyrolysis of combustible fractions in excavated waste: Effect of landfill time on pyrolysis characteristics analyzed by TG-FTIR-MS, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 177, 106298.

M. Cempel, G. Nikel. (2006). Nickel: a review of its sources and environmental toxicology Polish J. Environ. Stud., 15 (3); 375-382

M. Irani, vd. (2011). Removal of Cd(II) and Ni(II) from aqueous solution by PVA/TEOS/TMPTMS hybrid membrane, *Chem. Eng. J.*, 175; 251-259.

M. Irannajad, H.K. Haghighi. (2017). Removal of Co^{2+} , Ni^{2+} , and Pb^{2+} by manganese oxide-coated zeolite: equilibrium, thermodynamics, and kinetics studies, *Clay Clay Min.*, 65; 52- 62.

M. Irannajad, H.K. Haghighi. (2017). Removal of Co^{2+} , Ni^{2+} , and Pb^{2+} by manganese oxide-coated zeolite: equilibrium, thermodynamics, and kinetics studies, *Clay Clay Min.*, 65; 52- 62.

M.M. Montazer-Rahmati, P. Rabbani, A. Abdolali, A.R. (2011). Keshtkar Kinetics and equilibrium studies on biosorption of cadmium, lead, and nickel ions from aqueous solutions by intact and chemically modified brown algae *J. Hazard. Mat.*, 185; 401-407

M.R. Awual. (2019). Efficient phosphate removal from water for controlling eutrophication using novel composite adsorbent, *J. Clean. Prod.*, 228; 1311-1319.

Majd M.M, Kordzadeh-Kermani, V., Ghalandari, V., Askari, A., Sillanpaa, M. (2021). Adsorption isotherm models: A comprehensive and systematic review (2010–2020), *Science of*

The Total Environment, 812, 151334.

Majd M.M, Kordzadeh-Kermani, V., Ghalandari, V., Askari, A., Sillanpää, M. (2021). Adsorption isotherm models: A comprehensive and systematic review (2010–2020), *Science of The Total Environment*, 812, 151334.

Maleki, S., Jashni, A.K. (2020). Optimization of Ni(II) adsorption onto Cloisite Na⁺ clay using response surface methodology, 246, 125710.

Maleki, S., Jashni, A.K. (2020). Optimization of Ni(II) adsorption onto Cloisite Na⁺ clay using response surface methodology, 246, 125710.

Mei, H. Zhang, Z. Li, H. Ou. (2019). A novel tetraethylenepentamine crosslinked chitosan oligosaccharide hydrogel for total adsorption of Cr(VI), *Carbohydr Polym*, 224, 115154.

Mei, H. Zhang, Z. Li, H. Ou. (2019). A novel tetraethylenepentamine crosslinked chitosan oligosaccharide hydrogel for total adsorption of Cr(VI), *Carbohydr Polym*, 224, 115154.

Mishra, R., Kumar, A., Singh, E., Kumari, A., Kumar, S. (2023). Synthesis of graphene oxide from biomass waste: Characterization and volatile organic compounds removal, *Process Safety and Environmental Protection*, 180; 800-807.

Misurcova, L., Machu, L., Orsavova, J. (2011). Seaweed minerals as nutraceuticals, *Advances in Food and Nutrituion Research*, 64; 371-390.

Misurcova, L., Machu, L., Orsavova, J. (2011). Seaweed minerals as nutraceuticals, *Advances in Food and Nutrituion Research*, 64; 371-390.

Mohammad, M.M.R., Parisa, R., Atefeh, A., Ali, R.K. (2011). Kinetics and equilibrium, studies on biosorption of cadmium, lead, and nickel ions from aqueous solutions by intact and chemically modified brown algae. *J. Hazard. Mater.* 185; 401–407.

Mohammad, M.M.R., Parisa, R., Atefeh, A., Ali, R.K. (2011). Kinetics and equilibrium, studies on biosorption of cadmium, lead, and nickel ions from aqueous solutions by intact and chemically modified brown algae. *J. Hazard. Mater.* 185; 401–407.

N.P. Raval, P.U. Shah, N.K. Shah. (2016). Adsorptive removal of nickel (II) ions from

aqueous environment: a review, J. Environ. Manage., 179 ; 1-20

N.S. Rajurkar, vd. (2011). Adsorption of chromium (III), nickel (II), and copper (II) from aqueous solution by activated alumina, Clean–Soil, Air, Water, 39 (8); 767-773.

Nagababu, A., D.S. Reddy, G.V.K. Mohan. (2022). Toxic chrome removal from industrial effluents using marine algae: modeling and optimization, J. Ind. Eng. Chem., 114; 377-390.

Nagababu, A., D.S. Reddy, G.V.K. Mohan. (2022). Toxic chrome removal from industrial effluents using marine algae: modeling and optimization, J. Ind. Eng. Chem., 114; 377-390.

Neme, I, Gonfa, G., Masi, C. (2022). Activated carbon from biomass precursors using phosphoric acid: A review; 8-12.

Neme, I, Gonfa, G., Masi, C. (2022). Activated carbon from biomass precursors using phosphoric acid: A review; 8-12.

Nia, M.M., Montazeri, P., Modarress, H. (2007). Removal of Cu²⁺ and Ni²⁺ from wastewater with a chelating agent and reverse osmosis processes, Desalination, 217, 1-3; 276-281.

Nia, M.M., Montazeri, P., Modarress, H. (2007). Removal of Cu²⁺ and Ni²⁺ from wastewater with a chelating agent and reverse osmosis processes, Desalination, 217, 1-3; 276-281.

Özer, A., Özer, D., Ekiz, H.I. (2005). The Equilibrium and Kinetic Modelling of the Biosorption of Copper(II) Ions on Cladophora crispata. *Adsorption* 10; 317–326.

Özer, A., Özer, D., Ekiz, H.I. (2005). The Equilibrium and Kinetic Modelling of the Biosorption of Copper(II) Ions on Cladophora crispata. *Adsorption* 10; 317–326.

Pahlavanzadeh, H., Keshtkar, A.R., Safdari, J., Abadi, Z. (2010). Biosorption of nickel(II), from aqueous solution by brown algae: equilibrium, dynamic and thermodynamic studies. J. Hazard. Mater. 175; 304–310.

Pahlavanzadeh, H., Keshtkar, A.R., Safdari, J., Abadi, Z. (2010). Biosorption of nickel(II), from aqueous solution by brown algae: equilibrium, dynamic and thermodynamic studies. *J. Hazard. Mater.* 175; 304–310.

Payne, E.K. (2019). Investigation on the co-pyrolysis mechanism of seaweed and rice husk with multi-method comprehensive study, *Renewable Energy*, 132; 266–277.

Purkait, T., Singh, G., Singh, M., Kumar, D., and Dey, R. S. (2017). Large area few-layer graphene with scalable preparation from waste biomass for high-performance supercapacitor, *Scientific Reports* 7;1-14.

Qazi, I.A. (2010). Textile wastewater characterization and reduction of its COD & BOD by oxidation Enzyme-Mimetics view project in-sewer treatment of wastewater view project. [Erişim: 06.06.2024, <https://www.researchgate.net/publication/267683250>]

R. Aravindhan, vd. (2004). Recovery and reuse of chromium from tannery wastewaters using *Turbinaria ornata* seaweed, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 79; 1251-1258.

R. Aravindhan, vd. (2004). Recovery and reuse of chromium from tannery wastewaters using *Turbinaria ornata* seaweed, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 79; 1251-1258.

Rabiei, M., palevicius, A., Dashti, A., Nasiri, S., Monshi, A., Vilkauskas, A., Janusas, G. (2020). Measurement Modulus of Elasticity Related to the Atomic Density of Planes in Unit Cell of Crystal Lattices, *Materials*, 13, 19, 4380.

Rajendran, S., Priya, A.K., Senthil, P., Tuan, K.A. Hoang, A., Sekar, K., Chong, K.Y., Khoo, S., Loke, P. (2022). A critical and recent developments on adsorption technique for removal of heavy metals from wastewater-A review, *Chemosphere*, 303, 2, 135146.

Rajendran, S., Priya, A.K., Senthil, P., Tuan, K.A. Hoang, A., Sekar, K., Chong, K.Y., Khoo, S., Loke, P. (2022). A critical and recent developments on adsorption technique for removal of heavy metals from wastewater-A review, *Chemosphere*, 303, 2, 135146.

Ramesh; B., Saravanan A., Senthil, P., Kumar, P., Yaashikaa, P.R., Thamarai, P., Shaji, A., Rangasamy, G. (2023). A review on algae biosorption for the removal of hazardous pollutants from wastewater: Limiting factors, prospects and recommendations, *Environ Pollut.* 15; 327:121572.

Ramesh; B., Saravanan A., Senthil, P., Kumar, P., Yaashikaa, P.R., Thamarai, P., Shaji, A., Rangasamy, G. (2023). A review on algae biosorption for the removal of hazardous pollutants from wastewater: Limiting factors, prospects and recommendations, *Environ Pollut.* 15; 327:121572.

Rashdi, B.A.M., D.J. Johnson, N. Hilal (2013). Removal of heavy metal ions by nanofiltration Desalination, 315; 2-17.

Rashdi, B.A.M., D.J. Johnson, N. Hilal (2013). Removal of heavy metal ions by nanofiltration Desalination, 315; 2-17.

Render, D., samuel, T., King, H., Vig, M., Jeelani, S., Babu, R.J., Rangari, V. (2016). Biomaterial-Derived Calcium Carbonate Nanoparticles for Enteric Drug Delivery, *Journal of Nanomaterials*, 3170248.

Romera, E., Gonzalez, F., Ballester, A., Blazquez, M.L., Munoz, J.A. (2007). Comparative study of biosorption of heavy metals using different types of algae. *Bioresour. Technol.*

Romera, E., Gonzalez, F., Ballester, A., Blazquez, M.L., Munoz, J.A. (2007). Comparative study of biosorption of heavy metals using different types of algae. *Bioresour. Technol.*

S. Ranasinghe, vd. (2018). Enhancement of adsorption characteristics of Cr (III) and Ni (II) by surface modification of jackfruit peel biosorbent, *J. Environ. Chem. Eng.*, 6 (5); 5670- 5682.

S. Rangabhashiyam, P. Balasubramanian. (2019). Characteristics performances equilibrium and kinetic modeling aspects of heavy metal removal using algae, *Bioresource Technology Reports* Volume 5; 261-279.

S. Rangabhashiyam, P. Balasubramanian. (2019). Characteristics performances equilibrium and kinetic modeling aspects of heavy metal removal using algae, *Bioresource Technology Reports* Volume 5; 261-279.

S. Yang, vd. (2012). Investigation of radionuclide ⁶³Ni(II) sequestration mechanisms on mordenite by batch and EXAFS spectroscopy study *Sci. China Chem.*, 55; 632-642.

S.R. Vijayan, vd. (2016). Seaweeds: a resource for marine bionanotechnology, *Enzym.Microb. Technol.*, 95; 45-57.

S.R. Vijayan, vd. (2016). Seaweeds: a resource for marine bionanotechnology, *Enzym.Microb. Technol.*, 95; 45-57.

Selvarajoo, A., Wong, Y.L., Khoo, K.S., Chen, W., Show, P.L. (2022). Biochar production via pyrolysis of citrus peel fruit waste as a potential usage as solid biofuel, *Chemosphere*, 294,133671.

Shan, T.C., Matar, M.A., Makky, E.A., Ali, E.N. (2017). The use of Moringa oleifera seed as a natural coagulant for wastewater treatment and heavy metals removal, *Appl. Water Sci.*, 7, 3; 1369-1376.

Shan, T.C., Matar, M.A., Makky, E.A., Ali, E.N. (2017). The use of Moringa oleifera seed as a natural coagulant for wastewater treatment and heavy metals removal, *Appl. Water Sci.*, 7, 3; 1369-1376.

Sharma, P., Iqbal, H.M.N., Chandra, R. (2022). Evaluation of pollution parameters and toxic elements in wastewater of pulp and paper industries in India: A case study, *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 5, 100163.

Sharma, P., Iqbal, H.M.N., Chandra, R. (2022). Evaluation of pollution parameters and toxic elements in wastewater of pulp and paper industries in India: A case study, *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 5, 100163.

Shi, W., Wang, Z., Li, F., Xu, Y., Che, X. (2023). Multilayer adsorption of lead (Pb) and fulvic acid by Chlorella pyrenoidosa: Mechanism and impact of environmental factors, *Chemosphere*, 329, 138596.

Shi, W., Wang, Z., Li, F., Xu, Y., Che, X. (2023). Multilayer adsorption of lead (Pb) and fulvic acid by Chlorella pyrenoidosa: Mechanism and impact of environmental factors, *Chemosphere*, 329, 138596.

Smjecanin, N., Buzo, D., Masic, E., Nuhanovic, M., Sulejmanovic, J., Azhar, O., Sher, F. (2022). Algae based green biocomposites for uranium removal from wastewater: kinetic, equilibrium and thermodynamic studies, *Mater. Chem. Phys.*, 283, 125998.

Smjecanin, N., Buzo, D., Masic, E., Nuhanovic, M., Sulejmanovic, J., Azhar, O., Sher, F. (2022). Algae based green biocomposites for uranium removal from wastewater: kinetic,

equilibrium and thermodynamic studies, *Mater. Chem. Phys.*, 283, 125998.

Stobinski, L., Lesiak, B., Malolepszy, A., Mazurkiewicz, m., Mierzwa, B., Zemek, J., Jiricek, P., Bieloshapka, I. (2014). Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM and electron spectroscopy methods, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 195; 145-154.

Struhs, E., Sotoudehnia, F., Mirkouei, A., McDonald, A.G., Ramirez-Corredores, M.M. (2022). Effect of feedstocks and free-fall pyrolysis on bio-oil and biochar attributes, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 166, 105616.

Subedi, N., Lahde, A., Abu-Danso, E., Iqbal, J., Bhatnagar, A. (2019). A comparative study of magnetic chitosan (Chi-Fe₃O₄) and graphene oxide modified magnetic chitosan (Chi-Fe₃O₄GO) nanocomposites for efficient removal of Cr(VI) from water, *Int J Biol Macromol*, 137; 948-959.

Subedi, N., Lahde, A., Abu-Danso, E., Iqbal, J., Bhatnagar, A. (2019). A comparative study of magnetic chitosan (Chi-Fe₃O₄) and graphene oxide modified magnetic chitosan (Chi-Fe₃O₄GO) nanocomposites for efficient removal of Cr(VI) from water, *Int J Biol Macromol*, 137; 948-959.

Sze Yin Cheng , Pau-Loke Show , Beng Fye Lau , Jo-Shu Chang, Tau Chuan Ling. (2019). New Prospects for Modified Algae in Heavy Metal Adsorption, *trends in Biotechnology*, 37, 11; 1255-1268.

T. Yang, vd. (2015). Genetic and chemical modification of cells for selective separation and analysis of heavy metals of biological or environmental significance *Trends Anal. Chem.*, 66; 90-102.

T. Yang, vd. (2015). Genetic and chemical modification of cells for selective separation and analysis of heavy metals of biological or environmental significance *Trends Anal. Chem.*, 66; 90-102.

Tahoon, M.A., Siddeeg, S.M., Salem Alsaieri, N., Mnif, W., Ben Rebah, F. (2020). Effective Heavy Metals Removal from Water Using Nanomaterials: A Review, *Process* 8,6, 645.

Tahoon, M.A., Siddeeg, S.M., Salem Alsaieri, N., Mnif, W., Ben Rebah, F. (2020). Effective

Heavy Metals Removal from Water Using Nanomaterials: A Review, *Process* 8,6, 645.

Tattibayeva, Z., Tazhibayeva, S., Kujawski, W., Zayadan, B., Musabekov, K. (2022). Peculiarities of adsorption of Cr (VI) ions on the surface of *Chlorella vulgaris* ZBS1 algae cells, *Heliyon*, 8.

Tattibayeva, Z., Tazhibayeva, S., Kujawski, W., Zayadan, B., Musabekov, K. (2022). Peculiarities of adsorption of Cr (VI) ions on the surface of *Chlorella vulgaris* ZBS1 algae cells, *Heliyon*, 8.

Tonini, G.A., Ruotolo, L.A.M. (2017). Heavy metal removal from simulated wastewater using electrochemical technology: optimization of copper electrodeposition in a membrane less fluidized bed electrode, *Clean Technol. Environ. Policy.*, 19; 403-415.

Tonini, G.A., Ruotolo, L.A.M. (2017). Heavy metal removal from simulated wastewater using electrochemical technology: optimization of copper electrodeposition in a membrane less fluidized bed electrode, *Clean Technol. Environ. Policy.*, 19; 403-415.

Uzoekwe, S., Oghosanine, F. (2011). The effect of refinery and petrochemical effluent on water quality of Ubeji Creek Warri, Southern Nigeria Ethiop. *J. Environ. Stud. Manag.*, 4.

Uzoekwe, S., Oghosanine, F. (2011). The effect of refinery and petrochemical effluent on water quality of Ubeji Creek Warri, Southern Nigeria Ethiop. *J. Environ. Stud. Manag.*, 4.

Vakili, M., Deng, S., Cagnetta, G., Wang, W., Meng, P. (2019). Regeneration of chitosan-based adsorbents used in heavy metal adsorption: a review, *Sep Purif Technol*, 224; 373-387.

Vakili, M., Deng, S., Cagnetta, G., Wang, W., Meng, P. (2019). Regeneration of chitosan-based adsorbents used in heavy metal adsorption: a review, *Sep Purif Technol*, 224; 373-387.

Vareda, J.P. (2023). On validity, physical meaning, mechanism insights and regression of adsorption kinetic models, *Journal of Molecular Liquids*, 376, 15, 121416.

Vareda, J.P. (2023). On validity, physical meaning, mechanism insights and regression of adsorption kinetic models, *Journal of Molecular Liquids*, 376, 15, 121416.

W.S. Shin, Y.K. Kim. (2014). Biosorption characteristics of heavy metals (Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+}) from aqueous solution by *Hizikia fusiformis*, *Environ. Earth Sci.*, 71; 4107-4114.

W.S. Shin, Y.K. Kim. (2014). Biosorption characteristics of heavy metals (Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+}) from aqueous solution by *Hizikia fusiformis*, *Environ. Earth Sci.*, 71; 4107-4114.

Wang, J., Chen, C. (2009). Biosorbents for heavy metals removal and their future. *Biotechnology Advances* 27; 195–226.

Wang, J., Chen, C. (2009). Biosorbents for heavy metals removal and their future. *Biotechnology Advances* 27; 195–226.

Wang, Y., Du, B., Wang, J., Wang, Y., Gu, H., Zhang, X. (2018). Synthesis and characterization of a high capacity ionic modified hydrogel adsorbent and its application in the removal of Cr(VI) from aqueous solution, *J. Environ. Chem. Eng.*, 6, 6; 6881-6890.

Wang, Y., Du, B., Wang, J., Wang, Y., Gu, H., Zhang, X. (2018). Synthesis and characterization of a high capacity ionic modified hydrogel adsorbent and its application in the removal of Cr(VI) from aqueous solution, *J. Environ. Chem. Eng.*, 6, 6; 6881-6890.

Wen, Y., Xue, C., Ji, D., Hou, Y., Li, K., Li, Y. (2023). Eco-friendly Enteromorpha polysaccharides-based hydrogels for heavy metal adsorption: From waste to efficient materials, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 656, Part B, 130531.

Wen, Y., Xue, C., Ji, D., Hou, Y., Li, K., Li, Y. (2023). Eco-friendly Enteromorpha polysaccharides-based hydrogels for heavy metal adsorption: From waste to efficient materials, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 656, Part B, 130531.

Wibawa, P.J., Nur, M., Asy'ari M., Nur, H. (2022). SEM, XRD and FTIR analyses of both ultrasonic and heat generated activated carbon black microstructures, *Heliyon*, 6, 3, e03546.

X-H. Cai, vd. (1999). Growth and heavy metal binding properties of transgenic *Chlamydomonas* expressing a foreign metallothionein gene *Int. J. Phytoremediation*, 1; 53- 65.

X-H. Cai, vd. (1999). Growth and heavy metal binding properties of transgenic

Chlamydomonas expressing a foreign metallothionein gene *Int. J. Phytoremediation*, 1; 53- 65.

Xu, S., Hu, Y., Wang, S., He, Z., Qian, L., Feng, Y., Sun, C., Liu, X., Wang, Q., Hui, C.,

Y. Wang, B. Du, J. Wang, Y. Wang, H. Gu, X. Zhang. (2018). Synthesis and characterization of a high capacity ionic modified hydrogel adsorbent and its application in the removal of Cr(VI) from aqueous solution, *J. Environ. Chem. Eng.*, 6; 6881-6890.

Y. Wang, J. Wang, B. Du, Y. Wang, Y. Xiong, Y. Yang, X. Zhang. (2018). Synthesis of hierarchically porous perovskite-carbon aerogel composite catalysts for the rapid degradation of fuchsin basic under microwave irradiation and an insight into probable catalytic mechanism, *Appl. Surf. Sci.*, 439; 475-487.

Y. Yang, Q. Ding, D. Wen, M. Yang, Y. Wang, N. Liu, X. Zhang. (2018). Bromate removal from aqueous solution with novel flower-like Mg-Al-layered double hydroxides, *Environ. Sci. Pollution Res.*, 25 (27); 27503-27513.

Yahya, M.A., Al-Qodah, Z., Ngah, C.Z. (2015). Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: a review, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 46; 218-235.

Yahya, M.A., Al-Qodah, Z., Ngah, C.Z. (2015). Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: a review, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 46; 218-235.

Yan, Y., Meng, Y., Zhao, H., Lester, E., Wu, T., Pang, C.H. (2021). Miscanthus as a carbon precursor for graphene oxide: A possibility influenced by pyrolysis temperature, *Bioresource Technology*, 331, 124934.

Yu, Q., Li, C.T., Ma, D.S., Zhao, J.G., Liu, X., Liang, C.X., Zhu, Y.C., Zhang, Z., Yang,

Yuan, Y., Macquarrie, D.J. (2015). Microwave assisted step-by-step process for the production of fucoidan, alginate sodium, sugars and biochar from *Ascophyllum nodosum* through a biorefinery concept. *Bioresource Technology* 198; 819–827.

Yu, Q., Li, C.T., Ma, D.S., Zhao, J.G., Liu, X., Liang, C.X., Zhu, Y.C., Zhang, Z., Yang,

Yuan, Y., Macquarrie, D.J. (2015). Microwave assisted step-by-step process for the production of fucoidan, alginate sodium, sugars and biochar from *Ascophyllum nodosum* through a biorefinery concept. *Bioresource Technology* 198; 819–827.

Z.R. Holan, B. Volesky. (1994). Biosorption of lead and nickel by biomass of marine algae, *Biotechnol. Bioeng.*, 43 (11); 1001-1009.

Z.R. Holan, B. Volesky. (1994). Biosorption of lead and nickel by biomass of marine algae, *Biotechnol. Bioeng.*, 43 (11); 1001-1009.

Zeynab Naserifard, Mahmood Niad, Saeid Zarei. (2022). Investigation of nanomagnetic biocomposite sorbent extracted from *Cystoseria myricaas* algae for copper uptake, *Inorganic Chemistry Communications*, Volume 139, 109404.

Zeynab Naserifard, Mahmood Niad, Saeid Zarei. (2022). Investigation of nanomagnetic biocomposite sorbent extracted from *Cystoseria myricaas* algae for copper uptake, *Inorganic Chemistry Communications*, Volume 139, 109404.

Zhang, S., Zhang, Y., Wu, S. (2023). Effects of ZnO, FeO and Fe₂O₃ on the spinel formation, microstructure and physicochemical properties of augite-based glass ceramics, *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 30; 1207-1216.

Zu, L., Shi, T., Chen, Y. (2016). Preparation and Characteristics of Graphene Oxide from the Biomass Carbon Material Using Fir Powder as Precursor, Fullerenes, *Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 23, 11; 961-967.