

T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



HİDROJEL BAZLI KOMPOZİTLERİN SENTEZİ VE
ENDÜSTRİYEL ALANDA KULLANILABİLİRLİĞİNİN
ARAŞTIRILMASI

BERKAY İLYAS

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**HİDROJEL BAZLI KOMPOZİTLERİN SENTEZİ VE
ENDÜSTRİYEL ALANDA
KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI**

BERKAY İLYAS

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

SAMSUN

2019

Her hakkı saklıdır.

ETİK BEYAN

Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez içindeki bütün bilgilerin doğru ve tam olduğunu, bilgilerin üretilmesi aşamasında bilimsel etiğe uygun davrandığımı, yararlandığım bütün kaynakları atıf yaparak belirttiğimi beyan ederim.

Şubat 2019
İmza

Berkay İLYAS

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

HİDROJEL BAZLI KOMPOZİTLERİN SENTEZİ VE ENDÜSTRİYEL ALANDA KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

Berkay İLYAS

Ondokuz Mayıs Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Elif Hatice GÜRKAN

Endüstriyel tesislerden açığa çıkan atıksu içerisindeki ağır metallerin alıcı ortama deşarjı, çevre ve insan sağlığı açısından tehlike arz etmektedir. Bu çalışmada ağır metallerden kaynaklanan su kirliliğinin önüne geçmek, bu atıksuların temizlenerek tekrardan kullanımını sağlamak amaçlanmıştır. Adsorpsiyon diğer ağır metal giderim yöntemlerine göre hem daha basit bir yöntemdir hem de daha az maliyetli bir yöntemdir. Bu sebeple çalışmamızda adsorpsiyon yöntemi kullanılmıştır. Aljinatın maliyeti ve ithal ürün olması düşünüldüğünde, endüstriyel bir atık ile aljinat kompozitlerin oluşturulması ile; hem aljinat kullanım miktarını azaltılmasına hem de endüstriyel atıkların değerlendirilmesine yardımcı olması hedeflenmektedir. Böylece, saf halde sentezlenecek aljinat mikro küreler için kullanılacak aljinat miktarıyla, çok daha fazla aljinat bazlı kompozit mikro küreler sentezlenebilecektir. Yapılan çalışmalarda ağır metal gideriminde etkili olduğu görülen kalsiyum aljinat ve biyokömür kompozit mikro küreler halinde sentezlenmiştir. Çalışmamızda; yer fıstığı kabuğu ve pirinç kabuğu pirolizleri sonucunda elde edilen biyokömürler kullanılmıştır. Aljinat bazlı hidrojel mikro küreler ile biyokömür katkılı hidrojel mikro kürelerin karakterizasyonu yapılmış, bakır ve çinko iyonu gideriminde adsorpsiyon davranışları ve verimleri karşılaştırılmıştır. Çalışmalar sonucunda %99,02 verimle bakır iyonunu gideriminde %5 yer fıstığı biyokömürü katkılanmış kalsiyum aljinat kompozit küresi en iyi sonucu veren adsorban olmuştur. Genel olarak bakır iyonları gideriminin çinko iyonları gideriminden daha verimli gerçekleştiği, yer fıstığı biyokömürü katkılanan kalsiyum aljinat kürelerinin pirinç kabuğu biyokömürü katkılanan kalsiyum aljinat kürelerinden daha verimli sonuçlar verdiği görülmüştür. Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich izoterm modelleri incelenerek, Langmuir izoterm modelinin uygun olduğu ve en yüksek adsorplama kapasitesine sahip adsorbanın 46,95 mg.g-1 adsorplama kapasitesiyle %5 yer fıstığı biyokömürü katkılanmış kalsiyum aljinat küresi olmuştur. Lagergren yalancı birinci dereceden, Lagergren yalancı ikinci dereceden, Elovich ve Bangham kinetik modelleri adsorpsiyon kinetiğinin değerlendirilmesinde kullanılmış olup, adsorpsiyon termodinamiğine ait parametreler hesaplanmıştır.

Şubat 2019, 129 sayfa

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Kalsiyum Aljinat, Biyokömür, Yer Fıstığı Kabuğu, Pirinç Kabuğu, Bakır, Çinko.

ABSTRACT

Master of Science Thesis

SYNTHESIS OF HYDROGEL-BASED COMPOSITES AND INVESTIGATION OF THEIR USEFULNESS IN THE INDUSTRIAL FIELD

Berkay İLYAS

Ondokuz Mayıs University
Graduate School of Sciences
Chemical Engineering Department

Supervisor: Asist. Proff. Elif Hatice GURKAN

The release of heavy metals from wastewater from industrial facilities to the receiving environment presents a danger to the environment and human health. In this study, it is aimed to prevent the water pollution caused by heavy metals and to ensure that these wastewater is cleaned and reused. Adsorption is a simpler but method and less costly method than other heavy metal removal methods. Therefore, adsorption method is used in our study. Considering that the cost of alginate and imported product, the creation of alginate composites with an industrial waste; it will also help to reduce the amount of alginate use and also to assess industrial wastes. Thus, more alginate-based composite microspheres will be synthesized with the amount of alginate to be used for the alginate microspheres to be synthesized in pure form. In the studies, calcium alginate and biochar, which are found to be effective in heavy metal removal, have been synthesized as composite microspheres. In our study; biochar obtained from peanut shell and rice husk pyrolysis were used. Alginate based hydrogel microspheres and biochar additive hydrogel microspheres were characterized and adsorption behaviors and yields were compared in copper and zinc ion removal. As a result of the studies, the calcium alginate composite sphere with 5% peanut shell biochar in the removal of the copper ion in 99.02% yield was the best result. In general, it was observed that the removal of copper ions was more efficient than the removal of zinc ions, and the calcium alginate spheres added with peanut Shell biochar yielded more efficient results than the calcium alginate spheres supplemented with rice shell biochar. Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich isotherms were examined. According to the Langmuir isotherm model, the adsorbent having the highest adsorption capacity was 5% peanut biochar coal calcium alginate sphere with 46,95 mg.g⁻¹ adsorption capacity. Lagergren pseudo first order, Lagergren pseudp second order, Elovich and Bangham kinetic models were examined, adsorption thermodynamics data were calculated.

February 2019, 129 pages

Key Words: Adsorption, Calsium Alginate, Biochar, Peanut Shell, Rice Shell, Copper, Zinc

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Akademik eğitim sürecimin bir üst noktası olan yüksek lisans tez çalışmalarım boyunca yardım ve desteğini benden esirgemeyen danışman hocam Sayın Dr. Öğr. Üyesi Elif Hatice Gürkan'a teşekkürü borç bilirim.

Beni bugünlere getirmek için hiçbir fedakârlıktan kaçınmayan anneme, babama ve tüm aileme sonsuz teşekkür ederim.

Tez çalışmam boyunca yardımını bir kez bile esirgemeyen bölüm arkadaşlarım Büşranur Duman, Handan Akülker, Zeynep Yıldız, Bilal Genez ve Agah Yıldız'a teşekkürü borç bilirim.

Şubat 2019, Samsun

Berkay İLYAS

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xix
1.GİRİŞ	1
2.KURUMSAL TEMELLER VE KAYNAK ÖZETLERİ.....	3
2.1.Sulardaki Ağır Metal Kirliliği.....	3
2.1.1.Bakır.....	4
2.1.2.Çinko	5
2.1.3.Atıksulardaki ağır metal iyonlarının giderim yöntemleri	6
2.1.3.1.İyon değiştirme.....	7
2.1.3.2.Kimyasal çöktürme	8
2.1.3.3.Adsorpsiyon	8
2.1.3.4.Membran Filtrasyon/Ultrafiltrasyon	8
2.1.3.5.Elektrokimyasal.....	9
2.2.Adsorpsiyon	9
2.2.1.Adsorpsiyon türleri	11
2.2.1.1.Fiziksel adsorpsiyon.....	11
2.2.1.2.Kimyasal adsorpsiyon	11
2.2.1.3.İyonik adsorpsiyon	12
2.2.1.4.Biyolojik adsorpsiyon (Biyosorpsiyon)	13
2.2.2.Adsorpsiyon izotermi	13
2.2.2.1.Langmuir izotermi.....	14
2.2.2.2.Freundlich izotermi	15
2.2.2.3.Temkin izotermi	16
2.2.2.4.Dubinin-Radushkevich izotermi	17
2.2.3.Adsorpsiyon kinetiği	17
2.2.3.1.Lagergren yalancı birinci dereceden kinetik model	18
2.2.3.2.Lagergren yalancı ikinci dereceden kinetik model	19
2.2.3.3.Elovich kinetik model	20
2.2.3.4.Bangham kinetik model (Partikül içi difüzyon modeli).....	20
2.2.4.Adsorpsiyon termodinamiği.....	21
2.3.Aljinatlar	22
2.3.1.Aljinatların kimyasal yapısı	22
2.3.2.Aljinatların kullanım alanları	23
2.3.3.Aljinat bazlı hidrojellerin sentezi	24
2.3.4.Aljinatın adsorpsiyonda kullanımı	25
2.4.Biyokömürler	26
2.4.1.Biyokütle ve Biyokömürlerin Kimyasal Yapısı.....	26
2.4.2.Biyokütleyle uygulanan termokimyasal dönüşümler.....	26
2.4.2.1.Gazlaştırma	27
2.4.2.2.Yanma	27
2.4.2.3.Piroliz	28

2.4.2.3.1.Sıcaklık etkisi	28
2.4.2.3.2.Isıtma hızı etkisi	28
2.4.2.3.3.Parça büyüklüğü.....	29
2.4.2.3.4.Kalma süresi.....	29
2.4.2.3.5.Sürükleyen gaz akış hızı.....	29
2.5.Kaynak Özetleri	29
3.MATERYAL VE YÖNTEM	33
3.1.Biyokömür Sentezi.....	34
3.2.Kalsiyum Aljinat ve Kalsiyum Aljinat/Biyokömür Kompozit Kürelerin Sentezi	35
3.3.Adsorpsiyon İşlemi	38
3.4.Adsorbanların Karakterizasyonu.....	38
3.4.1.Şişme testi	38
3.4.2.Taramalı elektron mikroskobu-enerji dağılımlı spektrometresi (SEM-EDS)	39
3.4.3.Fourier transform kızılötesi spektroskopisi (FTIR)	39
3.4.4.Termogravimetrik analiz cihazı (TGA)	40
3.4.5.Yüzey karakterizasyon cihazı (BET)	40
3.5.Sentezlenen Adsorbanların Ağır Metal Gideriminde Kullanılması	40
3.5.1.Temas süresinin adsorpsiyon üzerine etkisi.....	40
3.5.2.Sıcaklık değişiminin adsorpsiyon üzerine etkisi	41
3.5.3.Adsorban miktarı değişiminin adsorpsiyon üzerine etkisi	41
3.5.4.pH değişiminin adsorpsiyon üzerine etkisi	41
3.5.5.Başlangıç konsantrasyonu değişiminin adsorpsiyon üzerine etkisi	42
3.6.Adsorpsiyon İzotermi.....	42
3.7.Adsorpsiyon Kinetiği	43
3.8.Adsorpsiyon Termodinamiği	43
4.BULGULAR VE TARTIŞMA	44
4.1.Adsorbanların Karakterizasyonu.....	44
4.1.1.Şişme testi sonuçları.....	44
4.1.2.SEM-EDS analiz sonuçları	45
4.1.2.1.YK'nın SEM-EDS sonuçları.....	46
4.1.2.2.YKB'nin SEM-EDS sonuçları	49
4.1.2.3.%5YKBCA'nın SEM-EDS sonuçları	51
4.1.2.4.%15YKBCA'nın SEM-EDS sonuçları	55
4.1.2.5.PK'nın SEM-EDS sonuçları	57
4.1.2.6.PKB'nin SEM-EDS sonuçları.....	60
4.1.2.7.%5PKBCA'nın SEM-EDS sonuçları.....	63
4.1.2.8.%15PKBCA'nın SEM-EDS sonuçları	66
4.1.2.9.CA'nın SEM-EDS sonuçları	69
4.1.3.FTIR sonuçları	72
4.1.4.TGA analiz sonuçları	74
4.1.5.BET sonuçları	76
4.2.Adsorbanların Ağır Metal Gideriminde Kullanılması	76
4.2.1.Temas süresinin adsorpsiyon üzerine etkisi.....	77
4.2.2.Sıcaklık değişiminin adsorpsiyon üzerine etkisi	81
4.2.3.Adsorban miktarının adsorpsiyon üzerine etkisi.....	85
4.2.4.pH değişiminin adsorpsiyon üzerine etkisi	89
4.2.5.Başlangıç konsantrasyonu değişiminin adsorpsiyon üzerine etkisi	93

4.3.Adsorpsiyon İzotermi.....	96
4.3.1.Langmuir izotermi.....	97
4.3.2.Freundlich izotermi	99
4.3.3.Temkin izotermi	100
4.3.4.Dubinin-Radushkevich izotermi	101
4.4.Adsorpsiyon Kinetiği	104
4.4.1.Lagergren yalancı birinci dereceden kinetik modeli	105
4.4.2.Lagergren yalancı ikinci dereceden kinetik modeli	106
4.4.3.Elovich kinetik modeli	107
4.4.4.Bangham kinetik modeli	108
4.5.Adsorpsiyon Termodinamiği	111
5.SONUÇ VE ÖNERİLER	115
KAYNAKLAR	121
ÖZGEÇMİŞ	129



SİMGELER VE KISALTMALAR

SİMGELER

°C	Santigrat
Ca	Kalsiyum
Cu	Bakır
K	Kelvin
t	Zaman
T	Sıcaklık
Zn	Çinko

KISALTMALAR

%5PKBCA	%5 pirinç kabuğu biyokömürü katkılanmış kalsiyum aljinat küreleri
%5YKBCA	%5 yer fıstığı biyokömürü katkılanmış kalsiyum aljinat küreleri
%10PKBCA	%10 pirinç kabuğu biyokömürü katkılanmış kalsiyum aljinat küreleri
%10YKBCA	%10 yer fıstığı biyokömürü katkılanmış kalsiyum aljinat küreleri
%15PKBCA	%15 pirinç kabuğu biyokömürü katkılanmış kalsiyum aljinat küreleri
%15YKBCA	%15 yer fıstığı biyokömürü katkılanmış kalsiyum aljinat küreleri
%20PKBCA	%20 pirinç kabuğu biyokömürü katkılanmış kalsiyum aljinat küreleri
%20YKBCA	%20 yer fıstığı biyokömürü katkılanmış kalsiyum aljinat küreleri
AAS	Atomik absorpsiyon spektroskopisi
BET	Yüzey karakterizasyon cihazı
CA	Kalsiyum aljinat küreleri
EDS	Enerji saçınım spektroskopisi
FTIR	Fourier transform kızılötesi spektroskopisi
PK	Pirinç kabuğu
PKB	Pirinç kabuğu biyokömürü
PKBCA	Pirinç kabuğu biyokömürü katkılanmış kalsiyum aljinat küreleri
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
TGA	Termogravimetrik analiz cihazı
YK	Yer fıstığı kabuğu
YKB	Yer fıstığı kabuğu biyokömürü
YKBCA	Yer fıstığı kabuğu biyokömürü katkılanmış kalsiyum aljinat küreleri

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1.	Dört farklı arayüz tipi; (a) Katı-gaz arayüzü, (b) Katı-sıvı arayüzü (c) Katı-katı arayüzü ve (d) Sıvı-sıvı arayüzü arasında gerçekleşen adsorpsiyonlar	10
Şekil 2.2.	Arayüz oluşumu	10
Şekil 2.3.	Fiziksel adsorpsiyon	11
Şekil 2.4.	Kimyasal adsorpsiyon.....	12
Şekil 2.5.	Aljinatların yapısal özellikleri: (a) aljinat monomerleri (M, G); (b) aljinat polimeri; (c) aljinat polimeri zincir yapısı (Draget ve Taylor, 2009).....	23
Şekil 2.6.	Kalsiyum aljinat için yumurta kafesi modeli (Braccini ve Perez, 2001)	25
Şekil 2.7.	Biyokütleye uygulanan termokimyasal dönüşüm süreçleri ve elde edilen ürünler.....	27
Şekil 3.1.	Çalışmanın akış şeması	33
Şekil 3.2.	Piroliz reaktörü şematik gösterimi	34
Şekil 3.3.	Piroliz reaktörü deney düzeneği.....	35
Şekil 3.4.	Kalsiyum aljinat mikro küre sentezinin şematik gösterimi.....	36
Şekil 3.5.	Kürelerin sentezlendiği deney düzeneği	37
Şekil 3.6.	Kalsiyum aljinat/Biyokömür küre sentezi şematik gösterimi	37
Şekil 3.7.	Adsorpsiyon işleminin gerçekleştiği çalkalamalı su banyosu ve numuneler.....	38
Şekil 4.1.	(a) Kurutma işlemi yapılmamış biyokömür katkılı kalsiyum aljinat kürelerinin görünümü, (b) kurutma işlemi yapılmış biyokömür katkılı kalsiyum aljinat kürelerinin görünümü	44
Şekil 4.2.	Kurutma işlemi yapıldıktan sonra biyokömür katkılanmış kalsiyum aljinat küresinin görüntüsü ve çapı.....	44
Şekil 4.3.	YK'nin adsorpsiyon öncesi SEM görüntüleri, (a) x100, (b) x500, (c) x1000.....	46
Şekil 4.4.	YK'nin bakır adsorpsiyon sonrası SEM görüntüleri, (a) x100, (b) x500, (c) x1000	46

Şekil 4.5.	YK'nin çinko adsorpsiyon sonrası SEM görüntüleri, (a) x100, (b) x1000.....	46
Şekil 4.6.	(a) YK'nin adsorpsiyon öncesi EDS görüntüsü, (b) YK'nin bakır adsorpsiyonu sonrası EDS görüntüsü (T: 25°C, başlangıç konsantrasyonu: 25mg/L, pH: 5,9 temas süresi: 2 saat), (c) YK'nin çinko adsorpsiyonu sonrası EDS görüntüsü (T: 25°C, başlangıç konsantrasyonu: 25mg/L, pH: 5,7 temas süresi: 2 saat).....	47
Şekil 4.7.	(a) YK'nin adsorpsiyon öncesi EDS spekturumu, (b) YK'nin bakır adsorpsiyonu sonrası EDS spekturumu (T: 25°C, başlangıç konsantrasyonu: 25mg/L, pH: 5,9 temas süresi: 2 saat), (c) YK'nin çinko adsorpsiyonu sonrası EDS spekturumu (T: 25°C, başlangıç konsantrasyonu: 25mg/L, pH: 5,9 temas süresi: 2 saat).....	48
Şekil 4.8.	YKB'nin adsorpsiyon öncesi SEM görüntüleri, (a) x100, (b) x500, (c) x1000.....	49
Şekil 4.9.	YKB'nin bakır adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüleri, (b) x50, (b) x1000.....	49
Şekil 4.10.	YKB'nin çinko adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüleri, (a) x50, (b) x1000.....	49
Şekil 4.11.	(a) YKB'nin adsorpsiyon öncesi EDS görüntüsü, (b) YKB'nin bakır adsorpsiyonu sonrası EDS görüntüsü (T: 25°C, başlangıç konsantrasyonu: 25mg/L, pH: 5,9 temas süresi: 2 saat), (c) YKB'nin çinko adsorpsiyonu sonrası EDS görüntüsü (T: 25°C, başlangıç konsantrasyonu: 25mg/L, pH: 5,9 temas süresi: 2 saat).....	50
Şekil 4.12.	(a) YKB'nin adsorpsiyon öncesi EDS spektrumu, (b) YKB'nin bakır adsorpsiyonu sonrası EDS spektrumu (T: 25°C, başlangıç konsantrasyonu: 25mg/L, pH: 5,9 temas süresi: 2 saat), (c) YKB'nin çinko adsorpsiyonu sonrası EDS spektrumu (T: 25°C, başlangıç konsantrasyonu: 25mg/L, pH: 5,9 temas süresi: 2 saat).....	51
Şekil 4.13.	%5YKBCA'nın adsorpsiyon öncesi SEM görüntüleri, (a) x50, (b) x500, (c) x1000	51
Şekil 4.14.	%5YKBCA'nın bakır adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüleri, (a) x50, (b) x500, (c) x1000.....	52
Şekil 4.15.	%5YKBCA'nın çinko adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüleri, (a) x50, (b) x500, (c) x1000.....	52
Şekil 4.16.	(a) %5YKBCA'nın adsorpsiyon öncesi EDS görüntüsü, (b) %5YKBCA'nın bakır adsorpsiyonu sonrası EDS görüntüsü (T: 25°C, başlangıç konsantrasyonu: 25mg/L, pH: 5,9 temas süresi: 2 saat), (c) %5YKBCA'nın çinko adsorpsiyonu sonrası EDS görüntüsü. (T: 25°C, başlangıç konsantrasyonu: 25mg/L, pH: 5,7 temas süresi: 2 saat).....	53

- Şekil 4.17. (a) %5YKBCA'nın adsorpsiyon öncesi EDS spektrumu, (b) %5YKBCA'nın bakır adsorpsiyonu sonrası EDS spektrumu (T: 25°C, başlangıç konsantrasyonu: 25mg/L, pH: 5,9 temas süresi: 2 saat), (c) %5YKBCA'nın bakır adsorpsiyonu sonrası EDS spektrumu (T: 25°C, başlangıç konsantrasyonu: 25mg/L, pH: 5,9 temas süresi: 2 saat)..... 54
- Şekil 4.18. %15YKBCA'nın adsorpsiyon öncesi SEM görüntüleri, (a) x50, (b) x500, (c) x1000 55
- Şekil 4.19. %15YKBCA'nın bakır adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüleri, (a) x50, (b) x500, (c) x1000..... 55
- Şekil 4.20. %15YKBCA'nın çinko adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüleri, (a) x50, (b) x500, (c) x1000..... 55
- Şekil 4.21. (a) %15YKBCA'nın adsorpsiyon öncesi EDS görüntüsü, (b) %15YKBCA'nın bakır adsorpsiyonu sonrası EDS görüntüsü (T: 25°C, başlangıç konsantrasyonu: 25mg/L, pH: 5,9 temas süresi: 2 saat), (c) %15YKBCA'nın çinko adsorpsiyonu sonrası EDS görüntüsü (T: 25°C, başlangıç konsantrasyonu: 25mg/L, pH: 5,7 temas süresi: 2 saat) 56
- Şekil 4.22. (a) %15YKBCA'nın adsorpsiyon öncesi EDS spektrumu, (b) %15YKBCA'nın bakır adsorpsiyonu sonrası EDS spektrumu (T: 25°C, başlangıç konsantrasyonu: 25mg/L, pH: 5,9 temas süresi: 2 saat), (c) %15YKBCA'nın çinko adsorpsiyonu sonrası EDS spektrumu (T: 25°C, başlangıç konsantrasyonu: 25mg/L, pH: 5,7 temas süresi: 2 saat)..... 57
- Şekil 4.23. PK'nin adsorpsiyon öncesi SEM görüntüleri, (a) x25, (b) x100, (c) x500..... 57
- Şekil 4.24. PK'nin bakır adsorpsiyon sonrası SEM görüntüleri, (a) x50, (b) x500, (c) x1000 58
- Şekil 4.25. PK'nin çinko adsorpsiyon sonrası SEM görüntüleri, (a) x50, (b) x1000 58
- Şekil 4.26. (a) PK'nin adsorpsiyon öncesi EDS görüntüsü, (b) PK'nin bakır adsorpsiyonu sonrası EDS görüntüsü (T: 25°C, başlangıç konsantrasyonu: 25mg/L, pH: 5,9 temas süresi: 2 saat), (c) PK'nin çinko adsorpsiyonu sonrası EDS görüntüsü (T: 25°C, başlangıç konsantrasyonu: 25mg/L, pH: 5,9 temas süresi: 2 saat)..... 58
- Şekil 4.27. (a) PK'nin adsorpsiyon öncesi EDS spektrumu, (b) PK'nin bakır adsorpsiyonu sonrası EDS spektrumu (T: 25°C, başlangıç konsantrasyonu: 25mg/L, pH: 5,9 temas süresi: 2 saat), (c) PK'nin çinko adsorpsiyonu sonrası EDS spektrumu (T: 25°C, başlangıç konsantrasyonu: 25mg/L, pH: 5,7 temas süresi: 2 saat)..... 59

Şekil 4.28. PKB'nin adsorpsiyon öncesi SEM görüntüleri, (a) x25, (b) x100, (c) x500.....	60
Şekil 4.29. PKB'nin bakır adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüleri, (a) x50, (b) x1000.....	60
Şekil 4.30. PKB'nin çinko adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüleri, (a) x50, (b) x1000.....	60
Şekil 4.31. (a) PKB'nin adsorpsiyon öncesi EDS görüntüsü, (b) PKB'nin bakır adsorpsiyonu sonrası EDS görüntüsü (T: 25°C, başlangıç konsantrasyonu: 25mg/L, pH: 5,9 temas süresi: 2 saat), (c) PKB'nin çinko adsorpsiyonu sonrası EDS görüntüsü. (T: 25°C, başlangıç konsantrasyonu: 25mg/L, pH: 5,7 temas süresi: 2 saat).....	61
Şekil 4.32. (a) PKB'nin adsorpsiyon öncesi EDS spektrumu, (b) PKB'nin bakır adsorpsiyonu sonrası EDS spektrumu (T: 25°C, başlangıç konsantrasyonu: 25mg/L, pH: 5,9 temas süresi: 2 saat), (c) PKB'nin çinko adsorpsiyonu sonrası EDS görüntüsü (T: 25°C, başlangıç konsantrasyonu: 25mg/L, pH: 5,7 temas süresi: 2 saat).....	62
Şekil 4.33. %5PKBCA'nın adsorpsiyon öncesi SEM görüntüleri, (a) x50, (b) x500, (c) x1000	63
Şekil 4.34. %5PKBCA'nın bakır adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüleri, (a) x50, (b) x500, (c) x1100.....	63
Şekil 4.35. %5PKBCA'nın çinko adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüleri, (a) x50, (b) x500, (c) x1000.....	63
Şekil 4.36. (a) %5PKBCA'nın adsorpsiyon öncesi EDS görüntüsü, (b) %5PKBCA'nın bakır adsorpsiyonu sonrası EDS görüntüsü (T: 25°C, başlangıç konsantrasyonu: 25mg/L, pH: 5,9 temas süresi: 2 saat), (c) %5PKBCA'nın çinko adsorpsiyonu sonrası EDS görüntüsü (T: 25°C, başlangıç konsantrasyonu: 25mg/L, pH: 5,7 temas süresi: 2 saat).....	64
Şekil 4.37. (a) %5PKBCA'nın adsorpsiyon öncesi EDS spektrumu, (b) %5PKBCA'nın bakır adsorpsiyonu sonrası EDS spektrumu (T: 25°C, başlangıç konsantrasyonu: 25mg/L, pH: 5,9 temas süresi: 2 saat), (c) %5PKBCA'nın çinko adsorpsiyonu sonrası EDS spektrumu (T: 25°C, başlangıç konsantrasyonu: 25mg/L, pH: 5,7 temas süresi: 2 saat).....	65
Şekil 4.38. %15PKBCA'nın adsorpsiyon öncesi SEM görüntüleri, (a) x50, (b) x500, (c) x1000	66
Şekil 4.39. %15PKBCA'nın bakır adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüleri, (a) x50, (b) x500, (c) x1000.....	66
Şekil 4.40. %15PKBCA'nın çinko adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüleri, (a) x60, (b) x500, (c) x1000.....	66

Şekil 4.41. (a) %15PKBCA'nın adsorpsiyon öncesi EDS görüntüsü, (b) %15PKBCA'nın bakır adsorpsiyonu sonrası EDS görüntüsü (T: 25°C, başlangıç konsantrasyonu: 25mg/L, pH: 5,9 temas süresi: 2 saat), (c) %15PKBCA'nın çinko adsorpsiyonu sonrası EDS görüntüsü (T: 25°C, başlangıç konsantrasyonu: 25mg/L, pH: 5,7 temas süresi: 2 saat).	67
Şekil 4.42. (a) %15PKBCA'nın adsorpsiyon öncesi EDS spektrumu, (b) %15PKBCA'nın bakır adsorpsiyonu sonrası EDS spektrumu görüntüsü (T: 25°C, başlangıç konsantrasyonu: 25mg/L, pH: 5,9 temas süresi: 2 saat), (c) %15PKBCA'nın çinko adsorpsiyonu sonrası EDS görüntüsü (T: 25°C, başlangıç konsantrasyonu: 25mg/L, pH: 5,7 temas süresi: 2 saat).....	68
Şekil 4.43. CA'nın küresinin adsorpsiyon öncesi SEM görüntüleri, (a) x50, (b) x1000.....	69
Şekil 4.44. CA'nın bakır adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüleri, (a) x50, (b) x1000.....	69
Şekil 4.45. CA'nın çinko adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüleri, (a) x50, (b) x1000.....	69
Şekil 4.46. (a) CA'nın adsorpsiyon öncesi SEM görüntüsü, (b) CA'nın bakır adsorpsiyonu sonrası EDS görüntüsü (T: 25°C, başlangıç konsantrasyonu: 25mg/L, pH: 5,9 temas süresi: 2 saat), (c) CA'nın çinko adsorpsiyonu sonrası EDS görüntüsü. (T: 25°C, başlangıç konsantrasyonu: 25mg/L, pH: 5,7 temas süresi: 2 saat).....	70
Şekil 4.47. (a) CA'nın adsorpsiyon öncesi SEM spektrumu, (b) CA'nın bakır adsorpsiyonu sonrası EDS spektrumu (T: 25°C, başlangıç konsantrasyonu: 25mg/L, pH: 5,9 temas süresi: 2 saat), (c) CA'nın çinko adsorpsiyonu sonrası EDS spektrumu (T: 25°C, başlangıç konsantrasyonu: 25mg/L, pH: 5,7 temas süresi: 2 saat).....	71
Şekil 4.48. YK, YKB, CA ve YKBCA'nın FTIR spektrumları.....	72
Şekil 4.49. PK, PKB, CA ve PKBCA'nın FTIR spektrumları.....	73
Şekil 4.50. (a) YKB'nin TG eğrisi, (b) CA'nın TG eğrisi, (c) %5YKBCA'nın TG eğrisi, (d) %10YKBCA'nın TG eğrisi, (e) %15YKBCA'nın TG eğrisi, (f) %20YKBCA'nın TG eğrisi.....	74
Şekil 4.51. (a) PKB'nin TG eğrisi, (b) CA'nın TG eğrisi, (c) %5PKBCA'nın TG eğrisi, (d) %10PKBCA'nın TG eğrisi, (e) %15PKBCA'nın TG eğrisi, (f) %20PKBCA'nın TG eğrisi.....	75
Şekil 4.52. YK, YKB, CA ve YKBCA'nın bakır iyonlarının giderim verimine temas süresinin etkisi (T: 25°C, başlangıç konsantrasyonu: 25mg/L, çalkalama hızı: 150 rpm, adsorban miktarı: 5g/L ve pH: 5,9)	77

Şekil 4.53. YK, YKB, CA ve YKBCA'in bakır iyonlarının adsorpsiyon kapasitesine temas süresinin etkisi (T: 25°C, başlangıç konsantrasyonu: 25mg/L, çalkalama hızı: 150 rpm, adsorban miktarı: 5g/L ve pH: 5,9)	77
Şekil 4.54. PK, PKB, CA ve PKBCA'in bakır iyonlarının giderim verimine temas süresinin etkisi (T: 25°C, başlangıç konsantrasyonu: 25mg/L, çalkalama hızı: 150 rpm, adsorban miktarı: 5g/L ve pH: 5,9)	78
Şekil 4.55. PK, PKB, CA ve PKBCA'in bakır iyonlarının adsorpsiyon kapasitesine temas süresinin etkisi (T: 25°C, başlangıç konsantrasyonu: 25mg/L, çalkalama hızı: 150 rpm, adsorban miktarı: 5g/L ve pH: 5,9)	78
Şekil 4.56. YK, YKB, CA ve YKBCA'in çinko iyonlarının giderim verimine temas süresinin etkisi (T: 25°C, başlangıç konsantrasyonu: 25mg/L, çalkalama hızı: 150 rpm, adsorban miktarı: 5g/L ve pH: 5,7)	79
Şekil 4.57. YK, YKB, CA ve YKBCA'in çinko iyonlarının adsorpsiyon kapasitesine temas süresinin etkisi (T: 25°C, başlangıç konsantrasyonu: 25mg/L, çalkalama hızı: 150 rpm, adsorban miktarı: 5g/L ve pH: 5,7)	79
Şekil 4.58. PK, PKB, CA ve PKBCA'in çinko iyonlarının giderim verimine temas süresinin etkisi (T: 25°C, başlangıç konsantrasyonu: 25mg/L, çalkalama hızı: 150 rpm, adsorban miktarı: 5g/L ve pH: 5,7)	80
Şekil 4.59. PK, PKB, CA ve PKBCA'in çinko iyonlarının adsorpsiyon kapasitesine temas süresinin etkisi (T: 25°C, başlangıç konsantrasyonu: 25mg/L, çalkalama hızı: 150 rpm, adsorban miktarı: 5g/L ve pH: 5,7)	80
Şekil 4.60. YK, YKB, CA ve YKBCA'in bakır iyonlarının giderim verimine sıcaklık değişiminin etkisi (Adsorban miktarı: 5g/L, temas süresi: 180 dk., başlangıç konsantrasyonu: 25 mg/L, pH: 5,9 ve çalkalama hızı: 150 rpm)....	81
Şekil 4.61. YK, YKB, CA ve YKBCA'in bakır iyonlarının adsorpsiyon kapasitesine sıcaklık değişiminin etkisi (Adsorban miktarı: 5g/L, temas süresi: 180 dk., başlangıç konsantrasyonu: 25 mg/L, pH: 5,9 ve çalkalama hızı: 150 rpm).....	81
Şekil 4.62. PK, PKB, CA ve PKBCA'in bakır iyonlarının giderim verimine sıcaklık değişiminin etkisi (Adsorban miktarı: 5g/L, temas süresi: 180 dk., başlangıç konsantrasyonu: 25 mg/L, pH: 5,9 ve çalkalama hızı: 150 rpm)....	82
Şekil 4.63. PK, PKB, CA ve PKBCA'in bakır iyonlarının adsorpsiyon kapasitesine sıcaklık değişiminin etkisi (Adsorban miktarı: 5g/L,	

temas süresi: 180 dk., başlangıç konsantrasyonu: 25 mg/L, pH: 5,9 ve çalkalama hızı: 150 rpm).....	82
Şekil 4.64. YK, YKB, CA ve YKBCA'in çinko iyonlarının giderim verimine sıcaklık değişiminin etkisi (Adsorban miktarı: 5g/L, temas süresi: 180 dk., başlangıç konsantrasyonu: 25 mg/L, pH: 5,7 ve çalkalama hızı: 150 rpm).....	83
Şekil 4.65. YK, YKB, CA ve YKBCA'in çinko iyonlarının adsorpsiyon kapasitesine sıcaklık değişiminin etkisi (Adsorban miktarı: 5g/L, temas süresi: 180 dk., başlangıç konsantrasyonu: 25 mg/L, pH: 5,7 ve çalkalama hızı: 150 rpm).....	83
Şekil 4.66. PK, PKB, CA ve PKBCA'in çinko iyonlarının giderim verimine sıcaklık değişiminin etkisi (Adsorban miktarı: 5g/L, temas süresi: 180 dk., başlangıç konsantrasyonu: 25 mg/L, pH: 5,7 ve çalkalama hızı: 150 rpm).....	84
Şekil 4.67. PK, PKB, CA ve PKBCA'in çinko iyonlarının adsorpsiyon kapasitesine sıcaklık değişiminin etkisi (Adsorban miktarı: 5g/L, temas süresi: 180 dk., başlangıç konsantrasyonu: 25 mg/L, pH: 5,7 ve çalkalama hızı: 150 rpm).....	84
Şekil 4.68. YK, YKB, CA ve YKBCA'in bakır iyonlarının giderim verimine adsorban miktarı değişiminin etkisi (T: 25°C, temas süresi: 180 dk., başlangıç konsantrasyonu: 25 mg/L, pH: 5,9 ve çalkalama hızı: 150 rpm).....	85
Şekil 4.69. YK, YKB, CA ve YKBCA'in bakır iyonlarının adsorpsiyon kapasitesine adsorban miktarı değişiminin etkisi (T: 25°C, temas süresi: 180 dk., başlangıç konsantrasyonu: 25 mg/L, pH: 5,9 ve çalkalama hızı: 150 rpm).....	85
Şekil 4.70. PK, PKB, CA ve PKBCA'in bakır iyonlarının giderim verimine adsorban miktarı değişiminin etkisi (T: 25°C, temas süresi: 180 dk., başlangıç konsantrasyonu: 25 mg/L, pH: 5,9 ve çalkalama hızı: 150 rpm).....	86
Şekil 4.71. PK, PKB, CA ve PKBCA'in bakır iyonlarının adsorpsiyon kapasitesine adsorban miktarı değişiminin etkisi (T: 25°C, temas süresi: 180 dk., başlangıç konsantrasyonu: 25 mg/L, pH: 5,9 ve çalkalama hızı: 150 rpm).....	86
Şekil 4.72. YK, YKB, CA ve YKBCA'in çinko iyonlarının giderim verimine adsorban miktarı değişiminin etkisi (T: 25°C, temas süresi: 180 dk., başlangıç konsantrasyonu: 25 mg/L, pH: 5,7 ve çalkalama hızı: 150 rpm).....	87
Şekil 4.73. YK, YKB, CA ve YKBCA'in çinko iyonlarının adsorpsiyon kapasitesine adsorban miktarı değişiminin etkisi (T: 25°C, temas	

süresi: 180 dk., başlangıç konsantrasyonu: 25 mg/L, pH: 5,9 ve çalkalama hızı: 150 rpm).....	87
Şekil 4.74. PK, PKB, CA ve PKBCA'in çinko iyonlarının giderim verimine adsorban miktarı değişiminin etkisi (T: 25°C, temas süresi: 180 dk., başlangıç konsantrasyonu: 25 mg/L, pH: 5,7 ve çalkalama hızı: 150 rpm).....	88
Şekil 4.75. PK, PKB, CA ve PKBCA'in çinko iyonlarının adsorpsiyon kapasitesine adsorban miktarı değişiminin etkisi (T: 25°C, temas süresi: 180 dk., başlangıç konsantrasyonu: 25 mg/L, pH: 5,9 ve çalkalama hızı: 150 rpm).....	88
Şekil 4.76. YK, YKB, CA ve YKBCA'in bakır iyonlarının giderim verimine pH değişiminin etkisi (T: 25°C, temas süresi: 180 dk., başlangıç konsantrasyonu: 25 mg/L, adsorban miktarı: 5g/L ve çalkalama hızı: 150 rpm).....	89
Şekil 4.77. YK, YKB, CA ve YKBCA'in bakır iyonlarının adsorpsiyon kapasitesine pH değişiminin etkisi (T: 25°C, temas süresi: 180 dk., başlangıç konsantrasyonu: 25 mg/L, adsorban miktarı: 5g/L ve çalkalama hızı: 150 rpm).....	89
Şekil 4.78. PK, PKB, CA ve PKBCA'in bakır iyonlarının giderim verimine pH değişiminin etkisi (T: 25°C, temas süresi: 180 dk., başlangıç konsantrasyonu: 25 mg/L, adsorban miktarı: 5g/L ve çalkalama hızı: 150 rpm).....	90
Şekil 4.79. PK, PKB, CA ve PKBCA'in bakır iyonlarının adsorpsiyon kapasitesine pH değişiminin etkisi (T: 25°C, temas süresi: 180 dk., başlangıç konsantrasyonu: 25 mg/L, adsorban miktarı: 5g/L ve çalkalama hızı: 150 rpm).....	90
Şekil 4.80. YK, YKB, CA ve YKBCA'in çinko iyonlarının giderim verimine pH değişiminin etkisi (T: 25°C, temas süresi: 180 dk., başlangıç konsantrasyonu: 25 mg/L, adsorban miktarı: 5g/L ve çalkalama hızı: 150 rpm).....	91
Şekil 4.81. YK, YKB, CA ve YKBCA'in çinko iyonlarının adsorpsiyon kapasitesine pH değişiminin etkisi (T: 25°C, temas süresi: 180 dk., başlangıç konsantrasyonu: 25 mg/L, adsorban miktarı: 5g/L ve çalkalama hızı: 150 rpm).....	91
Şekil 4.82. PK, PKB, CA ve PKBCA'in çinko iyonlarının giderim verimine pH değişiminin etkisi (T: 25°C, temas süresi: 180 dk., başlangıç konsantrasyonu: 25 mg/L, adsorban miktarı: 5g/L ve çalkalama hızı: 150 rpm).....	92
Şekil 4.83. PK, PKB, CA ve PKBCA'in çinko iyonlarının adsorpsiyon kapasitesine pH değişiminin etkisi (T: 25°C, temas süresi: 180 dk.,	

başlangıç konsantrasyonu: 25 mg/L, adsorban miktarı: 5g/L ve çalkalama hızı: 150 rpm).....	92
Şekil 4.84. YK, YKB, CA ve YKBCA'in bakır iyonlarının giderim verimine başlangıç konsantrasyonu değişiminin etkisi (T: 25°C, temas süresi: 180 dk., pH: 5,9, adsorban miktarı: 5g/L ve çalkalama hızı: 150 rpm) ..	93
Şekil 4.85. YK, YKB, CA ve YKBCA'in bakır iyonlarının adsorpsiyon kapasitesine başlangıç konsantrasyonu değişiminin etkisi (T: 25°C, temas süresi: 180 dk., pH: 5,9, adsorban miktarı: 5g/L ve çalkalama hızı: 150 rpm).....	93
Şekil 4.86. PK, PKB, CA ve PKBCA'in bakır iyonlarının giderim verimine başlangıç konsantrasyonu değişiminin etkisi (T: 25°C, temas süresi: 180 dk., pH: 5,9, adsorban miktarı: 5g/L ve çalkalama hızı: 150 rpm) ..	94
Şekil 4.87. PK, PKB, CA ve PKBCA'in bakır iyonlarının adsorpsiyon kapasitesine başlangıç konsantrasyonu değişiminin etkisi (T: 25°C, temas süresi: 180 dk., pH: 5,9, adsorban miktarı: 5g/L ve çalkalama hızı: 150 rpm).....	94
Şekil 4.88. YK, YKB, CA ve YKBCA'in çinko iyonlarının giderim verimine başlangıç konsantrasyonu değişiminin etkisi (T: 25°C, temas süresi: 180 dk., pH: 5,7, adsorban miktarı: 5g/L ve çalkalama hızı: 150 rpm) ..	95
Şekil 4.89. YK, YKB, CA ve YKBCA'in çinko iyonlarının adsorpsiyon kapasitesine başlangıç konsantrasyonu değişiminin etkisi (T: 25°C, temas süresi: 180 dk., pH: 5,7, adsorban miktarı: 5g/L ve çalkalama hızı: 150 rpm).....	95
Şekil 4.90. PK, PKB, CA ve PKBCA'in çinko iyonlarının giderim verimine başlangıç konsantrasyonu değişiminin etkisi (T: 25°C, temas süresi: 180 dk., pH: 5,7, adsorban miktarı: 5g/L ve çalkalama hızı: 150 rpm) ..	96
Şekil 4.91. PK, PKB, CA ve PKBCA'in çinko iyonlarının adsorpsiyon kapasitesine başlangıç konsantrasyonu değişiminin etkisi (T: 25°C, temas süresi: 180 dk., pH: 5,7, adsorban miktarı: 5g/L ve çalkalama hızı: 150 rpm).....	96
Şekil 4.92. (a) YK, YKB, CA ve YKBCA'in bakır iyonu gideriminin Langmuir adsorpsiyon izoterm grafiği, (b) PK, PKB, CA ve PKBCA'in bakır iyonu gideriminin Langmuir adsorpsiyon izoterm grafiği, (c) YK, YKB, CA ve YKBCA'in çinko iyonu gideriminin Langmuir adsorpsiyon izoterm grafiği, (d) PK, PKB, CA ve PKBCA'in çinko iyonu gideriminin Langmuir adsorpsiyon izoterm grafiği	97
Şekil 4.93. (a) YK, YKB, CA ve YKBCA'in bakır iyonu gideriminin Freundlich adsorpsiyon izoterm grafiği, (b) PK, PKB, CA ve PKBCA'in bakır iyonu gideriminin Freundlich adsorpsiyon izoterm grafiği, (c) YK, YKB, CA ve YKBCA'in çinko iyonu gideriminin Freundlich	

adsorpsiyon izoterm grafiği, (d) PK, PKB, CA ve PKBCA'in çinko iyonu gideriminin Freundlich adsorpsiyon izoterm grafiği..... 99

Şekil 4.94. (a) YK, YKB, CA ve YKBCA'nın bakır iyonu gideriminin Temkin adsorpsiyon izoterm grafiği, (b) PK, PKB, CA ve PKBCA'in bakır iyonu gideriminin Temkin adsorpsiyon izoterm grafiği, (c) YK, YKB, CA ve YKBCA'in çinko iyonu gideriminin Temkin adsorpsiyon izoterm grafiği, (d) PK, PKB, CA ve PKBCA'in çinko iyonu gideriminin Temkin adsorpsiyon izoterm grafiği..... 100

Şekil 4.95. (a) YK, YKB, CA ve YKBCA'in bakır iyonu gideriminin Dubinin-Radushkevich adsorpsiyon izoterm grafiği, (b) PK, PKB, CA ve PKBCA'in bakır iyonu gideriminin Dubinin-Radushkevich adsorpsiyon izoterm grafiği, (c) YK, YKB, CA ve YKBCA'in çinko iyonu gideriminin Dubinin-Radushkevich adsorpsiyon izoterm grafiği. (d) PK, PKB, CA ve PKBCA'in çinko iyonu gideriminin Dubinin-Radushkevich adsorpsiyon izoterm grafiği..... 101

Şekil 4.96. (a) YK, YKB, CA ve YKBCA'in bakır iyonu gideriminin Lagergren yalancı birinci dereceden adsorpsiyon kinetik modeli grafiği. (b) PK, PKB, CA ve PKBCA'in bakır iyonu gideriminin Lagergren yalancı birinci dereceden adsorpsiyon kinetik modeli grafiği. (c) YK, YKB, CA ve YKBCA'in çinko iyonu gideriminin Lagergren yalancı birinci dereceden adsorpsiyon kinetik modeli grafiği. (d) PK, PKB, CA ve PKBCA'in çinko iyonu gideriminin Lagergren yalancı birinci dereceden adsorpsiyon kinetik modeli grafiği. 105

Şekil 4.97. (a) YK, YKB, CA ve YKBCA'in bakır iyonu gideriminin Lagergren yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon kinetik modeli grafiği. (b) PK, PKB, CA ve PKBCA'in bakır iyonu gideriminin Lagergren yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon kinetik modeli grafiği. (c) YK, YKB, CA ve YKBCA'in çinko iyonu gideriminin Lagergren yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon kinetik modeli grafiği. (d) PK, PKB, CA ve PKBCA'in çinko iyonu gideriminin Lagergren yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon kinetik modeli grafiği. 106

Şekil 4.98. (a) YK, YKB, CA ve YKBCA'in bakır iyonu gideriminin Elovich adsorpsiyon kinetik modeli grafiği. (b) PK, PKB, CA ve PKBCA'in bakır iyonu gideriminin Elovich adsorpsiyon kinetik modeli grafiği. (c) YK, YKB, CA ve YKBCA'in çinko iyonu gideriminin Elovich adsorpsiyon kinetik modeli grafiği. (d) YK, YKB, CA ve YKBCA'in çinko iyonu gideriminin Elovich adsorpsiyon kinetik modeli grafiği. . 107

Şekil 4.99. (a) YK, YKB, CA ve YKBCA'in bakır iyonu gideriminin Bangham adsorpsiyon kinetik modeli grafiği. (b) PK, PKB, CA ve PKBCA'in bakır iyonu gideriminin Bangham adsorpsiyon kinetik modeli grafiği. (c) YK, YKB, CA ve YKBCA'in çinko iyonu gideriminin Bangham adsorpsiyon kinetik modeli grafiği. (d) PK, PKB, CA ve PKBCA'in

Çinko iyonu gideriminin Bangham adsorpsiyon kinetik modeli grafiği... 108

Şekil 4.100.(a) YK, YKB, CA ve YKBCA'ın bakır iyonu giderimi için Van't Hoff grafiği. (b) PK, PKB, CA ve PKBCA'ın bakır iyonu giderimi için Van't Hoff grafiği. (c) YK, YKB, CA ve YKBCA'ın çinko iyonu giderimi için Van't Hoff grafiği. (d) PK, PKB, CA ve PKBCA'ın çinko iyonu giderimi için Van't Hoff grafiği. 111



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Ağır metallerin vücuttaki sistem ve organlar üzerindeki etkileri.....	4
Çizelge 2.2. Ağır metal giderim yöntemleri avantajları ve dezavantajları (Hamutoğlu vd, 2012).....	7
Çizelge 2.3. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki farklar ve genel özellikler	12
Çizelge 4.1. Şişme testi sonuçları	45
Çizelge 4.2. Adsorbanların BET analizi sonucu elde edilen yüzey alanları	76
Çizelge 4.3. CA, YK, YKB, YKBCA, PK, PKB ve PKBCA'nın bakır adsorpsiyonu izoterm parametreleri.....	102
Çizelge 4.4. CA, YK, YKB, YKBCA, PK, PKB ve PKBCA'nın çinko adsorpsiyonu izoterm parametreleri.....	103
Çizelge 4.5. CA, YK, YKB, YKBCA, PK, PKB ve PKBCA'nın bakır adsorpsiyonu kinetik parametreleri.....	109
Çizelge 4.6. CA, YK, YKB, YKBCA, PK, PKB ve PKBCA'nın çinko adsorpsiyonu kinetik parametreleri.....	110
Çizelge 4.7. Van't Hoff grafiklerinin eğrilerinden elde edilen parametreler.....	113
Çizelge 4.8. Adsorpsiyonların ΔG° değerleri.....	114

1. GİRİŞ

Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği'ne göre su kirliliği; su kaynağının kimyasal, fiziksel, bakteriyolojik, radyoaktif ve ekolojik yönlerinin olumsuz yönde değişmesi şeklinde gözlenen ve doğrudan veya dolaylı yoldan biyolojik kaynaklarda, insan sağlığında, su kalitesinde ve suyun diğer amaçlarla kullanılmasında engelleyici bozulmalar yaratacak madde veya enerji atıklarının boşaltılması şeklinde tanımlanmıştır (SKKY, 2004).

Su kirliliğinin nedenleri; tarımsal faaliyet kaynaklı kirlilik, bitki besin maddeleri kaynaklı kirlilik, hayvansal atık kaynaklı kirlilik ve sanayi faaliyet kaynaklı kirlilik olarak sınıflandırılabilir. Kirlenme, suyun fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklerini olumsuz yönde etkilemekte ve kullanım alanlarını kısıtlamaktadır (Filiz, 2007).

Düşük konsantrasyonlarda ağır metal içeren endüstriyel atıksular bile ekosistemler için toksik etki gösterebilir. İnsan sağlığına etkileri, iki şekilde görülür; ya akut (ani) zehirlenmeye neden olur ya da vücutta yavaş yavaş birikip toksik etki oluşturur. Ağır metaller, organik kirleticilerden farklı olarak biyobozunur değildir kolaylıkla besin zincirine girebilmekte ve canlı organizmalarda birikmektedir (Esmat vd, 2017; Esmaeilli ve Khoshnevisan, 2016; Fu ve Wang, 2010).

Ağır metaller zehirleyici özelliklerine, ekosistemi kirletme etkilerine rağmen endüstride aktif olarak kullanılmaktadır. Endüstriyel faaliyetlerden kaynaklanan atık sulardaki ağır metal içeriği, çevreye verilmeden önce arıtılarak su kirliliği kontrolü yönetmeliğine göre izin verilen değerlerin altına düşürülmesi gerekmektedir (Adriano, 2001).

Ağır metal içeren endüstriyel atıksular, iyon değiştirme, kimyasal çöktürme, ters osmoz, nötralizasyon ve kimyasal çöktürme, adsorpsiyon, sorpsiyon, buharlaştırma, membran filtrasyon ve elektrokimyasal yöntemleriyle arıtılmaktadır Adsorpsiyon ile atıksulardan ağır metal iyonlarının giderimi en etkili yöntemlerden biridir ve birçok fiziksel, kimyasal ve biyolojik sistemlerde tercih edilmektedir (Şayan ve İngeç, 2015).

Doğada serbest halde veya Bileşikleri halinde bulunur. Bakır en çok elektrikli araçlarda elektrik kablolarında (%53), buhar boruları ve kazanları gibi yapı inşaatında (%16), endüstriyel makinelerde (%12), ulaşım (%8) ve diğer alanlarda (%11) kullanılır. Bakırın sulara fazla bulunması özellikle bakteri, deniz yosunları, mantarlar ve balıklar için zehirleyici etki yapar. İnsanlar tarafından alınan fazla miktardaki bakır karaciğerde ve midede rahatsızlıklara neden olur (Dündar vd., 2012).

Çinko, demir, alüminyum ve bakırdan sonra en çok kullanılan metaldir. En önemli kullanım alanları; kuru pil yapımı, kaplamacılık (galvanizleme) ve alaşımlarının yapımıdır (Yalçın vd., 1989).

Bu çalışmada; kalsiyum aljinat ve kalsiyum aljinat/biyokömür kompozit mikro küreleri sentezlenerek, sulu çözeltilerden bakır ve çinko iyonu giderimi için adsorban olarak kullanılmıştır. Adsorpsiyon mekanizması, temas süresi, sıcaklık, pH, adsorban miktarı ve başlangıç konsantrasyonu parametrelerinin bakır ve çinko giderim verimlerine etkileri ve adsorpsiyon kapasitelerine etkileri incelenmiştir.

Bu çalışmanın amacı, endüstriyel faaliyetler sonucu ortaya çıkan atıklar ile kalsiyum aljinat esaslı kompozit adsorbanlar oluşturmak böylelikle atık içerisinde yer alan yeniden kullanılabilir maddeleri değerlendirilebilmektir.

Bu kapsamda, sentezlenen mikro küreler sulu çözeltilerden ağır metal gideriminde adsorpsiyon mekanizmasına temas süresi, sıcaklık, pH, adsorban miktarı ve başlangıç konsantrasyonu parametrelerinin etkisi incelenmiştir. Deneysel çalışmalarda elde edilen verilerin, Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Raduskevich izoterm modellerine uygunluğu araştırılmış, Lagregren yalancı birinci ve ikinci dereceden, Elovich ve Bangham kinetik modelleri çalışılmış ve termodinamik hesaplamaları yapılmıştır. Bu tez, atık suların iyileştirilmesi ve biyokömür atıklarının adsorban haline dönüştürülmesi konusuna katkı sağlamayı hedeflemektedir.

2. KURUMSAL TEMELLER VE KAYNAK ÖZETLERİ

Bu çalışmada; biyokömür, kalsiyum aljinat ve kalsiyum aljinat/biyokömür kompozit mikro kürelerin ağır metal giderimine etkileri incelenmiştir. Bu nedenle sularda ağır metal kirliliği, etkileri ve giderimi, adsorpsiyon, aljinat biyopolimeri ve biyokömür hakkında teorik bilgiler sunulmuştur. Bu bölümde ise literatür araştırılması ve kaynak özetlerine yer verilmiştir.

2.1. Sulardaki Ağır Metal Kirliliği

Su kaynaklarının doğal veya antropojenik kaynaklarla kirlenmesi, güvenli su tüketimi ve kullanımında azalmalara neden olmaktadır. Evsel, endüstriyel ve tarımsal atıksu, çoğu gelişmekte olan ülkede sıklıkla çevreye deşarj edilmektedir. Elektrokaplama, metal kaplama tesisleri, derihane, boya, tekstil ve boyama üniteleri gibi endüstrilerden açığa çıkan atıksular, ağır metal kirliliğinin başlıca nedenidir (Gokila vd, 2017; Chowdhury vd, 2016).

Ağır metaller, uygun görülen seviyeleri aştığında, insan fizyolojisi ve diğer biyolojik sistemler üzerinde zararlı bir etkiye sahip olduğu bilinmektedir. Ağır metaller organizmaya solunum, sindirim ve deri teması ile alınır ve vücuttan kolaylıkla atılamazlar. Bu nedenle ağır metallerin büyük bir bölümü, biyolojik organizmalarda birikirler. Birikim; canlıların yapısında etkili dozlara ulaştıklarında, ciddi hastalıklara (tiroit, nörolojik, otizm ve kısırlık gibi) hatta ölümlere neden olabilirler (Özbolat ve Tuli, 2016; Kobya vd, 2005).

Ağır metaller zihinsel, nörolojik ve hormonal faaliyetleri etkilemektedir; bu nedenle insan davranışları üzerinde negatif etki yaratmaktadır. Kan ve dolaşım sistemi, toksin atma sistemleri, hormonal sistem, enerji üretim sistemleri, enzimler, mide, bağışıklık, sinir ve üretim sistemleri ve boşaltım sistemine etki etmektedir. Ayrıca, alerjik reaksiyonlara, genlerin değişime uğramasına, zararlı bakterilerin yanı sıra faydalı bakterilerin de ölümüne ve doku hasarına neden olmaktadır. Çizelge 2.1.'de ağır metallerin vücuttaki sistem ve organlar üzerinde etkileri gösterilmiştir (Filiz, 2007).

Çizelge 2.1. Ağır metallerin vücuttaki sistem ve organlar üzerindeki etkileri

Ağır Metaller	Sistem/Organ	Ağır Metal Etkisi
Hg Pb ⁺²	Merkezi Sinir Sistemi	Beyinde tahribat Nörolojik fonksiyonların azalması
Cd	Böbrek	Glomerular tahribat
Hg As	Üretim Sistemleri	Çocuk düşürme
Pb Cd As	Kan Dolaşımı	Kan hücresi azalması Hafif anemi Anemi
Cd As Hg Se Zn Cu	Solunum Sistemi	Anfizem Hücre aralarındaki lifli bağ dokunun artması Bronjit etkileri Solunum yolları iltihabı Akut zehirlenmeler
Hg Cu	Beyin	Deformasyon
As Cd As	Karaciğer Akciğer Cilt	Siroz Kanser Kanser
Cd Se Zn	İskelet	Osteomoloz Dişlerde çürüme Adele, eklem ağrıları
Cd As	Kromozom	Kromozomal bozukluk

2.1.1. Bakır

Bakır 1B grubunda bulunan bir ağır metaldir, bileşiklerinde +1 ya da +2 değerlik almaktadır. Kırmızımsı ve parlak kendine has bir rengi vardır. Bakır, metalik formda, cevher ve mineraller sayesinde oluşur ve insanlar tarafından kullanılan ilk metallerden biridir. Dövülüp çekilebildiğinden işlenmeye elverişli bir metaldir. Elektrik ve ısıyı çok iyi iletir. Metaller arasında gümüşten sonra elektriği en iyi ileten metaldir. Bakır, elektrik tesisatı, sıhhi tesisat, klima boruları ve çatı kaplamalarında kullanılan yüksek elektriksel ve termal iletkenliği, iyi korozyon direnci, imalat ve montaj kolaylığı,

çekici görünüm, hazır bulunabilirlik ve yüksek geri dönüştürülebilirlik özelliğine sahip bir endüstriyel metaldir (Gaetke ve Chow, 2003; Stern B.R. vd, 2007).

Bakır yaygın olarak kullanılan bir materyal olduğu için potansiyel bakır kirliliği kaynağı vardır. Ancak; insan yaşamı ve sağlığı için çok önemlidir, ancak tüm ağır metaller gibi potansiyel olarak da zehirlidir (Yu vd, 2000).

Canlı organizmalar için en zehirli olan ağır metallerden biri olan bakır, çevrede yaygın olan kirleticilerinden biridir. Akut bakır toksisitesi genellikle kazara yutulma ile ilişkilidir. Akut bakır zehirlenmesinde sistemik toksik etkiye bağlı hemoliz, gastrointestinal kanama, oliguri, azotemi, konvülsiyon, koma ve ölüm ile sonuçlanabilir. Bakırın kronik alımı sonucunda özellikle karaciğer olmak üzere bakırın çeşitli dokularda birikimi ile çeşitli patolojik değişiklikler meydana gelebilir. Dünya Sağlık Örgütü (WHO), bakır alımının 2 mg.L^{-1} 'i geçmemesi gerektiğini içeren geçici bir kılavuz yayınlamıştır. Bu nedenle, bakır içeren atıksular bertaraf edilmeden önce arıtım yapılması gerekmektedir (Luk C.H.J. vd, 2017; Stern B.R. vd, 2007; Aydın F. vd, 1992; Aksu ve İsoğlu, 2005).

2.1.2. Çinko

Çinko, yer kabuğunda en çok bulunan elementler arasında 23. sırada yer almaktadır. Parlak mavimsi açık gri renkli bir metaldir. Periyodik tablonun 2B grubunda bulunmaktadır. Sıradan sıcaklıklarda kristaldir; ancak 110°C ile 150°C arası sıcaklıklarda ısıtıldığında yumuşar ve şekillendirilebilir. Oksijen ve diğer ametallerle birleşik oluşturma isteği yüksek, oldukça reaktif bir metaldir (Gakwisiri vd, 2012).

Çinkonun parlak rengi nedeniyle plastik, kozmetik, fotokopi kağıdı, duvar kağıdı, baskı mürekkepleri gibi maddelerin üretiminde pigment olarak kullanılır. Kauçuk üretiminde nihai üründe bir ısı dağıtıcı olarak işlev görür. Çinkonun antioksidan özelliklere sahip olduğu ve cilt kaslarının erken yaşlanmasına karşı koruma sağlayabileceği düşünülmektedir. Dünya Sağlık Örgütü çinko için 0.05 mg.L^{-1} ve 5 mg.L^{-1} arasında geçici bir sınır belirlemiştir. Bu nedenle kozmetik endüstrisinde kremlerde önemli bir katkı maddesi olarak da kullanılır. Çinko, galvanizleme, pigment oluşumu, stabilizatörler, termoplastikler, alaşımlar ve piller için de kullanılır. Metalürjik işlemler sırasında, su kütlelerinde bir miktar metal de açığa çıkar. Büyük

miktarlarda ağır metallerin doğal çevreye salınması, örn. Tarım alanlarının kanalizasyon yoluyla sulanması, bir takım çevre sorunlarına yol açmıştır (Gakwisiri vd, 2012; Mishra ve Patel ,2009).

Çinko, sindirim yoluyla alındığında, nispeten toksik olmayan olarak kabul edilir. Ancak, fazla miktar alımında, büyüme ve yeniden üretimin bozulmasına yol açan sistem bozukluklarına neden olabilir. Çinko toksikozunun klinik belirtileri kusma, ishal, kanlı idrar, ikter (sarı mukus zar) olarak bildirilmiştir. Böbreklerde, eklemlerde ve üreme sistemlerinde disfonksiyonlar, kardiyovasküler sistem ve merkezi sinir sistemi ve periferik sinir sistemi, akut ve kronik hasara neden olur. Diğer etkiler, kanlı idrar, nörolojik bozukluk ile sonuçlanan ve ciddi ve kalıcı beyin hasarına neden olabilen gastrointestinal sistem ve idrar yolundaki hasara neden olur (Durube vd, 2007).

2.1.3. Atıksulardaki ağır metal iyonlarının giderim yöntemleri

Çevre korunumuna yönelik yönetmeliklerde kirleticilerin sınıflandırılması kapsamlı hale getirilmiştir. Bu yönetmeliklerde ağır metaller, öncelikli kirleticiler olarak nitelendirilmiştir. Çevreyi ve insanları korumak için toksik ağır metaller atık sulardan uzaklaştırılmalıdır (Fu ve Wang, 2010).

Ağır metal içeren suların arıtımında kullanılan başlıca yöntemler şunlardır;

- Kimyasal çöktürme,
- İyon değiştirme,
- Adsorpsiyon.
- Ultrafiltrasyon,
- Elektrokimyasal.

Ağır metal giderim yöntemlerinin her birinin kendi içinde avantajlı ve dezavantajlı olduğu durumlar vardır. Çizelge 2.2.'de hangi yöntemin hangi avantaja ve dezavantaja sahip olduğu gösterilmiştir.

Çizelge 2.2. Ağır metal giderim yöntemleri avantajları ve dezavantajları (Hamutoğlu vd, 2012)

Ağır Metal Giderim Yöntemi	Avantajları	Dezavantajları
Kimyasal Çöktürme	Basit ve ucuz	Yüksek konsantrasyonda uzaklaştırma zor Atık çamur oluşumu
İyon Değiştirme	Etkin uzaklaştırma ve saf ağır metalin geri kazanımı	Reçinelerin küçük partiküllere hassasiyeti Reçine değişim maliyeti
Membran Filtrasyon Yöntemi/Ultrafiltrasyon	Geri dönüşüm için saf atık elde edilmesi	Yüksek basınç Membran boyutu Yüksek maliyet
Elektrokimyasal Yöntemler	Metali yeniden kullanılabilir düzeyde geri elde edebilme	Sadece yüksek konsantrasyonlarda etkin Pahalı
Adsorpsiyon	Ucuz ve uygulanması kolay bir yöntem olması	Her metale karşı duyarlı adsorban üretiminin zorluğu

2.1.3.1. İyon değiştirme

Endüstriyel atıksu arıtımında ve proses sularının hazırlanmasında kullanılan bir ileri arıtma metodudur. Sistemin prensibi, su veya atıksu bünyesindeki istenmeyen anyon veya katyonların uygun bir anyon veya katyon tipi iyon değiştirici kolonda tutulmasıdır. İyon değişimi sağlayan maddeler; alüminyum silikatlar, zeolit, sentetik reçineler ve sülfolanmış karbonlu maddelerdir. İyon değiştirici ortamının faydalı ömrü, değiştirilen iyon miktarına, geçen atıksu debisine ve bu ortamı rejenere etmek için gerekli çözeltinin konsantrasyonuna bağlıdır. Çoğunlukla anyon ve katyon değiştiriciler ayrı ayrı kullanılırlar. Suların bulanık olması ve kolloid içermesi, reçinenin aktif yüzeyini azalttığı için sakıncalıdır (Fu ve Wang, 2010).

İyon değişimi ile ya tüm iyonlar bir çözeltiden çıkarılabilir ya da maddeler ayrılır. Bu nedenle, iyonik kirlenmenin ve tam deiyonizasyonun seçici olarak uzaklaştırılması ayırt edilebilir. Her ikisi arasındaki seçim, esas olarak, çözeltinin bileşimine ve gerekli olan dekontaminasyon derecesine bağlıdır (Dabrowski vd, 2004).

2.1.3.2. Kimyasal çöktürme

Çözünmüş ve askıdaki katı maddelerin fiziksel ve kimyasal durumunu, kimyasal madde ilavesiyle değiştirerek çökmeyi kolaylaştırma işlemidir. Çöktürme, temel olarak ilave edilen kimyasal maddenin kirletici maddeyi sürüklemesi ile veya çökebilir hale getirmesiyle gerçekleşir. Bazı durumlarda kimyasal madde ilavesi, atıksudaki çözünmüş madde konsantrasyonunun artışına neden olabilir. Bu nedenle kimyasal çöktürme, atıksu özellikleri mevsimsel değişimler gösterirse, orta derecede bir arıtma gerektiğinde veya çökeltim işlemini kolaylaştırmak ya da iyileştirmek için uygulanır. Ayrıca, ağır metal ve diğer toksik maddelerin giderilmesi amacıyla ön arıtma işlemi olarak kimyasal çöktürme uygulanabilir. Alıcı ortamın özelliğine bağlı olarak çıkış suyunda özel fosfor giderimi gerektiğinde, kimyasal çöktürme iyi bir çözüm niteliğindedir. Kimyasal çöktürmede kullanılan bazı kimyasal maddeler; $Al_2(SO_4)_3$, $Ca(OH)_2$ ve polielektrolitlerdir (Fu ve Wang, 2010).

2.1.3.3. Adsorpsiyon

Atık sulardan ağır metalleri uzaklaştırmak için kullanılan yöntemlerden biri de adsorpsiyondur. Diğer ağır metal giderim metotlarına göre basitliği ve maliyetin düşük olması sebebiyle atık su arıtma sistemlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Adsorpsiyon yöntemiyle ilgili bilgiler Bölüm 2.2.'de detaylı şekilde verilmiştir.

2.1.3.4. Membran Filtrasyon/Ultrafiltrasyon

Ultrafiltrasyon metodu, çözünmüş ve kolloidal maddelerin uzaklaştırılmasında yarı geçirgen membranların kullanıldığı basınç sürüklemeli membran prosesleridir. (Mungray vd, 2011).

Membran filtrasyon yönteminde en sık kullanılan ters osmoz işlemidir. Ters osmoz işleminde, yarı geçirgen bir zar kullanılır. Kimya ve çevre mühendisliği uygulamalarında, giderek popüler olan bir atık su arıtma tekniğidir. Dünyadaki suyun tuzdan arındırılması işlemlerinin %20'sinden fazlası ters osmoz tekniği ile yapılmaktadır (Shahalam vd, 2002).

2.1.3.5. Elektrokimyasal

Elektrokimyasal yöntemler, katot yüzeyinde metal iyonlarının kaplanması ve metalleri elementel metal halde geri kazanma yöntemidir. Elektrokimyasal atık su teknolojileri nispeten büyük sermaye maliyeti ve yüklü elektrik masrafı nedeniyle yaygın olarak uygulanmamaktadır. Bununla birlikte, atık su deşarjı ile ilgili çevresel düzenlemelerle, elektrokimyasal teknolojiler son yirmi yılda dünya çapında önemini tekrar kazanmıştır. Elektrokimyasal yöntemler; elektrokoagülasyon, elektrofiltrasyon ve elektrodpozisyon gibi yöntemlerden oluşur.

Elektrokoagülasyon; alüminyum ya da demir elektrotlarından, alüminyum ya da demir iyonlarını elektrikle çözündürerek yerinde koagülant üretimidir. Metal iyonu oluşumu, anotta gerçekleşir ve hidrojen gazı katottan salınır (Chen, 2004).

Elektrofiltrasyon; suyun elektroliziyle üretilen küçük hidrojen ve oksijen gazı baloncukları ile kirleticileri, su gövdesinin yüzeyinde tutan katı/sıvı ayırma işlemidir. Elektrofiltrasyon, endüstriyel atık sulardan ağır metal gideriminde geniş uygulama alanlarına sahiptir. Yapılan çalışmalarda, alüminyum elektrotlu elektrofiltrasyon tekniği ile atık suyun berraklaştırılması incelenmiştir. Demir, nikel, bakır, çinko, kurşun ve kadmiyum gibi bazı ağır metal iyonlarının %99 verimle uzaklaştırılabileceği bildirilmiştir (Belkacem vd, 2008; Sun vd, 2009).

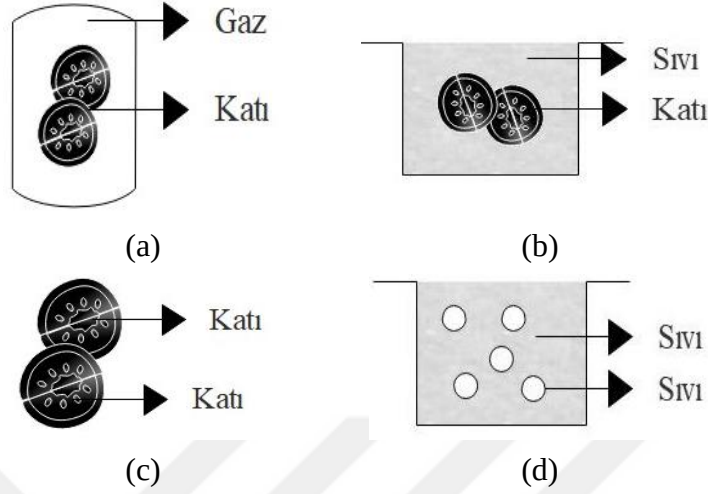
2.2. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon; iki faz arasındaki (sıvı-sıvı, sıvı-gaz, sıvı-katı ya da gaz-katı) arayüzde bir maddenin birikimine denir. Arayüzde biriken maddeye; adsorbat adı verilirken, adsorpsiyonun meydana geldiği bölüme ise adsorban adı verilmektedir (Yagub vd, 2014).

Bir yüzey veya ara yüzeydeki adsorpsiyon; büyük ölçüde atom, moleküller ve yüzeydeki adsorbatın iyonlar arasındaki bağlanma kuvvetlerinin bir sonucudur. Ağır metallerin çözeltilerden uzaklaştırılması için; çeşitli killer, aktif karbon, jeller, alümina, silika, zeolit gibi ticari adsorbanlar kullanılmaktadır (Kubilay vd, 2007).

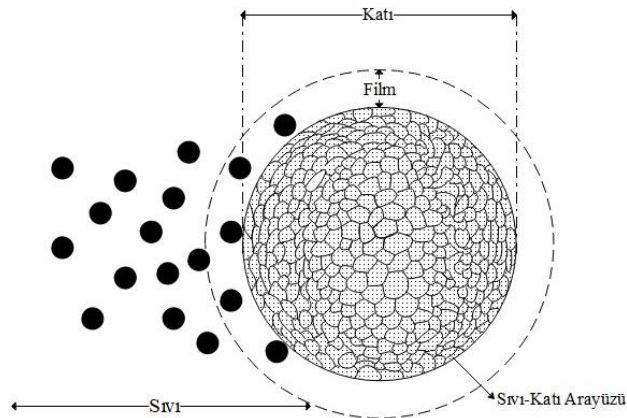
Adsorpsiyon işlemi, dört farklı şekilde görülebilir. 1) Katı-gaz sisteminde katı yüzeyinde arayüz oluşur (Şekil 2.1.(a)). 2) Katı-sıvı sisteminde katı yüzeyinde sıvı

adsorpsiyonu görülür (Şekil 2.1.(b)). 3) Katı-katı sisteminde arayüz oluşur (Şekil 2.1.(c)). Son olarak sıvı-sıvı bir sistemde ara yüz oluşur (Şekil 2.1.(d)) (Lakherwal, 2014).



Şekil 2.1. Dört farklı arayüz tipi; (a) Katı-gaz arayüzü, (b) Katı-sıvı arayüzü (c) Katı-katı arayüzü ve (d) Sıvı-sıvı arayüzü arasında gerçekleşen adsorpsiyonlar

Çözülmüş bir bileşiğin adsorban yüzeyine adsorpsiyonu dört adımda gerçekleşir. İlk olarak, gaz ya da sıvı fazda bulunan adsorbat, adsorbanı da içine alan bir film tabakası içine difüze olur. İkinci adımda, adsorbatın adsorban yüzeyinde ince film oluşturur. Üçüncü adım ise adsorbat, gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru hareket eder. Son adımda; adsorbat, gözenek yüzeyine bağlanır ve tutunma gerçekleşir (Şekil 2.2) (Bozkurt, 2012).



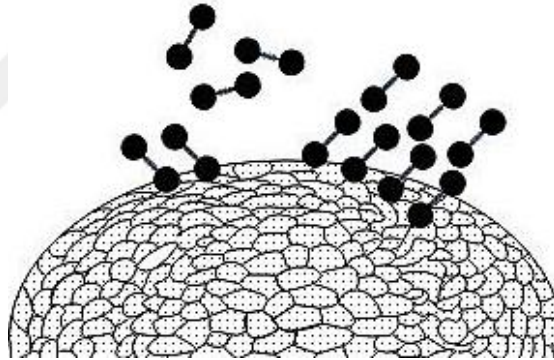
Şekil 2.2. Arayüz oluşumu

2.2.1. Adsorpsiyon türleri

Adsorpsiyon fiziksel, kimyasal, iyonik ve biyolojik adsorpsiyon olmak üzere dörde ayrılmaktadır. Adsorpsiyon işleminde, birçok tür adsorpsiyon birlikte veya ard arda görülebilir.

2.2.1.1. Fiziksel adsorpsiyon

Adsorban ile adsorbat arasındaki Van der Waals kuvvetleri ve dipol dipol etkileşmesi sonucunda gerçekleşen adsorpsiyona denir. İki molekül arasında, herhangi bir elektron paylaşımı ve elektron alışverişi olmamaktadır. Adsorplanan molekül, yüzey üzerinde hareketli konumdadır. Adsorpsiyon, tek tabakalı ya da çok tabakalı yani multimoleküler olabilir. Tepkime tersinirdir. Adsorpsiyon oldukça hızlı gerçekleşir. Fiziksel adsorpsiyon ısısı 2-5 kcal/mol'dür. Tüm fiziksel adsorpsiyonlar ekzotermiktir. Sıcaklıktaki artış ile adsorpsiyon verimi azalmaktadır (Demir ve Yalçın 2014; Arslanoğlu 2012; Hamutoğlu, vd, 2012; Aşkın 1994).

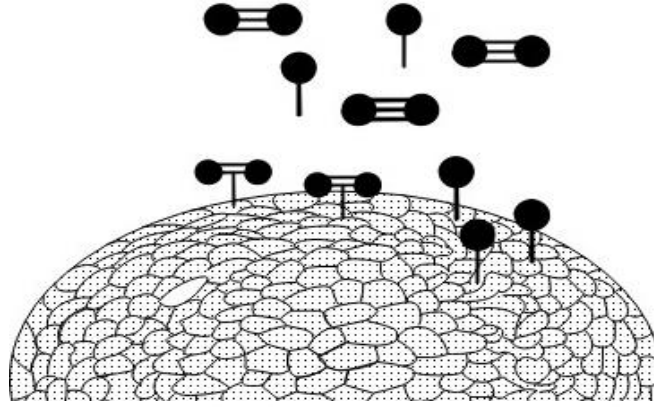


Şekil 2.3. Fiziksel adsorpsiyon

2.2.1.2. Kimyasal adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyonda, adsorban ve adsorbat arasında kuvvetli kimyasal bağlar bulunur. Bu bağlar genellikle kovalent bağdır. İki molekül arasında elektron alışverişi veya elektron paylaşımı olmaktadır. Adsorpsiyon tek tabakalıdır. Tepkime tersinmezdir. Yüzeyde moleküllerin bağlanacağı aktif noktalar tükenince adsorpsiyon durmaktadır. Adsorbat molekülleri, yüzey üzerinde hareket etmemektedir. Kimyasal adsorpsiyonda açığa çıkan adsorpsiyon ısısı, 10-50 kcal/mol'dür. Yüksek sıcaklıklarda

gerçekleştikten, sıcaklık artışıyla adsorpsiyon hızı ve verimi artmaktadır (Demir ve Yalçın 2014; Arslanoğlu 2012; Hamutoğlu, vd, 2012; Aşkın 1994).



Şekil 2.4. Kimyasal adsorpsiyon

Çizelge 2.3.'de fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki farklardan ve genel özelliklerden bahsedilmiştir.

Çizelge 2.3. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki farklar ve genel özellikler

Parametre	Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal Adsorpsiyon
Adsorban	Bütün katılar	Bazı katılar
Adsorbat	Çözünmüş maddeler Kritik sıcaklık altında bütün gazlar	Çözünmüş maddeler Bazı kimyasal reaktif gazlar
Bağ Tipi	Van Der Waals	Kimyasal Bağ
Sıcaklık Etkisi	Düşük sıcaklık	Yüksek sıcaklık
Adsorpsiyon Isısı	Düşük	Yüksek (reaksiyon ısısına uygun)
Hız (Aktivasyon enerjisi)	Çok hızlı	Aktif olmayan; düşük Aktif olan; yüksek
Desorpsiyon Hızı	Yüksekçe geri dönüşüm	Geri dönüşümsüz

2.2.1.3. İyonik adsorpsiyon

İyonik adsorpsiyon, elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisi ile iyonların yüzeydeki yüklü bölgelere tutunmasıyla gerçekleşmektedir. Bu durumda, zıt elektrik yüklerine sahip olan adsorbat ile adsorbanın, birbirlerini çekmesi önem teşkil etmektedir. Bu

nedenle, elektrik yükü fazla olan ve küçük çaplı olan iyonlar daha iyi adsorbe edilmektedir. İyonların eş yüklü olma durumunda daha küçük olan öncelik olarak yüzeye tutunma sağlamaktadır (Demir ve Yalçın 2014; Seyidoğlu, 2009).

2.2.1.4. Biyolojik adsorpsiyon (Biyosorpsiyon)

Biyosorpsiyon, organik ve inorganik metaller, boyalar ve kokuya neden olan maddelerin canlı veya ölü biyokütle kullanılarak giderilmesidir. Biyokütle olarak bakteri, mantar, alg, biyolojik atık su arıtma tesislerinin çamurları ve fermantasyon endüstrisi yan ürünleri kullanılabilir. Biyosorpsiyon, fizikokimyasal ve metabolik olarak bağımsız bir süreçtir. Biosorpsiyon işleminde, katı faz ve sıvı faz bulunur. Katı faza biosorbent, su içerisinde çözünmüş ya da süspansiyon halinde madde içeren sıvı faza da sorbat denmektedir (Arslanoğlu 2012; Fomina, ve Gadd 2014).

2.2.2. Adsorpsiyon izotermi

Adsorpsiyon izotermi, adsorbanın birim kütlesiyle sabit sıcaklıkta adsorbat konsantrasyonu başına adsorbe edilen kütle arasındaki ilişkiyi ifade etmektedir. Genel olarak adsorpsiyon izotermi, sulu bir gözenekli ortamdan veya sulu ortamlardan bir maddenin sabit sıcaklık ve pH'ta bir katı faza tutulmasını veya hareketliliğini yöneten olguyu tanımlayan eğridir (Tang vd, 2012; Foo ve Hameed, 2009).

Adsorpsiyon dengesi (adsorbe edilen miktar ile çözelti içinde kalan miktar arasındaki oran), adsorbatın, adsorbanla yeterli zamanda temas ettirildiği, adsorban içindeki adsorbat konsantrasyonu, arayüz konsantrasyonu ile dinamik bir dengede olduğu zamanın belirlenmesidir. Adsorpsiyon izotermilerinin anlaşılması ve yorumlanması, adsorpsiyon mekanizmasının iyileştirilmesi ve etkin tasarımı için kritik önem taşımaktadır. Deneysel adsorpsiyon izotermilerinin doğru yorumlanması matematiksel denklemler yardımıyla yapılabilir. Bu denklemler, adsorpsiyonun fiziksel modelini dikkate alan varsayımlarla türetilir. Bu varsayımlar ise deneysel gözlemlerin sonucuyla ortaya konulmaktadır (Foo ve Hameed, 2009; Dąbrowski, 2001).

Adsorsiyon işleminde, kinetik değerlendirme ilk yaklaşımdır. Böylelikle, adsorpsiyon dengesi hem adsorpsiyon hem de desorpsiyon oranlarının eşit olduğu bir

dinamik denge durumu olarak tanımlanmaktadır. İkinci yaklaşımın temeli olan termodinamik, çok sayıda adsorpsiyon izoterm modelinin türetilmesi için bir çerçeve sağlayabilir ve üçüncü yaklaşım olarak potansiyel teori, genellikle ana fikrin karakteristik eğrinin oluşumunda aktarılmasını sağlar (Foo ve Hameed, 2009).

İzoterm modelleri; tek, iki, üç dört ve beş parametrelili olarak sınıflara ayrılmaktadır. Tek parametrelili adsorpsiyon izotermi; Henry izotermidir. İki parametrelili izotermeler ise; Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Radushkevich, Hill, Jovanovic, Halsey, Harkin-Jura, Kiselev ve Flory-Huggins Elovich izotermeleri örnek olarak verilmiştir. Üç parametrelili izotermeler; Redlich-Peterson, Sips, Toth, Koble-Carrigan, Kahn, Radke-Prausniiz, Langmuir-Freundlich örnek olarak gösterilebilir. Baudu, Weber-Van ve Marczewski-Jaroniec dört parametrelili izoterm modeline örnektir. Fritz-Schlunder hem dört parametrelili hem de beş parametrelili izoterm modelleri geliştirmiştir (Ayawei vd, 2017).

Bu çalışmada; Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich ve Temkin izoterm modelleri incelenmiştir. Bu izotermelerle ilgili bilgiler aşağıda verilmektedir.

2.2.2.1. Langmuir izotermi

Bu model, adsorpsiyonların, adsorban üzerindeki spesifik homojen alanlarda meydana geldiğini ve birçok tek tabakalı adsorpsiyon işleminde başarılı bir şekilde kullanıldığını varsayar. Langmuir'in bu hipotezi bazı kısıtlamalarla birlikte fiziksel adsorpsiyona uygunabilse de genelde kimyasal adsorpsiyona uygun bir hipotezdir. (Langmuir, 1918; Dabrowski, 2001)

Langmuir teorisi ilk olarak gaz moleküllerinin metal yüzeylere adsorpsiyonunu tanımlamak için kullanılmıştır. Bu modelin, birçok adsorpsiyon işleminde de başarılı bir uygulama olduğu anlaşılmıştır (Gok ve Aytas, 2009).

Langmuir modeli, adsorbe edilen metal iyonlarının miktarı ile ifade edilebilir;

$$q_e = \frac{x}{m} = \frac{Q_{ab}C_e}{1+bC_e} \quad (2.1)$$

denklem (2.1)'de X (mg.L^{-1}); başlangıç konsantrasyonundan denge halindeki konsantrasyonun çıkarılmasıyla elde edilir. m (g.L^{-1}) ise adsorban konsantrasyonudur. Eğer denklem (2.1)'i lineer forma getirirsek;

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m k_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad (2.2)$$

şeklindedir (Donat R vd, 2005).

Bu denklemde C_e ; denge durumundaki adsorbat konsantrasyonu, q_e ; denge durumunda birim adsorban başına düşen adsorbat miktarı (mg.g^{-1} ya da mol.g^{-1}), q_m ; maksimum adsorpsiyon kapasitesi ve k_L (L.mg^{-1} ya da L.mol^{-1}) ise Langmuir sabitidir. C_e 'ye karşı C_e/q_e grafiği çizildiğinde grafiğin eğimi $1/q_m$ 'a eşit olmaktadır ve buradan q_m yani maksimum adsorpsiyon kapasitesi değerine ulaşılır. Grafiğin kayması ise $1/q_m k_L$ eşitliğini verir ve buradan da k_L (L.mg^{-1} ya da L.mol^{-1}) ye ulaşılır.

Langmuir izoterminin temel özellikleri, ayırma faktörü R_L denilen boyutsuz bir sabitle ifade edilebilir;

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (2.3)$$

burada K_L ; Langmuir sabiti (mg.g^{-1}) ve C_0 ; adsorbatın başlangıç konsantrasyonudur (mg.g^{-1}). $R_L > 1$ olduğunda adsorpsiyon elverişsiz olduğunu, $R_L = 1$ olduğunda lineer olduğunu, $0 < R_L < 1$ olduğunda elverişli olduğunu ve $R_L < 0$ olduğunda geri dönüşümsüz (tersinmez) olduğunu göstermektedir (Ayawei vd, 2017).

2.2.2.2. Freundlich izotermi

Freundlich izoterm, aslında deneysel verilerle elde edilen bir izoterm modelidir, ancak daha sonra heterojen yüzeylere sahip alanları destekleyen adsorpsiyon olarak yorumlanmıştır. Daha güçlü bağlanma alanlarının ilk önce sorpsiyon edildiği varsayılmaktadır. Bu izoterm, yüzeysel heterojenliği ve aktif alanların ve bunların enerjilerinin üstel dağılımını tanımlayan bir ifade vemektedir. Denklemi;

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (2.4)$$

şeklinde (Vijayaraghavan vd, 2005; Ayawei vd, 2017). Denklem (2.4)'ün her iki tarafında logaritması alınırsa;

$$\log q_e = \log k_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (2.5)$$

şeklinde elde edilir. Bu denklemde C_e ; denge durumundaki adsorbat konsantrasyonunu, q_e ; denge durumunda birim adsorban başına düşen adsorbat miktarı (mg.g^{-1} ya da mol.g^{-1}), k_F ise Freundlich sabiti ve $(1/n)$ adsorpsiyon yoğunluğu ifade etmektedir.

$\log(q_e)$ 'ye karşı $\log(C_e)$ grafiği çizilmesiyle k_F ve n sabitleri bulunur. Grafikten elde edilen doğrunun y eksenini kesim noktası $\log(k_F)$ 'yi ve eğimi de $1/n$ 'yi vermektedir. Bulunan bu değerler de Freundlich izoterm sabitleri olarak adsorpsiyonun doğasını daha iyi anlayabilme konusunda bize yardımcı olurlar.

2.2.2.3. Temkin izotermi

Temkin izoterminin türetilmesi, Freundlich denklemindeki gibi, sorpsiyon ısısında düşüşün logaritmik değil, doğrusal olduğunu varsayar. Katmandaki tüm moleküllerin soğurma ısısı, adsorbat-adsorban etkileşimlerine bağlı olarak doğrusal şekilde azalacaktır. Ayrıca, tabakadaki tüm moleküllerin adsorpsiyon (ΔH_{ads}) ısısının, artan yüzey kaplamasının bir sonucu olarak lineer olarak azaldığı varsayılmaktadır. Temkin izotermi sadece ara konsantrasyondaki iyon konsantrasyonları için geçerlidir. Temkin izoterm modelinin lineer şekli aşağıdaki gibi verilir (Vijayaraghavan vd, 2005; Ayawei vd, 2017):

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln k_T + \frac{RT}{b} \ln C_e \quad (2.6)$$

Bu denklemde, R ; ideal gaz sabiti ($8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$), T ; mutlak sıcaklık ve b (J.mol^{-1}); sorpsiyon ısısına bağlı Temkin sabitidir. k_T ; Temkin sabiti (L.g^{-1}), C_e ; denge durumundaki adsorbat konsantrasyonu ve q_e (mg.g^{-1} ya da mol.g^{-1}); denge durumunda birim adsorban başına düşen adsorbat miktarıdır.

2.2.2.4. Dubinin-Radushkevich izotermi

Yüksek derecede düzenlilik gösteren izotermilerin analizi için bir başka popüler denklem, Dubinin tarafından önerilmiştir. Dubinin-Radushkevich izoterm modeli, genel olarak Gaussian enerji dağılımı ile adsorpsiyon mekanizmasını heterojen yüzeylere ifade etmek için uygulanan deneysel bir adsorpsiyon modelidir. Model denklemi, gözenekleri doldurma mekanizmasını takip eden bir adsorpsiyona ait yarı deneysel bir denklemdir. Karakteristik gözenekliliği ve adsorpsiyonun görünür serbest enerjisini belirlemek için Dubinin-Radushkevich izotermi kullanılmıştır. Doğrusal form şu şekilde gösterilebilir (Dubinin, 1959; Celebi vd, 2007, Theivarasu ve Mylsamy, 2011; Ayawei vd, 2017):

$$\ln q_e = \ln q_m - k_{DR} \varepsilon^2 \quad (2.7)$$

Bu denklemde C_e ; denge durumundaki adsorbat konsantrasyonu, q_e ; denge durumunda birim adsorban başına düşen adsorbat miktarı (mg.g^{-1} ya da mol.g^{-1}), q_m ; maksimum adsorban kapasitesi, T ; mutlak sıcaklık, R ; gaz sabiti ($8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$), k_{DR} ; (L.mg^{-1} ya da L.mol^{-1}) Dubinin-Radushkevich sabiti, ε ; Polanyi potansiyelidir. ε denklemi ise;

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (2.8)$$

Şeklinde ifade edilir. Ortalama adsorplama enerjisi ise;

$$E = \frac{1}{\sqrt{2k}} \quad (2.9)$$

Şeklinde ifade edilmektedir.

2.2.3. Adsorpsiyon kinetiği

Adsorpsiyon dengesi çalışmaları, adsorpsiyonun etkinliğini belirlemek için önemlidir. Ancak, belirli bir sistemdeki adsorpsiyon mekanizmasının türünü tanımlamak da ayrı bir önem taşımaktadır. Adsorpsiyon mekanizmasını, kütle aktarımını ve kimyasal reaksiyon süreçlerini içeren potansiyel hız kontrol aşamalarını araştırmak amacıyla

deneysel verileri test etmek için kinetik modeller kullanılmaktadır (Febrianto vd, 2008).

Adsorpsiyon kinetikleri, sorpsiyon reaksiyonunun mekanizmasını ve reaksiyonun türünü tanımladığı için atıksu arıtımında önemli bir role sahiptir. Kinetik veriler, sulu çözeltideki iyonların tutunma hızını ve katı-sıvı arayüzündeki optimum zamanın bulunmasını sağlamaktadır. Bir çözeltide bulunan adsorbatın, bir adsorban tarafından adsorplanması dört basamakta gerçekleşir. İlk adımda adsorbat, adsorbanı kapsayan bir film tabakası sınırına doğru difüze olmaktadır. Daha sonra film tabakasına gelen adsorbat buradaki durgun kısımdan da geçerek adsorbanın gözeneklerine doğru ilerlemektedir. Daha sonra adsorbanın gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun meydana geldiği yüzeye doğru ilerlemektedir. Son olarak da adsorbat, adsorbanın gözenek yüzeyine tutunma işlemi meydana gelmektedir (sorpsiyon). Genelde ikinci ve üçüncü basamaklar hız belirleyici basamaklardır (Bektaş ve Öncel, 2004).

Kimyasal kinetik, kimyasal reaksiyonun hızını etkileyen deney koşullarının dikkatli bir şekilde izlenmesine ve uygun bir sürede dengenin sağlanmasına yardımcı olmaktadır. Bu, adsorpsiyon ve adsorban-adsorbat kompleksinin oluşumu hakkında bilgi verir ve etkileşimleri tanımlamak için uygun matematiksel modellerin geliştirilmesine yardımcı olur. Reaksiyon oranları ve bağımlı faktörler, kesin olarak bilindiğinde, endüstriyel uygulama için adsorban materyallerin geliştirilmesi için kullanılabilirliği ve adsorpsiyon sürecinin karmaşık dinamiklerini anlamada yararlı olacaktır (Gupta ve Bhattacharyya, 2011).

2.2.3.1. Lagergren yalancı birinci dereceden kinetik model

Yalancı birinci derece kinetik model, ilk olarak Lagergren tarafından uygulanmıştır. Lagergren yalancı birinci derece kinetik model, sıvı faz sistemlerdeki adsorpsiyonun hızını belirlemek için kullanılan en eski yöntemdir ve aynı zamanda en sık kullanılan modellerden biridir. Lagergren yalancı birinci derece kinetik denklemi:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (2.10)$$

şeklindedir. Burada k_1 ; birinci derece hız sabiti veya Lagergren kinetik model hız sabitini (dak^{-1} veya sa^{-1}), q_t ; ise t anında adsorplanan adsorbat konsantrasyonunu

(mg.g⁻¹) göstermektedir. Denklem (2.10)'un $t:0, q_t=0$ ve $t=t, q_t=q_e$ sınır koşullarına göre integrali alınırsa;

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2.11)$$

denklem (2.11) elde edilir (Lagergren, 1898) . Burada, q_e ve q_t ; sırasıyla dengede ve herhangi bir t anında adsorplanan miktarın adsorban kütlelerine oranıdır. Bu eşitlikte $(q_e - q_t)/t$ grafiğe geçirilirse lineer doğrunun eğimi k_1 ; katsayısının değerini verecektir.

Lagergren yalancı birinci derece kinetik model, başlangıçtaki 20-30 dakika arası için uygundur, bu model adsorpsiyonun tamamına uymaz. k_1 değeri, adsorbatın başlangıç konsantrasyonuna bağlıdır. k_1 değeri, genellikle adsorbatın başlangıç konsantrasyonu değerinin artmasıyla azalır (Gupta ve Bhattacharyya, 2011).

2.2.3.2. Lagergren yalancı ikinci dereceden kinetik model

Adsorpsiyon verilerinin analizinde kullanılan diğer bir kinetik modeldir. Yalancı ikinci derece kinetik model aşağıdaki eşitlikle tanımlanır.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (2.12)$$

Burada k_2 , Lagergren kinetik model hız sabitini (g.mg⁻¹.dk⁻¹ veya g.mg⁻¹.sa⁻¹), q_t ise t anında adsorplanan adsorbat konsantrasyonunu (mg.g⁻¹) göstermektedir. Denklem (2.12)'nin $t:0, q_t=0$ ve $t=t, q_t=q_e$ sınır koşullarına göre integrali alınırsa;

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (2.13)$$

şekline dönüşür. Bu eşitliğe göre t/q_t , t 'ye karşı grafiğe geçirilirse k hesaplanabilir. (Ho and McKay, 1999).

Denklemde k_2 değerini bulmak için öncelikle q_e değerini bulmak gereklidir. q_e değerini doğru bir şekilde belirlemek oldukça zordur çünkü birçok adsorbat-adsorban etkileşiminde, kimyasal adsorpsiyon ani ve hızlı bir cevabın ardından çok yavaş gerçekleşir. Böyle durumlarda sistemin dengeye ulaşp ulaşmadığını kestirmek zordur. Bu nedenle, sistemin dengeye geldiği an olan t zamanı, belli bir hata değerine sahiptir (Gupta ve Bhattacharyya, 2011).

2.2.3.3. Elovich kinetik model

Ürünlerin, desorbsiyonu olmadan katı bir yüzey üzerinde gazların kimyasal adsorpsiyonunu içeren reaksiyonlarda, oran, yüzey kaplamasındaki artışa bağlı olarak zamanla azalır. Bu tür aktif kimyasal adsorpsiyonu tarif etmek için en kullanışlı modellerden biri, Elovich denklemidir (Wua vd, 2009):

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha e^{-\beta q} \quad (2.14)$$

Denklem (2.14) düzenlenerek;

$$q_t = \beta \ln(\alpha\beta) + \beta \ln(t) \quad (2.15)$$

denklem (2.15) elde edilir. α ve β Elovich katsayıları sabittir. Elovich katsayıları, q_t 'ye karşı $\ln(t)$ grafiğinden hesaplanır (Chien ve Clayton, 1980).

Elovich denklemi ya difüzyon kontrollü bir süreçten ya da reaksiyon kontrollü bir süreçten türetilir. Elovich denklemi, enerjisel olarak heterojen bir yüzey üzerinde adsorpsiyona dayanıyorsa, β parametresi, aktivasyon enerjilerinin dağılımı ile ilgilidir, ancak denklem, adsorbat-adsorban için herhangi bir kesin mekanizma önermez (Zhang ve Stanforth, 2005; Mezenner ve Bensmaili, 2008).

2.2.3.4. Bangham kinetik model (Partikül içi difüzyon modeli)

Bangham kinetik model, gözenekli adsorbanlar için, adsorbat iyonlarının gözeneklere dağılımını da hesaba katan bir modeldir. Çoğu durumda, partikül içi difüzyon adsorbatın yüzeye doğru çekilme hızını hesaba katar. En basit haliyle Bangham kinetik model (partikül içi difüzyon) denklemi:

$$\log \log \left(\frac{C_e}{C_e - q_e V} \right) = \log \left(\frac{K_B}{2,303V} \right) + a_B \log t \quad (2.16)$$

şeklinde ifade edilir. Bu modele göre, $\log \log [C_e / (C_e - q_e V)]$ 'ye karşı $\log t$ grafiği çizilir. Buradan k_B ($\text{mg.g}^{-1}.\text{dk}^{-0.5}$) adsorpsiyonun hız sabiti grafiğin kaymasından çok rahat hesaplanabilir. Grafiğin eğiminden ise a_B hesaplanabilir. Denklemde V ; hacim, m ; adsorban miktarıdır (Weber ve Morris, 1963; Sampranpiboon ve Feng, 2016).

2.2.4. Adsorpsiyon termodinamiği

Farklı sıcaklıklarda, adsorpsiyon prosesinin ve adsorpsiyon davranışının kendiliğinden ilerleyip ilerlemediğinin incelenmesinde termodinamik parametrelerden yararlanılır. Bu parametreler entalpi (ΔH), Gibbs serbest enerjisi (ΔG) ve entropi (ΔS) dir. Adsorpsiyon kinetikleri sonuçta, proses verimliliğini kontrol eder (Nollet vd, 2003; Lia vd, 2005; Chowdhury vd, 2010).

Sistem denge durumdayken, adsorban yüzeyine tutunan adsorbatların adsorpsiyon hızları, adsorban yüzeyine tutunmuş adsorbatların desorpsiyon hızlarına eşittir. Yani, adsorbatın adsorban yüzeyindeki konsantrasyonu ve yığın çözeltideki konsantrasyonu sabittir (Doke ve Khan, 2013).

$$K = \frac{\alpha_s}{\alpha_e} = \frac{v_s C_s}{v_e C_e} \quad (2.17)$$

Burada K ; denge sabiti, α_s (mg.L^{-1}); denge anında giderilmiş olan adsorbat konsantrasyonu, α_e (mg.L^{-1}); Denge anında çözeltide kalan madde konsantrasyonudur. v_s ve v_e , adsorplanan adsorbatın ve çözeltideki adsorplanmayan adsorbatın aktiflik katsayılarıdır. C_s ; adsorban yüzeyindeki adsorbatın denge konsantrasyonu ve C_e ; adsorbatın yığın çözeltideki denge konsantrasyonudur.

Adsorpsiyon işleminin Gibbs serbest enerji değişimi, klasik Van't Hoff denklemiyle denge sabiti ile ilgilidir:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K \quad (2.18)$$

şeklindedir. ΔG° ; standart serbest enerji değişimidir. R ; ideal gaz sabitidir, T ; mutlak sıcaklık (K°) ve K ; adsorpsiyon denge sabitidir. Denge durumundayken, ΔG sıfıra eşit olduğu için denklem:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (2.19)$$

şeklını almaktadır.

Gibbs serbest enerji değişimi, aşağıdaki eşitliğe göre sabit sıcaklıkta entropi değişimi ve adsorpsiyon ısısı ile de ilgilidir;

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (2.20)$$

ΔH° , standart entalpi değışimi ve ΔS° , standart entropi değışimidir. Denklem (2.19) ve denklem (2.20) birleştirilip düzenlenirse;

$$\ln K = \frac{-\Delta G^\circ}{RT} = \frac{-\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (2.21)$$

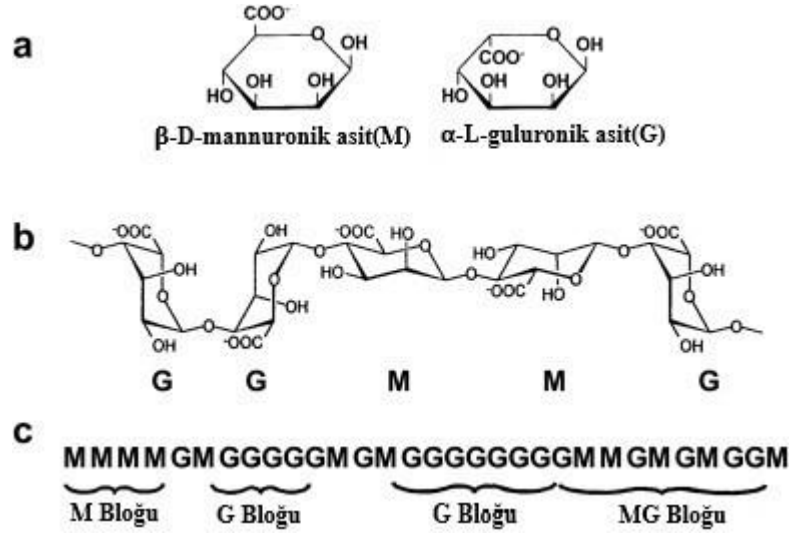
ΔH° , standart entalpi değışimi ve ΔS° , standart entropi değışimi değeri $\ln(K)$ 'ye karşı $1/T$ grafiğinden hesaplanabilir (Srivastava vd, 2007; Chowdhury vd, 2010; Doke ve Khan, 2012)

2.3. Aljinatlar

Bu bölümde aljinatların kimyasal yapısı, kullanım alanları, sentezi ve adsorpsiyonda kullanımlarından bahsedilmektedir.

2.3.1. Aljinatların kimyasal yapısı

Biyopolimerler olarak aljinik asit ve türevleri, son yıllarda özellikleri nedeniyle dikkat çekmektedir. Bu polimerlerin ana kaynağı bakteri ve kahverengi su yosunlarıdır. Kahverengi su yosunlarından elde edilen aljinatlar, mevsim ve büyüme durumlarına göre farklı yapısal ve kimyasal özellikler göstermektedir. Aljinatlar, değışken miktarlarda (1→4) bağı β -D-mannuronik asit (M) ve α -L-guluronik asitten (G) oluşan, düz zincirli kopolimerdir. Monomerler, sürekli mannuronat (M-blokları), guluronat (G-blokları) veya alternatif bloklar (MG-blokları) halinde dağılmaktadır. Aljinatlar; yapılarında karboksil ve hidroksil grupları içeren, toksik olmayan, biyoyumlu, biyobozunabilir ve biyoyapışma özelliklerine sahip maddelerdir. Şekil 2.5'de görüldüğü gibi aljinatın G ve M gruplarının dizilişı esas alındığında farklı birçok kompozisyonu bulunmaktadır. Aljinat bu anlamda 3 farklı fraksiyonda bulunabilir. İlk iki tipi genellikle homopolimerik molekülleri yani G ve M'nin sırasıyla düzgün dağılımından oluşurken, üçüncü fraksiyon ise iki monomerin hemen hemen eşit oranlarından dağılımı ile oluşmaktadır (MMMMMGGGGMMMMMGGGGGG) (Yaldizli ve Gürdağ, 2010; Morani vd., 2010; Morani vd., 2010; Draget vd., 2002).



Şekil 2.5. Aljinatların yapısal özellikleri: (a) aljinat monomerleri (M, G); (b) aljinat polimeri; (c) aljinat polimeri zincir yapısı (Draget ve Taylor, 2009)

Ticari olarak temin edilebilen sodyum aljinatların moleküler ağırlıkları, 32.000 ile 400.000 g.mol⁻¹ arasındadır. Aljinatın moleküler ağırlığının artırılması, ortaya çıkan jellerin fiziksel özelliklerini geliştirip iyileştirebilir. Bununla birlikte, yüksek moleküler ağırlıklı polimerden oluşturulan bir aljinat çözeltisi, büyük ölçüde viskoz hale gelir ve bu genellikle işletmede istenmeyen bir durumdur (Lee ve Mooney, 2011; LeRoux vd, 1999).

Aljinatlar, birçok kimyasal kompozisyona ve moleküler ağırlığa sahiptir ve bunun sonucunda biyolojik sistemlerde ve sulu fazda farklı özellikler göstermektedir. Biyouyumluluğu, düşük toksisite göstermesi, düşük maliyeti ve Ca²⁺, Mg²⁺, Ba²⁺ gibi divalent katyonlar varlığında basit jelasyonu, bu polimerin birçok uygulamada kullanılmasını sağlamıştır. Aljinatın jelasyonu, aljinatın belli iyonlara karşı afinitesine ve seçiciliğine bağlıdır. G blokları yüksek aljinatlar, daha fazla iyon bağlar ve sert ve güçlü yapıya sahip olurlar. M blokları yüksek aljinatların kopolimer zincirleri daha gevşektir. Bu zincir tipine sahip olan jeller, jel matriksi boyunca yüksek difüzyon oranlarına sahiptir (Öğmen, 2008).

2.3.2. Aljinatların kullanım alanları

Aljinik asit ve tuzlarının, yiyecek ve içecek endüstrisi, eczacılık sektörü, tıp alanında, tekstil ve kâğıt sanayinde, tarımda ve kozmetik alanında yaygın bir kullanımı vardır.

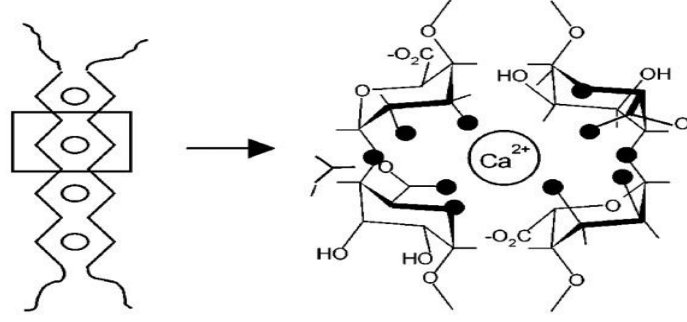
Tekstil ve kâğıt sanayinde, baskı ve boyamada boyaların akış özelliklerini kontrol etmek için kullanılır. Gıda endüstrisinde, aljinatlar genel olarak kalsiyum aljinat jelleri olarak kullanılmaktadır. Aljinat iki ve üç değerlikli iyonlar ile jel haline gelmektedir. Tıp alanında, yaraların iyileşmesindeki olumlu etkileri nedeniyle bazı hazır ticari pansuman malzemelerinin yapımında kullanılmaktadır. Diş hekimliğinde, diş tedavilerinde dolgu maddesi olarak ve ölçü alma maddesi olarak kullanılmaktadır. Tarımda, özellikle küre haline getirilerek pestisitlerin salımında kullanılmaktadır. Eczacılıkta, çeşitli moleküllerin veya partiküllerin kapsüllenmesi ve salımı için bir matris olarak, ilaç salımı ve ilaçların yarılanma ömrünün uzatılması için, tabletlerde dağıtıcı ve bağlayıcı ajan olarak, emülsiyon sistemlerinde stabilizatör olarak, yarı katı ve kozmetik preparatlarda kalınlaştırıcı ve süspansiyon ajanı olarak kullanılmaktadır (İnal, 2006).

Ağır metal giderimi için örnek olarak; Ge vd, 2016; Aljinat/jeo-polimer küreleri sentezleyerek, bakır sulu çözeltisinden bakır iyonu giderimi üzerine çalışmalar yapmıştır.

Fan vd, 2016; çalışmasında, antikanser ilaç uygulamasının etkinliğini artırmayı ve akıllı kontrollü salınımı hedeflemiş ve grafen oksit kontrollü salınımı üzerinde çalışmışlardır. Bu çalışma aljinatların tıp alanında kullanımına örnek olarak gösterilebilir.

2.3.3. Aljinat bazlı hidrojellerin sentezi

Karakteristik yumurta kutusu yapısındaki biyopolimerler, guluronik asit açısından zengin hidrojeller ile Ca^{+2} , St^{+2} , Ba^{+2} ve Fe^{+3} gibi iki değerlikli veya üç değerlikli katyonlarla katyonik köprüler oluşturarak iyonotropik jeller oluşturabilir (Şekil 2.6) (Zeeb vd, 2015).



Şekil 2.6. Kalsiyum aljinat için yumurta kafesi modeli (Braccini ve Perez, 2001)

Aljinatların, kalsiyumla çapraz bağlanması iki yöntemle gerçekleştirilebilir. Birincisi, çapraz bağlama iyonlarının bir dış rezervuardan aljinat çözeltisine transferi yani bir difüzyon yöntemidir. Bu yöntemde, sodyum aljinat çözeltisi, kalsiyum klorür çözeltisine damlalar şeklinde damlatılır. Kalsiyum konsantrasyonu, jelin kalınlığını belirleyen bir etmendir ve bu yöntemde jel oluşma hızı kontrol edilemez. İkincisi, iyon kaynağının aljinat çözeltisi içinde bulunduğu ve kontrollü bir tetikleyicinin (tipik olarak iyon kaynağının pH'ı veya çözünürlüğü), çapraz bağlama iyonlarının çözelti içine salınımını durdurduğu içsel ayar yöntemidir. Difüzyon yöntemi, kalınlık boyunca Ca^{+2} iyon konsantrasyonu dağılımına sahip olan jeller verirken, içsel ayar, kalınlık boyunca tekdüze iyon konsantrasyonlarına sahip jeller verir. Nötrken kalsiyum karbonat çözünmemektedir. Aljinatlı kalsiyum karbonata, glukon- δ -lakton eklenir ve yavaşça hidroliz olmasıyla ortamın pH'ı değiştirilir. pH'taki değişim kalsiyum karbonatın çözünmesini tetikler ve kalsiyum iyonları serbest kalmaya başlar. Böylelikle jel oluşum hızı ayarlanabilmektedir (Pawar ve Edgar, 2012).

2.3.4. Aljinatın adsorpsiyonda kullanımı

Literatürde, alglerin ağır metal iyonlarının gideriminde yüksek verimlere sahip olduğu ortaya konulmuştur. Bu çalışmaların devamında, aljinatların ağır metal giderim veriminin yüksek olduğu ile ilgili sonuçlar ortaya konulmuştur.

Aljinatların, ağır metal iyonlarının gideriminde kullanımı radyoaktif elementlerin adsorpsiyonu ile başlamıştır. Özellikle uranyum, toryum, amerisyum gibi radyoaktif elementlerin atık sulardan giderilmesiyle ilgili birçok çalışma bulunmaktadır. Bakır, kurşun, kadmiyum gibi ağır metallerin adsorpsiyonunda da aljinatlar kullanılmıştır.

Ağır metallerin gideriminde örnek olarak; Demey vd, 2018; “A novel algal-based sorbent for heavy metal removal” adlı çalışmasında, Aljinat/Fucus vesiculosus/PEI kompozit adsorbanının sulu çözeltilerden kurşun, bakır, kadmiyum, çinke ve nikel ağır metal iyonlarının giderilmesi üzerine çalışmaları gösterilebilir.

2.4. Biyokömürler

Bu bölümde, kalsiyum aljinat kürelerine katkılanarak kullanılan biyokömürler hakkında bilgi verilmektedir. Biyokütlenin pirolizi sonucunda elde edilen biyokütle ve biyokömürlerin kimyasal yapısı, biyokömür sentezi ve kullanımı hakkında detaylı bilgiler verilmektedir.

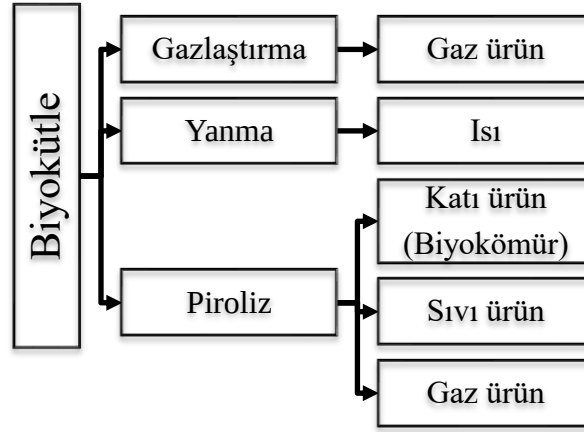
2.4.1. Biyokütle ve Biyokömürlerin Kimyasal Yapısı

Karbon, azot ve hidrojenden oluşan hidrokarbonlar biyokütle olarak adlandırılırlar. Fotosentez yapan yeşil yapraklı bitkiler, hayvansal dışkıları, meyve ve sebze atıkları ve algler biyokütle olarak tanımlanabilir.

Biyokütle yapısında, farklı oranlarda hemiselüloz bulunmaktadır. 1970'lerde yaşanan enerji kriz sonrasında, biyokütle kaynaklarından enerji kullanımı çok dikkat çekmiştir. Tarımsal atıklardan veya tarımsal artıklardan elde edilen enerji, yenilenebilir bir enerji kaynağıdır. Bu enerjinin kullanılması, fosil yakıtların aksine, atmosferik çevreye bir sera gazı olan karbondioksit salınımı yapmamaktadır. Bu amaçla, biyokütleden piroliz yöntemiyle biyokömür elde edilmektedir (Doğan, 2017; Tsai vd, 2006).

2.4.2. Biyokütleye uygulanan termokimyasal dönüşümler

Biyokütle, üç şekilde termokimyasal olarak dönüşür. Bu dönüşümler piroliz, gazlaştırma ve yanmadır (Şekil 2.7).



Şekil 2.7. Biyokütleyle uygulanan termokimyasal dönüşüm süreçleri ve elde edilen ürünler

2.4.2.1. Gazlaştırma

Gazlaştırma, kömür, linyit, biyokütle ve katı atıklar gibi tüm katı yakıtları katı halden gaz haline dönüştürmeye yarayan bir enerji dönüşüm işlemidir. Kısmi oksidasyonla, yüksek sıcaklıklarda (800-900°C) biyokütlenin yanabilir gaz karışımına dönüştürülmesi gazlaştırma olarak tanımlanmaktadır.

Gazlaştırma işlemi, vakumlu, atmosfer basıncı altında veya istenilen basınçta gazlaştırıcı içinde gerçekleştirilir ve CO ve H₂ karışımından oluşan bir gaz elde edilmektedir. Çıkan gaz temizlendikten sonra, yüksek sıcaklıkta ve yüksek basınçta yakılarak enerji üretilir (Mckendry, 2002).

2.4.2.2. Yanma

Biyokütlenin doğrudan yanma işlemi, evlerde ısı üretmek için kullanılan klasik bir uygulamadır. Odunun, bu şekilde geleneksel kullanımı çok az verimliliğe (%10) sahiptir ve aynı zamanda önemli ölçüde toz ve is emisyonlarına yol açmaktadır. Teknolojinin gelişimi, otomatik gaz temizleme ve pelet gibi standardize edilmiş yakıtların kullanımını içeren ısıtma sistemlerinin de gelişmesine öncülük etmektedir (Faaji, 2005).

Kömür ve biyokütlenin birlikte yakıldığı tesisler birçok Avrupa ülkesinde biyokütle için çok hızlı gelişen bir dönüşüm sürecidir. Bu yöntem yüksek verimlilik ve düşük emisyon değerleri sağlamaktadır.

2.4.2.3. Piroliz

Piroliz, biyokütlenin, oksijensiz ortamda 350°C'den daha yüksek sıcaklıklarda ısıtılma işlem görmesi ve organik moleküllerin parçalanmasıyla organik uçucular ve biyokömür elde etme işlemidir. Biyokütle pirolizi sonucunda, bir buhar fazı ve bir katı fazı oluşmaktadır. Oluşan buharı, yoğunlaştırarak biyoyakıt elde edilirken, uçuculuğu yüksek ve yoğunlaştırılmayan biyogaz elde edilmektedir. Biyokütlenin buharlaşmadan kalan kısmına, biyokömür denilmektedir. Yenilenebilir enerji (ısı, elektrik) üretmek için; her üç ürün de kullanılabilir (Laird vd, 2009; Bruun vd, 2011).

Piroliz koşulları; biyokömürlerin, biyoyakıtların veya biyogazın üretimini en üst düzeye çıkarmak için optimize edilebilir.

Biyokütle pirolizini etkileyen parametreler sıcaklık, ısıtma hızı, parça büyüklüğü, kalma süresi ve sürükleyen gaz akış hızıdır.

2.4.2.3.1. Sıcaklık etkisi

Sıcaklık piroliz reaksiyonunda en önemli parametrelerden biridir. Farklı sıcaklık profilleri, farklı verimlere ve farklı özelliklere neden olmaktadır. Williams E.A. ve Williams P.T., laboratuvar koşullarında sınıvlandırılmış yataкта plastik atık piroliz ürünlerini incelemiştir ve sıcaklık 500 ile 700°C arasında değiştirerek biyogaz verimini %9,79'tan %88,76'ya, biyoyakıt veriminin ise %18,44'ten %57,11'e yükseldiğini gözlemlemişlerdir (Li vd.,1999; Williams ve Williams, 1997).

2.4.2.3.2. Isıtma hızı etkisi

Isıtma hızı, biyokütlenin pirolizinde sıcaklığın artırılma hızıdır. Isıtma hızının tek başına piroliz ürünlerine etkisi azdır. Bu nedenle sıcaklık ve kalma süresi ile birlikte ele alınmaktadır. Kısa kalma süresi ve yüksek ısıtma hızında, gaz ürün verimi en fazladır. Ters durumlarında; sıvı ve katı ürün verimi gaz ürüne göre daha fazladır. Ayllon M. ve arkadaşları, et ve kemikli etlerin pirolizini sabit yataklı reaktörde, 300–900°C piroliz sıcaklığında ve 2–14°C/dak düşük ısıtma hızında çalışmışlardır. Son piroliz sıcaklığının etkisinin ısıtma hızının etkisinden çok daha önemli olduğu bulunmuş ve elde edilen katranda 120 civarında bileşik saptanmıştır (Bridgwater vd, 2002; Ayllon vd, 2006).

2.4.2.3.3. Parça büyüklüğü

Parçacık boyutunun pirolize etkisi; ısı ve kütle transferi direnci sebebiyle ürün verimini etkilemektedir. Parçacık boyutundaki artış ile kütle transferi sınırlaması söz konusu olur ve merkez sıcaklık yüzeyin sıcaklığından daha düşük olur. Böylece katı ürün veriminde artış olurken sıvı ve gaz ürünlerin veriminde azalma meydana gelir. (Akkuş, 2009; Ertaş, 2010).

2.4.2.3.4. Kalma süresi

Piroliz ürünlerinin kompozisyonlarına etki eden bir diğer parametre de reaktörde kalma süresidir. Reaktörde kalma süresinin az olması biyokömür verimini arttırmaktadır.

2.4.2.3.5. Sürükleyen gaz akış hızı

Azot akışı, piroliz ile üretilen buhar fazının kalma süresini etkiler, böylece daha yüksek akış oranları, ürünlerin reaksiyon ortamından hızlı bir şekilde uzaklaştırılmasını sağlar. Gaz verimi artan azot akış hızı ile artar, buna karşılık biyokömür verimi düşer, çünkü yoğunlaşmamış uçucular nitrojen akımı ile reaksiyon bölgesinden uzaklaştırılır (Pütün vd, 200).

2.5. Kaynak Özetleri

Kalsiyum aljinat kürelerin, ağır metal iyonlarının gideriminde kullanılması radyoaktif elementlerin giderimiyle başlamıştır. Daha sonrasında diğer ağır metallerin gideriminde kullanımı gerçekleştirilmiştir. Radyoaktif elementlerin gideriminin arttırılması ve adsorpsiyon koşullarının iyileştirilmesi adına çalışmalar devam etmektedir. Zhan vd, 2018; çalışmada, çapraz bağlı selüloz/sodyum aljinat ile polietilen modifiye edilmiştir. Adsorban olarak modifiye edilen PEI-RCSA, sulu çözeltilerde Cu^{+2} , Zn^{+2} ve Pb^{+2} 'nin karşılaştırmalı adsorpsiyonu incelenmiştir. PEI-RCSA'nın yapısal özelliklerini karakterize etmek için FTIR, SEM, TGA ve spesifik yüzey alanı analizi kullanılmıştır. PEI-RCSA'nın, adsorpsiyon kapasitesi üzerine pH, temas süresi ve ağır metal iyonlarının başlangıç konsantrasyonunun etkileri araştırılmıştır. Deneysel sonuçlar, PEI-RCSA ile metal iyonlarının uzaklaştırılmasının, pH'si 5 - 6 arasındaki başlangıç çözeltisinde, maksimum adsorpsiyon kapasitesi ile

pH'ye bağımlı bir süreç olduğunu ortaya çıkarılmıştır. Adsorpsiyon kinetiğini, yalancı ikinci dereceden kinetik model ile uyumlu olduğu ve difüzyon özelliklerin, adsorpsiyon kinetiğinin kontrolünde önemli bir rol oynadığı gösterilmiştir. Adsorpsiyon izotermine, Langmuir modeli ile uyumlu olduğunu söylemişlerdir. Cu^{+2} , Zn^{+2} ve Pb^{+2} 'nin PEI-RCSA ile gideriminde maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 177,1, 110,2 ve 234,2 mgg^{-1} olarak verilmiştir.

Yu vd, 2017; kalsiyum aljinatı yalnızca uranyum gideriminde kullanmak üzere çalışmışlardır. Çalışmada pH ve sıcaklık parametrelerini incelemişlerdir. Sıcaklık artışıyla giderim veriminde düşüş görülmüştür. Ayrıca, pH'ın 7 olduğu durumda maksimum giderim verimi elde edilmiştir. En uygun izoterm modeli olarak, Redlich-Peterson izoterm modeli belirlenmiştir. Kinetik çalışmalar yürütülmüş ve adsorpsiyonun, yalancı birinci dereceden kinetik modele uygun olduğu ortaya konulmuştur. Kalsiyum aljinat adsorbanının ulaştığı maksimum adsorpsiyon kapasitesi 237,15 mg/g olarak hesaplanmıştır.

Uranyum adsorpsiyonu üzerine yapılan bir diğer çalışma ise Basu vd, 2017; tarafından gerçekleştirilmiştir. Çalışmada, kitosan-kalsiyum aljinat mikro küre kompozitleri sentezlenmiştir. Kitosan-kalsiyum aljinat, kitosan tozu ve kalsiyum aljinat mikro kürelerin, uranyum giderim verimleri karşılaştırılmıştır. Kitosan tozunun, uranyuma oldukça duyarlı olduğu, ayrıca; kitosan-kalsiyum aljinat kompozitinin de kitosan olması sebebiyle uranyum gideriminde yüksek verim sağladığı görülmüştür. Kalsiyum aljinat mikro kürelerinin verimi, farklı başlangıç konsantrasyonu denemelerinde %70'i geçemezken, kitosanın hem kompozit formunun hem de toz formunun giderim verimi %95'in altına düşmemiştir. Sentezlenen kompozitin, pH'sine bağlı giderim verimi incelendiğinde, pH'sının 4,5 olduğu durumda maksimum giderim verimi elde edildiği görülmüştür. Çalışmada, kompozitin maksimum adsorpsiyon kapasitesi 34,7 mg/g olarak hesaplanmıştır.

Hua vd, 2017; karboksilatlı selüloz nanokristal-sodyum aljinat (CCN-Alg) hidrojel boncukları çapraz bağlama yöntemiyle sentezlemişlerdir. Kompozit boncukların yapısı ve özellikleri; TEM, FTIR, SEM, XPS, TGA ve zeta potansiyel ölçümü ile karakterize edilmiştir. Pb^{+2} iyonunun %76'sının yüksek bir oranı ilk 2 saatte adsorbe edilmiş ve 3 saat sonra adsorpsiyon dengesine neredeyse ulaşılmıştır.

Deneyisel verilerin, Langmuir izoterm modeliyle uyumlu olduğu ve 338,98 mg.g⁻¹ adsorpsiyon kapasitesi elde edilmiştir. Lagergren yalancı ikinci dereceden kinetik modeliyle uyumlu olduğu ve termodinamik analizlerle adsorpsiyonun kendiliğinden ve endotermik bir süreçte gerçekleştiği görülmüştür. Wanga vd, 2016 dondurularak kurutma yöntemiyle hazırladıkları kalsiyum aljinat aerojeli (CAA), Pb²⁺ iyonlarının uzaklaştırılmasında kullanmışlardır. Deney sonuçları, CAA, Pb²⁺ için yüksek seçicilik ve adsorpsiyon kapasitesi göstermektedir. CAA'nın, sulu çözeltide Pb²⁺'nin %96,4'ünü uzaklaştırdığı görülmüştür. Pb²⁺ için CAA'nın maksimum adsorpsiyon kapasitesi; 390,7 mgg⁻¹ olarak belirlenmiştir. Ayrıca; desorpsiyon işlemi de gerçekleştirilerek tekrar kullanımın mümkün olduğu belirlenmiştir.

Do ve Lee, 2013; biocharealginat (BAC), biyokömür ve aljinatın kalsiyum klorür (CaCl₂) karışımı çözeltisi damlatılarak başarılı bir şekilde sentezlemişlerdir. BAC'nin adsorpsiyon karakteristikleri, kurşun iyonlarının Pb²⁺ sulu bir çözeltiden uzaklaştırılmasıyla araştırmışlardır. Pb²⁺'in maksimum adsorpsiyonu, 120 dakikalık adsorpsiyon süresinde ve pH 5'de gözlemlenmiştir. BAC'nin kurşun adsorpsiyon denge verileri, Langmuir ve Freundlich denklemleri ile uyumlu bulunmuştur. Freundlich izoterminden daha iyi bir uyum gösteren Langmuir izotermine dayanarak, BAC'nin (BC/AG=8/1) Pb²⁺'in maksimum adsorpsiyon kapasitesi 263,158 mgg⁻¹ bulunmuştur.

Papageorgiou vd, 2006; Laminaria Digitata'dan elde edilen yüksek M/G oranına sahip olan aljinat ile kalsiyum çapraz bağlı tanecikler şeklinde asidik solüsyonlarda, Cu²⁺, Cd²⁺ ve Pb²⁺ sorpsiyonu üzerine çalışmışlardır. Bu alg türünden elde edilen aljinatın yüksek M/G oranı, büyük olasılıkla araştırılan metallerin artan adsorpsiyon kapasitesi için belirleyici faktördür. Bu; mannuronik asidin, iyon değiştirme mekanizmasından sorumlu olduğunu gösterir. Deneylerden elde edilen veriler Langmuir, Freundlich ve Sips modelleri ile yorumlanmıştır. Sips denklemi, deney sonuçlarıyla en iyi uyumu sağlamıştır ve materyal için sorpsiyon alanlarının heterojenliğini göstermiştir. pH'ın, işlem hacmi üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu bulunmuştur. Sorpsiyon kapasitesi, H⁺ ve metal iyonları arasındaki bir mekanizmayı işaret ederek, pH 4,5'te maksimum bir değere ulaşmıştır.

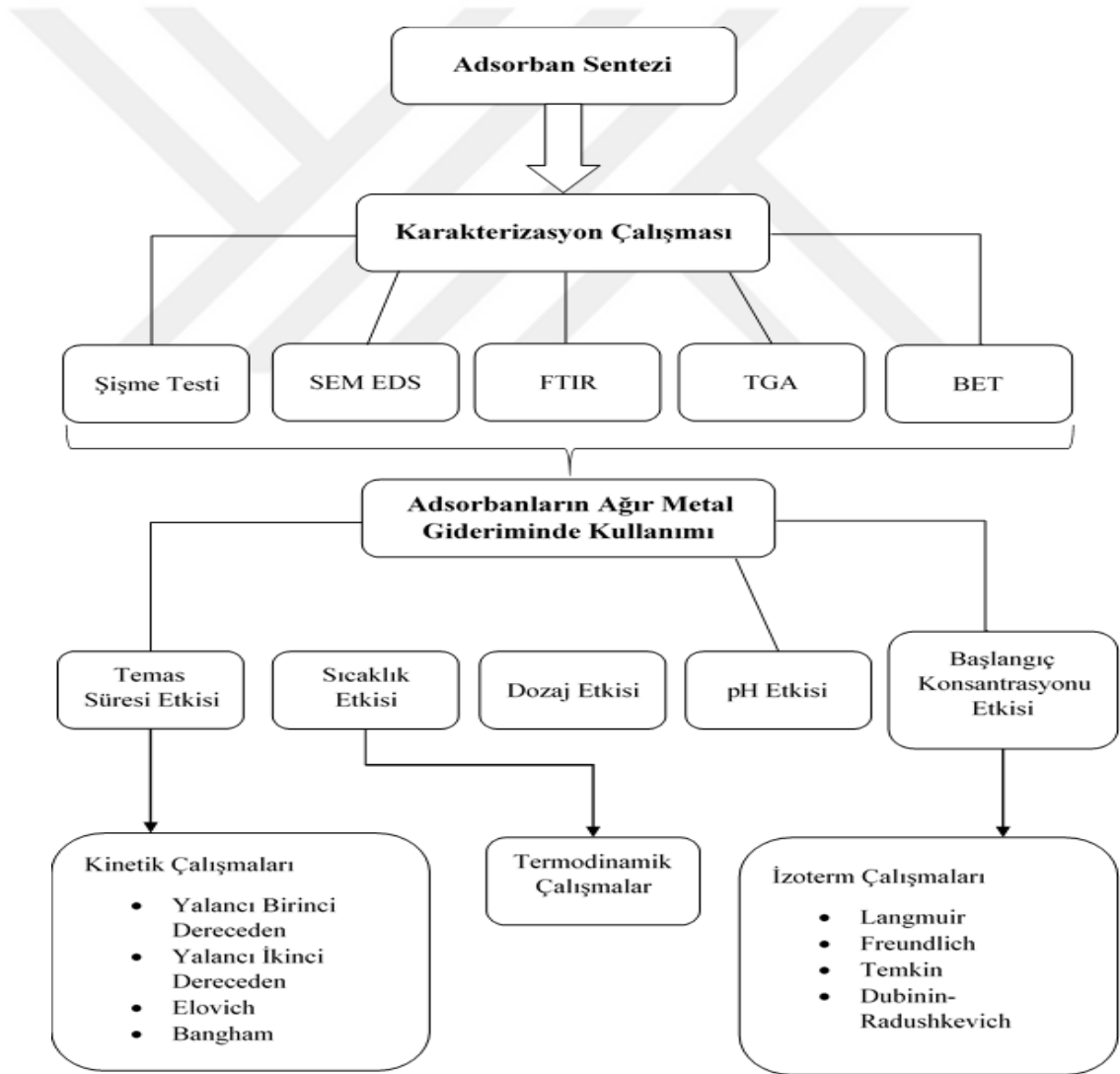
Bayramoglu vd, 2002; mantar türü *Lentinus Sajor-caju*, Ca^{+2} iyonlarının varlığında sıvı kütleme yöntemi ile alginat jeli içine immobilize edilmiştir. Kadmiyum'un, canlı ve ölü mantar biyokütlesi ile biyosorbsiyonu, immobilize edilmiş mantar biyokütlesinin biyosorbsiyon kapasitesini arttırmıştır. Kadmiyumun, başlangıç konsantrasyonunun, pH'sının ve sıcaklığın biyosorpsiyon giderim verimi üzerine etkisi araştırılmıştır. *Lentinus Sajor-caju*'nun canlı ve ölü mantarları için maksimum deneysel biyosorbsiyon kapasitesi sırasıyla $104,8 \pm 2,7$ mg, Cd (II) g^{-1} ve $123,5 \pm 4,3$ mg Cd (II) g^{-1} olarak sonuçlanmıştır.

Costa ve Leite 1991; *Chlorella Homosphaera* katkılanmış sodyum aljinat küreleri ile tek başına veya katkılı halde, kadmiyum ve çinko biyosorpsiyonunu çalışmışlardır. 20 ile 41 mg/L kadmiyum, 75 ve 720 mg/L çinko konsantrasyonları test edilmiş ve her durumda metal giderim verimi %100'e yakın değerlere ulaşmıştır. Bu metaller, kombinasyon halinde bulunduğu, adsorpsiyon veriminde azalma tespit edilmiştir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Materyal ve yöntem bölümü beş temel başlık halinde açıklanmıştır. Biyokömürün sentezi, adsorban olarak kullanılan kalsiyum aljinat ve kalsiyum aljinat/biyokömür mikro kürelerinin sentezi, karakterizasyon analizleri, ağır metal iyonlarının giderimi ve adsorpsiyon izotermi, kinetiği ve termodinamiği incelenmiştir. Bu çalışmada adsorban olarak kullanılan maddeler; ham yer fıstığı kabuğu (YK), ham pirinç kabuğu (PK), yer fıstığı kabuğu biyokömürü (YKB), pirinç kabuğu biyokömürü (PKB), kalsiyum aljinat (CA) ve kalsiyum aljinat/biyokömür kompozitleridir (YKBCA ve PKBCA).

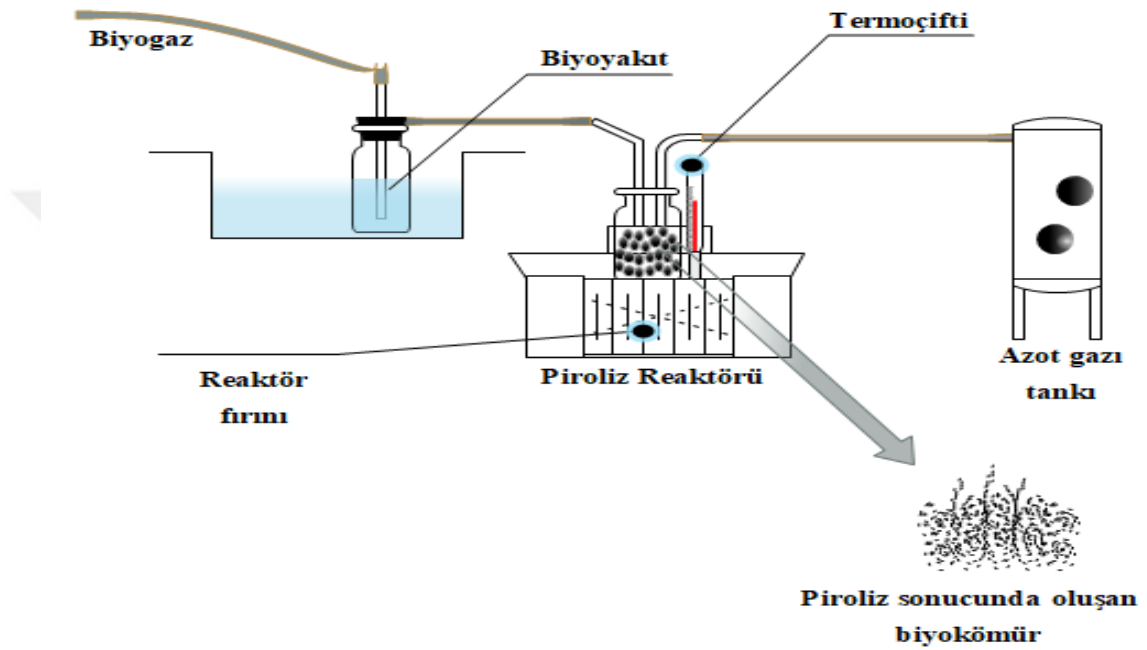
Bu çalışmanın akış şeması Şekil 3.1.'de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Çalışmanın akış şeması

3.1. Biyokömür Sentezi

Biyokömür sentezi için kullanılan biyokütleler; yer fıstığı kabuğu ve pirinç kabuğudur. Piroliz işlemi öncesinde, yer fıstığı kabuğu ve pirinç kabuğu yıkama ve kurutma işlemlerinden geçirilmiştir. Kuruyan kabuklar, önce öğütücüde öğütülmüş, daha sonra elekten geçirilmiştir. Son işlem olarak; piroliz reaktöründe piroliz işlemi gerçekleştirilmiştir. Piroliz reaktörünün şematik gösterimi Şekil 3.2’de gösterilmiştir.



Şekil 3.2. Piroliz reaktörü şematik gösterimi

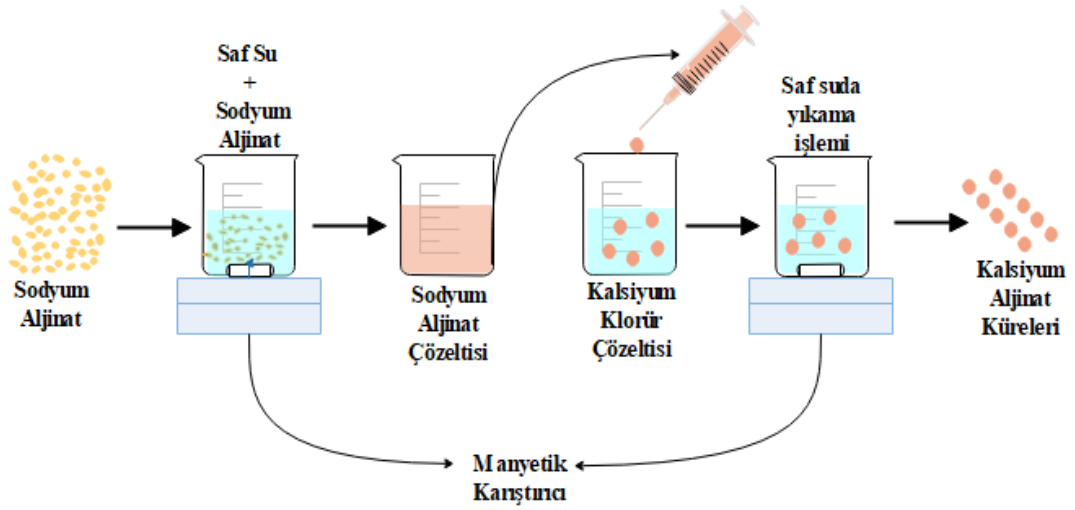
Piroliz işleminin ilk safhası, 10°C/dk ısıtma hızında 550°C'ye bekletilerek, ikinci safhası, 1 saat boyunca 550°C'ye bekletilerek gerçekleştirilmiştir. Deney düzeneği Şekil 3.3'de gösterilmiştir.



Şekil 3.3. Piroliz reaktörü deney düzeneği

3.2. Kalsiyum Aljinat ve Kalsiyum Aljinat/Biyokömür Kompozit Kürelerin Sentezi

Sigma Aldrich marka sodyum aljinat (Na-Alg) ve Merck marka kalsiyum klorür dihidrat ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) kimyasalları piyasadan temin edilmiştir. Saf suda % 2'lik 200 mL sodyum aljinat çözeltisi ve 0.5 M, 250 mL kalsiyum klorür çözeltisi hazırlanmıştır. Sodyum aljinat çözeltisi, suda uzun sürede çözündüğü için hazırlanan aljinatlı çözelti, oda sıcaklığında bir gece 50 rpm karıştırma hızında manyetik karıştırıcıda çözünmeye bırakılmıştır. Her iki çözelti, kullanımdan önce manyetik karıştırıcıda 250 rpm karıştırma hızıyla birer saat karıştırılmıştır. Kalsiyum klorür çözeltisi, sentez süresince behere aktarılarak manyetik karıştırıcıda 135 rpm hızda karıştırılmıştır. Sodyum aljinat çözeltisi, kalsiyum klorür içine damla damla aktarılmıştır (Şekil 3.4). Oluşan mikro küreler, birbirleri ile temas etmemiştir.



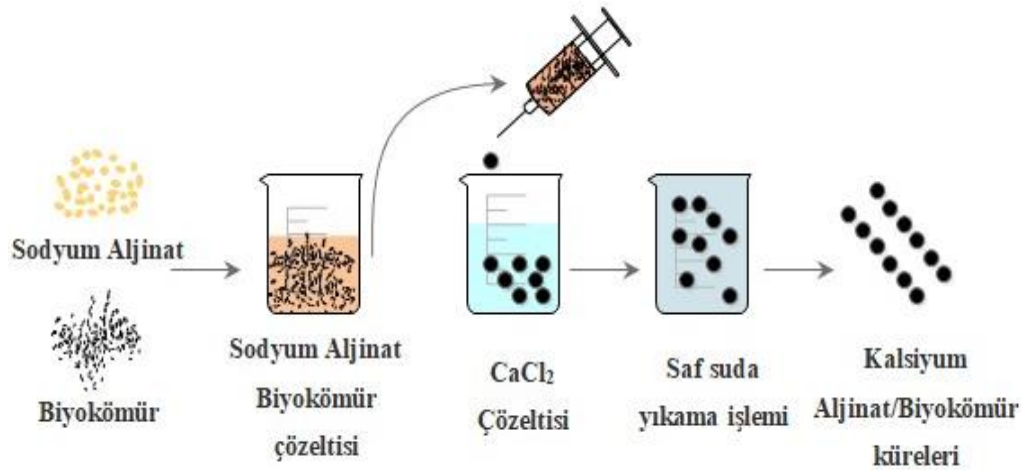
Şekil 3.4. Kalsiyum aljinat mikro küre sentezinin şematik gösterimi

Sodyum aljinatın, damlama hızını düzenleyebilmek için şırınga pompası kullanılmıştır. Şırınga pompasının akış hızı 10 mL/dakika olarak ayarlanmıştır. Şırıngadaki sodyum aljinat çözeltisi bittikten sonra, kürelerin olgunlaşması ve şekillerinin sabitlenmesi için, kalsiyum klorür çözeltisi içersinde 1 saat kadar daha karıştırmaya bırakılmıştır. Ardından, kalsiyum klorür çözeltisi süzülerek mikro küreler elde edilmiştir. Küreler, safsızlıkları gidermek için saf su ile dolu beherde 1 saat karıştırılmıştır. Yıkama işleminin etkili olması için, 15 dakikada bir saf su tazelenmiştir. Daha sonra süzülen küreler, 2 gün oda sıcaklığında kurutulmuş ve kullanıma hazır hale getirilmiştir. Şekil 3.5.'te, kalsiyum aljinat mikro kürelerin sentezi için kurulan deney düzeneği gösterilmektedir.



Şekil 3.5. Kürelerin sentezlendiği deney düzeneği

Biyokömür katkılı aljinat kürelerin sentezi de aynı şekilde gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.6). Bölüm 3.1.'de bahsedilen biyokömür sentezlenerek, sodyum aljinat çözeltisine ağırlıkça % 5, % 10, % 15 ve % 20 katkılanmıştır. Daha sonra Şekil 3.5.'teki deney düzeneğinde küreler sentezlenmiştir.



Şekil 3.6. Kalsiyum aljinat/Biyokömür küre sentezi şematik gösterimi

3.3. Adsorpsiyon İşlemi

YK, YKB, YKBCA, PK, PKB, PKBCA ve CA adsorban olarak kullanılarak, atık sulardan bakır ve çinko ağır metal iyonlarının uzaklaştırılması üzerine çalışma yapılmıştır. Adsorpsiyon çalışmaları, temas süresi, sıcaklık, adsorban miktarı, pH ve ağır metallerin başlangıç konsantrasyonu parametrelerindeki değişime göre yürütülmüştür. Her bir parametrenin özellikleri, Bölüm 4.2.'de gösterilmiştir. Adsorpsiyon prosesleri çalkalamalı su banyosunda 180 rpm hızda gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.7).



Şekil 3.7. Adsorpsiyon işleminin gerçekleştiği çalkalamalı su banyosu ve numuneler

3.4. Adsorbanların Karakterizasyonu

Bu bölümde, YK, YKB, YKBCA, PK, PKB, PKBCA ve CA'nın şişme kapasitesi, termogravimetrik eğilimi, organik bileşenleri ve yüzey alanı-gözenek boyutu gibi özellikleri belirlemede kullanılan tekniklere yer verilmiştir.

3.4.1. Şişme testi

YKBCA, PKBCA ve CA'dan homojen görünümde 10'ar adet küreler seçilmiş ve çapları ölçülüp ortalaması alınarak ortalama çap değeri hesaplanmıştır. Seçilen 10'ar kürenin kütleleri ölçülmüş ve bu değer ortalama alınarak ortalama küre kütlesi hesaplanmıştır. Daha sonra küreler, içinde su bulunan beherde 48 saat bırakılarak

şışmeleri gözlemlenmiştir. 48 saatin sonunda küreler beherden çıkarılmış ve kürelerin yüzeyindeki su damlacıkları oda sıcaklığında kurutulmuştur. Kürelerin şiştikten sonraki kütleri ve çapları ölçülerek ortalama kütle ve çap değerleri hesaplanmıştır. Şişme testinden önceki ve sonraki değerler arasında yüzde farkı denklem 3.1 ve denklem 3.2'den hesaplanmıştır.

$$K\ddot{u}tle\ değişimi\ (\%) = \left(\frac{m_{şışmış} - m_{kuru}}{m_{kuru}} \right) \times 100 \quad (3.1)$$

$$K\ddot{u}tle\ değişimi\ (\%) = \left(\frac{m_{şışmış} - m_{kuru}}{m_{kuru}} \right) \times 100 \quad (3.2)$$

3.4.2. Taramalı elektron mikroskobu-enerji dağılımlı spektrometresi (SEM-EDS)

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), görüntü oluşturmak için ışıktan çok elektron kullanan bir mikroskoptur. SEM, yakın mesafeli özelliklerin yüksek bir büyütme ile incelenebileceği yüksek çözünürlükte görüntüler üretir. Daha yüksek büyütme, daha geniş odak derinliği, daha yüksek çözünürlük ve örnek gözlem kolaylığı ile SEM, bugün araştırma alanlarında en çok kullanılan aletlerden biridir (ISU, 2018).

Enerji dağılımlı spektrometresi (EDS); katı maddelerden seçilen küçük alanların ($\geq 1\ \mu m$) elementel ve kimyasal analizini yapar. Bu tekniğin temeli, odaklanmış elektron demetinin X-ışınlarını uyarmasına dayanır. Numunedeki elementlerden gelen karakteristik X-ışınlarının, yoğunluğu/şiddeti standart numunelerinki ile kıyaslanarak %1'lik hata payıyla nicel konsantrasyonlar belirlenebilir. Bununla birlikte, karakteristik X-ışını sayesinde elementlerin foton enerjileri ya da dalga boyları nitel olarak tespit edilebilir. Belirlenen elementlerin numune içindeki nicel dağılımları % biğiminde hesaplanabilir. Bu elementlerin yüzeyde nasıl dağıldığını gösteren iki boyutlu haritalar ile elementel konsantrasyonlar elde edilebilir (ODTÜ, 2018).

3.4.3. Fourier transform kızılötesi spektroskopisi (FTIR)

FTIR analizi, bir malzeme tarafından emilen kızılötesi bölgedeki dalga boyu aralığını ölçer. Bu, bir materyalin numunelerine kızılötesi radyasyon (IR) uygulanarak gerçekleştirilir. Numunenin çeşitli dalga boylarında, kızılötesi ışığın enerjisini

emmesi, malzemenin moleküler bileşimini ve yapısını belirlemek için ölçülür (InnovaTech, 2018). Analiz sonuçları, bir numunenin moleküler bileşimini ve yapısını belirleyebilir.

3.4.4. Termogravimetrik analiz cihazı (TGA)

Termogravimetrik analiz (TGA), bir numunenin kütlesinin sıcaklık değiştikçe zaman içinde ölçüldüğü bir termal analiz yöntemidir. Bir termogravimetrik analiz cihazı, sürekli olarak kütleyi ölçerken, bir numunenin sıcaklığı zaman içinde değişmektedir. Kütlenin (% kütle olarak ifade edilir) zamana veya sıcaklığa karşı çizilen grafiğine TG eğrisi adı verilir. Malzemenin termal kararlılığının belirlenmesinde TG eğrilerinden yararlanılır (Pan vd, 2016).

3.4.5. Yüzey karakterizasyon cihazı (BET)

BET cihazı; katı veya toz numunelerin azot ortamında fiziksel adsorpsiyon yöntemiyle adsorpsiyon izoterm eğrisinin elde edilmesini ve bu izoterm eğrisiyle de numunenin tek ya da çok noktalı yüzey alanın, gözenek boyutunun ve gözenek boyut dağılımının belirlenmesini sağlar. (Brunauer vd, 1938).

Bir tozun spesifik yüzey alanı, katı maddenin yüzeyi üzerindeki bir gazın fiziksel olarak adsorpsiyonu ve yüzeydeki monomoleküler bir tabakaya karşılık gelen adsorbat gaz miktarının hesaplanmasıyla belirlenir. (Particle Analytial, 2018).

3.5. Sentezlenen Adsorbanların Ağır Metal Gideriminde Kullanılması

Bu bölümde temas süresi, sıcaklık, adsorban miktarı, pH ve başlangıç konsantrasyonu parametrelerinin adsorpsiyon üzerine etkileri incelenmiştir.

3.5.1. Temas süresinin adsorpsiyon üzerine etkisi

YK, YKB, YKBCA, PK, PKB, PKBCA ve CA ile 5 g/L adsorban miktarı, 25 mg/L başlangıç konsantrasyonu, 25°C sıcaklık ve bakır için pH 5.9 çinko için pH 5.7 ile hazırlanan çözeltilerin temas süresi 5, 15, 30, 60, 90 ve 180 dakika olan 6 farklı adsorpsiyon çalışması yapılmıştır. Adsorpsiyon çalışmaları, 150 rpm karıştırma hızında çalkalamalı su banyosunda gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalar hem bakır hem

de çinko iyonlarının adsorpsiyonu için ayrı ayrı yürütülmüştür. Adsorpsiyon sonrası, ağır metal iyonlarının denge konsantrasyonları, atomik absorpsiyon spektroskopisiyle (AAS) belirlenmiştir. Her bir çalışmadaki giderim verimi ve adsorpsiyon kapasitesi değerleri hesaplanarak, grafikleri çizilmiştir.

3.5.2. Sıcaklık değişiminin adsorpsiyon üzerine etkisi

YK, YKB, YKBCA, PK, PKB, PKBCA ve CA ile miktarları 5 g/L, başlangıç konsantrasyonu 25 mg/L, temas süresi 2 saat ve bakır için pH 5.9 çinko için pH 5.7 ile hazırlanan çözeltilerin kendi değerlerinde tutularak, 20°C, 30°C, 50°C ve 70°C adsorpsiyon sıcaklıklarına sahip 4 farklı adsorpsiyon çalışması yapılmıştır. Adsorpsiyon çalışmaları, 150 rpm karıştırma hızında çalkalamalı su banyosunda gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalar hem bakır hem de çinko iyonlarının adsorpsiyonu için ayrı ayrı yürütülmüştür. Adsorpsiyon sonrası, ağır metal iyonlarının denge konsantrasyonları AAS ile belirlenmiştir. Her bir çalışmadaki giderim verimi ve adsorpsiyon kapasitesi değerleri hesaplanarak, grafikleri çizilmiştir.

3.5.3. Adsorban miktarı değişiminin adsorpsiyon üzerine etkisi

Başlangıç konsantrasyonu 25 mg/L, sıcaklık 25°C, temas süresi 2 saat ve bakır için pH 5.9 çinko için pH 5.7 ile hazırlanan çözeltilerin kendi değerlerinde tutularak adsorban miktarı (dozajı) 5, 10, 15 ve 20 g/L olan 4 farklı adsorpsiyon çalışması yapılmıştır.

Adsorpsiyon çalışmaları, 150 rpm karıştırma hızında çalkalamalı su banyosunda gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalar hem bakır hem de çinko iyonlarının adsorpsiyonu için ayrı ayrı yürütülmüştür. Adsorpsiyon sonrası, ağır metal iyonlarının denge konsantrasyonları AAS ile belirlenmiştir. Her bir çalışmadaki giderim verimi ve adsorpsiyon kapasitesi değerleri hesaplanarak, grafikleri çizilmiştir.

3.5.4. pH değişiminin adsorpsiyon üzerine etkisi

Çalışmada başlangıç konsantrasyonu 25 mg/L, YK, PK, YKB, PKB, CA, YKBCA ve PKBCA olmak üzere her biri için miktarları 5 g/L, temas süresi 2 saat, sıcaklık 25°C tutularak, pH'ı 3, 5, 7, 9 ve 11 olan 5 farklı adsorpsiyon çalışması yapılmıştır. 25 mg/L çinko çözeltisinin kendi pH'ı 5,7 ölçülürken, 25 mg/L bakır çözeltisinin pH'ı 5,9

olarak ölçülmüştür. İstenilen pH değerlerine ulaşmak için 0,1 M hidroklorik asit ve 0,1 M sodyum hidroksit çözeltileri hazırlanmıştır. Asidik değerlere ulaşmak için adsorpsiyon ortamına damla damla hidroklorik asit eklenerek pH değeri pH-metre ile ölçülmüştür. Aynı şekilde; bazik değerlere ulaşmak için adsorpsiyon ortamına damla damla sodyum hidroksit eklenerek pH değeri pH-metre ile ölçülmüştür. Bu çalışma hem bakır hem de çinko iyonlarının adsorpsiyonu için ayrı ayrı yürütülmüştür.

Adsorpsiyon çalışmaları, 150 rpm karıştırma hızında çalkalamalı su banyosunda gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalar hem bakır hem de çinko iyonlarının adsorpsiyonu için ayrı ayrı yürütülmüştür. Adsorpsiyon sonrası, ağır metal iyonlarının denge konsantrasyonları AAS ile belirlenmiştir. Her bir çalışmadaki giderim verimi ve adsorpsiyon kapasitesi değerleri hesaplanarak, grafikleri çizilmiştir.

3.5.5. Başlangıç konsantrasyonu değişiminin adsorpsiyon üzerine etkisi

YK, YKB, YKBCA, PK, PKB, PKBCA ve CA olmak üzere her biri için miktarları 5 g/L, çalışma sıcaklığı 25°C, temas süresi 2 saat ve pH hazırlanan çözeltilerin kendi değerlerinde tutularak, 25, 50, 100 ve 200 mg/L başlangıç konsantrasyonlarına sahip 4 farklı adsorpsiyon çalışması yapılmıştır. Bu çalışma hem bakır hem de çinko iyonlarının adsorpsiyonu için ayrı ayrı yürütülmüştür. Önce 1000 mg/L'lik stok çözeltiler hazırlanmış, sonra istenilen başlangıç konsantrasyonları bu stok çözeltilerden seyreltme yapılarak elde edilmiştir. Çinko stok çözeltisi çinko asetat dihidrat, bakır stok çözeltisi ise bakır asetat monohidrattan hazırlanmıştır.

Adsorpsiyon çalışmaları, 150 rpm karıştırma hızında çalkalamalı su banyosunda gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalar hem bakır hem de çinko iyonlarının adsorpsiyonu için ayrı ayrı yürütülmüştür. Adsorpsiyon sonrası, ağır metal iyonlarının denge konsantrasyonları AAS ile belirlenmiştir. Her bir çalışmadaki giderim verimi ve adsorpsiyon kapasitesi değerleri hesaplanarak, grafikleri çizilmiştir.

3.6. Adsorpsiyon İzotermi

Bölüm 3.5.5'ten elde edilen farklı başlangıç koşullarındaki adsorpsiyon kapasitesi değerleri kullanılarak Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Raduskevich izoterm modelleri çalışılmıştır. Bu çalışmalar hem çinko hem bakır iyonlarının adsorpsiyonu için ayrı ayrı yürütülmüştür. Her bir izoterm modeline ait adsorpsiyon

izoterm eğrisi incelenmiş korelasyon katsayıları kıyaslanarak 1'e en yakın değer uygun izoterm modeli olarak belirlenmiştir.

3.7. Adsorpsiyon Kinetiği

Bölüm 3.5.1'den elde edilen farklı temas sürelerindeki adsorpsiyon kapasitesi verileri kullanılarak Lagergren yalancı birinci dereceden kinetik modeli, yalancı ikinci dereceden kinetik modeli, Elovich kinetik modeli ve Bangham kinetik modeli çalışılmıştır. Bu çalışmalar hem çinko hem bakır iyonlarının adsorpsiyonu için ayrı ayrı yürütülmüştür. Her bir kinetik modelin grafiğinin korelasyon katsayıları kıyaslanarak 1'e en yakın değer uygun kinetik modeli olarak belirlenmiştir.

3.8. Adsorpsiyon Termodinamiği

Bölüm 3.5.2'den elde edilen farklı sıcaklık değerlerindeki adsorsiyon kapasitesi verileri bölüm 2.2.4'te bahsedilen Van't Hoff denkleminde kullanılarak adsorpsiyon termodinamik parametreleri belirlenmiştir. Bu çalışmalar hem çinko hem bakır iyonlarının adsorpsiyonu için ayrı ayrı yürütülmüştür. Adsorpsiyonun endotermik ya da ekzotermik olup olmadığı belirlenmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu bölümün birinci kısmında; YK, YKB, YKBCA, PK, PKB, PKBCA ve CA'nın karakterizasyon analizi sonuçlarına yer verilmiştir. İkinci kısmında; adsorpsiyon çalışmalarının sonuçları incelenmiştir. Üçüncü kısımda; çalışılan kinetik, izoterm modelleri ve termodinamik parametreleri incelenmiştir.

4.1. Adsorbanların Karakterizasyonu

Adsorbanların karakterizasyonu için şişme testi, SEM-EDS, FTIR, TGA ve BET analizleri sonuçlarına yer verilmektedir.

4.1.1. Şişme testi sonuçları



Şekil 4.1. (a) Kurutma işlemi yapılmamış biyokömür katkılı kalsiyum aljinat kürelerinin görünümü, (b) kurutma işlemi yapılmış biyokömür katkılı kalsiyum aljinat kürelerinin görünümü



Şekil 4.2. Kurutma işlemi yapıldıktan sonra biyokömür katkılanmış kalsiyum aljinat küresinin görüntüsü ve çapı

Şekil 4.1.'de görüntülendiği üzere kurutma öncesi kürelerin ortalama çapları 4 mm'dir.

Şekil 4.2.'de görüldüğü üzere kurutma sonrası kürelerin çapı ortalama 1,2 mm olduğu

gözlemlenmiştir. Şişme testi sonuçlarına göre kütle değişimi %28,57, çap değişimi ise %66,66 olarak hesaplanmıştır (Çizelge 4.1.).

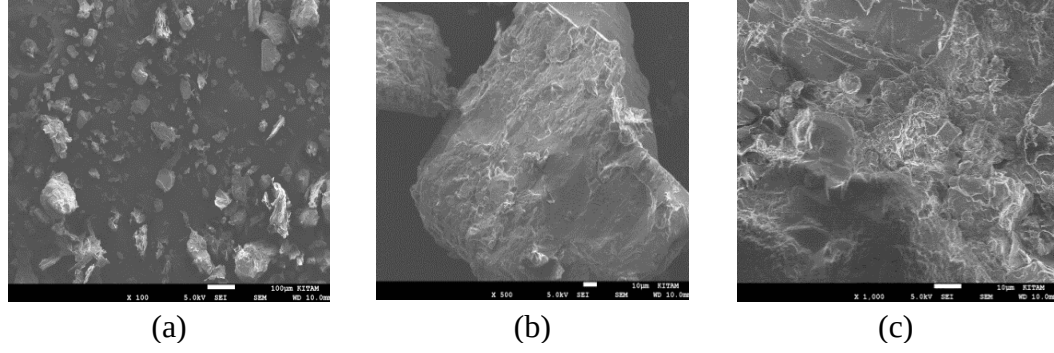
Çizelge 4.1. Şişme testi sonuçları

Parametre	Şişme sonrası	Şişme öncesi	% Değişim
Kütle _(ortalama) (g)	0,0045	0,0035	28,5700
Çap _(ortalama) (mm)	4,0000	1,2000	66,6600

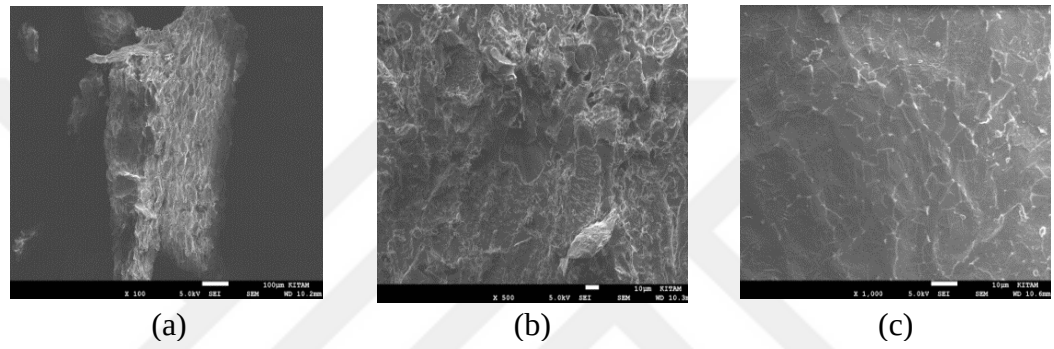
4.1.2. SEM-EDS analiz sonuçları

Adsorbanların, adsorpsiyon öncesi ve sonrası içyapısındaki özellikler taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiş ve yüzey görüntüleri elde edilmiştir. Bakır ve çinko adsorpsiyonunda, kullanılan kalsiyum aljinat kürelerin çapı 1,13-1,17 mm aralığında ve kalsiyum aljinat/biyokömür kompozit kürelerin çapı 1,08-1,12 mm aralığında olduğu belirlenmiştir. Adsorpsiyon çalışmalarında, hidrojel özelliği gösteren bu mikro kürelerin çaplarının bir miktar artması beklenirken, mikro kürelerin çaplarının küçülmüş olduğu gözlenmiştir. Bu, taramalı elektron mikroskobu uygulanmasından önce, iletken olmayan malzemeler için yapılan altın-paladyum kaplama ön işleminden kaynaklanmıştır. Kaplama işlemi esnasında, içinde nem muhafaza eden maddelerin tuttuğu su buharlaşır. Görüntülenen bu üç mikro kürenin, içlerinde muhafaza ettikleri su molekülleri, uçarak mikro kürelerin çapını belirgin bir biçimde küçültmüştür. Sentezlemenin son basamağı olan kurutma işleminin yeterince uygulanmasına rağmen mikro kürelerin yapılarında halen bir miktar su molekülü tutulduğu gözlenmiştir.

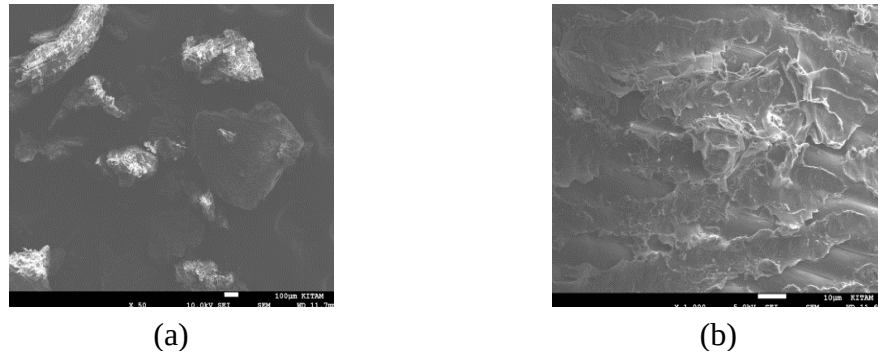
4.1.2.1. YK'nın SEM-EDS sonuçları



Şekil 4.3. YK'nin adsorpsiyon öncesi SEM görüntüleri, (a) x100, (b) x500, (c) x1000

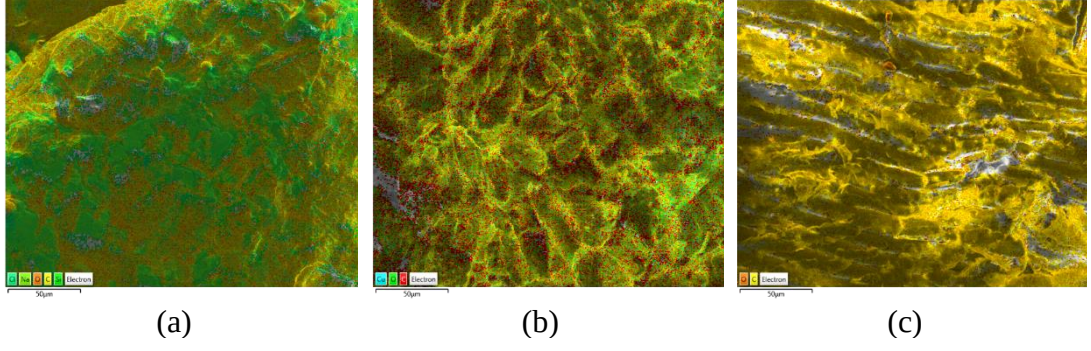


Şekil 4.4. YK'nin bakır adsorpsiyon sonrası SEM görüntüleri, (a) x100, (b) x500, (c) x1000

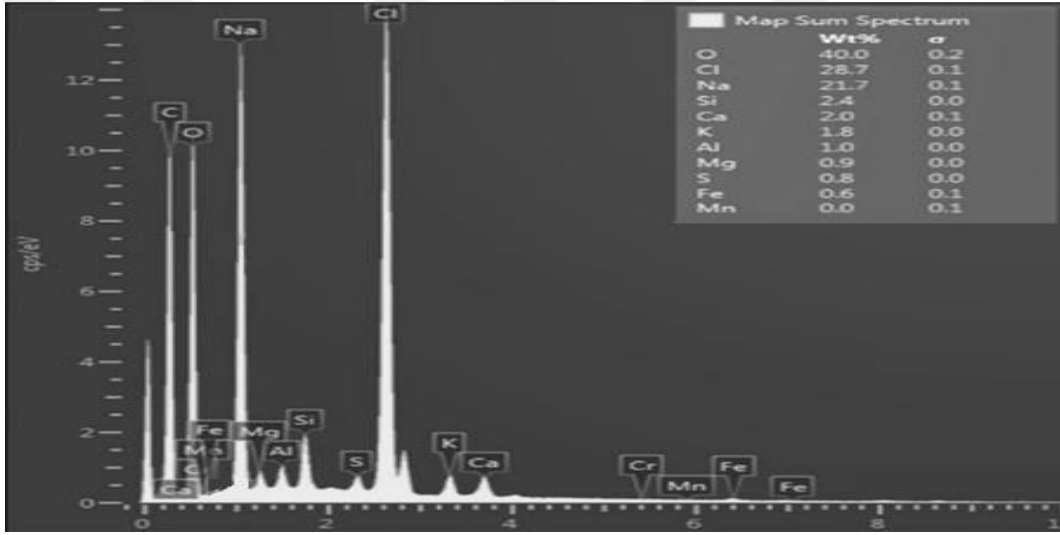


Şekil 4.5. YK'nin çinko adsorpsiyon sonrası SEM görüntüleri, (a) x100, (b) x1000

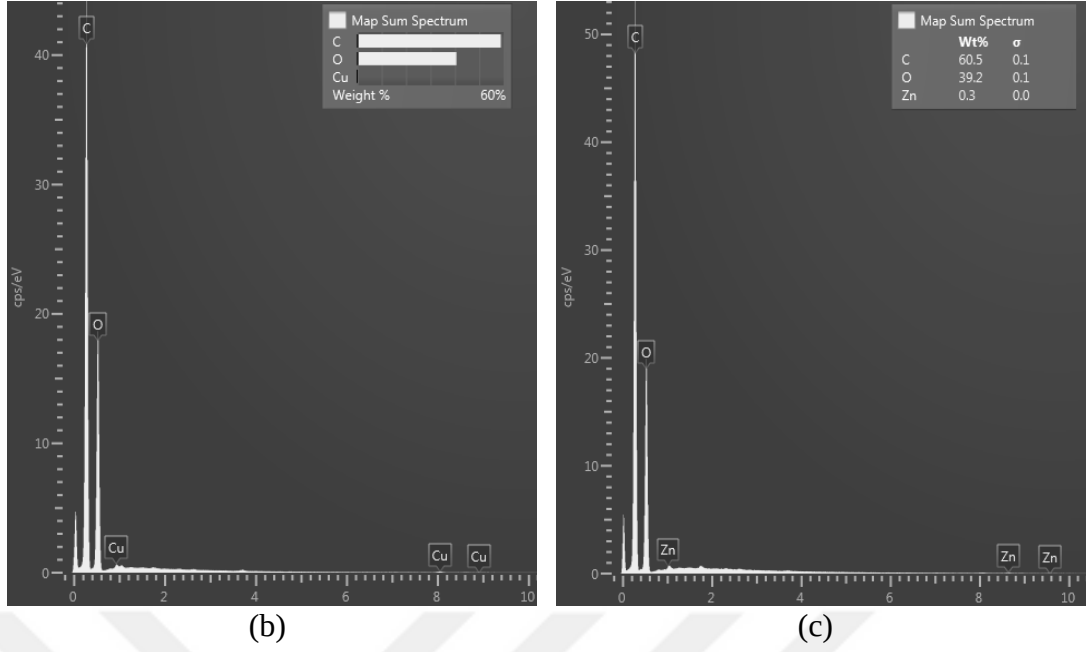
YK'nin SEM görüntüleri incelendiğinde (Şekil 4.3.), yüzeyin inişli-çıkışlı bir yapıya sahip olduğu gözlemlenmiştir. YK'nin bakır adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüleri (Şekil 4.4.) ve çinko adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüleri (Şekil 4.5.) incelendiğinde ise adsorplanan ağır metallerin YK yüzeyine etkileri gözlemlenmektedir.



Şekil 4.6. (a) YK'nın adsorpsiyon öncesi EDS görüntüsü, (b) YK'nın bakır adsorpsiyonu sonrası EDS görüntüsü (T: 25°C, başlangıç konsantrasyonu: 25mg/L, pH: 5,9 temas süresi: 2 saat), (c) YK'nın çinko adsorpsiyonu sonrası EDS görüntüsü (T: 25°C, başlangıç konsantrasyonu: 25mg/L, pH: 5,7 temas süresi: 2 saat)



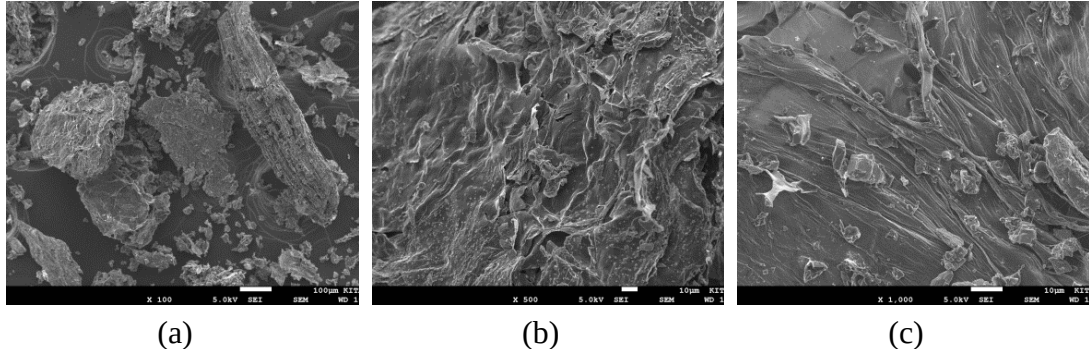
(a)



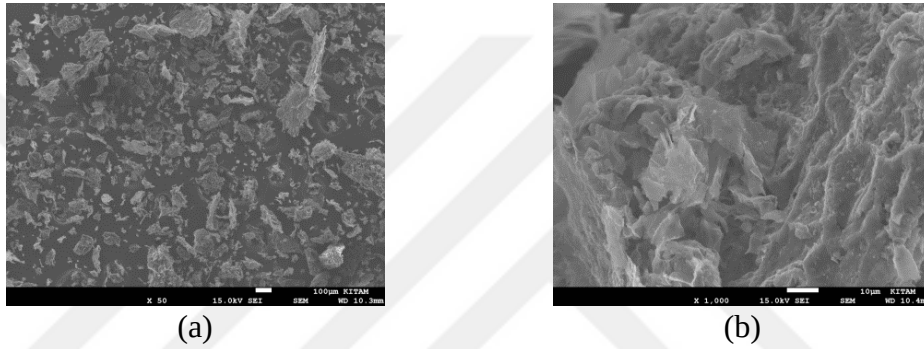
Şekil 4.7. (a) YK'nin adsorpsiyon öncesi EDS spekturumu, (b) YK'nin bakır adsorpsiyonu sonrası EDS spekturumu (T: 25°C, başlangıç konsantrasyonu: 25mg/L, pH: 5,9 temas süresi: 2 saat), (c) YK'nin çinko adsorpsiyonu sonrası EDS spekturumu (T: 25°C, başlangıç konsantrasyonu: 25mg/L, pH: 5,9 temas süresi: 2 saat)

YK'nın bakır adsorpsiyonu sonrasında çekilen EDS spektrumunda bakır adsorpsiyonunun başarılı bir şekilde gerçekleştiğini gösteren bakır pikleri (Şekil 4.7.b), çinko adsorpsiyonu sonrasında çekilen EDS spektrumunda çinko adsorpsiyonunun başarılı bir şekilde gerçekleştiğini gösteren çinko pikleri (Şekil 4.7.c) gözlemlenmiştir. Adsorpsiyon sonrası spektrumlarda, adsorpsiyon öncesi spektrumunda çıkan diğer elementler işaretlenmediği için gösterilmemiştir.

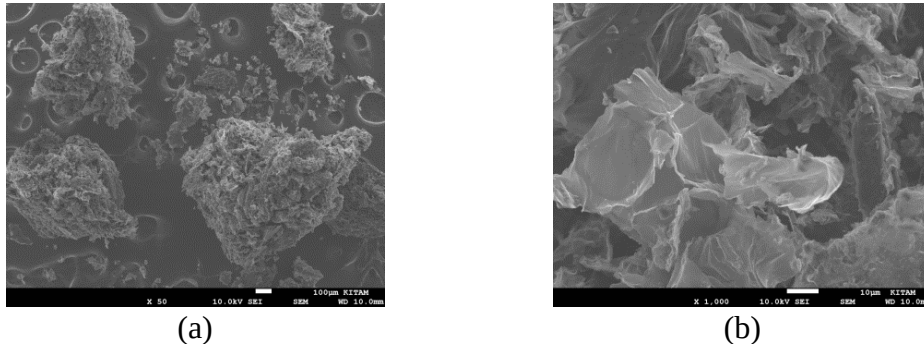
4.1.2.2. YKB'nin SEM-EDS sonuçları



Şekil 4.8. YKB'nin adsorpsiyon öncesi SEM görüntüleri, (a) x100, (b) x500, (c) x1000

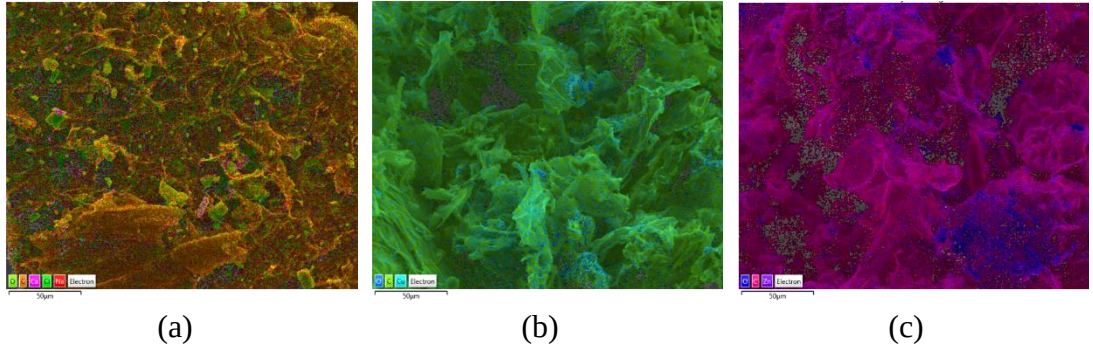


Şekil 4.9. YKB'nin bakır adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüleri, (a) x50, (b) x1000

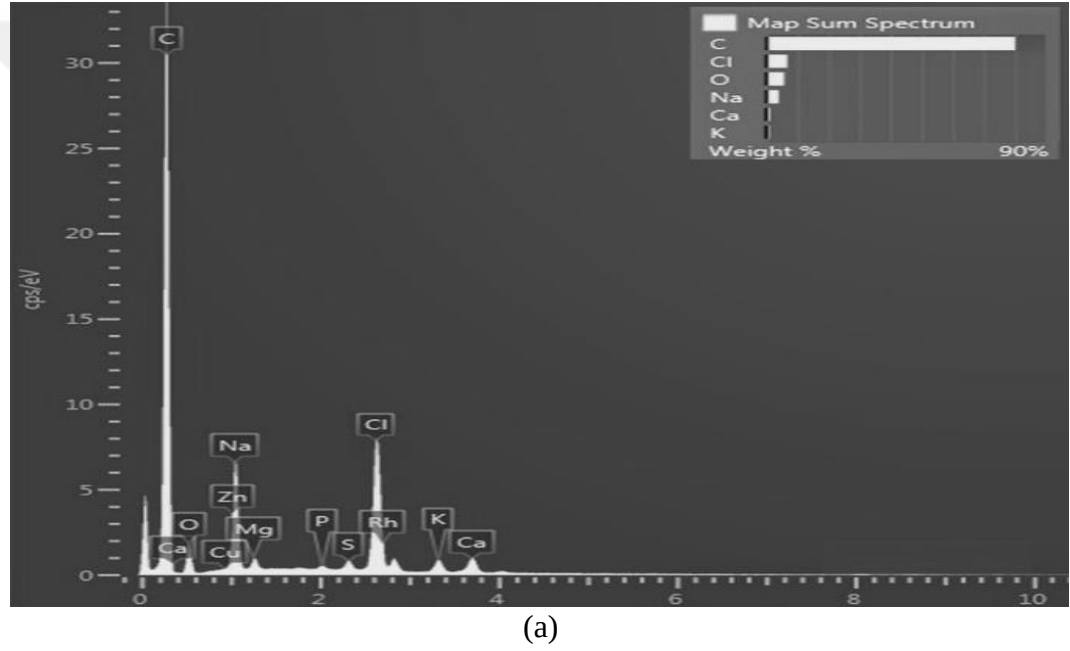


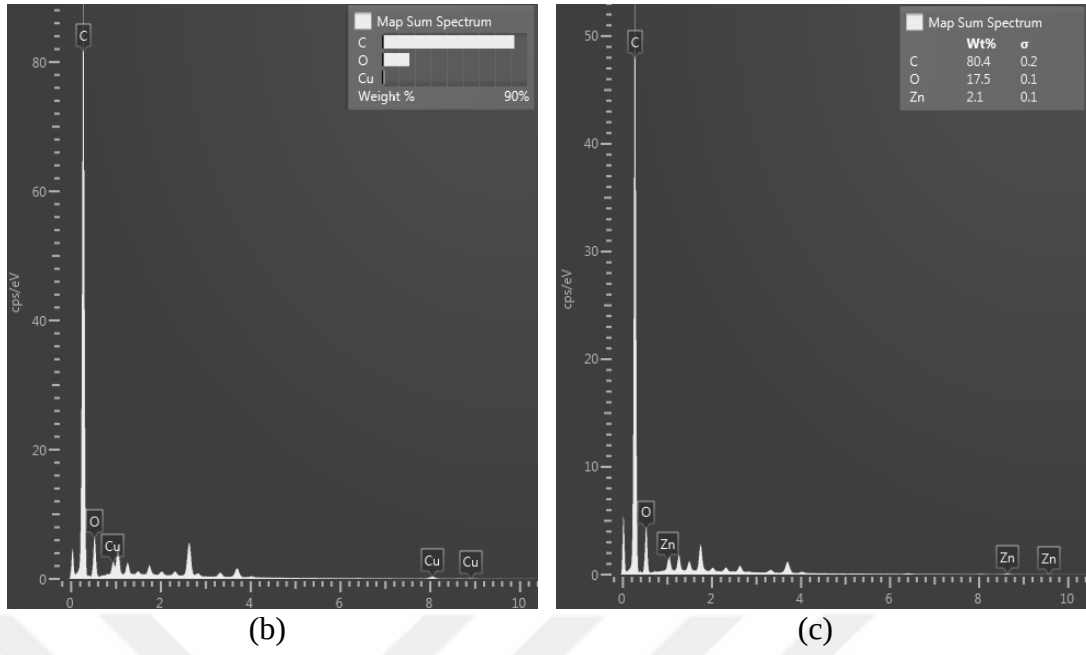
Şekil 4.10. YKB'nin çinko adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüleri, (a) x50, (b) x1000

YK'nin SEM görüntüleri incelendiğinde (Şekil 4.8.), yüzeyin YK'da ki gibi inişli-çıkışlı yapıda ve gözeneklerinin YK'ya göre daha belirgin ve artış göstermiş bir yapıda olduğu gözlemlenmiştir. YK'nin bakır adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüleri (Şekil 4.9.) ve çinko adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüleri (Şekil 4.10.) incelendiğinde ise adsorplanan ağır metallerin YK yüzeyine etkileri görülmektedir.



Şekil 4.11. (a) YKB'nin adsorpsiyon öncesi EDS görüntüsü, (b) YKB'nin bakır adsorpsiyonu sonrası EDS görüntüsü (T: 25°C, başlangıç konsantrasyonu: 25mg/L, pH: 5,9 temas süresi: 2 saat), (c) YKB'nin çinko adsorpsiyonu sonrası EDS görüntüsü (T: 25°C, başlangıç konsantrasyonu: 25mg/L, pH: 5,9 temas süresi: 2 saat)

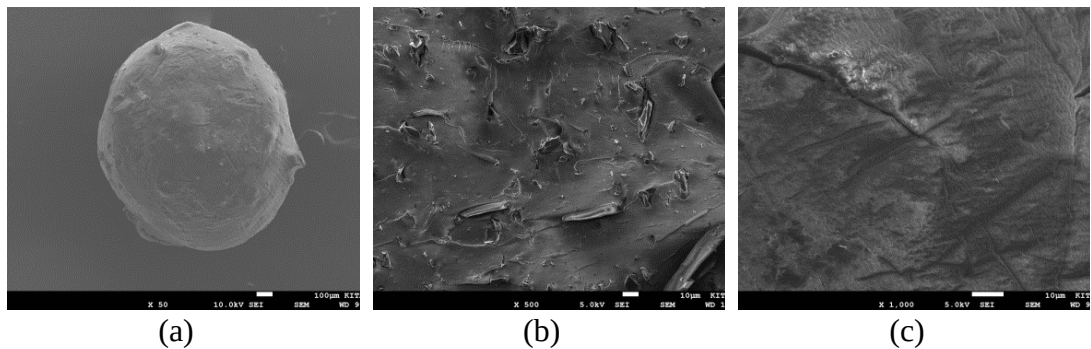




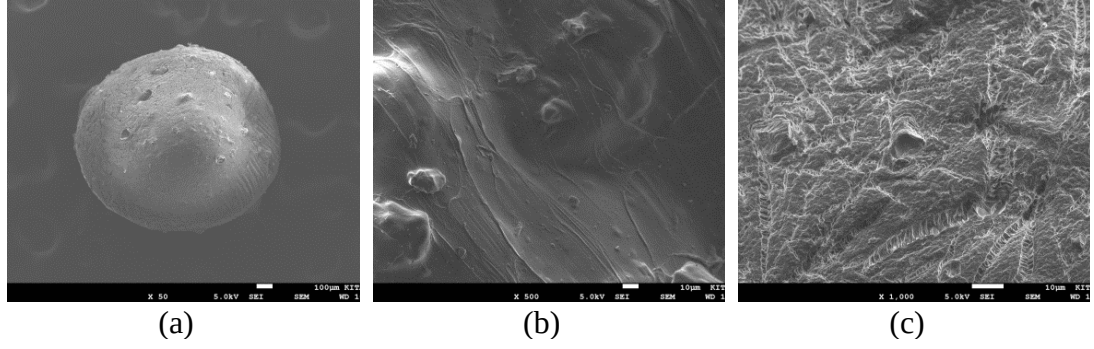
Şekil 4.12. (a) YKB'nin adsorpsiyon öncesi EDS spektrumu, (b) YKB'nin bakır adsorpsiyonu sonrası EDS spektrumu (T: 25°C, başlangıç konsantrasyonu: 25mg/L, pH: 5,9 temas süresi: 2 saat), (c) YKB'nin çinko adsorpsiyonu sonrası EDS spektrumu (T: 25°C, başlangıç konsantrasyonu: 25mg/L, pH: 5,9 temas süresi: 2 saat)

YKB'nin bakır adsorpsiyonu sonrasında çekilen EDS spektrumunda bakır adsorpsiyonunun başarılı bir şekilde gerçekleştiğini gösteren bakır pikleri (Şekil 4.12.b), çinko adsorpsiyonu sonrasında çekilen EDS spektrumunda çinko adsorpsiyonunun başarılı bir şekilde gerçekleştiğini gösteren çinko pikleri (Şekil 4.12.c) gözlemlenmiştir.

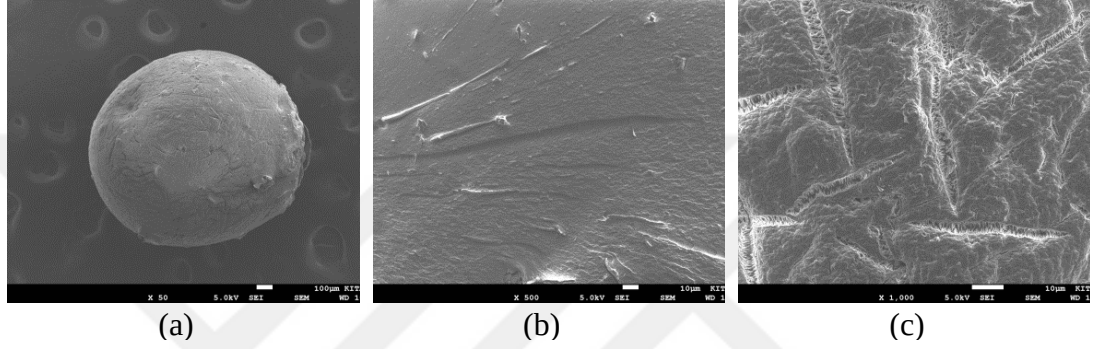
4.1.2.3. %5YKBCA'nın SEM-EDS sonuçları



Şekil 4.13. %5YKBCA'nın adsorpsiyon öncesi SEM görüntüleri, (a) x50, (b) x500, (c) x1000

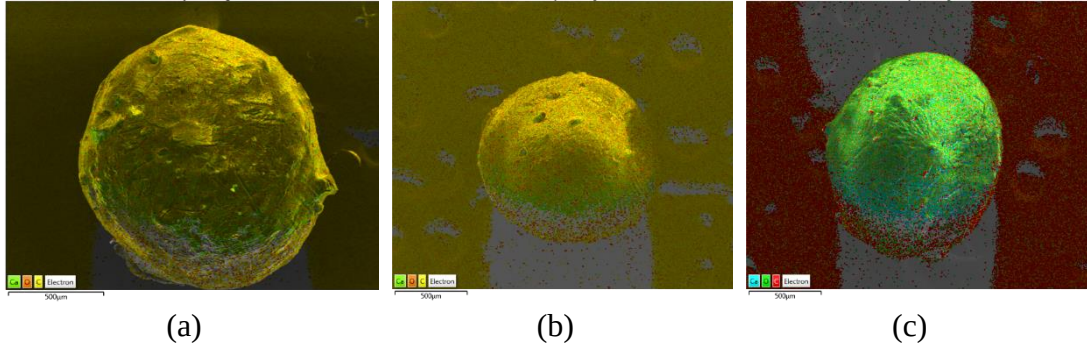


Şekil 4.14. %5YKBCA'nın bakır adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüleri, (a) x50, (b) x500, (c) x1000

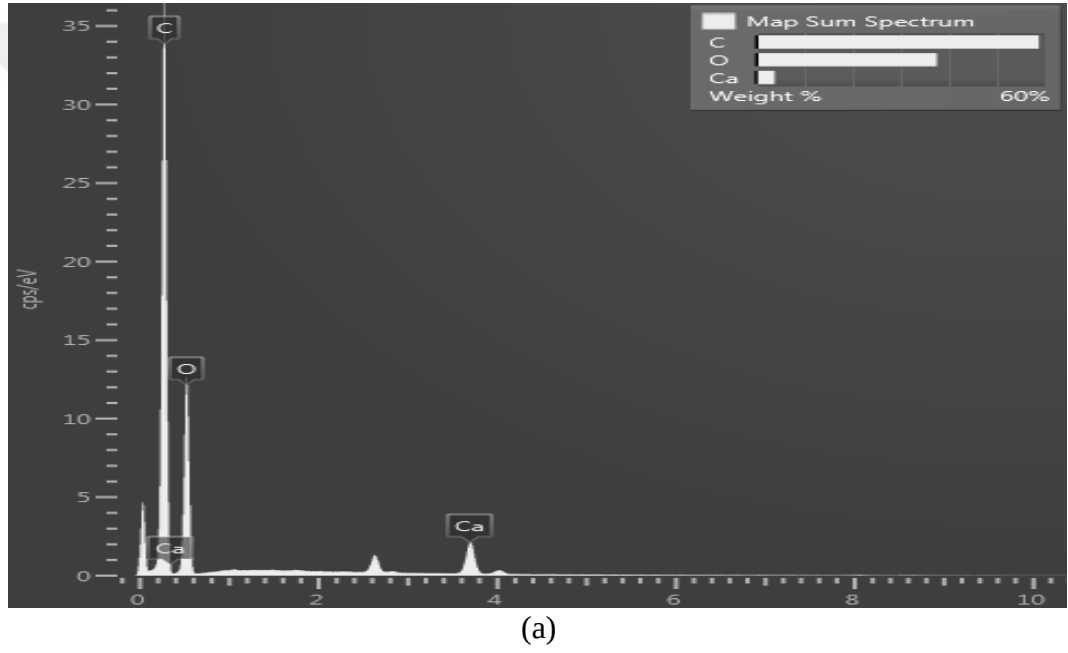


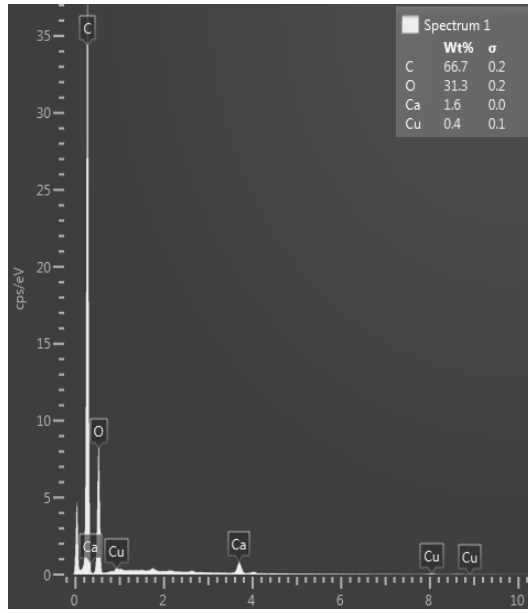
Şekil 4.15. %5YKBCA'nın çinko adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüleri, (a) x50, (b) x500, (c) x1000

%5YKBCA'nın SEM görüntüleri incelendiğinde (Şekil 4.13.) küresel veya oval yapıda olduğu fakat CA'ya göre biyokömürden kaynaklı tepecikler olduğu görülmektedir. Farklı büyüklüklerde ve gelişigüzel dağılımlı mikrogözeneklere sahip olduğu gözlemlenmektedir. %5YKBCA'nın bakır adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüleri (Şekil 4.14.) ve çinko adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüleri (Şekil 4.15.) incelendiğinde ise adsorplanan ağır metallerin %5YKBCA yüzeyine etkileri görülmektedir.

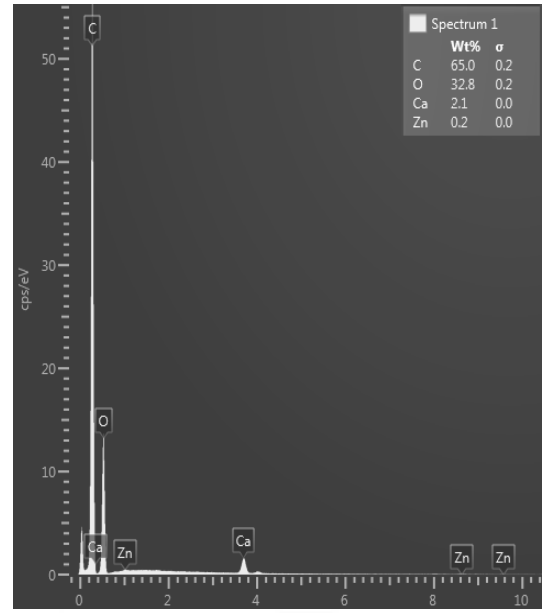


Şekil 4.16. (a) %5YKBCA'nın adsorpsiyon öncesi EDS görüntüsü, (b) %5YKBCA'nın bakır adsorpsiyonu sonrası EDS görüntüsü (T: 25°C, başlangıç konsantrasyonu: 25mg/L, pH: 5,9 temas süresi: 2 saat), (c) %5YKBCA'nın çinko adsorpsiyonu sonrası EDS görüntüsü. (T: 25°C, başlangıç konsantrasyonu: 25mg/L, pH: 5,7 temas süresi: 2 saat)





(b)

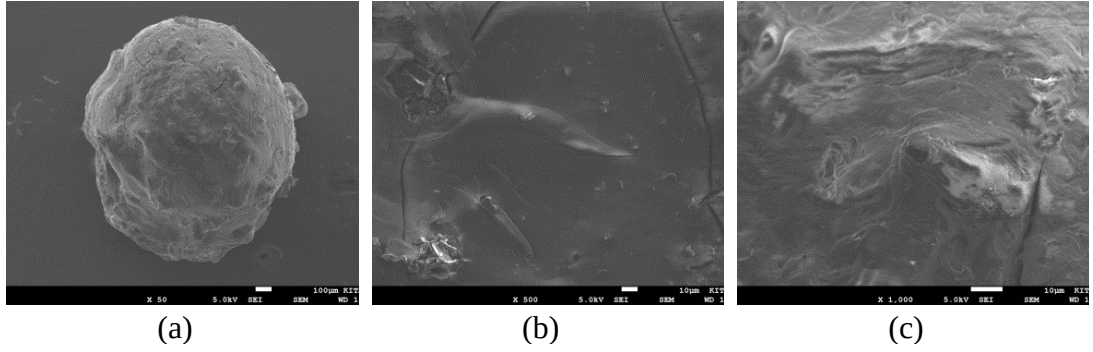


(c)

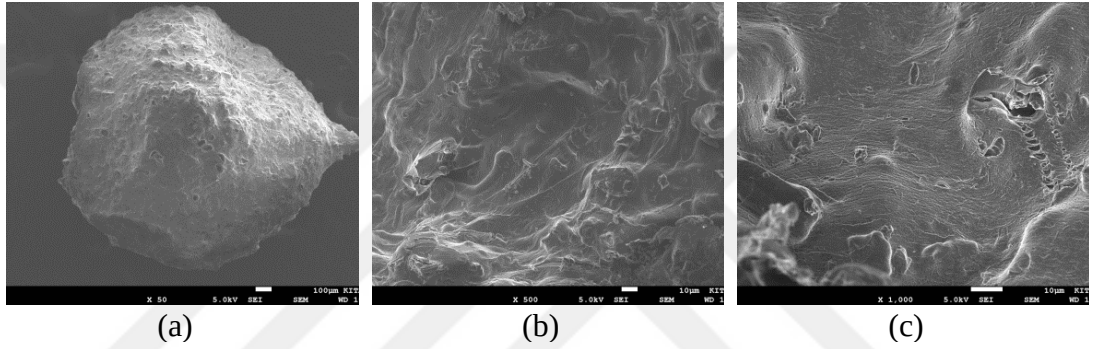
Şekil 4.17. (a) %5YKBCA'nın adsorpsiyon öncesi EDS spektrumu, (b) %5YKBCA'nın bakır adsorpsiyonu sonrası EDS spektrumu (T: 25°C, başlangıç konsantrasyonu: 25mg/L, pH: 5,9 temas süresi: 2 saat), (c) %5YKBCA'nın bakır adsorpsiyonu sonrası EDS spektrumu (T: 25°C, başlangıç konsantrasyonu: 25mg/L, pH: 5,9 temas süresi: 2 saat)

%5YKBCA'nın bakır adsorpsiyonu sonrasında çekilen EDS spektrumunda bakır adsorpsiyonunun başarılı bir şekilde gerçekleştiğini gösteren bakır pikleri (Şekil 4.17.b), çinko adsorpsiyonu sonrasında çekilen EDS spektrumunda çinko adsorpsiyonunun başarılı bir şekilde gerçekleştiğini gösteren çinko pikleri (Şekil 4.17.c) gözlemlenmiştir. Ayrıca kalsiyum ile yapılan çapraz bağın sebebi doğrultusunda Ca pikleri görülmektedir.

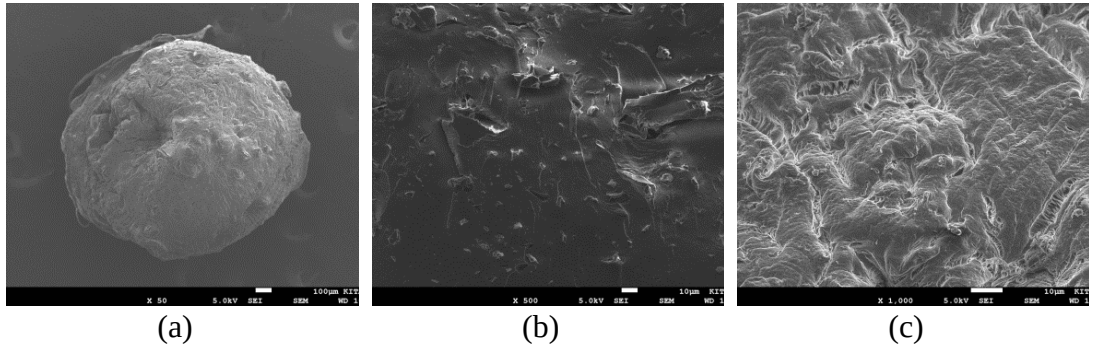
4.1.2.4. %15YKBCA'nın SEM-EDS sonuçları



Şekil 4.18. %15YKBCA'nın adsorpsiyon öncesi SEM görüntüleri, (a) x50, (b) x500, (c) x1000



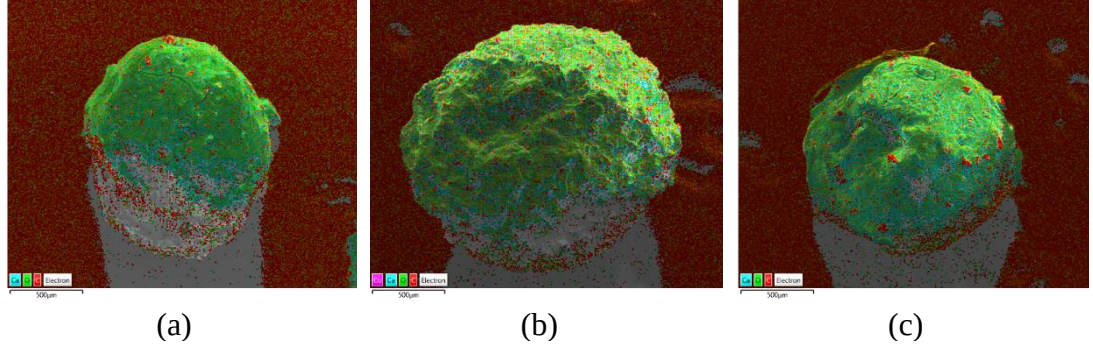
Şekil 4.19. %15YKBCA'nın bakır adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüleri, (a) x50, (b) x500, (c) x1000



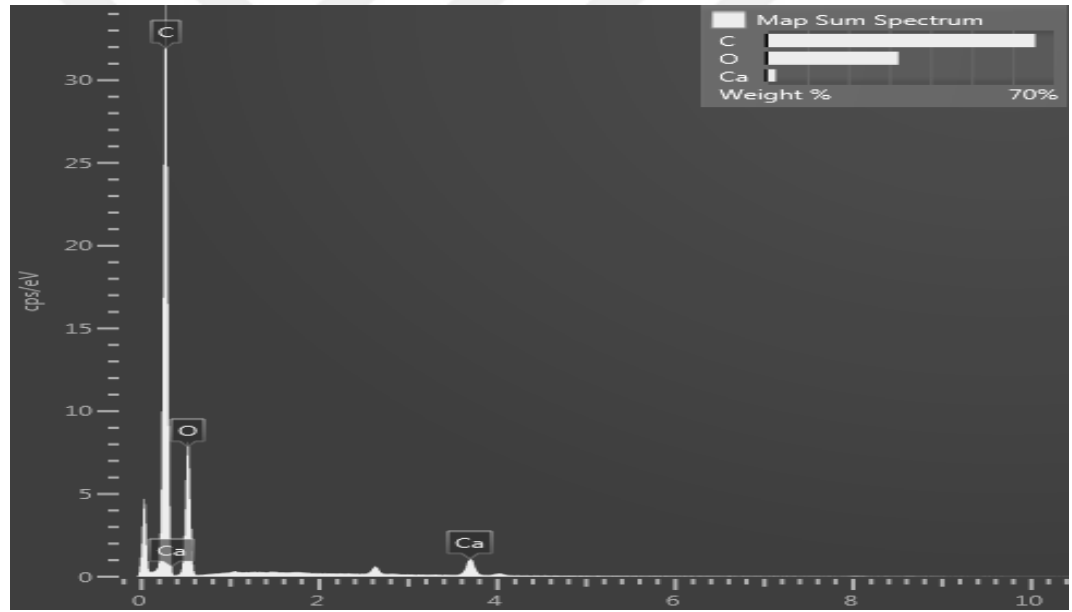
Şekil 4.20. %15YKBCA'nın çinko adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüleri, (a) x50, (b) x500, (c) x1000

%15YKBCA'nın SEM görüntüleri incelendiğinde (Şekil 4.18.) küresel veya oval yapıda olduğu fakat %5YKBCA'ya göre daha fazla tepeciklerin olduğu görülmektedir. Farklı büyüklüklerde ve gelişigüzel dağılımlı mikrogözeneklere sahip olduğu gözlemlenmektedir. %15YKBCA'nın bakır adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüleri (Şekil 4.19.) ve çinko adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüleri (Şekil 4.20.)

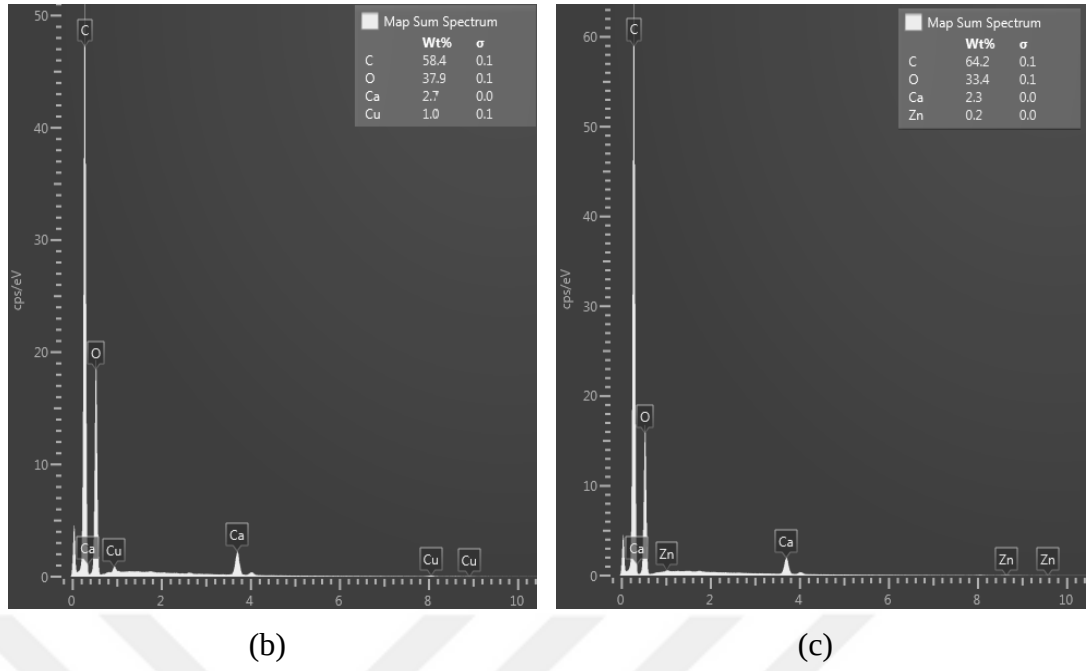
incelendiğinde ise adsorplanan ağır metallerin %15YKBCA yüzeyine etkileri görülmektedir.



Şekil 4.21. (a) %15YKBCA'nın adsorpsiyon öncesi EDS görüntüsü, (b) %15YKBCA'nın bakır adsorpsiyonu sonrası EDS görüntüsü (T: 25°C, başlangıç konsantrasyonu: 25mg/L, pH: 5,9 temas süresi: 2 saat), (c) %15YKBCA'nın çinko adsorpsiyonu sonrası EDS görüntüsü (T: 25°C, başlangıç konsantrasyonu: 25mg/L, pH: 5,7 temas süresi: 2 saat)



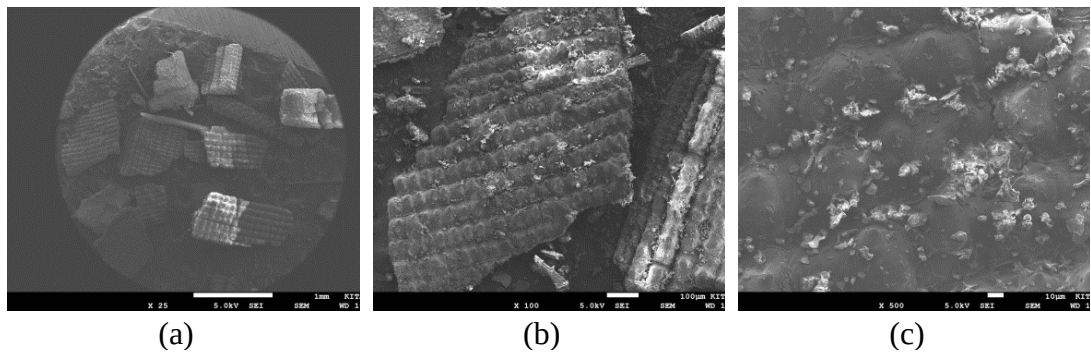
(a)



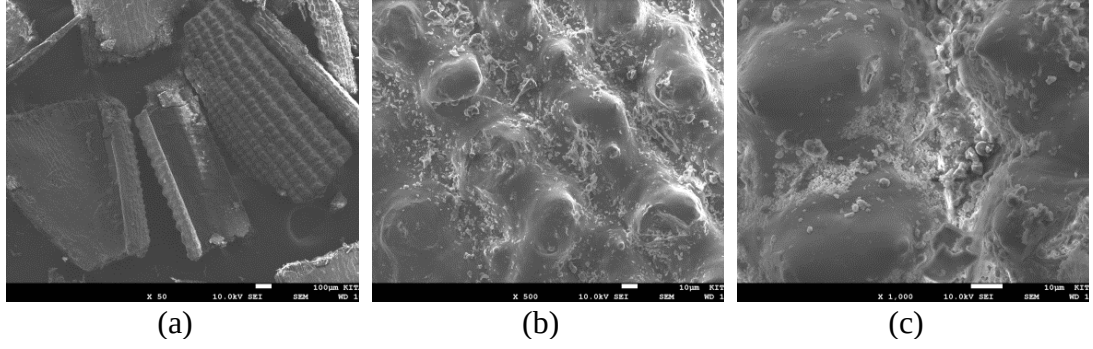
Şekil 4.22. (a) %15YKBCA'nın adsorpsiyon öncesi EDS spektrumu, (b) %15YKBCA'nın bakır adsorpsiyonu sonrası EDS spektrumu (T: 25°C, başlangıç konsantrasyonu: 25mg/L, pH: 5,9 temas süresi: 2 saat), (c) %15YKBCA'nın çinko adsorpsiyonu sonrası EDS spektrumu (T: 25°C, başlangıç konsantrasyonu: 25mg/L, pH: 5,7 temas süresi: 2 saat)

%15YKBCA'nın bakır adsorpsiyonu sonrasında çekilen EDS spektrumunda bakır adsorpsiyonunun başarılı bir şekilde gerçekleştiğini gösteren bakır pikleri (Şekil 4.22.b), çinko adsorpsiyonu sonrasında çekilen EDS spektrumunda çinko adsorpsiyonunun başarılı bir şekilde gerçekleştiğini gösteren çinko pikleri (Şekil 4.22.c) gözlemlenmiştir. Ayrıca kalsiyum ile yapılan çapraz bağın sebebi doğrultusunda Ca pikleri görülmektedir.

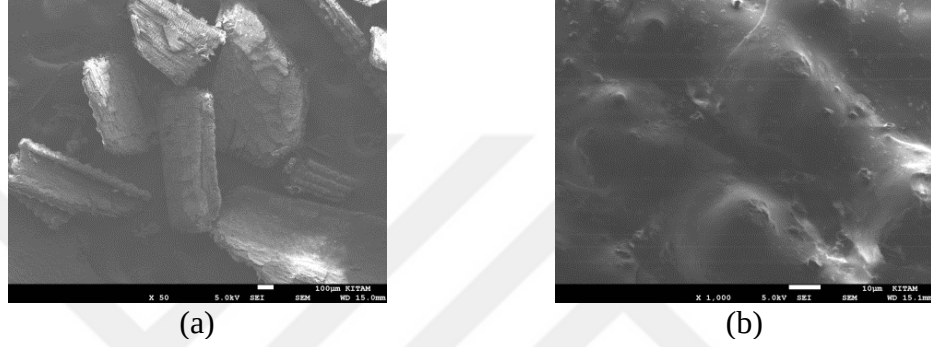
4.1.2.5. PK'nın SEM-EDS sonuçları



Şekil 4.23. PK'nın adsorpsiyon öncesi SEM görüntüleri, (a) x25, (b) x100, (c) x500

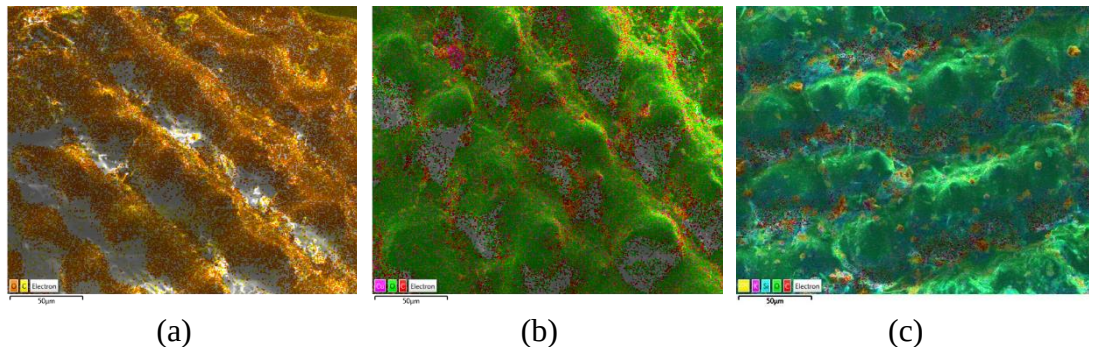


Şekil 4.24. PK'nin bakır adsorpsiyon sonrası SEM görüntüleri, (a) x50, (b) x500, (c) x1000

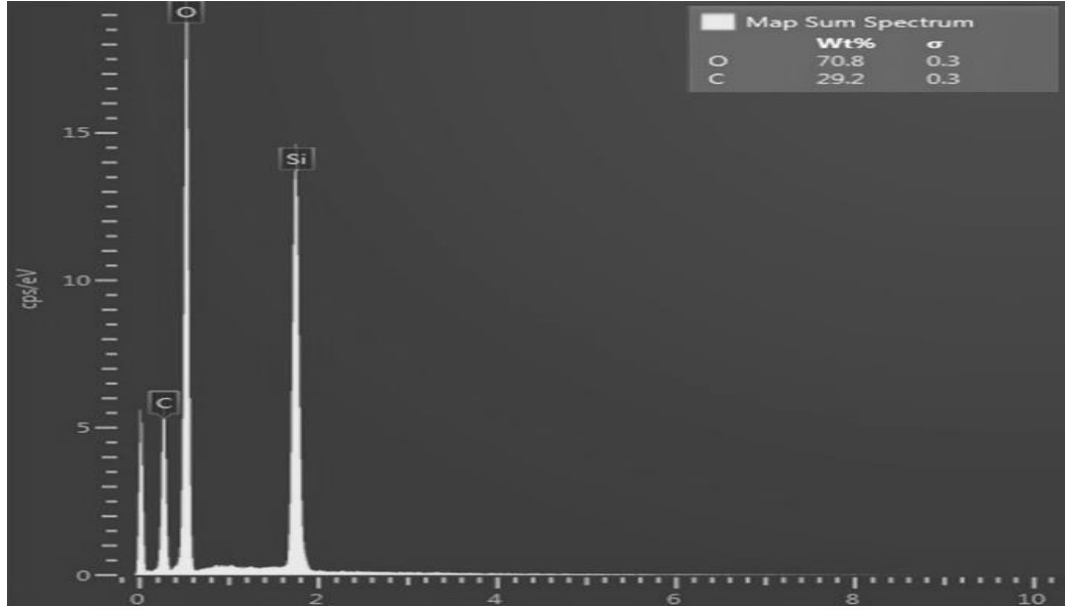


Şekil 4.25. PK'nin çinko adsorpsiyon sonrası SEM görüntüleri, (a) x50, (b) x1000

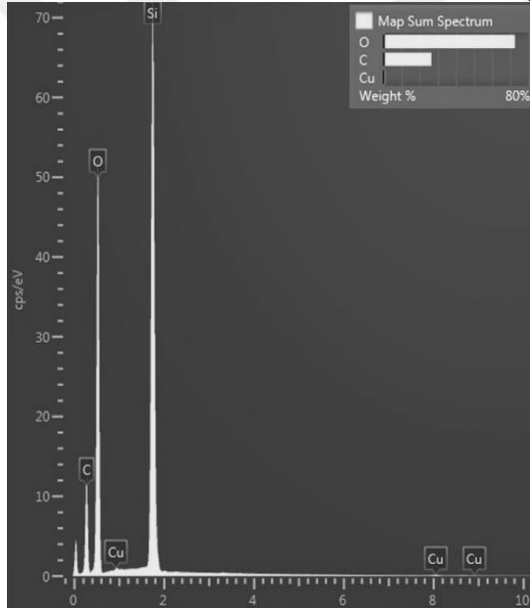
PK'nin SEM görüntüleri incelendiğinde (Şekil 4.23.), yüzeyin sıralı şekilde tepeciklere sahip olan bir yapıya sahip olduğu gözlemlenmiştir. YK'nin bakır adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüleri (Şekil 4.24.) ve çinko adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüleri (Şekil 4.25.) incelendiğinde ise adsorplanan ağır metallerin PK yüzeyine etkileri görülmektedir.



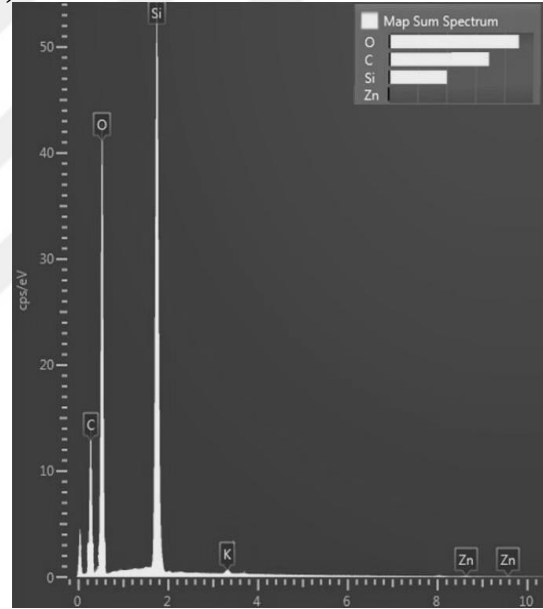
Şekil 4.26. (a) PK'nin adsorpsiyon öncesi EDS görüntüsü, (b) PK'nin bakır adsorpsiyonu sonrası EDS görüntüsü (T: 25°C, başlangıç konsantrasyonu: 25mg/L, pH: 5,9 temas süresi: 2 saat), (c) PK'nin çinko adsorpsiyonu sonrası EDS görüntüsü (T: 25°C, başlangıç konsantrasyonu: 25mg/L, pH: 5,9 temas süresi: 2 saat)



(a)



(b)

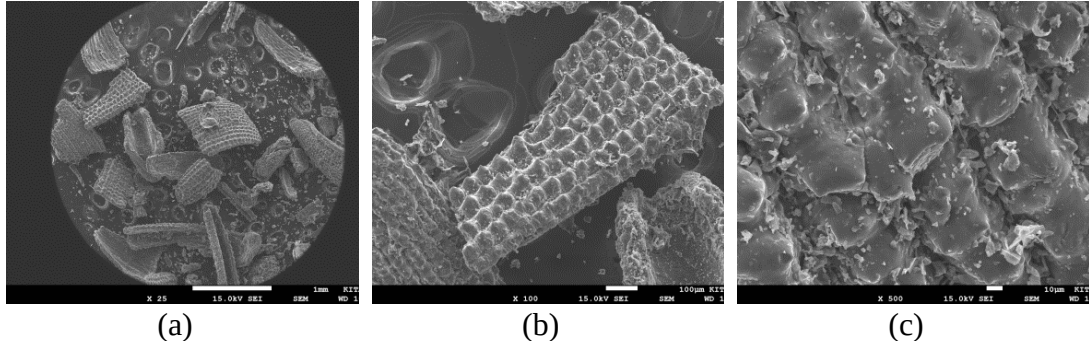


(c)

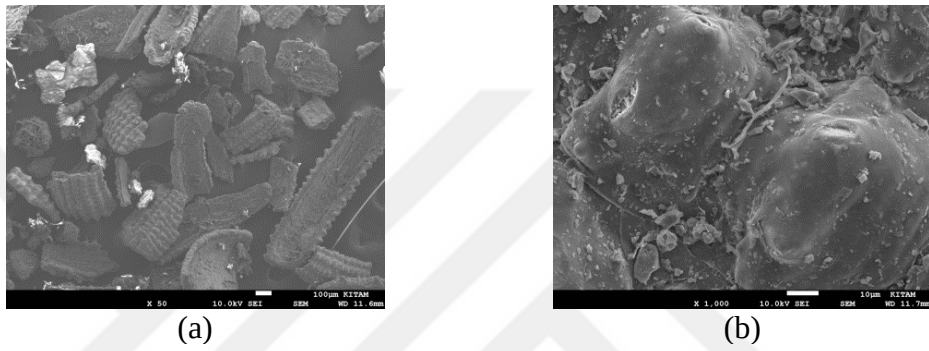
Şekil 4.27. (a) PK'nin adsorpsiyon öncesi EDS spekturumu, (b) PK'nin bakır adsorpsiyonu sonrası EDS spekturumu (T: 25°C, başlangıç konsantrasyonu: 25mg/L, pH: 5,9 temas süresi: 2 saat), (c) PK'nin çinko adsorpsiyonu sonrası EDS spekturumu (T: 25°C, başlangıç konsantrasyonu: 25mg/L, pH: 5,7 temas süresi: 2 saat)

YK'nın bakır adsorpsiyonu sonrasında çekilen EDS spektrumunda bakır adsorpsiyonunun başarılı bir şekilde gerçekleştiğini gösteren bakır pikleri (Şekil 4.27.b), çinko adsorpsiyonu sonrasında çekilen EDS spektrumunda çinko adsorpsiyonunun başarılı bir şekilde gerçekleştiğini gösteren çinko pikleri (Şekil 4.27.c) gözlemlenmiştir.

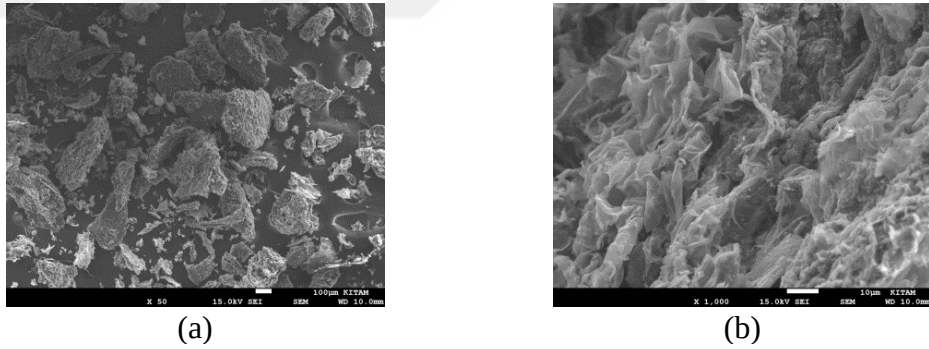
4.1.2.6. PKB'nin SEM-EDS sonuçları



Şekil 4.28. PKB'nin adsorpsiyon öncesi SEM görüntüleri, (a) x25, (b) x100, (c) x500

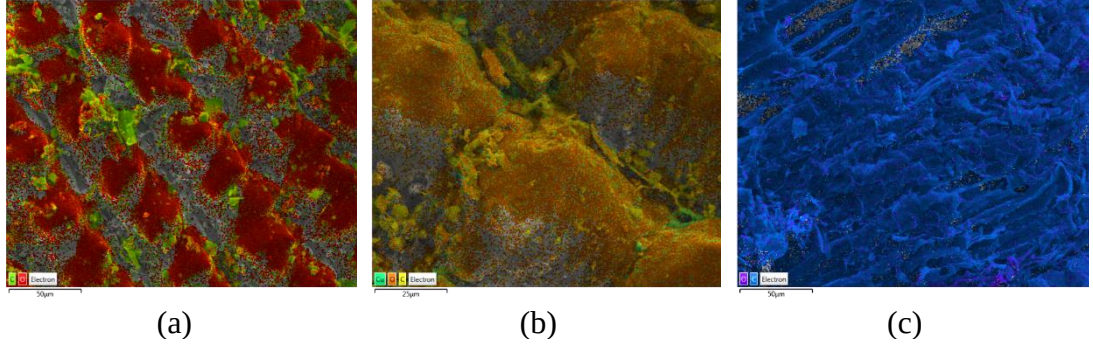


Şekil 4.29. PKB'nin bakır adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüleri, (a) x50, (b) x1000

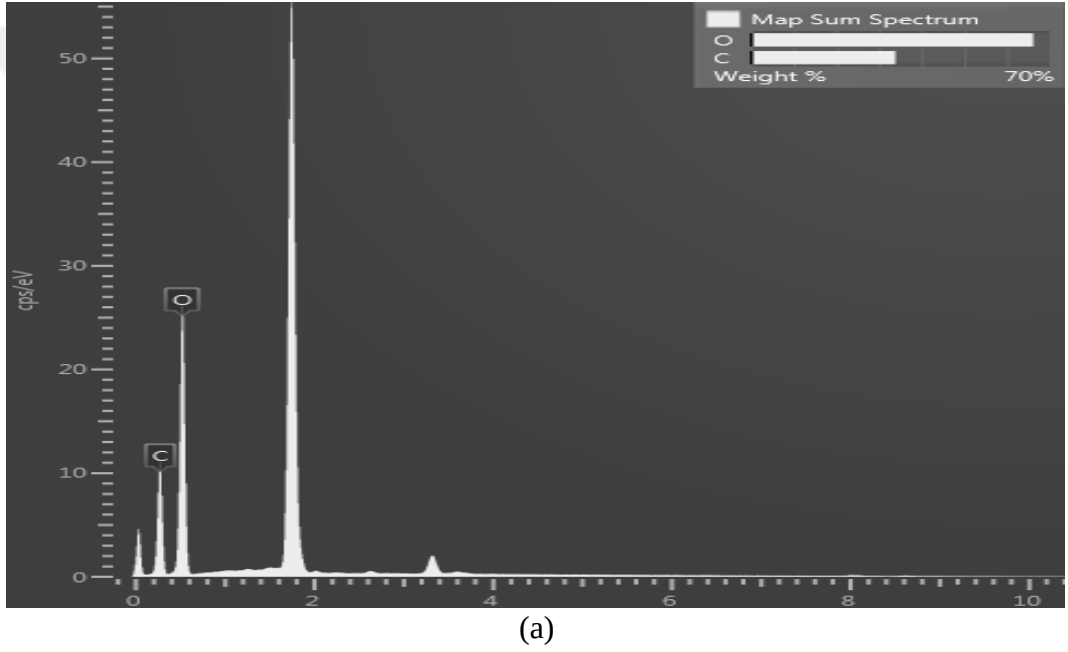


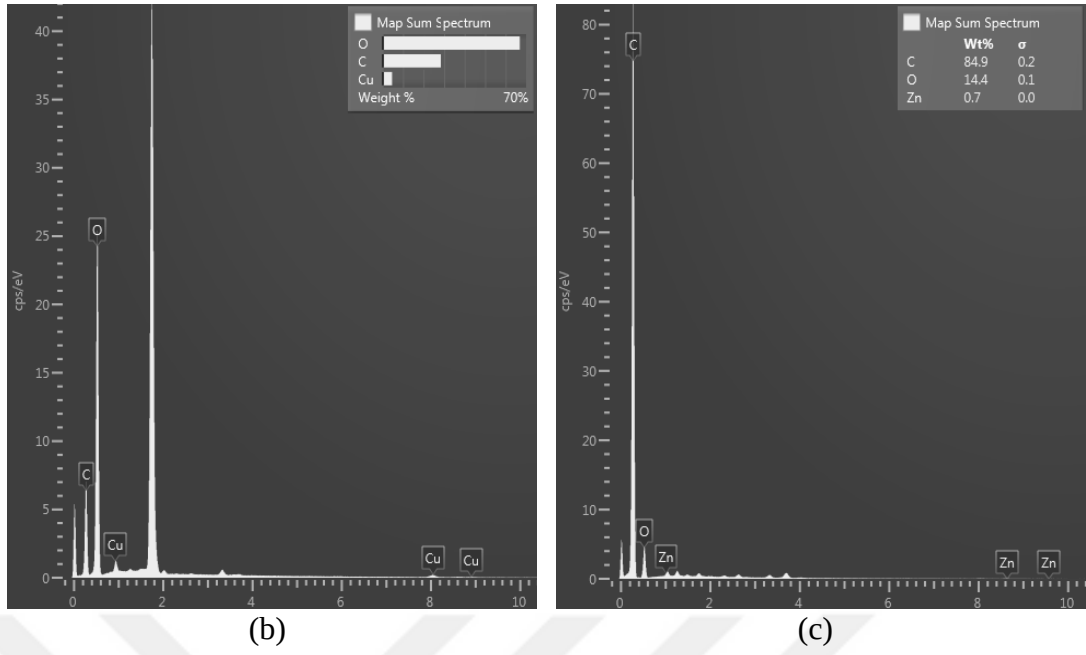
Şekil 4.30. PKB'nin çinko adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüleri, (a) x50, (b) x1000

PKB'nin SEM görüntüleri incelendiğinde (Şekil 4.28.) PK'da ki gibi yüzeyin sıralı şekilde tepeciklere sahip olan bir yapıda ve gözeneklerinin PK'ya göre daha belirgin ve artış göstermiş bir yapıda olduğu gözlemlenmiştir. PKB'nin bakır adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüleri (Şekil 4.29.) ve çinko adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüleri (Şekil 4.30.) incelendiğinde ise adsorplanan ağır metallerin PKB yüzeyine etkileri görülmektedir.



Şekil 4.31. (a) PKB'nin adsorpsiyon öncesi EDS görüntüsü, (b) PKB'nin bakır adsorpsiyonu sonrası EDS görüntüsü (T: 25°C, başlangıç konsantrasyonu: 25mg/L, pH: 5,9 temas süresi: 2 saat), (c) PKB'nin çinko adsorpsiyonu sonrası EDS görüntüsü. (T: 25°C, başlangıç konsantrasyonu: 25mg/L, pH: 5,7 temas süresi: 2 saat)

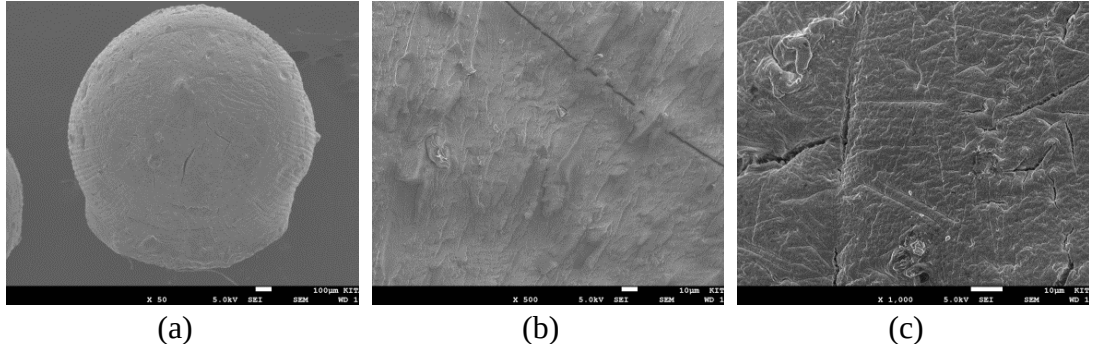




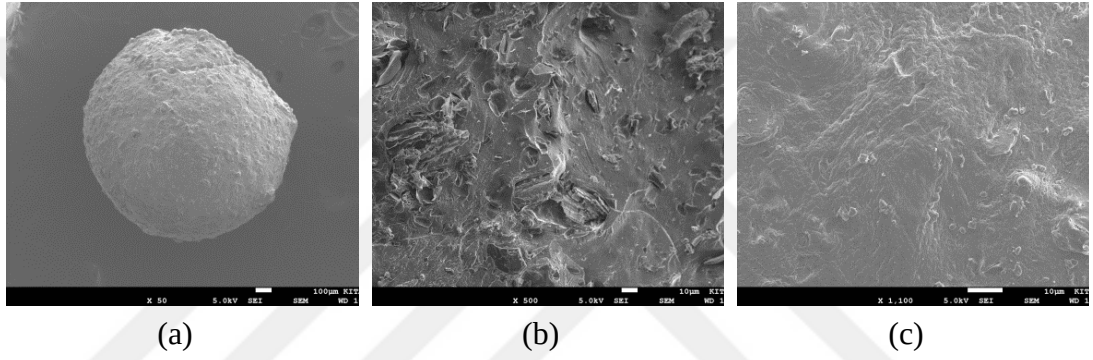
Şekil 4.32. (a) PKB'nin adsorpsiyon öncesi EDS spektrumu, (b) PKB'nin bakır adsorpsiyonu sonrası EDS spektrumu (T: 25°C, başlangıç konsantrasyonu: 25mg/L, pH: 5,9 temas süresi: 2 saat), (c) PKB'nin çinko adsorpsiyonu sonrası EDS görüntüsü (T: 25°C, başlangıç konsantrasyonu: 25mg/L, pH: 5,7 temas süresi: 2 saat)

PKB'nin bakır adsorpsiyonu sonrasında çekilen EDS spektrumunda bakır adsorpsiyonunun başarılı bir şekilde gerçekleştiğini gösteren bakır pikleri (Şekil 4.32.b), çinko adsorpsiyonu sonrasında çekilen EDS spektrumunda çinko adsorpsiyonunun başarılı bir şekilde gerçekleştiğini gösteren çinko pikleri (Şekil 4.32.c) gözlemlenmiştir.

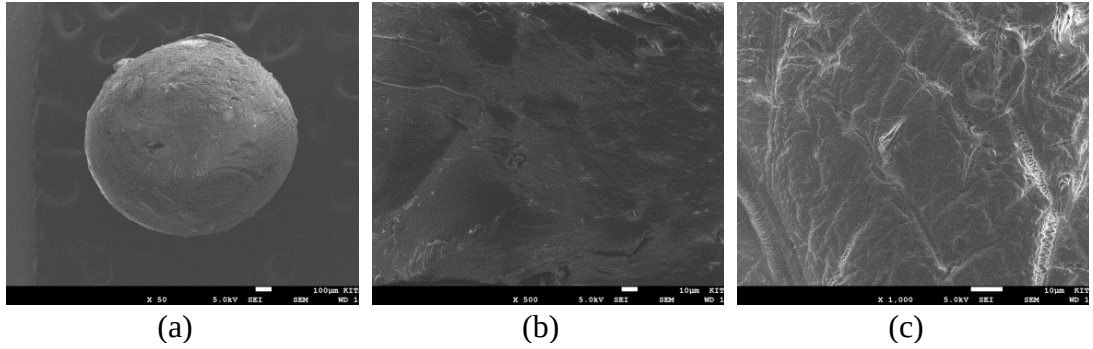
4.1.2.7. %5PKBCA'nın SEM-EDS sonuçları



Şekil 4.33. %5PKBCA'nın adsorpsiyon öncesi SEM görüntüleri, (a) x50, (b) x500, (c) x1000



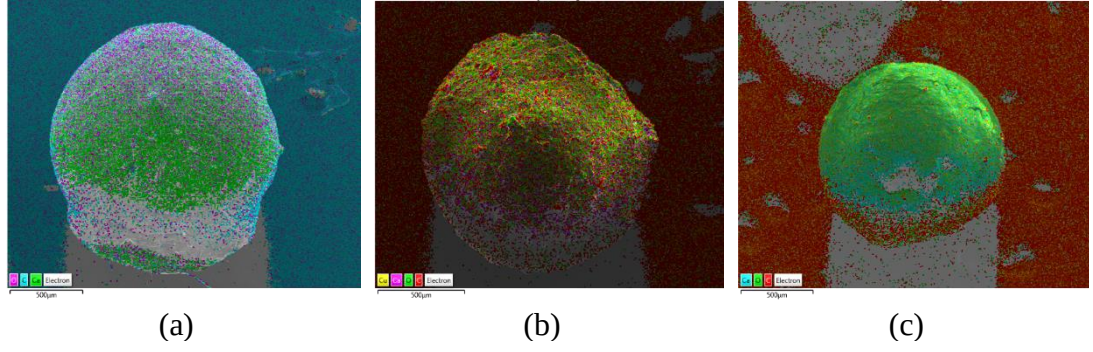
Şekil 4.34. %5PKBCA'nın bakır adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüleri, (a) x50, (b) x500, (c) x1100



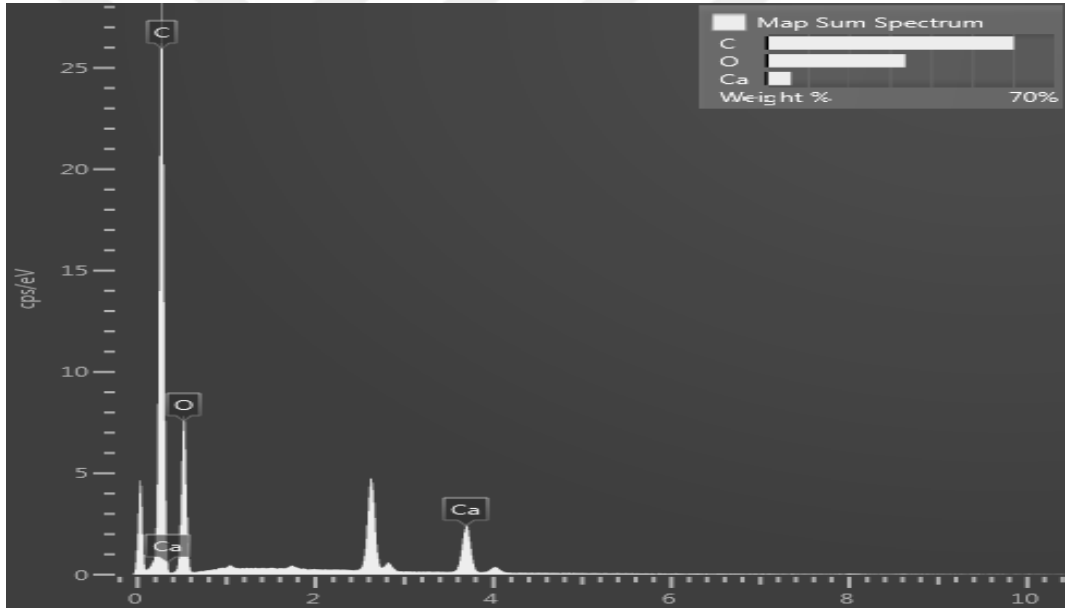
Şekil 4.35. %5PKBCA'nın çinko adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüleri, (a) x50, (b) x500, (c) x1000

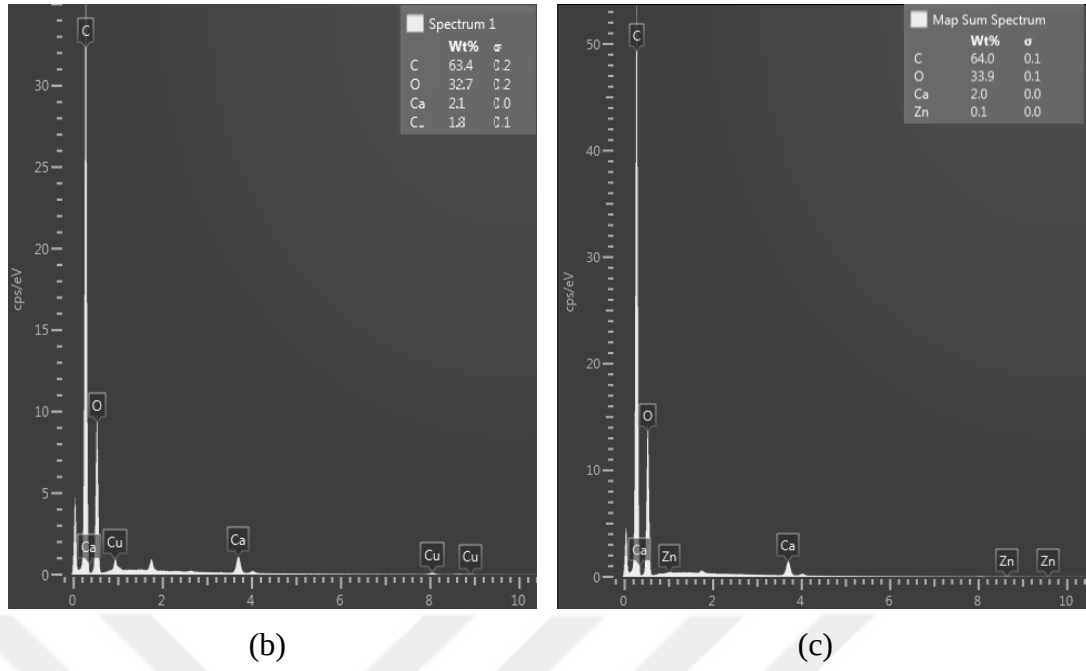
%5PKBCA'nın SEM görüntüleri incelendiğinde (Şekil 4.33.) küresel veya oval yapıda olduğu fakat CA'ya göre biyokömürden kaynaklı tepecikler olduğu görülmektedir. Farklı büyüklüklerde ve gelişigüzel dağılımlı mikrogözeneklere sahip olduğu gözlemlenmektedir. %5PKBCA'nın bakır adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüleri (Şekil 4.34.) ve çinko adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüleri (Şekil 4.35.)

incelendiğinde ise adsorplanan ağır metallerin %5PKBCA yüzeyine etkileri görülmektedir.



Şekil 4.36. (a) %5PKBCA'nın adsorpsiyon öncesi EDS görüntüsü, (b) %5PKBCA'nın bakır adsorpsiyonu sonrası EDS görüntüsü (T: 25°C, başlangıç konsantrasyonu: 25mg/L, pH: 5,9 temas süresi: 2 saat), (c) %5PKBCA'nın çinko adsorpsiyonu sonrası EDS görüntüsü (T: 25°C, başlangıç konsantrasyonu: 25mg/L, pH: 5,7 temas süresi: 2 saat)

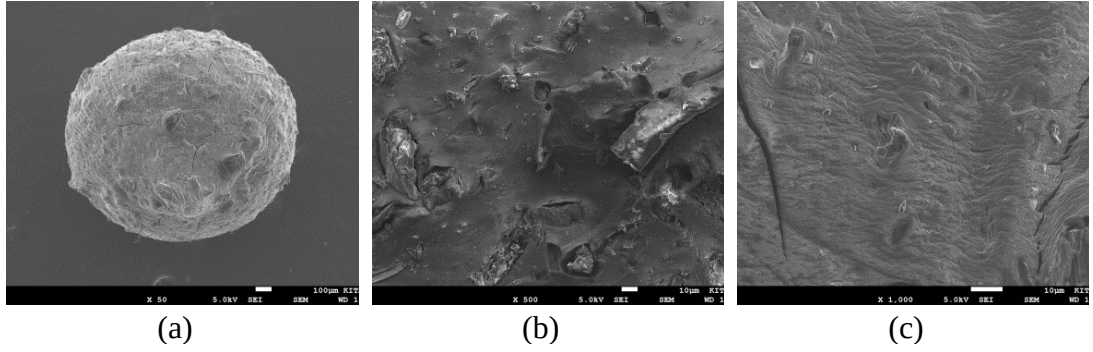




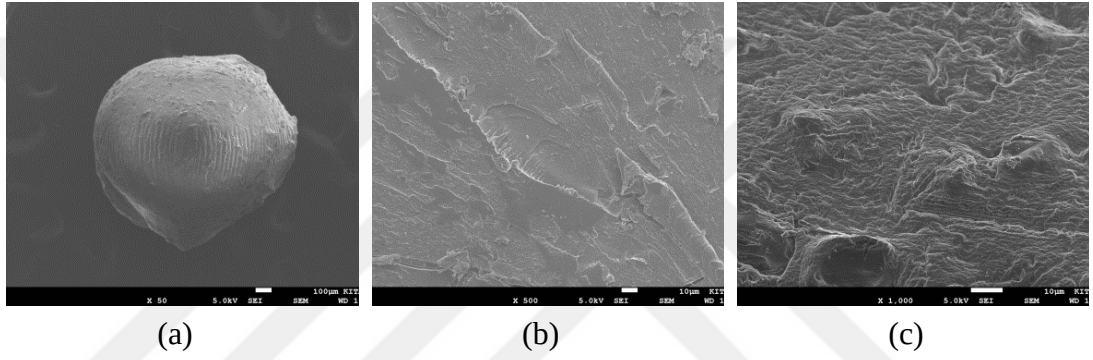
Şekil 4.37. (a) %5PKBCA'nın adsorpsiyon öncesi EDS spektrumu, (b) %5PKBCA'nın bakır adsorpsiyonu sonrası EDS spektrumu (T: 25°C, başlangıç konsantrasyonu: 25mg/L, pH: 5,9 temas süresi: 2 saat), (c) %5PKBCA'nın çinko adsorpsiyonu sonrası EDS spektrumu (T: 25°C, başlangıç konsantrasyonu: 25mg/L, pH: 5,7 temas süresi: 2 saat)

%5PKBCA'nın bakır adsorpsiyonu sonrasında çekilen EDS spektrumunda bakır adsorpsiyonunun başarılı bir şekilde gerçekleştiğini gösteren bakır pikleri (Şekil 4.37.b), çinko adsorpsiyonu sonrasında çekilen EDS spektrumunda çinko adsorpsiyonunun başarılı bir şekilde gerçekleştiğini gösteren çinko pikleri (Şekil 4.37.c) gözlemlenmiştir. Ayrıca kalsiyum ile yapılan çapraz bağın sebebi doğrultusunda Ca pikleri görülmektedir.

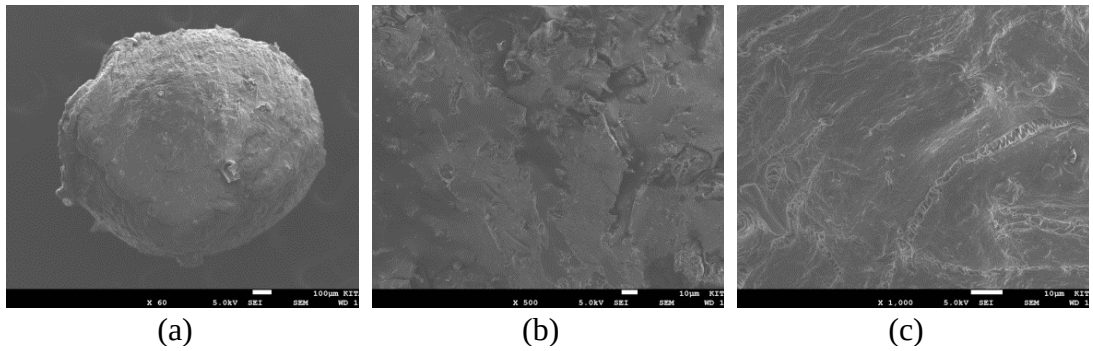
4.1.2.8. %15PKBCA'nın SEM-EDS sonuçları



Şekil 4.38. %15PKBCA'nın adsorpsiyon öncesi SEM görüntüleri, (a) x50, (b) x500, (c) x1000



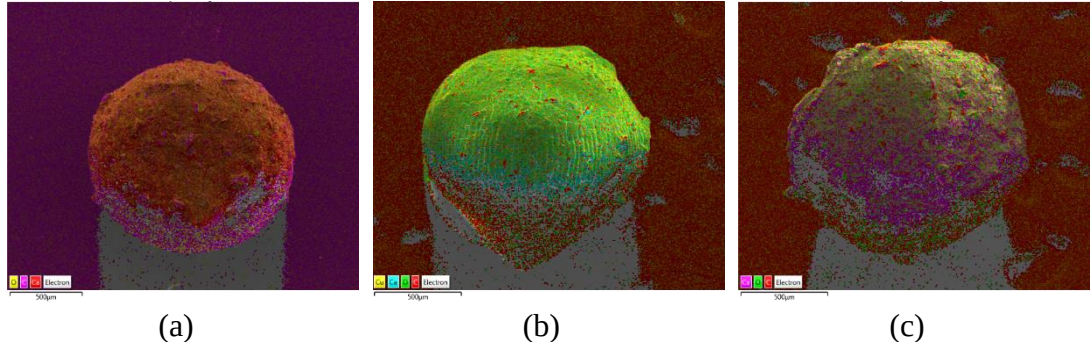
Şekil 4.39. %15PKBCA'nın bakır adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüleri, (a) x50, (b) x500, (c) x1000



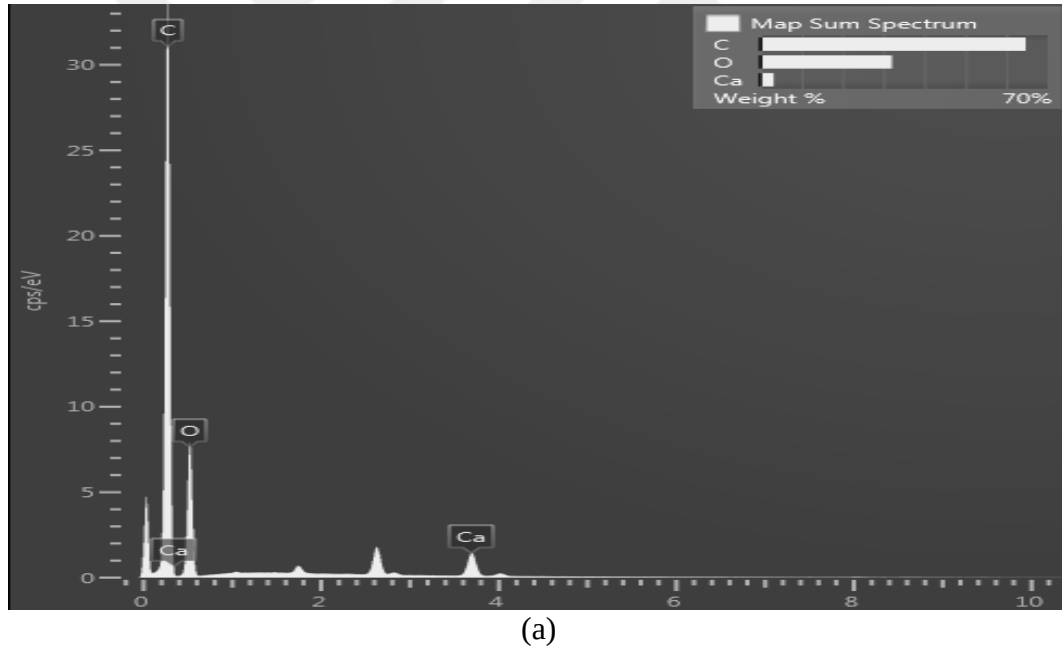
Şekil 4.40. %15PKBCA'nın çinko adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüleri, (a) x60, (b) x500, (c) x1000

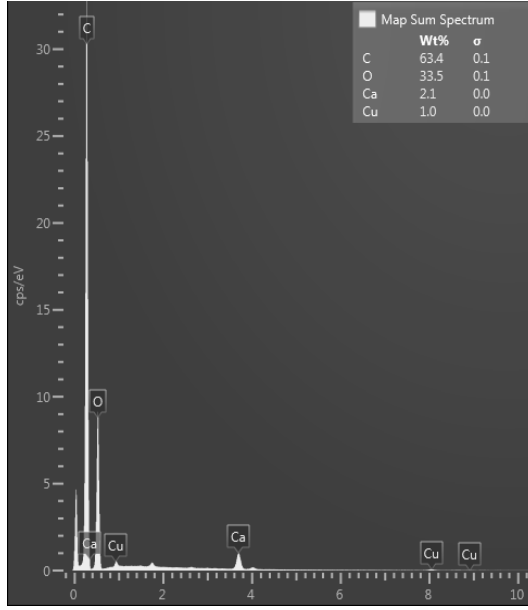
%15PKBCA'nın SEM görüntüleri incelendiğinde (Şekil 4.38.) küresel veya oval yapıda olduğu fakat %5PKBCA'ya göre daha fazla tepeciklerin olduğu görülmektedir. Farklı büyüklüklerde ve gelişigüzel dağılımlı mikrogözeneklere sahip olduğu gözlemlenmektedir. %15PKBCA'nın bakır adsorpsiyonu sonrası SEM

görüntüleri (Şekil 4.39.) ve çinko adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüleri (Şekil 4.40.) incelendiğinde ise adsorplanan ağır metallerin %15PKBCA yüzeyine etkileri görülmektedir.

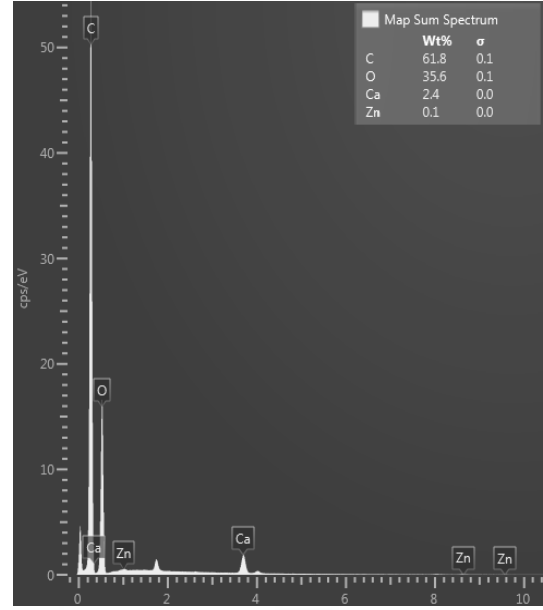


Şekil 4.41. (a) %15PKBCA'nın adsorpsiyon öncesi EDS görüntüsü, (b) %15PKBCA'nın bakır adsorpsiyonu sonrası EDS görüntüsü (T: 25°C, başlangıç konsantrasyonu: 25mg/L, pH: 5,9 temas süresi: 2 saat), (c) %15PKBCA'nın çinko adsorpsiyonu sonrası EDS görüntüsü (T: 25°C, başlangıç konsantrasyonu: 25mg/L, pH: 5,7 temas süresi: 2 saat)





(b)

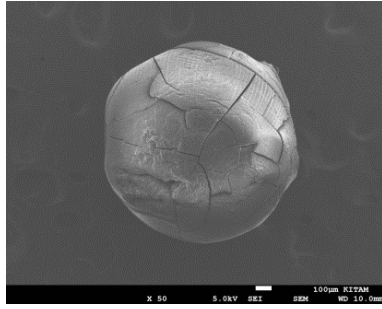


(c)

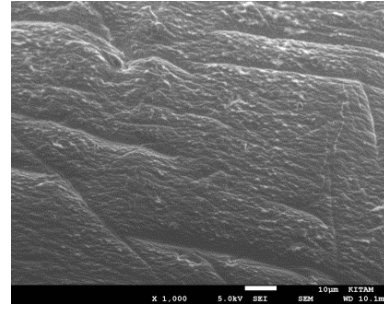
Şekil 4.42. (a) %15PKBCA'nın adsorpsiyon öncesi EDS spektrumu, (b) %15PKBCA'nın bakır adsorpsiyonu sonrası EDS spektrumu görüntüsü (T: 25°C, başlangıç konsantrasyonu: 25mg/L, pH: 5,9 temas süresi: 2 saat), (c) %15PKBCA'nın çinko adsorpsiyonu sonrası EDS görüntüsü (T: 25°C, başlangıç konsantrasyonu: 25mg/L, pH: 5,7 temas süresi: 2 saat)

%15PKBCA'nın bakır adsorpsiyonu sonrasında çekilen EDS spektrumunda bakır adsorpsiyonunun başarılı bir şekilde gerçekleştiğini gösteren bakır pikleri (Şekil 4.42.b), çinko adsorpsiyonu sonrasında çekilen EDS spektrumunda çinko adsorpsiyonunun başarılı bir şekilde gerçekleştiğini gösteren çinko pikleri (Şekil 4.42.c) gözlemlenmiştir. Ayrıca kalsiyum ile yapılan çapraz bağın sebebi doğrultusunda Ca pikleri görülmektedir.

4.1.2.9. CA'nın SEM-EDS sonuçları

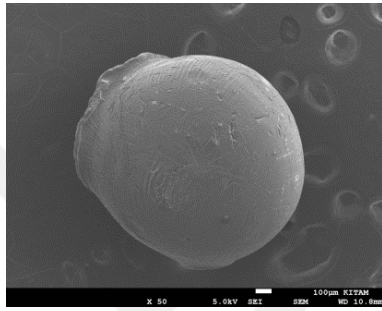


(a)

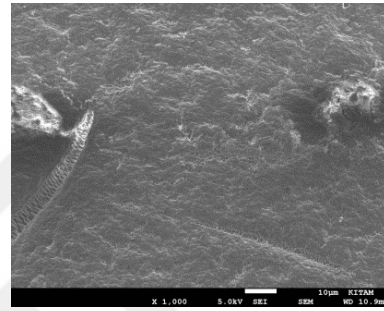


(b)

Şekil 4.43. CA'nın küresinin adsorpsiyon öncesi SEM görüntüleri, (a) x50, (b) x1000

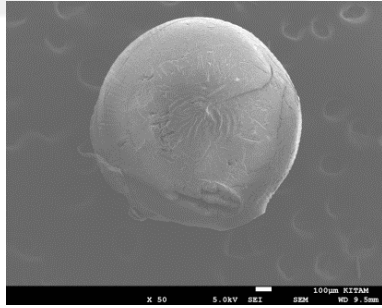


(a)

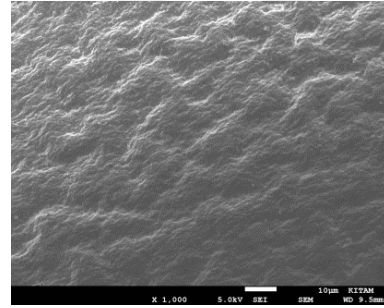


(b)

Şekil 4.44. CA'nın bakır adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüleri, (a) x50, (b) x1000



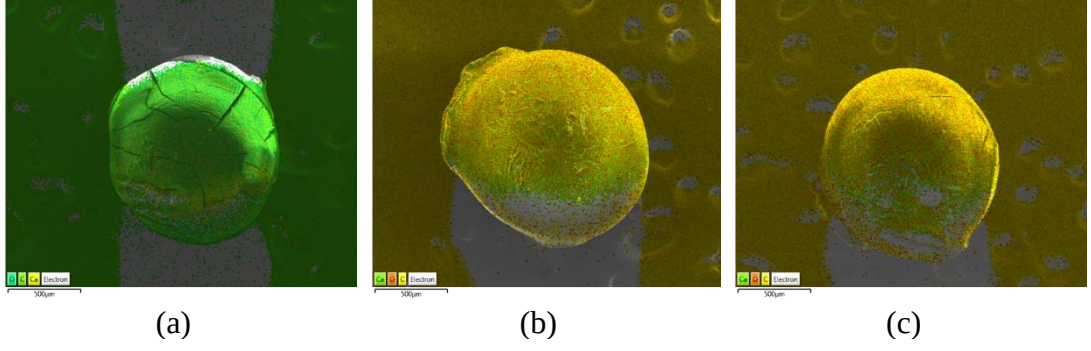
(a)



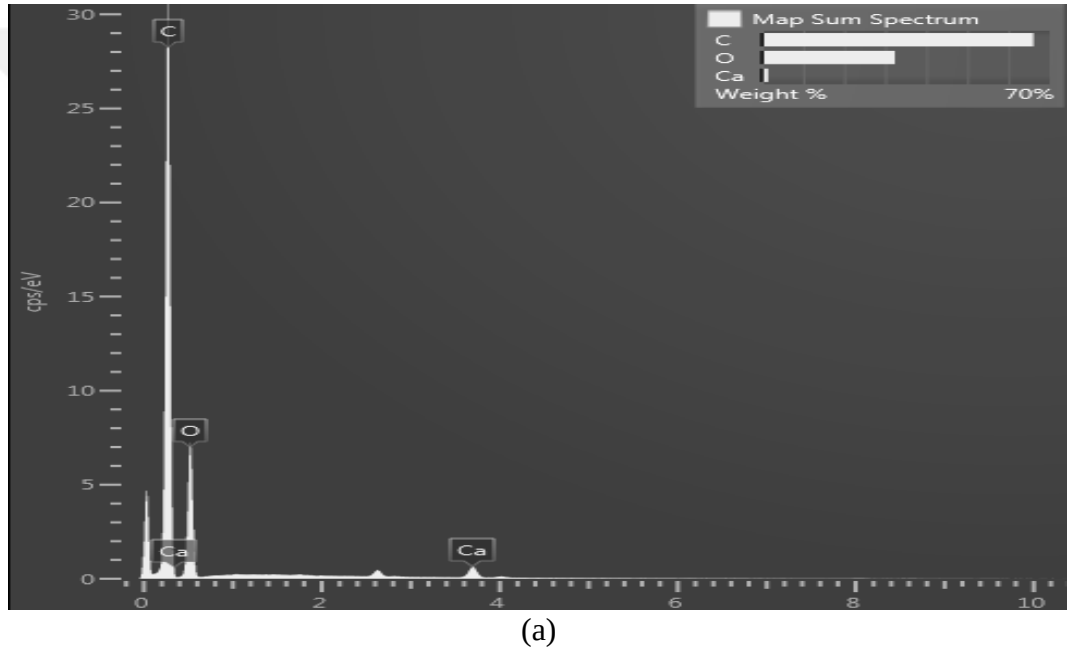
(b)

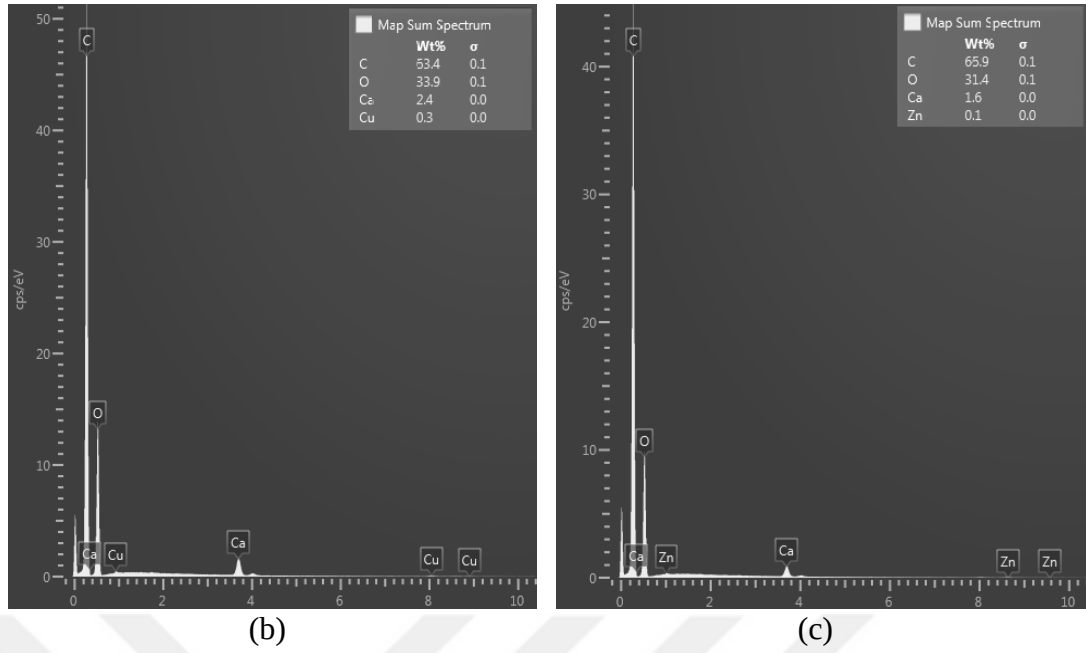
Şekil 4.45. CA'nın çinko adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüleri, (a) x50, (b) x1000

CA'nın SEM görüntüleri incelendiğinde (Şekil 4.43.) küresel veya oval yapıda olduğu, farklı büyüklüklerde ve gelişigüzel dağılımlı mikrogözeneklere sahip olduğu gözlemlenmektedir. CA'nın bakır adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüleri (Şekil 4.44.) ve çinko adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüleri (Şekil 4.45.) incelendiğinde ise adsorplanan ağır metallerin CA yüzeyine etkileri görülmektedir.



Şekil 4.46. (a) CA'nın adsorpsiyon öncesi SEM görüntüsü, (b) CA'nın bakır adsorpsiyonu sonrası EDS görüntüsü (T: 25°C, başlangıç konsantrasyonu: 25mg/L, pH: 5,9 temas süresi: 2 saat), (c) CA'nın çinko adsorpsiyonu sonrası EDS görüntüsü. (T: 25°C, başlangıç konsantrasyonu: 25mg/L, pH: 5,7 temas süresi: 2 saat)

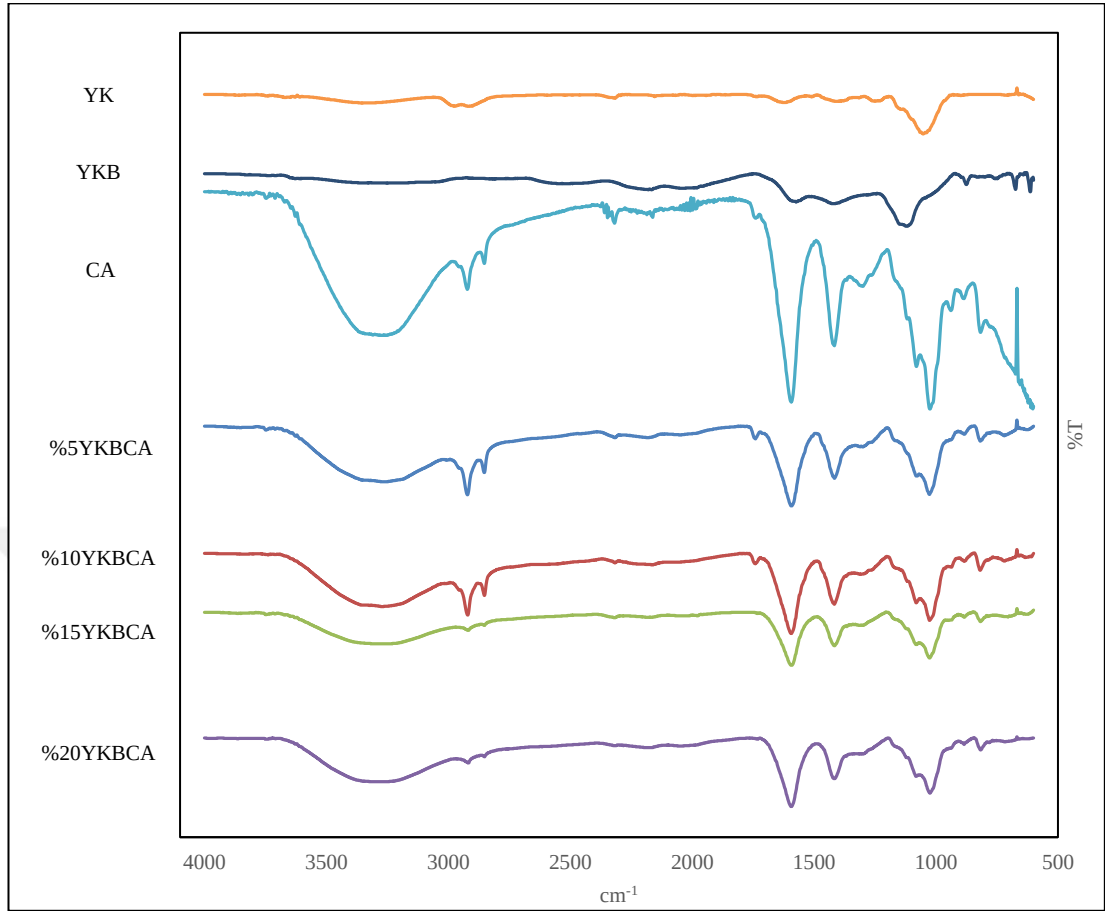




Şekil 4.47. (a) CA'nın adsorpsiyon öncesi SEM spektrumu, (b) CA'nın bakır adsorpsiyonu sonrası EDS spektrumu (T: 25°C, başlangıç konsantrasyonu: 25mg/L, pH: 5,9 temas süresi: 2 saat), (c) CA'nın çinko adsorpsiyonu sonrası EDS spektrumu (T: 25°C, başlangıç konsantrasyonu: 25mg/L, pH: 5,7 temas süresi: 2 saat)

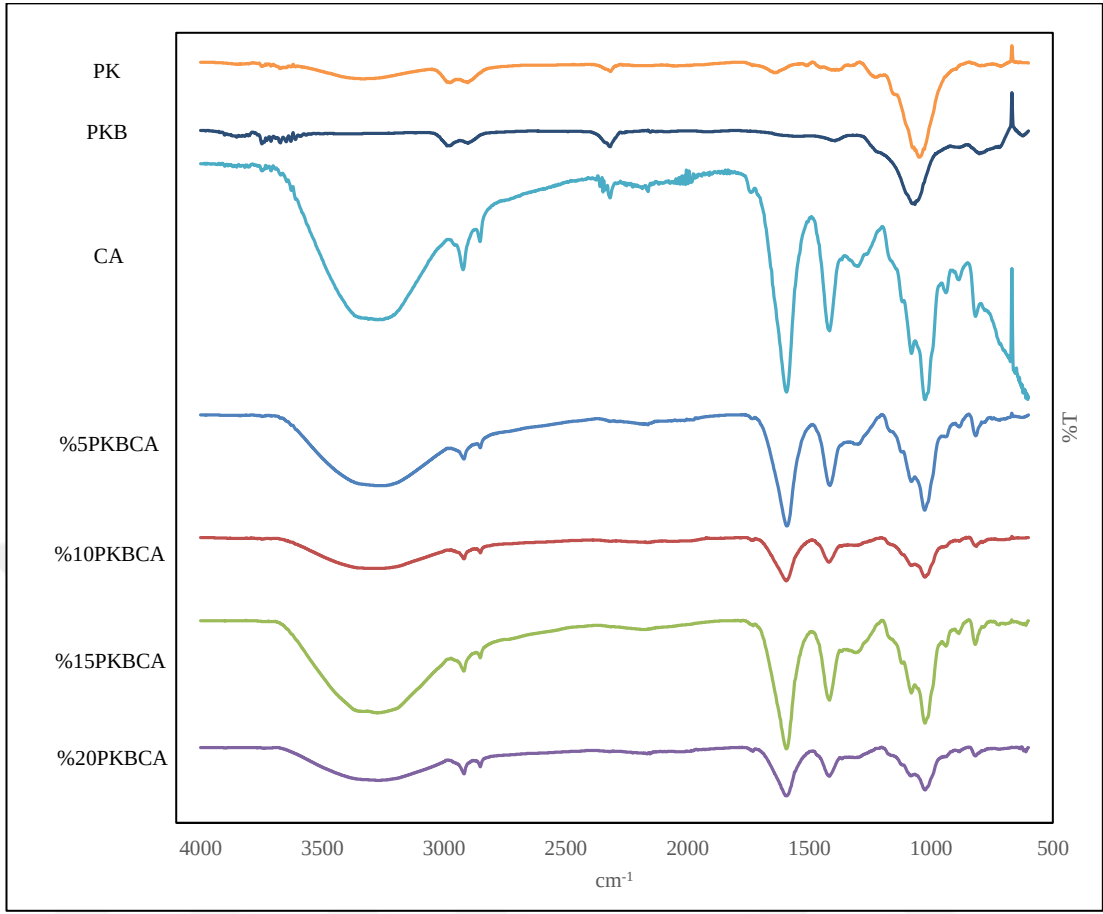
CA'nın bakır adsorpsiyonu sonrasında çekilen EDS spektrumunda bakır adsorpsiyonunun başarılı bir şekilde gerçekleştiğini gösteren bakır pikleri (Şekil 4.47.b), çinko adsorpsiyonu sonrasında çekilen EDS spektrumunda çinko adsorpsiyonunun başarılı bir şekilde gerçekleştiğini gösteren çinko pikleri (Şekil 4.47.c) gözlemlenmiştir. Ayrıca kalsiyum ile yapılan çapraz bağın sebebi doğrultusunda Ca pikleri görülmektedir.

4.1.3. FTIR sonuçları



Şekil 4.48. YK, YKB, CA ve YKBCA'nın FTIR spektrumları

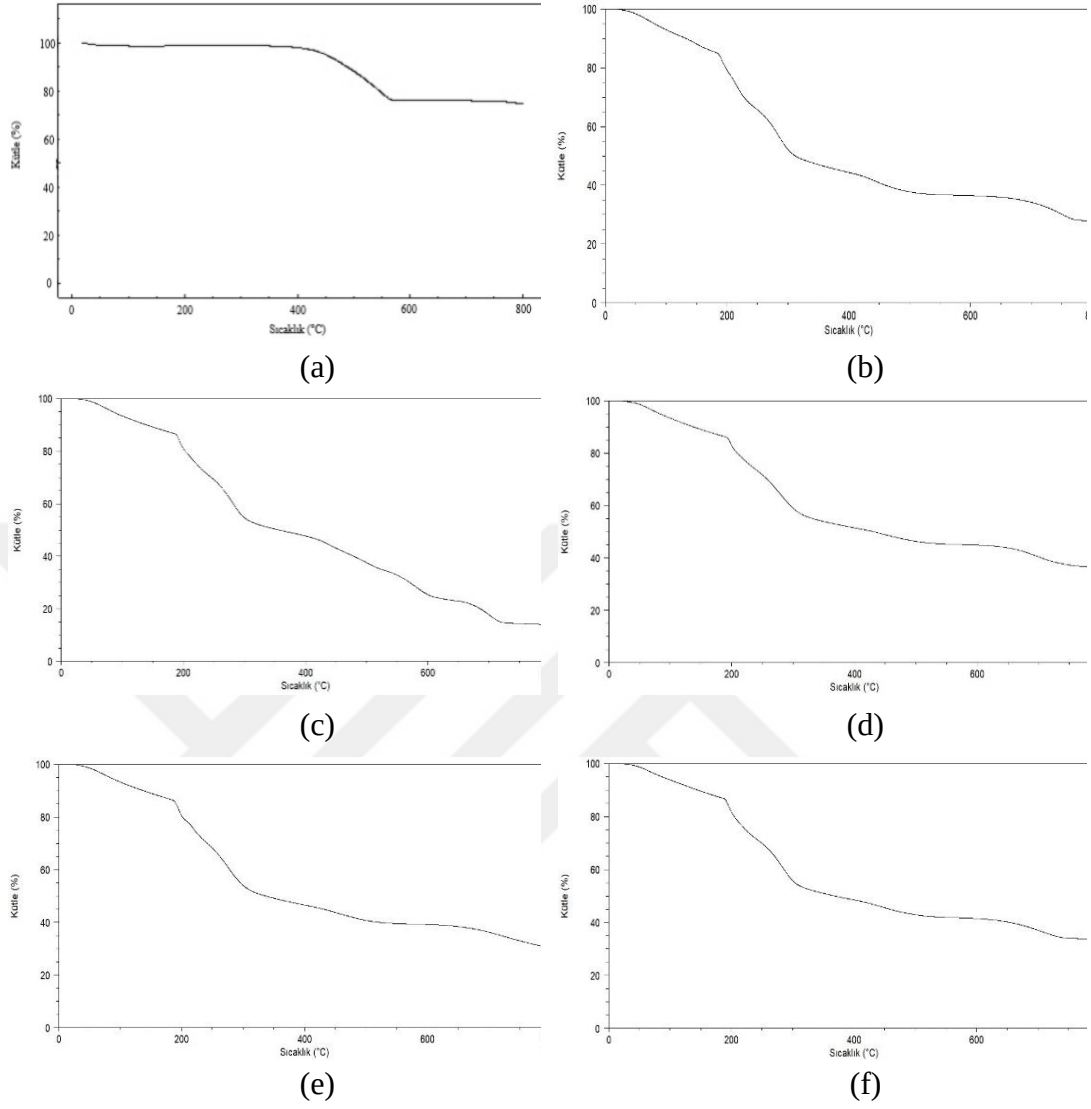
YK, YKB, CA ve YKBCA'nın FTIR spektrumları Şekil 4.51.'de gösterilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre; YKB: 2902 ve 2921 cm⁻¹'de C-H gerilmeleri, 1393 cm⁻¹'de C-H gerilmesi, 1471 cm⁻¹'de C-O gerilmesi ve 3313 cm⁻¹'de serbest O-H gerilmesi mevcuttur. CA ve YKBCA; 1594 ve 1418 cm⁻¹'de iki karakteristik pike sahip olduğu görülmektedir. Bu pikler sırasıyla karboksil grubunun asimetrik gerilme titreşimlerinin ve simetrik gerilme titreşimlerinin pikleridir. Ayrıca, 1080 cm⁻¹'de C-C gerilme, 1024 cm⁻¹'de C-O-C gerilme piklerine ve 818 cm⁻¹'de karboksilik asit grubuna ait pike sahiptir. CA ve YKBCA'nın dalga boyunun 3270 cm⁻¹ olduğu yerde serbest O-H gruplarına ait pike sahiptir. Mikro kürelerin sahip olduğu bu pik ve 1594 cm⁻¹'de sahip olduğu karboksil grubunun asimetrik gerilme piki, aljinik asitin çapraz bağ yaptığının ve kalsiyum aljinatın sentezlendiğinin açık bir kanıtıdır (Gök, 2010; Hong vd, 2016).



Şekil 4.49. PK, PKB, CA ve PKBCA'nın FTIR spektrumları

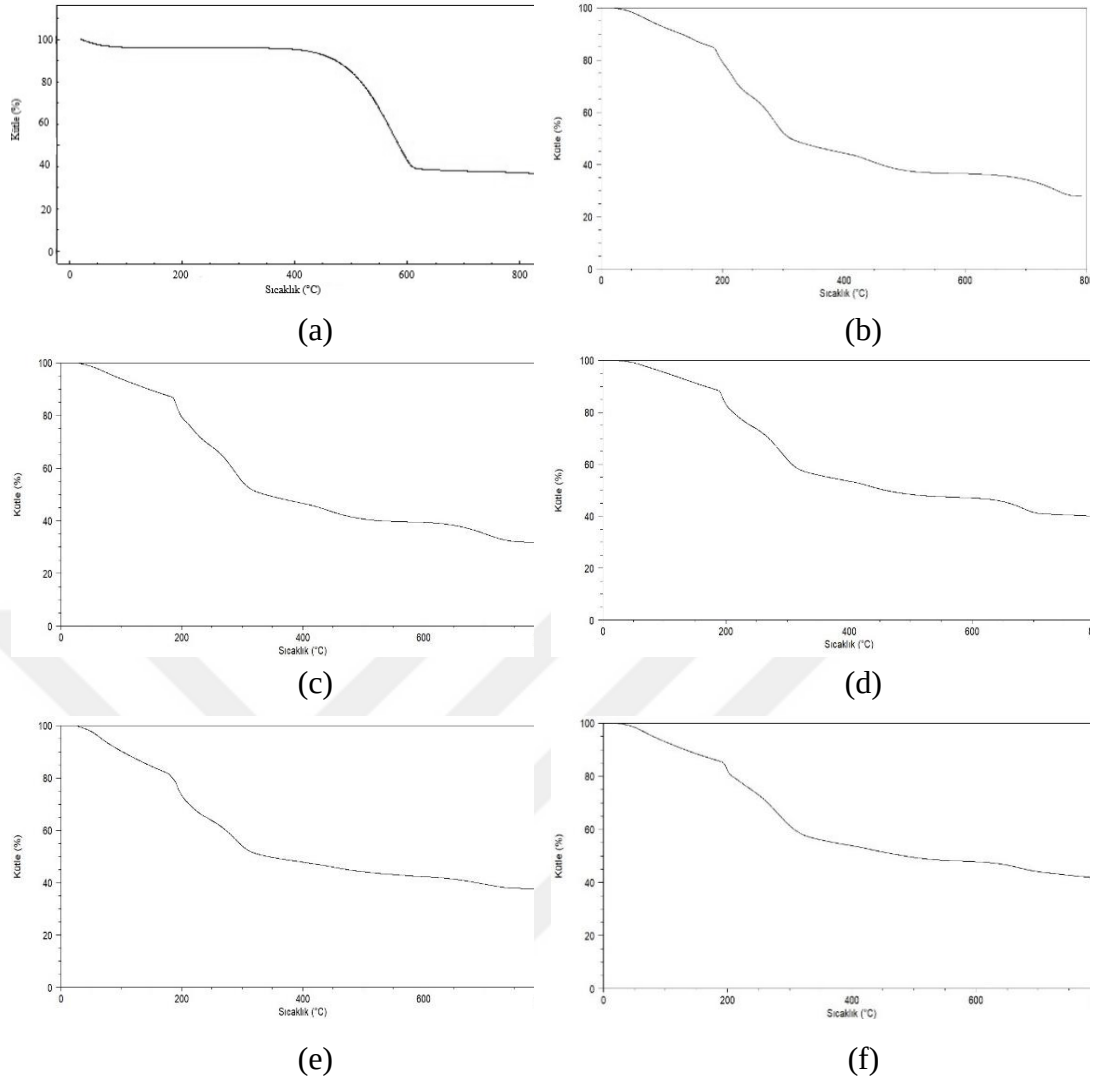
PK, PKB, CA ve PKBCA'nın FTIR spektrumları Şekil 4.52.'de gösterilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre; PKB: 2902 ve 2921 cm^{-1} 'de C-H gerilmeleri, 1395 cm^{-1} 'de C-H gerilmesi, 2316 cm^{-1} 'de C=N gerilmesi ve 3611 cm^{-1} 'de serbest O-H gerilmesi mevcuttur. CA ve YKBCA; 1594 ve 1418 cm^{-1} 'de iki karakteristik pike sahip olduğu görülmektedir. Bu pikler sırasıyla karboksil grubunun asimetric gerilme titreşimlerinin ve simetric gerilme titreşimlerinin pikleridir. Ayrıca, 1080 cm^{-1} 'de C-C gerilme, 1024 cm^{-1} 'de C-O-C gerilme piklerine ve 818 cm^{-1} 'de karboksilik asit grubuna ait pike sahiptir. CA ve PKBCA'nın dalga boyunun 3270 cm^{-1} olduğu yerde serbest O-H gruplarına ait pike sahiptir. Mikro kürelerin sahip olduğu bu pik ve 1594 cm^{-1} 'de sahip olduğu karboksil grubunun asimetric gerilme piki, aljinik asitin çapraz bağ yaptığının ve kalsiyum aljinatın sentezlendiğinin açık bir kanıtıdır (Gök, 2010; Hong vd, 2016).

4.1.4. TGA analiz sonuçları



Şekil 4.50. (a) YKB'nin TG eğrisi, (b) CA'nın TG eğrisi, (c) %5YKBCA'nın TG eğrisi, (d) %10YKBCA'nın TG eğrisi, (e) %15YKBCA'nın TG eğrisi, (f) %20YKBCA'nın TG eğrisi

YKB, CA ve YKBCA'nın TGA'sı 15°C ısıtma hızında 25-800°C arasında gerçekleştirilmiştir. YKB'nin TG eğrisi incelendiğinde termal bozunma süresi 25-800°C sıcaklıklar arasında tek basamakta (Şekil 4.53.a), CA ve YKBCA'nın ise 25-800°C sıcaklıklar arasında iki basamakta (Şekil 4.53.b-c-d-e-f) gerçekleştiği gözlemlenmiştir. %5YKBCA'nın 800°C'ye kadar ısıtılmasında en fazla kütle kaybını yaşayan adsorbanlar olduğu görülmüştür.



Şekil 4.51. (a) PKB'nin TG eğrisi, (b) CA'nın TG eğrisi, (c) %5PKBCA'nın TG eğrisi, (d) %10PKBCA'nın TG eğrisi, (e) %15PKBCA'nın TG eğrisi, (f) %20PKBCA'nın TG eğrisi

PKB, CA ve PKBCA'nın TGA'sı 15°C ısıtma hızında $25\text{-}800^{\circ}\text{C}$ arasında gerçekleştirilmiştir. PKB'nin TG eğrisi incelendiğinde termal bozunma süresi $25\text{-}800^{\circ}\text{C}$ sıcaklıklar arasında tek basamakta (Şekil 4.54.a), CA ve PKBCA'nın ise $25\text{-}800^{\circ}\text{C}$ sıcaklıklar arasında iki basamakta (Şekil 4.54.b-c-d-e-f) gerçekleştiği gözlemlenmiştir. %10PKBCA'nın 800°C 'ye kadar ısıtılmasında en fazla kütle kaybını yaşayan adsorbanlar olduğu görülmüştür.

4.1.5. BET sonuçları

Analiz öncesinde gerçekleştirilen degaz işlemi 8 saat, 130°C’de ve nitrojen atmosferi altında gerçekleştirilmiştir. Yüzey alanı ölçüm sonuçları Çizelge 4.2.’de verilmiştir.

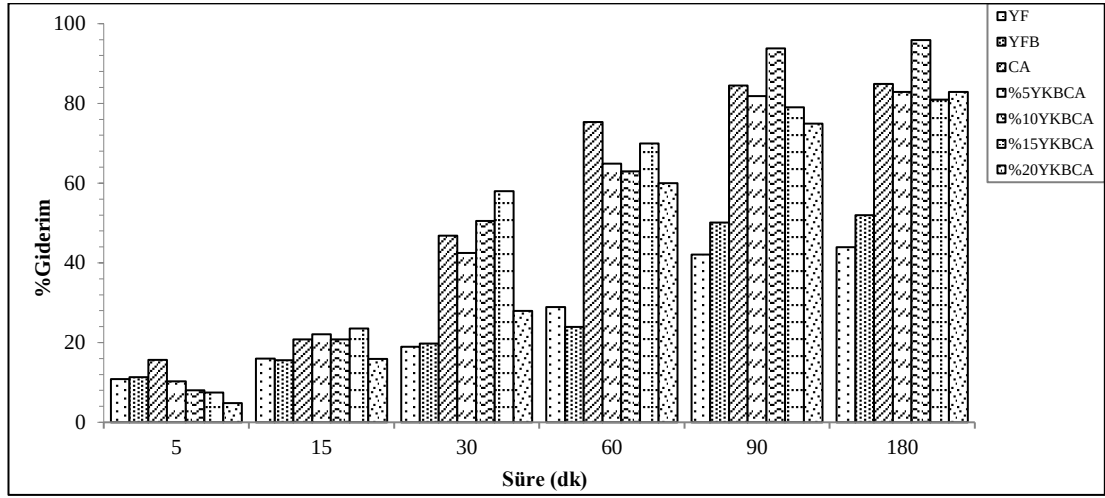
Çizelge 4.2. Adsorbanların BET analizi sonucu elde edilen yüzey alanları

Adsorban	Yüzey alanı (m ² .g ⁻¹) (Tek noktalı)	Yüzey alanı (m ² .g ⁻¹) (Çok noktalı)
YKB	3,66	5,648
%5YKBCA	1,93	1,379
%10YKBCA	1,93	2,266
%15YKBCA	1,86	3,568
%20YKBCA	1,00	1,675
PKB	8,70	7,071
%5PKBCA	1,48	2,692
%10PKBCA	1,69	2,517
%15PKBCA	1,71	2,618
%20PKBCA	4,00	5,595
CA	1,68	2,059

4.2. Adsorbanların Ağır Metal Gideriminde Kullanılması

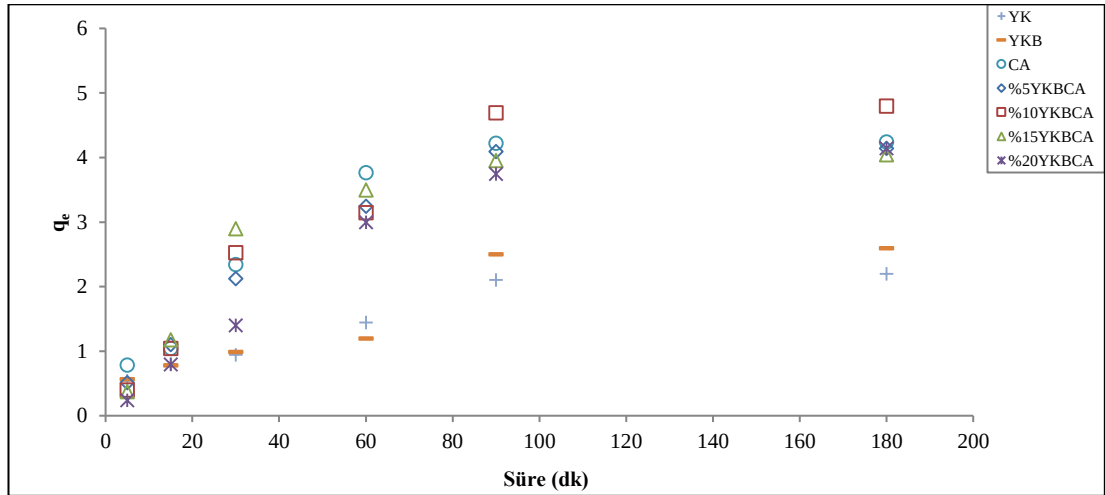
Bu bölümün YK, YKB, YKBCA, PK, PKB, PKBCA ve CA’nın temas süresi, sıcaklık değişimi, adsorban miktarı değişimi, pH değişimi ve başlangıç konsantrasyonu değişiminin bakır ve çinko adsorpsiyonu üzerine etkilerinin bulguları verilmektedir.

4.2.1. Temas süresinin adsorpsiyon üzerine etkisi

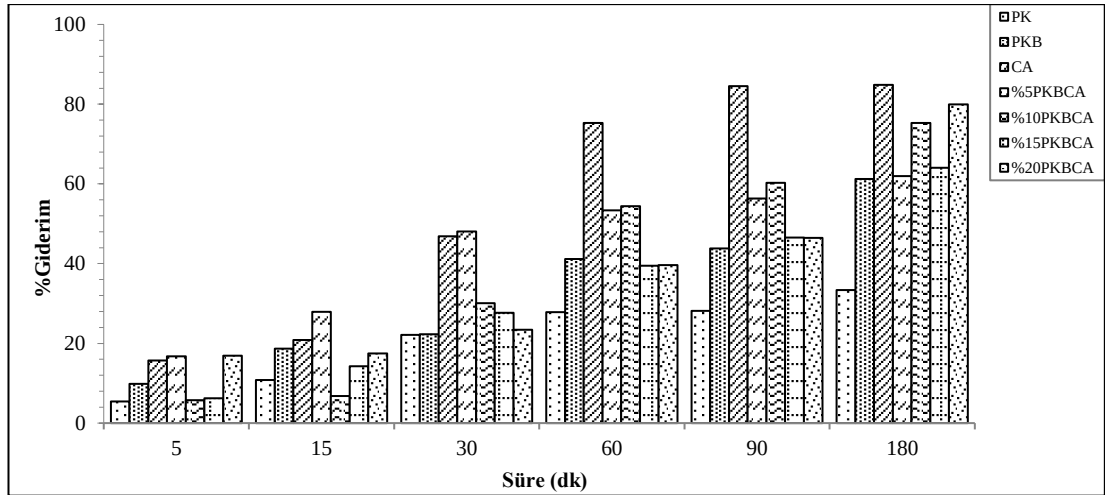


Şekil 4.52. YK, YKB, CA ve YKBCA'nın bakır iyonlarının giderim verimine temas süresinin etkisi (T: 25°C, başlangıç konsantrasyonu: 25mg/L, çalkalama hızı: 150 rpm, adsorban miktarı: 5g/L ve pH: 5,9)

Şekil 4.52.'de görüldüğü üzere YK, YKB, CA ve YKBCA'nın temas süresi arttıkça bakır iyonu giderim verimi de artmaktadır. Elde edilen verilere göre adsorpsiyon 180 dakikadan sonra denge konumuna geldiği için 180 dakikadan sonrası ihmal edilebilir.

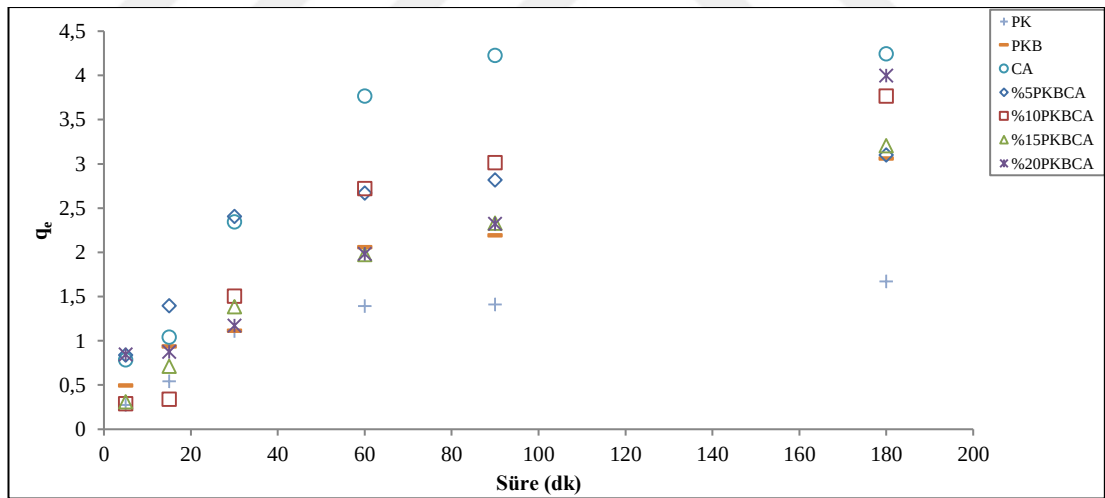


Şekil 4.53. YK, YKB, CA ve YKBCA'nın bakır iyonlarının adsorpsiyon kapasitesine temas süresinin etkisi (T: 25°C, başlangıç konsantrasyonu: 25mg/L, çalkalama hızı: 150 rpm, adsorban miktarı: 5g/L ve pH: 5,9)

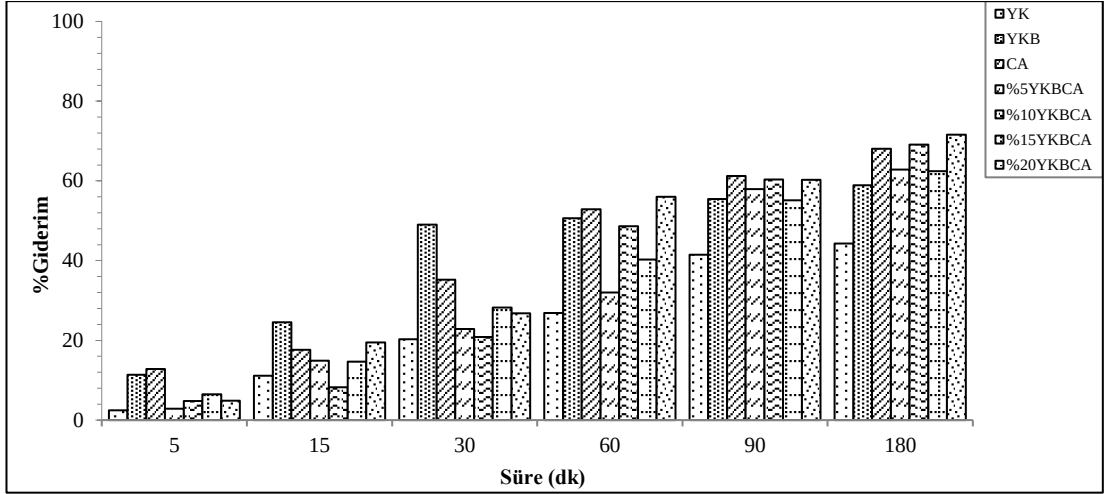


Şekil 4.54. PK, PKB, CA ve PKBCA'nın bakır iyonlarının giderim verimine temas süresinin etkisi (T: 25°C, başlangıç konsantrasyonu: 25mg/L, çalkalama hızı: 150 rpm, adsorban miktarı: 5g/L ve pH: 5,9)

Şekil 4.54.'de görüldüğü üzere PK, PKB, CA ve PKBCA'nın temas süresi arttıkça bakır iyonu giderim verimi de artmaktadır. Elde edilen verilere göre adsorpsiyon 180 dakikadan sonra denge konumuna geldiği için 180 dakikadan sonrası ihmal edilebilir.

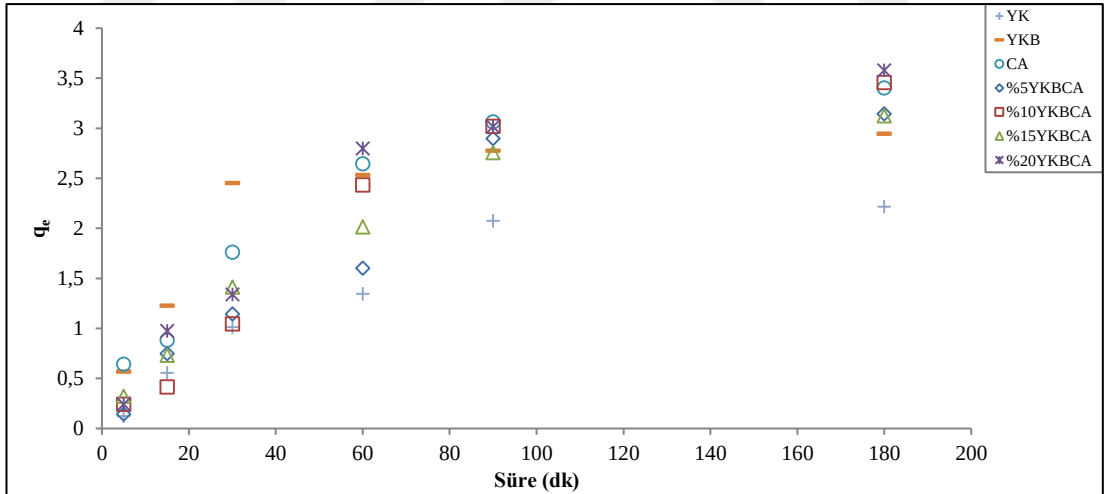


Şekil 4.55. PK, PKB, CA ve PKBCA'nın bakır iyonlarının adsorpsiyon kapasitesine temas süresinin etkisi (T: 25°C, başlangıç konsantrasyonu: 25mg/L, çalkalama hızı: 150 rpm, adsorban miktarı: 5g/L ve pH: 5,9)

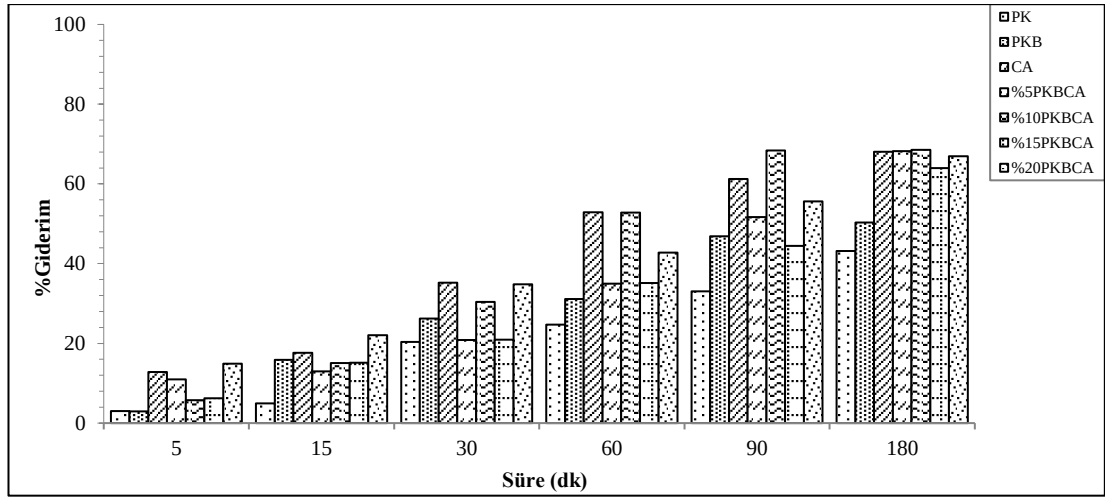


Şekil 4.56. YK, YKB, CA ve YKBCA'nın çinko iyonlarının giderim verimine temas süresinin etkisi (T: 25°C, başlangıç konsantrasyonu: 25mg/L, çalkalama hızı: 150 rpm, adsorban miktarı: 5g/L ve pH: 5,7)

Şekil 4.56.'da görüldüğü üzere YK, YKB, CA ve YKBCA'nın temas süresi arttıkça çinko iyonu giderim verimi de artmaktadır. Elde edilen verilere göre adsorpsiyon 180 dakikadan sonra denge konumuna geldiği için 180 dakikadan sonrası ihmal edilebilir.

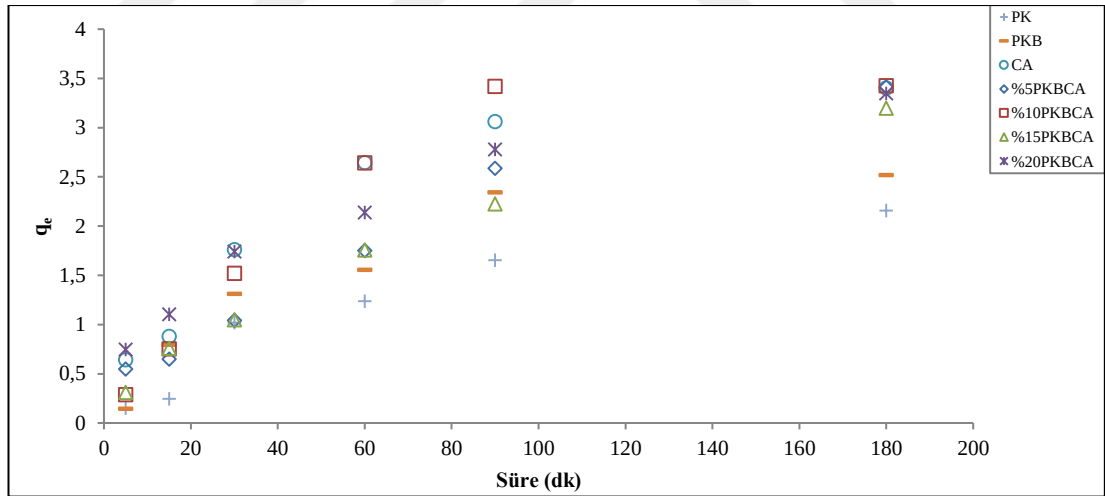


Şekil 4.57. YK, YKB, CA ve YKBCA'nın çinko iyonlarının adsorpsiyon kapasitesine temas süresinin etkisi (T: 25°C, başlangıç konsantrasyonu: 25mg/L, çalkalama hızı: 150 rpm, adsorban miktarı: 5g/L ve pH: 5,7)



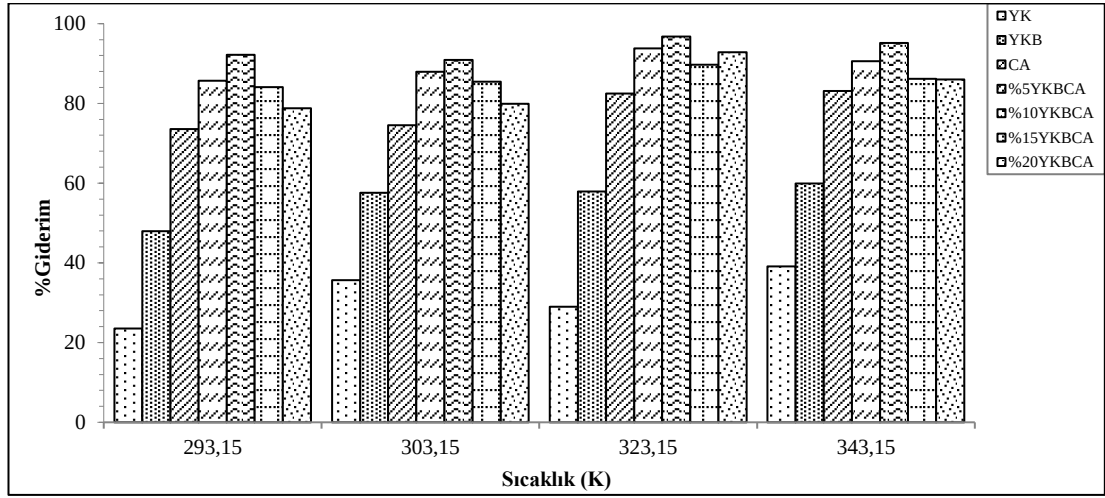
Şekil 4.58. PK, PKB, CA ve PKBCA'nın çinko iyonlarının giderim verimine temas süresinin etkisi (T: 25°C, başlangıç konsantrasyonu: 25mg/L, çalkalama hızı: 150 rpm, adsorban miktarı: 5g/L ve pH: 5,7)

Şekil 4.58.'de görüldüğü üzere PK, PKB, CA ve PKBCA'nın temas süresi arttıkça çinko iyonu giderim verimi de artmaktadır. Elde edilen verilere göre adsorpsiyon 180 dakikadan sonra denge konumuna geldiği için 180 dakikadan sonrası ihmal edilebilir.

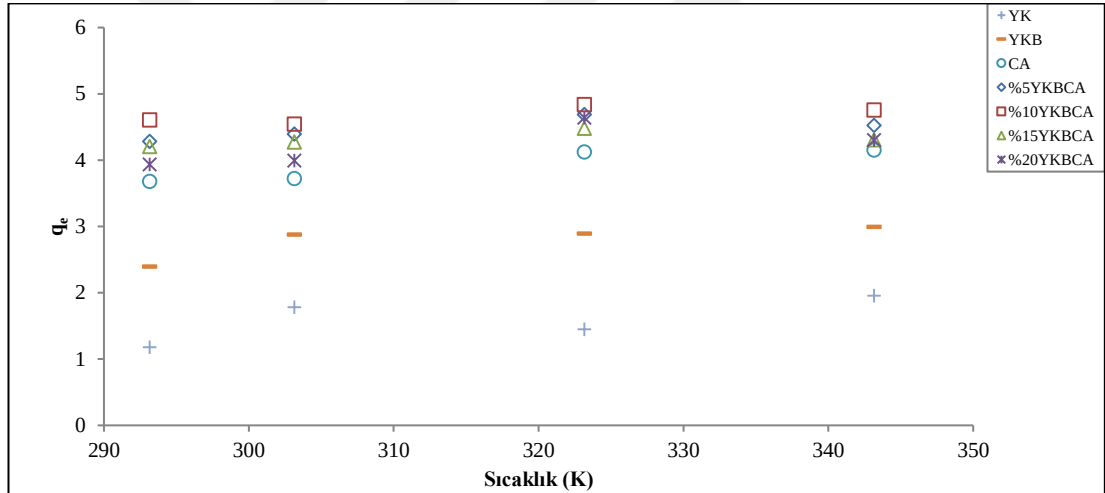


Şekil 4.59. PK, PKB, CA ve PKBCA'nın çinko iyonlarının adsorpsiyon kapasitesine temas süresinin etkisi (T: 25°C, başlangıç konsantrasyonu: 25mg/L, çalkalama hızı: 150 rpm, adsorban miktarı: 5g/L ve pH: 5,7)

4.2.2. Sıcaklık değişiminin adsorpsiyon üzerine etkisi



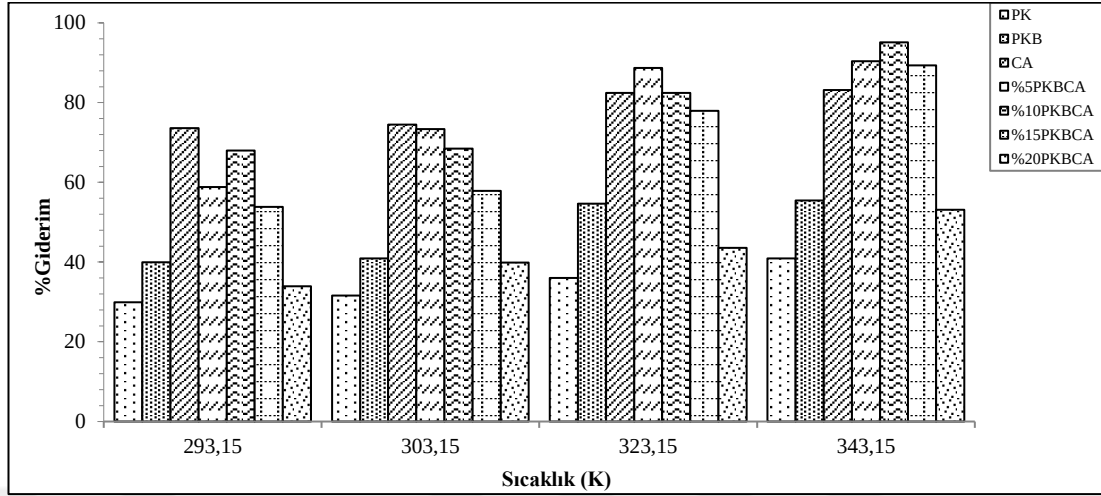
Şekil 4.60. YK, YKB, CA ve YKBCA'nın bakır iyonlarının giderim verimine sıcaklık değişiminin etkisi (Adsorban miktarı: 5g/L, temas süresi: 180 dk., başlangıç konsantrasyonu: 25 mg/L, pH: 5,9 ve çalkalama hızı: 150 rpm)



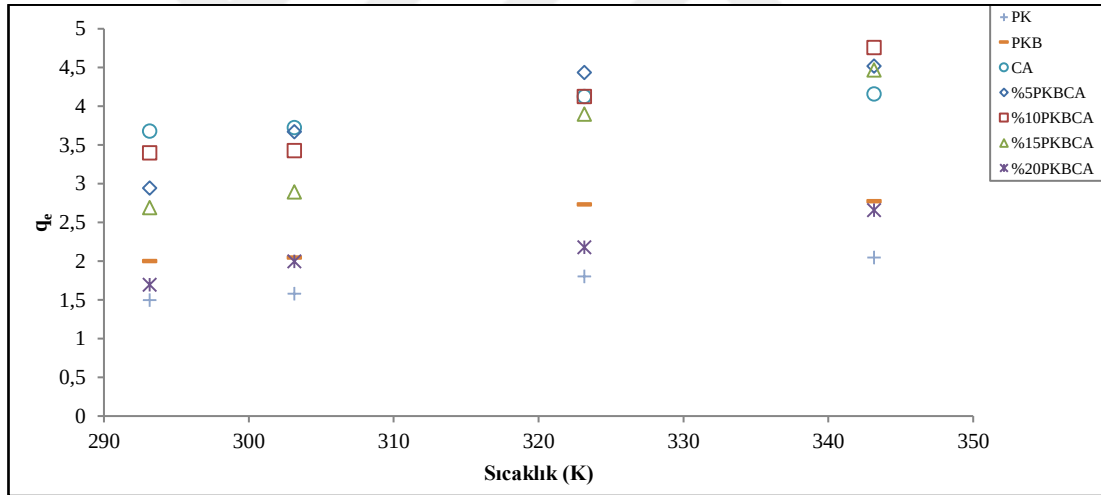
Şekil 4.61. YK, YKB, CA ve YKBCA'nın bakır iyonlarının adsorpsiyon kapasitesine sıcaklık değişiminin etkisi (Adsorban miktarı: 5g/L, temas süresi: 180 dk., başlangıç konsantrasyonu: 25 mg/L, pH: 5,9 ve çalkalama hızı: 150 rpm)

Şekil 4.60. ve Şekil 4.61.'de görüldüğü üzere bakır iyonları giderimi için YKB, YKBCA ve CA adsorbanlarının 325,15 K'e kadar sıcaklık artışı ile beraber adsorpsiyon verimleri ve adsorpsiyon kapasitelerinin artış gösterdiği, 343,15 K'de ise bir miktar azalma gösterdiği gözlemlenmiştir. YK adsorbanı 323,15 K'de bir düşüş yaşandığı daha sonra 343,15 K'e bakıldığında zaman olması beklendiği gibi artış

gösterdiği gözlemlenmiştir. YK adsorbanı için 323,15 K bir deneysel hata olarak kabul edilebilir.

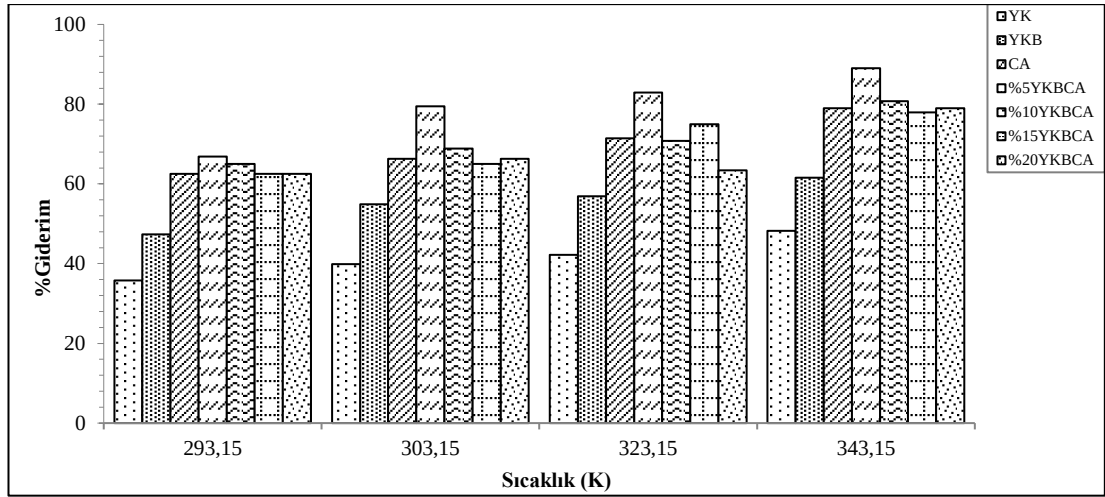


Şekil 4.62. PK, PKB, CA ve PKBCA'nın bakır iyonlarının giderim verimine sıcaklık değişiminin etkisi (Adsorban miktarı: 5g/L, temas süresi: 180 dk., başlangıç konsantrasyonu: 25 mg/L, pH: 5,9 ve çalkalama hızı: 150 rpm)

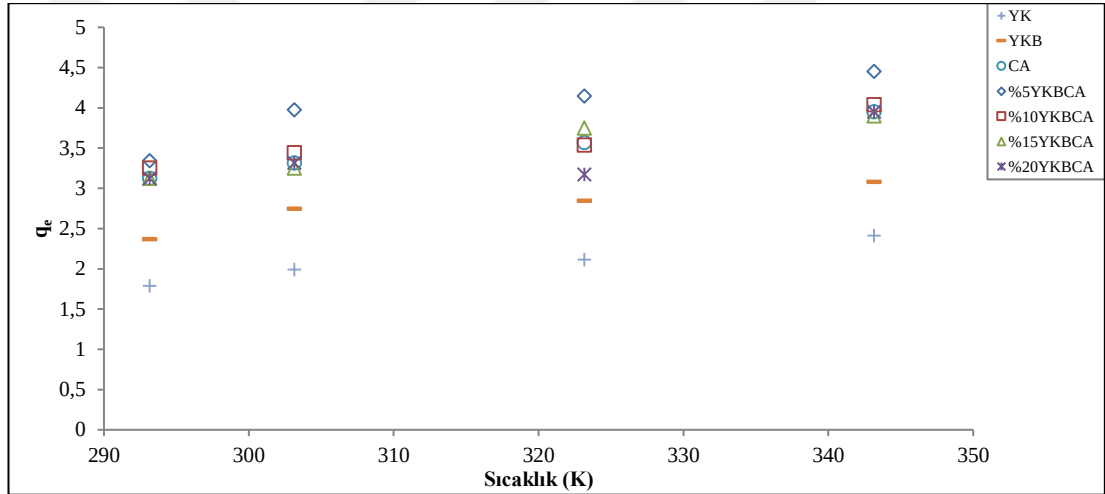


Şekil 4.63. PK, PKB, CA ve PKBCA'nın bakır iyonlarının adsorpsiyon kapasitesine sıcaklık değişiminin etkisi (Adsorban miktarı: 5g/L, temas süresi: 180 dk., başlangıç konsantrasyonu: 25 mg/L, pH: 5,9 ve çalkalama hızı: 150 rpm)

Şekil 4.62. ve Şekil 4.63.'de görüldüğü üzere bakır iyonları giderimi için PKB ve PK, CA ve PKBCA adsorbanlarının adsorpsiyon verimi ve adsorpsiyon kapasiteleri sıcaklık arttıkça artış göstermektedir.

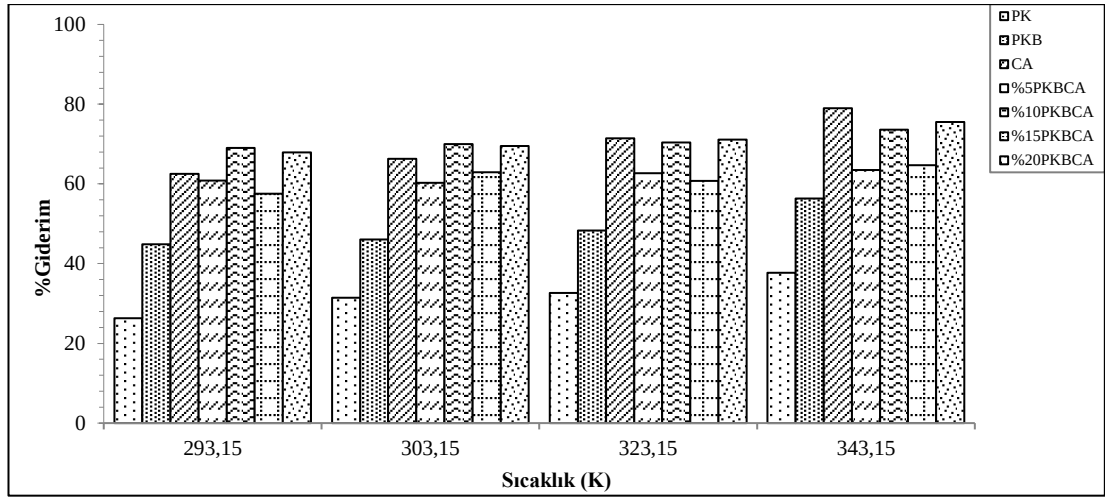


Şekil 4.64. YK, YKB, CA ve YKBCA'nın çinko iyonlarının giderim verimine sıcaklık değişiminin etkisi (Adsorban miktarı: 5g/L, temas süresi: 180 dk., başlangıç konsantrasyonu: 25 mg/L, pH: 5,7 ve çalkalama hızı: 150 rpm)

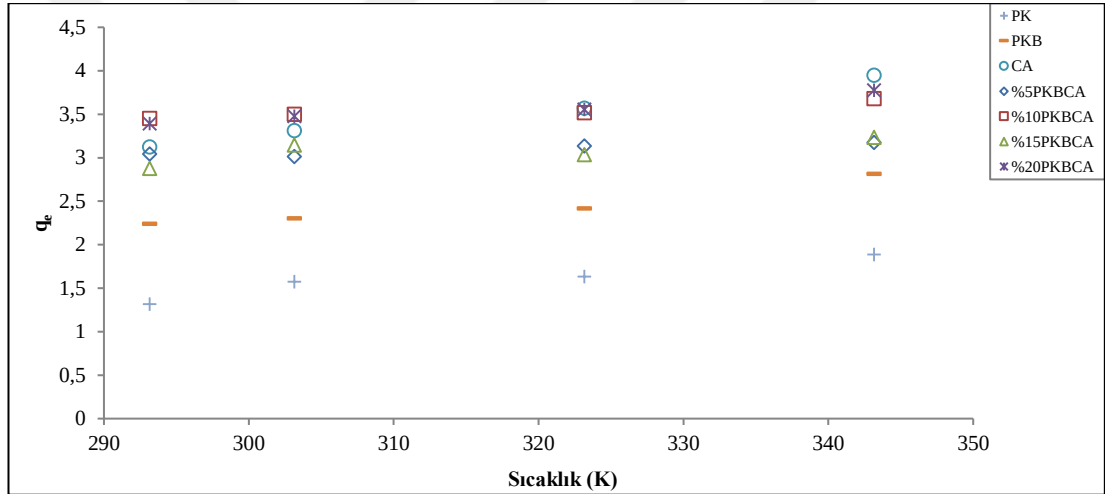


Şekil 4.65. YK, YKB, CA ve YKBCA'nın çinko iyonlarının adsorpsiyon kapasitesine sıcaklık değişiminin etkisi (Adsorban miktarı: 5g/L, temas süresi: 180 dk., başlangıç konsantrasyonu: 25 mg/L, pH: 5,7 ve çalkalama hızı: 150 rpm)

Şekil 4.64. ve Şekil 4.65.'de görüldüğü üzere çinko iyonları giderimi için YK, YKB, CA ve YKBCA adsorbanları sıcaklık artışı ile beraber adsorpsiyon verimleri ve adsorpsiyon kapasitelerinin artış gösterdiği, %20YKBCA adsorbanının 323,15 K'de bir düşüş yaşandığı daha sonra 343,15 K'e bakıldığı zaman olması beklendiği gibi artış gösterdiği gözlemlenmiştir. %20YKBCA adsorbanı için 323,15 K bir deneysel hata olarak kabul edilebilir.



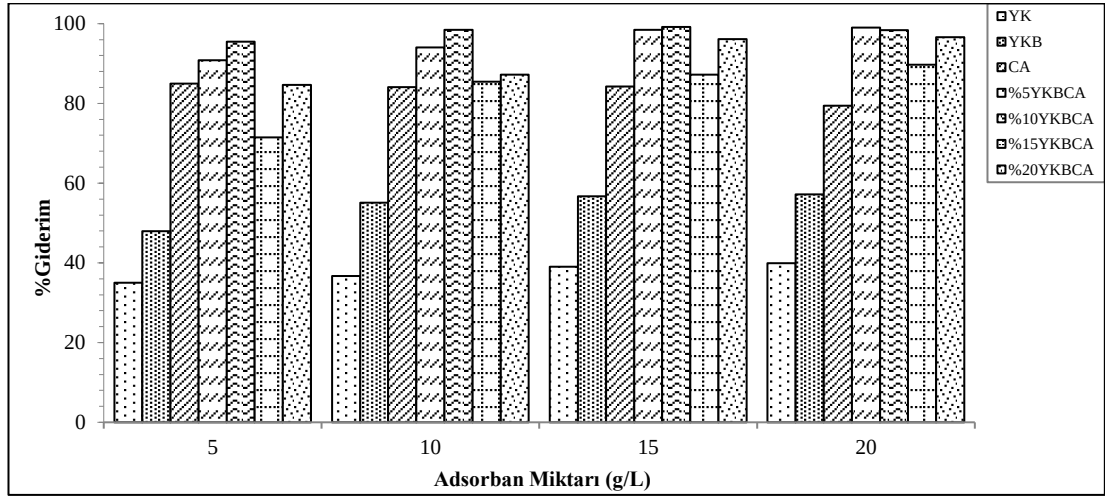
Şekil 4.66. PK, PKB, CA ve PKBCA'nın çinko iyonlarının giderim verimine sıcaklık değişiminin etkisi (Adsorban miktarı: 5g/L, temas süresi: 180 dk., başlangıç konsantrasyonu: 25 mg/L, pH: 5,7 ve çalkalama hızı: 150 rpm)



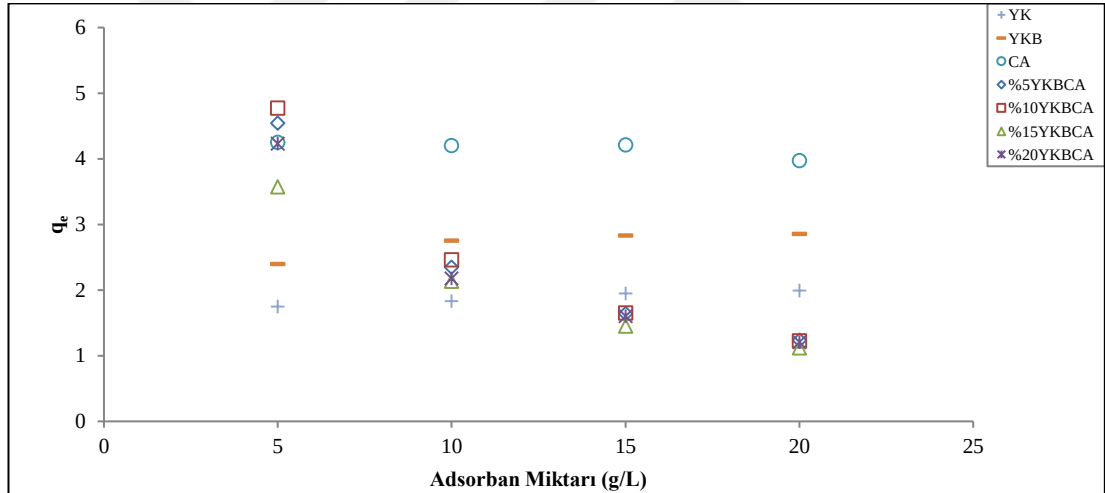
Şekil 4.67. PK, PKB, CA ve PKBCA'nın çinko iyonlarının adsorpsiyon kapasitesine sıcaklık değişiminin etkisi (Adsorban miktarı: 5g/L, temas süresi: 180 dk., başlangıç konsantrasyonu: 25 mg/L, pH: 5,7 ve çalkalama hızı: 150 rpm)

Şekil 4.66. ve Şekil 4.67.'te görüldüğü üzere çinko iyonları giderimi için PK, PKB, CA ve PKBCA adsorbanları sıcaklık artışı ile beraber adsorpsiyon verimleri ve adsorpsiyon kapasitelerinin artış gösterdiği, %15PKBCA adsorbanının 323,15 K'de bir düşüş yaşandığı daha sonra 343,15 K'e bakıldığı zaman olması beklendiği gibi artış gösterdiği gözlemlenmiştir. %15PKBCA adsorbanı için 323,15 K bir deneysel hata olarak kabul edilebilir.

4.2.3. Adsorban miktarının adsorpsiyon üzerine etkisi



Şekil 4.68. YK, YKB, CA ve YKBCA'nın bakır iyonlarının giderim verimine adsorban miktarı değişiminin etkisi (T: 25°C, temas süresi: 180 dk., başlangıç konsantrasyonu: 25 mg/L, pH: 5,9 ve çalkalama hızı: 150 rpm)

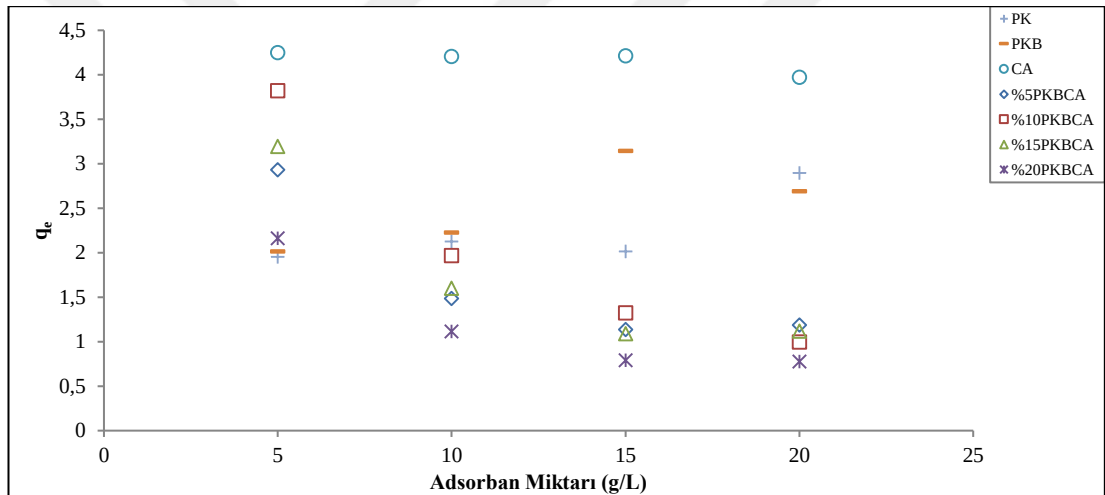


Şekil 4.69. YK, YKB, CA ve YKBCA'nın bakır iyonlarının adsorpsiyon kapasitesine adsorban miktarı değişiminin etkisi (T: 25°C, temas süresi: 180 dk., başlangıç konsantrasyonu: 25 mg/L, pH: 5,9 ve çalkalama hızı: 150 rpm)

Şekil 4.68. ve Şekil 4.69.'da görüldüğü üzere bakır iyonları giderimi için YKB, YK, CA ve YKBCA adsorbanları miktarı arttıkça adsorpsiyon verimlerinin arttığı ancak adsorpsiyon kapasitelerinin azaldığı görülmüştür.

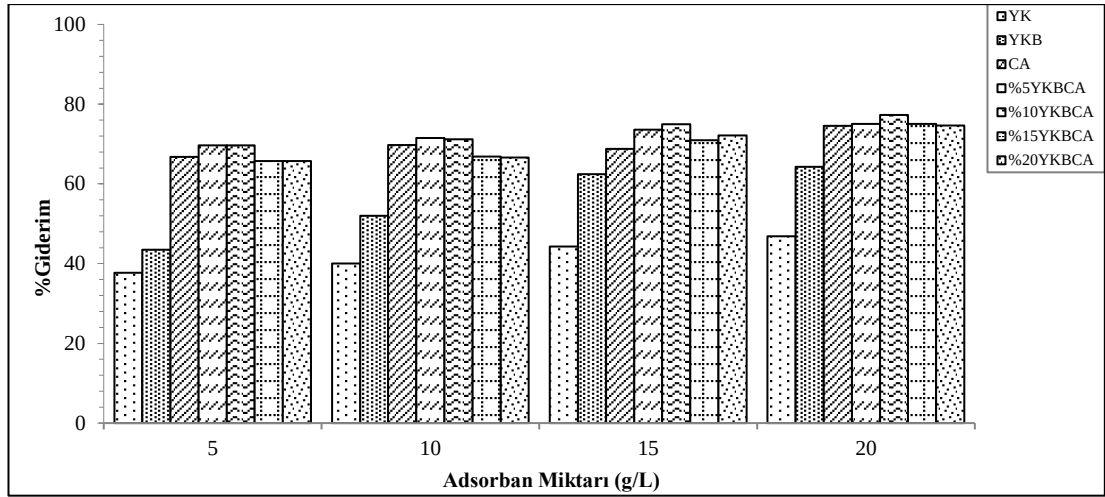


Şekil 4.70. PK, PKB, CA ve PKBCA'nın bakır iyonlarının giderim verimine adsorban miktarı değişiminin etkisi (T: 25°C, temas süresi: 180 dk., başlangıç konsantrasyonu: 25 mg/L, pH: 5,9 ve çalkalama hızı: 150 rpm)

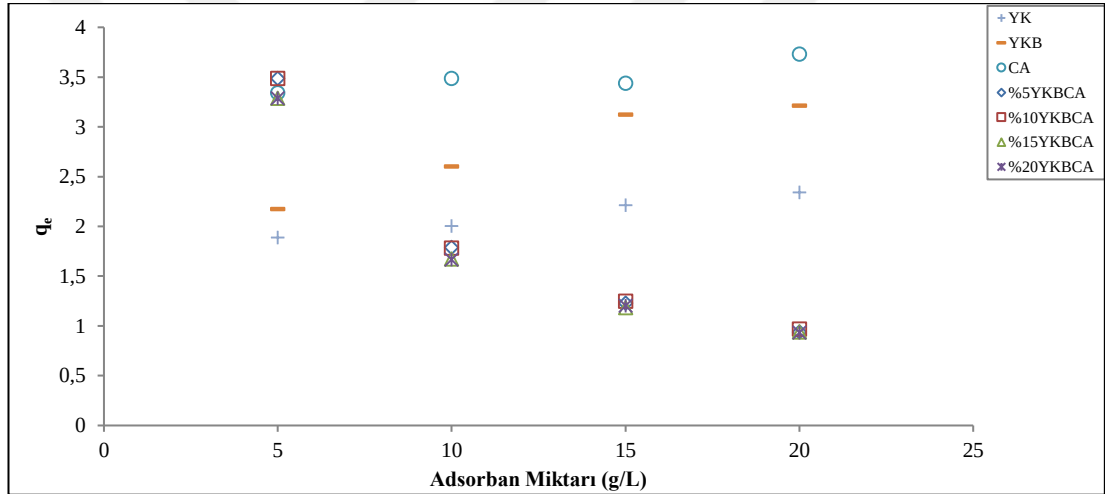


Şekil 4.71. PK, PKB, CA ve PKBCA'nın bakır iyonlarının adsorpsiyon kapasitesine adsorban miktarı değişiminin etkisi (T: 25°C, temas süresi: 180 dk., başlangıç konsantrasyonu: 25 mg/L, pH: 5,9 ve çalkalama hızı: 150 rpm)

Şekil 4.70. ve Şekil 4.71.'de görüldüğü üzere bakır iyonları giderimi için PK, PKB, CA ve PKBCA adsorbanları miktarı arttıkça adsorpsiyon verimlerinin arttığı ancak adsorpsiyon kapasitelerinin azaldığı görülmüştür.

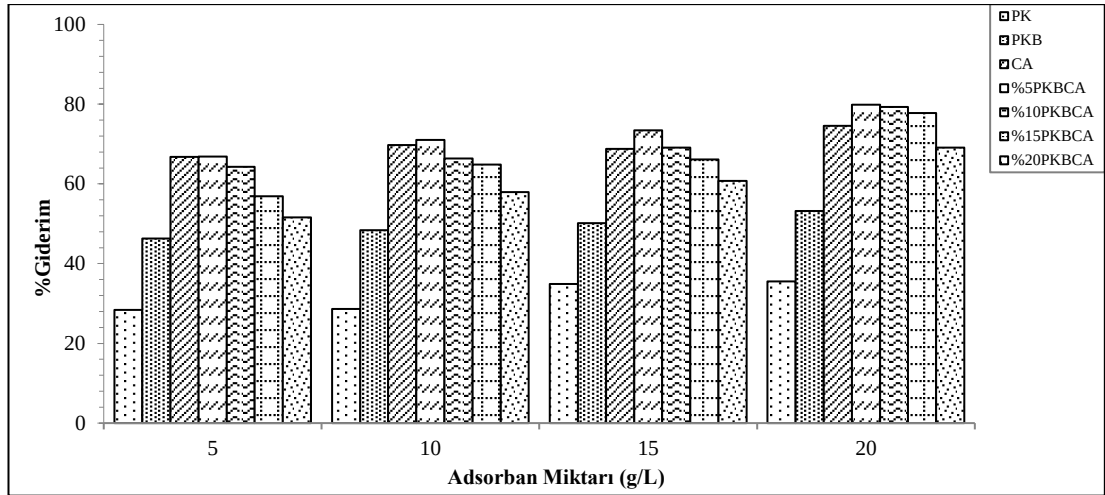


Şekil 4.72. YK, YKB, CA ve YKBCA'in çinko iyonlarının giderim verimine adsorban miktarı değişiminin etkisi (T: 25°C, temas süresi: 180 dk., başlangıç konsantrasyonu: 25 mg/L, pH: 5,7 ve çalkalama hızı: 150 rpm)

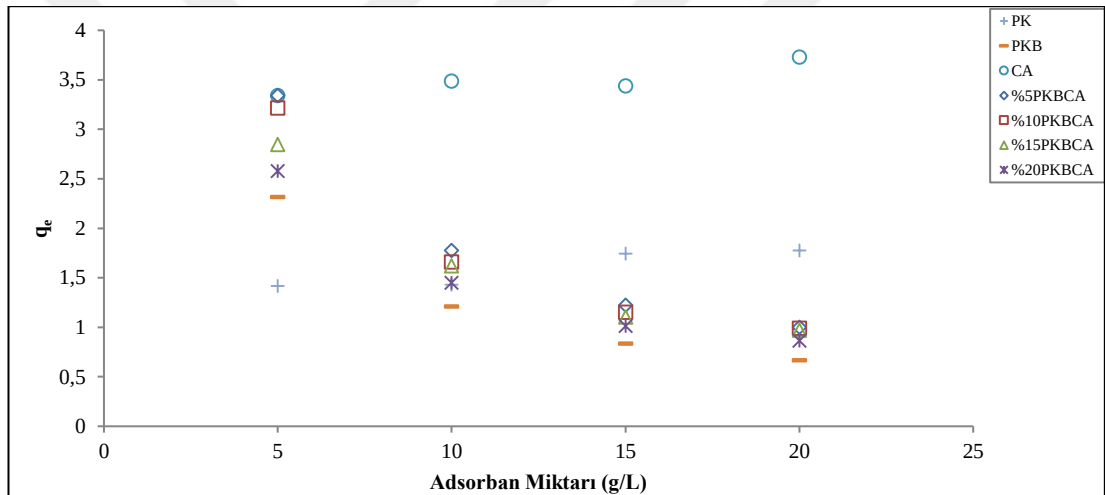


Şekil 4.73. YK, YKB, CA ve YKBCA'in çinko iyonlarının adsorpsiyon kapasitesine adsorban miktarı değişiminin etkisi (T: 25°C, temas süresi: 180 dk., başlangıç konsantrasyonu: 25 mg/L, pH: 5,9 ve çalkalama hızı: 150 rpm)

Şekil 4.72. ve Şekil 4.73.'de görüldüğü üzere çinko iyonları giderimi için YK ve YKBCA adsorbanının miktarı arttıkça adsorpsiyon verimlerinin arttığı ancak adsorpsiyon kapasitelerinin azaldığı görülmüştür. YKB ve CA adsorbanlarında ise adsorpsiyon veriminin ve adsorpsiyon kapasitesinin artış gösterdiği görülmüştür.



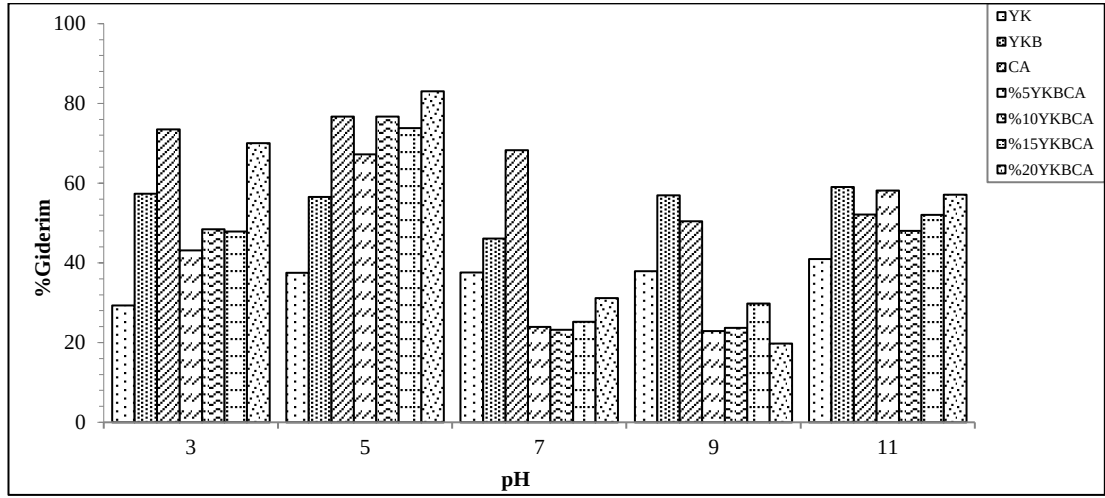
Şekil 4.74. PK, PKB, CA ve PKBCA'nın çinko iyonlarının giderim verimine adsorban miktarı değişiminin etkisi (T: 25°C, temas süresi: 180 dk., başlangıç konsantrasyonu: 25 mg/L, pH: 5,7 ve çalkalama hızı: 150 rpm)



Şekil 4.75. PK, PKB, CA ve PKBCA'nın çinko iyonlarının adsorpsiyon kapasitesine adsorban miktarı değişiminin etkisi (T: 25°C, temas süresi: 180 dk., başlangıç konsantrasyonu: 25 mg/L, pH: 5,9 ve çalkalama hızı: 150 rpm)

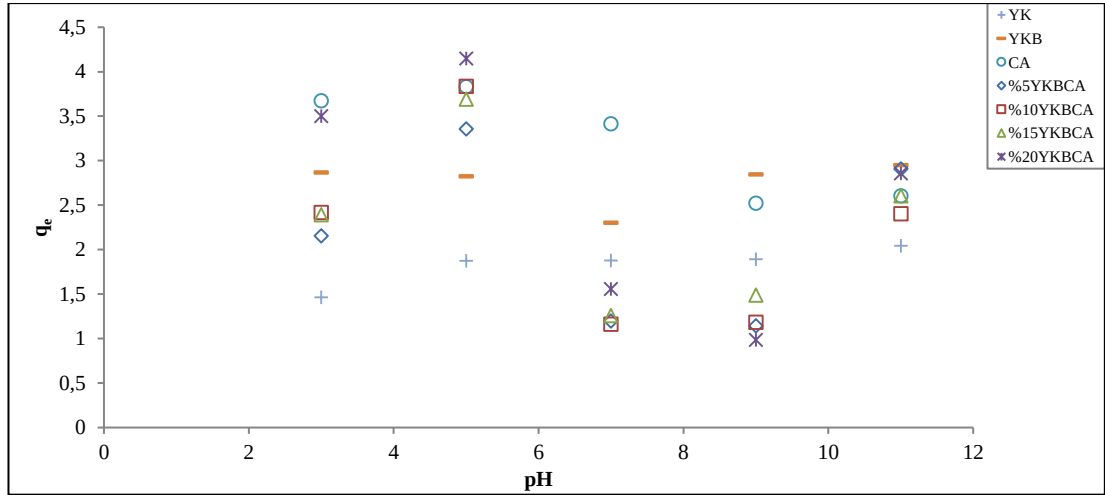
Şekil 4.74. ve Şekil 4.75.'de görüldüğü üzere çinko iyonları giderimi için PKB ve PKBCA adsorbanları miktarı arttıkça adsorpsiyon verimlerinin arttığı ancak adsorpsiyon kapasitelerinin azaldığı görülmüştür. PK ve CA adsorbanları için ise hem adsorpsiyon veriminin hem de adsorpsiyon kapasitelerinin arttığı görülmüştür.

4.2.4. pH değışiminin adsorpsiyon üzerine etkisi

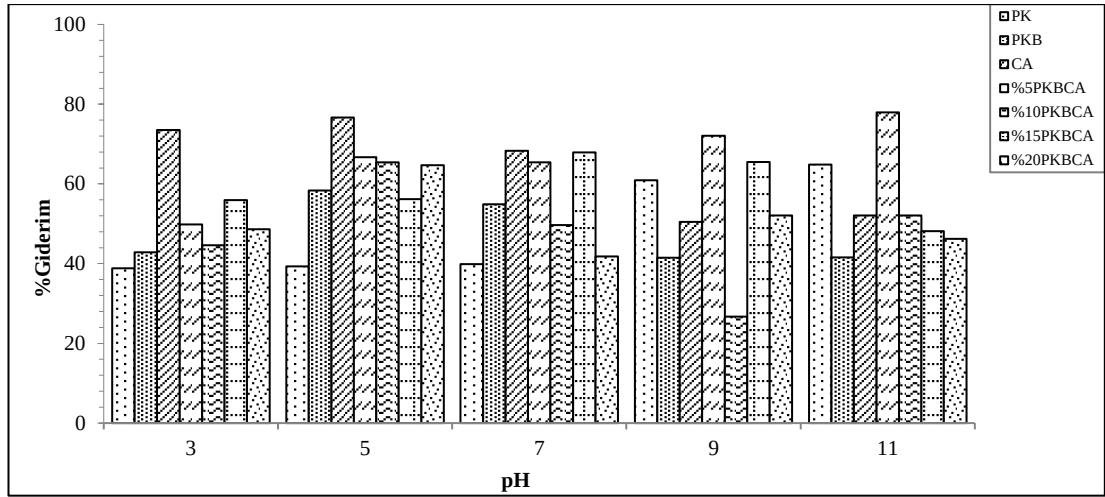


Şekil 4.76. YK, YKB, CA ve YKBCA'nın bakır iyonlarının giderim verimine pH değışiminin etkisi (T: 25°C, temas süresi: 180 dk., başlangıç konsantrasyonu: 25 mg/L, adsorban miktarı: 5g/L ve çalkalama hızı: 150 rpm)

Şekil 4.76.'de görüldüğü üzere CA ve YKBCA bakır iyonlarının giderim verimi, pH'nin 5 olduğu noktada en yüksek olduğu gözlemlenmiştir. YKB ve YK adsorbanları için ise bakır iyonları giderim veriminin en yüksek pH 11 iken gerçekleştiği gözlemlenmiştir.

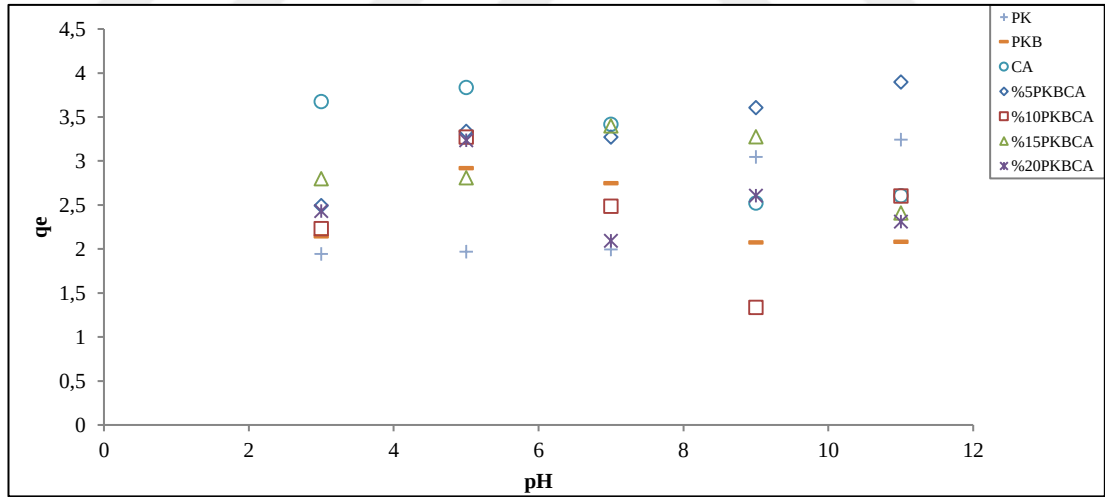


Şekil 4.77. YK, YKB, CA ve YKBCA'nın bakır iyonlarının adsorpsiyon kapasitesine pH değışiminin etkisi (T: 25°C, temas süresi: 180 dk., başlangıç konsantrasyonu: 25 mg/L, adsorban miktarı: 5g/L ve çalkalama hızı: 150 rpm)

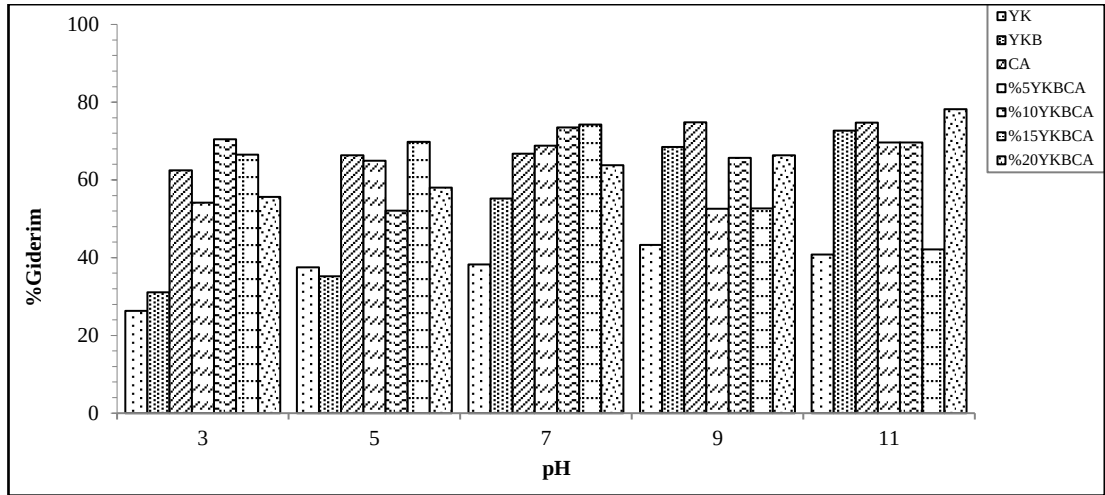


Şekil 4.78. PK, PKB, CA ve PKBCA'nın bakır iyonlarının giderim verimine pH değişiminin etkisi (T: 25°C, temas süresi: 180 dk., başlangıç konsantrasyonu: 25 mg/L, adsorban miktarı: 5g/L ve çalkalama hızı: 150 rpm)

Şekil 4.77.'de görüldüğü üzere PKB ve %15PKBCA pH 7'de, %10PKBCA ve % 20PKBCA pH 5'de en yüksek verime ulaştığı gözlemlenmiştir. PK, %5PKBCA, %5PKBCA'nın pH 11 iken maksimum verime ulaşmasını, ortama verilen H iyonları sayesinde ağır metallerin çökelme sağlaması olarak açıklanabilir.

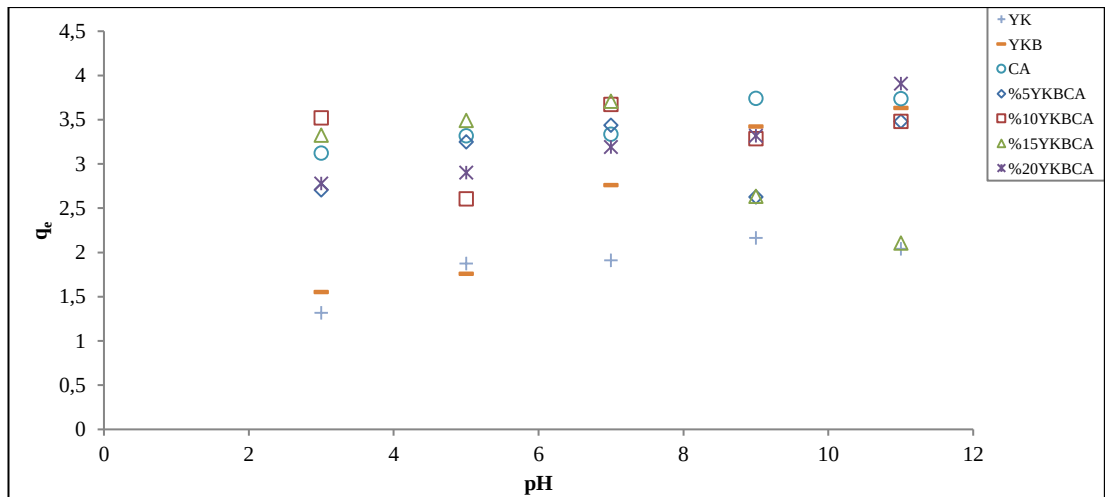


Şekil 4.79. PK, PKB, CA ve PKBCA'nın bakır iyonlarının adsorpsiyon kapasitesine pH değişiminin etkisi (T: 25°C, temas süresi: 180 dk., başlangıç konsantrasyonu: 25 mg/L, adsorban miktarı: 5g/L ve çalkalama hızı: 150 rpm)

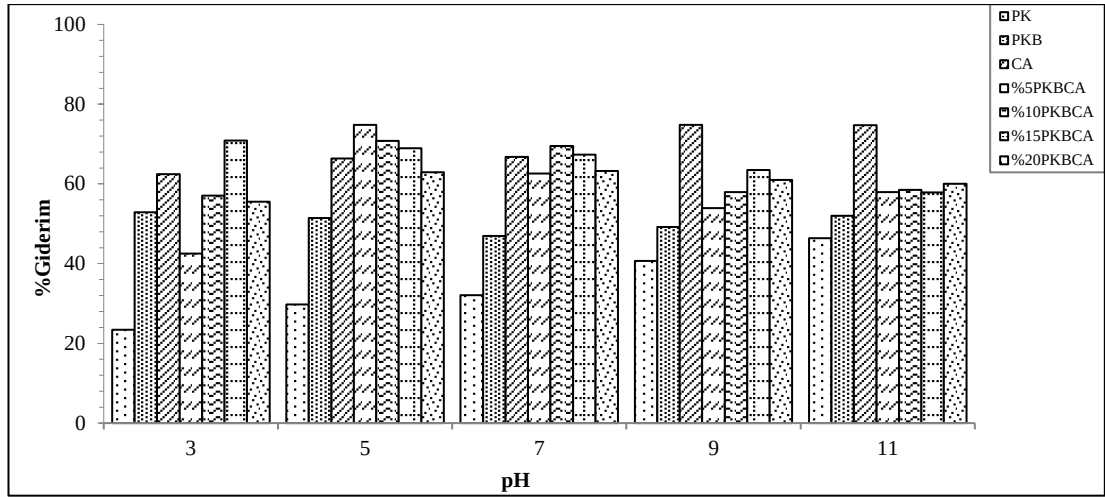


Şekil 4.80. YK, YKB, CA ve YKBCA'nın çinko iyonlarının giderim verimine pH değişiminin etkisi (T: 25°C, temas süresi: 180 dk., başlangıç konsantrasyonu: 25 mg/L, adsorban miktarı: 5g/L ve çalkalama hızı: 150 rpm)

Şekil 4.78.'de görüldüğü üzere PKB, CA ve %20YKBCA pH 11 iken en yüksek verime ulaştığı görülmektedir. Bunun sebebi ortama verilen H iyonlarının ağır metallerle çökelti oluşturması olarak açıklanabilir. YK adsorbanı ise pH 9 iken giderim verimi en yüksek değere ulaşmıştır. Diğer adsorbanlar için ise en yüksek verim pH 7'de görülmektedir.

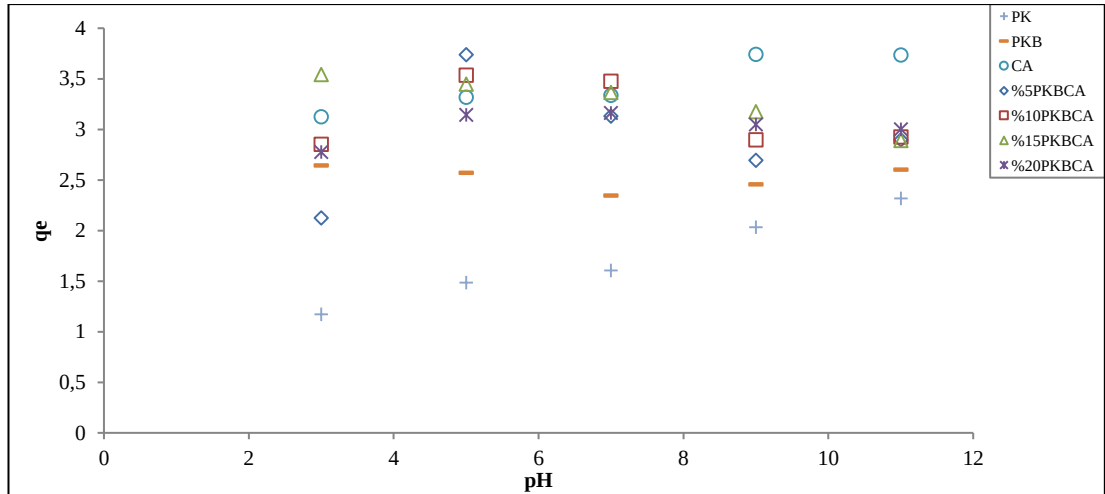


Şekil 4.81. YK, YKB, CA ve YKBCA'nın çinko iyonlarının adsorpsiyon kapasitesine pH değişiminin etkisi (T: 25°C, temas süresi: 180 dk., başlangıç konsantrasyonu: 25 mg/L, adsorban miktarı: 5g/L ve çalkalama hızı: 150 rpm)



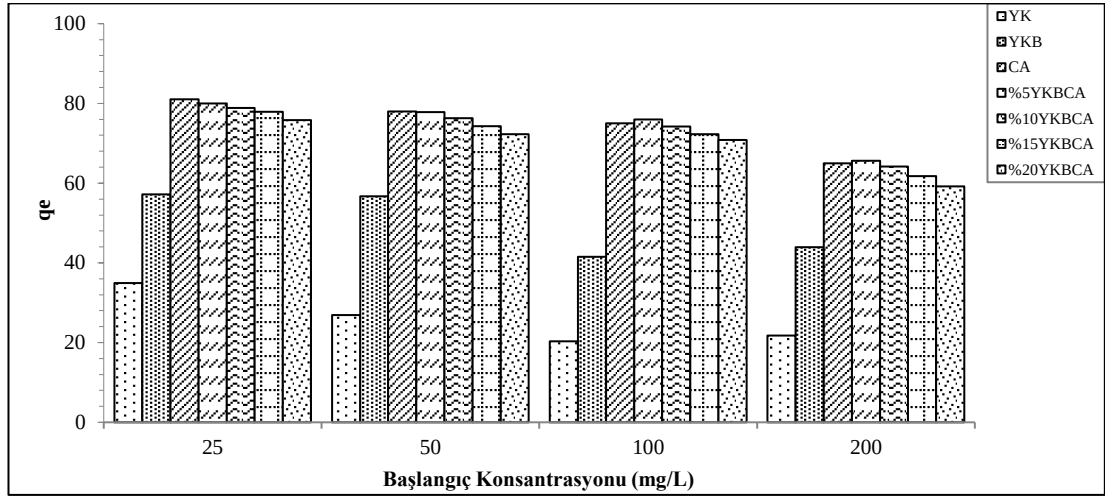
Şekil 4.82. PK, PKB, CA ve PKBCA'nın çinko iyonlarının giderim verimine pH değişiminin etkisi (T: 25°C, temas süresi: 180 dk., başlangıç konsantrasyonu: 25 mg/L, adsorban miktarı: 5g/L ve çalkalama hızı: 150 rpm)

Şekil 4.82.' de görüldüğü üzere %5PKBCA, %10PKBCA ve %15PKBCA çinko iyonları giderim verimi pH 5 iken en yüksek değerdeyken, %20PKBCA pH 7'de en yüksek verime ulaşmıştır. PK, PKB ve CA ise pH 11 iken en yüksek verime ulaşmıştır ki bunun sebebi ortama verilen H iyonlarının ağır metallerle çökelti oluşturması olarak açıklanabilir.



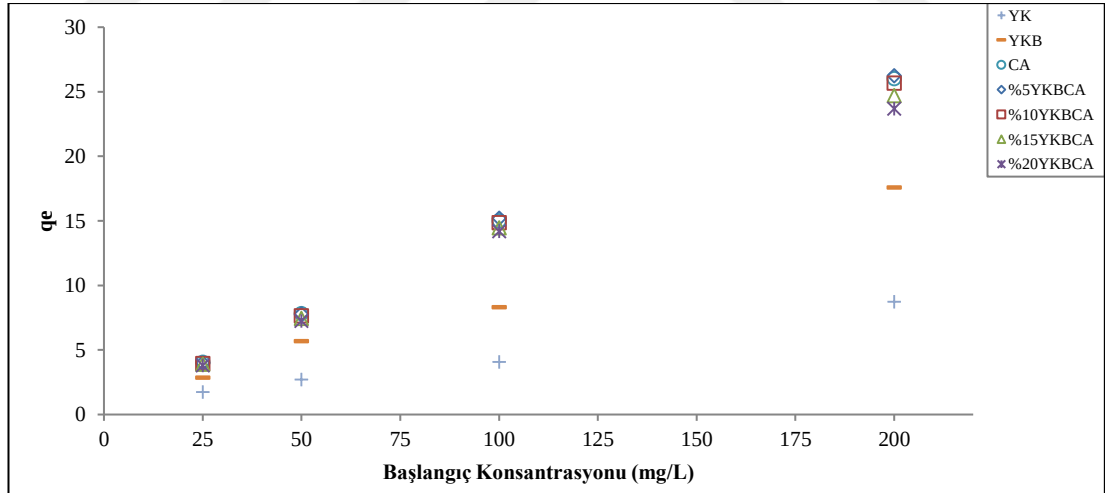
Şekil 4.83. PK, PKB, CA ve PKBCA'nın çinko iyonlarının adsorpsiyon kapasitesine pH değişiminin etkisi (T: 25°C, temas süresi: 180 dk., başlangıç konsantrasyonu: 25 mg/L, adsorban miktarı: 5g/L ve çalkalama hızı: 150 rpm)

4.2.5. Başlangıç konsantrasyonu değişiminin adsorpsiyon üzerine etkisi

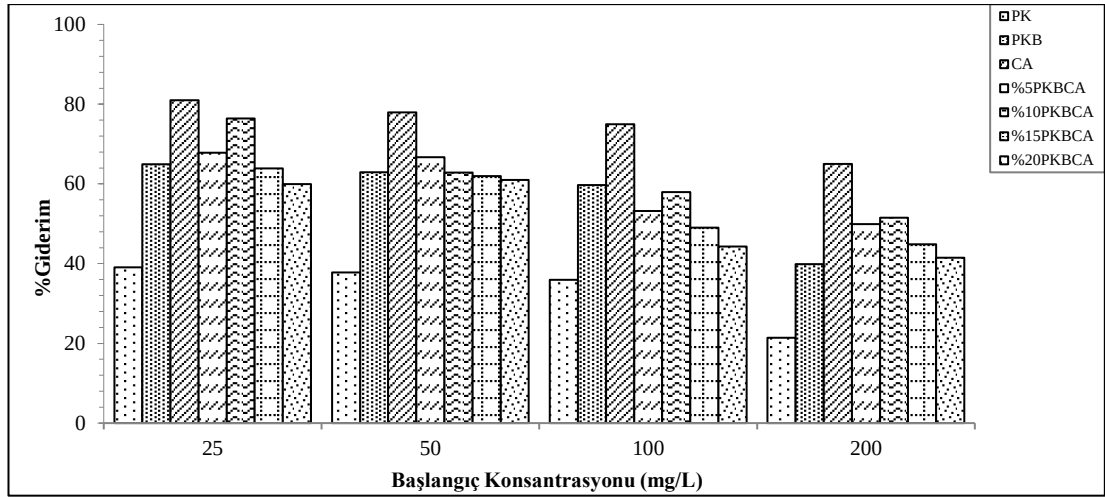


Şekil 4.84. YK, YKB, CA ve YKBCA'nın bakır iyonlarının giderim verimine başlangıç konsantrasyonu değişiminin etkisi (T: 25°C, temas süresi: 180 dk., pH: 5,9, adsorban miktarı: 5g/L ve çalkalama hızı: 150 rpm)

Başlangıç konsantrasyonu arttıkça YK, YKB, CA ve YKBCA'nın bakır adsorpsiyonu verimi azalmaktadır (Şekil 4.84.). Adsorpsiyon kapasiteleri ise başlangıç konsantrasyonu arttıkça artış göstermektedir (Şekil 4.85).

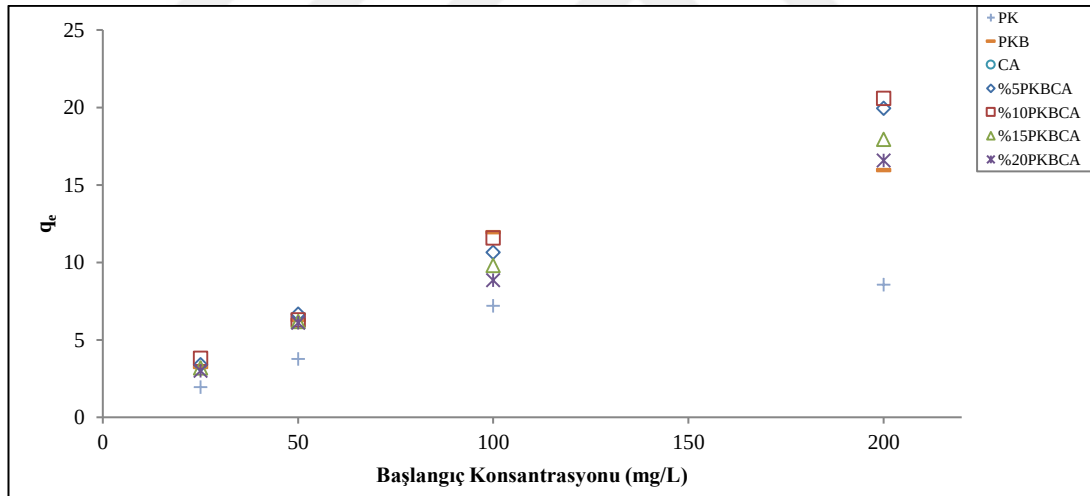


Şekil 4.85. YK, YKB, CA ve YKBCA'nın bakır iyonlarının adsorpsiyon kapasitesine başlangıç konsantrasyonu değişiminin etkisi (T: 25°C, temas süresi: 180 dk., pH: 5,9, adsorban miktarı: 5g/L ve çalkalama hızı: 150 rpm)

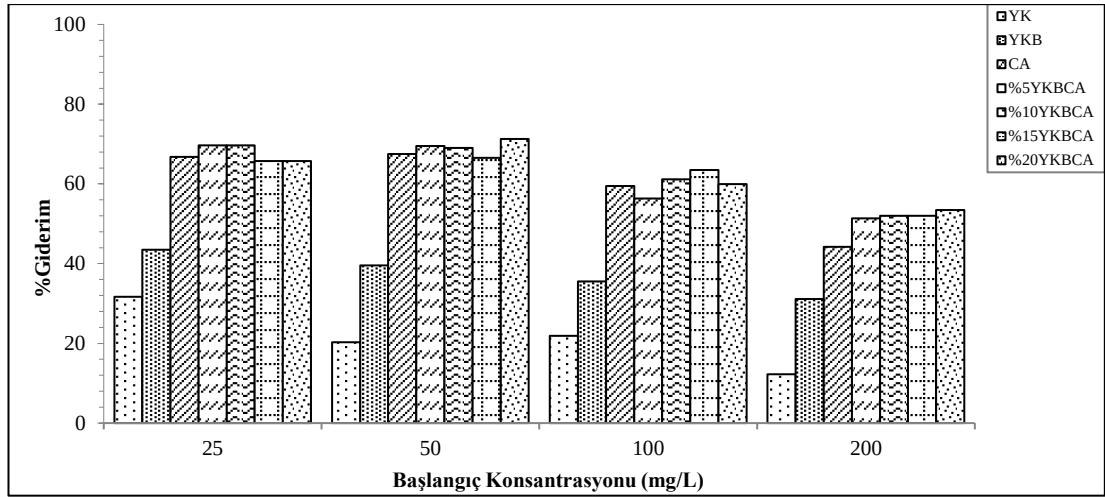


Şekil 4.86. PK, PKB, CA ve PKBCA'nın bakır iyonlarının giderim verimine başlangıç konsantrasyonu değişiminin etkisi (T: 25°C, temas süresi: 180 dk., pH: 5,9, adsorban miktarı: 5g/L ve çalkalama hızı: 150 rpm)

Başlangıç konsantrasyonu arttıkça PK, PKB, CA ve PKBCA'nın bakır adsorpsiyonu verimi azalmaktadır (Şekil 4.86.). Adsorpsiyon kapasiteleri ise başlangıç konsantrasyonu arttıkça artış göstermektedir (Şekil 4.87).

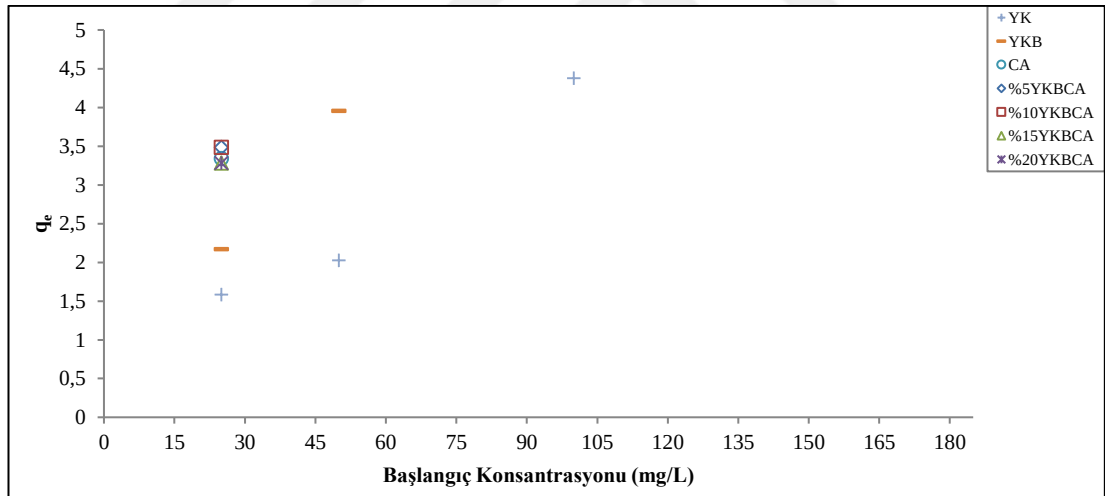


Şekil 4.87. PK, PKB, CA ve PKBCA'nın bakır iyonlarının adsorpsiyon kapasitesine başlangıç konsantrasyonu değişiminin etkisi (T: 25°C, temas süresi: 180 dk., pH: 5,9, adsorban miktarı: 5g/L ve çalkalama hızı: 150 rpm)

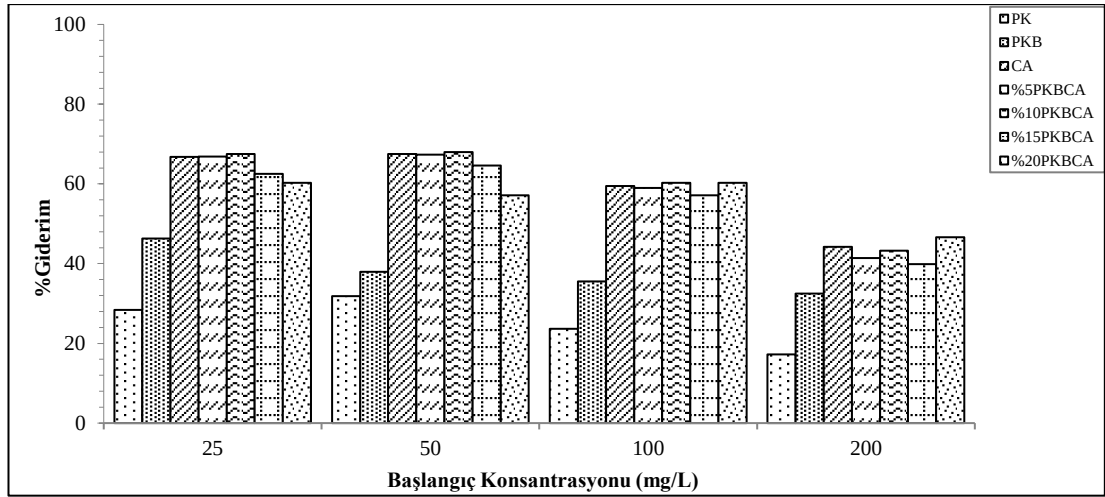


Şekil 4.88. YK, YKB, CA ve YKBCA'nın çinko iyonlarının giderim verimine başlangıç konsantrasyonu değişiminin etkisi (T: 25°C, temas süresi: 180 dk., pH: 5,7, adsorban miktarı: 5g/L ve çalkalama hızı: 150 rpm)

Başlangıç konsantrasyonu arttıkça YK, YKB, CA ve YKBCA'nın çinko adsorpsiyonu verimi azalmaktadır (Şekil 4.88.). Adsorpsiyon kapasiteleri ise başlangıç konsantrasyonu arttıkça artış göstermektedir (Şekil 4.89).

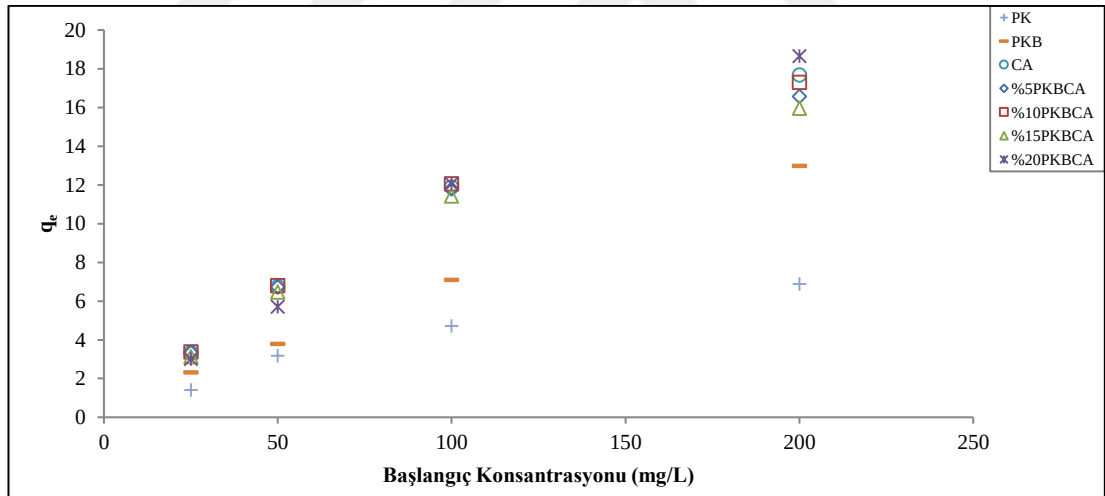


Şekil 4.89. YK, YKB, CA ve YKBCA'nın çinko iyonlarının adsorpsiyon kapasitesine başlangıç konsantrasyonu değişiminin etkisi (T: 25°C, temas süresi: 180 dk., pH: 5,7, adsorban miktarı: 5g/L ve çalkalama hızı: 150 rpm)



Şekil 4.90. PK, PKB, CA ve PKBCA'nın çinko iyonlarının giderim verimine başlangıç konsantrasyonu değişiminin etkisi (T: 25°C, temas süresi: 180 dk., pH: 5,7, adsorban miktarı: 5g/L ve çalkalama hızı: 150 rpm)

Başlangıç konsantrasyonu arttıkça PK, PKB, CA ve PKBCA'nın çinko adsorpsiyonu verimi azalmaktadır (Şekil 4.90.). Adsorpsiyon kapasiteleri ise başlangıç konsantrasyonu arttıkça artış göstermektedir (Şekil 4.91).



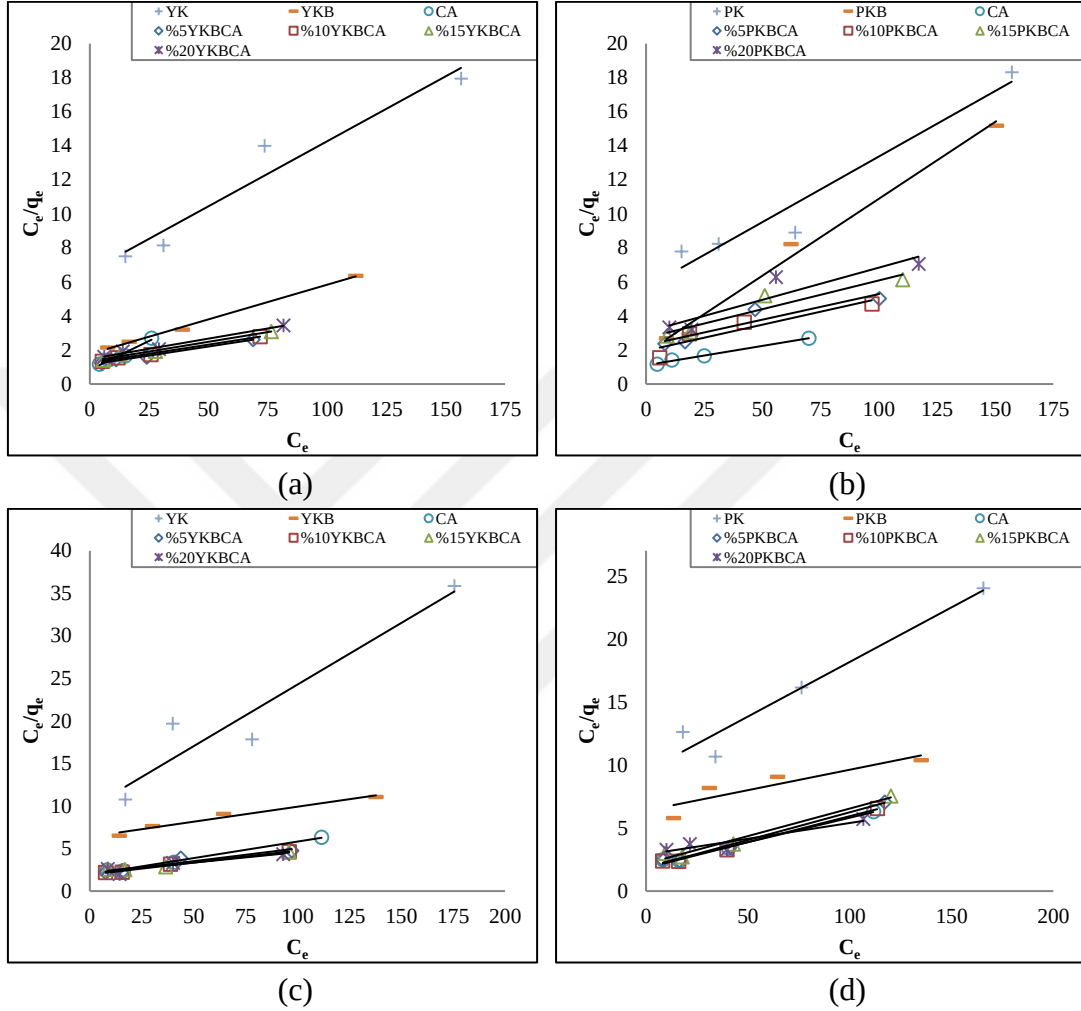
Şekil 4.91. PK, PKB, CA ve PKBCA'nın çinko iyonlarının adsorpsiyon kapasitesine başlangıç konsantrasyonu değişiminin etkisi (T: 25°C, temas süresi: 180 dk., pH: 5,7, adsorban miktarı: 5g/L ve çalkalama hızı: 150 rpm)

4.3. Adsorpsiyon İzotermi

Bu bölümde; Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Raduskevich izoterm modelleri çalışılmıştır. Her izoterm başlığı altında, izotermelere ait grafikler

verilmiştir. Adsorbanlara uygun en iyi izoterm modelleri Çizelge 4.3. ve Çizelge 4.4.'te gösterilmiştir.

4.3.1. Langmuir izotermi



Şekil 4.92. (a) YK, YKB, CA ve YKBCA'nın bakır iyonu gideriminin Langmuir adsorpsiyon izoterm grafiği, (b) PK, PKB, CA ve PKBCA'nın bakır iyonu gideriminin Langmuir adsorpsiyon izoterm grafiği, (c) YK, YKB, CA ve YKBCA'nın çinko iyonu gideriminin Langmuir adsorpsiyon izoterm grafiği, (d) PK, PKB, CA ve PKBCA'nın çinko iyonu gideriminin Langmuir adsorpsiyon izoterm grafiği

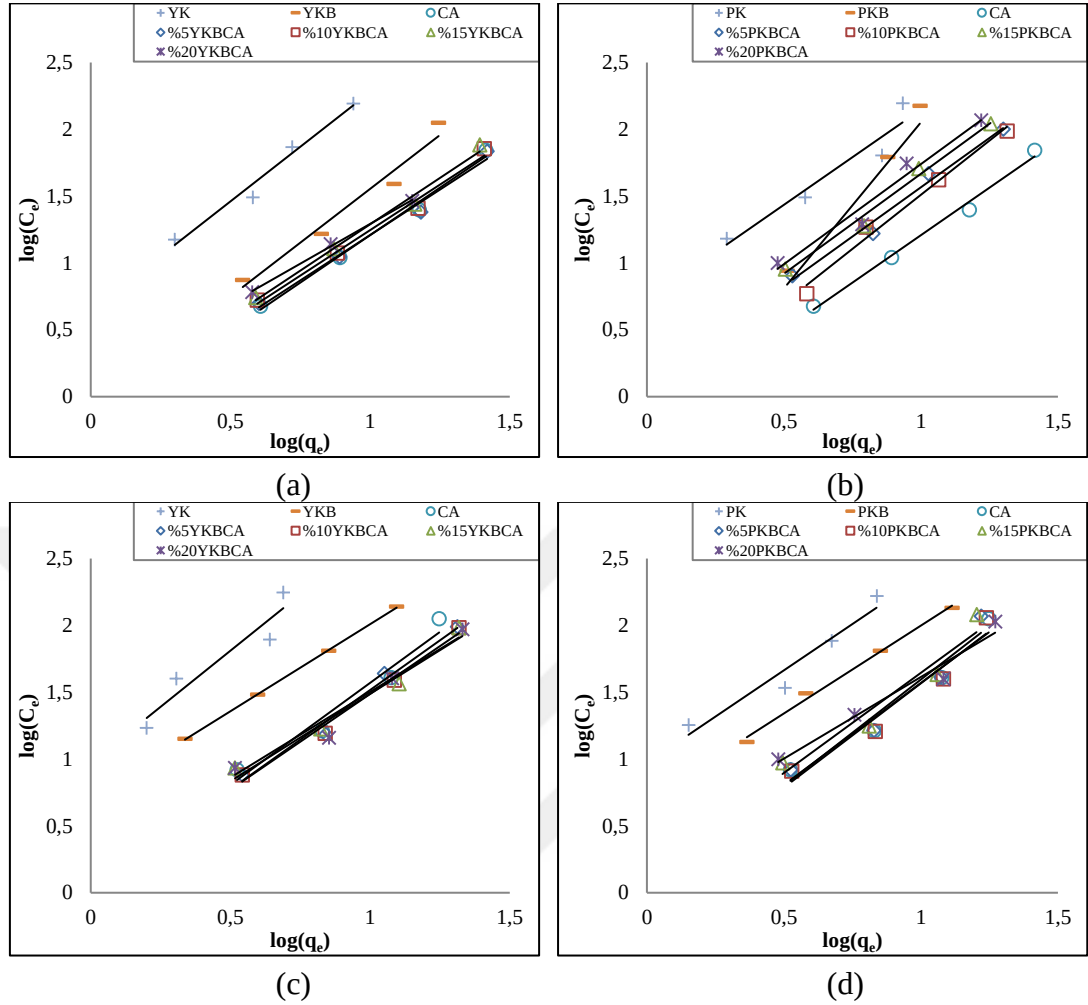
Langmuir izoterm modeline ait grafikler gösterilmiştir (Şekil 4.92.a-b-c-d). Denklem 2.2.'den yola çıkarak C_e/q_e grafikleri çizilmiştir. Grafiklerin eğiminden q_m değerleri ve grafiklerin kaymasından k_L değerleri hesaplanmıştır. Hesaplanan değerler bakır iyonu giderimi için Çizelge 4.3.'de, çinko iyonları giderimi için Çizelge 4.4.'de gösterilmiştir.

Bakır iyonu giderimi için hesaplar değerler doğrultusunda CA'ya YKB veya PKB katkısı arttıkça q_m değerinin azaldığı görülmüştür. En yüksek adsorpsiyon kapasitesin (q_m) ulaşan adsorbanın 46,95 mg.g⁻¹ adsorplama kapasitesi ile %5YKBCA olduğu görülmektedir.

Çinko iyonu giderimi için hesaplar değerler doğrultusunda CA'ya YKB veya PKB katkısı arttıkça q_m değerinin arttığı görülmüştür. Bunun sebebi CA'nın çinko adsorplama kapasitesi YKB ve PKB'nin adsorplama kapasitelerinden daha düşük olmasıdır. En yüksek adsorpsiyon kapasitesine (q_m) ulaşan adsorbanın 40,82 mg.g⁻¹ adsorplama kapasitesi ile %15YKBCA'nın olduğu görülmektedir.

Bakır ve çinko iyonları giderimleri için hesaplanan q_m değerleri göz önüne alındığı zaman, adsorbanların bakır iyonu adsorplama kapasitelerinin daha yüksek olduğu görülmektedir.

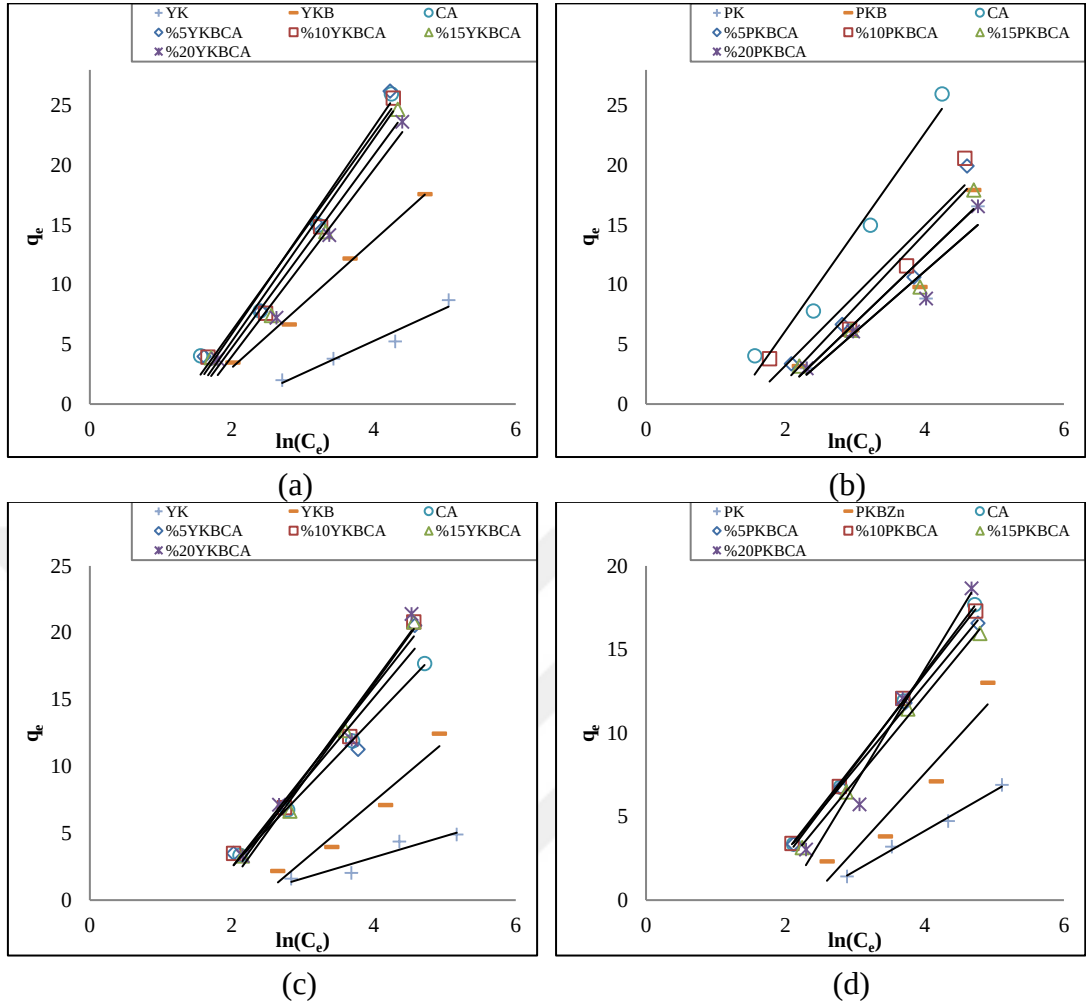
4.3.2. Freundlich izotermi



Şekil 4.93. (a) YK, YKB, CA ve YKBCA'nın bakır iyonu gideriminin Freundlich adsorpsiyon izoterm grafiği, (b) PK, PKB, CA ve PKBCA'nın bakır iyonu gideriminin Freundlich adsorpsiyon izoterm grafiği, (c) YK, YKB, CA ve YKBCA'nın çinko iyonu gideriminin Freundlich adsorpsiyon izoterm grafiği, (d) PK, PKB, CA ve PKBCA'nın çinko iyonu gideriminin Freundlich adsorpsiyon izoterm grafiği

Freundlich izoterm modeline ait grafikler gösterilmiştir (Şekil 4.93.a-b-c-d). Denklem 2.5.'den yola çıkarak $\log(q_e)/\log(C_e)$ grafikleri çizilmiştir. Grafiklerin eğiminden n değerleri ve grafiklerin kaymasından k_F değerleri hesaplanmıştır. Hesaplanan değerler bakır iyonu giderimi için Çizelge 4.3.'de, çinko iyonları giderimi için Çizelge 4.4.'de gösterilmiştir. Bakır iyonu giderimi için en büyük k_F değerleri PK adsorbanına aittir ve $5,289 \text{ L.mg}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Çinko iyonu giderimi için de en büyük k_F değeri PK adsorbanına aittir ve $9,376 \text{ L.mg}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.

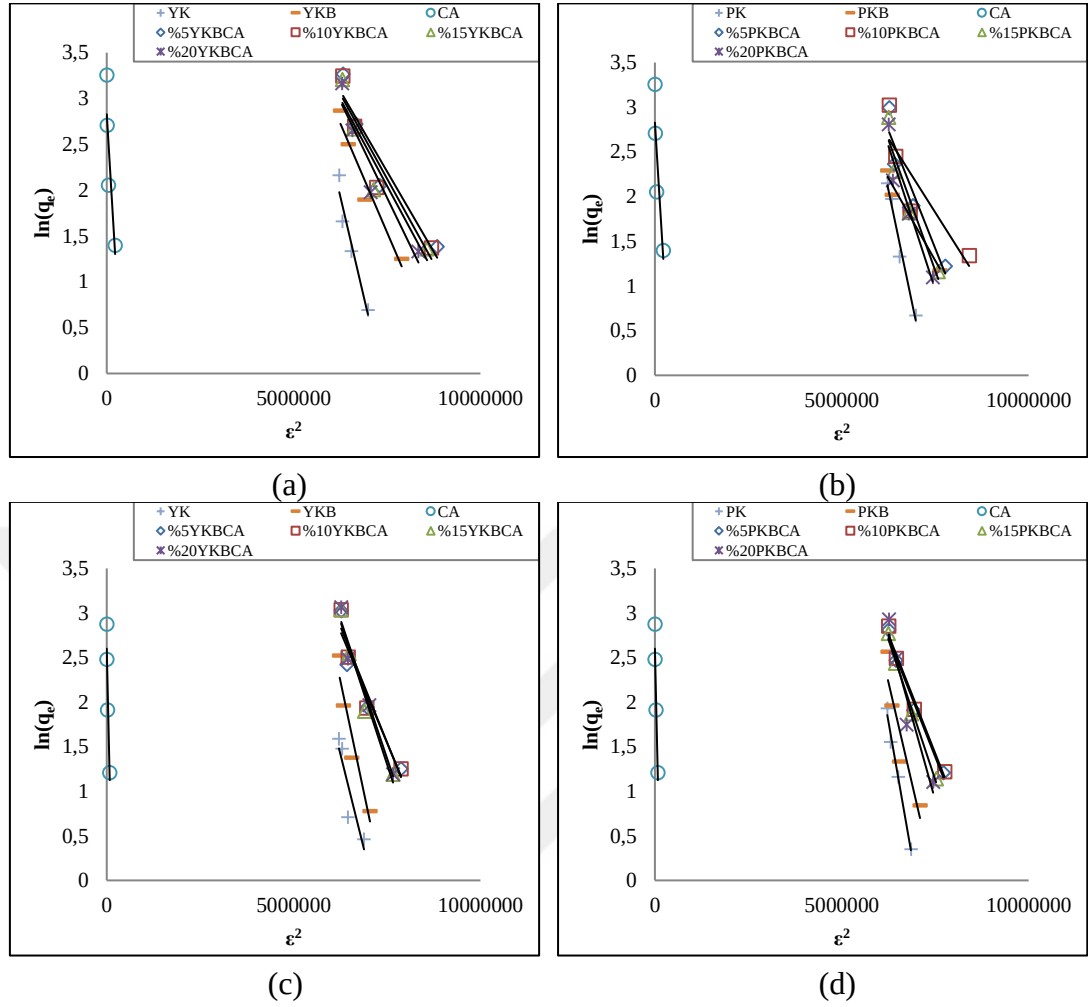
4.3.3. Temkin izotermi



Şekil 4.94. (a) YK, YKB, CA ve YKBCA'nın bakır iyonu gideriminin Temkin adsorpsiyon izoterm grafiği, (b) PK, PKB, CA ve PKBCA'nın bakır iyonu gideriminin Temkin adsorpsiyon izoterm grafiği, (c) YK, YKB, CA ve YKBCA'nın çinko iyonu gideriminin Temkin adsorpsiyon izoterm grafiği, (d) PK, PKB, CA ve PKBCA'nın çinko iyonu gideriminin Temkin adsorpsiyon izoterm grafiği

Freundlich izoterm modeline ait grafikler gösterilmiştir (Şekil 4.94.a-b-c-d). Denklem 2.6.'dan yola çıkarak $\ln(C_e)/q_e$ grafikleri çizilmiştir. Grafiklerin eğiminden b değerleri ve grafiklerin kaymasından k_T değerleri hesaplanmıştır. Hesaplanan değerler bakır iyonu giderimi için Çizelge 4.3.'de, çinko iyonları giderimi için Çizelge 4.4.'de gösterilmiştir. Temkin izotermine ait hesaplamalarda mutlak sıcaklık, izoterm çalışmalarının yürütüldüğü sıcaklık olan 25°C yani 298,15 °K ve R ideal gaz sabiti 8,314 Jmol⁻¹K⁻¹ olarak alınmıştır.

4.3.4. Dubinin-Radushkevich izotermi



Şekil 4.95. (a) YK, YKB, CA ve YKBCA'nın bakır iyonu gideriminin Dubinin-Radushkevich adsorpsiyon izoterm grafiği, (b) PK, PKB, CA ve PKBCA'nın bakır iyonu gideriminin Dubinin-Radushkevich adsorpsiyon izoterm grafiği, (c) YK, YKB, CA ve YKBCA'nın çinko iyonu gideriminin Dubinin-Radushkevich adsorpsiyon izoterm grafiği. (d) PK, PKB, CA ve PKBCA'nın çinko iyonu gideriminin Dubinin-Radushkevich adsorpsiyon izoterm grafiği

Dubinin-Radushkevich izoterm modeline ait grafikler gösterilmiştir (Şekil 4.95.a-b-c-d). Denklem 2.8.'den yola çıkarak $\varepsilon^2/\ln(q_e)$ grafikleri çizilmiştir. Grafiklerin eğiminden q_m değerleri ve grafiklerin kaymasından k_{DR} değerleri hesaplanmıştır. Hesaplanan değerler bakır iyonu giderimi için Çizelge 4.3.'de, çinko iyonları giderimi için Çizelge 4.4.'te gösterilmiştir. Dubinin-Radushkevich izotermelerini belirleyebilmek için gerekli mutlak sıcaklık, izoterm çalışmalarının yürütüldüğü sıcaklık olan 25°C yani 298,15 °K olarak hesaplamalara dahil edilmiştir.

Çizelge 4.3. CA, YK, YKB, YKBCA, PK, PKB ve PKBCA'nın bakır adsorpsiyonu izoterm parametreleri

	Langmuir			Freundlich			Temkin			Dubinin-Radushkevich		
	R^2	q_M (mg.g ⁻¹)	k_L (L.mg ⁻¹)	R^2	n	k_F (L.mg ⁻¹)	R^2	b (J.mol ⁻¹)	k_T (L.mg ⁻¹)	R^2	q_m (mg.g ⁻¹)	k_{DR} (L.mg ⁻¹)
CA	0,9964	44,05	0,020	0,9910	0,704	0,613	0,9706	299,39	0,211	0,7869	17	0,00000700
YK	0,9427	13,09	0,013	0,9760	0,612	1,160	0,9553	909,19	0,127	0,9386	366224	0,00000200
YKB	0,9971	24,57	0,016	0,9657	0,621	1,138	0,9942	464,68	0,240	0,9536	5784	0,00000001
%5YKBCA	0,9929	46,95	0,019	0,9850	0,736	0,708	0,9766	286,09	0,267	0,9188	1746	0,00000100
%10YKBCA	0,9939	46,51	0,017	0,9880	0,734	0,766	0,9734	292,27	1,020	0,9143	2123	0,00000100
%15YKBCA	0,9903	43,67	0,017	0,9890	0,721	0,798	0,9699	306,98	0,597	0,9039	2273	0,00000100
%20YKBCA	0,9869	41,84	0,016	0,9840	0,727	0,916	0,9752	316,56	0,478	0,9133	3748	0,00000100
PK	0,9453	11,07	0,014	0,9212	0,702	5,289	0,9601	830,01	0,129	0,9761	2135051	0,00000200
PKB	0,9905	12,99	0,049	0,8759	0,402	2,710	0,9444	1160,22	0,670	0,9684	900	0,00000100
%5PKBCA	0,8735	33,22	0,012	0,9823	0,678	1,236	0,9229	400,57	0,184	0,9126	11237	0,00000100
%10PKBCA	0,8606	32,79	0,012	0,9847	0,617	0,777	0,8927	422,17	0,234	0,7773	883	0,00000100
%15PKBCA	0,9009	29,67	0,023	0,9862	0,669	1,485	0,9318	442,46	0,167	0,9143	20474	0,00000100
%20PKBCA	0,8481	26,46	0,012	0,9621	0,668	1,747	0,9173	485,96	0,162	0,9217	39458	0,00000100

Çizelge 4.4. CA, YK, YKB, YKBCA, PK, PKB ve PKBCA'nın çinko adsorpsiyonu izoterm parametreleri

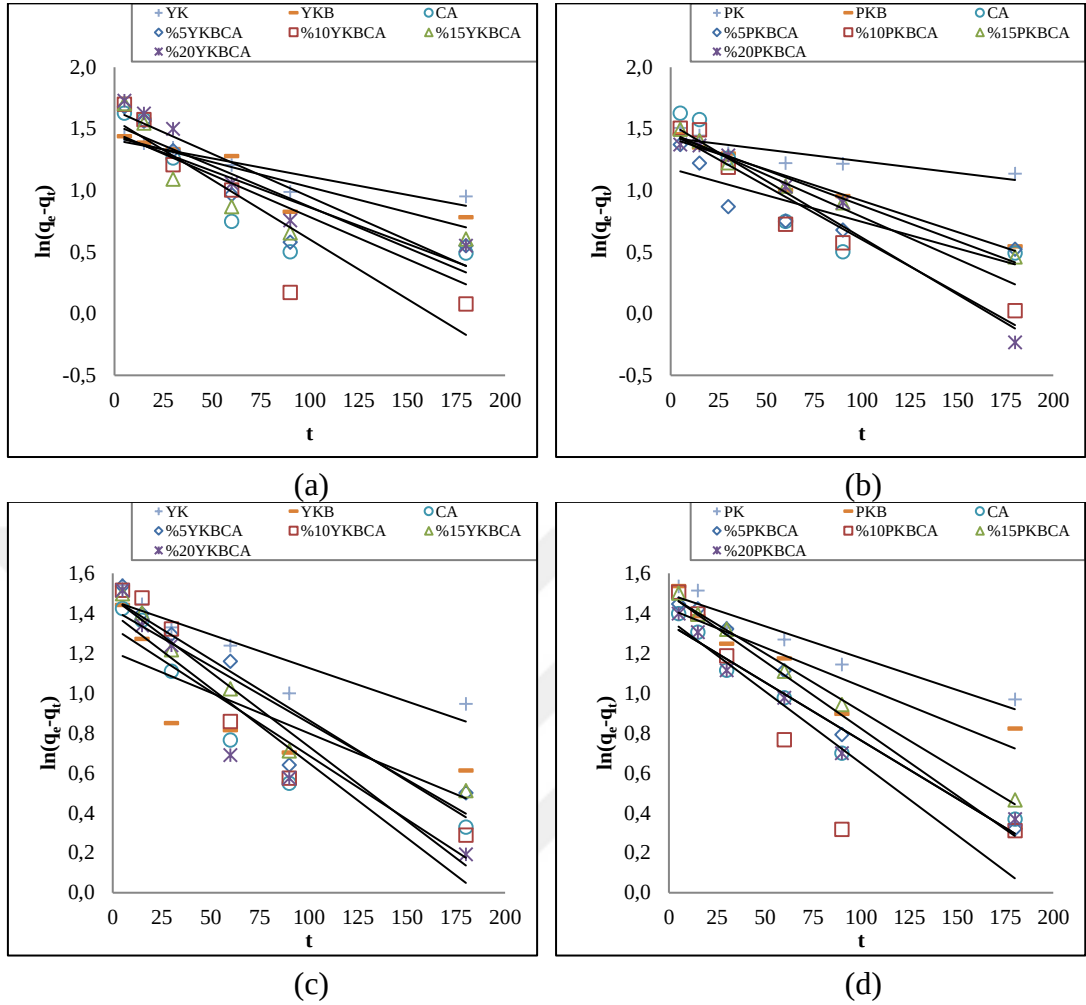
	Langmuir			Freundlich			Temkin			Dubinin-Radushkevich		
	R ²	q _M (mg.g ⁻¹)	k _L (L.mg ⁻¹)	R ²	n	k _F (L.mg ⁻¹)	R ²	b (J.mol ⁻¹)	k _T (L.mg ⁻¹)	R ²	q _m (mg.g ⁻¹)	k _{DR} (L.mg ⁻¹)
CA	0,9911	25,77	0,0200	0,9562	0,656	1,109	0,9995	447,41	0,214	0,8924	13,6	0,000020
YK	0,9103	6,91	0,0148	0,8985	0,595	9,341	0,8896	1570,76	0,139	0,8083	157157,0	0,000002
YKB	0,9679	28,41	0,0055	0,9998	0,768	5,085	0,9477	553,51	0,095	0,9110	2380928,1	0,000002
%5YKBCA	0,9120	33,44	0,0148	0,9809	0,673	1,071	0,9394	390,85	0,200	0,9273	8456,6	0,000001
%10YKBCA	0,9901	35,21	0,0147	0,9873	0,699	1,138	0,9756	367,51	0,194	0,9447	11643,5	0,000001
%15YKBCA	0,9661	40,82	0,0112	0,9745	0,780	1,660	0,9903	336,94	0,164	0,9639	56050,1	0,000001
%20YKBCA	0,8857	40,65	0,0124	0,9565	0,765	1,514	0,9665	342,99	0,175	0,9662	46583,5	0,000001
PK	0,9457	11,55	0,0091	0,9399	0,722	9,376	0,9944	1034,78	0,103	0,9897	19540524,8	0,000002
PKB	0,8082	30,86	0,0051	0,9933	0,761	4,829	0,9121	541,92	0,096	0,8487	724328,9	0,000002
%5PKBCA	0,9912	22,73	0,0237	0,9422	0,628	1,004	0,9985	492,08	0,237	0,9855	11859,7	0,000001
%10PKBCA	0,9908	24,33	0,0225	0,9474	0,641	1,016	0,999	465,01	0,231	0,9822	12055,8	0,000001
%15PKBCA	0,9786	25,00	0,0184	0,9321	0,667	1,402	0,9969	489,16	0,204	0,9923	37949,1	0,000001
%20PKBCA	0,8757	40,00	0,0086	0,9639	0,818	2,465	0,9737	361,12	0,137	0,9290	188527,8	0,000001

Bakır ve çinko iyonlarının Lagmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radsuhkevich izoterm modellerine uygunluğu incelendiğinde, YKBCA'nın bakır iyonu giderimi için Langmuir, PKBCA'nın bakır iyonları giderimi için Freundlich, YKBCA'nın çinko iyonları giderimi için Freundlich ve PKBCA'nın çinko iyonları giderimi için Temkin izoterm modeline uygun olduğu görülmüştür. CA biyopolimerlerinin gözenekli hidrojel yapısı ve birçok farklı fonksiyonel grubu yapısında bulundurması sebebiyle adsorpsiyon mekanizması oldukça karmaşıktır. Farklı adsorpsiyon mekanizmalarının aynı anda ve değişik oranlarda rol oynaması sebebiyle CA biyopolimerleri gibi biyosorbentlerin adsorpsiyon verilerinin aynı anda birkaç izoterm uyabildiği görülmektedir.

4.4. Adsorpsiyon Kinetiği

Bu bölümde Lagergren yalancı birinci dereceden, Lagergren yalancı ikinci dereceden, Elovich ve Bangham kinetik modelleri çalışılmıştır. Her kinetik modelleri başlığı altında, kinetik modellere ait grafikler verilmiştir. Adsorbanlara uygun en iyi kinetik modelleri Çizelge 4.5. ve Çizelge 4.6.'da gösterilmiştir.

4.4.1. Lagergren yalancı birinci dereceden kinetik modeli

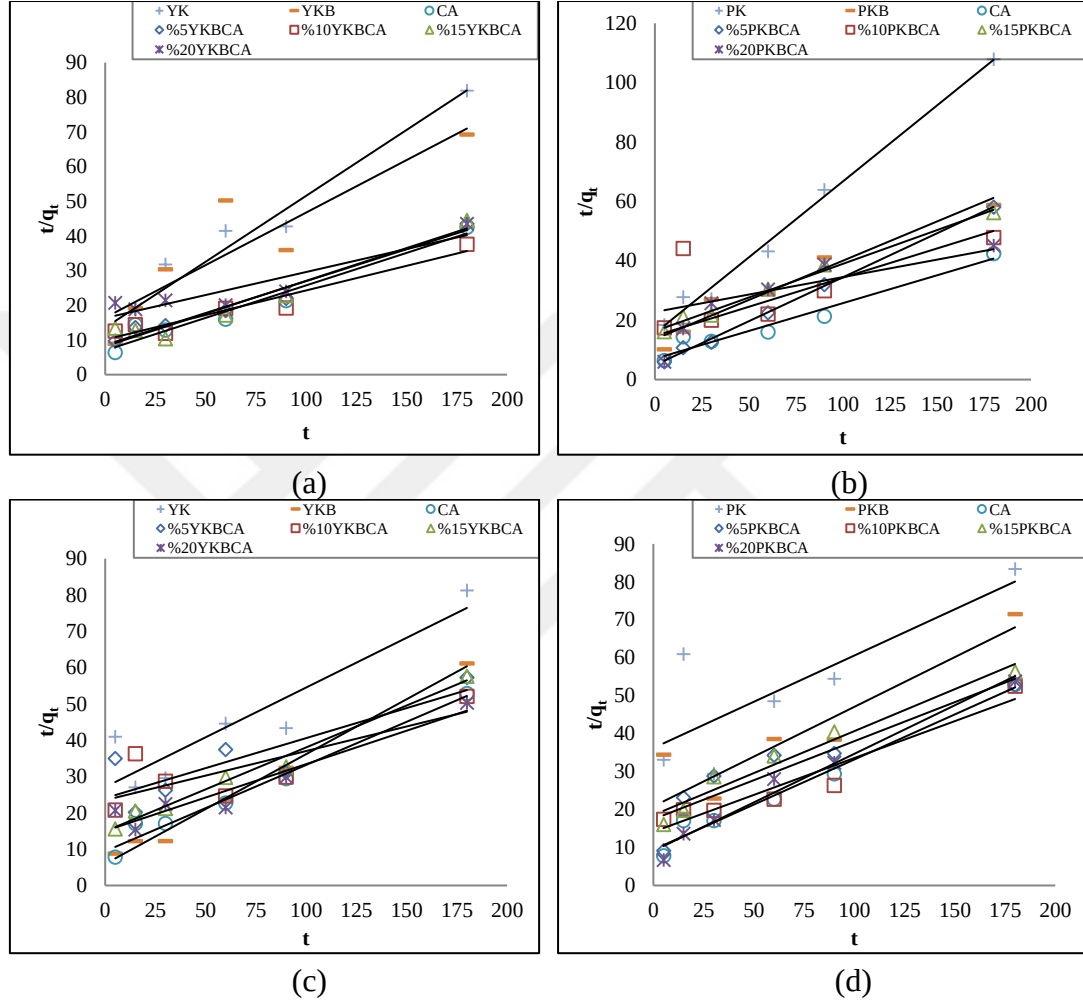


Şekil 4.96. (a) YK, YKB, CA ve YKBCA'nın bakır iyonu gideriminin Lagergren yalancı birinci dereceden adsorpsiyon kinetik modeli grafiği. (b) PK, PKB, CA ve PKBCA'nın bakır iyonu gideriminin Lagergren yalancı birinci dereceden adsorpsiyon kinetik modeli grafiği. (c) YK, YKB, CA ve YKBCA'nın çinko iyonu gideriminin Lagergren yalancı birinci dereceden adsorpsiyon kinetik modeli grafiği. (d) PK, PKB, CA ve PKBCA'nın çinko iyonu gideriminin Lagergren yalancı birinci dereceden adsorpsiyon kinetik modeli grafiği.

Lagergren yalancı birinci dereceden kinetik modeline ait grafikler gösterilmiştir (Şekil 4.96.a-b-c-d). Denklem 2.11.'den yola çıkarak $(q_e - q_t)/t$ grafiği çizilmiştir. Grafiğin eğiminden q_e değeri ve grafiğin kaymasından k_1 değeri hesaplanmıştır. Bakır iyonları giderimi için q_e ve k_1 değerleri Çizelge 4.5.'de, çinko iyonları giderimi için q_e ve k_1 değerleri Çizelge 4.6.'da gösterilmiştir. Hesaplamalardaki q_e değeri tahmini bir değerdir. Hesaplamalarda, denge durumuna 3

saatlik süre sonunda ulaşıldığı varsayılmıştır, bu nedenle q_e değeri hem bakır hem de çinko iyonlarının adsorpsiyonunda 3 saatlik süre sonunda ulaşılan adsorpsiyon kapasitesi değeri olarak alınmış ve hesaplamalarda bu şekilde kullanılmıştır.

4.4.2. Lagergren yalancı ikinci dereceden kinetik modeli

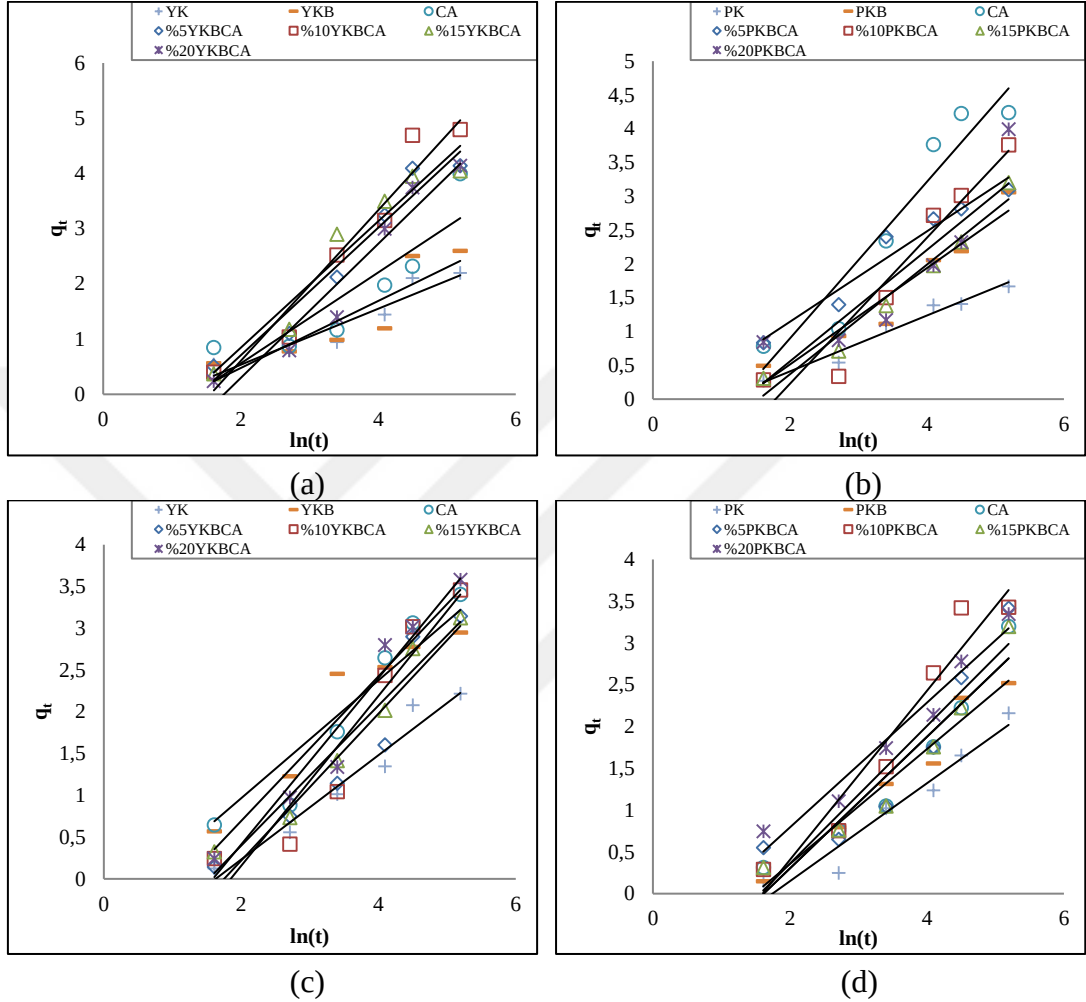


Şekil 4.97. (a) YK, YKB, CA ve YKBCA'nın bakır iyonu gideriminin Lagergren yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon kinetik modeli grafiği. (b) PK, PKB, CA ve PKBCA'nın bakır iyonu gideriminin Lagergren yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon kinetik modeli grafiği. (c) YK, YKB, CA ve YKBCA'nın çinko iyonu gideriminin Lagergren yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon kinetik modeli grafiği. (d) PK, PKB, CA ve PKBCA'nın çinko iyonu gideriminin Lagergren yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon kinetik modeli grafiği.

Lagergren yalancı ikinci dereceden kinetik modeline ait grafikler gösterilmiştir (Şekil 4.97.a-b-c-d). Denklem 2.13.'den yola çıkarak $(t/q_t)/t$ grafiği çizilmiştir. Grafiğin eğiminden q_e değeri ve grafiğin kaymasından k_2 değeri hesaplanmıştır. Bakır

iyonları giderimi için q_e ve k_1 değerleri Çizelge 4.5.'de, çinko iyonları giderimi için q_e ve k_2 değerleri Çizelge 4.6.'da gösterilmiştir.

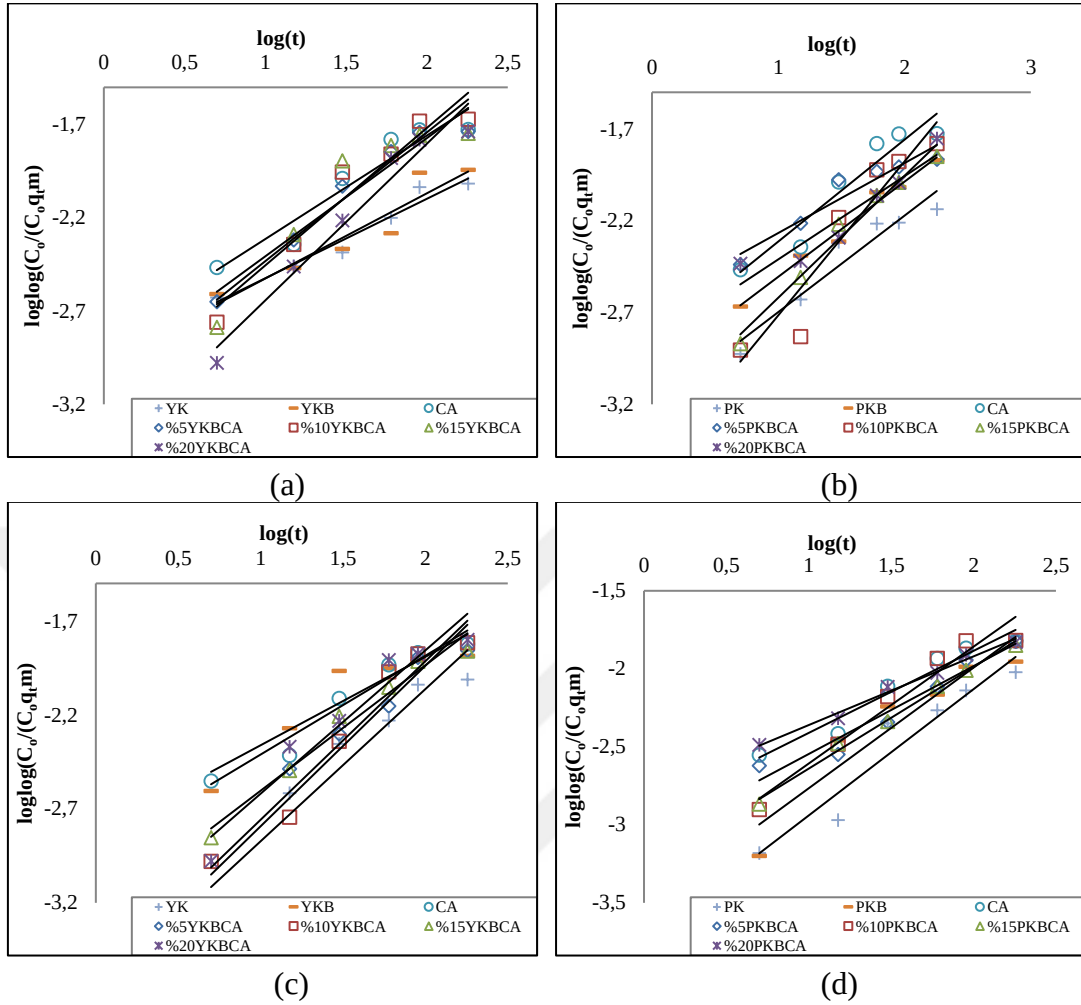
4.4.3. Elovich kinetik modeli



Şekil 4.98. (a) YK, YKB, CA ve YKBCA'nın bakır iyonu gideriminin Elovich adsorpsiyon kinetik modeli grafiği. (b) PK, PKB, CA ve PKBCA'nın bakır iyonu gideriminin Elovich adsorpsiyon kinetik modeli grafiği. (c) YK, YKB, CA ve YKBCA'nın çinko iyonu gideriminin Elovich adsorpsiyon kinetik modeli grafiği. (d) YK, YKB, CA ve YKBCA'nın çinko iyonu gideriminin Elovich adsorpsiyon kinetik modeli grafiği.

Elovich kinetik modeline ait grafikler gösterilmiştir (Şekil 4.98.a-b-c-d). Denklem 2.15.'ten yola çıkarak $\ln t/q_t$ grafiği çizilmiştir. Grafiğin eğiminden β değeri ve grafiğin kaymasından α değeri hesaplanmıştır. Bakır iyonları giderimi için α ve β değerleri Çizelge 4.5.'de, çinko iyonları giderimi için α ve β değerleri Çizelge 4.6.'da gösterilmiştir.

4.4.4. Bangham kinetik modeli



Şekil 4.99. (a) YK, YKB, CA ve YKBCA'nın bakır iyonu gideriminin Bangham adsorpsiyon kinetik modeli grafiği. (b) PK, PKB, CA ve PKBCA'nın bakır iyonu gideriminin Bangham adsorpsiyon kinetik modeli grafiği. (c) YK, YKB, CA ve YKBCA'nın çinko iyonu gideriminin Bangham adsorpsiyon kinetik modeli grafiği. (d) PK, PKB, CA ve PKBCA'nın çinko iyonu gideriminin Bangham adsorpsiyon kinetik modeli grafiği.

Bangham kinetik modeline ait grafikler gösterilmiştir (Şekil 4.99.a-b-c-d). Denklem 2.16.'dan yola çıkarak $\log\log[C_e/(C_e-q_e.V)]/\log t$ grafiği çizilmiştir. Grafiğin eğiminden a_B değeri ve grafiğin kaymasından k_B değeri hesaplanmıştır. Bakır iyonları giderimi için a_B ve k_B değerleri Çizelge 4.5.'de, çinko iyonları giderimi için a_B ve k_B değerleri Çizelge 4.6.'da gösterilmiştir.

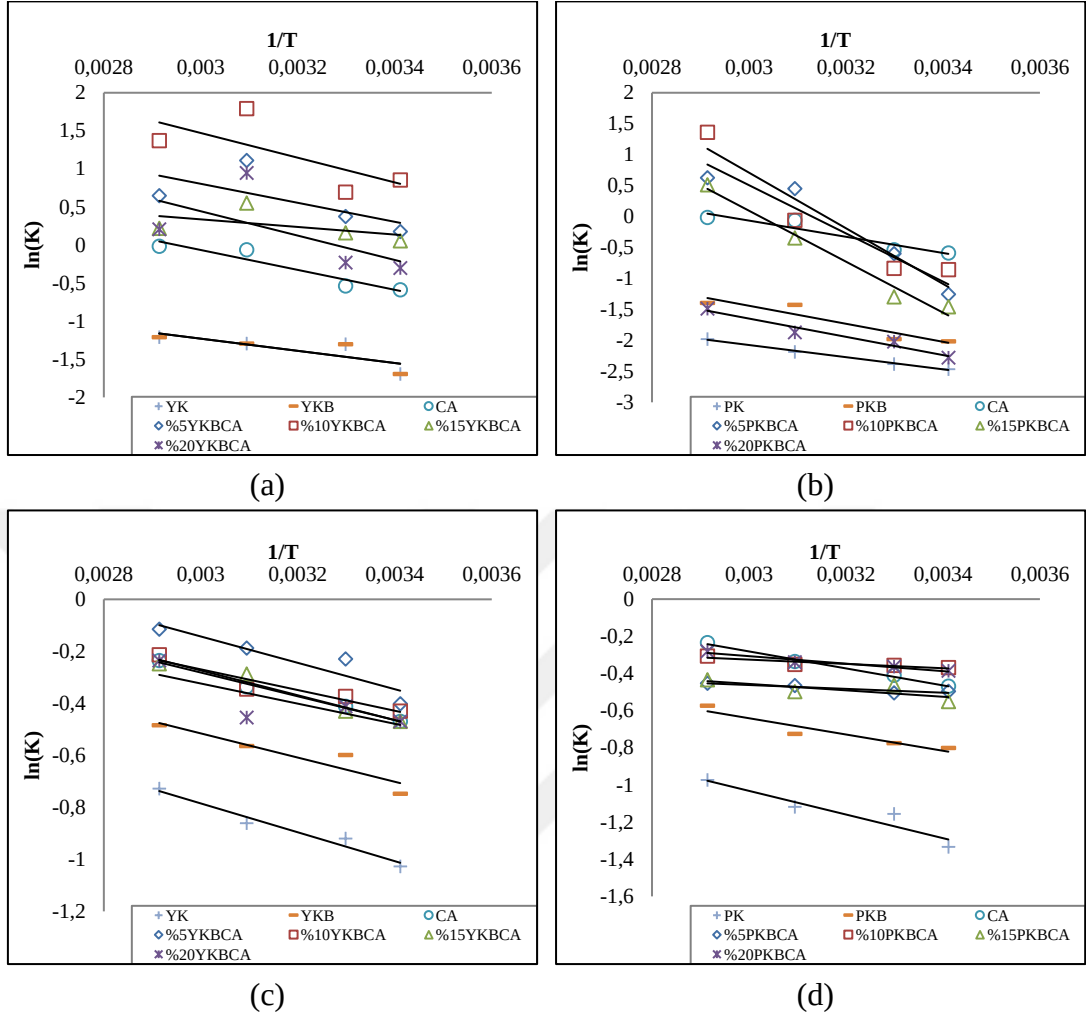
Çizelge 4.5. CA, YK, YKB, YKBCA, PK, PKB ve PKBCA'nın bakır adsorpsiyonu kinetik parametreleri.

	Yalancı Birinci Dereceden			Yalancı İkinci Dereceden			Elovich		Bangham			
	R^2	q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	k_1 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{sa}^{-1}$)	R^2	q_e ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$)	k_2 ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{sa}^{-1}$)	R^2	α ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{dk}^2$)	β ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{dk}^{-1}$)	R^2	a_B	k_B ($\text{mL}\cdot\text{L}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{dk}^{-1}$)
CA	0,7309	4,34	2,450	0,9511	5,33	0,026	0,7842	0,21	1,21	0,9145	0,5551	0,006
YK	0,8251	4,17	5,376	0,8428	2,80	0,020	0,8125	0,18	1,94	0,8407	0,4345	0,004
YKB	0,8251	4,19	4,065	0,8237	3,30	0,018	0,7872	0,17	1,64	0,8994	0,4570	0,004
%5YKBCA	0,7903	4,63	2,487	0,9736	5,43	0,021	0,9483	0,28	0,86	0,9509	0,6339	0,004
%10YKBCA	0,8318	4,81	1,718	0,9321	7,04	0,014	0,9415	0,28	0,73	0,9401	0,7374	0,002
%15YKBCA	0,7005	4,28	2,824	0,9384	5,29	0,023	0,9352	0,53	0,69	0,8770	0,6908	0,003
%20YKBCA	0,8750	5,19	2,380	0,8577	7,53	0,008	0,9349	0,82	0,82	0,9601	0,8404	0,001
PK	0,7054	4,25	7,936	0,7649	2,31	5,289	0,8816	1,20	2,24	0,8017	0,6101	0,001
PKB	0,9664	4,15	3,267	0,9525	3,78	3,794	0,9303	0,19	1,40	0,9832	0,5184	0,004
%5PKBCA	0,7289	3,24	3,875	0,9978	3,37	2,314	0,9488	0,50	1,49	0,9105	0,3810	0,010
%10PKBCA	0,9376	4,30	1,915	0,3485	8,51	0,776	0,9261	0,18	0,92	0,8986	0,8386	0,001
%15PKBCA	0,9741	4,28	2,873	0,9903	4,40	1,867	0,9103	0,34	0,86	0,9785	0,6645	0,002
%20PKBCA	0,9633	4,65	1,811	0,8020	5,09	5,627	0,9636	0,17	1,23	0,8941	0,4535	0,006

Çizelge 4.6. CA, YK, YKB, YKBCA, PK, PKB ve PKBCA'nın çinko adsorpsiyonu kinetik parametreleri.

	Yalancı Birinci Dereceden			Yalancı İkinci Dereceden			Elovich		Bangham			
	R^2	q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	k_1 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{sa}^{-1}$)	R^2	q_e ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$)	k_2 ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{sa}^{-1}$)	R^2	α ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{dk}^2$)	β ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{dk}^{-1}$)	R^2	a_B	k_B ($\text{mL}\cdot\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$)
CA	0,7309	4,34	2,450	0,9770	4,20	0,025	0,9247	0,15	1,21	0,9495	0,5259	0,0030
YK	0,8251	4,17	5,376	0,8404	3,64	0,010	0,9536	0,12	1,94	0,9255	0,8100	0,0009
YKB	0,8251	4,19	4,065	0,9929	3,30	0,050	0,9116	0,37	1,64	0,8650	0,4705	0,0060
%5YKBCA	0,7903	4,63	2,487	0,7098	6,04	0,006	0,9117	0,15	0,86	0,9337	0,0854	0,0010
%10YKBCA	0,8318	4,81	1,718	0,8602	7,39	0,005	0,9097	0,16	0,73	0,9523	0,8441	0,0010
%15YKBCA	0,7005	4,28	2,824	0,9273	4,33	0,015	0,9599	0,18	0,69	0,9713	0,6679	0,0020
%20YKBCA	0,8750	5,19	2,380	0,9221	5,43	0,012	0,9552	0,20	0,82	0,9357	0,7630	0,0010
PK	0,7054	4,25	7,936	0,6447	4,10	0,006	0,9359	0,10	1,70	0,9255	0,8094	0,0008
PKB	0,9664	4,15	3,267	0,8420	3,81	0,012	0,9667	0,15	1,45	0,8665	0,7731	0,0010
%5PKBCA	0,7289	3,24	3,875	0,8602	4,86	0,011	0,8649	0,17	1,21	0,9473	0,5634	0,0030
%10PKBCA	0,9376	4,30	1,915	0,9273	5,14	0,013	0,9350	0,20	0,98	0,9499	0,7489	0,0020
%15PKBCA	0,9741	4,28	2,873	0,9603	4,52	0,011	0,9247	0,15	1,26	0,9934	0,6513	0,0020
%20PKBCA	0,9633	4,65	1,811	0,9794	3,90	0,028	0,9574	0,29	1,33	0,9881	0,4401	0,0070

4.5. Adsorpsiyon Termodinamiği



Şekil 4.100.(a) YK, YKB, CA ve YKBCA'nın bakır iyonu giderimi için Van't Hoff grafiği. (b) PK, PKB, CA ve PKBCA'nın bakır iyonu giderimi için Van't Hoff grafiği. (c) YK, YKB, CA ve YKBCA'nın çinko iyonu giderimi için Van't Hoff grafiği. (d) PK, PKB, CA ve PKBCA'nın çinko iyonu giderimi için Van't Hoff grafiği.

Van't Hoff grafikleri gösterilmiştir (Şekil 4.100.a-b-c-d). Denklem 2.21.'den yola çıkılarak $(1/T)/\ln(K)$ grafikleri çizilmiştir. Çizilen grafiklerin eğimlerinden ΔH° ve kaymasından ΔS° değerleri hesaplanmıştır. Hesaplanan ΔH° ve ΔS° değerleri bakır iyonu ve çinko iyonu giderimi için Çizelge 4.7.'de gösterilmiştir. Yine Denklem 2.21.'den hesaplanan ΔG° değerleri de her sıcaklık için ayrı ayrı hem bakır iyonu hem de çinko iyonu giderimi için değerleri Çizelge 4.8.'de gösterilmektedir.

Bir adsorpsiyon prosesinin termodinamik açıdan gerçekleşebilir ya da gerçekleşemez olduğu, o sıcak değerlerindeki standart serbest enerji değişiminin (ΔG°)

sıfırdan büyük ya da küçük olmasına bağlıdır. Eğer ΔG° sıfırdan küçük ise, adsorpsiyon prosesi termodinamik açıdan kendiliğinden gerçekleşir. ΔG° sıfırdan büyükse, adsorpsiyon prosesi o sıcaklıkta kendiliğinden gerçekleşemez, bu durumda adsorpsiyonun gerçekleşmesi için dışardan enerji alması gerekir (Doke ve Khan, 2012).

Van't Hoff eşitliği kullanılarak; entalpi (ΔH°) değerinin sıfırdan büyük olması adsorpsiyon prosesinin endotermik olduğunu, yüksek sıcaklıklarda adsorpsiyon etkinliğinin artacağını ifade etmektedir. Aynı şekilde entropinin (ΔS°) pozitif olması da adsorpsiyon prosesi sırasında düzensizliğin arttığını göstermektedir.

Her iki element için de ΔH° 'ın pozitif değerlere sahip olduğu ve bunun endotermik karaktere sahip olduğunu göstermektedir. Bakır ve çinko iyonlarının hesaplanan termodinamik parametreleri karşılaştırıldığında bakır iyonunun daha yüksek ΔH° ve ΔS° değerlerine sahip olduğu belirlenmiştir. Sıcaklığın artmasıyla ΔG 'nin daha küçük değerlere sahip olması, yüksek sıcaklıklarda adsorpsiyon proseslerinin kendiliğinden yürüdüğünü göstermektedir. Entropinin pozitif değerde olması bakır ve çinko iyonlarının adsorbana olan ilgisini göstermektedir.

Çizelge 4.7. Van't Hoff grafiklerinin eğrilerinden elde edilen parametreler.

	Bakır			Çinko		
	R^2	ΔH°	ΔS°	R^2	ΔH°	ΔS°
CA	0,9019	10864,7352	32,0538	0,8402	3799,831	9,0589
YK	0,9045	10024,1898	7,2805	0,9124	4614,686	7,3188
YKB	0,9278	6640,2255	9,6999	0,9599	3866,675	7,3138
%5YKBCA	0,4599	10373,3778	37,8070	0,6269	4215,780	11,4600
%10YKBCA	0,5081	13486,9708	52,6941	0,9925	3311,051	7,6954
%15YKBCA	0,2639	4149,1848	15,2537	0,8603	3969,602	9,6350
%20YKBCA	0,3782	13301,5686	43,5961	0,8590	3221,924	6,9746
PK	0,9932	8155,8677	7,2165	0,5620	5291,778	7,2938
PKB	0,8851	12097,7014	24,3176	0,9500	3638,040	5,5836
%5PKBCA	0,979	32358,0880	101,2895	0,8667	856,175	1,2762
%10PKBCA	0,9593	37332,3542	117,8925	0,9612	964,257	0,1854
%15PKBCA	0,6611	34203,7960	103,3929	0,8971	1436,659	0,5146
%20PKBCA	0,4776	12252,3418	23,0572	0,8971	1678,098	2,4825

Çizelge 4.8. Adsorpsiyonların ΔG° değerleri.

Sıcaklık (K)	Bakır				Çinko			
	ΔG° (J/mol)							
	293,15	303,15	323,15	343,15	293,15	303,15	323,15	343,15
CA	1426,244	1354,249	165,5218	43,5989	1145,516	1037,351	905,0644	673,2262
YK	6791,135	5546,02	6729,628	5853,421	2504,959	2319,511	2315,378	2078,565
YKB	4121,591	3282,163	3467,867	3444,38	1822,61	1510,451	1515,89	1384,131
%5YKBCA	-437,546	-946,25	-2993,15	-1859,04	981,1617	578,2104	504,4931	330,5424
%10YKBCA	-2090,24	-1750,33	-4818,87	-3918,69	1048,426	941,076	929,2552	608,9357
%15YKBCA	-140,741	-407,565	-1484,99	-625,381	1145,516	1084,19	774,3398	709,5792
%20YKBCA	728,5397	581,2691	-2544,08	-596,775	1145,516	1037,351	1224,332	673,2262
PK	5999,294	6002,694	5869,84	5639,457	3253,34	2914,712	3008,08	2781,568
PKB	3390,148	3587,276	5312,992	5750,793	1954,843	1954,964	1952,969	1638,95
%5PKBCA	1503,344	-1211,74	-1792,91	1211,124	1274,909	1254,161	1295,611	1503,344
%10PKBCA	2098,455	165,5218	-3881,6	902,2562	900,4003	944,4858	875,276	2098,455
%15PKBCA	3259,441	929,8589	-1473,59	1347,89	1166,911	1339,487	1242,2	3259,441
%20PKBCA	5088,846	5022,164	4235,133	944,2604	916,3018	915,6211	801,7858	5088,846

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, endüstriyel atıksulardan bakır ve çinko metal iyonlarının gideriminde adsorban olarak YK, YKB, YKBCA, PK, PKB, PKBCA ve CA kullanılmıştır. Kalsiyum aljinat küreleri ve biyokömür katkılanmış kalsiyum aljinat küreleri, yumurta kutusu modeline uygun kalsiyumla çapraz bağlanarak sentezlenmiştir. Sentezlenen adsorbanların, fiziksel, termal ve spektroskopik analizleri yapılarak karakterizasyon çalışması yapılmıştır.

Sentezlenen kalsiyum aljinatlı kürelerin, fiziksel yapıları incelendiğinde ortalama kuru çapları 1,2 mm olarak ölçülmüştür. Kürelerin karakterizasyonu, SEM-EDS, FTIR, TGA ve BET analizleri ile gerçekleştirilmiştir..

SEM görüntüleri incelendiğinde kürelerin oval ve gözenekli bir yapıya sahip oldukları görülmektedir. CA'ya biyokömür katkısı arttıkça kürelerin yüzeylerinde tepecikler oluştuğu ve ovalliklerinin azda olsa bozulduğu görülmektedir. SEM-EDS sonuçlarına bakıldığında, bakır ve çinko iyonlarının aljinat kürelerin yüzeyine adsorplandığı gözlemlenmiştir. Bakır iyonlarının, çinko iyonlarına oranla yüzeyde daha fazla adsorplandığı gözlenmiştir. SEM-EDS analizinde, ön hazırlık olarak küreler altın-paladyum ile kaplanmıştır. Bu işlem esnasında, mikro kürelerin çaplarında küçülme meydana gelmiştir. Çaplarda meydana gelen bu küçülmenin, ön işlem esnasında açığa çıkan ısı sebebiyle kürelerin içinde hapsolmuş suyun buharlaşmasından kaynaklı olduğu anlaşılmıştır. Bu durum, kalsiyum aljinat mikro kürelerin içinde su varlığının bir göstergesidir. EDS spektrumunda görülen yüksek oranda kalsiyum piki, sentezlenen CA da ki çapraz bağın varlığının kanıtıdır.

FT-IR spektrumundan adsorban yapısındaki fonksiyonel gruplar belirlenerek, literatür verileri ile karşılaştırılmıştır. FTIR spektrumunda 3270 cm⁻¹ olduğu yerde serbest hidroksil gruplarına ait pik ve 1615 cm⁻¹'de karboksil grubunun asimetric gerilme pikinin varlığı gözlenmiştir. Bu durum, sentezlenen mikro kürelerin adsorpsiyon için kullanılabilirliğini göstermektedir. EDS spektrumunda görülen yüksek orandaki kalsiyum piki ve FTIR sonuçları, sentezlenen kalsiyum aljinat mikro kürelerindeki çapraz bağın varlığının göstermektedir.

TGA sonuçlarına göre TG eğrisi incelendiğinde, aljinat kürelerin içinde su hapsediği ve 180 oC'ye ulaşıldığında hapsedilen suyun tamamen uzaklaştığı gözlemlenmiştir. CA küreleri 800 oC'ye ulaştıkları zaman kütlelerinin %25'inin hala var olduğu gözlemlenmiştir. YKBCA ve PKBCA için TG grafiklerine baktığımız zaman ise 800 oC'ye ulaştıklarında kütlelerinin %30-40 arasında hala var olduğu gözlemlenmektedir. 800 oC'de YKB ve PKB'nin sırasıyla %75 ve %40 kütlelerinin hala var olduğunu ve bu sıcaklıklarda suyun uzaklaştığını göz önüne alırsak, CA ile YKBCA veya PKBCA arasında ki bu farkın biyokömürden kaynaklandığını söyleyebiliriz.

Adsorbanlar, bakır ve çinko iyonlarının gideriminde, farklı adsorpsiyonun parametreleri incelenmiştir. Temas süresi, sıcaklık değişimi, adsorban miktarı, pH değişimi ve ağır metal iyonu başlangıç konsantrasyonu değişiminin bakır ve çinko iyonu gideriminde etkileri gözlemlenmiştir.

Temas süresi arttıkça, CA ve YKBCA için bakır iyonları adsorpsiyon kapasiteleri 3 saat sonunda dengeye ulaştığı, YK, YKB, PKBCA, PK ve PKB için ise temas süresi arttıkça giderim veriminin de arttığı gözlemlenmiştir. YK, YKB, YKBCA, PK, PKB ve PKBCA için temas süresi arttıkça adsorpsiyon kapasitelerinin arttığı gözlemlenmiştir. 3 saat sonunda bakır iyonları gideriminde en verimli adsorbanların, YKBCA'lar arasında %10YKBCA'nın %95,92 verimle, PKBCA'lar arasında %20PKBCA'nın %79,92 verimle gerçekleştiği gözlemlenmiştir. Bakır iyonu giderimi için YKBCA'nın CA'ya göre daha yüksek verimle gerçekleştiği fakat PKBCA'nın CA'dan daha düşük verimle gerçekleştiği görülmektedir.

Temas süresi arttıkça, %10PKBCA hariç, CA, YKBCA, PKBCA, YKB, PKB, YK ve PK için çinko iyonları adsorpsiyon verimlerinin sürekli arttığı gözlemlenmiştir. %10PKBCA ise 3 saat sonunda dengeye ulaştığı gözlemlenmiştir. YKBCA, PKBCA, YKB, PKB, YK ve PK için çinko iyonları giderimin de temas süresi arttıkça adsorpsiyon kapasitelerinin de arttığı gözlemlenmiştir. 3 saat sonunda çinko iyonları gideriminde en verimli adsorbanların, YKBCA'lar arasında %20YKBCA'nın %71,56 verimle gerçekleştiği, PKBCA'lar arasında %10PKBCA'nın %68,52 verimle gerçekleştiği gözlemlenmiştir. Çinko iyonu giderimi için kompozit kürelerin CA'ya göre daha verimli gerçekleştiği görülmektedir.

Adsorpsiyona temas süresi değişiminin etkisi göz önüne alındığında bakır iyonlarının uzaklaştırımı çinko iyonlarının uzaklaştırımına göre daha yüksek adsorpsiyon verimine ve adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu gözlemlenmiştir.

Bakır iyonlarının gideriminde sıcaklığın etkisi incelendiğinde, YK, YKB, YKBCA, PK, PKB, PKBCA ve CA için adsorpsiyon verimlerinin ve adsorpsiyon kapasitelerinin sıcaklık arttıkça hem adsorpsiyon verimleri hem de adsorpsiyon kapasitelerinin arttığı görülmüştür. Bakır iyonları giderimi için gerçekleştirilen deneylerde en verimli adsorbanlar %10YKBCA ve %10PKBCA olmuştur. Her iki adsorbanın en iyi verimle gerçekleştiği sıcaklık 343,15 K olmuştur. Adsorpsiyon verimleri sırasıyla %95,18 ve %95,12'dir.

Sıcaklık arttıkça, çinko iyonları giderimi için YK, YKB, YKBCA, PK, PKB, PKBCA ve CA için hem adsorpsiyon verimlerinin hem de adsorpsiyon kapasitelerinin arttığı gözlemlenmiştir. Çinko iyonları giderimi için gerçekleştirilen deneylerde en verimli adsorbanlar %5YKBCA ve %20PKBCA olmuştur. Her iki adsorbanın en iyi verimle gerçekleştiği sıcaklık 343,15 K olmuştur. Adsorpsiyon verimleri sırasıyla %89,06 ve %75,50'dir. CA'nın YKBCA'dan daha düşük verimde fakat PKBCA'dan daha yüksek verimle çinko iyonları uzaklaştırdığı gözlemlenmektedir.

Adsorpsiyona sıcaklık değişiminin etkisi göz önüne alındığında bakır iyonlarının uzaklaştırımı çinko iyonlarının uzaklaştırımına göre daha yüksek adsorpsiyon verimine ve adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu gözlemlenmiştir.

Bakır iyonlarının gideriminde adsorban miktarının etkisi incelendiğinde,, %10YKBCA, CA ve PKB için en yüksek verim 15 g.L-1 iken, YK, YKB, YKBCA, PK ve PKBCA için ise 20 g.L-1'de en yüksek verime ulaştıkları gözlemlenmiştir. YKBCA'lar arasında en verimli adsorban %99,02 verimle %5YKBCA olmuştur. PKBCA'lar arasında en verimli adsorban ise %94,82 ile %5PKBCA olmuştur.

Adsorban miktarı arttıkça, çinko iyonlarının giderimi için kullanılan adsorban miktarı, YK, YKB, YKBCA, PK, PKB, PKBCA ve CA için 20 g/L'de en yüksek verime ulaştıkları gözlemlenmiştir. YKBCA'lar arasında en verimli adsorban %77,30 verimle %10YKBCA iken PKBCA'lar arasında en verimli adsorbanın %79,84 ile %5PKBCA olduğu görülmektedir.

pH değişiminin bakır iyonlarının giderimine etkisi göz önüne alındığında YKBCA'lar için en verimli adsorbanın pH 5 iken %83 verimle gerçekleştiği görölmektedir. PKBCA'lar için ise en verimli adsorban pH 11 iken %77,92 giderim verimiyle %5PKBCA olmuştur.

pH değişiminin çinko iyonlarının giderimine etkisi göz önüne alındığında ise YKBCA'lar arasında en verimli adsorbanın pH 11 iken %78,18 verimle gerçekleştiği görölmektedir. PKBCA'lar arasında ise en verimli adsorban pH 5 iken %74,80 giderim verimiyle %5PKBCA olmuştur.

YK, YKB, YKBCA, PK, PKB, PKBCA ve CA'nın bakır iyonları gideriminde başlangıç konsantrasyonu etkisi incelenmiştir. Bakır iyonları giderimi için en yüksek verimli adsorban 25 mg.L-1'de CA olduğu gözlemlenmiştir. Başlangıç konsantrasyonu arttıkça adsorpsiyon veriminin azalmasına rağmen adsorpsiyon kapasitelerinin artış gösterdiği gözlemlenmiştir. Başlangıç konsantrasyonu etkisi göz önüne alındığında CA'nın hem YKBCA'dan hem de PKBCA'dan daha yüksek verimle gerçekleştiği görölmektedir.

YK, YKB, YKBCA, PK, PKB, PKBCA ve CA'nın çinko iyonları gideriminde başlangıç konsantrasyonu etkisi incelenmiştir. Çinko iyonları giderimi için en yüksek verimli adsorban 50 mg.L-1'de %5YKBCA olduğu gözlemlenmiştir. Başlangıç konsantrasyonu arttıkça adsorpsiyon veriminin azalmasına rağmen aynı bakırdaki gibi adsorpsiyon kapasitelerinin artış gösterdiği gözlemlenmiştir.

CA, YKBCA, PKBCA, YKB, PKB, YK ve PK, bakır ve çinko iyonları giderimi için elde edilen deneysel verilerle Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Raduskevich izoterm modelleri çalışılmıştır. YKBCA'nın bakır iyonu giderimi için Langmuir, PKBCA'nın bakır iyonları giderimi için Freundlich, YKBCA'nın çinko iyonları giderimi için Freundlich ve PKBCA'nın çinko iyonları giderimi için Temkin izoterm modeline uygun olduğu görölmüştür.

Langmuir izoterm modeli bakır iyonları giderimi için göz önüne alındığında maksimum adsorpsiyon kapasitesine ulaşan adsorbanın 46,95 mg.g-1 ile %5YKBCA olduğu belirlenmiştir. Ayrıca CA'ya biyokömür katkısı arttıkça adsorpsiyon kapasitelerinin düştüğü görölmektedir.

Çinko iyonları giderimi için Langmuir izoterm modeli göz önüne alındığında maksimum adsorpsiyon kapasitesine ulaşan adsorbanın 40,65 mg.g-1 ile %20YKBCA olduğu belirlenmiştir. Ayrıca CA'ya biyokömür katkısı arttıkça adsorpsiyon kapasitelerinin arttığı görülmektedir.

YK, YKB, YKBCA, PK, PKB, PKBCA ve CA'nın bakır ve çinko iyonları giderimi için elde edilen deneysel verilerle Lagergren yalancı birinci dereceden, Lagergren yalancı ikinci dereceden, Elovich ve Bangham kinetik modelleri çalışılmıştır. Bakır iyonları için ağırlıklı olarak Lagergren yalancı ikinci dereceden ve Bangham kinetik modellerine uygun olduğu gözlemlenmiştir. Çinko iyonları için ise ağırlıklı olarak Bangham kinetik modeline göre uygun olduğu gözlemlenmiştir.

Adsorpsiyon çalışmasına ait termodinamik parametreler incelenmiştir. Deneysel verilerden hesaplanan entalpi değişimi (ΔH_o) değerinin, pozitif değerlikli olması adsorpsiyon prosesinin endotermik olduğunu göstermektedir. ΔG_o 'ın negatif değerlikli olması, adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini ve termodinamik olarak istemli olduğunu gösterir. ΔS_o değerinin pozitif oluşu, bakır ve çinko iyonları ile adsorbanların ara yüzeyinde düzensizliğin arttığını göstermektedir. ΔH_o ve ΔS_o değerleri bütün adsorbanlarda pozitif değere sahip olduğu gözlemlenmiştir. Bu da adsorpsiyon prosesinin endotermik olduğunu, yüksek sıcaklıklarda adsorpsiyon etkinliğinin artacağını ifade etmektedir. Entropinin pozitif olması, adsorpsiyon süreci sırasında bakır ve çinko çözeltisi ile adsorbanların ara yüzeyinde rastgele tutunmanın ve düzensizliğin arttığını göstermektedir.

Çalışmanın tamamı göz önüne alındığında, bakır iyonları gideriminin çinko iyonları giderimine oranla daha verimli olduğu ve YKBCA'ların PKBCA'lardan daha verimli olduğu görülmektedir.

Adsorpsiyon teknikleri konvansiyonel metodlar için fazla kararlı olan kirleticilerin giderimindeki verimlilikten dolayı son yıllarda ilgi görmektedir. Adsorpsiyon ekonomik açıdan makul bir yöntemdir ve yüksek kalitede ürün oluşumu sağlar.

Etkili ve ekonomik bir yöntem olan adsorpsiyon, atık sulardan ağır metallerin gideriminde fizikokimyasal proseslere göre daha fazla ilgi görmektedir. Adsorpsiyon, adsorbanın yüzey alanı, sıcaklık, pH ve temas süresi gibi fiziko-kimyasal faktörlerin

etkisidedir. Yöntemi cazip kılan kullanılan adsorbanın ekonomik ve doğal bir materyal olmasıdır.

Çevreye zararlı etkisi olmayan, ekonomik ve doğal bir adsorban olan kalsiyum aljinat, bu özellikleri nedeniyle uygulamalarda sıklıkla tercih edilmektedir. Elde edilen sonuçlara göre, kalsiyum aljinat mikro kürelerinin, bakır ve çinko iyonlarının adsorpsiyonu için verimli olduğu gözlemlenmiştir.

Kalsiyum aljinata biyokömür katkısıyla hem maliyet düşürülmüş hem de bir atığın değerlendirilmesi gerçekleştirilmiştir. Biyokömür sentezlenirken bir atıktan hem enerji gereksinimi karşılanmış hem de atığın başka alanlarda değerlendirilmesi sağlanmıştır.

Kalsiyum aljinat kürelerinin, biyokömür kalsiyum aljinat küreleri ile kıyaslanmasında verim olarak çok değişiklik göstermediği, hatta bazı oranlarda daha yüksek verim elde edildiği görülmüştür. Hem maliyet hem de adsorpsiyon verimleri karşılaştırılması olarak bakıldığında kompozit küre sentezlemek ve kullanmak daha verimli bir çalışma olduğu gözlemlenmiştir. Bu etki sonucunda sentezlenen kompozit adsorbanların kullanımı ekonomik yönden avantajlıdır.

Bundan sonraki çalışmalarda, metallerin daha çok ilgisini çekebilecek farklı kompozit maddelerin kullanımı araştırılabilir. Kullanılan kompozit maddelerin bir atıktan elde edilmesi hem bir atık olan maddenin değerlendirilmesi hem de başka bir atık olan ağır metallerin gideriminin sağlanması faydalı olacaktır.

KAYNAKLAR

- Adriano, D.C., 2001. Trace Elements in Terrestrial Environments Biogeochemistry. Bioavailability, and Risks of Metals, 2nd Edition, *Springer*, 867. New York.
- Aksu, Z. and İsoğlu, İ.A. 2005. Removal of copper(II) ions from aqueous solution by biosorption onto agricultural waste sugar beet pulp. *Process Biochemistry*, 40:9, 3031-3044.
- AME, 2018. Anderson Materials Evaluation TGA Analysis or Thermogravimetric Analysis. <http://www.andersonmaterials.com/tga.html> (Erişim tarihi: 22.09.2018)
- Anonim, 2018. Wikipedia. <https://en.wikipedia.org/wiki/Lignin> (Erişim tarihi: 3.09.2018)
- Arslanoğlu, I.H., 2012. Çeşitli yöntemlerle tarımsal atıklardan üretilen aktif karbonların karakterizasyonu ve kesikli sistemde boyar madde giderimine uygulanması. Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 255, Elazığ.
- Aşkın A., 1994. Mezogözenekli katılarda boyarmadde adsorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 104, Eskişehir.
- Ayawei, N., Ebelegi, A. N. and Wankasi, D. 2017. Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms. *Journal of Chemistry*, 1-11.
- Aydın, F., Ulusoy, Ş., Mocan, Z., Mocan, H. ve Uzun, Y. 1992. Eser Element Olarak Bakır ve İlgili Klinik Durumlar. *SSK TEPECİK HAST DERG* 1992; 2 (3), 260-264.
- Ayllon, M., Aznar, M., Sanchez, J., Gea, G. and Arauzo, J. 2006. Influence of temperature and heating rate on the fixed bed pyrolysis of meat and bone meal. *Chemical Engineering Journal*, 121:2-3, 85-96.
- Basu, H., Singhal, R. K., Saha, S. and Pimple, M. V. 2017. Chitosan impregnated Ca-alginate: a new hybrid material for removal of uranium from potable water. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 314:3, 1905–1914.
- Bayramoğlu, G., Denizli, A., Bektas, S. and Arica, M.Y. 2002. Entrapment of *Lentinus sajor-caju* into Ca-alginate gel beads for removal of Cd(II) ions from aqueous solution: preparation and biosorption kinetics analysis. *Microchemical Journal*, 72:1, 63-76.
- Bektaş, N. ve Öncel, S. 2004. Lületaş İşletme Atıklarının Kurşun Gideriminde Kullanılabilirliğinin İncelenmesi. *Selçuk Üniversitesi Mühendislik, Bilim Ve Teknoloji Dergisi*, 19:1, 1-12.
- Belkacem, M., Khodir, M. and Abdelkrim, S. 2008. Treatment characteristics of textile wastewater and removal of heavy metals using the electroflotation technique. *Desalination*, 228:1-3, 245-254.

- Braccini, I. and Perez, S. 2001. Molecular Basis of Ca^{2+} -Induced Gelation in Alginates and Pectins: The Egg-Box Model Revisited. *Biomacromolecules*, 2:4, 1089-1096.
- Bridgwater, A.V., Toft, A.J. and Brammer, J.G. 2002. A Techno-Economic comparison of power production by biomass fast pyrolysis with gasification and combustion. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 6:3, 181-246.
- Brunauer, S., Emmett, P. H. and Teller, E. 1938. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60:1, 309–319.
- Bruun, E.W., Ambus, P., Egsgaard, H. and Hauggaard-Nielsen, H. 2011. Effects of slow and fast pyrolysis biochar on soil C and N turnover Dynamics. *Soil Biology & Biochemistry*, 46, 73-79.
- Celebi, O., Uzum C., Shahwan, T. and Erten, H.N. 2007. A radiotracer study of the adsorption behavior of aqueous Ba^{2+} ions on nanoparticles of zero-valent iron. *Journal of Hazardous Materials*, 148:3, 761-767.
- Chen, X., Chen, G., Chen, L., Chen, Y., Lehmann, J., McBride, M.B. and Hay, A.G. 2011. Adsorption of copper and zinc by biochars produced from pyrolysis of hardwood and corn straw in aqueous solution. *Bioresource Technology*, 102:19, 8877-8884.
- Chen, G. 2004. Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Separation and Purification Technology*, 38:1, 11-41.
- Chien, S.H. and Clayton, W.R. 1980. Application of Elovich Equation to the Kinetics of Phosphate Release and Sorption in Soils¹. *Soil Science Society of America Journal*, 44:2, 265-268.
- Chowdhury, S., Mazumder, M.A.J., Al-Attas, O. and Husain, T. 2016. Heavy metals in drinking water: Occurrences, implications, and future needs in developing countries. *Science of the Total Environment*, 569-570:1, 476-488.
- Chowdhury, S., Mishra, R., Saha, P. and Kushwaha, P. 2010. Adsorption thermodynamics, kinetics and isosteric heat of adsorption of malachite green onto chemically modified rice husk. *Desalination*, 265:1-3, 159-168.
- Costa, A.C.A and Leite, S.G.F 1991. Etals Biosorption By Sodium Alginate Immobilized Chlorella Homosphaera Cells. *Biotechnology Letters*, 13:8, 559-562.
- Dabrowski, A., Hubicki, Z., Podkoscielny, P. and Robens, E. 2004. Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method. *Chemosphere*, 56:2, 91-106.
- Dąbrowski, A. 2001. Adsorption - From theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*, 39:1-3, 135-224.
- Demey, H., Vincent, T. and Guibal, E. 2018. A novel algal-based sorbent for heavy metal removal. *Chemical Engineering Journal*, 332, 582-595.

- Demir, E. ve Yalçın, H. 2014. Adsorbentler: Sınıflandırma, özellikler, kullanım ve öngörüler, *Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi*, 7:2, 70-79.
- Do, X.H. and Lee, B.K. 2013. Removal of Pb^{2+} using a biocharealginate capsule in aqueous solution and capsule regeneration. *Journal of Environmental Management*, 131, 375-382.
- Doke, K. M. and Khan, E. M. 2013. Adsorption thermodynamics to clean up wastewater; critical review. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*.
- Donat, R., Akdogan, A., Erdem, E. and Cetisli, H. 2005. Thermodynamics of Pb^{2+} and Ni^{2+} adsorption onto natural bentonite from aqueous solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 12:1, 25-44.
- Draget, K.I. and Taylor, C. 2009. Chemical, physical and biological properties of alginates and their biomedical implications. *Food Hydrocolloids*, 25:2, 251-256.
- Draget, K.I., Smidsrod, O. and Skjak-Braek, G., 2002. Alginates from algae, *Biopolymers*, ed. by SteinbüchelA Wiley-VCH, Weinheim, 215–244.
- Dubinin, M.M., 1959. The Potential Theory Of Adsorption Of Gases And Vapors For Adsorbents With Energetically Nonuniform Surfaces. *Chemical Reviews*, 60:2, 235-241.
- Duruibe, J. O., Ogwuegbu, M. O. C. and Egwurugwu, J. N. 2007. Heavy metal pollution and human biotoxic effects. *International Journal of Physical Sciences*, 2:5, 112-118.
- Dündar, M., Altundağ H., Kaygaldurak, S., Şar, V. ve Acar, A. 2012. Çeşitli endüstriyel atık sularda ağır metal düzeylerinin belirlenmesi. *SAÜ. Fen Bilimleri Dergisi*, 16:1, 6-12.
- Esmat, M., Farghalia, A.A., Khedra, M.H. and El-Sherbinyb, I.M. 2017. Alginate-based nanocomposites for efficient removal of heavy metalions. *International Journal of Biological Macromolecules*, 102, 272-283.
- Faaji, A. 2005. *Modern Biomass Conversion Technologies*, 11:2, 343-375.
- Fan, L., Ge, H., Zou, S., Xia, Y., Wen, H., Li, Y., Feng, H. and Nie M. 2016. Sodium alginate conjugated graphene oxide as a new carrier for drugdelivery system. *International Journal of Biological Macromolecules*, 93:A, 582-590.
- Filiz, E. 2007. Doğal Kaynaklardan Elde Edilen Adsorbanlarla Sulardan Ağır Metal Giderimi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 1-123, İstanbul.
- Fomina, M. and Gadd, G.M. 2014. Biosorption: Current perspectives on concept, definition and application. *Bioresource Technology*, 160, 3–14.
- Foo, K.Y. and Hameed, B.H. 2009. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, 156:1, 2-10.

- Fu, F. and Wang, O. 2010. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management*, 92:3, 407-418.
- Gaetke, L. M. and Chow, C. K. 2003. Copper toxicity, oxidative stress, and antioxidant antioxidant nutrients. *Toxicology*, 189:1-2, 147-163.
- Gakwisiri, C., Raut, N., Al-Saadi, A., Al-Aisri, S. and Al-Ajmi, A. 2012. A Critical Review of Removal of Zinc from Wastewater. *Proceedings of the World Congress on Engineering*, 1, ISSN: 2078-0966 (Online)
- Ge, Y., Cui, X., Liao, C. and Li, Z. 2016. Facile fabrication of green geopolymer/alginate hybrid spheres for efficient removal of Cu (II) in water: Batch and column studies. *Chemical Engineering Journal*, 311, 126-134.
- Gok, C. and Aytas, S. 2009. Biosorption of uranium(VI) from aqueous solution using calcium alginate beads. *Journal of Hazardous Materials*, 168:1, 369-375.
- Gokila, S., Gomathi, T., Sudha, P.N. and Anil, S. 2017. Removal of the heavy metal ion chromium(VI) using Chitosan and Alginate nanocomposites. *International Journal of Biological Macromolecules*, 104:B, 1459-1468.
- Gupta S.S. and Bhattacharyya, K.G. 2011. Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 162:1-2, 39-58.
- Hamutoğlu, R., Dinçsoy, A. D., Cansaran-Duman, D., Aras, S ve Taylan-Özkan A. (Editör) 2012. Biyosorpsiyon, adsorpsiyon ve fitoremediasyon yöntemleri ve uygulamaları, *Türk Hijyen ve Deneysel Biyoloji Dergisi*, 4, 235-253.
- Hua Z.H., Omer, A.M., Ouyanga, X.K. and Yua, D. 2017. Fabrication of carboxylated cellulose nanocrystal/sodium alginate hydrogel beads for adsorption of Pb (II) from aqueous solution. *International Journal of Biological Macromolecules*, 108, 149-157.
- Inal, M. 2007. Sodyum Aljnat Ve Vnl Proldon Asılanmıs Sodyum Aljnat Kürelerden İndomethasnn Kontrollü Salımı, Yüksek Lisans Tezi, Kırıkkale Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı, Kırıkkale.
- InnovaTech 2018. Innovative Solutions for Materials Analysis. <https://www.innovatechlabs.com/newsroom/672/stuff-works-ftir-analysis/> (Erişim tarihi: 22.09.2018)
- ISU (Iowa State University) 2018. Microscopy. <https://www.mse.iastate.edu/research/laboratories/sem/microscopy/> (Erişim tarihi: 21.09.2018)
- Koby M., Demirbas, E., Senturk, E. and Ince, M. 2005. Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from apricot stone. *Bioresource Technology*, 96:13, 1518-1521.
- Kubilay, S., Gürkan, R., Savran, A. and Sahan, T. 2006. Removal of Cu(II), Zn(II) and Co(II) ions from aqueous solutions by adsorption onto natural bentonite. *Adsorption*, 41-42.

- Lagergren, S. 1898. About the Theory of So-Called Adsorption of Soluble Substances. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, 24, 1–39.
- Laird D.A., Brown, R.C., Amonette, J.E. and Lehmann, J. 2009. Review of the pyrolysis platform for coproducing bio-oil and biochar. *Biofpr*, 252, 547-562.
- Lakherwal, D. 2014. Adsorption of Heavy Metals: A Review. *International Journal of Environmental Research and Development*, 4:1, 2249–3131.
- Langmuir I. 1918. The Adsorption Of Gases On Plane Surfaces Of Glass, Mica And Platinum. *J. Am. Chem. Soc.*, 40:9, 1361-1403.
- Lee, K.Y. and Mooney, D.J. 2011. Alginate: Properties and biomedical applications. *Progress in Polymer Science*, 37:1, 106-126.
- LeRoux, M., Guilak, F. and Setton, L.A. 1999. Compressive and shear properties of alginate gel: Effects of sodium ions and alginate concentration. *Journal of Biomedical Materials*, 178, 46-53.
- Li, A.M., Li, X.D., Li, S.Q., Ren, Y., Chi, Y., Yan, J.H. and Cen, K.F. 1999. Pyrolysis of solid waste in a rotary kiln: influence of final pyrolysis temperature on the pyrolysis products. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 150:2, 149-162.
- Lia, Y.H., Di, Z., Ding, J., Wub, D., Luan, Z. and Zhu, Y. 2004. Adsorption thermodynamic, kinetic and desorption studies of Pb^{2+} on carbon nanotubes. *Water Research*, 39:4, 605-609.
- Libretexts 2018. Chemistry Libretexts. [https://chem.libretexts.org/Textbook_Maps/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_\(Physical_and_Theoretical_Chemistry\)/Spectroscopy/Vibrational_Spectroscopy/Infrared_Spectroscopy/How_an_FTIR_Spectrometer_Operates](https://chem.libretexts.org/Textbook_Maps/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Spectroscopy/Vibrational_Spectroscopy/Infrared_Spectroscopy/How_an_FTIR_Spectrometer_Operates) (Erişim tarihi: 22.09.2018)
- Luk, C.H.J., Yip, J., Yuen, C.W.M., Pang, S.K., Lam, K.H. and Kan, C.H. 2017. Biosorption Performance of Encapsulated *Candida krusei* for the removal of Copper(II). *Scientific Reports*, 7, 1-9.
- Mezenner, N.Y. and Bensmaili, A. 2008. Kinetics and thermodynamic study of phosphate adsorption on iron hydroxide-eggshell waste. *Chemical Engineering Journal*, 147:2-3, 87-96.
- Mishra, P.C. and Patel, R.K. 2009. Removal of lead and zinc ions from water by low cost adsorbents. *Journal of Hazardous Materials*, 168:1, 319-325.
- Morani, L. M., Ribeiro, A. A., de Oliveira, M. V., Dantas, F. M. L. and Leão, M. H. M. R., 2010. Physical And Chemical Characterization Of Titanium-Alginate Samples For Biomedical Applications. 19. *Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – CBECiMat*, Campos do Jordão, 21:25, 4518- 4525.

- Mungray, A.A., Kulkarni, S.V. and Mungray, A.K. 2011. Removal of heavy metals from wastewater using micellar enhanced ultrafiltration technique: a review. *Central European Journal of Chemistry*, 10:1, 27-46.
- Nollet, H., Roels, M., Lutgen, P., Meeren, P.V.D and Verstraete, W. 2003. Removal of PCBs from wastewater using fly ash. *Chemosphere*, 53:6, 655-665.
- ODTÜ 2017. Elektron Mikroskopi Laboratuvarı Elektron Taramalı Mikroskobu. <https://merlab.metu.edu.tr/tr/system/files/Belgeler/TanitimBrosurleri/EML.pdf> (Erişim tarihi: 21.09.2018)
- Öğmen, G. 2008. Kitosan Ve İkili Polimer Karışımlarının Hazırlanması Ve Özelliklerinin İncelenmesi, İstanbul Üniversitesi, Fen bilimleri, İstanbul.
- Özbolat, G. ve Tuli, A. 2016. Effects of Heavy Metal Toxicity on Human Health. *Archives Medical Review Journal*, 25:4, 502-521.
- Pan, S. Y., Chang, E. E., Kim, H., Chen, Y. H. and Chiang, P. C. 2016. Validating carbonation parameters of alkaline solid wastes via integrated thermal analyses: Principles and applications. *Journal of Hazardous Materials*, 307, 253–262.
- Papageorgiou, S.K., Katsaros, F.K., Kouvelos, E.P., Nolan, J.W., Deit, H.L and Kanellopoulos, N.K. 2006. Heavy metal sorption by calcium alginate beads from *Laminaria digitata*. *Journal of Hazardous Materials*, 137:3 1765-1772.
- Particle Analytical 2018. Analyses for the Pharmaceutical Industry. <http://particle.dk/methods-analytical-laboratory/surface-area-bet-2/> (Erişim tarihi: 24.09.2018)
- Pawar, S.N. and Edgar, K.J. 2012. Alginate derivatization: A review of chemistry, properties and applications. *Biomaterials*, 33:11, 3279-3305.
- Perkin Elmer 2010. Thermogravimetric Analysis. https://www.perkinelmer.com/CMSResources/Images/44-74556GDE_TGABeginnersGuide.pdf (Erişim tarihi: 22.09.2018)
- Pütün, E., Uzun, B.B. and Pütün, A.E. 2005. Fixed-bed catalytic pyrolysis of cotton-seed cake: Effects of pyrolysis temperature, natural zeolite content and sweeping gas flow rate. *Bioresource Technology*, 97:5, 701-710.
- Sampranpiboon, P. and Feng, X. 2016. Kinetic Models on Chromium (VI) Adsorption onto Carbonized Oil Palm Kernel with Potassium Hydroxide Activation. *Journal of Advances in Chemical Eng, & Biological Sciences (IJACEBS) Vol. 3, Issue 1 (2016) ISSN 2349-1507 EISSN 2349-1515*
- Shahalam, A.M., Al-Harthy, A. and Al-Zawhry, A. 2002. Feed water pretreatment in RO systems: unit processes in the middle east. *Desalination*, 150:3, 235-245.

- SKKY 2004. Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği. <http://www.mevzuat.gov.tr/Metin.Aspx?MevzuatKod=7.5.7221&sourceXmlSearch=&MevzuatIliski=0> (Erişim tarihi: 13.09.2018)
- Srivastava, V.C., Mall, I.D. and Mishra, I.M. 2007. Adsorption thermodynamics and isosteric heat of adsorption of toxic metal ions onto bagasse fly ash (BFA) and rice husk ash (RHA). *Chemical Engineering Journal*, 132:1-3, 267-278.
- Stern, B.R., Solioz, M., Krewski, D., Aggett, P., Aw, T., Baker, S., Crump, K., Dourson, M., Haber, L., Hertzberg, R., Keen, C., Meek, B., Rudenko, L., Schoeny, R., Slob, W. and Starr, T. 2007. Copper and Human Health: Biochemistry, Genetics, and Strategies for Modeling Dose-response Relationships. *Journal of Toxicology and Environmental Health*, 10, 157-222.
- Sun, L., Miznikov, E., Wang, L. and Adin, A. 2009. Nickel removal from wastewater by electroflocculation-filtration hybridization. *Desalination*, 249:2, 832–836.
- Şayan, E. and İngeç, A. 2015. Ultrases yardımıyla alkali emdirilerek hazırlanmış aktif karbonların yüzey alanlarının modellenmesi ve optimizasyonu. *Anadolu Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 16:2, 229-238.
- Tang, H., Zhou, W. and Zhang, L. 2012. Adsorption isotherms and kinetics studies of malachite green on chitin hydrogels. *Journal of Hazardous Materials*, 220.
- Theivarasu, C. and Mysamy, S. 2011. Removal of Malachite Green from Aqueous Solution by Activated Carbon Developed from Cocoa (Theobroma Cacao) Shell- A Kinetic and Equilibrium Studies. *E-Journal of Chemistry*, 8:1, 363-371.
- Tsai, W.T., Lee, M.K. and Chang, Y.M. 2006. Fast pyrolysis of rice husk: Product yields and compositions. *Bioresource Technology*, 98:1, 22-28.
- Vijayaraghavan, K., Padmesh, T.V.N., Palanivelu, K. ve Velan, M. 2005. Biosorption of nickel(II) ions onto Sargassum wightii: Application of two-parameter and three-parameter isotherm models. *Journal of Hazardous Materials*, 133:1-3, 304-308.
- Wang, B., Li, C. and Liang, H. 2013. Bioleaching of heavy metal from woody biochar using *Acidithiobacillus ferrooxidans* and activation for adsorption. *Bioresource Technology*, 146, 803-806.
- Wang, S., Ru, B., Dai, G., Sun, W., Qiu, K. and Zhou, J. 2015. Pyrolysis mechanism study of minimally damaged hemicellulose polymers isolated from agricultural waste straw samples. *Bioresource Technology*, 190, 211-218.
- Wanga, Z., Huang, Y., Wanga, M., Wua, G., Genga, T., Zhao, Y. and Wub, A. 2016. Macroporous calcium alginate aerogel as sorbent for Pb²⁺ removal from water media. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4:3, 3185-3192.
- Weber, W. J. and Morris, J. C. 1963. Kinetics of adsorption carbon from solutions. *Journal Sanitary Engineering Division Proceedings.*, 31–60.

- Williams, E.A. and Williams, P.T. 1997. Analysis of products derived from the fast pyrolysis of plastic waste. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 40-41, 347-363.
- Wua, F.C., Tseng, R.L. and Juangc, R.S. 2009. Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-chitosan systems. *Chemical Engineering Journal*, 150:2-3, 366-373.
- Yagub, M.T., Sen, T.K., Afroze, A.S. and Ang, H.M. 2014. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 209, 172-184.
- Yalçın, N., Aydın, A.O. ve Sevinç, V. 1989. Tarım Alanlarında Motorlu Araç Trafığının Yol Açtığı Pb ve Zn Birikimi, TUBİTAK, Türk Mühendislik ve Çevre Bilimleri Dergisi, 16:1, 6-12.
- Yaldızlı, E. ve Gürdağ, G., 2010. Sodyum Aljinat-Poli(Itakonik Asit) Aşı Kopolimerlerinin Hazırlanması Ve Ağır Metal İyonlarının Uzaklaştırılmasında Kullanımı, 9. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi (UKMK-2010), Ankara.
- Yu, B., Zhang, Y., Shukla, A., Shukla, S.S. and Dorris, K.L. 2000. The removal of heavy metal from aqueous solutions by sawdust adsorption — removal of copper. *Journal of Hazardous Materials*, 80:1-3, 33-42.
- Yu, C., Wang, M., Dong, X., Shi, Z., Zhang, X. and Lin, Q. 2017. Removal of Cu(II) from aqueous solution using Fe₃O₄-alginate modified biochar microspheres. *Royal Society of Chemistry Advances*, 7:84, 53135–53144.
- Zeeb, B., Saberi, A.H., Weiss, J. and McClements, D.J. 2015. Formation and characterization of filled hydrogel beads based on calcium alginate: Factors influencing nanoemulsion retention and release. *Food Hydrocolloids*, 50, 27-36.
- Zhan, W., Xu, C., Qian, G., Huang, G., Tang, X. and Lin, B. 2018. Adsorption of Cu (II), Zn (II), and Pb (II) from aqueous single and binary metal solutions by regenerated cellulose and sodium alginate chemically modified with polyethyleneimine. *Paper*, 33, 18723-18733.
- Zhang, J. and Stanforth, R. 2005. Slow Adsorption Reaction between Arsenic Species and Goethite (r-FeOOH): Diffusion or Heterogeneous Surface Reaction Control. *Langmuir*, 21:7, 2895-2901.

ÖZGEÇMİŞ

Adı ve Soyadı : Berkay İLYAS
Doğum Yeri : Kadıköy
Doğum Tarihi : 19.05.1991
Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu

Lise : Habire Yahşi Anadolu Lisesi (2010)
Lisans : Ondokuz Mayıs Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü (2015)
Yüksek Lisans : Ondokuz Mayıs Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü (02.2015-02.2019)

Yayınlar

11.Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi / Birlikte Yanma Sırasında
Kömür/Biyokütle Karışımlarının Termal Davranışı ve Kinetiği
Uluslararası Su ve Çevre Kongresi / Yer Fıstığı Biyokömürü(Biochar) ile Aljinat Bazlı
Hidrojel Mikro Kürelerin Sentezi ve Ağır Metal Giderimi İçin Kullanımı
International Technological Science and Desing Symposium / Influence of Biochar-
Alginate Microbeads On Heavy Metal Adsorption Performance (Sözlü sunum)