



T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



BAZI AĞIR METAL İYONLARININ
UZAKLAŞTIRILMASINDA KULLANILACAK
YENİ TABİİ VE SENTETİK KOMPOZİT
ADSORBANLARIN GELİŞTİRİLMESİ

Şerife PARLAYICI

DOKTORA TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalını

Ağustos -2016
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Şerife PARLAYICI tarafından hazırlanan “Bazı ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasında kullanılacak yeni tabii ve sentetik kompozit adsorbanların geliştirilmesi ” adlı tez çalışması 01/08/2016 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan

Prof. Dr. Metin GÜRÜ

Danışman

Prof. Dr. Erol PEHLİVAN

Üye

Prof. Dr. Ali TOR

Üye

Prof. Dr. Gülnare AHMETLİ

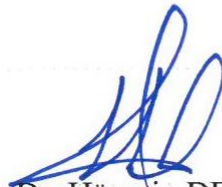
Üye

Prof. Dr. Ersin GÜLER

İmza



Yukarıdaki sonucu onaylarım.



Doç. Dr. Hüseyin DEVECİ
FBE Müdürü V.

Bu tez çalışması BAP tarafından 14101008 nolu proje ile desteklenmiştir.

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.


Şerife PARLAYICI

12.07.2016

ÖZET

DOKTORA TEZİ

BAZI AĞIR METAL İYONLARININ UZAKLAŞTIRILMASINDA KULLANILACAK YENİ TABİİ VE SENTETİK KOMPOZİT ADSORBANLARIN GELİŞTİRİLMESİ

Şerife PARLAYICI

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Erol PEHLİVAN

2016, 404 Sayfa

Jüri

Prof. Dr. Erol PEHLİVAN

Prof. Dr. Metin GÜRÜ

Prof. Dr. Ali TOR

Prof. Dr. Gülnare AHMETLİ

Prof. Dr. Ersin GÜLER

Ağır metallerin insan vücudunda bozulmadan kalması ve birikmesinden dolayı, ağır metal kirliliği atık su arıtımının en önemli konularının başında gelmektedir. Adsorpsiyon, atık su arıtımında yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Bu çalışmada kitosan, perlit, kaolin, erik çekirdeği kabuğu, kayısı çekirdeği kabuğu, atkestanesi kabuğu, erik çekirdeği kabuğu aktif karbon, kayısı çekirdeği kabuğu aktif karbon, sitrik asit modifiyeli at kestanesi kabuğu, kitosan perlit küreleri, Ca-aljinat küreleri, aljinat kaolin küreleri, Fe₃O₄ doplanmış kayısı çekirdeği kabuğu aktif karbon, Fe₃O₄ doplanmış erik çekirdeği kabuğu aktif karbon adsorban olarak kullanımları araştırılmıştır. Adsorpsiyon deneylerinde doğal kaynaklı adsorbanlardan; kitosan, perlit, kaolin, erik çekirdeği kabuğu, kayısı çekirdeği kabuğu, atkestanesi kabuğu kullanılmıştır. Kimya ve çevre mühendisliği alanlarında kompozitlerin adsorban olarak kullanımı, sulardan ağır metallerin uzaklaştırılmasında düşük maliyet ve etkin kullanımı nedeniyle büyük öneme sahiptir. Bu çalışmada kirli sulardan Cr(VI), Cu(II) ve Pb(II) metallerinin uzaklaştırılmasında için yapılan kesikli çalışmalar doğal, modifiye, doplanmış ve kompozit adsorbanlar kullanılarak tamamlanmıştır. Adsorpsiyon prosesi üç şekilde karakterize edilmiştir: i) Sıcaklığın adsorpsiyon prosesi üzerine etkisini anlamak için sıcaklık deneyleri yapılmıştır. ii) Adsorpsiyon prosesinde kapasitelerin belirlenmesi için denge izoterm çalışmaları incelenmiştir. iii) Kinetik çalışmaları ile dengeye ulaşmaya kadar gerekli olan süreler belirlenmiştir. Adsorpsiyon prosedürüne etki eden parametreler optimize edilmiştir.

Sentezlenen erik çekirdeği kabuğu aktif karbon, kayısı çekirdeği kabuğu aktif karbon, sitrik asit modifiyeli at kestanesi kabuğu, kitosan perlit kürecikleri, Ca-aljinat kürecikleri, aljinat kaolin kürecikleri (kürecikler doğal biyopolimer olan kitosan ve aljinnattan hazırlanmıştır), Fe₃O₄ doplanmış kayısı çekirdeği kabuğu aktif karbon, Fe₃O₄ doplanmış erik çekirdeği kabuğu aktif karbon; Cu(II), Pb(II) ve Cr(VI) metal iyonlarının adsorpsiyonunda adsorban olarak kullanılmıştır. pH, temas süresi, adsorban dozu, sıcaklık ve başlangıç metal konsantrasyonu gibi değişik parametrelerin etkileri kesikli reaktörlerde incelenmiştir. Cr(VI), Cu(II) ve Pb (II) iyonlarının adsorpsiyon deneyleri kesikli sistemde ayrı ayrı kaplarda sulu çözeltileri kullanılarak çalışılmıştır. Sonuçlar adsorpsiyonun, pH, temas süresi, adsorban dozu, sıcaklık ve başlangıç metal konsantrasyonuna bağlı olduğunu göstermiştir. Bunun yanında metal iyonları ile adsorbanlar arasında adsorpsiyon mekanizmaları incelenmiştir.

Adsorban yüzeyleri kül içeriği, iyot sayısı, fonksiyonel gruplar, sıfır yüzey yükü, elemental analiz gibi çeşitli fizyokimyasal metodlarla karakterize edilmiştir. Kimyasal modifikasyon, demir doplama ve metal adsorpsiyonu etkileri Taramalı Elektron Mikroskopisi (S.E.M), Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) ve BET spektroskopik analizleri ile incelenmiştir. Erik çekirdeği kabuğu aktif karbon ve kayısı çekirdeği kabuğu aktif karbonun iyot adsorpsiyon kapasiteleri değerlendirilmiştir. Üretilen aktif karbonların yüzey alanları BET metoduyla belirlenmiştir. Bütün adsorbanların metal iyonlarını yüklemesinden önce ve sonrası SEM görüntüleri alınarak yüzey morfolojisi incelenmiştir. Sonuçlar kimyasal modifikasyon, doplama ve kompozit malzeme yapımının, perlit, kaolin, erik çekirdeği kabuğu, kayısı çekirdeği kabuğu, atkestanesi kabuğu numunelerinin adsorpsiyon kapasitelerini artırdığını göstermiştir.

Adsorpsiyon mekanizmasını kontrol etmek için termodinamik ve kinetik modeller uygulanmıştır. Deneysel veriler Langmuir, Freundlich, Scatchard ve D-R izoterm denklemlerinden hesaplanan adsorpsiyon sabitleriyle analiz edilmiştir. Çalışılan deneylerin sonuçları Langmuir adsorpsiyon izoterminin ve yalancı ikinci derece kinetiğin daha uygun olduğunu göstermiştir. Yalancı birinci ve yalancı ikinci derece kinetik verileri kullanarak yapılan hesaplamalarla adsorpsiyon prosesi için ilgili kinetik parametreler belirlenlenmiştir. Bu çalışma su kirliliğine neden olan Cu(II), Pb(II) ve Cr(VI) ağır metal iyonlarının adsorpsiyonunda, çeşitli yüksek kapasiteye sahip alternatif adsorbanların kullanımının üstünlüğünü göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, ağır metal, aktif karbon, aljinat, kitosan, kil, Fe₃O₄, sitrik asit, adsorpsiyon izoterm, yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece kinetik modelleri

ABSTRACT

Ph.D THESIS

THE DEVELOPMENT OF NEW NATURAL AND SYNTHETIC COMPOSITE ADSORBANS TO REMOVE SOME HEAVY METAL IONS

Şerife PARLAYICI

**The Graduate School Of Natural And Applied Science Of Selçuk University
Chemical Engineering**

Advisor: Prof. Dr. Erol PEHLİVAN

2016, 404 Pages

Jury

Prof. Dr. Erol PEHLİVAN

Prof. Dr. Metin GÜRÜ

Prof. Dr. Ali TOR

Prof. Dr. Gülnare AHMETLİ

Prof. Dr. Ersin GÜLER

Heavy metals contamination is a central theme in wastewater treatment due to their non-degradable and bio-accumulative nature in human body. Adsorption is a technique for wastewater treatment, the use of adsorbents, such as chitosan, perlite, kaolinite, plumb kernel shell, apricot kernel shell, horse chestnut shell, plumb kernel shell activated carbon, apricot kernel shell activated carbon, citric acid modified horse chestnut shell, chitosan coated perlite sphere, Ca-alginate sphere, and alginate coated kaolinite sphere, Fe₃O₄ dopped apricot kernel shell activated carbon, Fe₃O₄ dopped plumb kernel shell activated carbon were tried in this work. The various adsorbents from natural resources chitosan, perlite, kaolinite, plumb kernel shell, apricot kernel shell, horse chestnut shell were used in the adsorption experiment. In the aspects of chemical and environmental engineering composites as adsorbents play a tremendous role because of low cost and effective method for the removal of heavy metals from aqueous environment. In the present study, the batch studies for the removal of Cr(VI), Cu(II) and Pb(II) from contaminated water have been completed by using natural, modified, dopped and composite adsorbents. Adsorption methodologies were characterized in 3 modes; temperature experiments; i) to study the variations by changing temperature on adsorption phenomena. ii) Equilibrium isothermal practices; to analyse results about adsorption capacity to manipulate the model for adsorption process. iii) Kinetic procedures; to discuss about the time needed to attain equilibrium. Effects of various reaction parameters on the adsorption procedure were also optimized.

Synthesied new kind of adsorbents plumb kernel shell activated carbon, apricot kernel shell activated carbon, citric acid modified horse chestnut, chitosan coated perlite sphere, Ca-alginate sphere, and alginate coated kaolinite sphere (spheres are prepared from naturally occurring biopolymers, chitosan and alginate), Fe₃O₄ dopped apricot kernel shell activated carbon, Fe₃O₄ dopped plumb kernel shell activated carbon were applied for the adsorption of Cu(II), Pb(II) and Cr(VI) metal ions. The effect of different parameters such as pH, contact time, adsorbent dosage, temperature and initial metal concentration were investigated in batch reactors. Cr(VI), Cu(II) and Pb (II) ions adsorption experiments in batch vessels were conducted separately by using their aqueous solutions. The results demonstrated that adsorption was dependent on pH, contact time, adsorbent dosage, temperature and initial metal concentration. Adsorption mechanism was further investigated for the equilibrium metal ions and adsorbents.

Adsorbents' surfaces are characterised by various physio-chemical methods, like: ash content, iodine number, functional groups, surface point zero charge and elemental analysis. Effect of chemical modification, iron doping and metal adsorption were examined by spectroscopic analysis with scanning electron microscopy (S.E.M), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and BET analysis. Iodine adsorption capacities of plumb kernel shell activated carbon and apricot kernel shell activated carbon were also evaluated. The surface areas of activated carbons were determined by BET method. The morphology was also investigated by SEM for all adsorbents before and after the loading of metal ions. The results showed that chemical modification, doping and to make composite materials improved the adsorption capability of perlite, kaolinite, plumb kernel shell, apricot kernel shell, horse chestnut samples.

Thermodynamic and kinetic models were applied to check the adsorption mechanism. The experimental data was analysed by Langmuir, Freundlich, Scatchard and D-R isotherms equations and adsorption constants were calculated from the isotherms. Batch sorption experiments explored that Langmuir adsorption isotherm and pseudo-second kinetic were perfect to mention the metallic adsorption and equilibrium. The pseudo-first and pseudo-second orders data were used to evaluate the kinetics and the related parameters for kinetics were determined for the adsorption process. This research provides an efficient method for metal treatments by using various alternative adsorbents with high capacity for the removal of Cr(VI), Cu(II) and Pb(II) from contaminated water.

Keywords: Adsorption, heavy metal, activated carbon, alginate, chitosan, clay, Fe₃O₄, citric acid, adsorption isotherm, pseudo-first and pseudo-second orders.

ÖNSÖZ

Bu doktora çalışması, Selçuk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü Öğretim üyelerinden Prof.Dr. Erol PEHLİVAN yönetiminde çalışılmış olup, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsüne sunulmuştur.

Doktora tez çalışmalarım süresince bilgi birikiminden, tecrübelerinden ve önerilerinden yararlandığım değerli hocam Prof.Dr. Erol PEHLİVAN'a şükranlarımı sunarım. Ayrıca çalışmalarım boyunca emeği geçen Selçuk Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü hocalarım ve arkadaşlarıma teşekkür ederim. Tez çalışmalarımda esnasında metal ölçümleri almada yardımlarını esirgemeyen Selçuk Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü öğretim üyelerine teşekkür ederim.

Doktora çalışmalarım boyunca Tez İzleme Komitesi Üyesi olan Prof. Dr. Gülnare AHMETLİ'ye ve Prof. Dr. Ersin GÜLER'e teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca bu çalışmayı 14101008 nolu Proje ile destekleyen Selçuk Üniversitesi Araştırma Proje Koordinatörlüğüne teşekkür ederim.

Doktora çalışmalarım boyunca manevi desteğini esirgemeyen ve bu süreçte motivasyonumu yüksek tutmamı sağlayan sevgili aileme teşekkürlerimi sunarım. Özellikle hayatımın her alanında duası yanımda olan, temiz kalbiyle bana yol gösteren canım annem Fadime PARLAYICI'ya teşekkür ederim.

Şerife PARLAYICI
KONYA-2016

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT.....	vi
ÖNSÖZ	viii
İÇİNDEKİLER	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xxi
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Ağır Metaller	3
1.1.1. Krom	4
1.1.1.1. Kullanım alanları	5
1.1.1.2. Sağlığa zararları	6
1.1.2. Bakır	6
1.1.2.1. Kullanım alanları	8
1.1.2.2. Sağlığa zararları	8
1.1.3. Kurşun	9
1.1.3.1. Kullanım alanları	10
1.1.3.2. Sağlığa zararları	11
1.2. Metal Uzaklaştırma Teknikleri.....	11
1.2.1. Adsorpsiyon.....	12
1.2.1.1. Adsorpsiyon türleri	12
1.2.1.1.1. Fiziksel adsorpsiyon	12
1.2.1.1.2. Kimyasal adsorpsiyon	13
1.2.1.2. Adsorpsiyon mekanizması basamakları	14
1.2.1.3. Adsorpsiyona etki eden parametreler	14
1.2.1.3.1. Adsorban yüzey alanı	14
1.2.1.3.2. pH	15
1.2.1.3.3. Sıcaklık	15
1.2.1.3.4. Adsorban patikül boyutu.....	15
1.2.1.3.5. Temas süresi.....	15
1.2.1.3.6. Adsorbatın yapısı.....	16
1.2.1.3.7. Adsorban miktarı.....	16
1.2.1.4. Adsorpsiyon İzotermi.....	16
1.2.1.4.1. Langmuir izoterm modeli	17
1.2.1.4.2. Freundlich izoterm modeli.....	19
1.2.1.4.3. Dubinin ve Radushkevich (D-R) izoterm modeli	19
1.2.1.4.4. Scatchard analizi	20

1.2.1.5. Adsorpsiyon Termodinamiği	21
1.2.1.6. Adsorpsiyon Kinetiği	22
1.2.1.6.1. Yalancı birinci derece kinetik modeli.....	22
1.2.1.6.2. Yalancı ikinci derece kinetik modeli.....	23
1.3. Adsorban Maddeler.....	24
1.3.1. Erik Çekirdeği Kabuğu, Kayısı Çekirdeği Kabuğu ve At Kestanesi Kabuğu yapısı ve özellikleri.....	24
1.3.1.1. Biyotkütle yapısı (Erik Çekirdeği Kabuğu, Kayısı Çekirdeği Kabuğu ve At Kestanesi Kabuğu).....	26
1.3.1.1.1. Selüloz	26
1.3.1.1.2. Hemiselüloz	27
1.3.1.1.3. Lignin.....	28
1.3.1.1.4. Ekstraktifler.....	29
1.3.2. Perlit.....	30
1.3.2.1. Perlitin fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	30
1.3.2.2. Kullanım alanı.....	32
1.3.3. Kaolin.....	33
1.3.3.1. Kaolinin fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	33
1.3.3.2. Kaolinin kullanım alanları	34
1.3.4. Aljinat.....	35
1.3.4.1. Aljinatın kimyasal yapısı.....	36
1.3.4.2. “Yumurta kutusu” modeli.....	38
1.3.4.3. Aljinatın kullanım alanları.....	39
1.3.5. Kitosan	40
1.3.5.1. Kitosanın kimyasal yapısı.....	41
1.3.5.2. Kitosanın kullanım alanları	42
1.3.6. Aktif Karbon.....	43
1.3.6.1. Aktif karbon özellikleri	44
1.3.6.2. Aktif karbonun üretimi.....	46
1.3.6.3. Aktifleştirme ajanları.....	48
1.3.6.4. Aktif karbonun kullanım alanları.....	49
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	50
2.1. Kitosanın Adsorpsiyon Özellikleri ile İlgili Literatür Bilgisi.....	50
2.2. Perlitin Adsorpsiyon Özellikleri ile İlgili Literatür Bilgisi.....	52
2.3. Killerin Adsorpsiyon Özellikleri ile İlgili Literatür Bilgisi	57
2.4. Aljinatın Adsorpsiyon Özellikleri ile İlgili Literatür Bilgisi	61
2.5. Bitkisel Atıkların Adsorpsiyon Özellikleri ile İlgili Literatür Bilgisi	63
2.6. Aktif Karbon Eldesi ve Adsorpsiyon Özelliklerine İlişkin Literatür Bilgisi	66
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	72
3.1. Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar	72
3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler.....	72

3.1.1.1. Kullanılan çözeltilerin hazırlanması	72
3.1.2. Kullanılan cihazlar	74
3.2. Kullanılan Adsorbanların Hazırlanması ve Özellikleri	78
3.2.1. Kitosan	78
3.2.2. Perlit	78
3.2.3. Kitosan kaplı perlit kürelerin hazırlanması	79
3.2.4. Ca-aljinat küreleri hazırlanması	82
3.2.5. Kaolin	89
3.2.6. Ca-aljinat kaplı kaolin boncukları hazırlanması	90
3.2.7. At keşanesi kabuğu	96
3.2.8. Sitrik asitle modifiye edilmiş at keşanesi kabuğu hazırlanması	97
3.2.8.1. Serbest karboksil grubu tayini	98
3.2.8.2. Reaksiyon etkinliği hesabı:	98
3.2.9. Kayısı çekirdeği kabuğu	100
3.2.10. Erik çekirdeği kabuğu	101
3.2.11. Bitkisel atıklardan aktif karbon üretimi	101
3.2.11.1. İyot sayısı tayini	105
3.2.12. Fe ₃ O ₄ doplanmış-aktif karbon hazırlanması	109
3.3. Adsorbanların Fiziksel ve Kimyasal Yapı Analizleri	111
3.3.1. Proximate analiz	112
3.3.1.1. Nem tayini	112
3.3.1.2. Kül miktarı tayini	112
3.3.1.3. Uçucu madde miktarı tayini	113
3.3.1.4. Sabit karbon tayini	113
3.3.2. Bitkisel adsorbanların yapı analizi	114
3.3.2.1. Ekstaktların analizi	114
3.3.2.2. Hemiselüloz analizi	114
3.3.2.3. Lignin analizi	114
3.3.2.4. Selüloz analizi	115
3.3.3. Elementel analiz	115
3.3.4. Titrasyon eğrilerinin çizilmesi	116
3.3.5. FTIR analizlerinin yapılması	121
3.3.6. Taramalı elektron mikroskopu (SEM) görüntüleri	131
3.4. Cu(II), Pb(II) ve Cr(VI) Adsorpsiyon Çalışmaları	159
3.4.1. Temas süresinin metal adsorpsiyonuna etkisi	159
3.4.2. pH'ın metal adsorpsiyonuna etkisi	161
3.4.3. Adsorban dozunun metal adsorpsiyonuna etkisi	161
3.4.4. Sıcaklığın metal adsorpsiyonuna etkisi	162
3.4.5. Başlangıç metal konsantrasyonunun adsorpsiyona etkisi	162
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA	165
4.1. Cu(II) ve Pb(II) Adsorpsiyonu- KİTOSAN	165
4.1.1. Kitosan adsorpsiyon çalışmaları	165
4.1.1.1. Temas süresinin etkisi	165
4.1.1.2. pH etkisi	166
4.1.1.3. Adsorban miktarı etkisi	168

4.1.1.4. Metal konsantrasyonu değişimi etkisi	169
4.1.2. Adsorpsiyon modellemesi	170
4.1.2.1. İzoterm modelleme	170
4.1.2.2. Termodinamik modelleme	171
4.1.2.3. Kinetik modelleme	172
4.2. Cu(II) ve Pb(II) Adsorpsiyonu- PERLİT.....	174
4.2.1. Perlit adsorpsiyon çalışmaları.....	174
4.2.1.1. Temas süresinin etkisi	174
4.2.1.2. pH etkisi.....	174
4.2.1.3. Adsorban miktarı etkisi	176
4.2.1.4. Metal konsantrasyonu değişimi etkisi	177
4.2.2. Adsorpsiyon modellemesi	178
4.2.2.1. İzoterm modelleme	178
4.2.2.2. Termodinamik modelleme	179
4.2.2.3. Kinetik modelleme	180
4.3. Cu(II) ve Pb(II) Adsorpsiyonu- KİTOSAN/PERLİT.....	182
4.3.1. Kitosan-Perlit adsorpsiyon çalışmaları	182
4.3.1.1. Temas süresinin etkisi	182
4.3.1.2. pH etkisi.....	183
4.3.1.3. Adsorban miktarı etkisi	185
4.3.1.4. Metal konsantrasyonu değişimi etkisi	186
4.3.2. Adsorpsiyon modellemesi	187
4.3.2.1. İzoterm modelleme	187
4.3.2.2. Termodinamik modelleme	188
4.3.2.3. Kinetik modelleme	189
4.4. Cu(II) ve Pb(II) Adsorpsiyonu Ca-ALJİNAT	191
4.4.1. Ca-aljinat adsorpsiyon çalışmaları.....	191
4.4.1.1. Temas süresinin etkisi	191
4.4.1.2. pH etkisi.....	191
4.4.1.3. Adsorban miktarı etkisi	194
4.4.1.4. Metal konsantrasyonu değişimi etkisi	195
4.4.2. Adsorpsiyon modellemesi	195
4.4.2.1. İzoterm modelleme	195
4.4.2.2. Termodinamik modelleme	197
4.4.2.3. Kinetik modelleme	198
4.5. Cu(II) ve Pb(II) Adsorpsiyonu- KAOLİN	199
4.5.1. Kaolin adsorpsiyon çalışmaları	199
4.5.1.1. Temas süresinin etkisi	199
4.5.1.2. pH etkisi.....	200
4.5.1.3. Adsorban miktarı etkisi	201
4.5.1.4. Metal konsantrasyonu değişimi etkisi	202
4.5.2. Adsorpsiyon modellemesi	203
4.5.2.1. İzoterm modelleme	203
4.5.2.2. Termodinamik modelleme	204
4.5.2.3. Kinetik modelleme	205
4.6. Cu(II) ve Pb(II) Adsorpsiyonu- KAOLİN/ALJİNAT	207

4.6.1. Kaolin/Aljinat adsorpsiyon çalışmaları.....	207
4.6.1.1. Temas süresinin etkisi	207
4.6.1.2. pH etkisi.....	207
4.6.1.3. Adsorban miktarı etkisi	209
4.6.1.4. Metal konsantrasyonu değişimi etkisi	210
4.6.2. Adsorpsiyon modellemesi	211
4.6.2.1. İzoterm modelleme	211
4.6.2.2. Termodinamik modelleme.....	212
4.6.2.3. Kinetik modelleme	213
4.7. Cu(II) ve Pb(II) Adsorpsiyonu- AT KESTANESİ KABUĞU.....	215
4.7.1. (AKK) adsorpsiyon çalışmaları	215
4.7.1.1. Temas süresinin etkisi	215
4.7.1.2. pH etkisi.....	215
4.7.1.3. Adsorban miktarı etkisi	217
4.7.1.4. Metal konsantrasyonu değişimi etkisi	217
4.7.2. Adsorpsiyon modellemesi	218
4.7.2.1. İzoterm modelleme	218
4.7.2.2. Termodinamik modelleme.....	219
4.7.2.3. Kinetik modelleme	220
4.8. Cu(II) ve Pb(II) Adsorpsiyonu- SİTRİK ASİTLE MODİFİYE EDİLMİŞ AT KESTANESİ KABUĞU.....	222
4.8.1. (AKK-SA) adsorpsiyon çalışmaları.....	222
4.8.1.1. Temas süresinin etkisi	222
4.8.1.2. pH etkisi.....	223
4.8.1.3. Adsorban miktarı etkisi	224
4.8.1.4. Metal konsantrasyonu değişimi etkisi	225
4.8.2. Adsorpsiyon modellemesi	226
4.8.2.1. İzoterm modelleme	226
4.8.2.2. Termodinamik modelleme.....	227
4.8.2.3. Kinetik modelleme	228
4.9. Cu(II) ve Pb(II) Adsorpsiyonu- KAYISI ÇEKİRDEĞİ KABUĞU.....	230
4.9.1. (KÇK) adsorpsiyon çalışmaları	230
4.9.1.1. Temas süresinin etkisi	230
4.9.1.2. pH etkisi.....	230
4.9.1.3. Adsorban miktarı etkisi	232
4.9.1.4. Metal konsantrasyonu değişimi etkisi	233
4.9.2. Adsorpsiyon modellemesi	234
4.9.2.1. İzoterm modelleme	234
4.9.2.2. Termodinamik modelleme.....	235
4.9.2.3. Kinetik modelleme	236
4.10. Cu(II) ve Pb(II) Adsorpsiyonu- KAYISI ÇEKİRDEĞİ KABUĞU AKTİF KARBON.....	238
4.10.1. (KÇAK) adsorpsiyon çalışmaları	238
4.10.1.1. Temas süresinin etkisi	238
4.10.1.2. pH etkisi.....	238
4.10.1.3. Adsorban miktarı etkisi	240
4.10.1.4. Metal konsantrasyonu değişimi etkisi	241

4.10.2. Adsorpsiyon modellemesi.....	242
4.10.2.1. İzoterm modelleme.....	242
4.10.2.2. Termodinamik modelleme.....	243
4.10.2.3. Kinetik modelleme.....	244
4.11. Cu(II) ve Pb(II) Adsorpsiyonu- Fe₃O₄ DOPLANMIŞ KAYISI ÇEKİRDEĞİ KABUĞU AKTİF KARBON.....	246
4.11.1. Fe ₃ O ₄ doplanmış KÇAK adsorpsiyon çalışmaları.....	246
4.11.1.1. Temas süresinin etkisi.....	246
4.11.1.2. pH etkisi.....	247
4.11.1.3. Adsorban miktarı etkisi.....	250
4.11.1.4. Metal konsantrasyonu değişimi etkisi.....	251
4.11.2. Adsorpsiyon modellemesi.....	252
4.11.2.1. İzoterm modelleme.....	252
4.11.2.2. Termodinamik modelleme.....	253
4.11.2.3. Kinetik modelleme.....	254
4.12. Cu(II) ve Pb(II) Adsorpsiyonu- ERİK ÇEKİRDEĞİ KABUĞU.....	256
4.12.1. (EÇK) adsorpsiyon çalışmaları.....	256
4.12.1.1. Temas süresinin etkisi.....	256
4.12.1.2. pH etkisi.....	256
4.12.1.3. Adsorban miktarı etkisi.....	258
4.12.1.4. Metal konsantrasyonu değişimi etkisi.....	259
4.12.2. Adsorpsiyon modellemesi.....	260
4.12.2.1. İzoterm modelleme.....	260
4.12.2.2. Termodinamik modelleme.....	261
4.12.2.3. Kinetik modelleme.....	262
4.13. Cu(II) ve Pb(II) Adsorpsiyonu- ERİK ÇEKİRDEĞİ KABUĞU AKTİF KARBON.....	264
4.13.1. (EÇAK) adsorpsiyon çalışmaları.....	264
4.13.1.1. Temas süresinin etkisi.....	264
4.13.1.2. pH etkisi.....	265
4.13.1.3. Adsorban miktarı etkisi.....	267
4.13.1.4. Metal konsantrasyonu değişimi etkisi.....	267
4.13.2. Adsorpsiyon modellemesi.....	268
4.13.2.1. İzoterm modelleme.....	268
4.13.2.2. Termodinamik modelleme.....	269
4.13.2.3. Kinetik modelleme.....	270
4.14. Cu(II) ve Pb(II) Adsorpsiyonu- Fe₃O₄ DOPLANMIŞ ERİK ÇEKİRDEĞİ KABUĞU AKTİF KARBONU.....	272
4.14.1. (m-EÇAK) adsorpsiyon çalışmaları.....	272
4.14.1.1. Temas süresinin etkisi.....	272
4.14.1.2. pH etkisi.....	273
4.14.1.3. Adsorban miktarı etkisi.....	274
4.14.1.4. Metal konsantrasyonu değişimi etkisi.....	275
4.14.2. Adsorpsiyon modellemesi.....	276
4.14.2.1. İzoterm modelleme.....	276
4.14.2.2. Termodinamik modelleme.....	277
4.14.2.3. Kinetik modelleme.....	278

4.15. Cr(VI) Adsorpsiyonu- KİTOSAN	280
4.15.1. Kitosan adsorpsiyon çalışmaları	280
4.15.1.1. Temas süresinin etkisi	280
4.15.1.2. pH etkisi.....	281
4.15.1.3. Adsorban miktarı etkisi	283
4.15.1.4. Metal konsantrasyonu değişimi etkisi	284
4.15.2. Adsorpsiyon modellemesi	284
4.15.2.1. İzoterm modelleme.....	284
4.15.2.2. Termodinamik modelleme.....	285
4.15.2.3. Kinetik modelleme	286
4.16. Cr(VI) Adsorpsiyonu- PERLİT	288
4.16.1. Perlit adsorpsiyon çalışmaları.....	288
4.16.1.1. Temas süresinin etkisi	288
4.16.1.2. pH etkisi.....	289
4.16.1.3. Adsorban miktarı etkisi	290
4.16.1.4. Metal konsantrasyonu değişimi etkisi	291
4.16.2. Adsorpsiyon modellemesi	291
4.16.2.1. İzoterm modelleme.....	291
4.16.2.2. Termodinamik modelleme.....	292
4.16.2.3. Kinetik modelleme	293
4.17. Cr(VI) Adsorpsiyonu- KİTOSAN/PERLİT.....	295
4.17.1. Kitosan-Perlit adsorpsiyon çalışmaları	295
4.17.1.1. Temas süresinin etkisi	295
4.17.1.2. pH etkisi.....	295
4.17.1.3. Adsorban miktarı etkisi	297
4.17.1.4. Metal konsantrasyonu değişimi etkisi	298
4.17.2. Adsorpsiyon modellemesi	298
4.17.2.1. İzoterm modelleme.....	298
4.17.2.2. Termodinamik modelleme.....	299
4.17.2.3. Kinetik modelleme	300
4.18. Cr(VI) Adsorpsiyonu- ALJİNAT	302
4.18.1. Aljınat adsorpsiyon çalışmaları	302
4.18.1.1. Temas süresinin etkisi	302
4.18.1.2. pH etkisi.....	302
4.18.1.3. Adsorban miktarı etkisi	304
4.18.1.4. Metal konsantrasyonu değişimi etkisi	305
4.18.2. Adsorpsiyon modellemesi	306
4.18.2.1. İzoterm modelleme.....	306
4.18.2.2. Termodinamik modelleme.....	307
4.18.2.3. Kinetik modelleme	307
4.19. Cr(VI) Adsorpsiyonu- KAOLİN	309
4.19.1. Kaolin adsorpsiyon çalışmaları	309
4.19.1.1. Temas süresinin etkisi	309
4.19.1.2. pH etkisi.....	309
4.19.1.3. Adsorban miktarı etkisi	312
4.19.1.4. Metal konsantrasyonu değişimi etkisi	313
4.19.2. Adsorpsiyon modellemesi	313

4.19.2.1. İzoterm modelleme.....	313
4.19.2.2. Termodinamik modelleme.....	314
4.19.2.3. Kinetik modelleme.....	315
4.20. Cr(VI) Adsorpsiyonu- KAOLİN/ALJİNAT	317
4.20.1. Kaolin-aljinat adsorpsiyon çalışmaları.....	317
4.20.1.1. Temas süresinin etkisi	317
4.20.1.2. pH etkisi.....	317
4.20.1.3. Adsorban miktarı etkisi	319
4.20.1.4. Metal konsantrasyonu değişimi etkisi	319
4.20.2. Adsorpsiyon modellemesi.....	320
4.20.2.1. İzoterm modelleme.....	320
4.20.2.2. Termodinamik modelleme.....	321
4.20.2.3. Kinetik modelleme	322
4.21. Cr(VI) Adsorpsiyonu- AT KESTANESİ KABUĞU	324
4.21.1. At Kestanesi Kabuğu adsorpsiyon çalışmaları.....	324
4.21.1.1. Temas süresinin etkisi	324
4.21.1.2. pH etkisi.....	325
4.21.1.3. Adsorban miktarı etkisi	326
4.21.1.4. Metal konsantrasyonu değişimi etkisi	327
4.21.2. Adsorpsiyon modellemesi.....	328
4.21.2.1. İzoterm modelleme.....	328
4.21.2.2. Termodinamik modelleme.....	329
4.21.2.3. Kinetik modelleme	330
4.22. Cr(VI) Adsorpsiyonu- SİTRİK ASİTLE MODİFİYE EDİLMİŞ AT KESTANESİ KABUĞU.....	332
4.22.1. (AKK-SA) adsorpsiyon çalışmaları.....	332
4.22.1.1. Temas süresinin etkisi	332
4.22.1.2. pH etkisi.....	332
4.22.1.3. Adsorban miktarı etkisi	334
4.22.1.4. Metal konsantrasyonu değişimi etkisi	335
4.22.2. Adsorpsiyon modellemesi.....	335
4.22.2.1. İzoterm modelleme.....	335
4.22.2.2. Termodinamik modelleme.....	336
4.22.2.3. Kinetik modelleme	337
4.23. Cr(VI) Adsorpsiyonu- KAYISI ÇEKİRDEĞİ KABUĞU.....	339
4.23.1. Kayısı çekirdeği kabuğu adsorpsiyon çalışmaları	339
4.23.1.1. Temas süresinin etkisi	339
4.23.1.2. pH etkisi.....	339
4.23.1.3. Adsorban miktarı etkisi	342
4.23.1.4. Metal konsantrasyonu değişimi etkisi	343
4.23.2. Adsorpsiyon modellemesi.....	344
4.23.2.1. İzoterm modelleme.....	344
4.23.2.2. Termodinamik modelleme.....	345
4.23.2.3. Kinetik modelleme	346
4.24. Cr(VI) Adsorpsiyonu- KAYISI ÇEKİRDEĞİ KABUĞU AKTİF KARBON	348

4.24.1. (KÇAK) adsorpsiyon çalışmaları	348
4.24.1.1. Temas süresinin etkisi	348
4.24.1.2. pH etkisi.....	348
4.24.1.3. Adsorban miktarı etkisi	350
4.24.1.4. Metal konsantrasyonu değişimi etkisi	351
4.24.2. Adsorpsiyon modellemesi	351
4.24.2.1. İzoterm modelleme.....	351
4.24.2.2. Termodinamik modelleme.....	352
4.24.2.3. Kinetik modelleme	353
4.25. Cr(VI) Adsorpsiyonu- Fe₃O₄ DOPLANMIŞ KAYISI ÇEKİRDEĞİ KABUĞU AKTİF KARBON.....	355
4.25.1. (<i>m</i> -KÇAK) adsorpsiyon çalışmaları	355
4.25.1.1. Temas süresinin etkisi	355
4.25.1.2. pH etkisi.....	356
4.25.1.3. Adsorban miktarı etkisi	358
4.25.1.4. Metal konsantrasyonu değişimi etkisi	359
4.25.2. Adsorpsiyon modellemesi	360
4.25.2.1. İzoterm modelleme.....	360
4.25.2.2. Termodinamik modelleme.....	361
4.25.2.3. Kinetik modelleme	362
4.26. Cr(VI) Adsorpsiyonu- ERİK ÇEKİRDEĞİ KABUĞU.....	363
4.26.1. Erik çekirdeği kabuğu adsorpsiyon çalışmaları.....	363
4.26.1.1. Temas süresinin etkisi	363
4.26.1.2. pH etkisi.....	363
4.26.1.3. Adsorban miktarı etkisi	364
4.26.1.4. Metal konsantrasyonu değişimi etkisi	365
4.26.2. Adsorpsiyon modellemesi	366
4.26.2.1. İzoterm modelleme.....	366
4.26.2.2. Termodinamik modelleme.....	367
4.26.2.3. Kinetik modelleme	368
4.27. Cr(VI) Adsorpsiyonu- ERİK ÇEKİRDEĞİ KABUĞU AKTİF KARBON..	370
4.27.1. (EÇAK) adsorpsiyon çalışmaları.....	370
4.27.1.1. Temas süresinin etkisi	370
4.27.1.2. pH etkisi.....	370
4.27.1.3. Adsorban miktarı etkisi	372
4.27.1.4. Metal konsantrasyonu değişimi etkisi	373
4.27.2. Adsorpsiyon modellemesi	373
4.27.2.1. İzoterm modelleme.....	373
4.27.2.2. Termodinamik modelleme.....	374
4.27.2.3. Kinetik modelleme	375
4.28. Cr(VI) Adsorpsiyonu- Fe₃O₄ DOPLANMIŞ ERİK ÇEKİRDEĞİ KABUĞU AKTİF KARBONU	377
4.28.1. (<i>m</i> -EÇAK) adsorpsiyon çalışmaları.....	377
4.28.1.1. Temas süresinin etkisi	377
4.28.1.2. pH etkisi.....	377
4.28.1.3. Adsorban miktarı etkisi	379
4.28.1.4. Metal konsantrasyonu değişimi etkisi	379

4.28.2. Adsorpsiyon modellemesi	380
4.28.2.1. İzoterm modelleme	380
4.28.2.2. Termodinamik modelleme	381
4.28.2.3. Kinetik modelleme	382
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	384
KAYNAKLAR	393
ÖZGEÇMİŞ	404



SİMGELER VE KISALTMALAR

KÇK	: Kayısı çekirdeği kabuğu
EÇK	: Erik çekirdeği kabuğu
KÇAK	: Kayısı çekirdeği kabuğu aktif karbon
EÇAK	: Erik çekirdeği kabuğu aktif karbon
<i>m</i> -KÇAK	: Fe ₃ O ₄ doplanmış kayısı çekirdeği kabuğu aktif karbon
<i>m</i> -EÇAK	: Fe ₃ O ₄ doplanmış erik çekirdeği kabuğu aktif karbon
AKK	: Atkestenesi kabuğu
AKK-SA	: Sitrik asitle modifiye edilmiş atkestenesi kabuğu
Kts/P	: Kitosan kaplanmış perlit küresi
Kao/Alj	: Aljinat kaplanmış kaolin küresi
R	: Gaz sabiti
R ²	: Korelasyon katsayısı
T	: Sıcaklık, K
V	: Sulu fazın hacmi
ΔG°	: Standart serbest enerji değişimi
ΔH°	: Standart entalpi değişimi
ΔS°	: Standart entropi değişimi
q_e	: Denge anında birim adsorban başına adsorblanan metal iyonları miktarı (mg /g)
C_e	: Dengede, adsorplanmadan çözeltide kalan metal iyonları konsantrasyonu (mg /L)
q_m	: Adsorbanın maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
K_L	: Langmuir adsorpsiyon sabitini
K_F	: Adsorpsiyon kapasitesi ile ilgili Freundlich sabiti
$1/n$	: yüzey heterojenliğini gösteren ampirik parameter
β	: Ortalama serbest enerjisi ile ilgili sabit (mol ² /J ²)
ε	: Polanyi potansiyelini
K_s	: Scatchard analizi bağlanma sabiti
K	: D-R izotermi adsorpsiyon enerji sabiti (mol ² /kJ)
E	: Adsorpsiyon enerjisi (kJ/mol)
Q_s	: Adsorbanın maksimum adsorpsiyon kapasitesini(mg/g)

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Cr(VI) iyonlarının pH değişimi ile iyon türlerinin değişimi.....	5
Şekil 1.2. Cu(II) iyonlarının pH değişimi ile iyon türlerinin değişimi	7
Şekil 1.3. Pb(II) iyonlarının pH değişimi ile iyon türlerinin değişimi	10
Şekil 1.4. Fiziksel ve Kimyasal adsorpsiyon şematik gösterimi	13
Şekil 1.5. IUPAC sınıflandırması ile adsorpsiyon izotermi	17
Şekil 1.6. Selülozun moleküler yapısı	27
Şekil 1.7. Hemiselülozu oluşturan ana bileşenler	27
Şekil 1.8. Lignin yapısındaki üç temel birim	28
Şekil 1.9. Lignin yapısı	29
Şekil 1.10. Perlite adsorpsiyon özelliği veren silanol gruplar	32
Şekil 1.11. Perlite adsorpsiyon özelliği veren fonksiyonel gruplar	32
Şekil 1.12. Kaolinin kristal yapısı	34
Şekil 1.13. Aljinik asit birimleri	35
Şekil 1.14. Aljinat yapısı	37
Şekil 1.15. Yumurta Kutusu modeli yapısı	38
Şekil 1.16. Kitinin deasetilasyonu ile kitosan eldesi.....	40
Şekil 1.17. Kitin ve kitosanın kimyasal yapısı	42
Şekil 1.18. Aktif karbon yapısındaki başlıca fonksiyonel gruplar.....	45
Şekil 1.19. Aktif karbonun gözenek yapısı	46
Şekil 3.1. Kullanılan cihazların fotoğrafları	74
Şekil 3.2. Kitosan.....	78

Şekil 3.3. Perlit.....	78
Şekil 3.4. (Kts/P) sentezi	79
Şekil 3.5. Farklı Kitosan/Perlit oranlarında elde edilmiş (Kts/P) kompozit kürelerinin kurutulmuş halleri	81
Şekil 3.6. (Kts/P) kompoziti	82
Şekil 3.7. Na-Aljinat	83
Şekil 3.8. Ca-Aljinat küreleri eldesinde na-aljinat konsantrasyonu etkisi	84
Şekil 3.10. Farklı sıcaklıklarda hazırlanılan Ca-Aljinat küreleri görünümü	86
Şekil 3.11. Farklı şartlarda elde edilen Ca-Aljinat küreleri görünümü	88
Şekil 3.12. Ca-Aljinat küreleri	89
Şekil 3.13. Kaolin	90
Şekil 3.14. Farklı kaolin/Na-Aljinat oranlarında hazırlanılan (Kao/P) kompozitlerinin görünümü	91
Şekil 3.15. CaCl ₂ farklı konsantrasyonlarında hazırlanan (Kao/Alj) kompozit küreleri görünümü	93
Şekil 3.16. Farklı sıcaklıklarda hazırlanılan (Kao/Alj) kompozit kürelerinin görünümü	94
Şekil 3.17. (Kao/Alj) küreleri	96
Şekil 3.18. a) (AKK) b) (AKK) öğütülmüş hali	97
Şekil 3.19. Sitrik asitle (AKK) modifikasyonu için ileri sürülen reaksiyon	98
Şekil 3.20. a) (KÇK) b) (KÇK) öğütülmüş hali.....	100
Şekil 3.21. a) (EÇK) b) (EÇK) öğütülmüş hali	101
Şekil 3.22. Aktif karbon üretimi deney düzeneği şematik gösterimi.....	102
Şekil 3.23. Aktif karbon 1. Tip üretimi şeması.....	103

Şekil 3.24. Aktif karbon 2. Tip üretimi şeması.....	103
Şekil 3.25. Aktif karbon 3. Tip üretimi şeması.....	104
Şekil 3.26. a) (KÇK) b) (KÇK) emdirme işleminden sonra karbonizasyon işleminden önceki hal c) (KÇAK) d) (EÇK) e) (EÇK) emdirme işleminden sonra karbonizasyon işleminden önceki hal f) (EÇAK)	105
Şekil 3.27. a) EÇAK b) <i>m</i> -EÇAK c) KÇAK d) <i>m</i> -KÇAK	110
Şekil 3.28. a) <i>m</i> -EÇAK B) <i>m</i> -EÇAK manyetik özelliği c) <i>m</i> -KÇAK D) <i>m</i> -EÇAK manyetik özelliği.....	111
Şekil 3.29. Adsorbanların titrasyon eğrileri	118
Şekil 3.30. Kitosan FTIR Spektrumu.....	121
Şekil 3.31. Perlit FTIR Spektrumu	121
Şekil 3.32. (Kts/P) FTIR Spektrumu.....	122
Şekil 3.33. Ca-Aljinat FTIR Spektrumu.....	123
Şekil 3.34. Kaolin FTIR Spektrumu	123
Şekil 3.35. (Kao/Alj) FTIR Spektrumu.....	124
Şekil 3.36. (KÇK) FTIR Spektrumu	125
Şekil 3.37. (EÇK) FTIR Spektrumu	126
Şekil 3.38. (EÇAK) FTIR Spektrumu.....	126
Şekil 3.39. (KÇAK) FTIR Spektrumu	127
Şekil 3.40. (<i>m</i> -KÇAK) FTIR Spektrumu	128
Şekil 3.41. (<i>m</i> -EÇAK) FTIR Spektrumu.....	129
Şekil 3.42. (AKK) FTIR Spektrumu.....	129
Şekil 3.43. (AKK-SA) FTIR Spektrumu.....	130
Şekil 3.44. (EÇK) SEM görüntüsü	131

Şekil 3.45. (EÇK)'nin a(1-2) Cu adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüsü, b(1-2) Pb adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüsü, c(1-2) Cr adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüsü.	132
Şekil 3.46. (KÇK) SEM görüntüsü	133
Şekil 3.47. (KÇK)'nin a(1-2) Cu adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüsü, b(1-2) Pb adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüsü, c(1-2) Cr adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüsü.	134
Şekil 3.48. (AKK) SEM görüntüsü	135
Şekil 3.49. (AKK)'nin a(1-2) Cu adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüsü, b(1-2) Pb adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüsü, c(1-2) Cr adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüsü	136
Şekil 3.50. Kaolin SEM görüntüsü	137
Şekil 3.51. Kaolin a(1-2) Cu adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüsü, b(1-2) Pb adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüsü, c(1-2) Cr adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüsü	138
Şekil 3.52. Perlit SEM görüntüsü	139
Şekil 3.53. Perlit a(1-2) Cu adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüsü, b(1-2) Pb adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüsü, c(1-2) Cr adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüsü.	140
Şekil 3.54. Kitosan SEM görüntüsü	141
Şekil 3.55. Kitosan a(1-2) Cu adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüsü, b(1-2) Pb adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüsü, c(1-2) Cr adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüsü.	142
Şekil 3.56. Ca-aljinat küresi SEM görüntüsü	143
Şekil 3.57. Ca-aljinat a(1-2) Cu adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüsü, b(1-2) Pb adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüsü, c(1-2) Cr adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüsü.	144
Şekil 3.58. (AKK-SA) SEM görüntüsü	145
Şekil 3.59. (AKK-SA) a(1-2) Cu adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüsü, b(1-2) Pb adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüsü, c(1-2) Cr adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüsü.	146

Şekil 3.60. (Kts/P) küreleri SEM görüntüsü.....	147
Şekil 3.61. (Kts/P) küreleri a(1-2) Cu adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüsü, b(1-2) Pb adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüsü, c(1-2) Cr adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüsü.	148
Şekil 3.62. (Kao/Alj) küresi SEM görüntüsü	149
Şekil 3.63. (Kao/Alj) a(1-2) Cu adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüsü, b(1-2) Pb adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüsü, c(1-2) Cr adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüsü.	150
Şekil 3.64. (EÇAK) SEM görüntüsü.....	151
Şekil 3.65. (EÇAK) a(1-2) Cu adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüsü, b(1-2) Pb adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüsü, c(1-2) Cr adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüsü.	152
Şekil 3.66. (KÇAK) SEM görüntüsü	153
Şekil 3.67. (KÇAK) a(1-2) Cu adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüsü, b(1-2) Pb adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüsü, c(1-2) Cr adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüsü.	154
Şekil 3.68. (<i>m</i> -EÇAK) SEM görüntüsü.....	155
Şekil 3.69. (<i>m</i> -EÇAK) a(1-2) Cu adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüsü, b(1-2) Pb adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüsü, c(1-2) Cr adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüsü.	156
Şekil 3.70. (<i>m</i> -KÇAK) SEM görüntüsü	157
Şekil 3.71. (<i>m</i> -KÇAK) a(1-2) Cu adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüsü, b(1-2) Pb adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüsü, c(1-2) Cr adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüsü.	157
Şekil 4.1. Kitosan ile Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının zamanla adsorpsiyonu.....	165
Şekil 4.2. Kitosan için Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının adsorplanma kapasitelerinin pH ile değişimi	166
Şekil 4.3. Kitosan için Cu(II)-Pb(II) iyonlarının adsorplanma kapasite ve % adsorpsiyon değerlerinin adsorban dozu ile değişimi.....	168
Şekil 4.4. Kitosan için farklı başlangıç a) Cu(II) ve b) Pb(II) iyonları konsantrasyonu ile adsorpsiyon kapasitesinin değişimi	169

Şekil 4.5. Kitosan ile a) Cu(II) ve b) Pb(II) iyonlarının sıcaklığa karşı dağılma katsayıları değişimi	172
Şekil 4.6. Kitosan üzerine Cu(II) ve Pb(II) adsorpsiyonu sonuçlarının farklı konsantrasyonlarda yalancı birinci ve yalancı ikinci dereceden hız eşitliğine uygulanabilirliği a) Cu(II)-yalancı birinci derece b) Cu(II)-yalancı ikinci derece c) Pb(II)-yalancı birinci derece d) Pb(II)-yalancı ikinci derece.....	173
Şekil 4.7. Perlit ile Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının zamanla adsorpsiyonu	174
Şekil 4.8. Perlit için Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının adsorplanma kapasitelerinin pH ile değişimi	175
Şekil 4.9. Perlit için Cu(II)-Pb(II) iyonlarının adsorplanma kapasite ve % adsorpsiyon değerlerinin adsorban dozu ile değişimi.....	177
Şekil 4.10. Perlit için farklı başlangıç a) Cu(II) ve b) Pb(II) iyonları konsantrasyonu ile adsorpsiyon kapasitesinin değişimi	178
Şekil 4.11. Perlit ile a) Cu(II) ve b) Pb(II) iyonlarının sıcaklığa karşı dağılma Katsayıları değişimi.....	180
Şekil 4.12. Perlit üzerine Cu(II) ve Pb(II) adsorpsiyonu sonuçlarının farklı konsantrasyonlarda yalancı birinci ve yalancı ikinci dereceden hız eşitliğine uygulanabilirliği a) Cu(II)-yalancı birinci derece b) Cu(II)-yalancı ikinci derece c) Pb(II)-yalancı birinci derece d) Pb(II)-yalancı ikinci derece.....	181
Şekil 4.13. (Kts/P) ile Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının zamanla adsorpsiyonu.....	182
Şekil 4.14. (Kts/P) için Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının adsorplanma kapasitelerinin pH ile değişimi	183
Şekil 4.15. (Kts/P) ile Cu(II) adsorpsiyonunda oluşabilecek reaksiyon mekanizmaları	184
Şekil 4.16. (Kts/P) için Cu(II)-Pb(II) iyonlarının adsorplanma kapasite ve % adsorpsiyon değerlerinin adsorban dozu ile değişimi	186
Şekil 4.17. (Kts/P) için farklı başlangıç a) Cu(II) ve b) Pb(II) iyonları konsantrasyonu ile adsorpsiyon kapasitesinin değişimi.....	187
Şekil 4.18. (Kts/P) ile a) Cu(II) ve b) Pb(II) iyonlarının sıcaklığa karşı dağılma katsayıları değişimi	189
Şekil 4.19. (Kts/P) üzerine Cu(II) ve Pb(II) adsorpsiyonu sonuçlarının farklı konsantrasyonlarda yalancı birinci ve yalancı ikinci dereceden hız eşitliğine	

uygulanabilirliği a) Cu(II)-yalancı birinci derece b) Cu(II)-yalancı ikinci derece c) Pb(II)-yalancı birinci derece d) Pb(II)-yalancı ikinci derece.....	190
Şekil 4.20. Ca-Aljinat ile Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının zamanla adsorpsiyonu.....	191
Şekil 4.21. Ca-Aljinat için Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının adsorplanma kapasitelerinin pH ile değişimi.....	192
Şekil 4.22. Aljinat ile iki değerlikli metal adsorpsiyon mekanizması	193
Şekil 4.23. Ca-Aljinat için Cu(II)-Pb(II) iyonlarının adsorplanma kapasite ve % adsorpsiyon değerlerinin adsorban dozu ile değişimi	194
Şekil 4.24. Ca-Aljinat için farklı başlangıç a) Cu(II) ve b) Pb(II) iyonları konsantrasyonu ile adsorpsiyon kapasitesinin değişimi	195
Şekil 4.25. Ca-Aljinatla a) Cu(II) ve b) Pb(II) iyonlarının sıcaklığa karşı dağılma katsayıları değişimi	197
Şekil 4.26. Ca-Aljinat üzerine Cu(II) ve Pb(II) adsorpsiyonu sonuçlarının farklı konsantrasyonlarda yalancı birinci ve yalancı ikinci dereceden hız eşitliğine uygulanabilirliği a) Cu(II)-yalancı birinci derece b) Cu(II)-yalancı ikinci derece c) Pb(II)-yalancı birinci derece d) Pb(II)-yalancı ikinci derece.....	198
Şekil 4.27. Kaolin ile Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının zamanla adsorpsiyonu	200
Şekil 4.28. Kaolin için Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının adsorplanma kapasitelerinin pH ile değişimi	200
Şekil 4.29. Kaolin için Cu(II)-Pb(II) iyonlarının adsorplanma kapasite ve % adsorpsiyon değerlerinin adsorban dozu ile değişimi	202
Şekil 4.30. Kaolin için farklı başlangıç a) Cu(II) ve b) Pb(II) iyonları konsantrasyonu ile adsorpsiyon kapasitesinin değişimi	203
Şekil 4.31. Kaolin ile a) Cu(II) ve b) Pb(II) iyonlarının sıcaklığa karşı dağılma katsayıları değişimi	205
Şekil 4.32. Kaolin üzerine Cu(II) ve Pb(II) adsorpsiyonu sonuçlarının farklı konsantrasyonlarda yalancı birinci ve yalancı ikinci dereceden hız eşitliğine uygulanabilirliği a) Cu(II)-yalancı birinci derece b) Cu(II)-yalancı ikinci derece c) Pb(II)-yalancı birinci derece d) Pb(II)-yalancı ikinci derece.....	206
Şekil 4.33. (Kao/Alj) ile Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının zamanla adsorpsiyonu.....	207

Şekil 4.34. (Kao/Alj) için Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının adsorplanma kapasitelerinin pH ile değişimi.....	208
Şekil 4.35. (Kao/Alj) için Cu(II)-Pb(II) iyonlarının adsorplanma kapasite ve % adsorpsiyon değerlerinin adsorban dozu ile değişimi	210
Şekil 4.36. (Kao/Alj) için farklı başlangıç a) Cu(II) ve b) Pb(II) iyonları konsantrasyonu ile adsorpsiyon kapasitesinin değişimi	211
Şekil 4.37. (Kao/Alj) ile a) Cu(II) ve b) Pb(II) iyonlarının sıcaklığa karşı dağılma katsayıları değişimi	213
Şekil 4.38. (Kao/Alj) üzerine Cu(II) ve Pb(II) adsorpsiyonu sonuçlarının farklı konsantrasyonlarda yalancı birinci ve yalancı ikinci dereceden hız eşitliğine uygulanabilirliği a) Cu(II)-yalancı birinci derece b) Cu(II)-yalancı ikinci derece c) Pb(II)-yalancı birinci derece d) Pb(II)-yalancı ikinci derece.....	214
Şekil 4.39. (AKK) ile Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının zamanla adsorpsiyonu	215
Şekil 4.40. (AKK) için Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının adsorplanma kapasitelerinin pH ile değişimi	216
Şekil 4.41. (AKK) için Cu(II)-Pb(II) iyonlarının adsorplanma kapasite ve % adsorpsiyon değerlerinin adsorban dozu ile değişimi	217
Şekil 4.42. (AKK) için farklı başlangıç a) Cu(II) ve b) Pb(II) iyonları konsantrasyonu ile adsorpsiyon kapasitesinin değişimi	218
Şekil 4.43. (AKK) ile a) Cu(II) ve b) Pb(II) iyonlarının sıcaklığa karşı dağılma katsayıları değişimi	220
Şekil 4.44. (AKK) üzerine Cu(II) ve Pb(II) adsorpsiyonu sonuçlarının farklı konsantrasyonlarda yalancı birinci ve yalancı ikinci dereceden hız eşitliğine uygulanabilirliği a) Cu(II)-yalancı birinci derece b) Cu(II)-yalancı ikinci derece c) Pb(II)-yalancı birinci derece d) Pb(II)-yalancı ikinci derece.....	221
Şekil 4.45. (AKK-SA) ile Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının zamanla adsorpsiyonu.....	222
Şekil 4.46. (AKK-SA) için Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının adsorplanma kapasitelerinin pH ile değişimi.....	223
Şekil 4.47. Atkestanesi kabuğunun sitrik asitle kimyasal modifikasyon şeması.....	224
Şekil 4.48. (AKK-SA) için Cu(II)-Pb(II) iyonlarının adsorplanma kapasite ve % adsorpsiyon değerlerinin adsorban dozu ile değişimi	225

Şekil 4.49. (AKK-SA) için farklı başlangıç a) Cu(II) ve b) Pb(II) iyonları konsantrasyonu ile adsorpsiyon kapasitesinin değişimi	226
Şekil 4.50. (AKK-SA) ile a) Cu(II) ve b) Pb(II) iyonlarının sıcaklığa karşı dağılma katsayıları değişimi	228
Şekil 4.51. (AKK-SA) üzerine Cu(II) ve Pb(II) adsorpsiyonu sonuçlarının farklı konsantrasyonlarda yalancı birinci ve yalancı ikinci dereceden hız eşitliğine uygulanabilirliği a) Cu(II)-yalancı birinci derece b) Cu(II)-yalancı ikinci derece c) Pb(II)-yalancı birinci derece d) Pb(II)-yalancı ikinci derece.....	229
Şekil 4.52. (KÇK) ile Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının zamanla adsorpsiyonu	230
Şekil 4.53. (KÇK) için Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının adsorplanma kapasitelerinin pH ile değişimi	231
Şekil 4.54. (KÇK) için Cu(II)-Pb(II) iyonlarının adsorplanma kapasite ve % adsorpsiyon değerlerinin adsorban dozu ile değişimi	233
Şekil 4.55. (KÇK) için farklı başlangıç a) Cu(II) ve b) Pb(II) iyonları konsantrasyonu ile adsorpsiyon kapasitesinin değişimi	234
Şekil 4.56. (KÇK) ile a) Cu(II) ve b) Pb(II) iyonlarının sıcaklığa karşı dağılma katsayıları değişimi	236
Şekil 4.57. (KÇK) üzerine Cu(II) ve Pb(II) adsorpsiyonu sonuçlarının farklı konsantrasyonlarda yalancı birinci ve yalancı ikinci dereceden hız eşitliğine uygulanabilirliği a) Cu(II)-yalancı birinci derece b) Cu(II)-yalancı ikinci derece c) Pb(II)-yalancı birinci derece d) Pb(II)-yalancı ikinci derece.....	237
Şekil 4.58. (KÇAK) ile Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının zamanla adsorpsiyonu	238
Şekil 4.59. (KÇAK) için Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının adsorplanma kapasitelerinin pH ile değişimi	239
Şekil 4.60. (KÇAK) için Cu(II)-Pb(II) iyonlarının adsorplanma kapasite ve % adsorpsiyon değerlerinin adsorban dozu ile değişimi	241
Şekil 4.61. (KÇAK) için farklı başlangıç a) Cu(II) ve b) Pb(II) iyonları konsantrasyonu ile adsorpsiyon kapasitesinin değişimi	242
Şekil 4.62. (KÇAK) ile a) Cu(II) ve b) Pb(II) iyonlarının sıcaklığa karşı dağılma katsayıları değişimi	244
Şekil 4.63. (KÇAK) üzerine Cu(II) ve Pb(II) adsorpsiyonu sonuçlarının farklı konsantrasyonlarda yalancı birinci ve yalancı ikinci dereceden hız eşitliğine	

uygulanabilirliği a) Cu(II)-yalancı birinci derece b) Cu(II)-yalancı ikinci derece c) Pb(II)-yalancı birinci derece d) Pb(II)-yalancı ikinci derece.....	245
Şekil 4.64. (<i>m</i> -KÇAK) ile Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının zamanla adsorpsiyonu	246
Şekil 4.65. Demirin aktif karbona bağlanması	247
Şekil 4.66. (<i>m</i> -KÇAK) için Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının adsorplanma kapasitelerinin pH ile değişimi.....	248
Şekil 4.67. Magnetit yüzeyinde Pb(II) iyonları adsorpsiyonu	249
Şekil 4.68. (<i>m</i> -KÇAK) için Cu(II)-Pb(II) iyonlarının adsorplanma kapasite ve % adsorpsiyon değerlerinin adsorban dozu ile değişimi	250
Şekil 4.69. (<i>m</i> -KÇAK) için farklı başlangıç a) Cu(II) ve b) Pb(II) iyonları konsantrasyonu ile adsorpsiyon kapasitesinin değişimi	251
Şekil 4.70. (<i>m</i> -KÇAK) ile a) Cu(II) ve b) Pb(II) iyonlarının sıcaklığa karşı dağılma katsayıları değişimi	253
Şekil 4.71. (<i>m</i> -KÇAK) Cu(II) ve Pb(II) adsorpsiyonu sonuçlarının farklı konsantrasyonlarda yalancı birinci ve yalancı ikinci dereceden hız eşitliğine uygulanabilirliği a) Cu(II)-yalancı birinci derece b) Cu(II)-yalancı ikinci derece c) Pb(II)-yalancı birinci derece d) Pb(II)-yalancı ikinci derece.....	255
Şekil 4.72. (EÇK) ile Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının zamanla adsorpsiyonu.....	256
Şekil 4.73. (EÇK) için Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının adsorplanma kapasitelerinin pH ile değişimi	257
Şekil 4.74. (EÇK) için Cu(II)-Pb(II) iyonlarının adsorplanma kapasite ve % adsorpsiyon değerlerinin adsorban dozu ile değişimi.....	259
Şekil 4.75. (EÇK) için farklı başlangıç a) Cu(II) ve b) Pb(II) iyonları konsantrasyonu ile adsorpsiyon kapasitesinin değişimi	260
Şekil 4.76. (EÇK) ile a) Cu(II) ve b) Pb(II) iyonlarının sıcaklığa karşı dağılma katsayıları değişimi	262
Şekil 4.77. (EÇK) üzerine Cu(II) ve Pb(II) adsorpsiyonu sonuçlarının farklı konsantrasyonlarda yalancı birinci ve yalancı ikinci dereceden hız eşitliğine uygulanabilirliği a) Cu(II)-yalancı birinci derece b) Cu(II)-yalancı ikinci derece c) Pb(II)-yalancı birinci derece d) Pb(II)-yalancı ikinci derece.....	263
Şekil 4.78. (EÇAK) ile Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının zamanla adsorpsiyonu.....	264

Şekil 4.79. (EÇAK) için Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının adsorplanma kapasitelerinin pH ile değişimi	265
Şekil 4.80. Aktif karbon ile iki değerlikli metal adsorpsiyon mekanizması	266
Şekil 4.81. (EÇAK) için Cu(II)-Pb(II) iyonlarının adsorplanma kapasite ve % adsorpsiyon değerlerinin adsorban dozu ile değişimi	267
Şekil 4.82. (EÇAK) için farklı başlangıç a) Cu(II) ve b) Pb(II) iyonları konsantrasyonu ile adsorpsiyon kapasitesinin değişimi	268
Şekil 4.83. (EÇAK) ile a) Cu(II) ve b) Pb(II) iyonlarının sıcaklığa karşı dağılma katsayıları değişimi	270
Şekil 4.84. (EÇAK) üzerine Cu(II) ve Pb(II) adsorpsiyonu sonuçlarının farklı konsantrasyonlarda yalancı birinci ve yalancı ikinci dereceden hız eşitliğine uygulanabilirliği a) Cu(II)-yalancı birinci derece b) Cu(II)-yalancı ikinci derece c) Pb(II)-yalancı birinci derece d) Pb(II)-yalancı ikinci derece.....	271
Şekil 4.85. (<i>m</i> -EÇAK) ile Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının zamanla adsorpsiyonu.....	272
Şekil 4.86. (<i>m</i> -EÇAK) için Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının adsorplanma kapasitelerinin pH ile değişimi.....	273
Şekil 4.87. (<i>m</i> -EÇAK) için Cu(II)-Pb(II) iyonlarının adsorplanma kapasite ve % adsorpsiyon değerlerinin adsorban dozu ile değişimi	275
Şekil 4.88. (<i>m</i> -EÇAK) için farklı başlangıç a) Cu(II) ve b) Pb(II) iyonları konsantrasyonu ile adsorpsiyon kapasitesinin değişimi	276
Şekil 4.89. (<i>m</i> -EÇAK) ile a) Cu(II) ve b) Pb(II) iyonlarının sıcaklığa karşı dağılma katsayıları değişimi	278
Şekil 4.90. (<i>m</i> -EÇAK) üzerine Cu(II) ve Pb(II) adsorpsiyonu sonuçlarının farklı konsantrasyonlarda yalancı birinci ve yalancı ikinci dereceden hız eşitliğine uygulanabilirliği a) Cu(II)-yalancı birinci derece b) Cu(II)-yalancı ikinci derece c) Pb(II)-yalancı birinci derece d) Pb(II)-yalancı ikinci derece.....	279
Şekil 4.91. Kitosan ile Cr(VI) iyonu zamanla adsorpsiyonu	280
Şekil 4.92. Kitosan için Cr(VI) iyonu adsorplanma kapasitelerinin pH ile değişimi ...	281
Şekil 4.93. Kitosan için Cr(VI) iyonu adsorplanma kapasite ve % adsorpsiyon değerlerinin adsorban dozu ile değişimi.....	283

Şekil 4.94. Kitosan için farklı başlangıç Cr(VI) iyonu konsantrasyonu ile adsorpsiyon kapasitesinin değişimi	284
Şekil 4.95. Kitosanla Cr(VI) iyonunun sıcaklığa karşı dağılma katsayıları değişimi... ..	286
Şekil 4.96. Kitosan üzerine Cr(VI) adsorpsiyonu sonuçlarının farklı konsantrasyonlarda yalancı birinci ve yalancı ikinci dereceden hız eşitliğine uygulanabilirliği a) Cr(VI)-yalancı birinci derece b) Cr(VI)-yalancı ikinci derece.....	287
Şekil 4.97. Perlit ile Cr(VI) iyonu zamanla adsorpsiyonu	288
Şekil 4.98. Perlit için Cr(VI) iyonu adsorplanma kapasitelerinin pH ile değişimi.....	289
Şekil 4.99. Perlit için Cr(VI) iyonu adsorplanma kapasite ve % adsorpsiyon değerlerinin adsorban dozu ile değişimi	290
Şekil 4.100. Perlit için farklı başlangıç Cr(VI) iyonu konsantrasyonu ile adsorpsiyon kapasitesinin değişimi	291
Şekil 4.101. Perlit ile Cr(VI) iyonunun sıcaklığa karşı dağılma katsayıları değişimi... ..	293
Şekil 4.102. Perlit üzerine Cr(VI) adsorpsiyonu sonuçlarının farklı konsantrasyonlarda yalancı birinci ve yalancı ikinci dereceden hız eşitliğine uygulanabilirliği a) Cr(VI)-yalancı birinci derece b) Cr(VI)-yalancı ikinci derece	294
Şekil 4.103. (Kts/P) ile Cr(VI) iyonu zamanla adsorpsiyonu.....	295
Şekil 4.104. (Kts/P) için Cr(VI) iyonu adsorplanma kapasitelerinin pH ile değişimi ..	296
Şekil 4.105. (Kts/P) için Cr(VI) iyonu adsorplanma kapasite ve % adsorpsiyon değerlerinin adsorban dozu ile değişimi.....	297
Şekil 4.106. (Kts/P) için farklı başlangıç Cr(VI) iyonu konsantrasyonu ile adsorpsiyon kapasitesinin değişimi	298
Şekil 4.107. (Kts/P) ile Cr(VI) iyonunun sıcaklığa karşı dağılma katsayıları değişimi	300
Şekil 4.108. (Kts/P) üzerine Cr(VI) adsorpsiyonu sonuçlarının farklı konsantrasyonlarda yalancı birinci ve yalancı ikinci dereceden hız eşitliğine uygulanabilirliği a) Cr(VI)-yalancı birinci derece b) Cr(VI)-yalancı ikinci derece	301
Şekil 4.109. Aljinat ile Cr(VI) iyonu zamanla adsorpsiyonu	302

Şekil 4.110. Cr(VI)'nın Aljinat ile adsorpsiyonu şematik gösterimi	303
Şekil 4.111. Aljinat için Cr(VI) iyonu adsorplanma kapasitelerinin pH ile değişimi...304	
Şekil 4.112. Aljinat için Cr(VI) iyonu adsorplanma kapasite ve % adsorpsiyon değerlerinin adsorban dozu ile değişimi.....305	
Şekil 4.113. Aljinat için farklı başlangıç Cr(VI) iyonu konsantrasyonu ile adsorpsiyon kapasitesinin değişimi	305
Şekil 4.114. Aljinatla Cr(VI) iyonunun sıcaklığa karşı dağılma katsayıları değişimi .307	
Şekil 4.115. Aljinat üzerine Cr(VI) adsorpsiyonu sonuçlarının farklı konsantrasyonlarda yalancı birinci ve yalancı ikinci dereceden hız eşitliğine uygulanabilirliği a) Cr(VI)-yalancı birinci derece b) Cr(VI)-yalancı ikinci derece.....308	
Şekil 4.116. Kaolin ile Cr(VI) iyonu zamanla adsorpsiyonu	309
Şekil 4.117. Kaolin için Cr(VI) iyonu adsorplanma kapasitelerinin pH ile değişimi..310	
Şekil 4.118. Kaolin için Cr(VI) iyonu adsorplanma kapasite ve % adsorpsiyon değerlerinin adsorban dozu ile değişimi.....312	
Şekil 4.119. Kaolin için farklı başlangıç Cr(VI) iyonu konsantrasyonu ile adsorpsiyon kapasitesinin değişimi	313
Şekil 4.120. Kaolin ile Cr(VI) iyonunun sıcaklığa karşı dağılma katsayıları değişimi. 315	
Şekil 4.121. Kaolin üzerine Cr(VI) adsorpsiyonu sonuçlarının farklı konsantrasyonlarda yalancı birinci ve yalancı ikinci dereceden hız eşitliğine uygulanabilirliği a) Cr(VI)-yalancı birinci derece b) Cr(VI)-yalancı ikinci derece.....316	
Şekil 4.122. (Kao/Alj) ile Cr(VI) iyonu zamanla adsorpsiyonu	317
Şekil 4.123. (Kao/Alj) için Cr(VI) iyonu adsorplanma kapasitelerinin pH ile değişimi	318
Şekil 4.124. (Kao/Alj) için Cr(VI) iyonu adsorplanma kapasite ve % adsorpsiyon değerlerinin adsorban dozu ile değişimi.....319	
Şekil 4.125. (Kao/Alj) için farklı başlangıç Cr(VI) iyonu konsantrasyonu ile adsorpsiyon kapasitesinin değişimi.....320	

Şekil 4.126. (Kao/Alj) ile Cr(VI) iyonunun sıcaklığa karşı dağılma katsayıları değişimi	322
Şekil 4.127. (Kao/Alj) üzerine Cr(VI) adsorpsiyonu sonuçlarının farklı konsantrasyonlarda yalancı birinci ve yalancı ikinci dereceden hız eşitliğine uygulanabilirliği a) Cr(VI)-yalancı birinci derece b) Cr(VI)-yalancı ikinci derece.....	323
Şekil 4.128. (AKK) ile Cr(VI) iyonu zamanla adsorpsiyonu	324
Şekil 4.129. (AKK) için Cr(VI) iyonu adsorplanma kapasitelerinin pH ile değişimi... ..	326
Şekil 4.130. (AKK) için Cr(VI) iyonu adsorplanma kapasite ve % adsorpsiyon değerlerinin adsorban dozu ile değişimi	327
Şekil 4.131. (AKK) için farklı başlangıç Cr(VI) iyonu konsantrasyonu ile adsorpsiyon kapasitesinin değişimi	328
Şekil 4.132. (AKK) ile Cr(VI) iyonunun sıcaklığa karşı dağılma katsayıları değişimi	329
Şekil 4.133. (AKK) üzerine Cr(VI) adsorpsiyonu sonuçlarının farklı konsantrasyonlarda yalancı birinci ve yalancı ikinci dereceden hız eşitliğine uygulanabilirliği a) Cr(VI)-yalancı birinci derece b) Cr(VI)-yalancı ikinci derece	331
Şekil 4.134. (AKK-SA) ile Cr(VI) iyonu zamanla adsorpsiyonu.....	332
Şekil 4.135. (AKK-SA) için Cr(VI) iyonu adsorplanma kapasitelerinin pH ile değişimi	333
Şekil 4.136. (AKK-SA) için Cr(VI) iyonu adsorplanma kapasite ve % adsorpsiyon değerlerinin adsorban dozu ile değişimi	334
Şekil 4.137. (AKK-SA) için farklı başlangıç Cr(VI) iyonu konsantrasyonu ile adsorpsiyon kapasitesinin değişimi.....	335
Şekil 4.138. (AKK-SA) ile Cr(VI) iyonunun sıcaklığa karşı dağılma katsayıları değişimi	337
Şekil 4.139. (AKK-SA) üzerine Cr(VI) adsorpsiyonu sonuçlarının farklı konsantrasyonlarda yalancı birinci ve yalancı ikinci dereceden hız eşitliğine uygulanabilirliği a) Cr(VI)-yalancı birinci derece b) Cr(VI)-yalancı ikinci derece.....	338
Şekil 4.140. (KÇK) ile Cr(VI) iyonu zamanla adsorpsiyonu	339

Şekil 4.141. (KÇK) için Cr(VI) iyonu adsorplanma kapasitelerinin pH ile değişimi...	340
Şekil 4.142. (KÇK) için Cr(VI) iyonu adsorplanma kapasite ve % adsorpsiyon değerlerinin adsorban dozu ile değişimi.....	343
Şekil 4.143. (KÇK) için farklı başlangıç Cr(VI) iyonu konsantrasyonu ile adsorpsiyon kapasitesinin değişimi	344
Şekil 4.144. (KÇK) ile Cr(VI) iyonunun sıcaklığa karşı dağılma katsayıları değişimi	345
Şekil 4.145. (KÇK) üzerine Cr(VI) adsorpsiyonu sonuçlarının farklı konsantrasyonlarda yalancı birinci ve yalancı ikinci dereceden hız eşitliğine uygulanabilirliği a) Cr(VI)-yalancı birinci derece b) Cr(VI)-yalancı ikinci derece	347
Şekil 4.146. (KÇAK) ile Cr(VI) iyonu zamanla adsorpsiyonu	348
Şekil 4.147. (KÇAK) için Cr(VI) iyonu adsorplanma kapasitelerinin pH ile değişimi	349
Şekil 4.148. (KÇAK) için Cr(VI) iyonu adsorplanma kapasite ve % adsorpsiyon değerlerinin adsorban dozu ile değişimi.....	350
Şekil 4.149. (KÇAK) için farklı başlangıç Cr(VI) iyonu konsantrasyonu ile adsorpsiyon kapasitesinin değişimi	351
Şekil 4.150. (KÇAK) ile Cr(VI) iyonunun sıcaklığa karşı dağılma katsayıları değişimi	353
Şekil 4.151. (KÇAK) üzerine Cr(VI) adsorpsiyonu sonuçlarının farklı konsantrasyonlarda yalancı birinci ve yalancı ikinci dereceden hız eşitliğine uygulanabilirliği a) Cr(VI)-yalancı birinci derece b) Cr(VI)-yalancı ikinci derece.....	354
Şekil 4.152. (<i>m</i> -KÇAK) ile Cr(VI) iyonu zamanla adsorpsiyonu	355
Şekil 4.153. (<i>m</i> -KÇAK) için Cr(VI) iyonu adsorplanma kapasitelerinin pH ile değişimi	356
Şekil 4.154. (<i>m</i> -KÇAK) yüzeyindeki magnetit kısımlarda Cr(VI) adsorpsiyonu	357
Şekil 4.155. (<i>m</i> -KÇAK) için Cr(VI) iyonu adsorplanma kapasite ve % adsorpsiyon değerlerinin adsorban dozu ile değişimi.....	359
Şekil 4.156. (<i>m</i> -KÇAK) için farklı başlangıç Cr(VI) iyonu konsantrasyonu ile adsorpsiyon kapasitesinin değişimi.....	360

Şekil 4.157. (<i>m</i> -KÇAK) ile Cr(VI) iyonunun sıcaklığa karşı dağılma katsayıları değişimi	361
Şekil 4.158. (<i>m</i> -KÇAK) üzerine Cr(VI) adsorpsiyonu sonuçlarının farklı konsantrasyonlarda yalancı birinci ve yalancı ikinci dereceden hız eşitliğine uygulanabilirliği a) Cr(VI)-yalancı birinci derece b) Cr(VI)-yalancı ikinci derece.....	362
Şekil 4.159. (EÇK) ile Cr(VI) iyonu zamanla adsorpsiyonu.....	363
Şekil 4.160. (EÇK) için Cr(VI) iyonu adsorplanma kapasitelerinin pH ile değişimi ..	364
Şekil 4.161. (EÇK) için Cr(VI) iyonu adsorplanma kapasite ve % adsorpsiyon değerlerinin adsorban dozu ile değişimi.....	365
Şekil 4.162. (EÇK) için farklı başlangıç Cr(VI) iyonu konsantrasyonu ile adsorpsiyon kapasitesinin değişimi	366
Şekil 4.163. (EÇK) ile Cr(VI) iyonunun sıcaklığa karşı dağılma katsayıları değişimi	367
Şekil 4.164. (EÇK) üzerine Cr(VI) adsorpsiyonu sonuçlarının farklı konsantrasyonlarda yalancı birinci ve yalancı ikinci dereceden hız eşitliğine uygulanabilirliği a) Cr(VI)-yalancı birinci derece b) Cr(VI)-yalancı ikinci derece	369
Şekil 4.165. (EÇAK) ile Cr(VI) iyonu zamanla adsorpsiyonu.....	370
Şekil 4.166. (EÇAK) için Cr(VI) iyonu adsorplanma kapasitelerinin pH ile değişimi	371
Şekil 4.167. (EÇAK) için Cr(VI) iyonu adsorplanma kapasite ve % adsorpsiyon değerlerinin adsorban dozu ile değişimi.....	372
Şekil 4.168. (EÇAK) için farklı başlangıç Cr(VI) iyonu konsantrasyonu ile adsorpsiyon kapasitesinin değişimi	373
Şekil 4.169. (EÇAK) ile Cr(VI) iyonunun sıcaklığa karşı dağılma katsayıları değişimi	375
Şekil 4.170. (EÇAK) üzerine Cr(VI) adsorpsiyonu sonuçlarının farklı konsantrasyonlarda yalancı birinci ve yalancı ikinci dereceden hız eşitliğine uygulanabilirliği a) Cr(VI)-yalancı birinci derece b) Cr(VI)-yalancı ikinci derece.....	376
Şekil 4.171. (<i>m</i> -EÇAK) ile Cr(VI) iyonu zamanla adsorpsiyonu.....	377
Şekil 4.172. (<i>m</i> -EÇAK) için Cr(VI) iyonu adsorplanma kapasitelerinin pH ile değişimi	378

Şekil 4.173. (<i>m</i> -EÇAK) için Cr(VI) iyonu adsorplanma kapasite ve % adsorpsiyon değerlerinin adsorban dozu ile değişimi.....	379
Şekil 4.174. (<i>m</i> -EÇAK) için farklı başlangıç Cr(VI) iyonu konsantrasyonu ile adsorpsiyon kapasitesinin değişimi.....	380
Şekil 4.175. (<i>m</i> -EÇAK) ile Cr(VI) iyonunun sıcaklığa karşı dağılma katsayıları değişimi	381
Şekil 4.176. (<i>m</i> -EÇAK) üzerine Cr(VI) adsorpsiyonu sonuçlarının farklı konsantrasyonlarda yalancı birinci ve yalancı ikinci dereceden hız eşitliğine uygulanabilirliği a) Cr(VI)-yalancı birinci derece b) Cr(VI)-yalancı ikinci derece.....	383
Şekil 5.1. Adsorbanların a) Cu(II) b) Pb(II) c) Cr(VI) metal iyonlarının kapasite kıyası.....	387

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Kromun fiziksel ve kimyasal özellikleri	4
Çizelge 1.2. Bakırın fiziksel ve kimyasal özellikleri	7
Çizelge 1.3. Kurşunun fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	9
Çizelge 1.4. Tük verilerine göre Türkiye’de erik ve kayısı üretim miktarının (bin ton) yıllara göre değişimi.....	25
Çizelge 1.5. Perlitin fiziksel özellikleri	31
Çizelge 1.6. Pelitin kimyasal bileşimi (%)	31
Çizelge 1.7. Kaolin bileşen oranı (%).....	33
Çizelge 3.1. (Kts/P) kürecikleri eldesinde NaOH konsantrasyonu etkisi	81
Çizelge 3.2. Na-Aljinatın farklı konsantrasyonlarında Ca-Aljinat küreleri hazırlanması	83
Çizelge 3.3. Ca-Aljinat küreleri hazırlanılmasında CaCl_2 konsantrasyonunun etkisi gözlem sonuçları	85
Çizelge 3.4. Farklı sıcaklıklarda Ca-Aljinat küreleri hazırlanması.....	86
Çizelge 3.5. Farklı çapraz bağlanma sürelerinde Ca-Aljinat küreleri hazırlanması	87
Çizelge 3.6. Jel hazırlık aşaması ortam şartlarının değiştirilmesine karşı Ca-Aljinat küreleri hazırlanması	88
Çizelge 3.7. Ticari kaolinin kimyasal özellikleri.....	89
Çizelge 3.8. Kaolin/Na-Aljinat farklı oranlarda (Kao/Alj) hazırlanması.....	91
Çizelge 3.9. CaCl_2 farklı konsantrasyonlarında hazırlanılan (Kao/Alj) küreleri gözlem sonuçları.....	92
Çizelge 3.10. Farklı sıcaklıklarda (Kao/Alj) hazırlanması.....	94
Çizelge 3.11. Farklı çapraz bağlanma sürelerinde (Kao/Alj) hazırlanması	95

Çizelge 3.12. Sentez hazırlık aşaması ortam şartlarının değiştirilmesine karşı (Kao/Alj) hazırlanması	96
Çizelge 3.13. (AKK)-sitrik asit reaksiyonuna ortam sıcaklığının etkisi	99
Çizelge 3.14. (AKK)-sitrik asit reaksiyonuna 130°C’ de reaksiyon süresinin etkisi.....	99
Çizelge 3.15. (AKK)-sitrik asit reaksiyonuna 130°C’ de ağırlıkça Sitrik asit/(AKK) oranının etkisi.....	100
Çizelge 3.16. (EÇAK) İS Tablosu	106
Çizelge 3.17. (KÇAK) İS Tablosu	106
Çizelge 3.18. (EÇAK) ve (KÇAK) gözenek yapısını karakterize eden parametreler ve maksimum metal adsorplama kapasiteleri.....	108
Çizelge 3.19. <i>Proximate</i> analiz sonuçları.....	113
Çizelge 3.20. Bitkisel atıklardan adsorban olarak kullanılan (AKK), (EÇK) ve (KÇK)’nın fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	115
Çizelge 4.1. Cu(II) ve Pb(II) metallerinin kitosan ile gideriminde izoterm sabitleri....	171
Çizelge 4.2. Kitosan üzerinde Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonu için termodinamik parametreler	172
Çizelge 4.3. Kitosan üzerine Cu(II) ve Pb(II) adsorpsiyonunun farklı konsantrasyonlarda elde edilen kinetik parametreleri.....	173
Çizelge 4.4. Cu(II) ve Pb(II) metallerinin perlit ile gideriminde izoterm sabitleri.....	179
Çizelge 4.5. Perlit üzerinde Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonu için termodinamik parametreler	180
Çizelge 4.6. Perlit üzerine Cu(II) ve Pb(II) adsorpsiyonunun farklı konsantrasyonlarda elde edilen kinetik parametreleri.....	181
Çizelge 4.7. Cu(II) ve Pb(II) metallerinin (Kts/P) ile gideriminde izoterm sabitleri....	188
Çizelge 4.8. (Kts/P) üzerinde Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonu için termodinamik parametreler	189
Çizelge 4.9. (Kts/P) üzerine Cu(II) ve Pb(II) adsorpsiyonunun farklı konsantrasyonlarda elde edilen kinetik parametreleri.....	190

Çizelge 4.10. Cu(II) ve Pb(II) metallerinin Ca-Aljinat ile gideriminde izoterm sabitleri	197
Çizelge 4.11. Ca-Aljinatla Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonu için termodinamik parametreler	198
Çizelge 4.12. Ca-Aljinat üzerine Cu(II) ve Pb(II) adsorpsiyonunun farklı konsantrasyonlarda elde edilen kinetik parametreleri	199
Çizelge 4.13. Cu(II) ve Pb(II) metallerinin kaolin ile gideriminde izoterm sabitleri..	204
Çizelge 4.14. Kaolin üzerinde Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonu için termodinamik parametreler	205
Çizelge 4.15. Kaolin üzerine Cu(II) ve Pb(II) adsorpsiyonunun farklı konsantrasyonlarda elde edilen kinetik parametreleri	206
Çizelge 4.16. Cu(II) ve Pb(II) metallerinin (Kao/Alj) ile gideriminde izoterm sabitleri	212
Çizelge 4.17. (Kao/Alj) üzerinde Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonu için termodinamik parametreler	213
Çizelge 4.18. (Kao/Alj) üzerine Cu(II) ve Pb(II) adsorpsiyonunun farklı konsantrasyonlarda elde edilen kinetik parametreleri	214
Çizelge 4.19. Cu(II) ve Pb(II) metallerinin (AKK) ile gideriminde izoterm sabitleri..	219
Çizelge 4.20. (AKK) üzerinde Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonu için termodinamik parametreler	220
Çizelge 4.21. Ca-Aljinat üzerine Cu(II) ve Pb(II) adsorpsiyonunun farklı konsantrasyonlarda elde edilen kinetik parametreleri	221
Çizelge 4.22. Cu(II) ve Pb(II) metallerinin (AKK-SA) ile gideriminde izoterm sabitleri	227
Çizelge 4.23. (AKK-SA) üzerinde Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonu için termodinamik parametreler	228
Çizelge 4.24. (AKK-SA) üzerine Cu(II) ve Pb(II) adsorpsiyonunun farklı konsantrasyonlarda elde edilen kinetik parametreleri	229
Çizelge 4.25. Cu(II) ve Pb(II) metallerinin (KÇK) ile gideriminde izoterm sabitleri..	235

Çizelge 4.26. (KÇK) üzerinde Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonu için termodinamik parametreler	236
Çizelge 4.27. (KÇK) üzerine Cu(II) ve Pb(II) adsorpsiyonunun farklı konsantrasyonlarda elde edilen kinetik parametreleri	237
Çizelge 4.28. Cu(II) ve Pb(II) metallerinin (KÇAK) ile gideriminde izoterm sabitleri	243
Çizelge 4.29. (KÇAK) üzerinde Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonu için termodinamik parametreler	244
Çizelge 4.30. (KÇAK) üzerine Cu(II) ve Pb(II) adsorpsiyonunun farklı konsantrasyonlarda elde edilen kinetik parametreleri	245
Çizelge 4.31. Cu(II) ve Pb(II) metallerinin (<i>m</i> -KÇAK) ile gideriminde izoterm sabitleri	253
Çizelge 4.32. (<i>m</i> -KÇAK) üzerinde Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonu için termodinamik parametreler	254
Çizelge 4.33. (<i>m</i> -KÇAK) üzerine Cu(II) ve Pb(II) adsorpsiyonunun farklı konsantrasyonlarda elde edilen kinetik parametreleri	255
Çizelge 4.34. Cu(II) ve Pb(II) metallerinin (EÇK) ile gideriminde izoterm sabitleri...	261
Çizelge 4.35. (EÇK) üzerinde Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonu için termodinamik parametreler	262
Çizelge 4.36. (EÇK) üzerine Cu(II) ve Pb(II) adsorpsiyonunun farklı konsantrasyonlarda elde edilen kinetik parametreleri	263
Çizelge 4.37. Cu(II) ve Pb(II) metallerinin (EÇAK) ile gideriminde izoterm sabitleri	269
Çizelge 4.38. (EÇAK) üzerinde Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonu için termodinamik parametreler	270
Çizelge 4.39. (EÇAK) üzerine Cu(II) ve Pb(II) adsorpsiyonunun farklı konsantrasyonlarda elde edilen kinetik parametreleri	271
Çizelge 4.40. Cu(II) ve Pb(II) metallerinin (<i>m</i> -EÇAK) ile gideriminde izoterm sabitleri	277
Çizelge 4.41. (<i>m</i> -EÇAK) üzerinde Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonu için termodinamik parametreler	278

Çizelge 4.42. (<i>m</i> -EÇAK) üzerine Cu(II) ve Pb(II) adsorpsiyonunun farklı konsantrasyonlarda elde edilen kinetik parametreleri	279
Çizelge 4.43. Cr(VI) iyonunun Kitosan ile gideriminde izoterm sabitleri	285
Çizelge 4.44. Kitosan üzerinde Cr(VI) iyonu adsorpsiyonu için termodinamik parametreler	286
Çizelge 4.45. Kitosan üzerine Cr(VI) adsorpsiyonunun farklı konsantrasyonlarda elde edilen kinetik parametreleri	287
Çizelge 4.46. Cr(VI) iyonunun Perlit ile gideriminde izoterm sabitleri	292
Çizelge 4.47. Perlit üzerinde Cr(VI) iyonu adsorpsiyonu için termodinamik parametreler	293
Çizelge 4.48. Perlit üzerine Cr(VI) adsorpsiyonunun farklı konsantrasyonlarda elde edilen kinetik parametreleri	294
Çizelge 4.49. Cr(VI) iyonunun (Kts/P) ile gideriminde izoterm sabitleri	299
Çizelge 4.50. (Kts/P) üzerinde Cr(VI) iyonu adsorpsiyonu için termodinamik parametreler	300
Çizelge 4.51. (Kts/P) üzerine Cr(VI) adsorpsiyonunun farklı konsantrasyonlarda elde edilen kinetik parametreleri	301
Çizelge 4.52. Cr(VI) iyonunun Aljinat ile gideriminde izoterm sabitleri	306
Çizelge 4.53. Aljinat üzerinde Cr(VI) iyonu adsorpsiyonu için termodinamik parametreler	307
Çizelge 4.54. Aljinat üzerine Cr(VI) adsorpsiyonunun farklı konsantrasyonlarda elde edilen kinetik parametreleri	308
Çizelge 4.55. Cr(VI) iyonunun Kaolin ile gideriminde izoterm sabitleri	314
Çizelge 4.56. Kaolin üzerinde Cr(VI) iyonu adsorpsiyonu için termodinamik parametreler	315
Çizelge 4.57. Kaolin üzerine Cr(VI) adsorpsiyonunun farklı konsantrasyonlarda elde edilen kinetik parametreleri	316
Çizelge 4.58. Cr(VI) iyonunun (Kao/Alj) ile gideriminde izoterm sabitleri	321

Çizelge 4.59. (Kao/Alj) üzerinde Cr(VI) iyonu adsorpsiyonu için termodinamik parametreler	322
Çizelge 4.60. (Kao/Alj) üzerine Cr(VI) adsorpsiyonunun farklı konsantrasyonlarda elde edilen kinetik parametreleri	323
Çizelge 4.61. Cr(VI) iyonunun (AKK) ile gideriminde izoterm sabitleri	329
Çizelge 4.62. (AKK) üzerinde Cr(VI) iyonu adsorpsiyonu için termodinamik parametreler	330
Çizelge 4.63. (AKK) üzerine Cr(VI) adsorpsiyonunun farklı konsantrasyonlarda elde edilen kinetik parametreleri	331
Çizelge 4.64. Cr(VI) iyonunun (AKK-SA) ile gideriminde izoterm sabitleri.....	336
Çizelge 4.65. (AKK-SA) üzerinde Cr(VI) iyonu adsorpsiyonu için termodinamik parametreler	337
Çizelge 4.66. (AKK-SA) üzerine Cr(VI) adsorpsiyonunun farklı konsantrasyonlarda elde edilen kinetik parametreleri	338
Çizelge 4.67. Cr(VI) iyonunun (KÇK) ile gideriminde izoterm sabitleri	345
Çizelge 4.68. (KÇK) üzerinde Cr(VI) iyonu adsorpsiyonu için termodinamik parametreler	346
Çizelge 4.69. (KÇK) üzerine Cr(VI) adsorpsiyonunun farklı konsantrasyonlarda elde edilen kinetik parametreleri	347
Çizelge 4.70. Cr(VI) iyonunun (KÇAK) ile gideriminde izoterm sabitleri	352
Çizelge 4.71. (KÇAK) üzerinde Cr(VI) iyonu adsorpsiyonu için termodinamik parametreler	353
Çizelge 4.72. (KÇAK) üzerine Cr(VI) adsorpsiyonunun farklı konsantrasyonlarda elde edilen kinetik parametreleri	354
Çizelge 4.73. Cr(VI) iyonunun (<i>m</i> -KÇAK) ile gideriminde izoterm sabitleri	361
Çizelge 4.74. (<i>m</i> -KÇAK) üzerinde Cr(VI) iyonu adsorpsiyonu için termodinamik parametreler	361
Çizelge 4.75. (<i>m</i> -KÇAK) üzerine Cr(VI) adsorpsiyonunun farklı konsantrasyonlarda elde edilen kinetik parametreleri	362

Çizelge 4.76. Cr(VI) iyonunun (EÇK) ile gideriminde izoterm sabitleri.....	367
Çizelge 4.77. (EÇK) üzerinde Cr(VI) iyonu adsorpsiyonu için termodinamik parametreler	368
Çizelge 4.78. (EÇK) üzerine Cr(VI) adsorpsiyonunun farklı konsantrasyonlarda elde edilen kinetik parametreleri	369
Çizelge 4.79. Cr(VI) iyonunun (EÇAK) ile gideriminde izoterm sabitleri.....	374
Çizelge 4.80. (EÇAK) üzerinde Cr(VI) iyonu adsorpsiyonu için termodinamik parametreler	375
Çizelge 4.81. (EÇAK) üzerine Cr(VI) adsorpsiyonunun farklı konsantrasyonlarda elde edilen kinetik parametreleri	376
Çizelge 4.82. Cr(VI) iyonunun (<i>m</i> -EÇAK) ile gideriminde izoterm sabitleri.....	381
Çizelge 4.83. (<i>m</i> -EÇAK) üzerinde Cr(VI) iyonu adsorpsiyonu için termodinamik parametreler	382
Çizelge 4.84. (<i>m</i> -EÇAK) üzerine Cr(VI) adsorpsiyonunun farklı konsantrasyonlarda elde edilen kinetik parametreleri.....	383

1. GİRİŞ

Ülkemiz gün geçtikçe büyümekte ve endüstrileşmektedir. Bu büyüme yanında daha büyük boyutlara ulaşan çevre kirliliği sorunlarını beraberinde getirmektedir. Günümüzde insan sağlığını olumsuz etkileyen etkenlerin başında çevre kirliliği gelmektedir. Çevre kirliliği birçok faktörden kaynaklanmaktadır ancak genel iki ana faktörün kaynaklık ettiğini görmekteyiz: insan faaliyetleri ve doğal etkenler. Günlük yaşamlarını sürdürebilmek için, insanlar, sanayi ve tarımsal üretimde bulunmak ve bir takım hizmetleri sunmak zorunda kalmaktadırlar. Gerek bunların üretimi gerekse tüketim süreçleri, sonuçta çevre kirliliğine yol açmaktadır. Özellikle sanayi devrimiyle ülkeler endüstrileşme sürecine girmişlerdir. Sanayileşme süreci ülkelerin kalkınması için çok önemli bir faktör olmasına karşın enerji tüketimi, yanlış yer seçimi, üretim sonucu oluşturulan kirlilikler-atıklar, atık gazların doğaya bırakılması, doğal kaynakların harcanması gibi nedenlerden dolayı çevre kirliliğine sebep olmaktadır.

İnsanlığın hiç şüphesiz yaşam kaynağı sudur ve susuz hayat mümkün değildir. Bu yüzden su kirliliği karşılaşılan çevre sorunları içinde üzerinde en fazla durulması gereken bir meseledir. Su kirlenmesi genel olarak su kaynağının niteliğinin, kullanım amaçlarını (içme ve kullanma suyu temini, elektrik gücü üretimi, tarımsal sulama, endüstri suyu temini, su ürünleri üretimi, ulaşım, dinlenme ve su sporları, atıklar için alıcı ortam) olumsuz yönde etkileyecek şekilde bozulması olarak tanımlanmaktadır. Ülkemizde su kirlenmesinin başlıca nedenleri ise hızlı nüfus artışları ve kentleşme ile birlikte artan evsel atıkların, hayvansal atıkların, endüstrilerden çıkan atıkların, zehirli varil veya tehlikeli atıkların uygun olmayan şartlarda ve alanlarda gömülmesi, kimyasal kirlilikler, fizyolojik kirlilikler, biyolojik kirlilikler, tarımsal faaliyetlerde kullanılan gübre ve ilaç kalıntılarının içeren sulamadan dönen suların arıtılmadan su kaynaklarına verilmesi gibi etkenler söylenebilir. Su kaynaklarımızın bu şekilde kirlenmesi sonucunda insan sağlığı ve su canlılarının yaşamı olumsuz yönde etkilenmekte, kaynakların amaçlarına uygun olarak kullanımları engellenmekte ve çoğu zaman kaynaklar tümden kullanılamaz duruma gelmektedir. Yaşam için önemli ve gerekli olan sudan öncelikle canlılar için zararlı olan maddelerin uzak tutulması önem taşımaktadır. Bu durum, mevcut su kaynaklarının korunması için yeni çalışmalar yapılması gerektiğini ortaya koymaktadır.

Su kirliliğinin en önemli sebeplerinden birisi toksik metal kirliliğidir. Toksik (zehirli) maddeler, suda düşük derişimlerde bulunmaları halinde bile insan sağlığına

ciddi zarar vererek hastalıklara ve hatta ölüme neden olabilirler. Eser miktarlarda bile sakıncalı olabilen bu maddeler arasında en önemli grubu “ağır metaller” diye adlandırılan bakır, civa, kurşun, nikel, kalay, arsenik, çinko, mangan, krom, kobalt, kadmiyum gibi elementler oluşturur. Birçok endüstri atık suları bu ağır metalleri içermektedir ve bu kirli sular çevreye tahliye edilmeden önce ağır metal konsantrasyonlarının değerleri su standartlarının uygun gördüğü değerlerin altındaki oranlara kadar düşürülmesi gerekmektedir.

Toksik özellikleri nedeni ile özellikle sulu ortamda bulunan metallerin geri kazanımı ve giderimi hem çevre hem de değerli metallerin ekonomik değeri açısından önemlidir. Bu süreçlerde sulardan ağır metal iyonlarının gideriminde en yaygın olarak kullanılan yöntemler; kimyasal çöktürme, elektrokimyasal çöktürme, membran filtrasyonu, iyon değişimi, ters osmoz ve adsorpsiyon gibi teknikler kullanılmaktadır. Bu tekniklerden adsorpsiyon, kullanım kolaylığı, düşük maliyeti ve çevre dostu olması sebebiyle en çok tercih edilen arıtım yöntemidir. Adsorban seçiminde; yüksek adsorpsiyon kapasitesi, düşük maliyet, yüksek adsorpsiyon hızı ve tekrar kullanılabilirlik gibi özelliklere dikkat edilmelidir. Sulu ortamlardan ağır metallerin giderilmesinde adsorban olarak biyokütle, mikroorganizma, aktif karbon, kil, kitin, kitosan, tarımsal atık, endüstriyel yan ürünler, perlit, zeolit gibi maddeler kullanılmaktadır.

Kompozit ve doplanmış adsorbanlara farklı yapılarda iki ya da daha fazla sayıdaki bileşenlerin bir araya getirilerek üstün özellikler kazandırılması veya iyi özelliklerin bir araya toplanmasıyla oluşturulan çok fazlı bir malzemedir; örneğin bir polimer ile kil kombinasyonuyla oluşan yapıda olduğu gibidir. Kompozit malzeme, kendisini oluşturan bileşenlerin her birinin özelliklerini koruyabileceği gibi tüm bileşenlerinden farklı özelliklere sahip yeni bir yapıda olabilir.

Bu çalışmada doğal, ekonomik ve yüksek metal tutma kapasitesine sahip kompozit, doplanmış adsorbanlar hazırlayarak adsorpsiyon yöntemi ile sulu çözeltilerden krom, bakır ve kurşunun giderilmesi çalışmaları yapılmıştır. Çalışmada doğal adsorbanlardan erik çekirdeği kabuğu, kayısı çekirdeği kabuğu, at kestanesi kabuğu, kaolin ve perlitin ekonomik olması ve doğada çok bulunması özelliklerinden dolayı adsorban olarak kullanımı tercih edilmiştir. Metal tutma kapasitelerini arttırmak için kullanılacak olan aljinat ve kitosan biyopolimerleri tek başlarına adsorban olarak kullanılmıştır. Bu doğal adsorbanların metal tutma kapasitelerini artırabilmek için kaolin sodyum aljinat biyopolimeri ile perlit ise kitosan biyopolimeri ile kompozit

adsorbanları hazırlanmıştır. Diğer taraftan erik çekirdeği kabuğu ve kayısı çekirdeği kabuğu aktif karbonları üretildikten sonra, manyetik özellik kazandırılarak yeni adsorbanlar elde edilmiştir. Atkestanesi kabuğu ise zayıf bir asit olan sitrik asit ile modifikasyon işlemlerine tabi tutulduktan sonra yeni adsorban olarak kullanılmıştır. Ticari olarak satın alınan, doğal ortamdan toplanılan ve yeni sentezlenen bu adsorbanlar sulu çözeltilerden Cr(VI), Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının uzaklaştırılmasında kullanılmıştır. Bu tez çalışmasında Cr(VI), Cu(II) ve Pb(II) gideriminde; başlangıç metal derişimi, pH, adsorban miktarı, temas süresi etkisi incelenecek, termodinamik çalışmalar ve kinetik çalışmalar yapılmıştır.

1.1. Ağır Metaller

Eski çağlardan itibaren insanlar metalleri yüzyıllar boyunca kullanmışlardır. Ağır metallerin zararlarından habersiz olarak bazı ev gereçlerinde, su borularında, silah ve takı gibi birçok alanda kullanmışlar ve bunun sonucunda ağır metaller toprağa, suya ve havaya yayılması hızlanmıştır. Ağır metal terimi çevreye zararlı etkileri olan, çok düşük konsantrasyonlarda bile zehirleyici etkiye sahip özgül ağırlığı yaklaşık 5 g/cm³ ya da daha büyük olan metaller için kullanılmaktadır (Şener, 1994; Malkoç, 2005; Garg ve ark., 2008). Ağır metallere; kadmiyum, krom, kurşun, arsenik, kobalt, bakır, nikel, civa ve çinko örnek olarak söylenebilir. Ağır metallerin birçoğu insan sağlığı açısından çok tehlikelidir. Ağır metaller biyolojik açıdan parçalanamazlar ve birikirler. Bunun sonucunda ise birçok hastalığa ve ölümlere sebep olmaktadır.

Topraktaki ağır metaller bitkilere, bitkilerden besin zinciri yoluyla hayvan ve insanlara geçmektedir. Diğer taraftan toprak ve havadaki ağır metaller zamanla kar suları, yağmur suları ve yeraltı suları ile suya geçerek ve aşırı derecede seyrelip karbonat, sülfür, sülfat gibi bileşikler halinde tabanda çökerler. Bu su tabanı alanlarında ağır metaller zenginleşirler. Ayrıca ağır metaller endüstriyel atık sularının içme sularına karışması yoluyla da canlılara geçmektedir. Havadan aerosol olarak canlılar tarafından solunması yoluyla da yine canlı vücuduna geçmektedir. Bahsedilen yollarla ağır metaller, doğal çevrime katılarak bütün canlılara zarar vermektedir.

1.1.1. Krom

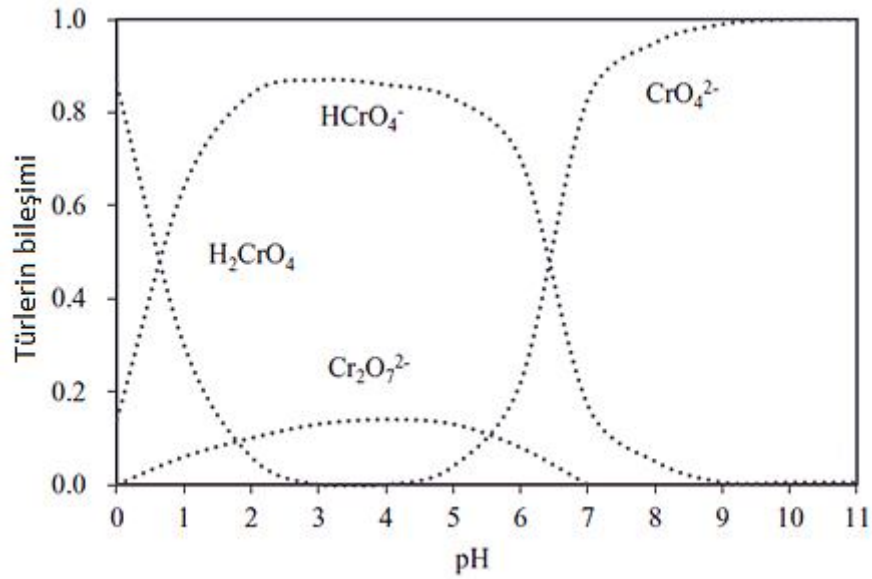
Krom; Louis Nicholar Vauquelin tarafından bulunan bir ağır metaldir. Krom saf bir metal olarak bulunmaz, kromat cevherlerinden ekstrakte edilir. Peryodik cetvelde 6B grubu geçiş elementidir. (-2,-1, 0, +1, +2, +3,+4, +5,+6) kadar farklı değerlikler alabilir. Fakat en çok bulunanları +3 ve +6 değerlikli kromdur. Cr (VI), kromun en toksik formu olup suda çok iyi hidroliz olur. HCrO_4^- ve CrO_4^{2-} iyonları arasındaki denge reaksiyonu Eşitlik 1.1’de verilmiştir.



Şekil 1.1.’de sulu çözelti ortamında Cr(VI) metal iyonlarının ortam pH’sına göre değişen iyon türleri verilmiştir. Asidik koşullarda ($\text{pH} < 3$); $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, HCrO_4^- , H_2CrO_4 türleri, $\text{pH}=3-6$ aralığında daha çok HCrO_4^- türü baskındır. $\text{pH} \geq 8$ ortamlarda ise Cr(VI) iyonları CrO_4^{2-} formu daha karardır (Anandkumar ve Mandal, 2009). Kromun fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 1.1’de verilmiştir.

Çizelge1.1. Kromun fiziksel ve kimyasal özellikleri

Simge	Cr
Grubu	6B
Oda Sıcaklığında	Katı
Atom Numarası	24
Atom Ağırlığı (g/mol)	51.996
Erime Noktası (°C)	1550
Kaynama Noktası (°C)	2482
Yoğunluk (g/cm ³)	6.9
Atom Çapı (Å)	1.85



Şekil 1.1. Cr(VI) iyonlarının pH değişimi ile iyon türlerinin değişimi

1.1.1.1. Kullanım alanları

Krom, Cr(III) ve Cr(VI) iyonu halinde birçok endüstriyel atık sularında bulunmaktadır. Kromun sert olması ve korozyona dayanıklı olması sebebiyle kullanım alanı geniştir. Bazı yüzey kaplama işlemlerinde asidik karakterdeki kromat veya dikromat çözeltileri kullanılmaktadır. Krom tuzlarının zehirli olması özelliğinden faydalanılarak böcek, haşere, mantarların ahşap malzemelere zarar vermesini önlemek amacıyla kullanılmaktadır. Krom içeren minerallerin oksidasyonu ve fosil yakıtların yanması sonucunda doğada +6 değerlikli krom oluşmaktadır. Okside krom havada ve suda belirli oranlarda kararlı haldedir. En yaygın kullanım alanlarından biri ise paslanmaz çelik yapımıdır. Paslanmaz çelikler yapılarında %12-40 aralığında krom içermektedir. Çeliğe krom ilavesinde daha çok yüksek karbon içerikli ferrokrom formu kullanılmaktadır. Metalürji sanayinde kullanılan kromun yaklaşık % 95'i ferrokrom formunda olup bunun yaklaşık % 90'ı ise endüstride paslanmaz ve ısıya dayanıklı çelik üretiminde gerekli olan krom kaynağı olarak kullanılmaktadır. Kromun bu kullanım alanı savunma sanayinin vazgeçilmez hammaddelerinden biri olup stratejik öneme sahiptir. Silah üretiminin yanında, gemi, uçak, denizaltı, otomotiv gibi birçok alanda krom alaşımlı çelikler kullanılmaktadır. Diğer taraftan boya, tuğla, çimento, kağıt, kauçuk, gıda koruyucu madde olarak, renk maddesi olarak deri tabaklama işlemlerinde ve kuru pil imalatında, küçük miktarlarda olsa da vernik ve mürekkep üretimi gibi

kullanım alanları bulunmaktadır (Şener, 1994; Kimbrough, 1999; Kobya, 2004; Altun ve Pehlivan, 2012)

1.1.1.2. Sağlığa zararları

Kromun insan sağlığına etkisi ortamdaki fiziksel yapısına, oksidasyon kademesine ve bu kademedeki kimyasal özelliklerine bağlıdır. Örneğin kromun tüm bileşiklerinin yüksek miktarları toksik olabilir, ancak Cr(VI) Cr(III)'den daha toksiktir. Cr(III) insanlarda belirli miktarda ihtiyaç duyulan bir iyon olup glukoz ve yağ metabolizmaları için gereklidir. Cr(VI) iyonu ise biyolojik sistemlerde zehirli etkiye sahiptir. İçme sularında insan sağlığı açısından TSE (Türk Standartları Enstitüsü), EPA (Amerika Çevre Koruma Ajansı) ve WHO (Dünya Sağlık Örgütü) için maksimum izin verilen krom konsantrasyonu 0.05 mg/L dir (WHO, 2008). Topraktaki maksimum krom miktarı ise toprak kirliliği kontrol yönetmeliğine göre pH 5–6 ile pH>6 100 mg/kg olarak verilmiştir. Kromun nefes yoluyla yüksek miktarlarda solunması durumunda burun kanaması, alerjisi olanlarda astım krizleri, mide ve bağırsak hastalıkları, ayrıca akciğer hastalıklarının riskini de arttırdığı bilinmektedir. Su ve gıda yoluyla yüksek düzeylerde krom alınması durumlarında mide ülseri, böbrek ve karaciğer hastalıkları, bazı durumlarda ise ölüme sebep olmaktadır. Cilde teması halinde cilt ülserlerine neden olmaktadır (Kobya, 2004). Cr(III) bileşiklerinin kullanıldığı proseslerde çalışanlarda kanser vakalarına rastlanmazken bazı Cr(VI) bileşikleri ise akciğer kanserine sebep olmaktadır.

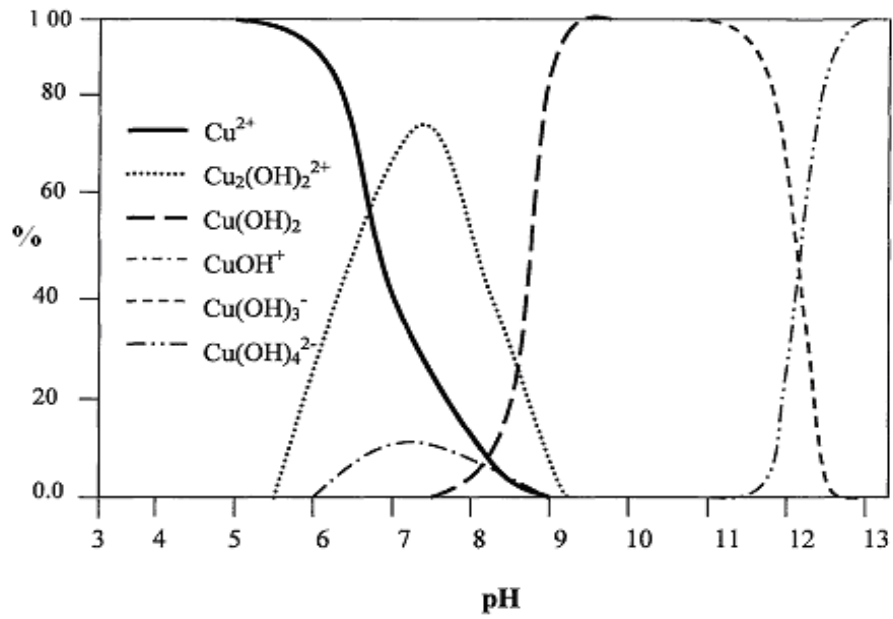
1.1.2. Bakır

Bakır; canlılar için gerekli olan bu element insanların ilk kullandığı metallere aittir. Endüstriyel alanda kullanılan yaklaşık 20 çeşit bakır cevherinin olmasına karşı doğada 200 çeşit civarı bakır mineralleri bulunmaktadır. Bakırın kalayla karıştırılması ile (9:1 oranda) bronz alaşımı elde edilmiş bu buluş ile bronz çağının başladığı kabul edilmiştir. Günümüzde, endüstride birçok kullanım alanı olan bakırın çevre kirliliğine sebep olan bir ağır metal olduğu bilinmektedir. Bakır periyodik cetvelde IB grubu geçiş elementidir. Bakırın en önemli özellikleri olarak; dövülebilir olduğu, demirden daha yumuşak çinkodan daha sert olduğu, elektriği ve ısıyı iyi ilettiği, düşük kimyasal reaktivliğe sahip olduğu, aşınmaya ve korozyona dirençli olduğu söylenebilir. Bakırın genel olarak fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 1.2.'de

verilmiştir. Şekil1.2.'de sulu çözelti ortamında Cu(II) metal iyonlarının ortam pH'sına göre değişen iyon türleri verilmiştir.

Çizelge 1.2. Bakırın fiziksel ve kimyasal özellikleri

Simge	Cu
Grubu	1B
Atom numarası	29
Bağıl atom kütlesi	63.546
Atom çapı (Å)	1.57
Yoğunluğu (g/cm ³)	8.96
Yükseltgenme basamağı	2,1
Oda sıcaklığında fiziksel hali	Katı
Erime noktası (°C)	1084.6
Kaynama noktası (°C)	2567



Şekil 1.2. Cu(II) iyonlarının pH değişimi ile iyon türlerinin değişimi

1.1.2.1. Kullanım alanları

Bakır Dünya'nın neredeyse tamamına yakın bölgelerinde bulunması sebebiyle geniş kullanım alanına sahiptir. İlk çağlardan bu yana insanlar tarafından kullanılmaya başlanmış ve günümüzde ise endüstriyel ortamda geniş kullanım alanına sahip olan bakır bükülebilir olması, çekilebilir olması ve kolay şekil alabilmesi özelliklerinden dolayı elektrik teli, su borusu, bozuk para üretiminde kullanılmaktadır. Elektriği ve ısıyı çok iyi ilettiğinden dolayı elektrik santrallerinde emaye, izole teller, elektrik kabloları, telefon kabloları, boru, çubuk üretimlerinde kullanılan en önemli malzemelerdendir.

Diğer taraftan göllerde alglerin gelişmesini önlenmesinde, tarımda bazı bakteri ve mantarlı öldürülmesinde ilaç olarak kullanılmaktadır. Bir bakır alaşımı olan pirinç ise endüstride levha üretimi, şerit boru ve pres döküm ürünlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bunların yanında bakır; özellikle gübre sanayinde, kağıt, petrol, aydınlatma sanayinde, mutfak eşyaları üretiminde, makine üretim, soğuk hava makine ve teçhizatında, dış kaplamalarda, kaynak işlemlerinde, bronz üretiminde, metal yıkama, metal kaplama, elektrokaplama, inorganik boya üretiminde, oto radyotörler gibi birçok kullanım alanı bulunmaktadır. Endüstriyel atık suları Cu(II) kirliliği içeren ana kaynaklardır (Nghah ve Fatinathan, 2008; Li ve ark., 2011). Örneğin; metal temizleme, kaplama banyoları atık sularında 120 ppm Cu(II) içerebilmekte, bakır işleme sanayisi atık sularında ise bu değer 400 ppm'e kadar çıkmaktadır.

1.1.2.2. Sağlığa zararları

Bakır insan vücudunda bulunması gereken bir metal olmasına karşı uzun vadede birikimi ile fazla miktarlara ulaşması durumunda toksik etki yapmaktadır. Su tesisatındaki birçok malzemede bakırın kullanılması, bakır kapların yemek pişirmede kullanılması, bakır madenlerinin bulunduğu yerlerden geçen sulara bakırın karışması, endüstriyel atık sularının yeteri kadar arıtılmadan sulara karışması, işlenmiş bakır bileşiklerinin gömüldüğü toprakların yağmur suları ile yeraltı sularına taşınması ve buradan içme suyu kaynaklarına bağlanması gibi yollarla bakır insan vücuduna alınmaktadır.

WHO içme suyunda Cu(II) metalinin kabul edilebilir konsantrasyonunu 1.5 mg/L olarak belirlemiştir (WHO, 2008). Bakırın fazla miktarlarda alınması sonucu böbrek ve karaciğer hasarı, burun mukoza damarlanması, mide ve bağırsak rahatsızlıkları, akciğer lif dejenerasyonuna neden olabilir. Kalaylanmamış pirinç

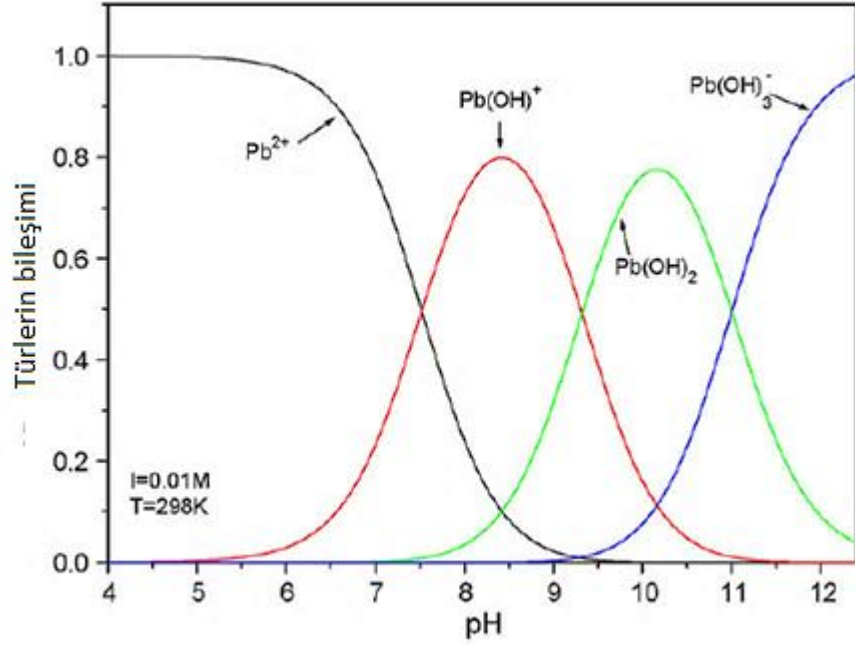
kapların yada bakır kapların kullanım ile bakır zehirlenmesi vakalarında mide bulantısı, karın ağrısı, ve kusma görülmektedir. Vücutta bakırın fazla birikmesi sinir sistemi bozukluğu, karaciğer ve böbrek hasarı, gözde renk halkası gibi belirtiler gösteren “Wilson Hastalığı” na sebep olmaktadır. Bu hastalık sonucu karaciğer işlevini tam olarak yerine getirememektedir. Bakır içeren kaplardan metalik bakırın oksitlenerek karışması sonucu zehirlenme gerçekleşir bu duruma ise “Bakır Çalığı” denilmektedir.

1.1.3. Kurşun

Kurşun insan faaliyetleriyle çevreye en fazla zarar veren ilk metaldir. İnsan sağlığı açısından da oldukça zehirlidir. Kurşun periyodik cetvelin 4A grubu metallerindendir. Ağır metallerden olan kurşunun en yaygın olan mineralleri galen (PbS), serüsit (PbCO₃) ve anglezittir (PbSO₄). Kurşun parlak mavimsi gümüş renge, düşük ısı ve elektrik iletkenliğe sahiptir. Ayrıca yumuşak ve kolay şekillendirilebilen bir metaldir. Çizelge 1.3.’de kurşunun bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri belirtilmiştir.

Çizelge 1.3. Kurşunun fiziksel ve kimyasal özellikleri

Simgesi	Pb
Grubu	4A
Atom numarası	82
Bağıl atom kütlesi	207.2
Atom çapı (Å)	1.81
Yoğunluğu (g/cm ³)	11.35
Yükseltgenme basamağı	4,2
Oda sıcaklığındaki fiziksel hali	Katı
Erime noktası (°C)	327.6
Kaynama noktası (°C)	1740



Şekil 1.3. Pb(II) iyonlarının pH değişimi ile iyon türlerinin değişimi

Şekil 1.3.'de sulu çözelti ortamında Pb(II) metal iyonlarının ortam pH'sına göre değişen iyon türleri verilmiştir. pH 6 değerinin altında Pb^{2+} formunda bulunurken, pH'nın daha yüksek değerlerin oksitleri halinde bulunurlar.

1.1.3.1. Kullanım alanları

Endüstride birçok kullanım alanına sahip olan kurşunun en önemli kullanım alanı akü ve pil üretilmesinde kullanımıdır. Düşük elektrik iletkenliğinden dolayı telefon ve elektrik kabloları kaplanmasında kullanılmaktadır. Diğer taraftan kurşun bileşiklerinden olan tertaetil kurşun ve tetrametil kurşun benzinde oktan ayarlayıcı olarak kullanılmaktadır. Ayrıca radyasyonu en az geçiren metal olmasından dolayı X-ray cihazlarının ve nükleer reaktörlerin kaplanmasında kullanılmaktadırlar. Kozmetik ürünlerin birçok hammaddesi ve pigmentleri kurşun içermektedir. Toksik özelliğinden dolayı bazı böcek ilaçları da yine kurşun içermektedir. Bu kullanım alanlarının yanı sıra kurşun; televizyon tüpü üretiminde, lehim, boya, vernik, mühimmat, elektrikli eşya imalatı, PVC, seramik, sır, cam, cila, vernik, metal yüzey kaplama gibi birçok kullanım alanına sahiptir (Saadat ve Karimi-Jashni, 2011). Endüstriyel atık sularında istenmeyen oranlarda kurşun kirliliği görülmektedir. Örneğin; pil imalatı atık sularında 5.7 ppm,

tetraetil kurşun imalatı atık sularında ise 120-150 ppm organik, 66-85 ppm inorganik kurşun içermektedir

1.1.3.2. Sağlığa zararları

İnsan sağlığı açısından metabolik faaliyetlerin gerçekleşmesi için eser miktarda ihtiyaç duyulan kurşunun, vücutta yüksek miktarlarda bulunması toksik etki göstermektedir. Kurşun, deri teması ile, solunum yoluyla, suyla ve besinlerle insan vücuduna alınmaktadır. Su tesisatında ve borularda kurşun içerikli malzeme kullanılması durumlarında musluk sularında kurşun kirliliğine sebep olmaktadır. WHO içme sularındaki kurşun için sınır değeri 0.02 mg/L olarak, ülkemizde içme suyu standartı TS-266' ya göre 0.01 mg/L olarak, EPA standartlarına göre ise 0.015 mg/L olarak kabul edilmiştir. Kurşunun fazla miktarlarda alınması durumlarında meydana gelen zehirli etki kemiklerde hemen kendini göstermemekte yıllar sonra ortaya çıkmaktadır. Kurşun zehirlenmesi fazla belirti göstermeden vücutta sessizce seyredebilir. Kurşuna yüksek oranda maruz kalan insanlarda; yüksek tansiyon, baş ağrısı, eklem ve karın ağrıları (kurşun koliği), bayılma nöbetleri, sinir bozuklukları, davranış bozuklukları, zeka geriliği, anemi, kilo kaybı, kanser ve ölümle sonuçlanan böbrek ve beyin hasarları görülmektedir. Özellikle yeni doğmuş bebeklerde ve çocuklarda kurşunun beyin zarından geçişi daha hızlı olduğundan dolayı ciddi hasarlar bırakarak zeka geriliğine sebep olmaktadır.

1.2. Metal Uzaklaştırma Teknikleri

İnsan sağlığı açısından çok zararlı etkilere sebep olan su kirliliği çevreye verilmeden önce kirlilik azaltılarak çeşitli su standartlarına göre izin verilen sınır değerlerin altına indirilmelidir. Atık suların kirliliğinin uzaklaştırılmasında geliştirilen metotlar; eleme, sedimentasyon, kimyasal çöktürme, azot ve fosfor giderimi, flotasyon, ozonlama, İleri yükseltgeme işlemi, damlatmalı fitreler, koagülasyon, filtrasyon, ters osmoz, adsorpsiyon, dezenfeksiyon gibi birçok yöntem örnek verilebilir (Saadat ve Karimi-Jashni, 2011; Altun ve Pehlivan, 2012). Bu metotların tamamının avantaj ve dezavantajları vardır. Kullanılacak metot arındırılacak kirleticiye ve istenilen sınır değere göre seçilir. Birçok endüstriyel atık sularında canlılar için çok zehirli ve tehlikeli olan ağır metallerin uzaklaştırılmasında kullanılan en yaygın yöntemler ise; filtrasyon, membran prosesleri, ters osmoz, adsorpsiyon, kimyasal çöktürme, iyon değişimi,

biyolojik işlemlerdir. Bu yöntemler içerisinde adsorpsiyon su arıtımında çok etkili olması, ekonomik ve verimli olması gibi sebeplerden dolayı çok tercih edilen bir metottur (Dabrowski ve ark., 2005; Googerdchian ve ark., 2012).

1.2.1. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon; bir maddenin başka bir madde yüzey veya ara yüzeyinde tutunması derişiminin artması olayıdır. Adsorpsiyon mekanizmasının gerçekleştiği fazlar; sıvı-katı, gaz-sıvı, gaz-katı ve sıvı-sıvı fazlardır. Adsorplayıcı maddeye adsorban, adsorplanan maddeye ise adsorbat denir. Katı adsorban yüzeyinde bulunan dengelenmemiş atom kuvvetleri yüzeylerine temas eden sıvı ortamda çözünmüş adsorbatı kendi yüzeyine çekerek yüzey kuvvetlerini dengeler. Böylece akışkan fazdaki maddeler katı yüzeyde adsorplanır. Adsorpsiyon absorpsiyon olayı ile karıştırılmamalıdır. Absorplayıcı içine doğru absorplanacak maddenin içine doğru yayılarak özümlelenip o fazın yüzeyinde değil de yapısı içine girmesine absorpsiyon denir. Adsorpsiyon ve absorpsiyonun birlikte gerçekleşip ayırt edilememesi durumuna sorpsiyon, tutunan taneciklerin yüzeylerden ayrılmasına ise desorpsiyon denir.

1.2.1.1. Adsorpsiyon türleri

Adsorpsiyon mekanizması adsorplanan ve adsorplayıcı aradındaki çekim kuvvetlerine bağlı olarak fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon olmak üzere ikiye ayrılır.

1.2.1.1.1. Fiziksel adsorpsiyon

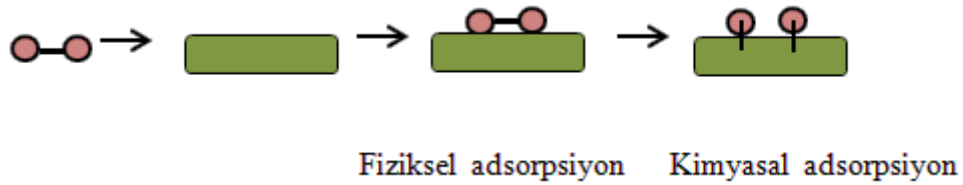
Adsorplanan madde ile adsorplayan madde arasındaki kimyasal reaksiyonun olmadığı, moleküller arasında van der Waals etkileşimlerinin, dipol-dipol ve disperison etkileşimlerin etkin olduğu adsorpsiyona fiziksel adsorpsiyon (veya fizisorpsiyon) denir. Adsorbat yüzeye zayıf van der Waals kuvvetleriyle tutulduğundan dolayı adsorplanan madde konsantrasyonunun azalması (gaz ise basıncının azalması) durumlarında adsorplayan maddeden kolaylıkla ayrılabilirler (Yılmaz, 2007). Fiziksel adsorpsiyon genellikle tersinirdir (Arslanoğlu, 2009). Bu nedenle fiziksel adsorpsiyona “van der Waals adsorpsiyonu” veya “tersinir adsorpsiyon” da denilmektedir.

Van der Waals bağlarının uzun mesafede etkili olan zayıf bağlar olmasından dolayı fiziksel adsorpsiyonda adsorplanan moleküller adsorplayan katı yüzeyinde

nispeten hareketli olup yapıları değişmemektedir. Fiziksel adsorpsiyonda, adsorplanan madde adsorplayan katının belirli bölgelerinde değil tüm yüzeyinde dağılım göstermektedir. Bu tür adsorpsiyonda kalınlık tek tabaka (monomoleküler) veya birden fazla tabaka(multimoleküler) şeklindedir. Adsorpsiyon sırasında açığa çıkan ısı 2-5 kcal/mol'dür. Fiziksel adsorpsiyon için aktivasyon enerjisi gerekmez ve sıcaklığın düşük olduğu durumlarda bile hızlı gerçekleşmektedir.

1.2.1.1.2. Kimyasal adsorpsiyon

Adsorplanan madde ile adsorplayan yüzey arasındaki elektron değişimi veya paylaşımlarının olduğu, kimyasal bağların oluştuğu adsorpsiyona kimyasal adsorpsiyon (veya kemisorpsiyon) denir (Şekil 1.4.). Oluşan bağlar genellikle kovalent bağlardır. Adsorplanan madde ile adsorplayan madde arasında denge hali yoktur. Genel olarak kimyasal adsorpsiyon geri dönüşümlü değildir, çok nadir olarak dönüşümlüdür. Bu nedenle kimyasal adsorpsiyona “tersinmez adsorpsiyon” da denilmektedir. Adsorplanan maddenin rejenerasyonu adsorbanın çok yüksek sıcaklıklara getirilmesi gibi işlemlerle gerçekleştirilir (Arslanoğlu, 2009). Kimyasal adsorpsiyon katının tüm yüzeyinde gerçekleşmemekte sadece aktif merkez denilen ve Taylor tarafından teorisi yapılan merkezlerde yoğun şekilde gerçekleşmektedir. Kimyasal adsorpsiyon tek tabakalı adsorpsiyon olup, yüzey moleküllerin bağlanacakları aktif merkezlerin bitmesi ile adsorpsiyon durmaktadır (Yılmaz, 2007). Fiziksel adsorpsiyona kıyasla daha yüksek sıcaklık değerlerinde daha kuvvetli ve stabildir. Ayrıca kimyasal adsorpsiyonda aktivasyon enerjisi gereklidir ve hızı yavaştır.



Şekil 1.4. Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyon şematik gösterimi

1.2.1.2. Adsorpsiyon mekanizması basamakları

Özellikle sistemin fizibilitesini kontrol etmek için sıvı ve katı faz (adsorban) arasındaki adsorplanan moleküllerin dağılımını araştırmak önemlidir. Adsorpsiyon işlemi dört basamakta incelenebilir;

- *Tabaka difüzyonu*; ilk basamak adsorbanın etrafını kaplayan film tabakasına adsorbatın difüzyonudur. Adsorpsiyon işleminde belirli hızlarla çalkalama veya karıştırma işlemi yapılması durumlarında bu basamak göz ardı edilir.
- *Film difüzyonu*; film tabakasına gelen adsorplanacak moleküllerin katı faz yüzeyine doğru taşınımı basamağıdır. Bu basamağa sınır tabakası difüzyonu da denilmektedir.
- *Gözenek difüzyonu*; katı faz yüzeyine gelen adsorbatın adsorban gözenekleri içine taşınımı işlemidir.
- *Adsorpsiyon* ; adsorbatın adsorban gözenek yüzeyi üzerine bağlanması sürecidir (Wang ve Chen, 2014).

1.2.1.3. Adsorpsiyona etki eden parametreler

Adsorpsiyon sürecine çeşitli fiziksel ve kimyasal faktörler etki etmektedir. Bu faktörlere örnek olarak; temas süresi, ortam sıcaklığı, adsorban maddenin partikül büyüklüğü, pH, adsorban yüzey alanı, adsorban yapısı söylenebilir.

1.2.1.3.1. Adsorban yüzey alanı

Adsorpsiyon sürecinde adsorbanın yüzey alanı anahtar bir role sahiptir. Moleküllerin adsorban üzerinde adsorplandıkları alanın toplam yüzey alanına oranı spesifik yüzey alanı olarak bilinir. Spesifik yüzey alanı adsorpsiyon derecesi ile doğru orantılıdır. Adsorbanın yüzey alanının geniş olması adsorplanan madde ile temasının artması anlamına geldiği için adsorbanın adsorpsiyon kapasitesi porozitesinin artmasıyla yani yüzey alanının artmasıyla artmaktadır.

1.2.1.3.2. pH

Çözelti pH değeri adsorpsiyonu etkileyen en önemli parametrelerdendir. Ortamın asitliği/bazlığı iyonizasyon derecesini etkilediği için adsorpsiyon olayını da etkilemektedir. Hidrojen ve hidroksit iyonlarının kolaylıkla adsorbe olmalarından dolayı diğer iyonların adsorpsiyon kapasiteleri pH'dan çok etkilenmektedir.

1.2.1.3.3. Sıcaklık

Sıcaklığın adsorpsiyona etkisi mekanizmanın endotermik veya ekzotermik olmasına bağlıdır. Ekzotermik adsorpsiyonlarda sıcaklığın artması adsorpsiyon kapasitesini azaltmaktadır. Endotermik adsorpsiyonda ise sıcaklığın artması kapasiteyi arttıracaktır. Çoğu literatür çalışmalarına göre adsorpsiyon prosesleri çoğunlukla ekzotermik sistemlerdir (Kayacan, 2007).

1.2.1.3.4. Adsorban partikül boyutu

Adsorbanları gözenekli ve gözeneksiz adsorbanlar olarak iki sınıfta incelediğimizde; gözenekli olmayan adsorbanların adsorpsiyon kapasitesi partikül büyüklüğüne bağlıdır. Daha küçük parçacık boyutlu, ince öğütülmüş olan adsorbanların partikül boyutunun küçük olması adsorbanın geniş yüzey alanına sahip olmasını sağlar. Bu ise adsorpsiyon etkinliğini yükseltmesini sebep olmaktadır. Gözenekli adsorbanların gözenek boyutlarının artması adsorplanan moleküllerin bu gözeneklere tutunabilme olasılığını yükseltmekte ve adsorpsiyon kapasitenin artmasını sağlamaktadır.

1.2.1.3.5. Temas süresi

Adsorpsiyon işleminde adsorban ile adsorplanan arasında temasın başlangıcında adsorplama işlemi belirli bir süreye kadar artmaktadır, optimum süreye ulaşıldıktan sonra zamanın arttırılması adsorpsiyon işlemi için fazla değişiklik göstermemektedir. Bu yüzden adsorpsiyon prosesinin tamamen gerçekleşmesi için gerekli temas süresinin belirlenmesi ve ekonomik şartlar göz önünde tutularak zamandan tasarruf edilebilmesi amacıyla en uygun temas süresinin belirlenmesi önemlidir.

1.2.1.3.6. Adsorbatın yapısı

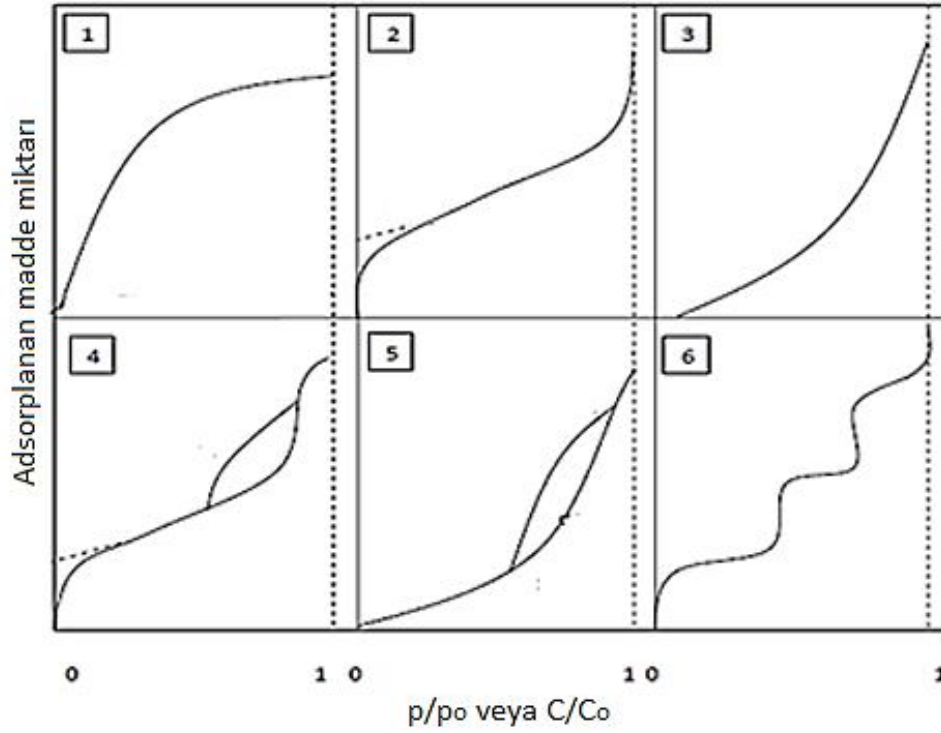
Adsorbatın çözünürlüğü adsorpsiyon dengesi için kontrol edici bir faktördür. Lundelius kuralına göre genel olarak adsorbanın çözünürlüğü ile adsorplama oranı arasında ters bir ilişki vardır. Çözünürlük ne kadar fazla ise çözücü ve çözünen arasındaki bağ bu oranda daha güçlü olacaktır. Bu durumda adsorplama kapasitesinin daha düşük olmasına neden olacaktır. Adsorbatın molekül boyutu da adsorpsiyon işlemini etkileyen faktörler arasında yer alır. Adsorbe edilen maddenin molekülleri adsorbanın aktif merkezlerine uygun boyutlarda olmaması durumunda gözenekler yeterince aktif olamayacak bunun sonucunda adsorpsiyon kapasitesi azalacaktır. Adsorbatın boyutu ne kadar küçük olursa genellikle adsorpsiyon daha hızlı gerçekleşmektedir (Kayacan, 2007).

1.2.1.3.7. Adsorban miktarı

Adsorban miktarının artırılması adsorpsiyon işleminin gerçekleşeceği aktif merkez sayısının artmasını, yüzey alanının artmasını sağladığı için adsorpsiyonda da bir artışa neden olmaktadır.

1.2.1.4. Adsorpsiyon izotermi

Belirli bir sıcaklıkta denge adsorpsiyon verileri genellikle adsorpsiyon izotermi ile gösterilir. Adsorpsiyon izotermi birim adsorban başına tutulan madde miktarı ile çözeltide adsorplanmadan kalan adsorbat konsantrasyonu (gaz ise basıncı) arasında ilişkinin olduğunu göstermektedir (Dursun, 2006). Çeşitli adsorpsiyon izoterm türlerini temsil etmek için birçok teorik ve ampirik modeller geliştirilmiştir. Adsorpsiyon izotermi adsorbanın adsorpsiyon kapasitesi, yüzey alanı, por hacimi, por boyutu dağılımı, adsorpsiyon ısı hakkında bilgi verir. Langmuir ve Freundlich modelleri en sık kullanılan izoterm modelleridir (Malkoç, 2005; Atar ve Olgun, 2009). Deneysel olarak bulunan adsorpsiyon izotermi IUPAC tarafından 6 sınıfa ayrılmıştır. Bu altı grup izoterm Şekil 1.5’de gösterilmiştir.



Şekil 1.5. IUPAC sınıflandırması ile adsorpsiyon izotermi

Durum 1 izotermi, tek tabaka (monomoleküler) adsorpsiyon izotermi tanımlanmaktadır. Bu izotermde mikrogözeneklerde monomerik kaplanma ile porların dolması sonucu adsorpsiyon tamamlanır. Durum 2 izotermi, konsantrasyonun düşük olduğu şartlarda tek tabakalı yüksek olduğu şartlarda ise çok tabakalı adsorpsiyonun olduğu adsorpsiyon proseslerinin izotermi bu eğriye benzemektedir. Durum 3 izotermi, adsorban-adsorbat etkileşimin düşük olduğu diğer bir deyişle adsorbanın adsorplama gücünün düşük olduğu durumlardaki izotermi bu eğriye benzemektedir. Durum 4 izotermi, daha çok mezopor ve mikropor yapılarıdaki adsorbanlarda ve adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi farklı yollar izlediği durumlardaki izotermi bu duruma uygunluk göstermektedir. Durum 5 izotermi, dördüncü durumun bir türevi olup faz değişimi olan proseslerin izotermi daha çok bu izotermiye uyar. Durum 5 izotermi, az rastlanan basamaklı izoterm tipidir. Mikro ve mezo gözenekli adsorbanların adsorpsiyon izotermi bu izotermiye benzerlik gösterirler (Arslanoğlu, 2009).

1.2.1.4.1. Langmuir izoterm modeli

Basit bir katı yüzey modeli olarak kullanılan bu izoterm denklemi 1918 yılında I. Langmuir tarafından türetilmiştir. Bu model bazı kabullere dayanmaktadır;

- Adsorban yüzeyi kapasite bakımından homojendir.
- Adsorban yüzeyi aktif adsorpsiyon merkezlerine sahiptir.
- Her bir adsorbat molekülü bir aktif merkeze yerleşir.
- Adsorpsiyon prosesinde katı yüzeyinde aynı yapıda adsorplanmış kompleksler oluşur.
- Aktif merkezlere yerleşen adsorbat molekülleri arasında herhangi bir etkileşim yoktur.
- Adsorplanmış moleküllerin enerjileri tüm merkezlerde aynı olduğu için bu izoterme göre adsorban yüzeyi mükemmel düz ve homojen olduğu kabul edilir (Savcı, 2005).

Langmuir adsorpsiyon izoterminde adsorbat moleküllerinin oluşturdukları tabaka adsorban yüzeyinde bir molekül kalınlığındadır ayrıca yüzeyde hareketsiz kalmaktadır. Langmuir denklemi Eşitlik 1.2.'de verilmiştir.

$$q_e = \frac{K_L q_m C_e}{1 + K_L C_e} \quad (1.2.)$$

bu eşitlikte q_e ; denge anında adsorbanın adsorpladığı metal iyonlarının miktarı (mg/g) , C_e ; denge anında çözeltide kalan metal iyonlarının miktarı(mg L^{-1}) , q_m ; adsorbanın maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g), K_L ise Langmuir adsorpsiyon sabitini ifade etmektedir (Bayazit ve Kerkez, 2014). Eşitlik doğrusallaştırılırsa;

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m} \quad (1.3.)$$

Eşitlik 1.3. elde edilir. Denkleme göre C_e/q_e 'ye karşılık C_e grafiği çizilirse doğru denkleminin kesim noktasından K_L , eğiminden ise q_m hesaplanır. Langmuir izotermi boyutsuz denge parametresi- R_L ile karakterize edilir (Eşitlik 1.4.).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_o} \quad (1.4)$$

R_L sabitinin değeri 1'den büyük ise adsorpsiyon elverişsiz, değerin 1'e eşit olmasında adsorpsiyonun lineer, 0 ile 1 arasında çıkması durumunda adsorpsiyon prosesinin istemli (kendiliğinden gerçekleşen) ve 0 olması durumunda ise prosesin tersinmez olduğu söylenebilir (Annadurai ve ark., 2008).

1.2.1.4.2. Freundlich izoterm modeli

1906 yılında Freundlich tarafından geliştirilen bu izoterm genellikle heterojen yüzey adsorpsiyon karakteristiğini tanımlamakta yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu modelde adsorban yüzeyinde adsorplanmış moleküller çoklu tabaka şeklindedir. Adsorpsiyon dengesi Eşitlik 1.5. ile verilir;

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (1.5.)$$

Eşitlik doğrusallaştırılırsa;

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (1.6.)$$

Eşitlik 1.6. elde edilir. Burada q_e ; denge anında adsorban tarafından adsorplanan metal iyon miktarı(mg/g), C_e ; denge anında çözelti ortamında kalan metal iyon miktarı(mgL⁻¹), K_f ; adsorpsiyon kapasitesi ile ilgili Freundlich sabiti, $1/n$: yüzey heterojenliğini gösteren ampirik bir parameter olarak verilmektedir. Bu eşitlikten yararlanılarak çizilen grafiğin kesim noktası ve eğiminden sırasıyla K_f ve $1/n$ değerleri hesaplanır. $1/n$ değeri, 0 ile 1 arasında bir değerde ise çalışılan şartların adsorpsiyon için uygun olduğu anlamına gelmektedir.

1.2.1.4.3. Dubinin ve Radushkevich (D-R) izoterm modeli

(D-R) izotermi; Dubinin ve Radushkevich tarafından Polanyi adsorpsiyon potansiyeli teorisinden geliştirilen diğer bir metottur (Dubinin ve Radushkevich, 1947). D-R izoterm modeli adsorpsiyonun fiziksel veya kimyasal adsorbsiyon olduğu konusunda yardımcı olabilir. D-R modeli sabit adsorpsiyon potansiyeli veya homojen

yüzey kabullerine dayanmadığı için Langmuir modelinden daha geneldir. D-R izoterm modeli eşitliği;

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2 \quad (1.7.)$$

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (1.8.)$$

$$E = (2K)^{-1/2} \quad (1.9.)$$

Eşitlik 1.7.'de ifade edilmiştir. Burada q_e ; denge anında adsorplanan madde miktarını (mg/g), q_m ; adsorpsiyon kapasitesini (mg/g), β ; ortalama serbest enerjisi ile ilgili sabiti, (mol^2/J^2), ε ; Polanyi potansiyelini; R, ideal gaz sabiti (8,314 J/mol K), T; sıcaklığı (K) göstermektedir. Sabit sıcaklıkta $\ln q_e$ değerlerine karşı ε^2 değerleri grafiklendirilirse elde edilen grafik denkleminde q_m ve β değerleri bulunur. Bulunan β değeri Eşitlik 1.9.'daki denklemde yerine konularak, adsorpsiyon türlerinin belirlenmesinde yararlanılan, ortalama adsorpsiyon enerjisi (E) hesaplanır (Dubinin ve Radushkevich, 1947; Onyango ve ark., 2004).

1.2.1.4.4. Scatchard analizi

Scatchard analizi adsorpsiyon prosesinin Langmuir veya Freundlich izotermine uygunluğu hakkında yorum yapabilmeyi sağlayan bir grafikdir. Scatchard analizi adsorbatın karakteristik özelliklerinin araştırılması bakımından Langmuir ve Freundlich modellerinden daha güvenilirdir. Adsorpsiyon prosesinin mekanizması hakkında bilgi verir. Scatchard analizlerinde grafiğin doğrusallığa yaklaşması Langmuir izotermine yaklaştığını gösterir. Yani adsorpsiyonun tek tabakalı adsorpsiyona daha yakın olduğuna işaret eder.

$$q_e / C_e = Q_s K_s - q_e K_s \quad (1.10.)$$

Eşitlik 1.10. ile verilmiştir. Burada, q_e ; adsorbanın birim ağırlığı başına adsorplanan metal iyonu miktarını (mg/g), C_e ; adsorban ile dengede bulunan çözeltinin konsantrasyonunu (mg/L), Q_s ; adsorbanın maksimum adsorpsiyon kapasitesini(mg/g),

K_s : bağlanma sabitini ifade etmektedir. Bu denklem kullanılarak q_e/C_e değerlerine karşı q_e değerleri grafiklendirildiğinde, grafik doğrusunun eğiminden K_s değeri, kesim noktasından ise Q_s değeri bulunur.

1.2.1.5. Adsorpsiyon termodinamiği

Adsorpsiyon termodinamiği serbest enerji değişimi, standart entalpi değişimi, entropi değişimi termodinamik parametrelerinin belirlenmesinin yanında adsorpsiyon prosesini ve adsorpsiyon mekanizmasını anlamak için kullanılır. Serbest enerji değişimi (ΔG°) değeri adsorpsiyon işleyişinin kendiliğinden olup olmadığı hakkında bilgi verir. Adsorpsiyon prosesi sabit basınç ve sabit sıcaklıkta ΔG° hep negatif işaretli ise proses kendiliğinden olur (Çevik T. ve ark., 2008). Diğer taraftan ΔS negatif işaretli olması ortamda düzensiz olan gaz veya sıvı parçacıklarının katı yüzeye tutunarak daha düzenli hale geçtiğini, pozitif işaretli olması adsorban ile sıvı (veya gaz) faz ara yüzeyinde düzensizliğin arttığını göstermektedir. Adsorpsiyon entalpisisinin (ΔH°) negatif işaretli olması adsorpsiyonun ekzotermik, pozitif işaretli olması ise prosesin endotermik bir olay olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon prosesindeki artış veya azalış Gibbs serbest enerjisindeki değişime bağlı olarak değişmektedir. Adsorpsiyonun Gibbs serbest enerji değişimi;

$$\Delta H^\circ = \Delta G^\circ + T\Delta S^\circ \quad (1.11.)$$

veya;

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c \quad (1.12.)$$

Olarak gösterilir (Eşitlik 1.11, 1.12.). Serbest enerji değişiminin farklı sıcaklıklardaki denge sabitleri arasındaki ilişki;

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (1.13.)$$

Olarak gösterilir. Esitlik 1.13. ile $\ln K_c$ 'ye karşı $1/T$ grafiğe geçirilmesiyle oluşan doğrunun eğiminden ΔH° , kesim noktasından ise ΔS° değerleri hesaplanmaktadır (Wang ve ark., 2007; Bhattacharyya ve Gupta, 2008; Li ve ark., 2011).

1.2.1.6. Adsorpsiyon kinetiği

Adsorpsiyon zamana bağımlı bir prosestir. Adsorpsiyon prosesinin tasarımı için adsorpsiyon mekanizmasının ve kinetiğinin belirlenmesi gerekmektedir. Adsorpsiyon kinetiği adsorpsiyon süresinin ve mekanizmasının belirlenmesinde kullanılan eşitliktir. Adsorpsiyon genel olarak dört adımda oluşur. İlk aşamada gaz yada sıvı faz içindeki maddenin adsorban etrafını kaplayan film tabakasına doğru yayılmasıdır. İkinci aşamada film tabakasına ulaşan madde statik kısım boyunca ilerleyerek adsorban gözeneklerine doğru hareket eder. Bir sonraki adımda madde adsorban gözenek delikleri içinde hareket eder. Genellikle adsorpsiyon oranını gözenek difüzyonu veya film kütle transferi adımları belirler. Son olarak, madde gözenek yüzeyleri üzerinde adsorbe edilir. Kinetik modeller ile adsorpsiyon mekanizmasını kontrol eden adım belirlenebilir. Adsorbat uzaklaştırılmasında temas süresinin belirlenmesi ve adsorban kapasitesinin belirlenebilmesi için adsorpsiyon hız sabitlerinin bilinmesi gerekmektedir (Li ve ark., 2008). Yapılan çalışmalar sonucu yalancı birinci dereceden kinetik model, yalancı ikinci dereceden kinetik modelleri ve tanecik içi difüzyon modeli de dahil olmak üzere birçok kinetik modeller geliştirilmiştir.

1.2.1.6.1. Yalancı birinci derece kinetik modeli

Lagergren tarafından 1898 yılında geliştirilen yalancı birinci derece kinetik modeli sıvı/katı adsorpsiyonu kinetiğini anlatan bir modeldir. Yalancı birinci derece kinetik eşitliği şu şekilde ifade edilmektedir (Hasan ve ark., 2008);

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (1.14.)$$

sınır koşullar ($t=0, q_t=0$ ve $t=t, q_t=q_t$) alınarak Eşitlik 1.14.'ün integrasyonu sonucu;

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (1.15.)$$

Eşitliği elde edilir. Eşitlik 1.15.'den yararlanarak $\log(q_e - q_t)$ 'ye karşı t değerleriyle çizilen doğrunun eğiminden k_1 değeri, kayma değerinden ise q_e değeri hesaplanır (Malik, 2004; Gurses ve ark., 2006).

1.2.1.6.2. Yalancı ikinci derece kinetik modeli

Ho ve McKay tarafından 1998 yılında geliştirilen yalancı ikinci derece kinetik modeline göre adsorpsiyon sisteminin kinetik tanımlanması için en iyi modeldir. Bu model adsorpsiyonunun adsorban ve adsorbat arasındaki iyonik yada kovalent bağ içeren kimyasal reaksiyona dayalı olduğunu varsayar. Yalancı ikinci derece kinetik modeline göre adsorplama kapasitesinin zamanla değişimi Eşitlik 1.16. ile verilmektedir;

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (1.16.)$$

Eşitliğin sınır koşullara ($t=0$, $q_t=0$ ve $t=t$, $q_t=q_t$) göre integrasyonu sonucu aşağıdaki Eşitlik 1.17. elde edilir;

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (1.17.)$$

Eşitlik lineerleştirilirse;

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (1.18.)$$

$$h = k_2 q_e^2 \quad (1.19.)$$

Eşitlik 1.19. elde edilir. t/q_t 'ye karşı t çizilen doğrunun eğiminden q_e değeri, kayma değerinden ise k_2 değeri hesaplanır (Hameed ve ark., 2007).

1.3. Adsorban maddeler

Bütün katıların az/çok adsorplama yetenekleri vardır. Özellikle endüstriyel ve tarımsal kaynaklı çok miktarda bulunan ve değerlendirilmeyen atıklar, adsorban olarak düşünülebiliriz. Diğer taraftan doğal bazı katıların (zeolit, bazı metal filizleri, kömür vb), sentetik olarak hazırlanan bazı katıların (silika jel, aktif karbon, moleküler elekler vb) adsorplama güçleri çok yüksektir. Adsorplama kapasitesi yüksek olan adsorbanların yapısı gözenekli (yani oyuklu, çatlaklı, boşluklu) yapıdadır. Gözenek hacmi küçüldükçe çeper sayısı artacağından özgül yüzey alanı genişleyecektir. Böylece adsorbanın adsorplama kapasitesi daha yüksek olacaktır.

Maliyet adsorban seçiminde en önemli parametrelerdendir. Doğada ağaç kabukları, meyve çekirdekleri veya kabukları (erik, kayısı, karpuz, kiraz, vişne, portakal, limon, Hindistan cevizi vb), kuruyemiş kabukları (kestane, ay çekirdeği, badem, ceviz, fındık, fıstık vb), tahıl sapları (buğday, yulaf, arpa vb), çay atıkları, pirinç kabuğu atıkları, killer (montmorillonit, kaolin, illite, bentonit vb), algler, yosunlar, kum, perlit, zeolit, kitin, kitosan gibi birçok katıyı tarımsal ve hayvansal kaynaklı adsorbanlara örnek olarak söyleyebiliriz.

Adsorban seçiminde aranılan özellikler şunlardır; (Apak E. ve ark., 1996)

- Kolay bulunabilmeli
- Tekrar geri kazanılabilmeli
- Çözeltide istenmeyen reaksiyonlar vermemeli
- Çevreye zarar vermemeli
- Adsorpsiyon kapasitesi yüksek olmalı
- Fazla ön işlem gerektirmemeli
- Yüksek seçiciliği olmalı
- Ekonomik olmalıdır.

1.3.1. Erik çekirdeği kabuğu, kayısı çekirdeği kabuğu ve at kestanesi kabuğu yapısı ve özellikleri

Bitkisel gıdalar tüketilirken yapının bir kısmı atık olarak sayılmaktadır. Bu atıkların değerlendirilmesi günümüzde üzerinde çalışılan önemli alanlardandır. Kayısı ve erik çekirdekleri kabukları atık olarak kalmaktadır. Kayısı (*Prunus armeniaca*)

Rosaceae familyasından çekirdekli bir meyve çeşididir. Pakistan, Irak, Orta Asya, İran, Afganistan, Amerika gibi pekçok ülkelerde üretilmektedir. Türkiye ise dünyadaki en çok kayısı üretimi yapan ülkelerin baş sıralarında gelmektedir. Özellikle Malatya’da kayısı üretimi çok yüksektir. Üretim yapılan diğer illere örnek olarak; Erzincan, Kars, Iğdır, Elazığ, Mersin, Antakya, Mut sayılabilir. Kayısının sofralık, kurutmalık, konservelik, komposto, reçel, şerbet, meyve suyu imalatı gibi birçok kullanım alanı bulunmaktadır (Raj ve ark., 2012). Çizelge 1.4’deki TÜİK verilerine göre; kayısı üretimi yılların dalgalanmalar göstermiştir. 2002 yılında üretim 315.000 ton iken 2013 yılında 780.000’e çıkmış, 2014 yılında 265.000’e gerilemiş ancak 2015 yılında bu üretim 278.800 ton’a çıkarılmıştır.

Diğer taraftan erik (*Prunus cerasifera*), gülgiller familyasına ait çekirdekli bir meyvedir. Erik cinsine göre renk (sarı, yeşil, mor, kırmızı), koku ve boyut bakımından çeşitlilik göstermektedir. Avrupa, Asya ve Uzak Doğu eriğin anavatanıdır. Türkiye’nin erik üretimi için çoğu bölgesinin coğrafyası uygun olduğu için Doğu Anadolu yaylalarına kadar çok geniş üretim alanına sahiptir (Karakaya ve ark., 2006). Ticari olarak en çok Hatay ve Mersin illerinde üretim olmasının yanında Aydın, Amasya, Denizli, Karaman, Bursa, İzmir, Tokat gibi illerde de üretim olmaktadır. Ülkemizde üretilen standart ve yerel cins erikler çoğunlukla *Prunus domestica* ve *Prunus cerasifera* türlerdendir. En yaygın bilinen türleri ise mürdüm eriği, papaz eriği ve can eriktir (Çalışır ve ark., 2005). Ülkemizde 2002 yılında erik üretimi 200.000 ton iken 2015 yılında bu üretim 279.800 ton’a çıkmıştır (TÜİK, 2016).

Çizelge 1.4. TÜİK (Nisan 2016) verilerine göre Türkiyede erik ve kayısı üretim miktarının (bin ton) yıllara göre değişimi

	2002	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015
Erik	200.0	245.8	240.8	268.7	300.0	305.393	265.5	279.8
Kayısı	315.0	660.9	450.0	650.0	760.0	780.0	270.0	680.0

At kestanesi (*Aesculus hippocastanum*) Hippocastanaceae familyasına ait bir bitkidir. Çınara benzeyen at kestanesi ağacı daha çok sokakları, parkları süslemek ve gölgelemek için kullanılan, bol çiçek açan büyük dekoratif bir bitkidir. At kestanesi meyvesi etrafında dikenli kalın kapsüllere sahiptir. Meyvenin olgunlaşma süreci

tamamlanınca bu dikenli kapsül yarılır ve olgunlaşan at kestaneleri toprağa düşer. Bu meyveler toksik özellikte olduğu göz ardı edilmemelidir. FDA (Amerika Gıda ve İlaç İdaresi)'ya göre güvenli olmayan bitkiler sınıfındadır.

Diğer taraftan at keşanesinin tıpta, kozmetikte kullanım alanları vardır. Bacaklarda kaşıntı, ağrı, şişlik, yorgunluk durumlarında jel veya merhem halindeki at keşanesi kullanılmaktadır. Güçlü hücre koruyucu özelliğe sahip olan at keşanesi birçok sıkılaştırıcı kremlerde, anti-aging özellikli kremlerde, botoks etkili kremlerde kullanılmaktadır (Guillaume ve Padioleau, 1994).

1.3.1.1. Biyokütle yapısı (Erik Çekirdeği Kabuğu, Kayısı Çekirdeği Kabuğu ve At Kestanesi Kabuğu)

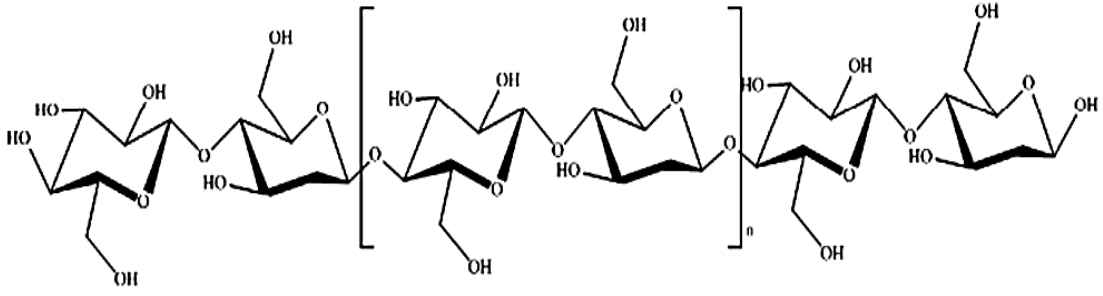
Biyoküteller, temel bileşeni karbonhidrattın yanında yapılarında yağ, protein gibi çeşitli organik maddeleri içerirler. Erik çekirdeği kabuğu, kayısı çekirdeği kabuğu ve at keşanesi kabuğu biyokütellerinin çeşidine bağlı olmaksızın tüm biyokütellerin yapılarında genel olarak fenilpropanın aromatik polimerlerinden oluşan lignin, polisakkarit türler olan selüloz ve hemiselüloz çok rastlanan bileşenlerdendir. Biyokütlenin türüne göre selüloz, hemiselüloz ve ligninin oranları farklılıklar göstermektedir.

1.3.1.1.1. Selüloz

Selüloz doğada en çok bulunan ve bitkilerin hücre duvarlarında bulunan başlıca polisakkarittir. Binlerce D-glukoz biriminin β -(1-4) şeklinde birbirine bağlanıp tekrarlanmasıyla selüloz biyopolimerleri oluşur (Tüzün, 2002). Sayısı onbine yakın D-glukoz birimlerinden oluşan doğrusal zincirli bir polisakkarittir. Kapalı formülü $(C_6H_{10}O_5)_n$ olarak ifade edilir. “n” değeri ise 8000-1000 arasındadır.

Selüloz molekülleri uzun silindir demetleri (mikrofibriller) şeklindedir ve bu mikrofibriller içindeki moleküller hidrojen bağlarıyla birbirine bağlanır. Selüloz yan bölgelerindeki zincir hidrofilik özellikte olduğu için hidrojen bağı yapabilirken üst ve alt bölgeleri ise hidrofobik özelliktedir (Sun ve Jiang, 2010).

Yapılarındaki hidroksil grupları ile metalleri yapılarına bağlayabilirler. Selüloz kısmen kristal yapıda olmasından dolayı yavaş bozulur. Şekil 1.6.'da selüloz ve selülozun monomeri yapıları gösterilmektedir.

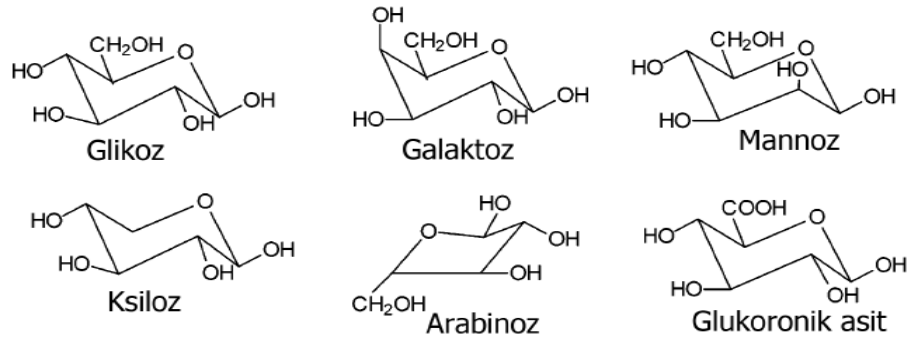


Şekil 1.6. Selülozun moleküler yapısı (Ummartyotin ve Manuspiya, 2015)

1.3.1.1.2. Hemiselüloz

Hemiselüloz bitkilerin yapısında, selülozdan sonra en fazla bulunan polisakkarittir. Hemiselüloz, selüloz ile hidrojen, lignin ile kovalent, asetil grupları ile ester bağları yaparlar.

Yapılarında glikoz, ksiloz, arabinoz, mannoz, 4-O-metil glukoronik asit ve galakturonik asit gibi çeşitli monosakkarit birimleri vardır (Sun ve Jiang, 2010). Hemiselüloz yapısı çoğunlukla ksilanlardan meydana gelmiştir. Yapısındaki pentozun fazla olması ve polimerleşme derecesinin düşük olması sebebiyle hemiselülozun hidroliz hızı selülozun hidroliz hızının yaklaşık 100 katıdır. Selülozdan farklı olarak daha küçük ve dallanmış yapıdadır. Şekil 1.7.' de Hemiselülozu oluşturan bazı monosakkaritler gösterilmiştir.



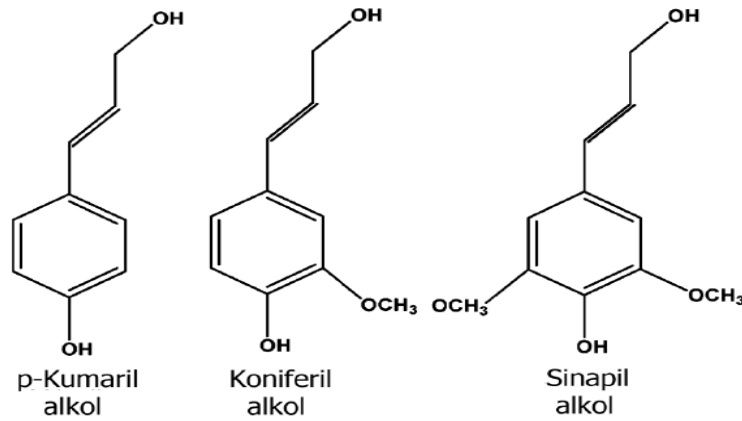
Şekil 1.7. Hemiselülozu oluşturan ana bileşenler (Mohan ve ark., 2006)

Biyotkütlenin sert veya yumuşak yapı oluşumunda hemiselüloz yapısının farklılığı etkin rol oynamaktadır. Yumuşak yapılarda hemiselüloz başlıca galaktoglukamon, glukamon ve arabinoglukuronoksilan yapılarında iken sert yapılarda ise ksilan yapısındadır (Laine, 2005).

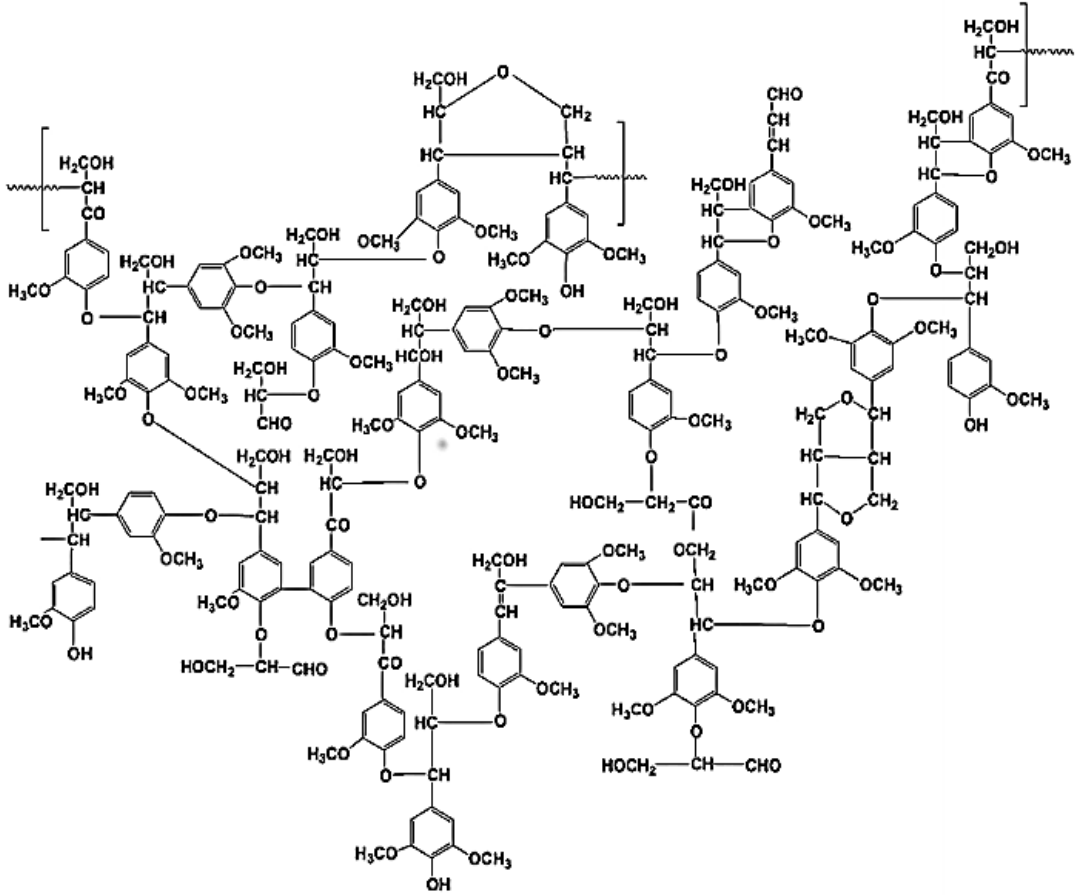
1.3.1.1.3. Lignin

En genel tanımlamayla lignin, fenilpropanoid monomerlerden olan koniferil alkol (4-hidroksi-3-metoksi sinamil), sinapil alkol (4-hidroksi-3,5-dimetoksi sinamil) ve p-kumaril alkolün (4-hidroksi sinamil) polimerizasyonu sonucu oluşan amorf yapılı maddedir. Şekil 1.8.'de lignin yapısını oluşturan bu üç sinamül alkol (monoglukol) verilmiştir (Martinez ve ark., 2001).

Fenilpropanın aromatik polimerlerinden olan ligninin yapısı polisakkaritlere kıyasla daha karışık dallanmalar göstermektedir (Şekil 1.9.). Ligninin yapısı kesin olarak bilinmeyen çok kompleks üç boyutlu amorf polimerdir. Lignin hidrofobik (su geçirmeyen) yapılı, hidrolizlenme oranının düşük, bitkinin kök/gövde odunsu yapısını oluşturan bir polimerdir. Biyokütle bünyesinde düzenli sıvı akışını sağlamada, mikroorganizmalara karşı bitkinin korunmasında, enerji depolamada ve antioksidan olarak kullanılmaktadır.



Şekil 1.8. Lignin yapısındaki üç temel birim (Martinez ve ark., 2001)



Şekil 1.9. Lignin yapısı (Alexandra L. F. ve ark., 2015)

Yapılardan görüldüğü üzere biyokütle yapılarında çok sayıda fonksiyonel grup (fenolik ve asidik $-OH$, $-COOH$, $-OCH_3$, keton ve aldehit gurupları vb.) içermektedir. Biyokülenin içerdiği bu fonksiyonel gruplar sayesinde ağır metal adsorpsiyonlarında bitkisel atıklar yaygın olarak kullanılmaktadır.

1.3.1.1.4. Ekstraktifler

Biyokütlenin yapısında uygun çözücülerde (sıcak su, benzen, aseton, hegzan, alkol, toluen, vb.) ekstrakte edilen bileşenlerdir. Soğuk su veya oda sıcaklığındaki nötral çözeltiler odunun yapısından sadece ekstraktif maddeleri çözebilirler. Sıcaklığın artması ekstraktif maddelerin çözünmesini artırır.

Ekstraktif bileşiklere tanen, zamk, sakız, reçine, şeker yağı, pektin, fenolikler, mum, terpenler, alkaloid, nişasta, balmumu, basit şeker, glikositler, uçucu yağlar örnek olarak söylenebilir. Ekstraktif bileşimler bitkiye karakteristik koku sağlamada, böcek

zararlılarına karşı savunmada ara ürün yapılarına ve enerji kaynağı olarak kullanılmaktadır (Mohanty ve ark., 2004).

1.3.2. Perlit

Perlit bazı türlerinin kırılmasıyla inci gibi parlayan taneciklere dönüşmesi nedeniyle adını “perle” veya “perlstein” (inci taşı)’dan alan volkanik camsı kayadır (Doğan, 2001).

Japonya, Amerika, Yunanistan, Türkiye ve Ermenistan perlit bakımından zengin sayılan ülkelerdir. Türkiye’de başlıca İzmir, Bayburt, Erzurum, Balıkesir, Van civarında perlit ocakları bulunmaktadır.

Perlit 0.0 – 2.5 mm’lik aralıkta kırılır ve elenerek boyutlandırılır. Bu perlit kırılmış-elenmiş perlit olarak adlandırılır. Perlit yapısında serbest yada sıkı bağlı halde % 2-6 oranında su içerdiğinden dolayı kararlı yapıya sahiptir (DPT, 2001). Perlitin içerdiği serbest su 100 °C, kristal su ise 250 °C’nin üzeri sıcaklıklarda yapıdan uzaklaşmaktadır. Perlitin içerdiği kristal su, Na₂O ve K₂O miktarları genişleme olayında etkin rol oynar. Perlitin yüksek sıcaklıklara (750-1200 °C) ani olarak çıkarılmasında, oluşan buhar bünyeden uzaklaşırken yapıyı gözenekli-köpüksü, çok hafif, gözenekli taneciklere dönüştürerek tanecik hacminin 10-35 katına kadar genişlemesine neden olur. Oluşan ürüne ise genişmiş perlit denilmektedir.

1.3.2.1. Perlitin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Perlit çeşitlerine göre renkleri ve yapıları birbirinden değişiklik gösterebilir. Perlit sarı, açık griden farklı tonlarda siyah renge kadar olabilirken genişmiş perlit beyaz renktedir. Genleştirilmiş perlit çok iyi bir akustik ve termal yalıtıcı özelliğe sahiptir. Ayrıca ateşe karşı dirençlidir (Doğan, 2001). Perlitin diğer fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 1.5. ve Çizelge 1.6.’da verildiği gibidir.

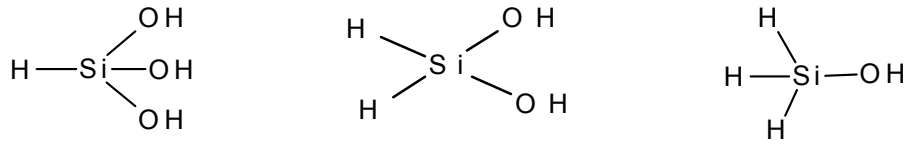
Çizelge 1.5. Perlitin fiziksel özellikleri (DPT, 2001)

Renk	Beyaz, gri ve tonları (genleşmiş perlite tek renk beyaz)
Özgül ısı	0.2 cal/g °C
Genleşmiş yoğunluk	32-400 kg/m ³
Özgül ağırlığı	2200-2400 kg/m ³
pH	6.5-8.0
Yumuşama noktası	871-1093 °C
Erime noktası	1260-1343 °C
Serbest nem %	En fazla 0.5
Asitte erime	Konsantre sıcak alkali ve hidroklorik asitte erir Konsantre mineral asitde az erir Seyreltik mineral veya konsantre zayıf asitte çok az erir

Çizelge 1.6. Perlitin kimyasal bileşimi (%) (DPT, 2001)

SiO₂	71.0 - 75.0	FeO	0.0 - 0.1
Al₂O₃	12.5 - 18.0	Cr	0.0 - 0.1
Na₂O₃	2.9 - 4.0	Ba	0.0 - 0.05
K₂O	0.5 - 5.0	PbO	0.0 - 0.03 / 0.3
CaO	0.5 - 0.2	NiO	Eser
Fe₂O₃	0.1 - 1.5	Cu	Eser
MgO	0.02 - 0.5	Be	Eser
TiO₂	0.03 - 0.2	Serbest silis	0.0 - 0.2
MnO₂	0.0 - 0.1	Toplam sülfatlar	Hiç Yok
SO₃	0.0 - 0.2	Toplam klorürler	Eser - 0.2

Perlit çeşitleri çoğunlukla yapısında % 70'den fazla silika içerdiklerinden dolayı adsorpsiyon özelliğine sahiptir. Diğer taraftan yüzeyinde bulundurdıkları hidroksil grupları adsorpsiyon kapasitesini arttırmaktadır. Perlit yapısında bulunabilecek farklı türdeki silanol grupları Şekil 1.10.'da gösterildiği gibidir. Perlitin yüzeyindeki silisyum atomları oksijen atomlarıyla tetrahedral koordinasyon yapmaktadır. Tek tabaka 2 veya 3 hidroksil gruplarının silisyum atomlarına bağlanmasıyla sırasıyla silandiol ve silantriol grupları oluşmaktadır (Ghassabzadeh ve ark., 2010a).



Şekil 1.10. Perlite adsorpsiyon özelliği veren silanol gruplar

Perlitte yüzeyinde bulunan hidroksil grupları içeren alumina birimleri Şekil 1.11.'de gösterildiği gibidir:



Şekil 1.11. Perlite adsorpsiyon özelliği veren fonksiyonel gruplar

Bahsedilen bu gruplar perlitin adsorpsiyon özelliği ile ilgili gruplardır. Perlit yüzeylerindeki silanol gruplarının iyonizasyonu özellikle katyon adsorpsiyonunda etkindir. Yüzeydeki hidroksil gruplarının asidik iyonlaşmasından oluşan negatif yüzey yükü katyon adsorpsiyonuna sebep olur.

1.3.2.2. Kullanım alanı

- Perlit inşaat sektörü başta olmak üzere gıda sanayisinde, dökümcülük, tarım gibi birçok alanda kullanılmaktadır.
- İnşaat sektöründe daha çok yalıtım malzemesi, dolgu malzemesi olarak kullanılmaktadır.
- Tarım alanında perlit bitki zararlılarına karşı kullanılan ilaçlarda, kimyasal güberede taşıyıcı olarak kullanılmaktadır.
- Ayrıca perlit inert bir malzeme olduğundan dolayı süzme proseslerinde yardımcı olarak kullanılmaktadır. Diğer taraftan reçine, cila, plastik, boya, kauçuk üretimlerinde kullanılmaktadır.

1.3.3. Kaolin

$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ formülüne sahip bir tabakalı alüminasilikatlardır. Çizelge 1.7.'de ideal bir kaolin mineralinin % bileşimi verilmiştir. Kaolin bileşiminde Fe_2O_3 , $CaCO_3$, smektit, alunit, feldspat, mika gibi safsızlıklar da bulundurulabilir.

Çizelge 1.7. Kaolin bileşen oranı (%)

SiO ₂ (Silika)	46.54(%)
Al ₂ O ₃ (Alüminyum Oksit)	39.50(%)
H ₂ O (Su)	13.96(%)

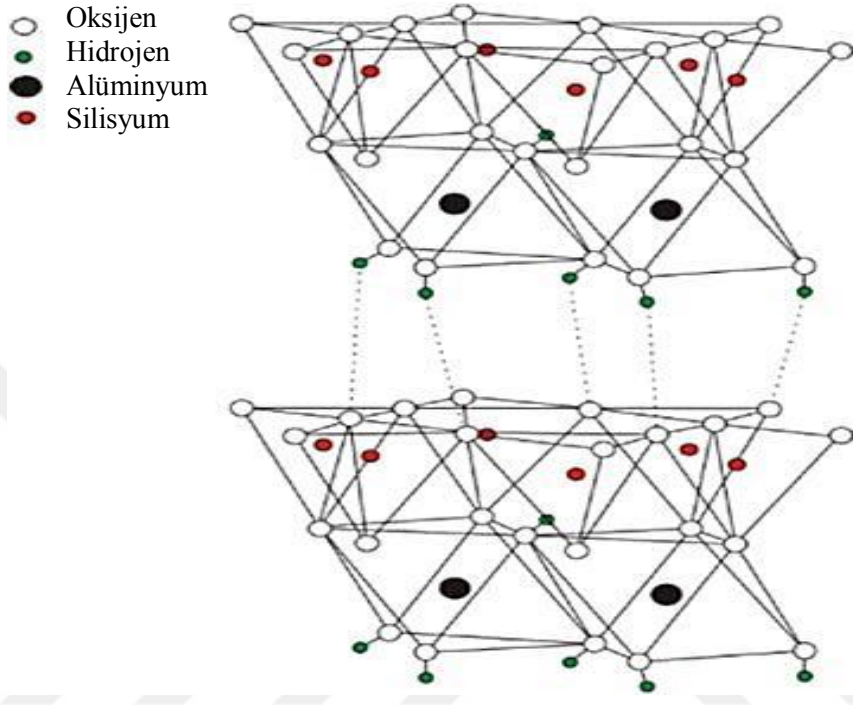
Kaolin dünyada en fazla İngiltere, Amerika ve Rusya'da çıkarılmaktadır. Türkiye'de kaolin yatakları hidrotermal yataklar olup Çanakkale, Balıkesir, Giresun, Eskişehir, Bilecik, Kütahya, Bursa, Kayseri, Nevşehir illerinde rezervleri bulunmaktadır

Sert bir kayaç olan granit yapısında yüksek oranda feldspat mineralleri bulundurmaktadır. Yeraltında lavların çok yüksek sıcaklıkta olması ile bazı volkanik aktiviteler ve atmosferik olaylar sonucu granitik veya yapısında feldspat içeren başka volkanik kayaçlar ufalanıp yumuşar, yapıdaki feldspat mineralleri uzun bir süreç sonucu kaoline dönüşür. Bu sürece kaolinleşme denilmektedir. Kayaçdaki silika, SiO₂'nin bir bölümü Al₂O₃ ile birleşip kaolini oluştururken fazla olan bir kısmı ise dışarı atılır. Dışarı atılamayan SiO₂ cevherde serbest şekilde yada kaolinleşmede opal bantlar şeklinde kalmaktadır. Silisin bünyeden fazla miktarda atılması kaliteli kaolin eldesinde önemli faktörlerdendir. Serbest silisli kaolinler ise daha çabuk ayrıştıktlarından dolayı süzülebilirlik özelliği kazanmış olur.

1.3.3.1. Kaolinin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Kaolin gevşek yapılı, toprağımsı, yumuşak, mat görünümlüdür. Beyaz renkte şişme özelliği olmayan bir malzemedir. Kaolinin ateşe dayanıklılığı yüksektir (1750-1770 °C) . Kaolinin önemli özelliklerinden bir diğeri ise geniş pH aralığında kimyasal açıdan atıl olmasıdır. Diğer bir özelliği ise soda, su ve bazı organik malzemeler eklenmesi ile döküm yapılabilir özellik kazanmasıdır. Düşük ısı ve elektrik iletkenliğine sahiptir. Kaolinin ekonomik olması da tercih edilmesinde önemli rol oynamaktadır. Kaolinit, (Al₂Si₂O₅(OH)₄), kaolinin hammaddesinin önemli bölümünü oluşturan minerallerdir (Cheng ve ark., 2012). Kaolinit mineralleri beyaz renkli, yoğunluğu

2.2–2.6 g/cm³, erime noktası 1850 °C’ dir. Mineral bileşimi SiO₂, Al₂O₃ ve H₂O içerir. Kaolinin tabakalı kristal yapısı birbirine bağlı dörtyüzlü ve sekizyüzlü iki tabakadan oluşmaktadır. Kaolinin kristal yapısı Şekil 1.12’de gösterilmektedir.



Şekil 1.12. Kaolinin kristal yapısı (Cheng ve ark., 2012)

1.3.3.2. Kaolinin kullanım alanları

- Kaolin özellikle kağıt ve seramik sanayisinde kullanılmaktadır. Kuşe kağıt üretiminde tabaklar arası oluşan ufak çatlakların doldurulmasında, parlaklık, düzlük vermede kaolin kullanımı kağıt kalitesini arttırmaktadır. Kağıt üretiminde ilaveten dolgu maddesi olarak da kullanılmaktadır. Kağıt pulpünden daha ekonomik olması kağıt üretiminde maliyetin düşmesinde de etkili olmaktadır.

- Seramik endüstrisinde sıhhi tesisat, refrakter tuğla, porselen, karo ve izolator üretimlerinde kullanılmaktadır.

- Porselen üretiminde hamurun temel malzemesi kaolindir. Cam elyafı üretiminde, izolasyon ve plastik güçlendirilmesi proseslerinde kullanılır.

- Aynı zamanda dolgu maddesi olarak boya sanayisinde de kendisine kullanım alanı bulmuştur. Diğer taraftan kaolin çimento, deterjan, kalem, ağartıcı, ilaç

sanayi, adsorpsiyon, cam, tekstil, kimya sanayisinde gibi geniş kullanım alanına sahiptir (Aref A. AL-Shameri, 2009).

1.3.4. Aljinat

1883 yılında Stanford tarafından kahverengi deniz yosunlarından ilk defa aljinat elde edilmiştir. Aljinatlar çoğunlukla kahverengi deniz yosunlarından (*Macrocystis*, *Eklonia*, *Ascophyllum*, *Laminaria*, *Fucus*, *Pelvetia* gibi), bunun yanında bazı mikroorganizmalardan (*Azotobacter vinelandii*, *Pseudomonas* gibi) ve diğer bazı bakterilerden (*Azotobacter crococom*, *Azotobacter vinelandii* gibi) elde edilmektedir (Siddaramaiah ve ark., 2008). Kahverengi alglerin hücre çeper ve matrikslerinde bulunan aljinatlar algin kuru ağırlığının yaklaşık % 40'ını oluşturur (Torres ve ark., 2007; Andriamanantoanina ve Rinaudo, 2010).

Aljinatlar, aljinik asit tuzlarıdır. Doğal ortamlarda aljinik asidin kalsiyum, sodyum, potasyum, amonyum tuzları halinde bulunabilirler. Aljinik asit iki monosakkaritten oluşmaktadır. Bunlar; β -(1-4) bağlı mannuronik asit (M) ve α -(1-4) bağlı L-guluronik asit (G) birimlerdir (Şekil 1.13.) (Rinaudo, 2008). Bu bileşenlerin oranı aljinik asidin elde edildiği kaynak materyale göre değişiklik gösterir.



β -(1-4) bağlı mannuronik asit (M)

α -(1-4) bağlı L-guluronik asit (G)

Şekil 1.13. Aljinik asit birimleri (Meng ve Liu, 2013)

Aljinatın fizikokimyasal özellikleri, polisakkarit yapısı monomerlerin oranına (M/G), kopolimer monomerlerin dağılımına, sırasına, kaynak olarak kullanılan malzemenin cinsi/türüne, doku yapısına, toplandığı mevsime, coğrafi özelliklere göre değişiklik göstermektedir (Rioux ve ark., 2007; Torres ve ark., 2007). Örneğin yapıda G-blok miktarının yüksek olması jel oluşum kapasitesini arttırırken, M-blok miktarının yüksek olması azaltan etki göstermiştir.

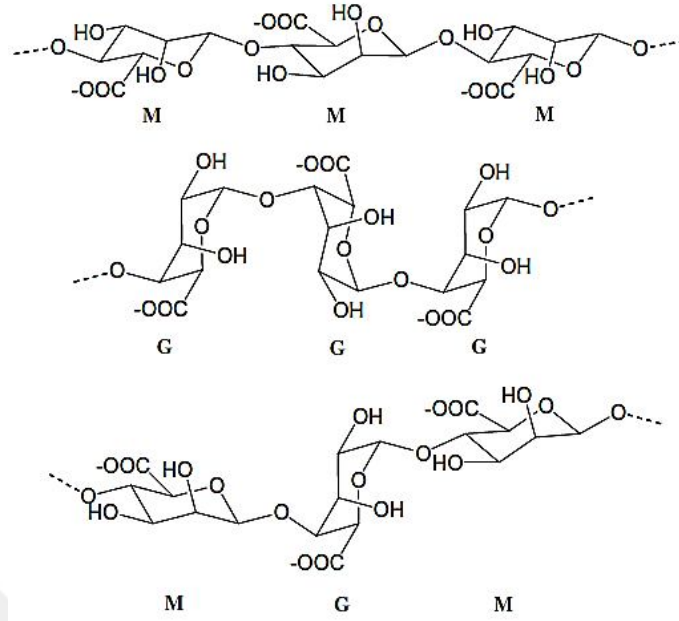
Toksik özelliği, tadı, kokusu yoktur. Aljinat gibi doğal biyopolimerlerin genellikle metal adsorpsiyon kapasitelerinin yüksektir (Pathak ve ark., 2009). Biobozunur bir lineer kopolimerdir. Aljinik asit tek değerlikli katyonları (Na^+ , K^+ , NH_4^+) suda çözünür. Kalsiyum aljinat suda çözünmez (Kadokawa ve ark., 2005). En önemli özellikleri jel formuna geçebilmeleri ve emülsiyon ve sulu ortamlarda stabilizasyonu sağlayabilmeleridir.

Aljinik asidin sodyum tuzu olan SA dallanmamış, düz zincir yapıdadır (Sen ve ark., 2010). Sodyum aljinat soğuk suda viskoz halde çözünür. SA'nın Ca^{2+} çapraz bağlanması $\text{Ca}^{2+}/\text{-COOH}$ stokiyometrik oranda olduğu için oluşan yapı çoğunlukla çözünmez yapı oluşturduğu için film, kapsül, lif gibi formlarında hazırlanarak gıda ve biyomedikal sektörlerinde kullanım alanları bulmuştur. SA'nın zincir yapılarına göre reaktivite sıralaması; GM ve MG<MM<GG şeklindedir (Andriamanantoanina ve Rinaudo, 2010). İnsan sağlığına zararlı olan toksik metalleri bağlayabilmektedir (Pathak ve ark., 2009).

1.3.4.1. Aljinatın kimyasal yapısı

Aljinat $\beta\text{-D}(1\text{-}4)\text{-Mannuronik Asit (M)}$ ve $\alpha\text{-L}(1\text{-}4)\text{-Guluronik Asit (G)}$ monomerlerinin değişik kompozisyonlarından ve bloklarından oluşur. Örneğin polimannuronik asitten oluşan M-blokları ve poliguluronik asitten oluşan G-blokları tekrarlanmasıyla MMMMGGGG homopolimerik 2 bloklu kopolimeri şeklinde yada alternatif sıralamanın MG-blokları tekrarlama ile MGMGMG kopolimeri yapılarında olabilir (Bu ve ark., 2005; Matsumoto ve ark.,1992). Monomerlerin glikozid bağlanmalarıyla oluşan düz zincirli biyopolimerlerin molekül ağırlık yelpazesi oldukça geniştir (50-100000 birim).

Zincir yapısını oluşturan blok sıralama farklılıklarına göre polimer değişik geometrik şekillerde oluşur. Mannuronik blokları $4C_1$ konformasyonunda düz zincir şeklinde iken guluronik blokları $1C_4$ konformasyonları kurdele yapısındadır. Aljinatdaki M ve G birimlerinin ve bunların düzenlenmesi ile elde edilen MM ve GG gruplarının yapısı Şekil 1.14'de verilmiştir.



Şekil 1.14. Aljinat yapısı (Bu ve ark., 2005)

Jelleşmede zincir yapısında Guluronik asit miktarının fazla olması poroziteyi artırır, jelin mekanik dayanıklılığını artırır, ısıya dayanıklı, sert ama kolay kırılan, jelleşmeyi bozan asit ve şelatlaştırıcı bileşiklere karşı kararlı yapı oluşturmaktadır. Jel oluşumunda büzülme az olur ve kuruyunca şişme az görülür. Mannuronik asit miktarının artması ile jel yumuşak, elastik olur. Jelleşmede büzülme oluşur, jelin gözenekliliği azalır (Jejurikar ve ark., 2011).

Alginat Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} gibi birçok iki değerlikli katyonlarla hidrojel oluşturur. Aljinat yapısındaki (hidroksil, karboksil, amid, amin gibi) fonksiyonel gruplar metal grupları bağlayabilir. Metal iyonlarına karşı ilgisi zincir yapıdaki G bloklarının artması ile artmaktadır (Draget ve Taylor, 2011). Guluronik asit bakımından zengin aljinatlarda bağlanma kuvvetlidir. Nedeni ise Guluronik asit yapısındaki hidroksil ve karboksil fonksiyonel grupları arasındaki mesafe mannuronik aside kıyasla daha kısa olması nedeniyle iki değerlikli katyonlarla guluronik asit arasında bağlanma gerçekleşmesinden dolayıdır. Genel olarak karboksil grupları metal bağlamada etkilidir.

İki değerlikli katyon ile sodyum aljinat arasındaki reaksiyon Eşitlik 1.20.'de gösterildiği gibidir;

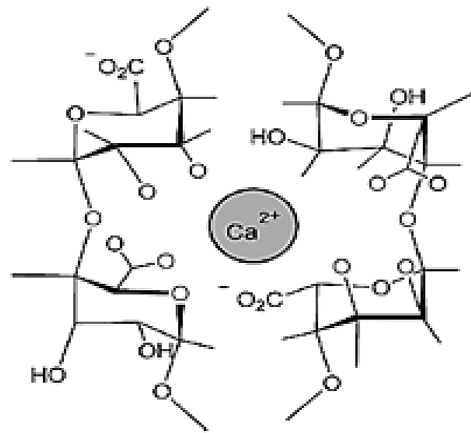


1.3.4.2. “Yumurta kutusu” modeli

“Yumurta kutusu” modeli aljinat polimerlerinin iki değerlikli katyonlarla bağlanmasını anlatmak için yararlanılan tanımlamadır (Şekil 1.15.). aljinat ile Ca^{+2} , Ba^{+2} , Sr^{+2} , Zn^{+2} , Cu^{+2} , Cd^{+2} ve Co^{+2} gibi katyonlar arasında çapraz bağlanmalar oluşmaktadır. Aljinat yapılarında hidroksil (-OH) ve karboksilat (COO^-) fonksiyonel gruplara sahiptirler. Jelleşme, karboksil grupları ile divalent iyonlar arasında etkileşimden oluşur (Gombotz ve Wee, 2012). Jelleşme sırasında Ca^{2+} iyonları ilavesiyle aljinat zincirleri arasına Ca^{2+} iyonlarının yerleşmesiyle oluşturdukları üç boyutlu ağ yapı yumurta kutusundaki yumurtalara benzetildikleri için “yumurta kutusu” (egg-box) modeli denilmektedir (Banerjee ve ark., 2007).

Aljinatlar iki değerli iyonlarla tek değerli iyonlarla olduğundan daha fazla jelleşme eğilimi gösterirler. Smidsrod 1972 yılında yaptığı çalışmaların sonucunda sodyum aljinatın oluşturduğu jellerin jel kuvvetinin $\text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ sırasıyla değiştiğini gözlemiştir.

Jelleşme koşulları yapının mekanik özelliklerini etkileyen faktörlerdendir. Örneğin düşük sıcaklıkta Ca^{2+} iyon difüzyonunu yavaşladığı için çapraz bağlanmalar daha yavaş olurken, daha sıkı, mekanik dayanıklılığı daha yüksek yapıların oluşumu gerçekleşmektedir (Augst ve ark., 2006).



Şekil 1.15. Yumurta kutusu modeli yapısı (Yoon ve ark., 2014)

1.3.4.3. Aljinatın kullanım alanları

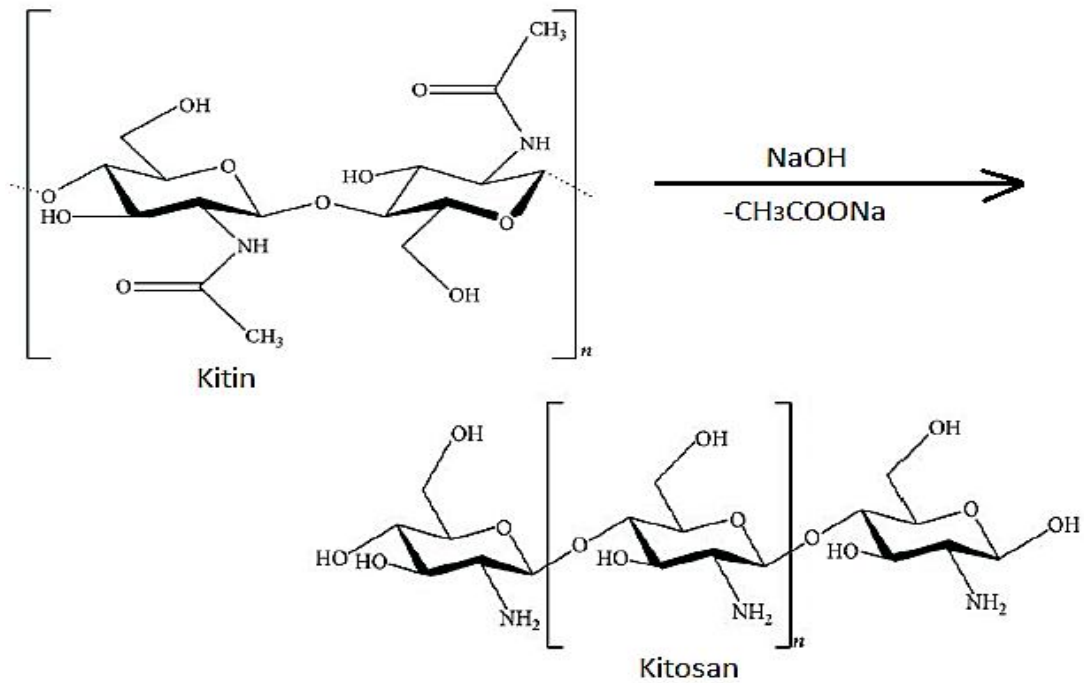
- Doğal kaynaklı polimerlerden olan aljinat yüksek biyoyararı, suya dirençli, biyobozunabilirlik, toksik olmaması özelliklerinden dolayı geniş kullanım alanına sahiptirler (Zactiti ve Kieckbusch, 2006). Tekstil sanayisi, biyomedikal uygulamalar, gıda ve sağlık sektörü, kağıt sanayisi, inşaat sektörü, ağır metal giderimi gibi birçok kullanım alanına sahiptir (Roger ve ark., 2006).
- Tekstil sanayide boyanın kıvamını arttırmada, kumaşın ateşe dayanımını arttırmada, boya koyulaştırmada, kumaş dokusunu sıklaştırmada, su geçirgenliği azaltmada kullanılmaktadır (Sen ve ark., 2010).
- Aljinatın toksik özelliği olmaması sayesinde gıda endüstrisinin birçok alanında kullanılmaktadır. Gıda endüstrisinde jelleştirici, emülsiyon dengeleyici, puding, dondurma, mayonez üretiminde kıvam arttırıcı, yine dondurma üretiminde buz tanecikleri oluşumunu engellemede stabilizatör olarak kullanılmaktadır. Aljinik asit tuzunun suyla şişme özelliğinden yararlanarak birçok diyet ürünüde kullanılmaktadır.
- Doğal hallerinde şeffaf olmasından yararlanılarak boyayı kabul ederek istenilen renk elde edilir. Boyada aljinatın asıl görevi emülsiyon sabitleyici, akıcılığı azaltma, pigmentlerin zarar görmesini engellemektir.
- İnsan vücuduna uyum gösterdiğinden ve toksik olmadığından dolayı ağız ve diş sağlığında, açık yara tedavilerinde, biyomedikal ve biyoteknolojik uygulamalarda ana veya yardımcı madde olarak kullanılmaktadır. Kemik, kırık, cilt, kalp ve karaciğer doku yenilenmesinde kullanılmaktadır.
- İlaç olarak kullanılan kremlerin homojen ve stabil olmaları için yardımcı madde olarak kullanılmaktadır. Jel veya film formlarında koruyucu tabaka olarak kullanılmaktadır. Dermatolojik olaylarda sargı bezi üretiminde, diş kalıbı, olarak kullanılmaktadır.
- Kağıt sanayisinde baskı kalitesinin arttırılmasında, kağıt parlatılması, dolgu malzemesi olarak, kozmetik sektöründe nemlendirici üretiminde kullanılmaktadır. İnşaat sektöründe asfalt, dış örtü maddesi, yol, beton karışımında dolgu maddesi, hava alanı pistlerinde kullanılmaktadır. Kırılmaz cam, camların ses ve izolasyonunda kullanılır. Dehidrasyon çalışmalarda membran olarak kullanılmaktadır (Siddaramaiah ve ark., 2008; Huang ve ark., 2012).

1.3.5. Kitosan

Kitosan ilk kez Henri Bracannot tarafından 1811 yılında mantar yapısında bulunmuştur. Istakoz, karides ve yengeç gibi deniz kabukluların dış iskeletlerinin, fungal biyokütlelerinin yapı elemanlarından olan kitinin N-deasetilasyonu ile türetilen aminopolisakkarittir. Su ürünlerinin işlenmesi sonucu atık durumundaki deniz kabukların dış iskeleti önemli bir kitin kaynağı olarak kullanılırken tüm yıl boyunca eldesi, homojen kompozisyonu, demineralizasyon basamağına ihtiyaç olmaması funguslardan kitin eldesini, kabuklara kıyasla daha avantajlı hale getirmiştir.

Kitin doğada selülozdan sonra en bol bulunan ikinci biyopolimerdir. Kitinin çözünürlüğü sınırlı olup yüksek toksik özellikli bazı çözücülerde (hegzafloroaseton, LiCl, hegzafloro-2-propanol, dimetilasetamid) çözünmesi, endüstriyel alanlarda kullanım alanını daraltmıştır.

Kitosan kitinin deasetilasyonu ile elde edilmektedir (Şekil 1.16.). Kitosanın özellikleri deasetillenme derecesinden, kitinin özelliklerinden, molekül ağırlığından etkilenmektedir. Kitosanın molekül ağırlığı 50-2000 kiloDalton (kDa) arasındadır. Molekül ağırlıklarına göre düşük, orta, yüksek molekül ağırlıklı olarak gruplandırılır.



Şekil 1.16. Kitinin deasetilasyonu ile kitosan eldesi

Kitosanın tuzları (kitosan klorit, kitosan glutamat gibi) genellikle suda çözünürler. Çözünürlük deasetilasyon derecesine (DD) bağlıdır. DD, % 40-100 aralığında gerçekleştirilebilir. Düşük DD sahip kitosan $> \text{pH } 9$ değerlerinde çözünürken yüksek DD sahip kitosan ise $\leq \text{pH } 6.5$ çözünür. Genellikle asidik ortam için asetik asit çözeltileri kullanılmaktadır. Kitosanın yapısında bulunan amin grupları çözünmede protonlanır böylece kitosan pozitif yüklenir (Lee ve ark., 2004). Kitosan katyonik poliamindir. Bu yapısı sayesinde negatif yüklü polimerlerle, makromoleküllerle, polianyonlarla etkileşebilirler.

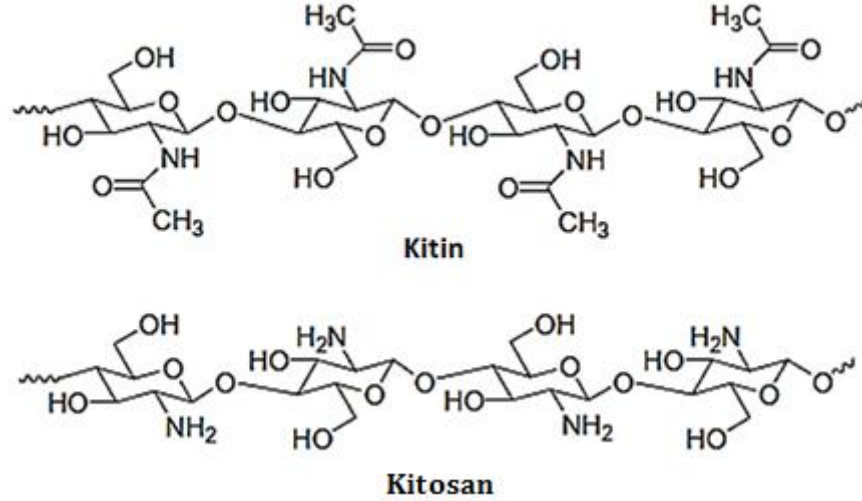
Diğer taraftan asidik ortamlarda çözündüklerinden dolayı bu ortamlarda adsorban olarak kullanımlarında çözünürlüğünün önüne geçebilmek için çapraz bağlayıcılar gerekmektedir. Yapıdaki fonksiyonel gruplar sayesinde çapraz bağlayıcılarla bağlanabilirler, aktifleştircilerle aktifleşebilirler, şelatlaşabilirler, kompleks oluşturabilirler. Kitosan ağır metaller ve boyalar dahil olmak üzere birçok kirleticinin uzaklaştırılmasında kullanılan mükemmel bir doğal adsorban olması nedeniyle kitosan hakkında yapılan çalışmalar gün geçtikçe artmaktadır.

Kokusuz, tatsız, katı durumda donuk sarı-beyaz renkte, yenilenebilir, bol bulunan, hidrofilik özellikte, maliyeti düşük ve verimli elde edilebilen, toksik olmayan, insana ve çevreye zararı olmayan, biyoyoumlu ve biyobozunur, asit giderici, antiülser, antitümör, antimikrobiyal, antioksidant, antibakteriyel ve antifungal etki gibi biyoetkileri olan, çözmek için zararlı organik çözücülere ihtiyaç duyulmayan bir biyopolimerdir (Qi ve ark., 2004; Koç ve Özkan, 2011). Kitosanın mikro ve nanoparçacıklarını hazırlamak oldukça kolaydır. Ayrıca su ve yağ bağlama potansiyelleri yüksek olup film, fiber ve küre formlarına dönüştürülebilirler.

1.3.5.1. Kitosanın kimyasal yapısı

Kitosan eldesi atık kabuklardan kitinin ayrılması, kitinden kitosanın eldesi basamakları şeklindedir. Kitosan eldesinde süreç deproteinizasyon, demineralizasyon, ağartma ve deasetilasyon basamaklarından oluşmaktadır. Deproteinizasyon, demineralizasyon, dekolorizasyon ve deasetilasyon basamakları arasında en uzun süre deasetilasyon aşamasıdır. Deniz canlılarının kabuklarından kitin elde etme aşamaları mantardan elde etme aşamalarından farklı olarak demineralizasyon ve deproteinizasyon basamaklarını içerir.

Kitinin molekülerini alkaline deasetilasyonu sonucu kitosan (1-4)-2-amin-2-deoksi- β -D-glukan ve (1-4)-2-asetamid-2-deoksi- β -D-glukan) üretilir (Prabu, 2012).



Şekil 1.17. Kitin ve kitosanın kimyasal yapısı (Sajomsang, 2010)

DD'ne göre kitosandaki azot miktarı % 5-8 arasında değişir. Sahip oldukları amino grupları kitosanı kimyasal modifikasyonu için uygun hale getirir. Şekil 1.17.'de kitinin kimyasal yapısı ve kitinin deasetillenmesi sonucu yapısındaki asetil gruplarının ayrılmasıyla oluşan kitosanın kimyasal yapısı gösterilmiştir. Kitosan primer (C-6), sekonder (C-3) pozisyonlarında hidroksil grupları ile (C-2) pozisyonunda amin gruplarına sahiptir (Jiang ve ark., 2009). Bu gruplar kolaylıkla kimyasal modifikasyona uğrayabilirler ve böylece kitosanın mekaniksel-fiziksel özelliklerini, çözünürlüğünü değiştirirler. Kitosan ve kitin arasındaki tek fark C-2 pozisyonundaki asetamid (NHCH_3CO) yerine amin grubunun ($-\text{NH}_2$) bulunmasıdır.

1.3.5.2. Kitosanın kullanım alanları

Kitosan suyu adsorbe etme, oksijen geçirme, biyoyumlu film olabilme gibi özelliklere sahip olmasından dolayı tıp, tarım, biyoteknoloji gibi birçok alanda kullanım alanına sahiptir. Atık su iyileştirmede; ağır metal iyonlarının, protein, boya, aminoasit, organik bileşiklerin giderilmesinde kullanılmaktadır. Diğer taraftan çevre kirliliğine neden olan radyoaktif atıkların uzaklaştırılmasında da kullanılmaktadır. Kitosanın diğer endüstriyel alanlardaki uygulamalarına örnek verecek olursak;

- Kozmetik (saç spreyi, şampuan, oje, nemlendirici üretimi)

- Biyoteknoloji (enzim immobilizasyonu, protein ayırma, kromatografik uygulamalar)
- Tarım (tohum kaplama, gübre üretimi, kontrollü tarım ilaçları salınımı)
- Gıda (içeceklerin temizlenmesinde, renk dengesinin, koku ve tat dengesinin sağlanmasında)
- Tıp (bandajlar ve süngerlerde, yara ve yanık tedavileri, yapay kan damarı üretimi, cerrahi iplik, yapay deri, kontakt lens üretimi)
- Kağıt hamuru ve kağıt endüstrisi (yüzey işleme, fotoğraf kağıdı üretimi, karbonsuz kağıt üretimi)
- Su işleme (boya ve ağır metal uzaklaştırma, filtrasyon).

1.3.6. Aktif Karbon

Aktif karbon genel olarak mikrokristal yapılı karbonunun grafitik hali olmayan yüksek yüzey alanına sahip gözeneklerden oluşmuş madde olarak tanımlanır. Aktif karbon şekilsiz birçok karbonumsu maddeleri ihtiva etmektedir. Yapısını ifade eden kimyasal bir formül yoktur. Yüksek yüzey alanından dolayı aktif karbon diğer adsorbanlara göre daha kullanışlı olup popülaritesini korumaktadır. Aktif karbon sulu çözeltilerde ağır metallerin giderilmesinde yaygın kullanılan organik yapıya sahip maddelerdir. Aktif karbonun yüzey alanı çok büyüktür yüksek yüzey reaktivitesine sahiptir ve metal tutmada bünyesinde bulunan por büyüklükleri dağılımı ile metal tutmada alternatif bir kaynaktır. Yüksek yüzey alanı kristal tabakalar arasındaki mikropor yapı üzerinde mikro gözeneklerinin olması ile meydana gelir. Aktif karbonların yüzey alanı $50 \text{ m}^2/\text{g}$ dan başlar $3000 \text{ m}^2/\text{g}$ a kadar gider.

Adsorpsiyon prosesinde üç mekanizma türü olan sterik etki, denge ve kinetik etkili olduğundan adsorbanın por yapısı adsorban-tutulan etkileşimi için önemlidir. Sterik ayırma mekanizmasında küçük molekülli yapılar por gözeneklerine girerken büyük moleküller adsorban tarafından dışlanır. Kinetik mekanizmasında ise tutulan türlerin farklı difüzyon hızlarına bağlı olarak mekanizma yürümektedir. Denge mekanizmasında adsorplanan maddelerin adsorbana farklı bağlanma yeteneklerine bağlı olarak aktif karbon üzerinde tutulmaları gerçekleşir. Aktif karbon ağır metallerin tutulması van der Waals çekim kuvvetleri, elektrostatik çekim yada kimyasal bağlarla karbonun iç gözenegine yerleşmesi şeklinde olur. Aktif karbon genel olarak; toz, granül ve pellet aktif karbon olarak üçe ayrılır.

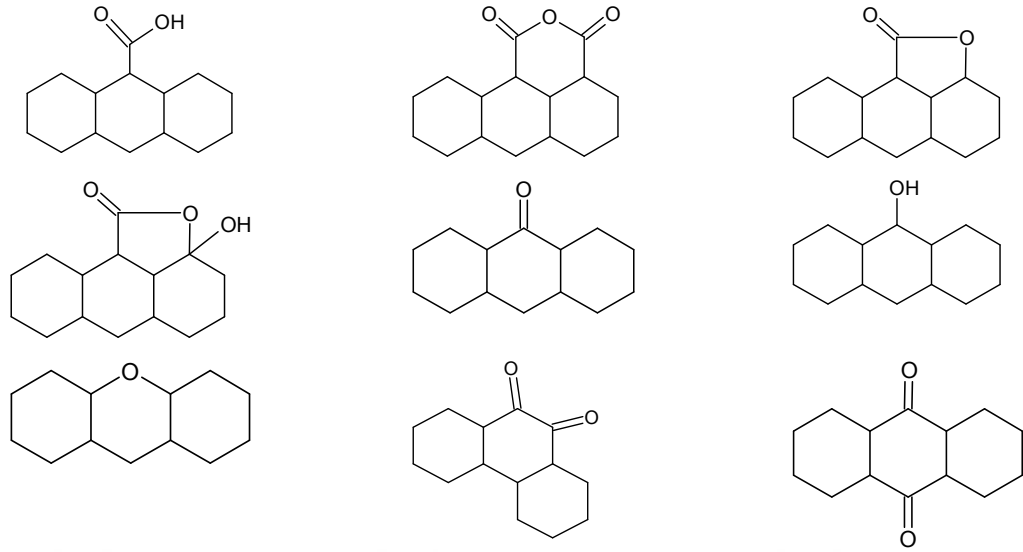
- Toz aktif karbon (PAC); 0.18 mm'den daha küçük boyutlardaki aktif karbondur. Yüzey alanı geniştir. Toz aktif karbon hava temizleme, kimyasal saflaştırma ve katalizörler, ilaç sanayi ve su arıtımında yaygın olarak kullanılmaktadır.
- Granül aktif karbon (GAC); 0.2-5 mm boyut aralığındaki aktif karbondur. Düzenli bir şekile sahip değildirler. PAC ile kıyaslandığında daha küçük dış yüzey alanı ve daha büyük tanecik boyutuna sahiptir. Hava temizleme, otomatik emisyon kontrolü, kimyasal saflaştırma ve katalizörler, madencilik ve ilaç sanayinde çok kullanılmaktadır.
- Pellet aktif karbon; 0.8-5 mm çapında, basınçla sıkıştırılarak oluşturulan silindirik şekilli aktif karbondur. Daha çok gaz fazı uygulamalarda kullanılmaktadır.

Aktif karbon üretiminde yapılan çalışmalarda çok sayıda değişik hammaddeler kullanıldığı görülmüştür. Aktif karbonun hammaddesi seçilirken; bileşiminde karbon içeriği fazla olması ve inorganik madde içeriği az olması, bol ve kolay bulunması dikkat edilen noktalardandır. Ayırma işlemlerinde adsorban seçiminde anahtar faktörler ekonomi prosesin sürekliliği ve adsorbanın teminidir. Bizim çalışmamızda kullandığımız biyokütle kompleks yapıda olup ana unsurları bitki hücrelerini oluşturan selüloz, hemiselüloz ve ligninden oluşan kompozit maddedir. Genel olarak baktığımızda adsorban % 60-85 selüloz ve hemiselüloz kalan kısmı ise lignin moleküllerinden oluşmaktadır. Adsorban içindeki selüloz ve hemiselüloz yapılar lignin moleküllerine hidrojen bağları ve kovalent bağlarla sıkıca bağlıdır.

1.3.6.1. Aktif karbon özellikleri

Aktif karbon tabakalı yapıdadır. Organik kökenli aktif karbonun bileşiminin büyük kısmı karbondan oluşmaktadır. Kalan kısmı ise oksijen, hidrojen, azot, kükürt içerebilir. Diğer taraftan yapısında kaynağına ve sentez sırasında kullanılan kimyasallara göre başka elementlerde bulunabilir.

Oksijenli hidrofilik yüzeyi arttırmak için karbon yüzeyine oksidasyon işlemi yapılır. Yüzeyde fonksiyonel gruplar karbonizasyon ve aktivasyon işlemleriyle sırasında aktifleştirici ajanlarla veya safsızlıklarla biyokütlenin etkileşimi ile oluşmaktadır. Aktif karbon yüzeylerinde çok sayıda karboksil, karbonil, eter, hidroksil, lakton, karboksil anhidrat, fenol grupları gibi fonksiyonel gruplar bulunmaktadır. Bu grupların başlıcaları Şekil 1.18.'de gösterilmektedir.



Şekil 1.18. Aktif karbon yapısındaki başlıca fonksiyonel gruplar

Aktif karbonların adsorpsiyon karakteristikleri onların kimyasal ve fiziksel yapısına bağlı olarak değişmektedir. Por ağı ve büyüklüğü adsorplamada önemlidir. Aktif karbon gözenekli karbon yapısını geliştirmek için dikkatli bir şekilde oksitleme işlemine tabi tutulur. Bu işlemde sonra gözeneklilik yüksek derecede artar ve gözenek boyutları genişlemiş olur. Bu şekilde yüzey alanı artmaktadır. 5 g aktif karbonun toz haline getirildikten sonra bir futbol sahası kadar yüzey kaplayabileceğini söylenebilir.

Aktif karbonun gözenekleri değişebilir boyutlara sahiptir. Genellikle bir nanomtereden birkaçbin nanometreye kadar değişebilen boyuttadır. Aktif karbon elde edildikten sonra mikro gözenek, mezo gözenek, makro gözenek gibi bölgelere sahip olur. Por çapı 50 nm den büyük olanlar; makropor olarak adlandırılır. Mezopor 2-50 nm aralığında çapa sahip olan aktif karbona verilen isimdir. 2 nm çapından küçük porlar mikropor olarak adlandırılır. Mikroporlar da yüzeye dağılım ve adsorpsiyon kapasitesi çok yüksektir. Küçük boyuttaki moleküller bu mikroporlardan geçebilir. Mikroporlu aktif karbonlar gaz ve sıvı faz uygulamalarında küçük moleküllerin adsorpsiyonunda etkili bir şekilde kullanılır. Mikroporlar 0.7 nm altında süper mikropolar ve ultra mikroporlara bölünebilir. Bunlar çok yüksek poroz yapıdadır. Mezo gözenekli olan genelde renkli maddelerin (büyük molekülü maddelerin) adsorpsiyonu için uygundur. Aktif karbonlarda mikro, mezo ve makro gözenekler Şekil 1.19’da gösterilir.



Şekil 1.19. Aktif karbonun gözenek yapısı

Aktif karbon parçacıkları çok gözenekli olduğu için yüzey üzerinde delikler ve tünellerin olduğu çok geniş yüzey alanları vardır. Bu alanların doldurulması değişik amaçlar için kullanılmaktadır. Bizim çalışmamızda su arıtımında Cu, Pb ve Cr gibi toksik kirleticileri sulu çözeltilerden uzaklaştırmak için kullanılmaktadır. Bu maddeler karbon gözenekler içindeki yüzeylere yapışır yada gözeneklerin içine geçer. Aktif karbon ile adsorpsiyon işleminde adsorpsiyonun boyutuna eki eden faktörlerin başlıcaları; adsorbanın tabiatı, yapısındaki karbonun tabiatı, adsorbatın konsantrasyonu, girişim yapan maddelerin etkisi, adsorbanın yüzey alanı, por sayısı, kimyasal bileşimi gibi fiziksel ve kimyasal özellikleri sayılabilir (Uchimiya ve ark., 2011).

1.3.6.2. Aktif karbonun üretimi

Aktif karbon yüzey alanı arttırılan odun, ceviz kabuğu, badem kabuğu, ahşap malzeme bitkisel atıklar, meyve çekirdekleri gibi yüksek karbon içeren birçok lignin, selüloz, hemiselüloz içeren yada linyit, genç kömürler, turba gibi yüksek karbonlu organik maddeler gibi maddelerden aktif karbon elde edilmesi son yıllarda oldukça çoktur. Aktif karbon elde edilmesini genel olarak materyallerin fiziksel yada kimyasal olarak aktivasyonları olmak üzere iki grupta inceleyecek olursak;

Fiziksel aktivasyon;

Fiziksel aktivasyon karbonizasyon ve aktivasyon basamaklarından oluşmaktadır.

Karbonizasyon;

Hammaddenin inert ortamda bünyesindeki nemin ve uçucu maddenin uzaklaştırılmasıyla temel gözenek yapının oluşturulduğu aşamadır. Bu basamak havasız ortamda karbon içerikli malzeme 500-700 °C arasında sıcaklıklarda nitrojen, oksijen gibi maddelerin malzeme yapısını terk ederek por bir hale gelip karbonun kalması şeklinde olur.

Aktivasyon;

Karbonlaştırma adımından sonra buhar ya da karbondioksit gibi maddelerle 800-1100 °C arasında aktifleştirilerek yüzey alanı daha çok arttırılır. Daha sonra aktif karbon su ve mineral asitle yıkanarak içeriğinde bulunan kül ve yabancı maddelerden arındırılmış olur. Karbonizasyonda oluşan gözeneklerin hacmi aktivasyon işlemiyle artar aynı zamanda yeni gözenekler de oluşur. Fiziksel aktivasyonda aktifleştirici ajan olarak özellikle endüstride en çok CO₂ ve buhar kullanılmakla birlikte klor, SO₂, amonyak gibi başka aktifleştiricilerde kullanılmaktadır.

Bunlardan buhar aktivasyonu; aktivasyon işleminde materyal buharın varlığında 900 °C civarında sıcaklıklarda gerçekleştirilir. Başlangıçta buhar ile karbonize edilen materyal su- gaz reaksiyonuna uğrar (Eşitlik 1.21.).



Su buharı aktivasyonunda oluşan H₂ gazı, katı karbon yüzeyindeki aktif noktalar ile tutulması nedeniyle reaksiyonu yavaşlamasına neden olmaktadır. Oluşan CO gazının varlığı ise olumsuz etki yapmamaktadır.

Karbondioksit aktivasyonu ise; buhar aktivasyonundan daha yüksek sıcaklıklara (900-1100 °C) ihtiyaç duyulmaktadır. Karbon içerikli madde ile CO₂ gazı arasında oluşan reaksiyon Eşitlik 1.22.'de verildiği gibidir.



Kimyasal aktivasyon

Kimyasal aktivasyon karbonizasyon ve aktivasyon şeklinde yaklaşık 600-850 °C aralığındaki sıcaklıklarda en yaygın olarak zinko klorür, fosforik asit ve potasyum

hidroksit olmak üzere bunlara ek olarak magnezyum klorür, sodyum hidroksit gibi aktifleştirici kimyasallar kullanılarak gerçekleştirilir. Mekanizma aktifleştirici kimyasala göre değişiklik göstermektedir. Mesala; lignin ile yapılan H_3PO_4 için aktivasyon sıcaklığı değerlerinin 500-600 °C arası en uygun değer iken KOH için ise 500-800 °C arasındadır. Kimyasal aktivasyon yöntemi fiziksel aktivasyona kıyasla daha düşük aktivasyon sıcaklık değerlerinde, daha kısa aktivasyon süresinde gerçekleşmektedir. Kimyasal aktivasyon ile daha geniş yüzey alanı sağlanmaktadır.

Kimyasal aktivasyonda susuz aktifleştiricinin karbon kaynağına ağırlıkça oranı impregnasyon oranı olarak tanımlanır. İmpregnasyon metodunda karbon numune aktif ajanlarla önceden karıştırılır. Daha sonra oda sıcaklığında kurutulur. Bir süre sonra aktivasyona tabi tutulur. Bu metotta hammadde ile aktifleştirici karbonizasyonda farklı yöntemlerle karıştırılmaktadır;

- Her ikisinin doğrudan fiziksel karıştırılması
- Belirli konsantrasyonlarda hazırlanılan çözeltilerinin karıştırılması
- Hamurumsu kıvamda yoğurulup 110 °C’de kurutulması şeklindedir.

Aktifleştiricinin belirli derişimdeki çözeltisi ile hammaddenin karıştırılması, bir süre oda sıcaklığında tutulduktan sonra belirli bir sıcaklığa kadar ısıt işlem uygulanması yine impregnasyon metotlarından (Budinova ve ark., 2006).

Daha bu metotları dışında birçok aktivasyon metotları kullanılmaktadır. Bunlara örnek verecek olursak; Mikrodalga metodu; karbon numune aktif ajanlarla karıştırılır ve mikrodalga da 10 dakika bekletilir.

Tek adım metodu; ham madde ve aktif ajanları kek haline getirilir kurutulur. 550-600 °C arasında fırında belirli bir süre kurutulur. Aktif hale gelen ürün saf su ile yıkanır ve tekrar kurutulur.

İki adım metodu; karbon numuneleri farklı aktif ajanlarla karıştırılır. Karışım 800 °C’de belirli bir süre aktivasyon yapılır, saf su ile yıkanır ve kurutulmaya bırakılır.

Aktif karbon elde edildikten sonra fiziksel olarak tanecik büyüklüğüne göre granül aktif karbon (GAC) toz aktif karbon (PAC) gibi ürünlere sınıflandırılabilir. Aktif hale getirildikten sonra malzemenin gözenek boyutları değişmektedir.

1.3.6.3. Aktifleştirme ajanları

Aktif karbon üretiminde çok geniş aralıkta kimyasal aktifleştirme ajanları kullanılmaktadır. Bunlar asitler, inorganik tuzlar, organik tuzlar ve bazlardır. Bunlardan

borik asit, kalsiyum fosfat, kalsiyum hidroksit, dolomit, demir klorür, magnezyum klorür, kalsiyum klorür, fosforik asit, nitrik asit, magnezyum sülfat, potasyum sülfat, sodyum hidroksit, sodyum fosfat, sodyum sülfat, sülfürik asit, çinko klorürü, EDTA, bakır sülfat, bakır nitrat ve bakır nitrat tuzu örnek gösterilebilir (Faller, 2009).

1.3.6.4. Aktif karbonun kullanım alanları

- Aktif karbonlar saflaştırma ve ayırma işlemlerinde birçok uygulama alanı bulmaktadır. Aktif karbon inorganik ve polar olmayan maddelerin adsorpsiyonunda yaygın kullanılmaktadır. Bunlardan mineral yağ, poliaromatik hidrokarbon, fenoller giderilmesinde yaygın kullanım alanına sahiptir. Halojenatlı (F, Cl, Br) maddelerin sulu çözeltilerden adsorpsiyonunda kullanılır.
- Koku, tat gideriminde çeşitli fermantasyon ürünlerinin temizlenmesinde ve su içinde çözünmeyen apolar maddelerin giderilmesinde kullanılmaktadır.
- Aktif karbon kullanma tekniği belediye atıksu tesislerinde veya içme suyu tesislerinde kullanılmaktadır. Arıtım tesislerinde yüzme havuzları için su arıtımı ve atık sulardan toksik metallerin giderilmesinde kullanım alanı bulur.. Uygulamalarında kesikli ve kolon çalışmalarına sıkça rastlanır.
- Renkli sıvıların renk giderimi için özellikle aktif karbon kullanılmaktadır. Şeker sanayisinde seker şurubuna istenmeyen renk vericilerin giderilmesinde kullanılmaktadır. .
- Elektrot çözeltilerinin saflaştırılmasında aktif karbon yaygın olarak kullanılmaktadır. Bazı organik maddeler kaplamada parlaklık, yumuşaklık gibi özellikleri geliştirmek için eklenmektedir. Aktif karbon ile bu istenmeyen kirlilikler uzaklaştırılarak arzu edilen kaplama performansı yeniden sağlanır.
- Altın arıtmında, metal ekstraksiyonunda, ilaç sanayide, kirli hava emisyonları, baca gazı, ekzos gazı gibi gazların temizleme aracı olarak, gaz maskeleri ve filtre maskelerinde, hava filtrelerinde gibi birçok uygulama alanına sahiptir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Kitosanın Adsorpsiyon Özellikleri ile İlgili Literatür Bilgisi

Becker ve ark. (2000), kitosanın asidik ortamlarda çözünmeyen boncuklarını elde etmek için dialdehit ve tetrakarboksilik asit ile çapraz bağlamışlar, hazırladıkları boncukları, kimyasal olarak modifiye edip Ni, Zn ve Cd metal iyonların adsorplama kapasitelerini arttırmışlardır.

Schmuhl ve ark. (2001) yılında çapraz bağlı kitosan ile Cu(II) ve Cr(VI) metallerinin sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasını çalışmışlar, Cr(VI) iyonu için optimum pH'ı 5 olarak bulmuşlar ve kitosanın kapasitesi 78 mg/g'dan çapraz bağlı kitosanın adsorpsiyon kapasitesi 50 mg/g'a düştüğünü rapor etmişlerdir. Cu(II)'da pH'ın geniş bir etkisinin olmadığını görmüşlerdir. Cr(VI) için Langmuir izotermine, Cu(II) için ise Freundlich izotermine daha uygun olduğunu söylemişlerdir.

Rojas ve ark. (2005), çapraz bağlı kitosan üzerine kromun adsorpsiyonunu çalışmışlardır. En uygun pH değerini 4 olarak bulmuşlar ve Cr(VI) pH < 3.0 aralığında kısmen indirgendiğini rapor etmişlerdir. Verilere göre proses hem Langmuir, hem de Freundlich izotermiyle uyumaktadır.

Chatterjee ve ark (2010), Kongo kırmızısının karbon nanotüple aşıl原因an kitosan boncukları ile adsorpsiyonunu araştırmışlardır. Deneysel verilerin ışığında Langmuir izoterminin uygun olduğunu görmüşler ve maksimum kapasiteyi 450.4 mg/g olarak bulmuşlardır.

Wan-Ngah ve Fatinathan (2010), sentezledikleri Kitosan-tripolifosfat boncukları ile Cu(II) ve Pb(II) adsorpsiyonuna başlangıç metal konsantrasyonunun, başlangıç pH'ının, adsorban dozunun, sıcaklığın etkisini çalışmışlardır. Başlangıç pH değerleri 1-6 arasında değiştirilmiş ve optimum pH değerleri ikisi için de 4.5 olarak bulunmuştur. pH 6'dan büyük değerlerde ise her iki metalinde hidroksitleri halinde çöktükleri rapor edilmiştir. Deneysel veriler ışığında Langmuir, Freundlich ve D-R izoterm modelleri çizilmiş, maksimum kapasite Pb(II) için 57.33 mg/g ve Cu(II) için ise 26.06 mg/g olarak hesaplanmıştır. Her iki metal için hesaplanan termodinamik parametreler sistemlerin endotermik olduğunu göstermiştir.

Kyzas ve ark. (2009) Cu(II) ve Cr(VI) iyonlarının sulu çözelti ortamından uzaklaştırılmasında graftlaşmamış kitosan, akrilamid ile graftlaşmış kitosan ve akrilik asitle graftlaşmış kitosan kullanmışlardır. Deneysel verilerden yapılan çıkarımlara göre;

hem Langmuir hem Freundlich izotermelerinin adsorpsiyona uygun olduğu ve Cu (II) adsorpsiyonunda maksimum kapasiteye pH 6'da 318 mg/g akrilamid ile graftlanmış kitosanın sahip olduğu görülmüştür.

Wen ve ark. (2011) yaptıkları çalışmada kitosan ile uçucu kül kompozitini hazırlamışlar ve kitosan, uçucu kül ve kitosan/uçucu kül kompozitini Cr(VI) adsorpsiyonunda kullanmışlardır. Adsorpsiyon deneyleri için en uygun temas süresini 50 dakika ve en uygun pH değerini ise 5 olarak bulmuşlardır. 288-328 K arasında değişen sıcaklık çalışmaları sonucu adsorpsiyon prosesinin ekzotermik olduğunu bulmuşlardır. Langmuir adsorpsiyon izotermi sisteme en uygun izoterm ve maksimum adsorpsiyon kapasitesini 288 K sıcaklığında 33.27 mg/g olarak bulmuşlardır.

Laus ve ark. (2011) kitosana önce epiklorhidrin (ECH), daha sonra tripolifosfat (TPP) bağlayarak yeni adsorban (CTS-ECH-TPP) hazırlamışlar ve SEM, CHN, EDX, FT-IR ve TGA analizlerini yaparak karakterizasyonlarını yapmışlardır. (CTS-ECH-TPP) ile kesikli sistemde Cu(II) ve Cd(II) adsorpsiyonu çalışmalarını yapmışlardır. Adsorpsiyona pH değişiminin etkisi incelenerek pH değerleri 2-9 arasında değiştirilmiş ve en uygun pH değeri Cu(II) için pH 6; Cd(II) için pH 7 olduğunu söylemişlerdir. Cu(II) ve Cd(II) için maksimum adsorpsiyon kapasitelerini Langmuir izotemine göre sırasıyla 130.72 ve 83.75 mg/g olarak hesaplamışlardır.

Aydın ve Aksoy (2009) ticari satın aldıkları kitosanı sulu çözeltilerden Cr(VI) metal iyonlarının taşınmasında kullanmışlardır. Adsorpsiyon deneylerinde pH etkisi için pH değerini 1.5-9.5 arasında değiştirmişler, optimum pH değerini 3 olarak bulmuşlardır. Adsorban dozunun adsorpsiyona etkisinin incelemek için adsorban dozunu 1.8-24.2 g/L arasında değiştirmişler ve optimum dozu 13 g/L olarak bulmuşlardır. Başlangıç metal konsantrasyonunun etkisini incelemek için ise metal konsantrasyonunu 15-95 ppm arasında değiştirmişler ve 30 ppm optimum olarak bulmuşlardır. Yapılan deneyler sonucu elde edilen verilerle Langmuir, Freundlich ve D-R izotermi çizilmiş, prosesin Langmuire uygun olduğu görülmüştür. Yapılan kinetik çalışmalarına göre ise yalancı ikinci derece modeline uygunluk göstermiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi ise 102 mg/g olarak hesaplanmıştır.

Ağır metaller çevre kirliliği için önemli tehdit oluşturmaktadır. Sureshkumar ve ark. (2015) tarafından yapılan bu çalışmada manyetik kitosan nanokompozit şeridi kullanarak krom metalini uzaklaştırmak amaçlamıştır. Manyetik Fe₃O₄ nanopartikülleri 80 °C'de kimyasal çöktürme yöntemi ile sentezlenmiştir. Manyetik kitosan nanokompoziti oluşturmak için kitosan solüsyonuna hibrid nanokompozit karıştırılmış,

nanopartiküllü ve nanopartikülsüz kitosan şeritleri hazırlanmıştır. Hazırlanan kompozitler Cr(VI) ağır metalinin adsorpsiyonunda kullanılmıştır. Kalan metal miktarları UV-vis ile tespit edilmiş ve sonuçlara göre ağır metal uzaklaştırılmasında manyetik kitosan nanokompoziti verimi kitosan veriminden daha yüksek olduğu görülmüş, % adsorpsiyon manyetik kitosan nanokompoziti için; % 92.33; kitosan için % 29.39 olarak hesaplanmıştır.

Karthik ve Meenakshi (2014) çalışmalarında, polianilin aşılansmış kitosan (PGC)'ı sulu çözeltilerden Pb(II) ve Cd(II) metallerinin uzaklaştırılmasında adsorban olarak kullanmışlardır. PGC adsorbanı FTIR, SEM, EDX, XRD, TGA ve DSC kullanılarak karakterize edilmiştir. Kesikli deney sistemi sonuçlara göre çalışılan çözeltilerin pH değeri adsorpsiyon sürecinde önemli rol oynamıştır. Denge verilerinin Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich izoterm modellerine uygun olduğu görülmüştür. Langmuir izoterminden hesaplanan maksimum adsorpsiyon kapasitesi Pb (II) için 16.07 mg/g; Cd(II) için 14.33 mg/g olarak bulunmuştur. Kinetik veriler yalancı-ikinci dereceden kinetik modeline uygun çıkmıştır. Sonuç olarak PGC ile Pb(II) ve Cd(II) adsorpsiyonunda başarılı sonuçlar elde edilmiştir.

Adamczuk ve Kolodynska (2015) ağır metallerin uçucu kül-kitosan (FAICS) tarafından uzaklaştırılmasını çalışmışlardır. Adsorpsiyon izotermi, başlangıç konsantrasyonu etkisi, pH, temas süresi, sıcaklık ve adsorban dozaj etkisi incelenmiştir. Sentezlenen adsorbanların, FTIR, SEM, BET ve XRD yöntemleri kullanarak karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Yapılan kinetik çalışmaları sonuçları prosesin yalancı ikinci derece kinetik modeline uygun olduğunu göstermiştir. Cr(III,VI), Cu(II), Zn(II) ve As(V) metalleri adsorpsiyonu sonuçları Freundlich izotermine uygun çıkmıştır. FAICS(8:1) adsorpsiyon kapasitesi Cr(III,VI), Cu(II), Zn(II) ve As(V) metalleri için sırasıyla; 36.22; 28.65; 55.52 ve 19.10 mg/g olarak hesaplanmıştır. Termodinamik parametreler deneysel veriler kullanılarak hesaplanmış ve prosesin endotermik olduğu, adsorpsiyonun spontane olarak gerçekleştiği sonucu çıkarılmıştır.

2.2. Perlitin Adsorpsiyon Özellikleri ile İlgili Literatür Bilgisi

Elmas (2014) yaptığı yüksek lisans tezinde Kütahya yöresine ait perlit ile kitosanla oksalik asit yardımıyla drop-wise yöntemiyle elde ettiği kitosan-perliti Zn(II) uzaklaştırmada denemiştir. Perlit ile yapılan Zn(II) çalışmalarında dengeye gelme süresi 60 saat iken kitosan-perlitte bu süre 15 saate düşmüştür. Farklı miktardaki perlit

adsorbanlarıyla Zn(II) iyonunun adsorbsiyonu deneyinde adsorban miktarı arttıkça , Zn(II) adsorbsiyonunun da arttığı gözlemlenmiş, ancak 2.5 g'dan fazla perlit 20 ml suyu da adsorbe ettiği için 2.5 g'dan fazla adsorbanla çalışılamamıştır. Kitosan-perlit deneysel sonuçlarının Freundlich, Temkin, Langmuir, Dubinin Redusckevich modelleri ile uyumu incelenmiş, Zn(II) iyonu adsorpsiyonu için Temkin izoterm modelinin en uygun izoterm olduğu görülmüştür.

Shabani ve ark. (2013) diatomit nanopartikül (DNPs), diatomit-perlit kompoziti (DPCNPs) ve perlit nanopartiküllerini (PNPs) kullanarak sulu ortamlardan Fe(II), Cu(II), Mn(II) ve Cr(III) metallerinin taşınmasını çalışmışlardır. (DNPs), (DPCNPs) ve (PNPs) modifiye edilmiş belirli boyutlara indirilmiş ve XRD, XRF, BET, SEM, TEM ve FT-IR ile karakterize edilmiştir. Kesikli sistemde yapılan adsorpsiyon deneyleri ile pH, adsorban dozu, sıcaklık ve başlangıç metal iyon konsantrasyonunun etkisi araştırılmıştır. Kinetik ve izoterm çalışmalarının sonuçları ikinci derece kinetik modelinin ve Langmuir izoterinin en uygun olduğunu göstermiştir. Termodinamik çalışmaların sonucunda ΔG değerinin negatif çıktığı ve reaksiyonun spontane devam ettiği, ΔH değerinden de sistemin endotermik bir proses olduğunu söylemişlerdir. Tüm deneysel sonuçlara göre adsorbanın adsorpsiyon esnasında metal iyonlarına karşı ilgisini $\text{Cu(II)} > \text{Fe(II)} > \text{Mn(II)} > \text{Cr(III)}$ şeklinde sıralamışlardır.

Canbaz ve Güngör (2009), geniş alanda farklı kullanımı olan kitosan biyopolimerinin özelliklerini tabakalı yapıdaki montmorillonit kili ekleyerek yeni adsorbanlar geliştirmek için bu çalışmayı yapmışlardır. Kitosanın yapısına montmorillonit tanelerinin en ideal şekilde dağıldığı uygun koşullar reolojik, elektrokinetik ve morfolojik yapı çalışmaları ile araştırılmıştır. Kilin polimer yapısına ne şekilde dağıldığı ve yeni kompozit filmlerin geçirgenlikleri incelenmiştir. Kil ve organokil miktarları farklı olarak sentezlenen filmlerin mikro yapıları, termal özellikleri, UV geçirgenlikleri belirlenmiş, sonuç olarak kitosan biyopolimerinin özelliklerinin nano ölçekte kil partikülleri tarafından değiştirilebileceği, kullanım alanlarının geliştirilebileceği ortaya konmuştur. Sentezlenen nanokompozitlerde TEM görüntüleri ve UV ölçümlerinin uyumlu olmasının anlaşılması nedeni ile kitosan veya kitosan/kil nanokompozit filmlerinin kullanıldığı alanlar için UV spektrofotometre analizinin daha kısa zamanda sonuç vermesi, maliyetinin çok daha az olması nedeni ile kullanılabilirliği anlaşılmıştır.

Monvisade ve ark. (2009), tarafından Na-montmorillonit kili içine 60 °C de kitosan ilave edilmiş sentezlenen yeni kompozit, katyonik boyaların adsorpsiyonunda

adsorban olarak kullanımı araştırılmıştır. Sonuçlar Kitosan-MMT'li kompozitin katyonik boyaların adsorpsiyon kapasitesinin kitosan ve Na-MMT'den daha yüksek olduğu göstermiştir.

Futalan ve ark. (2011) kitosan yapısına bentonit eklenerek oluşturulan yeni kompoziti Cu(II), Ni(II), and Pb(II) ağır metallerinin gideriminde kullanmışlardır. Adsorpsiyon deneyleri sonucu çizilen Langmuir, Freundlich ve D-R izotermi analizi edildiğinde Cu(II) ve Pb(II) metalleri için Freundlich, Ni(II) metali için Langmuir izotermine uyduğu ve kapasite sıralaması $Pb(II) > Cu(II) > Ni(II)$ şeklinde olduğu görülmüştür. Yapılan kinetik çalışmaları sonucu ise R^2 değeri 1'e çok yakın olan yalancı ikinci derece modeline uygun bulunmuştur. Farklı sıcaklıklarda (25, 35, 45, 55 °C) yapılan termodinamik çalışmalarda üç metal için de ΔH° ve ΔS° negatif değer aldığı için prosesin ekzotermik olduğu anlaşılmıştır. Sadece Pb(II) metali tüm sıcaklıklarda ΔG° değeri negatif çıkmıştır.

Caner ve ark. (2015) kitosan kaplı diatomit (CCD) hazırlamışlar ve bu hazırladıkları kompoziti BET, FTIR ve SEM ile karakterize etmişlerdir. CCD kullanarak sulu çözeltiden cıva (Hg (II)) % adsorpsiyonuna pH'nın, temas süresinin, sorbent dozunun, metal konsantrasyonunun ve sıcaklığın etkileri araştırılmıştır. Tek tabaka sorpsiyon kapasitesi ham diatomit ve CCD için pH 5 de sırasıyla 68.1 ve 116.2 mg/g olduğu hesaplanmıştır. Dubinin-Radushkevich (D-R) modelden adsorpsiyon enerjisi 8.2 kJ / mol olarak hesaplanmıştır. Modifiye sorbent iyi adsorpsiyon ve desorpsiyon performansına sahip olduğu tespit edilmiştir. Termodinamik sonuçlar sistemin doğal çalışma şartlarında ekzotermik olduğunu sorpsiyonun spontan bir şekilde gerçekleştiğini göstermiştir. Kinetik hesaplamalar sorpsiyon mekanizmasının yalancı ikinci derece modelle açıklanabilir olduğunu göstermiştir. Elde edilen tüm sonuçlar; hazırlanan CCD kompozitinin Hg (II) adsorpsiyonu için etkili bir sorbent olduğunu göstermektedir.

Gedam ve ark. (2015) grafit katkılı kitosan kompoziti kullanılarak sulu çözeltiden Pb(II) ağır metalini uzaklaştırmışlardır. Grafit katkılı kitosan kompozit karakterizasyonu XRD, FTIR, SEM gibi enstrümantal teknikler kullanılarak incelenmiştir. XRD çalışması sentezlenen grafit katkılı kitosan kompozitinin keskin ve simetrik pikler ile kristal yapısını göstermiştir. SEM morfolojisi Pb(II) sorpsiyonunu sağlayabilecek geniş gözeneklerin varlığını göstermiştir. geniş. FTIR sonuçları ise sulu çözeltiden Pb(II) adsorpsiyonu için adsorban yapısında C=O ve -OH fonksiyonel grupların varlığını göstermiştir. pH değişimi, temas süresi, adsorban dozu, başlangıç

metal konsantrasyonu Pb(II) uzaklaştırılmasında değişkenler olarak alınmış ve adsorpsiyona etkileri incelenmiştir. pH'ın adsorpsiyona etkisi incelendiğinde optimum pH 6 olarak bulunmuş ve bu değerinde maksimum Pb(II) uzaklaştırılması %98 olarak kaydedilmiştir. Maksimum kapasite için optimum sürenin 120 dakika olduğu ve adsorban dozunun 1g/L olduğu tespit edilmiştir. Oda sıcaklığında yapılan adsorpsiyon deneyleri Langmuir ve Freundlich izotermi çizilmiş Langmuir modeli R^2 değeri 0.943 olarak bulunmuş ve maksimum kapasite 6.711 mg/g olarak hesaplanmıştır. Adsorpsiyon kinetik çalışmaları sonucu prosesin yalancı ikinci derece kinetik modeline uygun olduğu görülmüştür. Deneysel sonuçlar grafit katkılı kitosanın Pb(II) metali uzaklaştırılmasında iyi bir potansiyele sahip olduğunu göstermiştir.

Özellikle gelişmiş ülkelerde ağır metal kirliliği önemli bir çevre sorunudur. Farklı ağır metal giderim teknolojileri arasında biyosorpsiyon gelecek vaat eden alternatif bir yöntem olarak görülmektedir. Kitosan bazlı biyosorbentler sulu çözeltilerde ağır metal gideriminde çok etkilidir. Wang ve ark (2014) tarafından ağır metal giderimindeki uygulamaları geliştirmek üzere kitosan, modifiye kitosan ve kitosan kompozitleri hazırlanması ve karakterize edilmiş çalışmaları yapılmıştır. Metal sorpsiyon kapasiteleri, biyosorpsiyon mekanizmaları, pH etkisi, temas süresi, desorpsiyon ajanları, izoterm ve kinetik çalışmaları incelenmiştir.

Malakootian ve ark. (2011) volkanik kayaç türü olan perlit ile kurşun ve kadmiyum iyonlarını uzaklaştırılmasını çalışmışlardır. Adsorpsiyon çalışmalarında pH etkisi, adsorban dozunun etkisi ve temas süresinin etkisini incelemiş, adsorpsiyon sonrası ortamda kalan metal iyonlar miktarını AAS ile ölçmüşlerdir. Deneysel sonuçlar ışığında Langmuir ve Freundlich izotermelerini çizerek her iki izotermide uygun olduğunu tespit etmişlerdir. Her iki metal içinde maksimum uzaklaştırma için en uygun pH değerinin 7 (kurşun için % 100, kadmiyum için % 97.7 uzaklaştırma) olduğunu rapor etmişlerdir. Optimum şartlar; adsorban dozu 10 g/L ve temas süresi 1.5 h olarak bulunmuşlardır.

Ghassabzadeh ve ark. (2010b) çalışmalarında genişletilmiş perlit ile Ag(I), Hg(II) ve Cu(II) uzaklaştırılması çalışmışlardır. Kesikli sistemde yapılan deneylerle pH'ın, adsorban dozunun, temas süresinin ve sıcaklığın etkisi incelenmiştir. Metal iyonlarının uzaklaştırılması için optimum pH 6.5 olarak bulunmuştur. Genleştirilmiş perlit adsorpsiyonun dengeye Cu(II) için 240, Ag(I) için 120 ve Hg(II) için 180 dakikada geldiği görülmüştür. Deneysel sonuçlar kullanılarak yapılan kinetik çalışmalara bakıldığında üç metal için yalancı ikinci derece modelin daha uygun olduğu

görülmüştür. Langmuir izotermi kullanılarak maksimum Ag(I), Hg(II) ve Cu(II) metal iyonları kapasiteleri sırasıyla; 8.46, 0.35 ve 1.95 mg/g olarak hesaplanmıştır. Termodinamik çalışmalar bu metal iyonlarının EP ile adsorpsiyonlarının ekzotermik olduğunu göstermektedir (20-50 °C).

Sanchez ve Ayuso (1996), tarafından sanayi sularında bulunan Cr, Cd ve Zn metaller iyonlarının kalsit ile giderim kapasitesinin belirlenmesi için çalışmalar yapmışlardır. Metallerin kalsit üzerinde sorpsiyonun Langmuir izotermine uygun olduğunu ve kapasite sıralamasının $Cr > Zn > Cd$ şeklinde olduğunu göstermişlerdir. Bu metallerin kalsit üzerinde sorpsiyon mekanizmalarını belirlemek için, X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) analizleri, kalsit-Cr, kalsit-Zn, kalsit-Cd ve saf kalsit ile yapılmış ve veriler, Ca ile değişim yolu ile gerçekleşen Cd adsorpsiyonunun ilk basamağından sonra Cd'un kalsit yüzeyinde çökeldiğini, kalsit üzerinde Zn tutulmasının $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$ olarak çökeltme yoluyla gerçekleştiğini, Cr'un kalsit üzerinde oksit hidrokarbonat bir kabuk şeklinde çökeldiğini göstermiştir. Sonuçlar, kalsitin sanayisel atık suların geçerli kanunların belirlediği limit derişimlerin altındaki değerlere temizlenmesi için uygun olduğunu göstermiştir.

Santos Yabe ve Oliveria (2003) kum, silika, kömür ve alümina gibi katı adsorbanlar kullanılarak ön muamele gerekmeksizin sulu sistemlerden toksik metal giderimini çalışmışlardır. Adsorpsiyon prosesinden sonra, Cd(II), Ni(II), Cr(III) ve Cu(II), Pb(II) konsantrasyonlarının azaldığı görülmüştür. Alümina kullanılarak giderim oranları yaklaşık olarak; Ca(II), Mg(II) ve Mn(II) için % 20-30, Cr(III), Pb(II), Ni(II), Cd(II) ve Cu(II) için % 80'in üzerinde bulunmuştur.

Silber ve ark. (2012) yapmış oldukları çalışmada sulu çözeltilerden Zn(II) iyonlarını uzaklaştırmada metal adsorbanı olarak perlit kullanmışlardır. Adsorpsiyona pH, sıcaklık, temas süresi gibi değişkenlerin nasıl etkilediğini araştırmışlardır.

Öztürk ve Şahan (2015) Türkiye, Ağrı dağından toplanılan pomza örnekleri ile Cu (II) adsorpsiyon kesikli sistem ile Cu(II) adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Orta şartların optimizasyonu deneysel tasarımlarla çalışılmış ve en uygun başlangıç metal iyon konsantrasyonu 47.14 mg/L, pH 5.31, sıcaklık 38.30 °C ve adsorban dozajı 3.14 g olarak bulunmuştur. Bu optimum şartlarda Cu(II) adsorpsiyon kapasitesi 1.43mg/g, adsorpsiyon verimi % 95.10 olarak hesaplanmıştır. Sonuçlara göre, önemli derecede adsorpsiyon kapasitesi, doğal malzeme olması ve düşük maliyeti nedeniyle pomza Cu(II) adsorpsiyonu için uygun adsorban olduğu görülmüştür.

2.3. Killerin Adsorpsiyon Özellikleri ile İlgili Literatür Bilgisi

Adebowale ve ark. (2005) Nijerya'dan temin ettikleri kaolini fosfat ve sülfat ile modifiye ederek yeni adsorbanlar üretmişler ve bu adsorbanlarla farklı konsantrasyonlarda Pb(II), Cd(II), Zn(II), Cu(II) metal iyonlarını içeren sulu çözeltilerle bir dizi adsorpsiyon çalışmaları yapmışlardır. Adsorbanın metallere ilgi sıralaması $Pb(II) > Cu(II) > Zn(II) > Cd(II)$ şeklinde olduğunu söylemişlerdir. Adsorpsiyon işlemi hem Freundlich hem de Langmuir izotermine uygun bulunmuştur.

Mathialagan ve ark. (2003)'nın yaptığı çalışmanın amacı metal adsorbanı olarak vermikülit kullanarak sulu çözeltilerinden kadmiyum ağır metalinin giderilmesidir. Kadmiyum adsorpsiyonu için en uygun pH'ın 6 olduğu bulunmuştur. Adsorpsiyon işlemi ilk bir saat içinde hızlı ilerlemiş, bir saatten sonra artış yavaşlamış ve toplamda dört saat içinde dengeye ulaşmıştır. Yapılan kinetik çalışmalara göre yalancı ikinci derece modeline uyduğu gösterilmiştir. Maksimum kadmiyum giderimi % 96 olarak bulunmuştur.

Abollino vd. (2003) yaptıkları çalışmada Na-montmorillonit ile Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb ve Zn iyonlarının taşınmasını incelenmiştir. Çalışmada, bu ağır metallerin uzaklaştırılmasında ortam pH'sı ve bazı organik maddelerin varlığının etkileri incelenmiştir. pH'nın azalması ile metal adsorpsiyonunun azaldığı ve pH 3.5'in altında adsorpsiyonun $Cu(II) < Pb(II) < Cd(II) < Zn(II) \leq Mn(II) \approx Cr(III) \approx Ni(II)$ sırasında arttığı tespit edilmiştir. Çalışmada ligand olarak EDTA, NTA, oksalik asit, malonik asit, süksinik asit, glutarik asit ve sitrik asit kullanılmıştır. Sonuçlar, kompleks oluşumunun metal adsorpsiyonunu engellediğini ve metallerin ligand varlığından etkilenme sırasının $Mn \leq Pb \leq Cd \leq Zn < Ni < Cu < Cr$ şeklinde olduğunu göstermiştir.

Bhattacharyya ve Gupta (2006) kaolini ve montmorilloniti Pb(II) sorpsiyonu için asitle modifiye etmişlerdir. Adsorpsiyon kapasitesine adsorban dozunun, pH'ın, sıcaklığın etkisini kesikli sistem adsorpsiyon çalışmaları ile yapmışlardır. 180 dakikada dengeye ulaşıldığını ve denge prosesi Langmuir ve Freundlich izotermine çizmiş, Langmuir izotermine göre asitle aktifleştirilmiş kaolin ve asitle aktifleştirilmiş montmorillonit kapasitelerini sırayla 11.5 ve 31.4mg/g olarak bulmuşlardır. Bununla beraber yapılan termodinamik çalışmalar sonucu ΔG° değerinin negatif çıktığı ve reaksiyonun spontane devam ettiği, ΔH° değerinden de sistemin ekzotermik bir proses

olduğunu söylemişlerdir. Killerin asitle aktive edilmesi adsorpsiyon kapasitelerini pozitif yönde etkilemektedir.

Bhattacharyya ve Gupta (2006) tarafından Cu(II)'nin kaolinit, ZrO-kaolinit, TBA kaolinit, montmorillonit, ZrO-montmorillonit, TBA-montmorillonit üzerine adsorpsiyonu çalışılmış yüzey alanları sırasıyla 3.8; 13.4; 14.0; 19.8; 35.8; 42.2 m²/g kation değişim kapasiteleri ise 11.3; 10.2; 3.9; 153.0; 73.2 ve 47.6 meq/100g adsorban ve yine sırasıyla maksimum Cu(II) adsorplama kapasiteleri 4.4; 3.0; 3.2; 28.8; 7.1; 27.3 mg/g olarak verilmiştir. pH artmasıyla Cu(II) metal adsorpsiyonu artmıştır ancak pH 6 dan itibaren hidroksitleri şeklinde çökmeye başlamıştır. Yapılan termodinamik çalışmalar sonucu (303, 308 ve 313 K de) tüm adsorbanlar için ΔG^0 değerinin negatif, ΔH^0 ve ΔS^0 değerleri pozitif çıkması ile sistemin endotermik olduğu rapor edilmiştir. Sonuç olarak kaolinit, ZrO-kaolinit, TBA kaolinit, montmorillonit, ZrO-montmorillonit, TBA-montmorillonitin sulu çözeltilerden Cu(II) uzaklaştırılması için uygun adsorban olduklarını ifade etmişlerdir.

Bhattacharyya ve Gupta (2008) sulu çözeltilerden Fe(III), Co(II) ve Ni(II) iyonlarının uzaklaştırılması için kaolin ve montmorillonit killerinin adsorban özelliklerini karşılaştırmışlardır. Başlangıç metal konsantrasyonuna, pH'a, temas süresine, adsorban dozuna ve sıcaklığa bağlı olarak metal adsorpsiyonu incelenmiştir. Yapılan deneylerle Fe(III), Co(II) ve Ni(II) metalleri için sırasıyla dengeye gelme süreleri 300, 240 ve 180 dakika; uygun pH değerleri pH 3; pH 5.8 ve pH 5.7 olarak bulunmuştur. Montmorillonitin maksimum metal adsorplama kapasitesi tüm metaller için kaolinin kapasitesinden daha fazla çıkmıştır. Sonuçlar metal uzaklaştırılmasında doğal killerin de adsorban olarak kullanmak için uygun olduğunu göstermiştir.

Temelli (2005) bakır ve çinko ağır metalleri ile yapılan bu çalışmada farklı başlangıç metal konsantrasyonları, farklı zaman ve pH değerlerine karşı kapasitenin değişimini gözlemlemek için adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Deney sonuçlarına göre farklı başlangıç metal konsantrasyonları için denge durumunda bentonit ve zeolit tarafından adsorplanmış bakır ve çinko miktarı bulunmuştur. Yapılan çalışmalar sonucu dengeye gelme süresi her iki adsorban için de 60 dakika ve en uygun pH değeri 5-6 olarak belirlenmiştir. Zeolit ve bentonitin çeşitli kimyasallarla modifiye edilerek metal tutma kapasiteleri araştırıldı. Asit ile aktifleştirilen zeolit ve bentonit killeri H⁺ iyonu hücumuna dayanıksız olması sebebiyle asit aktivasyonu sonucu yapı kısmen tahrip olmuş ve yapıdaki bazı makrogözeneklerin mikrogözenekliliğe dönüşmesi sebebiyle adsorpsiyon verimi düşmüş ancak yüzey alanı genişlemiştir. Yapılan desorpsiyon

çalışmaları sonucu % 40-55, bentonit için ise % 80-82 oranında geri kazanım tespit edilmiştir. NaOH ile aktive edilen zeolit ve bentonit'in bakır adsorpsiyon kapasitesi yüksek bulunmasına karşın NaOH ile aktive edilen bentonit'in çinko adsorpsiyon kapasitesi en yüksek çıkmıştır.

Wang ve ark. (2007) tarafından zeolit türü olan Na-mordenit üzerine yapılan adsorpsiyon çalışmalarında Ni(II) metal iyonlarının adsorpsiyon kinetiği incelenmiştir. Adsorpsiyon üzerine çözelti pH'ı, adsorban miktarı, sıcaklık gibi parametrelerin etkisini incelemişlerdir. Langmuir, Freundlich, Langmuir- Freundlich ve Dubinin-Rodushkevich (D-R) izotermi çizilmiştir. Optimum pH değeri 6 olarak bulunmuştur. Elde edilen termodinamik parametreler adsorpsiyon prosesinin endotermik olduğunu göstermiştir.

Türkmen ve ark. (2001) klinoptilolit kullanarak endüstriyel atık sularından Pb(II) ağır metalinin adsorplanması çalışmalarını yapmışlardır. Klinoptilolit modifiyesiz ve modifiye hallerinin adsorpsiyon deneyleri kıyaslanmış sonuçlarda modifiye klinoptilolit, modifiyesize göre yaklaşık 10 dakika temas süresi sonunda Pb(II) uzaklaştırmasının % 15 daha fazla olduğu, 30 dakika temas süresi sonunda ise maksimum giderimin % 98 olduğunu rapor etmişlerdir.

Naseem ve Tahir (2001) asidik sulu çözeltilerden Pb(II) iyonunu bentonit kullanarak taşınımını çalışmışlardır. Yapılan deneylerde derişim, adsorban dozu, sıcaklık, elektrolit derişimi, pH değışimi ile Pb(II) nin sulu çözeltilerden ve asidik çözeltilerden adsorsiyonu incelenmiştir. Metal adsorpsiyonu sulu çözeltide % 98 iken 10-5 M HCl çözeltisinde bu değer % 86'ya düşmüştür. Elektrolit derişiminin artmasıyla adsorpsiyon azalmıştır. Langmuir ve Freundlich izotermi çizilmiş, sonuçların her ikisine de uygun olduğu gösterilmiştir ve pH 3.4'de bentonit ile 20 mg Pb(II)/g adsorpsiyon kapasitesi sağlanmıştır. Farklı sıcaklıklarda 25, 30, 40, 50°C yapılan termodinamik çalışma sonucu ΔH° 'ın pozitif çıktığı ve bu sebeple de Pb(II)'nin adsorpsiyonunun endotermik olduğu söylenmiştir. Radyoaktif atıklar ve sezyum için de bentonit kullanımının uygunluğu ortaya konmuştur.

Turan ve Ergun (2009) doğal kil olan bentonitin sorpsiyon özelliklerini incelemişlerdir. Cu(II) ağır metali adsorpsiyon prosesinin performansına bentonit miktarının artmasının olumlu etki yapıp adsorpsiyon veriminin arttığını tespit etmişlerdir. Kinetik çalışmalarından Yalancı birinci mertebe, yalancı ikinci mertebe, Elovic ve partikül içi difüzyon kinetik hesapları yapılarak Cu(II) adsorpsiyonu için en iyi modelin yalancı ikinci mertebe kinetik modeli olduğu görülmüştür. Sonuç olarak

Cu(II) metalinin sulardan uzaklaştırılmasında kolay ve ucuz olan bentonit kilinin adsorban olarak kullanılabilinecek bir materyal olduğu rapor edilmiştir.

Alvarez- Ayuso ve ark. (2003) tarafından doğal (klinoptilolit) ve sentetik (NaP1) zeolitlerin Cr (III), Zn (II) ve Cu (II) sopsiyon davranışları incelenmiştir. Başlangıç metal konsantrasyonları 10- 200 mg/l arasında değişen derişimlerde deneyler yapılmış ve sonuçlar Langmuir izoterminden yararlanılarak metal iyonunun adsorbanlarla adsorpsiyonu yönünden birbiri ile karşılaştırmayı sağlayan adsorpsiyon maksimum kapasiteleri hesaplanmış sentetik zeolitin kapasitesinin doğal zeolitten 10 kat fazla olduğu görülmüştür. Sonuçlar sentetik zeolitin çalışılan tüm metaller için iyi bir adsorban olduğunu göstermektedir.

Göde (2007), yaptığı çalışmada Yalvaç kilinin sulu çözeltilerden Cu(II), Zn(II), Cd(II) ve Cr(III) uzaklaştırmasını araştırmıştır. Kesikli sistem kullanılarak ortam pH, başlangıç konsantrasyon, adsorban miktarı, zaman, sıcaklık parametrelerinin değişiminin adsorpsiyona etkisi incelenmek üzere deney serileri yapılmıştır.. Freundlich, Langmuir ve Dubinin-Radushkevich adsorpsiyon izotermi değerlendirmiştir. X-Ray, FTIR, SEM ve element analizi ile kil karakterizasyonu gerçekleştirmiştir.

Chantawong ve ark. (2001) kaolin ve illit kil üzerinde kurşunun adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Her iki malzeme için maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 1.41 ve 4.29 mg Pb(II)/g olarak bulunmuştur ve adsorpsiyonları hem Langmuir, hem de Freundlich izotermine uygun olduğunu görülmüştür. Kurşunun çalışılan killere gideriminde pH'ın artması ile adsorpsiyon veriminin de arttığı tespit edilmiştir.

Chen ve ark. (2015) ağır metal kirliliği insan sağlığı ve ekosistem için tehlike içerdiği için uzaklaştırılması çok geniş ilgi gösterdiğini belirtmişlerdir. Bu çalışmada Na-montmorillonit ve Ca-montmorillonit kullanılarak sulu çözeltilerden Pb(II), Cu(II), Co(II), Cd(II), Zn(II), Ag(I), Hg(I), Cr(VI) ağır metallerinin adsorpsiyonu çalışılmıştır. Na-montmorillonit (Na-Mt) ve Ca-montmorillonit (Ca-Mt) X-ışını kırınım, taramalı elektron mikroskobu, ve azot yüzey alanı ile karakterize edilmiştir. Adsorpsiyona temas süresinin etkisi ve başlangıç metal konsantrasyonu etkisi araştırılmıştır. Yalancı-ikinci dereceden kinetik modeli, Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich adsorpsiyon izotermi adsorpsiyon davranışını tanımlamak için kullanılmıştır. Sonuçlar Na-Mt ve Ca-Mt adsorbanlarının Pb(II), Cu(II), Co(II), Cd(II), Zn(II) metal adsorpsiyon kapasiteleri sırayla 0.262, 0.152, 0.205, 0.204, 0.151 mmol/g ve 0.165, 0.104, 0.175,

0.159, 0.116 mmol/g olarak hesaplanmıştır. Sonuçlar Na-Mt'in Ca-Mt' e göre metal uzaklaştırılmasında daha etkili olduğunu göstermiştir.

Matlok ve ark. (2015) tarafından tek ve iki-bileşenli sistemlerde ham ve Na-formu kaolin ile Cu (II), Cd (II) ve Zn (II) metallerinin adsorpsiyonu araştırılmıştır. Ham kaolinin Na formuna dönüşümü kantitatif olarak benzer olsada metal iyon izoterm eğrileri kesinlikle farklıdır. Ham kaolin tanımlanan homojen Langmuirian adsorpsiyonu izotermine uygun çıkarken sodyumla doyurulduktan sonra heterojene uygun çıkmıştır.

2.4. Aljinatın Adsorpsiyon Özellikleri ile İlgili Literatür Bilgisi

Ibanez ve Umetsu (2002), protonlanmış aljinat boncuklarının seyreltik sulu çözeltilerden Cr(III), Cu(II), Zn(II), Ni(II) ve Co(II) ağır metallerinin uzaklaştırma kabiliyetlerini incelemişlerdir. Adsorplanma kapasiteleri Cr(III), Cu(II), Zn(II), Ni(II) ve Co(II) miktarları sırasıyla 75, 77, 46, 43 ve 35 mg/g'dir . Boncukların adsorpsiyon kapasitelerinin ortamın asiditesi ile arttığı buna karşılık iyonik şiddet ile azaldığı görülmüştür. Boncukların asidik ortamlarda kimyasal ve yapısal stabiliteyi bozmadığı görülmüştür. Proseste aljinatın serbest karboksil gruplarının protonları ile çözeltideki metal iyonları arasındaki iyon değişimiyle adsorpsiyon işlemi gerçekleşmektedir.

Pandey ve ark. (2002), humik asit (HA) içeren kalsiyum aljinat (CaAlg) boncukları sentezlemişlerdir. Cd, Cu, Cr, Ni, Mn, Fe ve Zn metal çözeltileri HA içeren ve içermeyen CaAlg boncukları ile doldurulan kolanlardan geçirilerek adsorpsiyonları analiz edilmiştir. Sonuçlara göre HA içeren CaAlg boncuklarının çalışılan metallerin uzaklaştırılmasında kullanımı uygundur.

Arıca ve çalışma arkadaşları (2004), yaptıkları çalışmada "Funalia tragii" biyokütlesini CaAlg jel boncuklarıyla tutuklamışlar ve bu boncukları Hg(II), Cd(II) ve Zn(II) iyonlarının adsorpsiyonunda kullanmışlardır. Metal seçicilik sıralaması Hg(II) > Cd (II) > Zn(II) şeklinde belirlenmiştir. Ayrıca pH değeri arttıkça adsorpsiyonun arttığı gözlemlenmiştir.

Önal ve ark. (2007), Chryseomonas luteola TEM05 hücrelerini alginat ve kitosan kaplı alginat boncuklarına hapsetmişler ve aljinat boncuklarla Cr(VI), Cd(II) ve Co(II) ağır metal iyonlarının adsorpsiyon çalışmalarını incelemişlerdir. Deneylerin sonucunda hazırlanan yeni boncukların Cr(VI), Cd(II) ve Co(II) adsorpsiyon kapasiteleri yüksek olduğu görülmüştür. Yapılan bu çalışmanın sonucunda sentetik esaslı iyon değiştirici reçineler yerine doğal esaslı biyomalzemelerin kullanılabileceğini göstermiştir.

Jeon ve ark. (2007), adsorpsiyon prosesini geliştirmek için demir oksit ve retan kapsülleyerek magnetik modifiye aljinik asit (MMA) sentezlemişlerdir. MMA'nın adsorpsiyon kapasitesi Pb(II) için 1.45 mmol/g, Cd(II) için 1.05 mmol/g olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon için en uygun pH değeri 4 olarak bulunmuştur. Pb(II) adsorpsiyon kapasitesi geleneksel iyon değiştirici (IR-120+) ve aktif karbonunkinden daha yüksek çıkmıştır. Metal iyonlarının uzaklaştırılması 10 dakika gibi kısa sürede tamamlanmıştır.

Gotoh ve çalışma arkadaşları (2004) Na-alginat zetli haline getirilip CaCl_2 banyosuna damlatarak hazırladıkları kovalent çapraz bağlı CaAlg boncuklar ile Cu(II), Mn(II) ve Ca(II) iyonlarının adsorpsiyonunu araştırmışlar ve sonuçlardan yararlanarak adsorpsiyon izotermelerini çizmişlerdir. Düşük konsantrasyonda, Cu(II) iyonu adsorpsiyonunun, Mn(II) ve Ca(II)'den daha fazla olduğu görülmüştür. Çapraz bağlı aljinat jeli için metal adsorpsiyonu profilinin, çapraz bağlanmamış boncukların profiliyle aynı olduğu görülmüştür. Bu veri çapraz bağlanma reaksiyonlarının aljinat jel boncuklarının adsorpsiyon karakteristiğini etkilemeden gerçekleştiğini göstermektedir.

Dhakala ve ark. (2005) apraz bağlı pektik asit, aljinik asit ve türevlerinin, Pb(II), Zn(II) ve Cu(II) adsorpsiyon deneylerini incelemişler ve zayıf asidik katyon değiştirici DIAION WK10 reinesininki ile sonuçları kıyasladıklarında kimyasal olarak modifiye edilmiş polisakkaritlerin Pb(II) uzaklaştırılmasında iyon değiştirici reçineden daha etkin olduğunu rapor etmişlerdir. Metallerin seçimlilik sıralamasını ise $\text{Pb(II)} > \text{Cu(II)} > \text{Zn(II)}$ olarak bulmuşlardır.

Chiew ve ark (2016), hallosit aljinat nanokompozit boncuklarını sentezlemişler ve Pb(II) iyonunu sulu çözeltilerden uzaklaştırmada kullanmışlardır. Adsorpsiyon alışmaları sonuçları Langmuir adsorpsiyon izotermine ve ikinci derece kinetik modeline uyum göstermiştir. Optimum pH değeri 5 olarak bulunmuştur. Hallosit nanotüp adsorpsiyon kapasitesi 84 mg/g iken sentezlenen Hal/aljinat nanokompozit boncukların kapasitesi 325 mg/g'a çıkmıştır.

Cataldo ve ark. (2015) montmorillonit- ve laponit-kalsiyum aljinat jel boncuklarının 25°C'de, pH 2-4 aralığında, saf su ve NaCl zetlisindeki Pd(II) metal iyonlarının adsorplama yeteneğini incelemişlerdir. Langmuir ve Freundlich izotermeleri, ve sözde ikinci derece kinetik modeli ve termodinamik verileri hesaplanmıştır. Sonuçlar karşılaştırıldığında kapasitelerin aynı şartlardaki kalsiyom aljinat jel boncuklarıninkinden baskın olduğu görülmüştür. Pd(II) iyonunun adsorpsiyonunu geliştirmek için iki kil mineralline de aljinat ilavesiyle metal iyonun giderimi % 50

artmıştır. Jel boncuklarının fizikokimyasal karakterizasyonu da yapılmıştır. Metal adsorpsiyon davranışını ve fiziksel-kimyasal özellikleri arasındaki korelasyonu bulmak amacıyla herbir adsorban için hem fiziksel parametreleri hem de SEM, EDX, FTIR spektrumları analiz edilmiştir.

Wang ve ark. (2015) tarafından volkanik tefra'nın alkali hidrotermal dönüşümüyle oluşan zeolit (VT-Z) parçacıklarının kalsiyum iyonlarının çapraz bağlanmaları sorunucu aljinat-zeolit kompoziti (VT-Z/CA), sulu çözeltilerden Cu(II) iyonlarının uzaklaştırılmasında kullanılmak üzere üretilmiştir. Doğal olarak oluşan VT mineralleri zeolit kristalleri için silika ve alümina kaynağı olarak kullanılmıştır. Zeolite dönüşüm şartları alkali konsantrasyonu, dönüşüm süresi, sıcaklık, etanol ilavesi optimize edilmiştir. Sentezlenen sonra VT-Z parçacıklar CA biyopolimerine tutturularak VT-Z/CA kompoziti elde edilmiştir. VT-Z/CA kompoziti sadece mükemmel adsorpsiyon kapasitesine sahip olmak için değil aynı zamanda sıvı ortamda zeolit parçalarının mobilite/aglomerasyon sorunlarını da önlemek için de geliştirilmiştir. VT-Z/CA kompoziti adsorban olarak kullanılarak kesikli sistem ile sulu ortamlardan Cu(II) iyonları uzaklaştırılması çalışmalarını araştırmışlar; optimum pH değerini 5.5 olduğunu; yapılan yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve Elovich modeli kinetik çalışmaları sonucunda ise prosesin yalancı birinci derece kinetik modeline uygun olduğunu, Langmuir izotermine en iyi adsorpsiyon davranışını gösterdiğini ve maksimum kapasitesinin 121.1 mg/g olduğunu söylemişlerdir.

2.5. Bitkisel Atıkların Adsorpsiyon Özellikleri ile İlgili Literatür Bilgisi

Garg ve ark. (2008) tarafından yapılan bu çalışmada adsorban olarak kullanılan tarımsal atık olan seker kamışı posası nikel giderimi verimi üzerine adsorban dozu, pH ve karıştırma süresinin etkisi araştırılmıştır. Üç parametrenin metal giderimi üzerindeki etkisinde yüzey tepki yöntemi (RSM) yaklaşımı kullanılarak incelenmiştir. Yüzey tepki yöntemi (RSM) içindeki yüzey merkezli ana bileşik deneysel taslaklar Desion Expert Version 6.0.10 tarafından yapılan çalışmada maksimum kapasiteyi bulabilmek için amaçlanmıştır. 50 ppm Ni(II) metali kullanılarak maksimum adsorpsiyon sağlamak için optimum şartlar; adsorban dozu ; 1500 mg/L Karıştırma hızı ; (150 rpm) pH 7.52 şeklindedir.

Acar ve Malkoç (2004), sulu çözeltilerden Cr(VI)'yı uzaklaştırmak için kayın ağacından elde ettikleri talaş tozunu adsorban olarak kullanmışlardır. Yapılan deneyler

sonucu maksimum pH değeri 1 olarak bulunmuş, optimum süre 80 dakika olduğu görülmüştür. Langmuir ve Freundlich izotermelerini çizmişler ve sistemin her iki izotermde uyduğunu görmüşlerdir.

Argun vd. (2007), çalışmalarında Cr(VI), Ni(II) ve Cu(II) iyonlarının sulu çözeltilerinden uzaklaştırılmasında HCl ile modifiye ettikleri meşe talaşını kullanmışlardır. Metal adsorpsiyonuna ortam pH'sının etkisi, adsorban miktarının etkisi, çalkalama hızı etkisi, temas süresini etkisi ve başlangıç metal iyon konsantrasyonlarının etkisi araştırılmıştır. Prosesin Langmuir ve D-R adsorpsiyon izotermi çizilmiş ve her iki izoterm de uygun olduğu görülmüştür. Termodinamik çalışmalar sonucu sistemin endotermik olduğu görülmüştür. maksimum adsorpsiyon verimlerini Cu(II) için pH 4 te % 93, Ni(II) için pH 8 de % 82 ve Cr(VI) için pH 3 te % 84 olduğunu rapor etmişlerdir.

Atalay (2007), sulu çözeltilerden ağır metal gideriminde endüstri atıklarından toplanan ağaç talaşından yararlanmıştır. Modifikasyon işleminde talaş tozları 90°C'de 90 dakika boyunca 0.1-1.5 M arası değişen konsantrasyonda tartarik asitle muamele edilmiştir. Talaşın modifiyeli ve modifiyesiz hallerinin Cr(III), Cr(VI), Cu(II), Zn(II), ve Cd(II) sulu çözeltilerden farklı deneysel koşullarda (değiştirilen başlangıç metal konsantrasyonları, sıcaklık, pH, temas süresi ve adsorban dozu) uzaklaştırılmaları çalışmaları sonucu adsorpsiyon kapasiteleri karşılaştırılmıştır. Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich adsorpsiyon izotermine uygulanabilirliği araştırılmıştır. Sonuçlara göre Cu(II), Zn(II), Cd(II) ve Cr(III) pH 7-8 aralığında, Cr(VI) pH 4-5 aralığında ve Cu(II) ve Cr(III) 25 °C de, Zn(II), Cd(II) ve Cr(VI) 65 °C de tartarik asitle modifiye edilmiş talaş tarafından maksimum adsorpsiyona ulaşılmıştır.

Anandkumar and Mandal (2009), Bael meyvesinin kabuğundan hazırlanan adsorban ile sulu çözeltilerden Cr(VI) adsorpsiyon çalışmaları yapmışlardır. Kesikli sistem kullanılarak temas süresi, adsorban miktarı, ilk metal derişimi ve pH'ın etkileri incelenmiştir. En fazla Cr(VI) giderimi pH 2 de gerçekleşmiştir. Adsorban üzerine metal iyonunun adsorpsiyonu için elde edilen verilere Langmuir ve Freundlich modelleri uygulanmış; sisteme Langmuir izoterm modelinin daha uygun olduğu tespit edilmiştir

Amuda ve ark. (2009), Sapotaceae bitkisinin tohumunun kabuğunu kullanarak Cr(VI) adsorpsiyonu çalışmasında pH 4.5-5 değerlerinde uzaklaştırmanın çok iyi olduğunu belirtmişlerdir.

Dave vd. (2012) çalışmada çay atıkları ve Hindistan cevizi kabukları ile Cr(VI) uzaklaştırılması çalışılmıştır. pH, çalkalama süresi, adsorban miktarı ve çözelti konsantrasyonu etkileri üzerine bir grup adsorpsiyon deneyi yürütülmüştür. Süre ve

adsorban miktarının arttırılması uzaklaştırılan Cr(VI) verimi arttırmıştır. Optimum pH değeri 2, optimum adsorban dozu 8 mg/L olarak bulunmuştur. pH 2’de çay atığı ve Hindistan cevizi kabukları maksimum Cr(VI) adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 34.25 mg/g ve 21.59 mg/g olarak yüzde uzaklaştırılan Cr(VI) oranları sırasıyla % 86 ve % 82 olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon verileri ile prosesi Freundlich ve Langmiur adsorpsiyon izotermeleri ve kinetik çalışmalarında Natarajan-Khalaf denkliği, Lagergren denkliği, Bhattacharya ve Venkobachar denkliği ve Intra-particle difüzyon modellerine göre modellendirmişler ve en uygunu Lagergren denkliği olduğu tespit edilmiştir..

Janyasuthiwong ve ark. (2015) tarımsal atık olan yerfıstığı kabuğu, portakal ve muz kabuğu, pirinç kabuğu, Hindistan cevizi kabuğu, wowo ağaç talaşı kullanılarak atık sulardan ağır metal uzaklaştırılması çalışmaları yapmışlardır. Çalışma şartlarının optimizasyonu için pH 2-6; adsorban dozu 0.6-2.2; temas süresi 10-130 dakika; başlangıç metal konsantrasyonu Pb(II) için 5-105 mg/L, Cu(II) ve Zn(II) için 2.5-52.7 mg/L; arasında değişen değerlere karşı metal uzaklaştırma kapasiteleri analiz edilmiştir. Yer fıstığı kabuğu ile Cu(II) uzaklaştırma verimi pH 5’de % 85, Pb(II) ve Zn(II) içi pH 3’de % 98 çıkmıştır. Optimum şartlar Cu(II) için; 2.5 g adsorban, 40.7 ppm metal çözeltisi, pH 4.4, 64 dakika temas süresi; Pb(II) için; 2.5 g adsorban, 196.1 ppm metal çözeltisi, pH 5.6, 60 dakika temas süresi; Zn(II) için; 3.1 g adsorban, 70.2 ppm metal çözeltisi, pH 4.3, 50 dakika temas süresi olarak bulunmuştur.

Zafarani ve ark. (2014) düşük maliyetli bahçecilik atığı olan yeşil ceviz kabuğu (GWS) ile sulu çözeltilerden Cr(VI) uzaklaştırılması çalışmaları yapmışlardır. Cr(VI) uzaklaştırılmasında optimum şartlar sağlanması için çeşitli parametreler incelenmiştir. Bu parametreler; başlangıç çözelti pH’ı, GWS dozu, temas süresi, başlangıç Cr(VI) konsantrasyonu ve iyonik güç olarak alınmış, sonuçlarda ise optimum şartlar sırasıyla; pH 3.6; 6 g/L; 5 dakika; 10 mg/L; 0.1 M olarak tespit edilmiştir. Bu şartlarda giderim verimi % 95 olarak bulunmuştur. Sonuçlar GWS’nin Cr(VI) gideriminde düşük maliyetli, etkin bir adsorban olduğunu söylemişlerdir.

Wong ve ark. (2003) çeşitli karboksillik asitlerle pirinç kabuğunu modifiye etmişler ve kesikli sistem adsorpsiyon çalışmaları sonucu aralarında en yüksek Cu(II), Pb(II) metal iyonları adsorpsiyon kapasitesine sahip olanının tartarik asitle modifiye edilmiş piriç kabuğu olduğunu görmüşlerdir. Tartarik asitle modifiye edilmiş prinç kabuğu Cu(II), Pb(II) adsorpsiyon etkileri incelendiğinde iyon gideriminde pH’ın etkili olduğu, adsorban partikül büyüklüğündeki azalma ile adsorpsiyonun arttığı, metal

iyonların dengeye gelme süresinin yaklaşık 120 dakika olduğu sonuçları tespit edilmiştir. Sistemin Langmuir izoterm modelinin daha uygun olduğu tespit edilmiş Cu(II) ve Pb(II) için maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 29 mg/g ve 108 mg/g olarak hesaplanmıştır.

Mehrashi ve ark. (2008) badem kabuğu kullanarak Pb(II) ve Cd(II) metal iyonlarının sulu çözeltilerden giderimini çalışmışlardır. Badem kabukları ayrı ayrı 0.4 M NaOH ve HNO₃ ve distile su ile ön işlem yapılmış ve kapasiteleri kıyaslanmıştır. Başlangıç metal konsantrasyonu, pH, adsorban dozunun adsorsiyona etkileri araştırılmıştır. Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının badem kabuğu ile adsorpsiyonu, başlangıç metal iyon konsantrasyonuna, pH'a ve adsorban miktarına bağlı olduğu yapılan deneyler sonucu görülmüştür. Optimum pH aralığının 5-6 olduğunu ve pH'ın düşürülmesi ile adsorsiyon değerlerinin düştüğü görülmüştür. Deneysel verilerden Langmuir, Freundlich ve BET modelleri uygulanmış ve alkali modifiye badem kabuğu için en uygun modelin Langmuir olduğunu; kapasitesinin Pb(II) için 2-9 mg/g, Cd(II) için 2-7 mg/g olduğunu, asidik ve su ile ön işlem görmüş badem kabuklarından daha yüksek kapasiteye sahip olduğunu tespit etmişlerdir.

Li ve ark. (2007) Pb(II), Cu(II) ve Cr(III) gideriminde bıçkı tozu ve modifiye edilmiş yerfıstığı kabuklarını adsorban olarak kullanımını çalışmışlardır. Bıçkı tozu ve modifiye yerfıstığı kabukları için sırasıyla Pb(II), Cu(II) ve Cr(III) adsorpsiyon kapasiteleri; 21.05, 6.585, 5.52 ve 29.14, 10.15, 7.67 mg/g olarak hesaplanmıştır.

Li ve ark. (2008) tütün sapı ile Pb(II) adsorpsiyon çalışmaları ile sulu çözeltilerdeki kurşun iyonlarının adsorpsiyonunda temas süresinin, çözelti pH değerinin, başlangıç kurşun iyonu derişiminin etkisini incelemişlerdir. Çalışma şartları optimum pH 5 ve temas süresi 120 dakika olarak bulunmuştur. Termodinamik çalışmalar sonucu tütün sapı ile Pb(II) adsorpsiyonunun endotermik olarak geliştiği görülmüştür. Adsorpsiyon verilerine göre Freundlich izoterminin Langmuir'e göre daha iyi sonuç verdiği bulunmuştur

2.6. Aktif Karbon Eldesi ve Adsorpsiyon Özelliklerine İlişkin Literatür Bilgisi

Saadat ve Karimi-Jashni (2011) ceviz kabuklarından aktif karbon sentezlemişler ve Pb(II) uzaklaştırılması çalışmalarını yapmışlardır. Adsorpsiyon işleminine pH'ın, adsorban miktarının, başlangıç metal iyon konsantrasyonunun, sıcaklığın etkileri incelenmiş sonuçlara göre sıcaklık değişimi adsorpsiyonu az etkilemekte buna karşılık

pH ve adsorban miktarı çok etkilediği söylenmiştir. Deneysel verilere göre optimum şartlar adsorban dozu 13.5 g/L, pH 6.3, başlangıç metal derişimi 45.3 mg/L bulunmuş bu şartlarda uzaklaştırılan Pb(II) metali ise % 98.2 olarak bulunmuştur.

Lo ve ark. (2012) Moso bambu ve Ma bambu türü ağaçların aktivasyonu ile elde ettikleri aktif karbonlarını ağır metal adsorpsiyonunda kullanımını incelenmiştir. Aktif karbonların metal adsorpsiyon kapasitelerini gözenek hacmi, yüzey alanı, zeta potansiyelleri, pH etkisi, zaman ve aktif karbon miktarı değişkenlerine göre incelenmiştir. Moso ve Ma'nın ağır metal adsorpsiyonu için optimum temas süresini Ma için tüm metallerde 60 dakika, Moso için ise Pb(II) 2-4 saat, Cu(II) için 4 saat olduğunu, optimum pH'ın sırasıyla 7.10-9.82 ve 5.81-7.86 olduğunu tespit etmişlerdir. Adsorpsiyon kapasitesi sıralaması; İki kere aktive edilmiş Ma bamboo aktif karbonu > bir kere aktive edilmiş Ma bamboo aktif karbonu > İki kere aktive edilmiş Moso bamboo aktif karbonu > bir kere aktive edilmiş Moso bamboo aktif karbonu şeklinde oluşturmuşlardır. Ağır metallerin bambu ağaçlarından üretilen aktif karbonlarda adsorpsiyon verimleri sıralaması ise $Pb^{+2} > Cu^{+2} > Cr^{+3} > Cd^{+2}$ şeklinde yapılmıştır. Sonuçlarda Ma bambu aktif karbonunun metalleri daha çok adsorpladığı görülmüştür.

Doke ve Khan (2012) yaptıkları çalışmada elma ağacı kabuklarından ürettikleri aktif karbonlar ile sulu çözeltilerden Cr(VI) ağır metalinin uzaklaştırılmasını araştırmışlardır. Aktivasyon işleminde H_2SO_4 muamele edilmiş elma ağacı kabukları 600 °C sıcaklığında 2 saat tutulmuştur. Üretilen aktif karbonun yüzey alanı 1898 m²/g olarak bulunmuştur. Deney sonuçları kullanılarak Langmuir ve Freundlich izotermi çizilmiştir. Optimum pH değeri pH 1.8 olarak, adsorban dozu 1.25 g/L, başlangıç metal konsantrasyonu 75 mg/L olarak alındığında maksimum Cr(VI) adsorplama verimi > % 95, maksimum adsorpsiyon kapasitesi 151.51 mg/g hesaplanmıştır.

Al-Othman ve ark. (2012) KOH ile muamele ederek aktifleştirdikleri yerfistığı kabuklarından aktif karbonunu Cr(VI) metal uzaklaştırılmasında adsorban olarak kullanımını incelenmiştir. Üretim aşamasında ortam şartlarına göre aktif karbon, azot ortamında havayla ısıtılarak oksidasyona uğratılmış aktif karbon ve oksidasyona uğratılmamış olarak ikiye ayrılmıştır. Aktif karbonların Cr(VI) adsorpsiyon verimleri, yüzey alanları ve gözenek hacimlerine göre incelenmiştir. pH, zaman, Cr(VI) ilk derişimi, sıcaklık parametrelerinin adsorpsiyona olan etkileri incelenmiştir. Cr(VI)'ın adsorpsiyon kinetiği pseudo birinci ve ikinci dereceden ve intraparticle difüzyon kinetik modellerine göre analiz edilmiştir. İzoterm verilerinin Freundlich ve Langmuir modeline uygunluğu incelenmiş sonuçlardan Langmuir modelinin sisteme çok daha

uygun olduğu görülmüştür. Adsorpsiyon kapasitesi sıcaklıkla arttığı bunun yorumunda ise Cr(VI) adsorpsiyonunun endotermik olduğunu söylenmiştir. Termodinamik parametreler (ΔG° , ΔH° ve ΔS°) incelenmiştir. ΔG° negatif olarak bulunması Cr(VI) adsorpsiyonunun spontane ve anlık olduğunu göstermiştir.

Koby (2004), fındık kabuğundan hazırladığı aktif karbon ile sulu çözeltilerden Cr(VI) adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Cr(VI) konsantrasyonu, pH ve sıcaklık parametrelerini değişiminde adsorpsiyonun değişimin incelemiştir. Aktif karbonun Cr(VI) adsorpsiyonunda Langmuir izotermine uyduğunu görmüşler ve termodinamik parametrelere bakıldığında ise endotermik ve tek tabakalı adsorpsiyon olduğu bulunmuştur.

Baral et al. (2008), Cr(VI) adsorpsiyonu için yabancı bitki olan *Salvinia cucullata*'nı ısısal olarak aktive etmişler, pH, sıcaklık, Cr(VI) konsantrasyonu, adsorban miktarı, adsorbanın parçacık büyüklüğü değişimi ile adsorpsiyonun değişimi incelemişlerdir. Deneysel veriler Temkin adsorpsiyon izotermine uymaktadır. Yapılan termodinamik çalışmalar adsorpsiyon prosesi endotermik olduğunu göstermiştir. Aktifleştirilen biyokütlenin Cr(VI)'nın uzaklaştırılmasında iyi bir adsorban olduğu sonucuna varılmıştır.

Demiral ve ark. (2008), zeytin küspesinden aktif karbon hazırlamışlardır. Gözenek özelliği içeren BET yüzey alanı sayesinde aktif karbonun gözenek hacmi, iriliği, ve ortalama gözenek çapı hakkında bilgi edinilmiştir. Aktif karbonun BET yüzey alanı $718 \text{ m}^2/\text{g}$ kadar bulunmuştur. Aktif karbonla Cr(VI) adsorpsiyon kapasitesine pH etkisi, temas süresi, sıcaklık etkisi araştırılmıştır. Optimum pH değeri 2 olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon kinetiklerinden sistemin yalancı ikinci derece kinetik modeline uygun olduğu bulunmuştur. Farklı sıcaklıklarda lineerize korelasyon katsayısı kullanılarak Langmuir, Freundlich, Dubinin-Redushkevich, Temkin ve Frumkin adsorpsiyon izotermi incelenmiştir ve sonuçlarda Langmuir adsorpsiyon izotermi Cr(VI) adsorpsiyonu için uygun bulunmuştur.

Selvi et al. (2001), hindistan cevizi ağacından hazırlanan aktif karbonu, sulu çözeltilerden Cr(VI) uzaklaştırmak için kullanmışlardır. Kesikli adsorpsiyon metodu çalışmasında adsorpsiyon temas süresi, pH, çözeltisinin konsantrasyonu gibi çeşitli parametrelerce etkilenmiştir. Veriler kullanılarak Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermi modeline uygulamışlar. Adsorpsiyon kapasitesi Langmuir izoterminden pH 3 te 3.46 mg/g olarak bulunmuştur. Cr(VI) nın adsorpsiyonun pH'a bağlı olduğu

maksimum uzaklaştırmanın düşük pH değerlerinde olduğu gözlenmiştir. Desorpsiyon çalışmaları ise 0.01–1 M NaOH çözeltisi ile yapıldı.

Youssef ve ark. (2005) H_3PO_4 konsantrasyonu % 25-75 değişen oranlarda ve $ZnCl_2$ ise kütlece kayısı çekirdeğine oranı 0.5; 1.0 ve 2.0 değişen oranlarda kayısı çekirdeği ile aktivasyonu sonucu kayısı çekirdeğinden aktif karbon hazırlamışlardır. Kayısı çekirdekleri önce temizlenmiş, parçalanmış, sonra aktifleştirici kimyasalla 72 saat muamele edilmiştir. $ZnCl_2$ ile birlikte konulan su miktarı kayısı çekirdeğinin ıslanmasını sağlayacak miktarda konulmuştur. Muameleden sonra kayısı çekirdekleri süzülür ve sabit tartıma getirildikten sonra H_3PO_4 ile muamele görmüş kayısı çekirdekleri 400, 600 °C de, $ZnCl_2$ ile muamele görmüş kayısı çekirdekleri ise 600, 700 °C de karbonize edilir. Asit ile üretilen aktif karbonun pH değeri 6 olana kadar saf su ile yıkanmış $ZnCl_2$ ile üretilen aktif karbon ise % 10 luk HCl ile klorür tayini yapılarak saf su ile yıkanmıştır.

İmamoğlu ve ark. (2008) $ZnCl_2$ ile muamele edilmiş hasat zamanı toplanan fındık kabuklarından, azot atmosferinde, 973 K’de aktif karbon üretmişlerdir. Aktif karbonun yüzey alanı 1092 m²/g olarak bulunmuştur. Sulu çözeltilerden Cu(II) ve Pb(II) ağır metallerinin gideriminde ürettikleri aktif karbonun adsorban olarak kullanmışlardır. Adsorpsiyon prosesine pH’ın, temas süresinin, adsorban miktarının, başlangıç metal konsantrasyonunun etkisini araştırmışlardır. pH arttıkça adsorpsiyon kapasitesinin arttığını, adsorban miktarının ise belirli bir seviyeye kadar arttığını sonra sabit kaldığını tespit etmişlerdir. Cu(II) ve Pb(II) iyonları için üretilen aktif karbonla adsorplanması deneylerinin verilerinden yararlanılarak Langmuir ve Freundlich izotermleri çizilmiş, maksimum Cu(II) adsorplama kapasitesi 6.645 mg/g ; Pb(II) adsorplama kapasitesi 13.05 mg/g olarak hesaplanmıştır.

Budinova ve ark. (2006) Huş ağacını biomateryal olarak almışlar, fosforik asitle doyummuşlar ve ardından sırayla 600 °C de piroliz, aynı sıcaklıkta buhar aktivasyonu ve 700 °C’de buhar pirolizi işlemine tabii tutmuşlardır. Ürettikleri aktif karbonla Hg(II) metal adsorpsiyonu deneylerini yapmışlar ve sonuçlarda Langmuir izoterminin sisteme uyduğunu 295 K sıcaklığında adsorpsiyon kapasitesinin 160 mg/g olduğunu hesaplamışlardır. Fosforik asit yüzey alanının ve gözenekliliğin üzerine olumlu etki yaptığını söylemişler ve yüzey alanı 1360 m²/g olarak tespit etmişlerdir.

Kula ve ark. (2009) $ZnCl_2$ ile doydurdukları zeytin çekirdeklerini kullanarak ürettikleri aktif karbonla Cd(II) metal iyonlarının giderimini araştırmışlardır. Aktif karbonun yüzey alanını 70.25 m²/g olarak bulmuşlardır. Langmuir ve Freundlich

izotermelerini çizmişler ve sistemin her iki izoterme de uyduğunu görmüşlerdir. Kinetik ve termodinamik çalışmalar yapmışlardır.

Cazetta ve ark. (2016) karbonizasyon yapılacak biyokütle olarak hindistan cevizi kabukları (Cb) kullanılarak, eşzamanlı aktivasyon ve $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ile mıknatıslama işlemleriyle manyetik aktif karbon sentezlemişlerdir. Manyetik özelliği ile basit çubuk mıknatıslarlar kullanılarak çözelti ortamından adsorbanın kolay uzaklaştırılması yeteneği sağlanmıştır. XPS, SEM, TEM metotları ile sentezlenen manyetik aktif karbonun karakterizasyonu yapılmıştır. pH_{Hpzc} noktası malzemelerin asidik özelliklere sahip olduğunu göstermiştir. Adsorpsiyon kinetik çalışmalarına göre MAC1 için düşük başlangıç metal konsantrasyonlarında Elovich modeline yüksek başlangıç metal konsantrasyonlarında ise yalancı ikinci derece kinetik modeline uygun olduğunu söylemişlerdir. Ayrıca denge adsorpsiyon çalışmalarında Langmuir modeli proses için uygun bulunmuştur.

Kakavandi ve ark (2015) toz aktif karbon (PAC) manyetit nanopartiküller ile modifiye aktif karbon üretmiş ve Pb(II) uzaklaştırılmasında kullanmışlardır. SEM, TEM, XRD, BET gibi metotlar ile modifiye PAC karakterizasyonu yapılmış. Kesikli adsorpsiyon deneyleri ile adsorpsiyona pH'nın, temas süresinin, adsorban dozunun, başlangıç Pb(II) konsantrasyonunun ve çözelti sıcaklığının etkisi araştırılmıştır. Denge izoterm ve kinetik modelleri deneysel verilerle uygunluğu araştırılmış sonuçların Langmuir izoterme ve yalancı ikinci derece kinetik modeline uygun olduğu görülmüştür. Maksimum tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi 50°C Pb(II) için 71.42 mg/g olarak hesaplanmıştır. Termodinamik çalışmalar adsorpsiyon prosesinin endotermik olduğunu göstermiştir.

Kang ve ark (2016) nitrik asitle muamele ettikleri ticari aktif karbon ile manyetit nanopartiküller 1:8 (Fe_3O_4 :AC) kütle oranında kullanılarak birlikte çökeltme yöntemiyle yeni manyetik aktif karbon (MAC) hazırlamışlardır. MAC'ın karakterizasyon çalışmalarını yapmışlar sonuçlar MAC'ın istenilen manyetik özellikleri sağladıklarını ve saf Fe_3O_4 nanopartiküller başarıyla sentezleyip AC'a eklediklerini göstermiştir. MAC'ı sulu çözeltilerden Pb(II) ve Cd(II) metallerinin uzaklaştırılmasında kullanmışlar, yaptıkları adsorpsiyon deneyleri sonucu Langmuir ve Freundlich izotermelerini çizmiş ve sistemin Langmuire daha çok uyduğunu rapor etmişlerdir. MAC adsorpsiyon kapasitesi Cd(II) için pH 6'da 49.8 mg/g, Pb(II) için pH 5'de 86.2 mg/g olarak hesaplanmıştır. Kinetik çalışmaları yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece kinetik modellerine uygulanmış, sonuçların yalancı ikinci derece izoterm modeline daha

çok uyduğu görölmüştür. Yapılan termodinamik çalışmalar incelendiğinde her iki metal için de MAC adsorpsiyonu endotermik ve spontane şekilde gerçekleştiğı tespit edilmiştir. MAC ile Cd(II) ve Pb(II) adsorpsiyon verimi sırasıyla % 91.4 ve % 96.6 olarak hesaplanmıştır.

Duman ve ark. (2009) çam kozalağından (H_3PO_4 ve $ZnCl_2$ ile muamele edilmiş) ürettikleri aktif karbon ile sulu çözeltiden fenol, metilen mavisi ve Cr(VI) uzaklaştırılması çalışmasını yapmışlardır. Aktif karbonun 77 K'de maksimum BET yüzey alanı $1823 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ 'la $ZnCl_2$ ile (% 44 verimle) elde edildiğini tespit edilmiştir. $ZnCl_2$ ile elde edilen aktif karbonun sulu çözeltiden fenol, metilen mavisi ve Cr(VI) adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 117.65, 370.37 ve 66.87 mg/g olarak hesaplanmıştır.

Wilson ve ark. (2006) fıstık kabuklarından su buharı kullanılarak fiziksel aktivasyonla 6 çeşit aktif karbon üretmişlerdir. Bu ürettikleri aktif karbonları karakterize edildikten sonra sulu çözeltiden Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Zn(II) iyonlarını adsorpsiyonla uzaklaştırma kapasiteleri incelenmiştir. Karbonizasyon ve aktivasyon şartlarının değiştirilmesiyle elde edilen 6 aktif karbonun yüzey alanlarının $542\text{--}757 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ arasında değiştiğı, adsorpsiyon kapasitelerinin de sırasıyla Cd(II) için 0.052–0.232 mmol/g, Cu(II) için 0.200–0.843 mmol/g, Ni(II) için 0.056–0.324 mmol/g, Pb(II) için 0.229–0.738 mmol/g ve Zn(II) için de 0.182–0.479 mmol/g aralığında değiştiğı tespit edilmiştir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar

3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler

Deneylerde kullanılan maddeler analitik saflıkta olup, Merck firmasından alınmıştır. Çalışmalarda $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, NaOH , HNO_3 , HCl , H_3PO_4 , KI , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, sitrik asit, oksalik asit, benzen, BaCl_2 , CaCl_2 , etanol, aseton, nişasta, ve 1,5-difenilkarbazit kimyasalları kullanılmıştır. Tüm çözelti hazırlamalarında iki kez distillenmiş saf su kullanılmıştır.

3.1.1.1. Kullanılan çözeltilerin hazırlanılması

$\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Pb}(\text{II})$ ve $\text{Cr}(\text{VI})$ metallerinin ölçümleri için, 1000 ppm hazırlanan stok çözeltilerden gerekli seyreltme işlemleri yapılarak değişik konsantrasyonlardaki çözeltiler kullanılmıştır. Metal stok standart çözeltileri $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ tuzlarından hazırlanmışlardır. $\text{Cr}(\text{VI})$ çözeltisi için $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 'dan hazırlanmıştır. Konsantrasyonları istenilen değerlerde olan çözeltiler, stok çözeltilerden gerekli oranlarda seyreltilerek hazırlanmıştır. pH ayarlamaları için 0.1 M NaOH ve 0.1 M HCl çözeltileri kullanılmıştır.

At kestenesi kabuğunun sitrik asitle modifikasyonunda, esterifikasyon adımından sonra reaktif fazlasını uzaklaştırmak için yapılan yıkama işleminde yıkama sularında sitrik asit kalıp kalmadığını tespit etmek için kullanılan kursun nitrat çözeltisi için 8.28 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ tartılıp destile su ile biraz çözüldükten sonra saf suyla 250 ml'ye tamamlanmıştır.

1000 ppm Cr(VI) çözeltisi: 2.83 g susuz $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ bir miktar destile suda çözüldükten sonra destile su ile balon jodede 1 litreye tamamlanmıştır

1000 ppm Cu(II) çözeltisi: 3.80 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ bir miktar destile suda çözüldükten sonra destile su ile balon jodede 1 litreye tamamlanmıştır.

1000 ppm Pb(II) çözeltisi: 1.60 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ bir miktar destile suda çözüldükten sonra destile su ile balon jodede 1 litreye tamamlanmıştır.

0.1M NaOH çözeltisi: 4 gr NaOH bir miktar destile suda çözüldükten sonra destile su ile 1 litreye tamamlanmıştır.

0.1M HCl çözeltisi: Yoğunluğu 1.19 g/cm^3 olan %37 lik HCl çözeltisinden 8.3mL alınarak 1L'lik balon jode distile su ile tamamlandı.

1-5 difenilkarbazid çözeltisi: UV ölçümlerinde Cr(VI) tayini için renk verici madde olarak kullanılacak difenilkarbazid çözeltisi hazırlamak için 1-5 difenilkarbazidden 0.250 g tartılır ve 50 mL asetonda çözülür.

0.2M oksalik asit çözeltisi: 25.22 g $[(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ bir miktar destile suda çözüldükten sonra destile su ile 1 litreye tamamlanmıştır.

İyot çözeltisi: 12.7 g I ve 19.1 g KI kuru olarak karıştırılıp 5 ml su eklenerek bir süre karıştırılıp bir miktar daha saf su ile hacim 50 ml'ye tamamlanıp 4 saat karıştırıldıktan sonra son hacim 1litreye saf su ile tamamlanarak hazırlanır.

Nisasta çözeltisi : İyot sayısı tayininde indikatör olarak kullanılan nişasta çözeltisi 0.5 g nişasta üzerine 2-3 ml saf su eklenip pasta haline getirilen nişasta kaynayan 500 ml saf su içine aktarılarak çözelti 4-5 dakika daha kaynatılır ve soğumaya bırakılır.

3.1.2. Kullanılan cihazlar

S.Ü. Müh. Mim. Fakültesi, Kimya Müh. Bölümü'ne ait GFL 3033 model çalkalayıcı, IKAMAG-RO15 model manyetik karıştırıcı, Biosan PSU-10i model orbital çalkalayıcı, santrifüj cihazı (Isolab D2012), ultrasonik banyo (Daihan Wisc WUC-D06H), pH metre (Orion 900S2), UV-visible Spektrometre (Thermo Evolution-201), Vakum filtrasyon pompası(Rocer), analitik terazi (Sartorius CP2245), kül fırını (Magma Therm MT1210-B2), elek seti (Retsch AS200), ceketli ısıtıcı, peristaltik pompa (Pharmacia Fine Chemicals), etüv (Nüve) ve tüp fırın (Magma Therm) kullanılmıştır.

Selçuk üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü'ne ait GBC SensAA model AAS cihazı kullanılmıştır. Yine Selçuk üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü'ne ait olan çelik çubuklu ve bilyalı laboratuvar tipi değirmenler kullanılmıştır.

Ayrıca adsorbenlerin yapılan analizlerde; Selçuk üniversitesi İleri Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezine ait IR Spektrometre (Bruker VERTEX 70), ODTÜ üniversitesi AR-GE eğitim ve ölçme merkezi merkez laboratuvarına ait Elementel analiz (LECO, CHNS-932) cihazı da kullanılmıştır.

Örnekler yüzey taramaları fotoğraflamaları S.Ü. İleri Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezinde, ZEİSS LS-10 marka SEM cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Kullanılan bazı cihazların fotoğrafları Şekil 3.1.'de gösterilmiştir.



Etüv



Çalkalayıcı

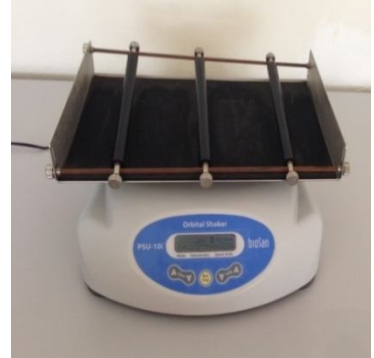
Şekil 3.1. Kullanılan cihazların fotoğrafları



Santrifij cihazı



Peristaltik pompa



Orbital çalkayıcı



Çeketli ısıtıcı



Analitik terazi



Manyetik karıştırıcı



pH metre



Ultrasonik banyo



Çoklu karıştırıcı

Şekil 3.1. Kullanılan cihazların fotoğrafları (devamı)



Vakumlu pompa düzeneği



Elek seti



Kül fırın



Tüp fırın



UV-visible Spektrometre



AAS cihazı

Şekil 3.1. Kullanılan cihazların fotoğrafları (devamı)



IR Spektrometre



BET cihazı



SEM cihazı



Elementel analiz cihazı

Şekil 3.1. Kullanılan cihazların fotoğrafları (devamı)

3.2. Kullanılan Adsorbanların Hazırlanması ve Özellikleri

3.2.1. Kitosan

Bu çalışmada kullanılan deasetilasyon derecesi 75-85 % olan kitosan ticari olarak Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir (Şekil 3.2.).



Şekil 3.2. Kitosan

3.2.2. Perlit

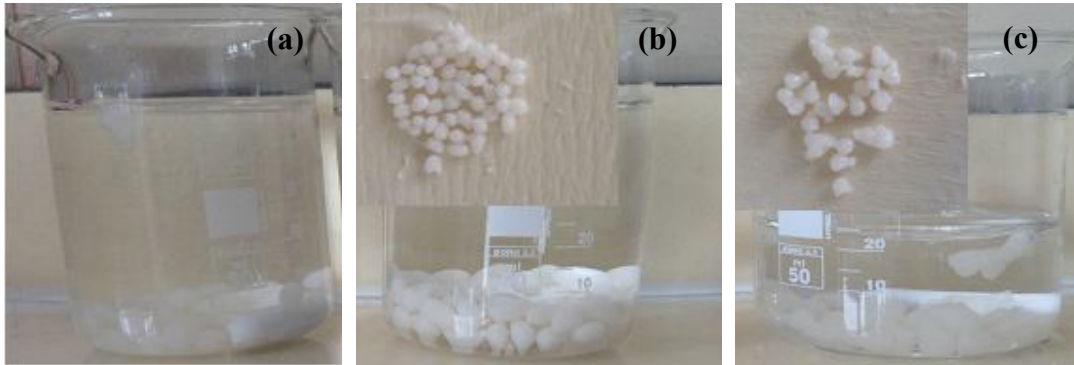
Bu çalışmada kullanılan genişletilmiş perlit Konya'daki PerSa perlit fabrikasından temin edilmiştir. Kullanılan genişletilmiş perlit 0.35-0.60 μ m boyut aralığındadır (Şekil 3.3.).



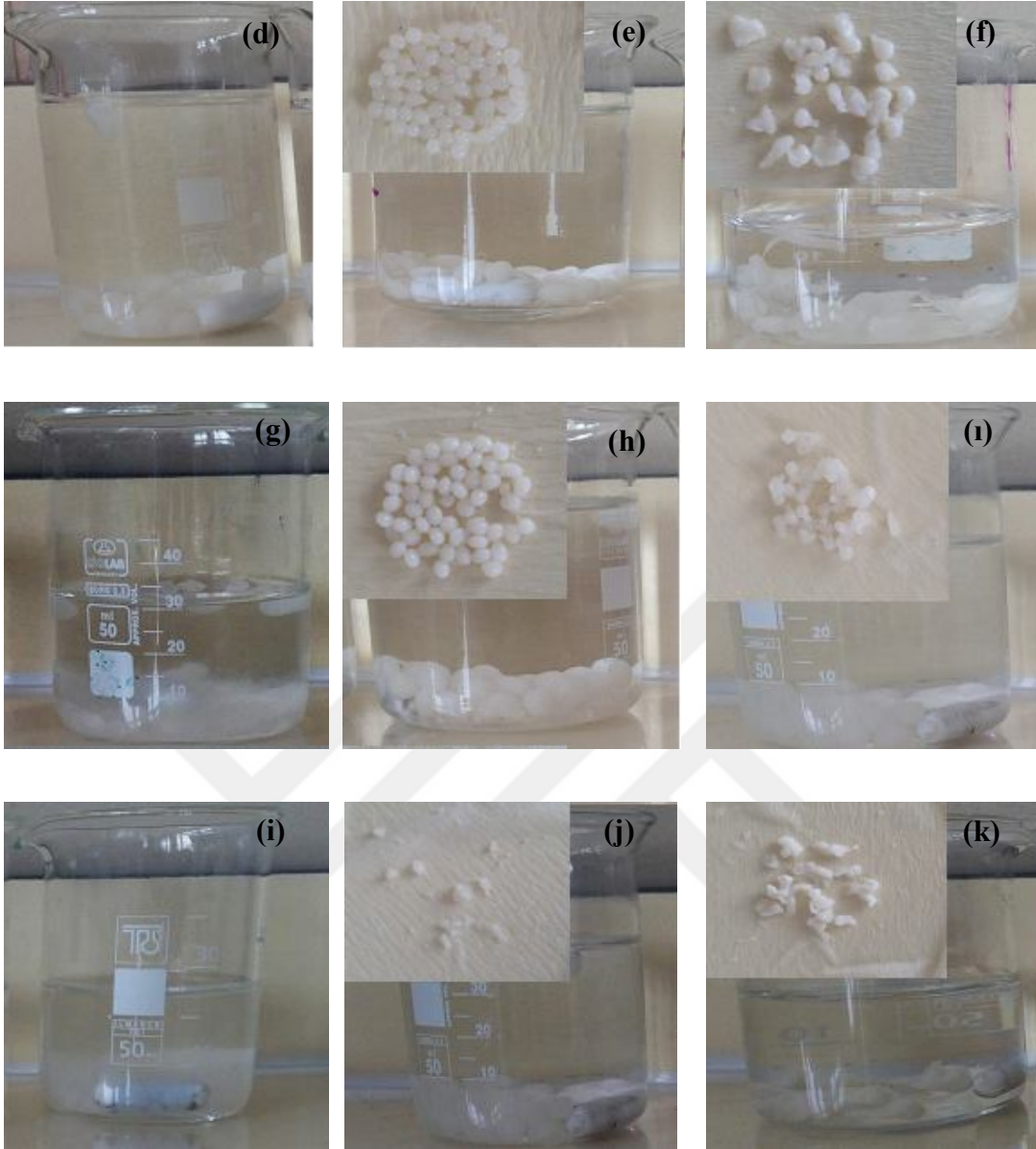
Şekil 3.3. Perlit

3.2.3. Kitosan kaplı perlit kürelerin hazırlanması

Kitosan kaplanmış perlit küreleri hazırlanması için en uygun şartları belirlemek amacıyla ön deneme çalışmaları yapılmıştır. Tezin bundan sonraki kısımlarında kolaylık sağlayabileceği düşüncesiyle kitosan kaplanmış perlit; (Kts/P) olarak kısaltılmıştır. (Kts/P) kompozit küreleri eldesi için asetik asit, oksalik asit ve tartarik asit ile denemeler yapılmış ve en yüksek kapasite değerlerinin oksalik asit ile elde edildiği tespit edildiği için asit olarak oksalik asit tercih edilmiştir. İçerisindeki safsızlıklardan uzaklaştırılması ve perlit yüzeyinde kitosanın yayılmasını kolaylaştıracak şekilde asit gruplarının yayılmasını için 0.35-0.60 μm boyutunda perlit 0.2 M oksalik asitte 12 saat 250 rpm’de çalkalanmıştır. Asitle muamele edilmiş perlit mavi bant süzgeç kağıdında süzölmüş ve saf su ile yıkanmıştır. Yıkanmış perlit daha sonra etüvde petri kabında 70 °C’de bir gece bekletilerek kurutulmuştur. Diğer taraftan kitosan 0.2 M oksalik asitte 1, 3, 5, 7 ve 24 saat manyetik karıştırıcı ile karıştırılmış 5 saatte kitosanın tamamen jel haline geldiği görölmüş ve jel oluşumu için uygun karıştırma süresi 5 saat olarak belirlenmiştir. Oluşturulan jelle 1:0.5, 1:0.75, 1:1, 1:2 g kitosan/g perlit oranlarında olacak şekilde asitle muamele edilmiş perlit eklenmiştir. Karışımlar (313-323 K sıcaklığında) 1, 3, 5, 7 ve 12 saat boyunca karıştırılmıştır. NaOH banyosunda boncuk oluşumunun, karışımın karıştırma süresinin azaldıkça daha zor olduğu gözlemlenmiş, kitosan jeli ile asitle muamele edilmiş perlitin karıştırma süresi 5 saat olarak belirlenmiştir. 5 saat boyunca karıştırılarak elde edilen homojen karışımlar 0.5M, 0.7M ve 1M konsantrasyonlarındaki NaOH banyolarına bir peristaltik pompa aracılığı ile damlalar halinde 5 cm yükseklikten damlatılmış ve bir gece banyolarda bekletilerek (Kts/P) boncukları elde edilmeye çalışılmıştır (Şekil 3.4.).



Şekil 3.4. (Kts/P) sentezi
(devam)



Şekil 3.4. (Kts/P) sentezi **a)** 1:0.5 oranında homojen karışımın 0.5 M NaOH banyosuna damlatılması durumu **b)** 1:0.5 oranında homojen karışımın 0.7M NaOH banyosuna damlatılması durumu **c)** 1:0.5 oranında homojen karışımın 1M NaOH banyosuna damlatılması durumu **d)** 1:0.75 oranında homojen karışımın 0.5 M NaOH banyosuna damlatılması durumu **e)** 1:0.75 oranında homojen karışımın 0.7M NaOH banyosuna damlatılması durumu **f)** 1:0.75 oranında homojen karışımın 1M NaOH banyosuna damlatılması durumu **g)** 1:1 oranında homojen karışımın 0.5 M NaOH banyosuna damlatılması durumu **h)** 1:1 oranında homojen karışımın 0.7M NaOH banyosuna damlatılması durumu **ı)** 1:1 oranında homojen karışımın 1M NaOH banyosuna damlatılması durumu **i)** 1:2 oranında homojen karışımın 0.5 M NaOH banyosuna damlatılması durumu **j)** 1:2 oranında homojen karışımın 0.7M NaOH banyosuna damlatılması durumu **k)** 1:2 oranında homojen karışımın 1M NaOH banyosuna damlatılması durumu

Çizelge 3.1. (Kts/P) kürecikleri eldesinde NaOH konsantrasyonu etkisi

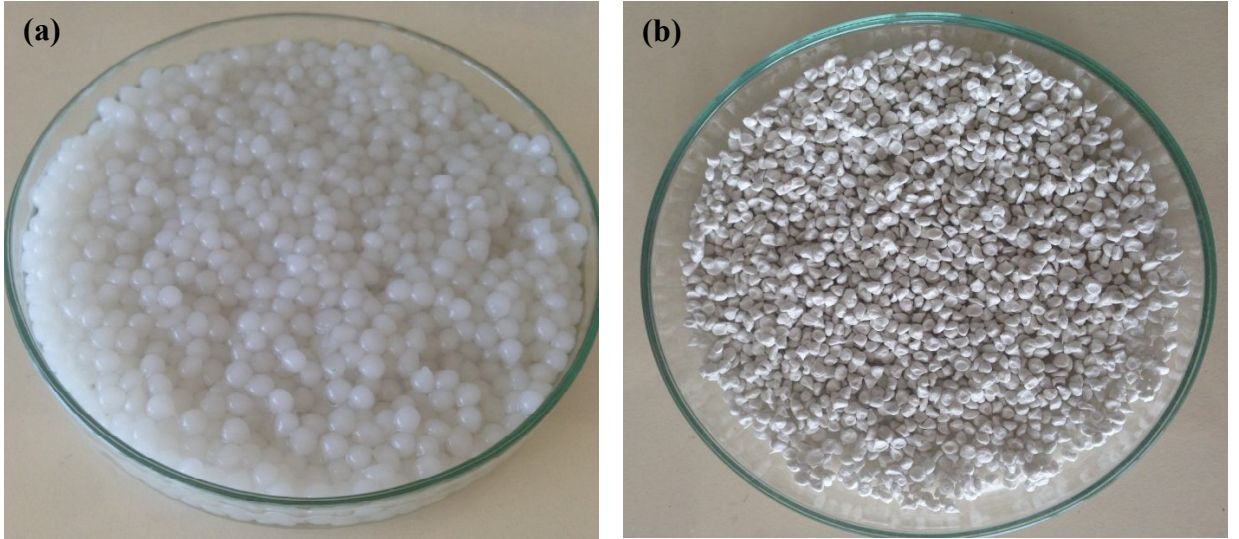
Kitosan/Perlit(g/g)	0.5 M NaOH	0.7M NaOH	1M NaOH
1:0.5	Boncuk oluşumu gözlemlenmedi	Küresel boncuk oluşumu	Bozuk şekilde boncuk oluşumu
1:0.75	Boncuk oluşumu gözlemlenmedi	Küresel boncuk oluşumu	Bozuk şekilde boncuk oluşumu
1:1	Boncuk oluşumu gözlemlenmedi	Küresel boncuk oluşumu	Bozuk şekilde boncuk oluşumu
1:2	Boncuk oluşumu gözlemlenmedi	Boncuk oluşumu gözlemlenmedi	Bozuk şekilde boncuk oluşumu

Sonuçlar Çizelge 3.1.'de görülmektedir. 1:0.5 , 1:0.75, 1:1 ve 1:2 g kitosan/g perlit oranlarındaki karışımların 0.5 M NaOH banyosuna damlatılması sonucu herhangi bir boncuk oluşumu gözlenmemiştir. 0.7 M NaOH banyosuna damlatıldıklarında ise 1:0.5 , 1:0.75 ve 1:1 g kitosan/g perlit oranlarında küresel boncukların oluşturulduğu gözlemlenmişken buna karşılık 1:2 g kitosan/g perlit oranında ise çok az miktarda boncuk oluşmuş bunların ise şekilleri çok düzensiz olduğu gözlemlenmiştir. 1:0.5 , 1:0.75, 1:1 ve 1:2 g kitosan/g perlit oranlarındaki karışımların 1 M NaOH banyosuna damlatılması sonucu oluşturulan boncukların ise düzensiz ve küresel olmayan şekiller oluşturduğu gözlemlenmiş ve en uygun kitosan/perlit oranı 1:1 olarak ve en uygun NaOH banyo konsantrasyonu 0.7 M olarak alınmıştır.

NaOH banyosunda bir gece bekletilen boncuklar, nuçe hunisinden süzölmüş, saf su ile pH nötr olana kadar yıkanmış ve oda sıcaklığında kurutulmuştur. 0.7 M NaOH banyosunda oluşturulan boncukları yaş halde düzgün küresel iken kurutulduklarında simetriklikleri bozulmuştur (Şekil 3.5.). Oluşturulan optimum şartlar altında adsorban miktarı arttırılmıştır (Şekil 3.6.).



Şekil 3.5. Farklı kitosan/perlit oranlarında elde edilmiş (Kts/P) kompozit kürelerinin kurutulmuş halleri
a) 1:0.5 b) 1:0.75 c) 1:1 d) 1:2 g /g



Şekil 3.6. (Kts/P) kompoziti a) yaş hali b) kuru hali

3.2.4. Ca-aljinat küreleri hazırlanması

Bu çalışmada kullanılan Na-aljinat ticari olarak Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir (Şekil 3.7.). Aljinat temelli adsorbanlar jel formunda veya kuru kürecikler formunda sulu çözeltilerden metal gideriminde kullanılabilir. Ancak kürecik formu daha kullanışlıdır. Bu amaçla hidrojele çevirilen aljinat hızlı denge kinetiği yüksek adsorplama kapasitesi ve kolay hazırlanabilirliğinden dolayı yaygın şekilde kullanılmaktadır (Papageorgiou ve ark., 2006). Na aljinatın konsantrasyonunun Ca aljinat boncuk oluşumuna etkisini araştırmak için % 1, % 2, % 3, % 4 ve % 5 g Na aljinat/ ml saf su derişimlerinde hazırlanan Na aljinat çözeltileri 2 saat manyetik karıştırıcıda jel haline getirilmiştir. Jel, içinde oluşan hava baloncukların giderilmesi için yaklaşık 30 dakika dinlenmeye bırakıldı. Aljinat jeli peristaltik pompa aracılığı ile enjeksiyon kısmından (iğnenin uzunluğu 1.6 cm ve iç çapı 0.6 mm) damla damla, 5 cm yükseklikten 1:5 ml jel/ml CaCl_2 oranında 0.5 M CaCl_2 banyolarına damlatılmıştır. Oluşturulan mikrokürelerin çapraz bağlayıcı CaCl_2 çözeltisi ile küresel yapıları bozulmadan temasını sağlamak için sürekli çalkalama işlemi (100 rpm) yapılmıştır. Jelin tamamı CaCl_2 banyosuna damlatıldıktan sonra mikrokürelerin olgunlaşması için 6 saat bekletilmiştir. Elde edilen boncuklar çapraz bağlayıcı çözeltisinden nüce hunisi ile ayrıldıktan sonra saf su ile pH nötr olana kadar yıkanmıştır. Çizelge 3.2.'de sonuçlar verilmiştir. Na aljinat konsantrasyonu %1 olarak hazırlandığında jel çok akışkan hal almış boncuk oluşumu esnasında irili ufaklı kopuk parçalanmalar oluşmuş homojen boyut dağılımı ve sağlam yapı gözlemlenmemiştir. % 2 alındığında da jel % 1 kadar

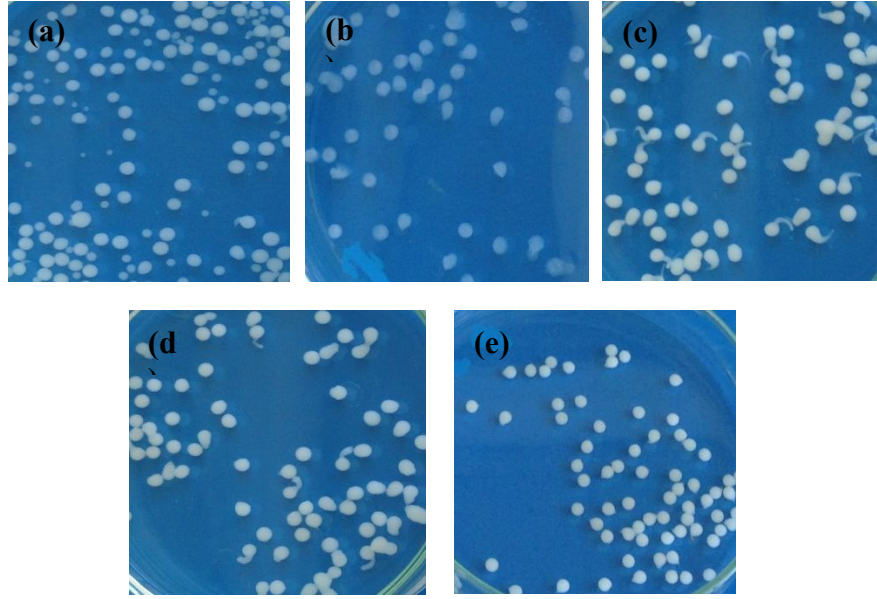
olmasa da hala akışkan olduğu için aynı boyutta ve sağlam yapılı boncuk oluşumu bunda da gözlenememiştir. % 3 oranında elde edilen jeller daha kıvamlıdır ancak hala bu da yeterli değildir. Bu sebeple boncuk boyutları birbirine biraz daha yakın olsa da birbiri ile yapışmalar ve düzensiz şekiller oluşmuştur ancak yapı biraz daha şeffaflıktan kurtulmuş sağlam yapı oluşmaya başlanmıştır. % 4 oranında artık düzensiz boncuk yapısı azalmış küreselliğe yaklaşmış ve sağlam yapı oluşumu devam etmiştir. % 5 konsantrasyonda ise boncuklar artık tek tip küresel şekil almıştır (Şekil 3.8.). Aynı zamanda kurutma sıcaklığı 60 °C geçtiği zaman ve CaCl_2 miktarı % 5'in altında olduğu zaman Ca-aljinat kürecikleri çatlamaktadır. Bundan dolayı sentez için % 5'lik konsantrasyon en uygun oran olarak alınmıştır. Bajpai ve Sharma çalışmalarında aljinatın su tutma özelliğini ve mekanik kararlılığını kürecikler içerisindeki Ca^{2+} iyon konsantrasyonuna bağlı olduğuna belirtmişlerdir (Bajpai ve Sharma, 2004).



Şekil 3.7. Na-aljinat

Çizelge 3.2. Na-aljinatin farklı konsantrasyonlarında Ca-aljinat küreleri hazırlanması

Na aljinat konsantrasyonu	Gözlem/Sonuç
%1	Farklı boyutta şeffaf boncuk oluşumu
%2	Farklı boyutta şeffaf boncuk oluşumu
%3	Düzensiz boncuk oluşumu
%4	Düzensiz boncuk oluşumu
%5	Küresel boncuk oluşumu

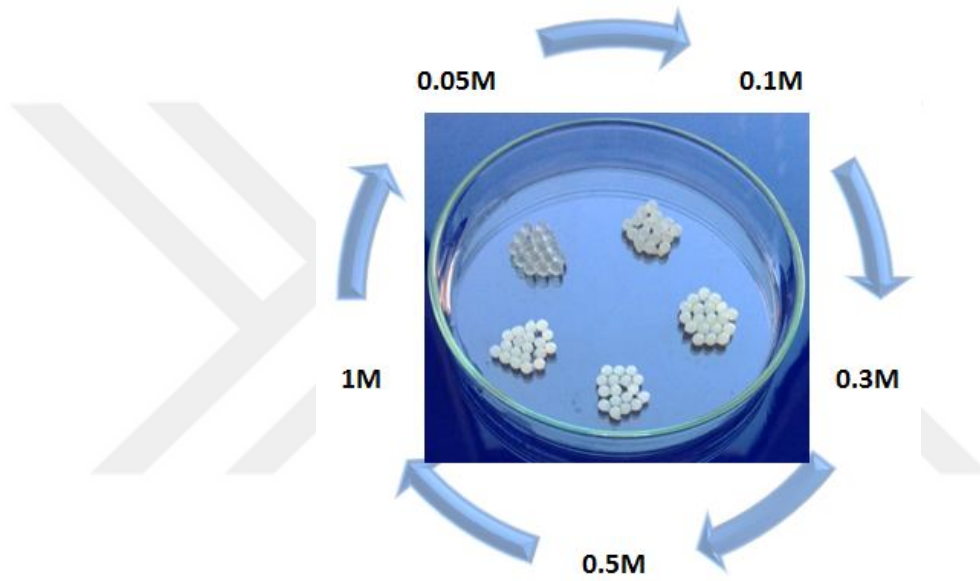


Şekil 3.8. Ca-aljinat küreleri eldesinde Na-aljinat konsantrasyonu etkisi
a) %1 b) %2 c) %3 d) %4 e) %5

Çapraz bağlayıcı olarak kullanılan CaCl_2 derişimi 0.05, 0.1, 0.3, 0.5 ve 1.0 M alınarak banyo derişiminin etkisi araştırılmıştır. % 5'lik Na aljinat 2 saat manyetik karıştırıcıda jel haline getirilmiştir. Jel, içinde oluşan hava baloncukların giderilmesi için yaklaşık 30 dakika dinlenmeye bırakıldı. Aljinat jeli peristaltik pompa aracılığı ile enjeksiyon kısmından (iğnenin uzunluğu 1.6 cm ve iç çapı 0.6 mm) damla damla, 5 cm yükseklikten 1:5 ml jel/ml CaCl_2 oranında 0.05, 0.1, 0.3, 0.5 ve 1.0 M derişimlerindeki CaCl_2 banyolarına damlatılmıştır. Oluşturulan mikrokürelerin çapraz bağlayıcı CaCl_2 çözeltisi ile küresel yapıları bozulmadan temasını sağlamak için sürekli çalkalama işlemi (100 rpm) yapılmıştır. Jelin tamamı CaCl_2 banyosuna damlatıldıktan sonra mikrokürelerin olgunlaşması için 6 saat bekletilmiştir. Elde edilen boncuklar çapraz bağlayıcı çözeltisinden nüce hunisi ile ayrıldıktan sonra saf su ile pH nötr olana kadar yıkanmış. Gözlemler Çizelge 3.3.'de verilmiştir. CaCl_2 konsantrasyonu 0.05 M olduğunda şeffaf renkte küresel dayanıklı olmayan jelimsi boncuklar oluşmuş konsantrasyon arttıkça boncuk dayanıklılığı artarak daha katı boncuk oluşumu gözlemlenmiş 0.5 M'dan itibaren konsantrasyonun artması boncuk oluşumunda herhangi bir değişikliğe neden olmadığı gözlemlenmemiştir (Şekil 3.9.). Sonuçlara göre en uygun konsantrasyon 0.5 M olarak kabul edilmiştir.

Çizelge 3.3. Ca-aljinat küreleri hazırlanılmasında CaCl_2 konsantrasyonunun etkisi gözlem sonuçları

CaCl_2 konsantrasyonu (M)	Gözlem/Sonuç
0.05	Şeffaf renkte küresel boncuk
0.1	Şeffaf renkte küresel boncuk
0.3	Küresel boncuk oluşumu
0.5	İstenilen küresel boncuk oluşumu
1.0	İstenilen Küresel boncuk oluşumu



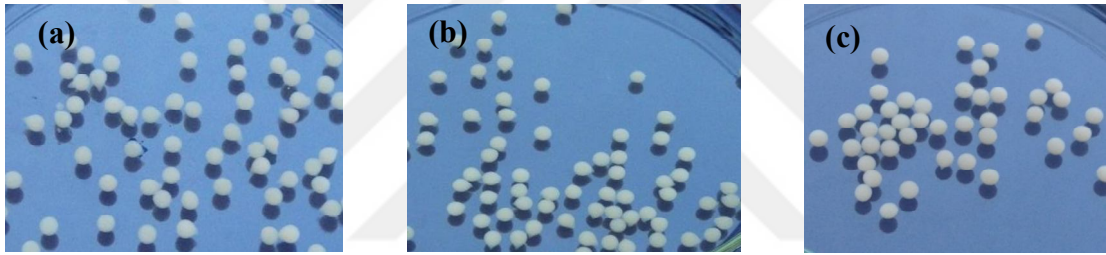
Şekil 3.9. CaCl_2 farklı konsantrasyonlarında hazırlanan Ca-aljinat küreleri görünümü

Çapraz bağlanma ortam sıcaklığının etkisini araştırmak CaCl_2 banyosunun sıcaklığı 10, 25 ve 60 °C alınarak banyo sıcaklığının etkisi araştırılmıştır. % 5'lik Na aljinat 2 saat manyetik karıştırıcıda jel haline getirilmiştir. Jel, içinde oluşan hava baloncukların giderilmesi için yaklaşık 30 dakika dinlenmeye bırakıldı. Aljinat jeli peristaltik pompa aracılığı ile enjeksiyon kısmından (iğnenin uzunluğu 1.6 cm ve iç çapı 0.6 mm) damla damla, 5 cm yükseklikten 1:5 ml jel/ml 0.5 M CaCl_2 banyosuna 1. Durum: CaCl_2 banyosu buz banyosuna yerleştirilerek 10 °C de 2. Durum: 25 °C'de 3. Durum: yüksek sıcaklıkta (60 °C)'deki CaCl_2 banyolarına damlatılmıştır. Oluşturulan mikrokürelerin çapraz bağlayıcı CaCl_2 çözeltisi ile küresel yapıları bozulmadan temasını sağlamak için sürekli karıştırma yapılmıştır. Jelin tamamı CaCl_2 banyosuna damlatıldıktan sonra mikrokürelerin olgunlaşması için 6 saat bekletilmiştir. Elde edilen

boncuklar çapraz bağlayıcı çözeltisinden nüce hunisi ile ayrıldıktan sonra saf su ile pH nötr olana kadar yıkanmış. Gözlem sonuçları Çizelge 3.4.'de verilmiştir. Tüm şartlarda küresel boncuk oluşmuş (Şekil 3.10.) ancak buz banyosu ile yapılan çapraz bağlanma süresi uzamış 25 °C sıcaklığına yaklaştıkça oluşum süresinin daha kısaldığı yüksek sıcaklıkta sürenin biraz daha kısaldığı ancak yüksek sıcaklık ile oda sıcaklığı kıyaslandığında aradaki süre farkının çok fazla olmadığı görülmüştür. Bu nedenle 25 °C optimum sıcaklık olarak kabul edilmiştir.

Çizelge 3.4. Farklı sıcaklıklarda Ca-aljinat küreleri hazırlanması

Çalışma sıcaklığı (°C)	Gözlem/Sonuç
10	Küresel boncuk oluşumu
25	Küresel boncuk oluşumu
60	Küresel boncuk oluşumu



Şekil 3.10. Farklı sıcaklıklarda hazırlanan Ca-aljinat küreleri görünümü
a) 10 °C b) 25 °C c) 60 °C

CaCl₂ banyosunda boncukların olgunlaştırma süresini araştırmak amacıyla % 5'lik Na aljinat 2 saat manyetik karıştırıcıda jel haline getirilmiştir. Jel, içinde oluşan hava baloncukların giderilmesi için yaklaşık 30 dakika dinlenmeye bırakıldı. Aljinat jeli peristaltik pompa aracılığı ile enjeksiyon kısmından (iğnenin uzunluğu 1.6 cm ve iç çapı 0.6 mm) damla damla, 5 cm yükseklikten 1:5 ml jel/ml CaCl₂ oranında 0.5 M CaCl₂ banyolarına damlatılmıştır. Oluşturulan mikrokürelerin çapraz bağlayıcı CaCl₂ çözeltisi ile küresel yapıları bozulmadan temasını sağlamak için sürekli çalkalama işlemi (100 rpm) yapılmıştır. Jelin tamamı CaCl₂ banyosuna damlatıldıktan sonra mikrokürelerin olgunlaşması için 5 dak., 15 dak., 30 dak., 1 saat, 2 saat, 4 saat, 6 saat ve 24 saat bekletilmiştir. Elde edilen boncuklar çapraz bağlayıcı çözeltisinden nüce hunisi ile ayrıldıktan sonra saf su ile pH nötr olana kadar yıkanmıştır. Çizelge 3.5.'deki sonuçlar kıyaslandığında 30 dakikaya kadar boncuk oluşumu gözlemlenmemiş şeffaf

boncuklar belirginleşmeye başlamış 30 dakikadan itibaren şeffaflıktan kurtulup daha belirgin hale gelmeye başlamış bu işlem 4 saate kadar devam etmiştir. 4 saatten sonra artık küresel boncuklar tamamen beyaz renkli sağlam şekiller almış ve sürenin uzaması yapısında herhangi bir değişime neden olmamıştır. CaCl_2 banyosunda bekletme optimum süresi 6 saat olarak kabul edilmiştir.

Çizelge 3.5. Farklı çapraz bağlanma sürelerinde Ca-aljinat küreleri hazırlanması

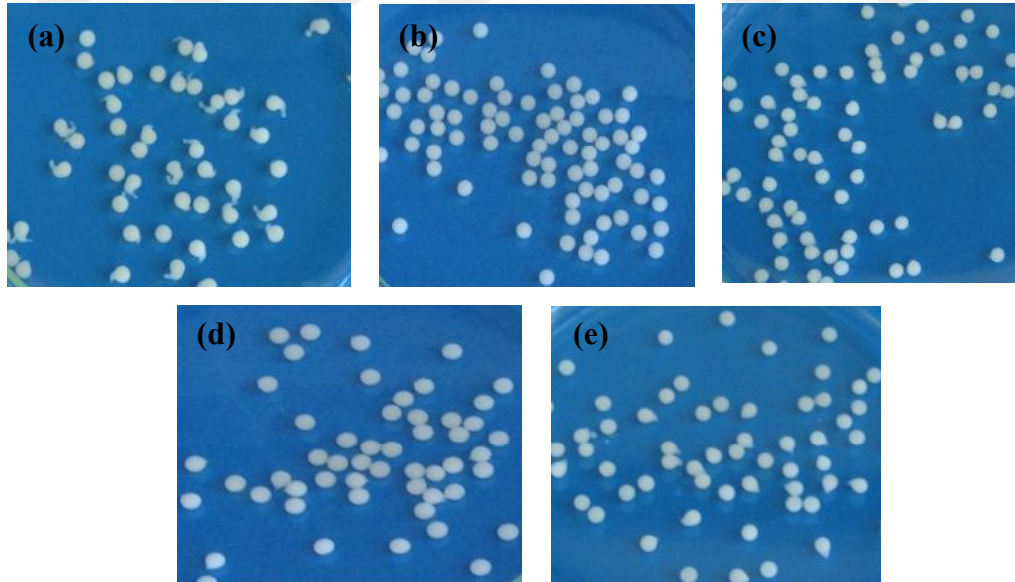
Çapraz bağlanma süresi	Gözlem/Sonuç
5 dakika	Boncuk oluşumu gözlemlenmedi
15 dakika	Boncuk oluşumu gözlemlenmedi
30 dakika	Olgunlaşmamış küresel boncuk
1 saat	Olgunlaşmamış küresel boncuk
2 saat	Olgunlaşmamış küresel boncuk
4 saat	Sağlam küresel boncuk oluşumu
6 saat	Sağlam küresel boncuk oluşumu
24 saat	Sağlam küresel boncuk oluşumu

Ca-aljinat boncukları eldesine, jel oluşumu ortam şartlarının etkisini öğrenebilmek amacıyla 10'ar ml % 5'lik Na aljinat 1. Durum: 50 °C de, ultrasonik banyoda yaklaşık 3saatte 2. Durum: 250 rpm, 10 °C'de manyetik karıştırıcıda 2.5 saatte 3. Durum: 250 rpm, 25 °C'de manyetik karıştırıcıda 1.5 saatte 4. Durum: 250 rpm, 55-60 °C'de manyetik karıştırıcıda 1 saatte 5. Durum: 250 rpm, 25 °C'de çalkalayıcıda 4.5 saatte jel haline getirilebilinmiştir. Elde edilen jeller içinde oluşan hava baloncukların giderilmesi için dinlenmeye bırakılmıştır. Aljinat jeli peristaltik pompa aracılığı ile enjeksiyon kısmından (iğnenin uzunluğu 1.6 cm ve iç çapı 0.6 mm) damla damla, 5 cm yükseklikten 1:5 ml jel/ml CaCl_2 oranında 0.5 M CaCl_2 banyolarına damlatılmıştır. Oluşturulan mikrokürelerin çapraz bağlayıcı CaCl_2 çözeltisi ile küresel yapıları bozulmadan temasını sağlamak için sürekli çalkalama işlemi (100 rpm) yapılmıştır. Jelin tamamı CaCl_2 banyosuna damlatıldıktan sonra mikrokürelerin olgunlaşması için 6 saat bekletilmiştir. Elde edilen boncuklar çapraz bağlayıcı çözeltisinden nüce hunisi ile ayrıldıktan sonra saf su ile pH nötr olana kadar yıkanmıştır. Çizelge 3.6.'da da görüldüğü gibi ultrasonik banyo kullanıldığında küresel olmayan düzensiz şekilde boncuklar oluşmuş çalkalayıcı kullanıldığında da bazı boncukların küreselliğe yakın ancak tam küresel denilemeyecek şekillerde oldukları, manyetik karıştırıcı kullanıldığında ise küresel boncuk oluşturulduğu söylenebilir (Şekil 3.11.). Bunun

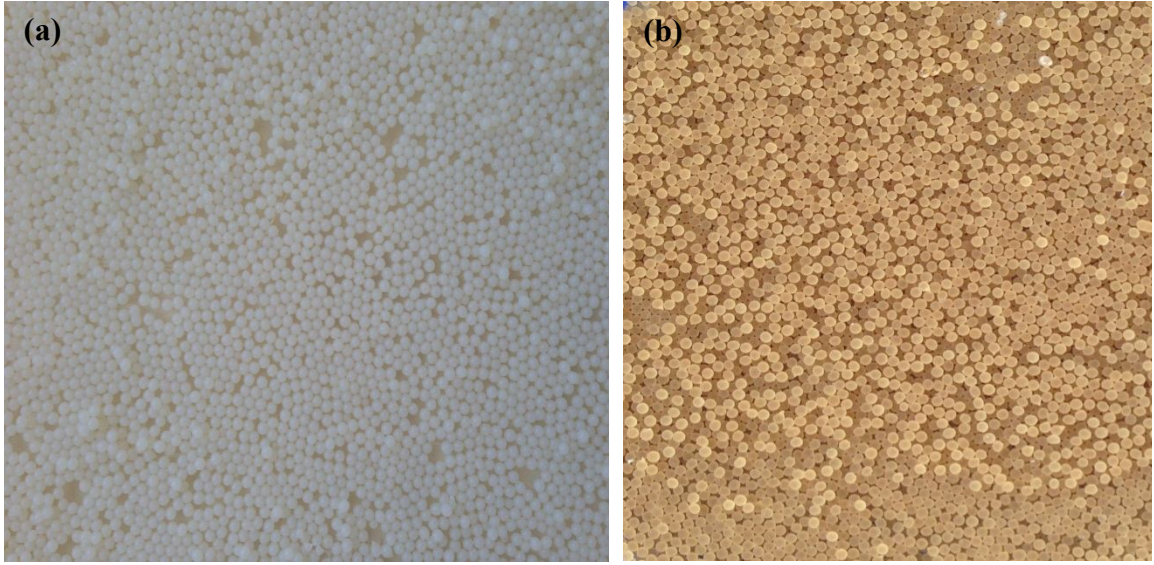
yanında jel hazırlama ortamının sıcaklığı boncuk oluşumunda etkili olmamış ancak jelleşme süresini etkilemiştir. En kısa sürede jelleşme 55-60 °C’de manyetik karıştırıcı ile olmasına rağmen oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı ile jel oluşumu arasında fazla süre farkı olmadığı için uygun çalışma şartı olarak oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı kullanılarak jel hazırlanması kabul edilmiştir. Belirlenen tüm optimum şartlar altında Ca-aljinat boncukları miktarları arttırılmıştır. Hazırlanan boncuklar 60 °C sıcaklığında etüvde kurutulmuştur (Şekil 3.12.).

Çizelge 3.6. Jel hazırlık aşaması ortam şartlarının değiştirilmesine karşı Ca-aljinat boncukları hazırlanması

Jel hazırlık aşaması ortam şartları	Sıcaklık (°C)	Jelleşme süresi (saat)	Gözlem/Sonuç
Ultrasonik banyo	50	3	Bozuk şekillerde boncuk oluşumu
Manyetik karıştırıcı (250rpm)	10	2.5	Küresel boncuk oluşumu
Manyetik karıştırıcı (250rpm)	25	1.5	Küresel boncuk oluşumu
Manyetik karıştırıcı (250rpm)	55-60	1	Küresel boncuk oluşumu
Çalkalayıcı (250rpm)	25	4.5	Küresel boncuk oluşumu



Şekil 3.11. Ca-aljinat küreleri görünümü a) Ultrasonik banyo b) Manyetik karıştırıcı 10 °C c) Manyetik karıştırıcı 25 °C d) Manyetik karıştırıcı 55-60 °C e) Çalkalayıcı 25 °C



Şekil 3.12. Ca-aljinat küreleri a) yaş hali b) kuru hali

3.2.5. Kaolin

Bu çalışmada kullanılan kaolin ticari olarak Merck firmasından temin edilmiştir.

Çizelge 3.7. Ticari kaolinin kimyasal özellikleri

Parametre	Değer
pH	8.9-8.7
Yoğunluk	2.76g/cm ³
Serbest quartz	35.0 %
SiO ₂	52.5 %
Al ₂ O ₃	19.5 %
Fe ₂ O ₃	10.5 %
CaO	5.5 %
MgO	3.0 %
Na ₂ O	0.25 %
K ₂ O	4.0 %
TiO ₂	0.5 %

3.2.6. Ca-aljinat kaplı kaolin boncukları hazırlanması

Bu çalışmada kullanılan kaolin ticari olarak temin edilmiştir (Şekil 3.13.). Kaolin/Na-aljinat oranının kaolin-aljinat kompozit küreleri oluşumuna etkisini araştırmak için 0.25, 0.5, 1.0, 2.0 ve 4.0 g kaolin/ g Na-aljinat oranlarında değişen karışımlar kullanılmıştır.

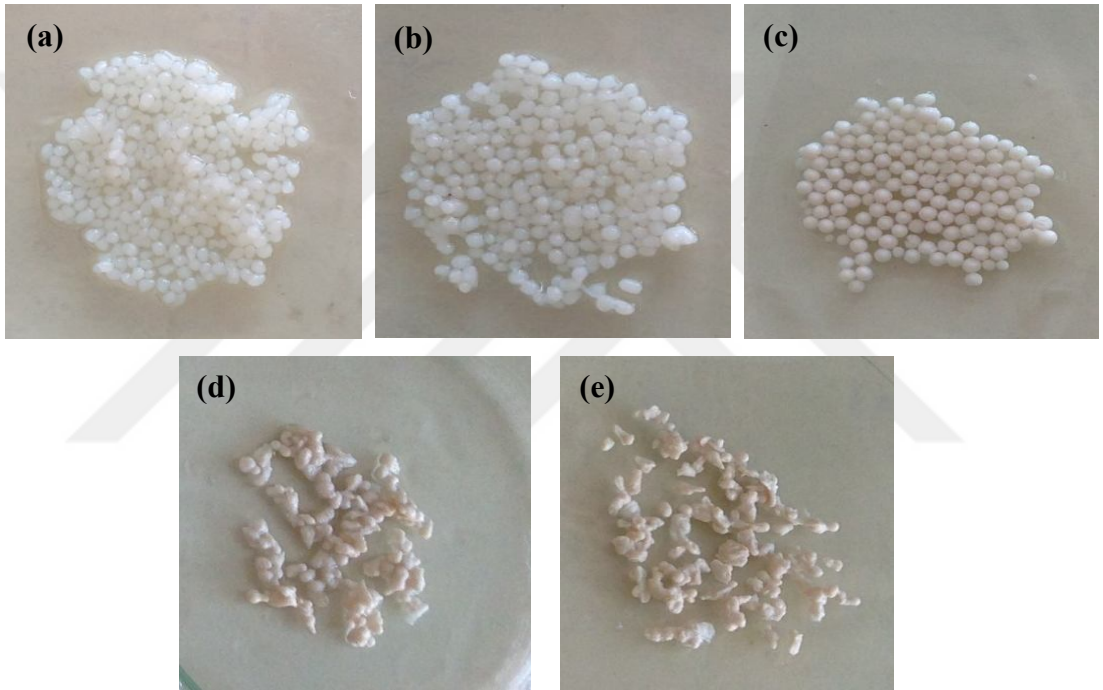


Şekil 3.13. Kaolin

% 5'lik Na aljinat 2 saat manyetik karıştırıcıda jel haline getirilmiştir. Diğer taraftan 0.25, 0.5, 1.0, 2.0 ve 4.0 g kaolin/ g Na-aljinat oranlarını sağlama için % 1.25, % 2.5, % 5, % 10, % 20 ve % 40'lik kaolin süspansiyonu hazırlanmış ve jel halindeki aljinat üzerine hazırlanan kaolin süspansiyonu eklenmiştir. Karışım 6 saat karıştırılmış ve bir gece karanlık ortamda bekletilmiştir. Hazırlanan karışım peristaltik pompa aracılığı ile enjeksiyon kısmından (iğnenin uzunluğu 1.6 cm ve iç çapı 0.6 mm) damla damla, 5 cm yükseklikten 1:5 ml jel/ml CaCl_2 oranında 0.5 M CaCl_2 banyolarına damlatılmıştır. Oluşturulan mikrokürelerin çapraz bağlayıcı CaCl_2 çözeltisi ile küresel yapıları bozulmadan temasını sağlamak için sürekli çalkalama işlemi (100 rpm) yapılmıştır. Karışımın tamamı CaCl_2 banyosuna damlatıldıktan sonra mikrokürelerin olgunlaşması için 24 saat bekletilmiştir. Elde edilen boncuklar çapraz bağlayıcı çözeltisinden nüce hunisi ile ayrıldıktan sonra saf su ile pH nötr olana kadar yıkanmıştır. Gözlemler Çizelge 3.8.'de verilmiştir. Tezin bundan sonraki kısımlarında kolaylık sağlayabileceği düşüncesiyle kaolin-Ca aljinat boncukları; (Kao/Alj) olarak kısaltılmıştır.

Çizelge 3.8. Kaolin/Na-aljinat farklı oranlarda (Kao/Alj) hazırlanması

Kaolin/ Na-aljinat (g/g)	Gözlem/Sonuç
0.25	Farklı boyutlarda küresel boncuk oluşumu
0.50	Farklı boyutlarda küresel boncuk oluşumu
1.0	Küresel boncuk oluşumu
2.0	Birbirine yapışmış düzensiz boncuklar
4.0	Birbirine yapışmış düzensiz boncuklar

**Şekil 3.14.** Farklı Kaolin/Na-aljinat oranlarında hazırlanılan (Kao/P) kompozitlerinin görünümü a) 0.25 b) 0.50 c) 1.0 d) 2.0 e) 4.0 g/g

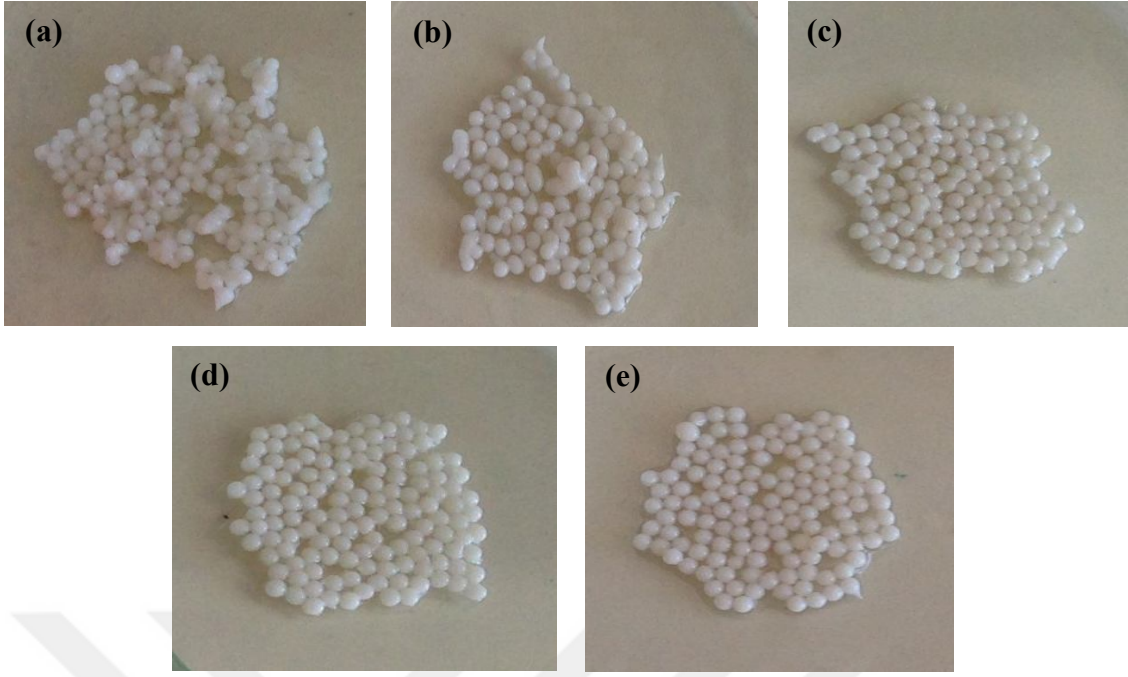
Karışımın kaolin/Na-aljinat oranı değeri 0.25 olarak hazırlandığında karışım akışkan olduğu için boncuk oluşumu esnasında irili ufaklı boncuklar oluşmuş homojen boyut dağılımı ve sağlam yapı gözlemlenmemiştir. Oran 0.5'e çıkarıldığında karışım 0.25 oranında olduğu kadar olmasa da hala akışkan olduğu için aynı boyutta ve sağlam yapıli boncuk oluşumu bunda da gözlenememiştir. 1.0 oranında küresel boncuklar elde edilmiştir. 2.0 ve 4.0 oranlarında karışım koyu kıvamlı hal almış, boncukların küresel şekilleri bozulmuş, birbirine yapışmış boncuk oluşumu gözlenmiştir (Şekil 3.14.). Sentez için en uygun oran 1.0 olarak kabul edilmiştir.

(Kao/Alj) eldesinde çapraz bağlayıcı olarak kullanılan CaCl_2 derişimi 0.05, 0.1, 0.3, 0.5 ve 1.0 M alınarak banyo derişiminin etkisi araştırılmıştır. % 5'lik Na aljinat 2 saat manyetik karıştırıcıda jel haline getirilmiştir. Diğer taraftan % 5'lik kaolin süspansiyonu hazırlanmış ve jel halindeki aljinat üzerine hazırlanan kaolin süspansiyonu eklenmiştir. Karışım 6 saat karıştırılmış ve bir gece karanlık ortamda bekletilmiştir. Hazırlanan karışım peristaltik pompa aracılığı ile enjeksiyon kısmından (iğnenin uzunluğu 1.6 cm ve iç çapı 0.6 mm) damla damla, 5 cm yükseklikten 1:5 ml jel/ml CaCl_2 oranında 0.05, 0.1, 0.3, 0.5 ve 1.0 M CaCl_2 banyolarına damlatılmıştır. Oluşturulan mikrokürelerin çapraz bağlayıcı CaCl_2 çözeltisi ile küresel yapıları bozulmadan temasını sağlamak için sürekli çalkalama işlemi (100 rpm) yapılmıştır. Karışımın tamamı CaCl_2 banyosuna damlatıldıktan sonra mikrokürelerin olgunlaşması için 24 saat bekletilmiştir. Elde edilen boncuklar çapraz bağlayıcı çözeltisinden nüce hunisi ile ayrıldıktan sonra saf su ile pH nötr olana kadar yıkanmıştır. Gözlemler Çizelge 3.9.'de verilmiştir.

Çizelge 3.9. CaCl_2 farklı konsantrasyonlarında hazırlanan (Kao/Alj) küreleri gözlem sonuçları

CaCl_2 konsantrasyonu (M)	Gözlem/Sonuç
0.05	Farklı boyutta boncuk oluşumu
0.1	Farklı boyutta boncuk oluşumu
0.3	Küresel boncuk oluşumu
0.5	İstenilen küresel boncuk oluşumu
1.0	İstenilen Küresel boncuk oluşumu

0.05 M CaCl_2 banyosunda oluşturulan boncuklar birbirine yapıştıkları ve farklı boyutlarda oluştukları görülmüştür. Konsantrasyonun 0.1 M olduğu durumda boncukların birbirine yapışması azalmıştır. 0.3 M'da ise arada az da olsa küresel olmayan boncuk oluşumları gözlemlenmiş, 0.5 M ve 1.0 M'da düzenli küresel boncuklar oluşmuştur (Şekil 3.15.). Bundan sonraki çalışmalarda uygun banyo konsantrasyonu olarak 0.5 M olarak kabul edilmiştir.

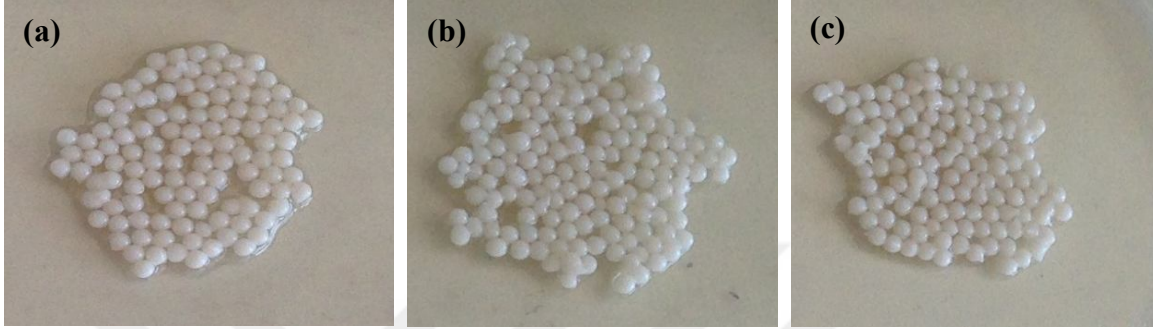


Şekil 3.15. CaCl_2 farklı konsantrasyonlarında hazırlanan (Kao/Alj) kompozit küreleri görünümü a) 0.05 M b) 0.10 M c) 0.3 M d) 0.5 M e) 1.0 M

(Kao/Alj) eldesinde çapraz bağlanma ortam sıcaklığının etkisini araştırmak CaCl_2 banyosunun sıcaklığı 10, 25 ve 60 °C alınarak banyo sıcaklığının etkisi araştırılmıştır. % 5'lik Na aljinat 2 saat manyetik karıştırıcıda jel haline getirilmiştir. Diğer taraftan % 5'lik kaolin süspansiyonu hazırlanmış ve jel halindeki aljinat üzerine hazırlanan kaolin süspansiyonu eklenmiştir. Karışım 6 saat karıştırılmış ve bir gece karanlık ortamda bekletilmiştir. Hazırlanan karışım peristaltik pompa aracılığı ile enjeksiyon kısmından (iğnenin uzunluğu 1.6 cm ve iç çapı 0.6 mm) damla damla, 5 cm yükseklikten 1:5 ml jel/ml CaCl_2 oranında 0.5 M CaCl_2 banyolarına 1. Durum: CaCl_2 banyosu buz banyosuna yerleştirilerek 10 °C de 2. Durum: 25 °C'de 3. Durum: yüksek sıcaklıkta (60 °C) CaCl_2 banyolarına damlatılmıştır. Oluşturulan mikrokürelerin çapraz bağlayıcı CaCl_2 çözeltisi ile küresel yapıları bozulmadan temasını sağlamak için sürekli çalkalama işlemi (100 rpm) yapılmıştır. Karışımın tamamı CaCl_2 banyosuna damlatıldıktan sonra mikrokürelerin olgunlaşması için 24 saat bekletilmiştir. Elde edilen boncuklar çapraz bağlayıcı çözeltisinden nüce hunisi ile ayrıldıktan sonra saf su ile pH nötr olana kadar yıkanmıştır. Gözlemler Çizelge 3.10.'da verilmiştir. Her üç ortamda da küresel boncuk oluşmuştur (Şekil 3.16.). Bu nedenle CaCl_2 banyosu sıcaklığı 25 °C tercih edilmiştir.

Çizelge 3.10. Farklı sıcaklıklarda (Kao/Alj) hazırlanması

Çalışma sıcaklığı (°C)	Gözlem/Sonuç
10	Küresel boncuk oluşumu
25	Küresel boncuk oluşumu
60	Küresel boncuk oluşumu

**Şekil 3.16.** Farklı sıcaklıklarda hazırlanan (Kao/Alj) kompozit kürelerinin görünümü a) 10 °C b) 25 °C c) 60 °C

CaCl_2 banyosunda (Kao/Alj) eldesinde olgunlaştırma süresini araştırmak amacıyla farklı sürelerde banyoda bekletilmiştir. % 5'lik Na aljinat 2 saat manyetik karıştırıcıda jel haline getirilmiştir. Diğer taraftan % 5'lik kaolin süspansiyonu hazırlanmış ve jel halindeki aljinat üzerine hazırlanan kaolin süspansiyonu eklenmiştir. Karışım 6 saat karıştırılmış ve bir gece karanlık ortamda bekletilmiştir. Hazırlanan karışım peristaltik pompa aracılığı ile enjeksiyon kısmından (iğnenin uzunluğu 1.6 cm ve iç çapı 0.6 mm) damla damla, 5 cm yükseklikten 1:5 ml jel/ml CaCl_2 oranında 0.5 M CaCl_2 banyolarına damlatılmıştır. Oluşturulan mikrokürelerin çapraz bağlayıcı CaCl_2 çözeltisi ile küresel yapıları bozulmadan temasını sağlamak için sürekli çalkalama işlemi (100 rpm) yapılmıştır. Karışımın tamamı CaCl_2 banyosuna damlatıldıktan sonra mikrokürelerin olgunlaşması için 5 dak., 15 dak., 30 dak., 1 saat, 2 saat, 4 saat, 6 saat ve 24 saat bekletilmiştir. Elde edilen boncuklar çapraz bağlayıcı çözeltisinden nüce hunisi ile ayrıldıktan sonra saf su ile pH nötr olana kadar yıkanmıştır. Gözlemler Çizelge 3.11.'de verilmiştir. Sonuçlardan 15 dakikaya kadar boncuk oluşumu gözlemlenmemiş, boncuklar olgunlaşmaya başlamıştır, 6 saatten sonra sağlam küre boncuklar oluşumu gözlemlenmiştir. Ancak süre uzadıkça yapının biraz daha sağlamlaştığı gözlemlenmiştir. Bu nedenle olgunlaştırma süresinin 24 saat olmasına karar verilmiştir.

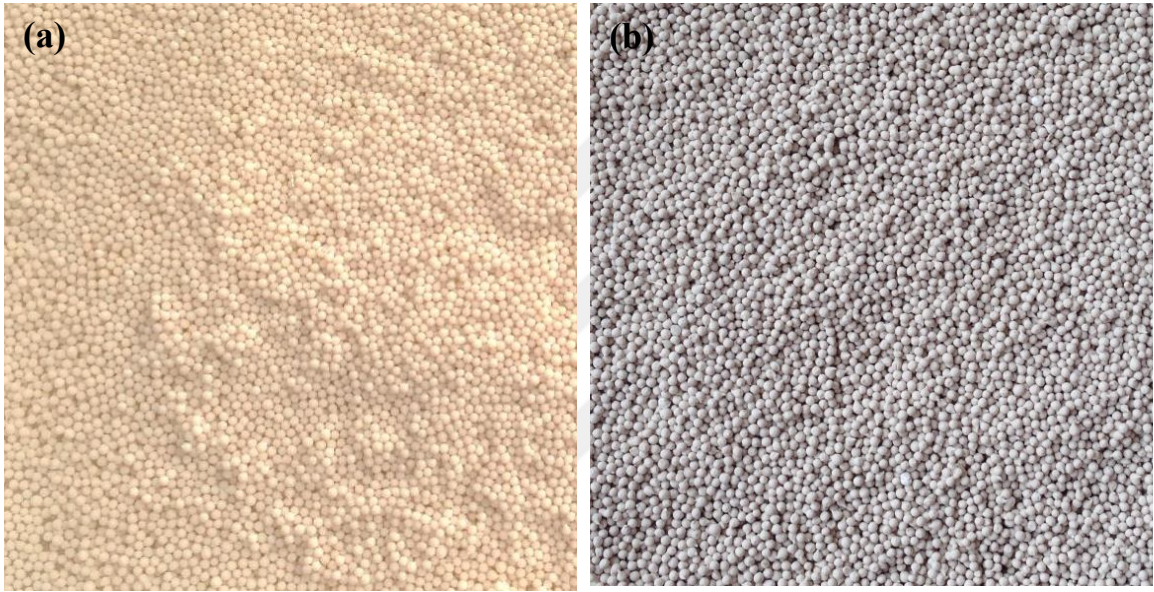
Çizelge 3.11. Farklı çapraz bağlanma sürelerinde (Kao/Alj) hazırlanması

Çapraz bağlanma süresi	Gözlem/Sonuç
5 dakika	Boncuk olgunlaşması gözlemlenmedi
15 dakika	Boncuk olgunlaşması gözlemlenmedi
30 dakika	Olgunlaşmamış küresel boncuk
1 saat	Olgunlaşmamış küresel boncuk
2 saat	Olgunlaşmamış küresel boncuk
4 saat	Olgunlaşmamış küresel boncuk
6 saat	İstenilen küresel boncuk oluşumu
24 saat	İstenilen küresel boncuk oluşumu

% 5'lik Na aljinat 2 saat manyetik karıştırıcıda jel haline getirilmiştir. Diğer taraftan % 5'lik kaolin süspansiyonu hazırlanmış ve jel halindeki aljinat üzerine hazırlanan kaolin süspansiyonu eklenmiştir. Kompozit adsorbanın eldesine, aljinat jeli ile kaolinin karıştırılması ortam şartlarının etkisini öğrenebilmek amacıyla 1:1 oranındaki karışım 1. Durum: 50 °C de, ultrasonik banyoda yaklaşık 30 dakika 2. Durum: 250rpm, 10 °C'de manyetik karıştırıcıda 6 saat 3. Durum: 250 rpm, 25 °C'de manyetik karıştırıcıda 6 saat 4. Durum: 250 rpm, 55-60 °C'de manyetik karıştırıcıda 6 saatte 5. Durum: 250 rpm, 25 °C'de çalkalayıcıda 6 saat karıştırılmış ve bir gece karanlık ortamda bekletilmiştir. Hazırlanan karışım peristaltik pompa aracılığı ile enjeksiyon kısmından (iğnenin uzunluğu 1.6 cm ve iç çapı 0.6 mm) damla damla, 5 cm yükseklikten 1:5 ml jel/ml CaCl₂ oranında 0.5 M CaCl₂ banyolarına damlatılmıştır. Oluşturulan mikrokürelerin çapraz bağlayıcı CaCl₂ çözeltisi ile küresel yapıları bozulmadan temasını sağlamak için sürekli çalkalama işlemi (100 rpm) yapılmıştır. Karışımın tamamı CaCl₂ banyosuna damlatıldıktan sonra mikrokürelerin olgunlaşması için 24 saat bekletilmiştir. Elde edilen boncuklar çapraz bağlayıcı çözeltisinden nüce hunisi ile ayrıldıktan sonra saf su ile pH nötr olana kadar yıkanmıştır. Gözlemler Çizelge 3.12.'de verilmiştir. Çalkalayıcı ile kaolin ve Na-aljinat homojen karışmamış ve homojen karışım oluşabilmesi için daha uzun süreye ihtiyaç duyulmuştur. Diğer şartlarda ve sıcaklıklarda küresel boncuk oluşumu sağlanmıştır. Bu nedenle uygun çalışma şartı olarak 25 °C'de manyetik karıştırıcı kullanılarak jel hazırlanması kabul edilmiştir. Belirlenen şartlarda (Kao/Alj) miktarı arttırılmıştır. Hazırlanılan küreler 60 °C sıcaklığında etüvde kurutulmuştur (Şekil 3.17.).

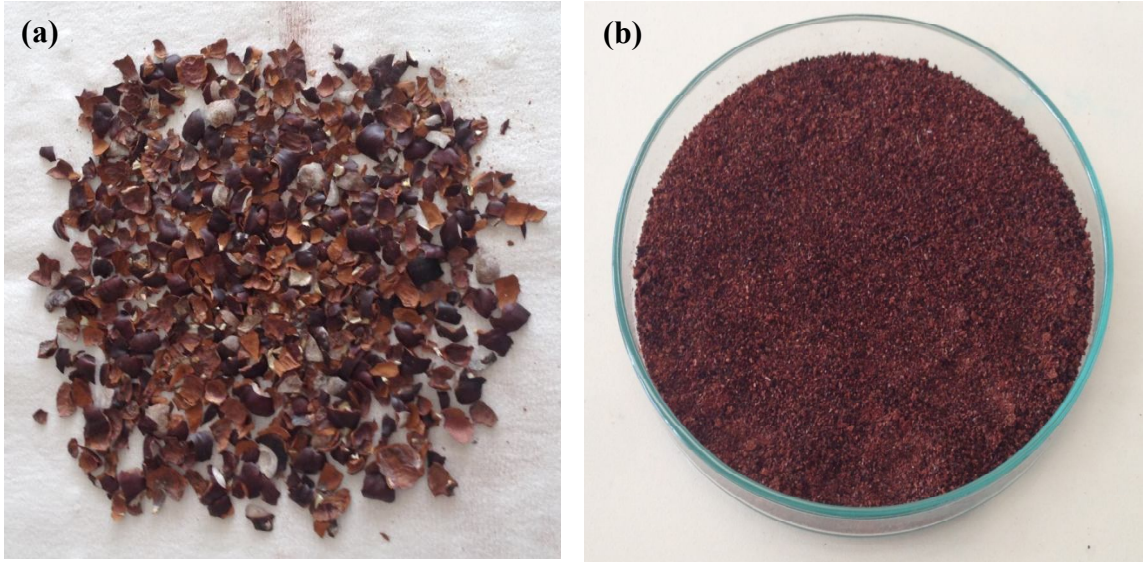
Çizelge 3.12. Sentez hazırlık aşaması ortam şartlarının değiştirilmesine karşı (Kao/Alj) hazırlanması

Karışım hazırlık aşaması ortam şartları	Sıcaklık (°C)	Gözlem/Sonuç
Ultrasonik banyo	50	Küresel boncuk oluşumu
Manyetik karıştırıcı (250rpm)	10	Küresel boncuk oluşumu
Manyetik karıştırıcı (250rpm)	25	Küresel boncuk oluşumu
Manyetik karıştırıcı (250rpm)	55-60	Küresel boncuk oluşumu
Çalkalayıcı (250rpm)	25	Homojen karışım sağlanamadı

**Şekil 3.17.** (Kao/Alj) küreleri a) yaş b) kuru

3.2.7. At keşanesi kabuğu

Çalışmanın bu kısmında bitkisel atıklardan at keşanesi kabuğu kullanılmıştır. At keşaneleri Konya'nın Selçuklu ilçesinden toplanmış, kabukları soyulmuştur. Soyulan kabuklar kurutulduktan sonra Retsch RM 100 Model değirmende öğütülmüştür (Şekil 3.18.). Deneylerde 125 µm boyutu kullanılmıştır. Boyutlandırılan at keşanesi kabukları saf su ile defalarca yıkanmış, oda sıcaklığında kurutulmuş ve stoklanmıştır. Tezin bundan sonraki kısımlarında kolaylık sağlayabileceği düşüncesiyle at keşanesi kabuğu; (AKK) olarak kısaltılmıştır.

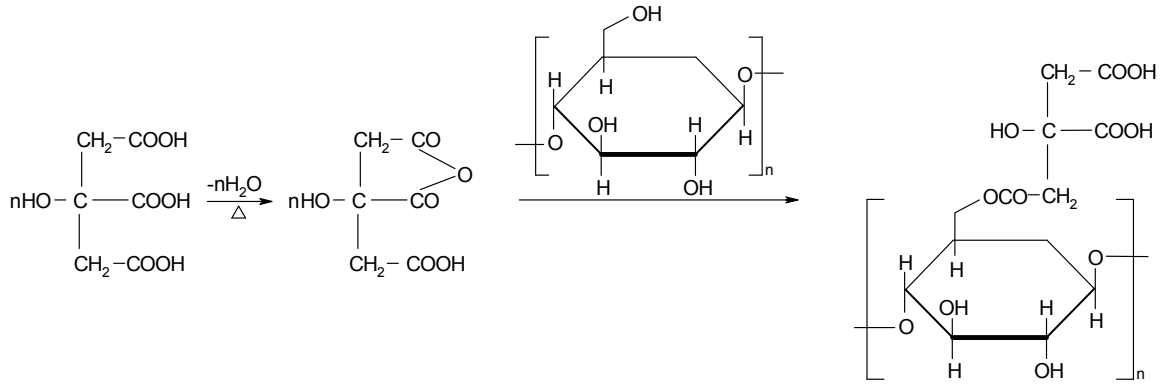


Şekil 3.18. a) (AKK) b) (AKK) öğütülmüş hali

3.2.8. Sitrik asitle modifiye edilmiş at kestanesi kabuğu hazırlanması

Yukarıda belirtilen şartlarda elde edilen (AKK) sitrik asit çözeltisiyle esterleştirme işlemine tabi tutulmuştur. Bu amaçla 2.5-5 g sitrik asit 10 ml saf suda çözülmüş üzerine 5 g (AKK) eklenip karıştırılmıştır. Karışım 60 °C’ deki etüvde 24 saat tutulmuştur. Daha sonra 1/1 ağırlık oranındaki karışımlar ayrı ayrı 80, 100, 120, 130 ve 140 °C’deki etüvde 24 saat tutularak farklı sıcaklıklarda reaksiyona girmeleri sağlanmıştır. Optimum sıcaklık ise 130 °C olarak bulunmuştur. Ağırlıkça 1:1 ve 0.5:1 sitrik asit/(AKK) oranı seçilerek karışımlar 130 °C’ de 24 saat reaksiyona tabi tutulmuş ve uygun olan sitrik asit/kabuk oranı 1/1 olarak bulunmuştur. 130 °C’de 1:1 ağırlık oranındaki karışımların reaksiyona girme süreleri 2, 4, 6, 12 ve 24 saat olarak alınmış ve reaksiyon için yeterli zamanın 6 saat olabileceği düşünülmüştür. Elde edilen adsorban, yıkama suyunda sitrik asit kalmayınca kadar saf su ile yıkanmıştır. Yıkama suyunda sitrik asit kalıp kalmadığı Pb(NO)₃ çözeltisi ile kontrol edilmiştir. Yıkama suyunda sitrik asit kalmadığı tespit edildiğinde yıkama işlemine son verilmiş ve 60 °C’ deki etüvde 24 saat kurutulmuştur. Tezin bundan sonraki kısımlarında kolaylık sağlayabileceği düşüncesiyle sitrik asitle modifiye edilmiş at kestanesi kabuğu; (AKK-SA) olarak kısaltılmıştır.

Şekil 3.19.’ daki reaksiyonlara göre esterleşme reaksiyonu sitrik asidin 1. karbona bağlı –COOH grubunun veya 1. ve 3. karbona bağlı olan –COOH grubunun adsorbanın fonksiyonel grubu olan –OH grupları arasında gerçekleşmektedir.



Şekil 3.19. Sitrik asitle (AKK) modifikasyonu için ileri sürülen reaksiyon (Gong ve ark., 2008)

3.2.8.1. Serbest karboksil grubu tayini

0.25 g (AKK) saf su ile bulamaç haline getirilmiş üzerine 25 ml 0.1 M NaOH ilave edilip oda sıcaklığında 24 saat karıştırılmıştır. Karışım daha sonra 0.1 M HCl ile fenolftaleynin dönüm noktasına kadar geri titre edilmiştir. Dönüşüm katsayısı 0.1 M saf sitrik asit çözeltisi kullanılarak tayin edilmiştir. (AKK)'nin yapısında protein ve lipid gibi maddelerin olması, beklenenden daha fazla serbest karboksil (-COOH) olmasına sebep olmaktadır (Wing, 1996). Bu yüzden sitrik asit muamele edilmemiş (AKK) kontrol için kullanılmıştır.

3.2.8.2. Reaksiyon etkinliği hesabı:

$$\text{Reaksiyon Etkinliği: } [(SA_{\text{ilave edilen}} - SA_{\text{ayrılan}}) / SA_{\text{ilave edilen}}] \times 100$$

Modifikasyon sonrası adsorbanlar saf su ile yıkanıp süzöntülerine 0.1 M NaOH'dan ilave edilmiş ve ortamda serbest karboksil grubu ile reaksiyona girmeden kalan NaOH 0.1 M HCl ile titre edilmiştir. Reaksiyona girmeden ortamda kalan serbest karboksil grubundan reaksiyona giren sitrik asit miktarları ve reaksiyon etkinliği hesaplanmıştır.

Sitrik asit-(AKK) reaksiyonu için ortam sıcaklığının etkisi Çizelge 3.13.' de görülmektedir. Sıcaklığın artması ile çapraz bağlanma artmakta ve serbest karboksil grubu azalmaktadır. Uygun reaksiyon sıcaklığı olarak 130 °C, hem adsorbanın kararlılığı, hem de adsorplama özellikleri açısından tercih edilmiştir. Çizelge 3.14.'de

(AKK)'nin sitrik asitle reaksiyonunda reaksiyon süresinin etkisi gösterilmiştir. Tüm veriler 6 saat reaksiyon süresine kadar artmış, sürenin 6 saatten fazla tutulması durumunda ise çapraz bağlanmayı artırmış, fakat serbest karboksil miktarının azaltmıştır. En uygun reaksiyon süresi olarak 6 saat seçilmiştir. Çizelge 3.15.'de (AKK)'nin sitrik asitle reaksiyonunda sitrik asit/(AKK) oranının reaksiyona etkisi gösterilmiştir. Ağırlıkça oran 0.5:1'den 1:1'e arttırıldığında yani sitrik asit miktarı arttırıldığında serbest karboksil miktarı ve reaksiyon etkinliği artmaktadır. Sonuç olarak çapraz bağ sayısı ve adsorplama özelliklerinde artma görülmektedir. Bu nedenle uygun olan oran 1:1 olarak seçilmiştir.

Çizelge3.13. (AKK)-sitrik asit reaksiyonuna ortam sıcaklığının etkisi

Adsorban	Sıcaklık (°C)	Reak. Zamanı (saat)	SA/AKK oranı (g/g)	Reaksiyon Etkinliği(%)	Toplam negatif yük (-COOH mmol/g)
AKK	-	-	-	-	5.2
AKK-SA	80	24	1:1	26.86	8.6
AKK-SA	100	24	1:1	71.85	8.8
AKK-SA	120	24	1:1	89.24	8.3
AKK-SA	130	24	1:1	92.55	8.2
AKK-SA	140	24	1:1	94.20	7.9

Çizelge 3.14. (AKK)-sitrik asit reaksiyonuna 130°C' de reaksiyon süresinin etkisi

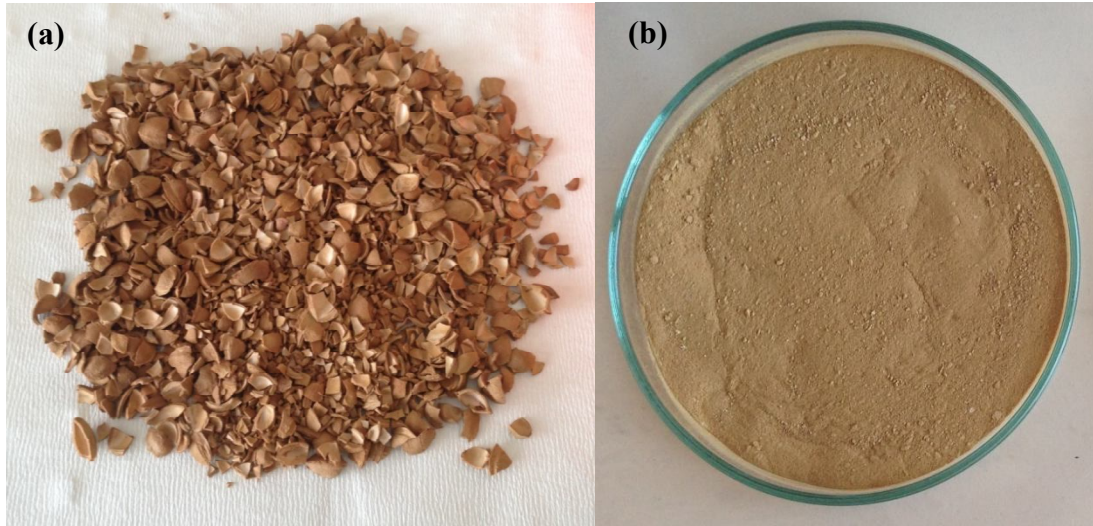
Adsorban	Reak. Zamanı (saat)	SA/AKK oranı (g/g)	Sıcaklık (°C)	Reaksiyon Etkinliği (%)	Toplam negatif yük (-COOH mmol/g)
AKK	-	-	-	-	5.2
AKK-SA	2	1:1	130	82.06	8.0
AKK-SA	4	1:1	130	85.92	8.5
AKK-SA	6	1:1	130	88.13	8.8
AKK-SA	12	1:1	130	91.72	8.4
AKK-SA	24	1:1	130	92.55	8.2

Çizelge 3.15. (AKK)-sitrik asit reaksiyonuna 130°C’ de ağırlıkça sitrik asit/(AKK) oranının etkisi

Adsorban	SA/AKK	Reak.	Sıcaklık (°C)	Reaksiyon Etkinliği (%)	Toplam negatif yük (-COOH mmol/g)
	oranı (g/g)	Zamanı (saat)			
AKK	-	-	-	-	5.2
AKK-SA	1:1	24	130	92.55	8.2
AKK-SA	0.5:1	24	130	84.48	7.8

3.2.9. Kayısı çekirdeği kabuğu

Çalışmanın bu kısmında bitkisel atıklardan kayısı çekirdeği kabuğu kullanılmıştır. Konya’nın Selçuklu ilçesinden temin edilen kayısıların çekirdekleri çıkarılıp kabukları kırılmıştır. Çekirdek kabuklar yıkanıp kurutulduktan sonra Selçuk Üniversitesi Maden Mühendisliği bölümü Cevher Araştırma Laboratuvarında bilyeli değirmende öğütülüp elek analizi yapılmıştır. Ham adsorban olarak kullanılacak deneylerde 125 µm boyutu kullanılmıştır. Boyutlandırılan kayısı çekirdeği kabuğu saf su ile defalarca yıkanmış, oda sıcaklığında kurutulmuş ve stoklanmıştır (Şekil 3.20.). Tezin bundan sonraki kısımlarında kolaylık sağlayabileceği düşüncesiyle kayısı çekirdeği kabuğu; (KÇK) olarak kısaltılmıştır.

**Şekil 3.20.** a) (KÇK) b) (KÇK) öğütülmüş hali

3.2.10. Erik çekirdeği kabuğu

Çalışmanın bu kısmında bitkisel atıklardan erik çekirdeği kabuğu kullanılmıştır. Konya'nın Selçuklu ilçesinden temin edilen eriklerin çekirdekleri çıkarılıp kabukları kırılmıştır. Çekirdek kabuklar yıkanıp kurutulduktan sonra Selçuk Üniversitesi Maden Mühendisliği bölümü Cevher Araştırma Laboratuvarında bilyeli değirmende öğütülüp elek analizi yapılmıştır. Ham adsorban olarak kullanılacak deneylerde 125 μm boyutu kullanılmıştır. Boyutlandırılan erik çekirdeği kabuğu saf su ile defalarca yıkanmış, oda sıcaklığında kurutulmuş ve stoklanmıştır (Şekil 3.21.). Tezin bundan sonraki kısımlarında kolaylık sağlayabileceği düşüncesiyle erik çekirdeği kabuğu; (EÇK) olarak kısaltılmıştır.

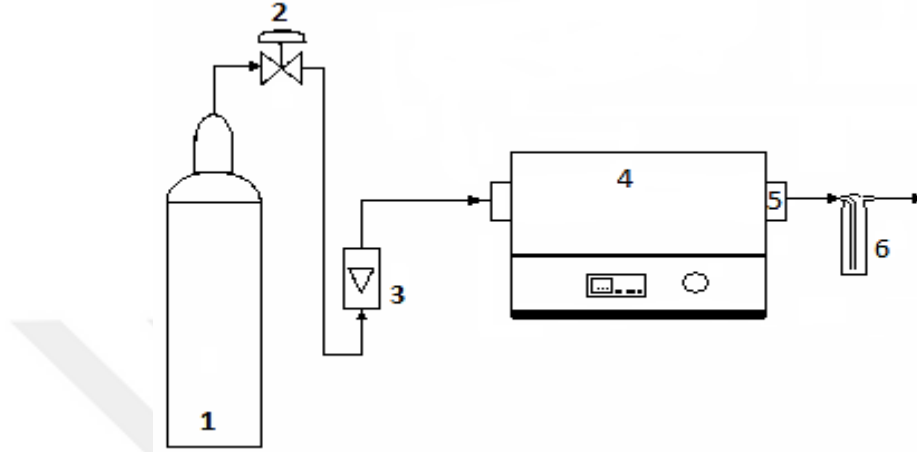


Şekil 3.21. a) (EÇK) b) (EÇK) öğütülmüş hali

3.2.11. Bitkisel atıklardan aktif karbon üretimi

Bitkisel atıklardan aktif karbon üretiminin optimizasyonu için yapılan çalışmada hammadde olarak; (KÇK) ve (EÇK) kullanılmıştır. (KÇK) ve (EÇK) saf su ile yıkanmış ve 60 °C'de 24 saat etüvde kurutulduktan sonra Maden Mühendisliği bölümü Cevher Araştırma Laboratuvarında boncuklu değirmende parçalanmış ve elek analizi yapılmıştır. $2 < D_p < 4$ mm boyut aralığındaki çekirdek kabukları aktif karbon sentezinde kullanılmıştır. Ham madde olarak (KÇK) ve (EÇK), kimyasal ajan olarak ise H_3PO_4 kullanılarak kimyasal aktivasyon yöntemiyle aktif karbonlar elde edilmiştir. Tezin bundan sonraki kısımlarında kolaylık sağlayabileceği düşüncesiyle erik çekirdeğinden elde

edilen aktif karbon (EÇAK), kayısı çekirdeği kabuğundan elde edilen aktif karbon (KÇAK) olarak kısaltılmıştır. Aktif karbon üretimi için karbonizasyon işlemi Şekil 3.22.'de gösterilen düzeneğe kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Aktif karbon üretimi için 3 tip üretim şeması çıkartılmıştır.

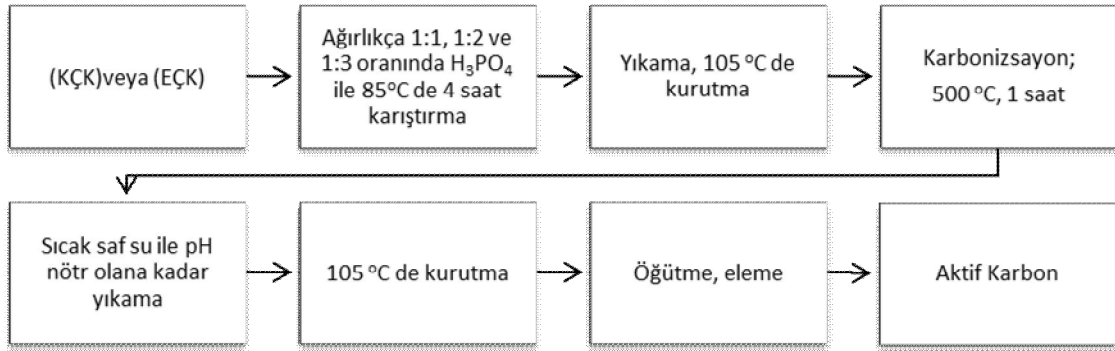


Şekil 3.22. Aktif karbon üretimi deney düzeneği şematik gösterimi
 *1.N₂ tüpü,2. Gaz debisi ayar vanası, 3.Debi ölçer, 4.Tüp fırını, 5.Kuvars tüp,6.Çıkış gazı
 temizleme ünitesi

Aktif karbon eldesine aktivasyon ajanı miktarının etkisini incelemek için kütlece çekirdek kabuğu/aktivasyon ajanı oranları (emdirme oranları) 1:1, 1:2, 1:3 olacak şekilde kullanılarak aktif karbon üretilmiştir. Çalışmanın bu kısmında çekirdek kabukları kimyasal madde ile emdirilmesi işlemi için belirlenen oranlardaki kimyasal ajan içeren 200 ml sulu çözeltiye eklenilerek 85 °C'de 4 saat boyunca ısıtıcılı manteyik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Bu sürenin sonunda yoğun kıvamlı çözelti süzölmüştür. Süzme işleminden sonra çekirdek kabukları etüvde kurutulmuştur.

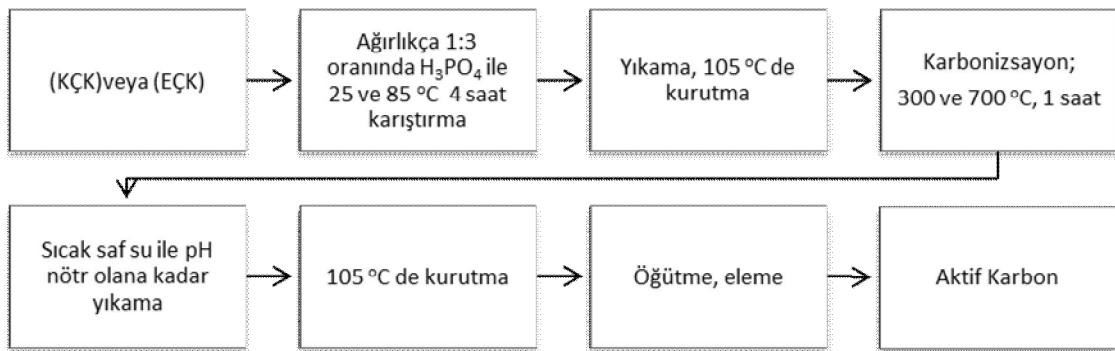
Kuruyan numuneler karbonizasyon için silindirik şeklindeki yüksek sıcaklık fırınına yerleştirilmiştir. Isıtma işlemine oda sıcaklığından başlanmış ve 500 °C'ye ulaşılmıştır. Bu sıcaklıkta azot atmosferi altında (yaklaşık 100 mL.dak⁻¹ akış hızı) karışım karbonize edilmiştir. Karbonizasyon işlemine 1 saat boyunca devam edilmiştir.

Karbonizasyondan sonra reaktör, azot atmosferi altında tekrar oda sıcaklığına dönünceye kadar soğutulmuştur. Üretilen aktif karbon numuneleri pH nötr olana kadar sıcak saf su ile yıkanmış ardından 105 °C etüvde kurutulmuştur (Şekil 3.23.). Elde edilen aktif karbonlar öğütücüde öğütülmüş, elek analizi yapılmış (100 µm) ve iyot sayılarına bakılmak üzere saklanmıştır.



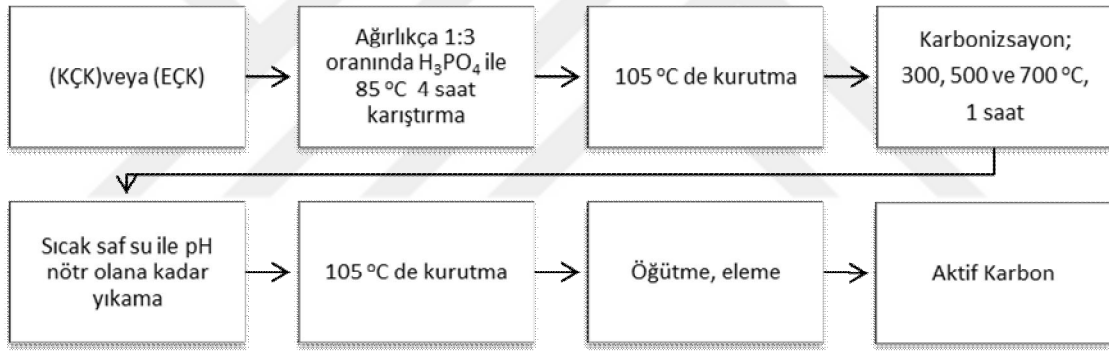
Şekil 3.23. Aktif karbon 1. Tip üretimi şeması

Aktif karbon eldesine karbonizasyon sıcaklığının etkisini görebilmek için H_3PO_4 için kütlece çekirdek kabuğu/aktivasyon ajanı oranları (emdirme oranları) 1:3 olacak şekilde kimyasal ajan içeren 200ml sulu çözeltilere eklenilerek 25 ve 85 °C'de 4 saat boyunca ısıtıcılı manteyik karıştırıcı ile karıştırılmışlardır. Bu sürenin sonunda yoğun kıvamlı çözeltiler süzülmüştür. Süzme işleminden sonra çekirdek kabukları etüvde kurutulmuştur. Kuruyan numuneler karbonizasyon için silindirik şeklindeki yüksek sıcaklık fırınında farklı sıcaklıklarda (300 ve 700 °C) azot atmosferi altında (yaklaşık 100 mL.dak⁻¹ akış hızı) karışım karbonize edilmiştir. Karbonizasyon işlemleri 1 saat boyunca devam edilmiştir. Karbonizasyondan sonra reaktör, azot atmosferi altında tekrar oda sıcaklığına dönünceye kadar soğutulmuştur. Üretilen aktif karbon numuneleri pH nötr olana kadar sıcak saf su ile yıkanmış ardından 105 °C etüvde kurutulmuştur. (Şekil 3.24.). Elde edilen aktif karbonlar öğütücüde öğütülmüş, elek analizi yapılmış (100 µm) ve iyot sayılarına bakılmak üzere saklanmıştır.



Şekil 3.24. Aktif karbon 2. Tip üretimi şeması

Diğer taraftan aktif karbon üretimine karbonizasyon sıcaklığının eksini görebilmek için yine ham çekirdek kabukları H_3PO_4 için kütlece çekirdek kabuğu/aktivasyon ajanı oranları (emdirme oranları) 1:3 olacak şekilde 3 ayrı beherde kimyasal ajan içeren 200 ml sulu çözeltiye eklenilerek $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 4 saat boyunca ısıtıcıli manteyik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Bu sürenin sonunda yoğun kıvamlı çözelti süzölmüştür. Süzme işleminden sonra çekirdek kabukları etövde kurutulmuştur. Kuruyan numuneler silindirik şekildeki yüksek sıcaklık fırınında 300, 500 ve $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklık değérlerinde azot atmosferi altında (yaklaşık 100 mL.dak^{-1} akış hızı) ayrı ayrı karbonize edilmiştir. Karbonizasyon işlemine 1 saat boyunca devam edilmiştir. Karbonizasyondan sonra reaktör, azot atmosferi altında tekrar oda sıcaklığına dönönceye kadar soğutulmuştur. Üretilen aktif karbon numuneleri pH nötr olana kadar sıcak saf su ile yıkanmış ardından $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ etövde kurutulmuştur (Şekil 3.25.).



Şekil 3.25. Aktif karbon 3. Tip üretimi şeması

Elde edilen aktif karbonlar öğütücöde öğütölmüş, elek analizi yapılmış ($100\text{ }\mu\text{m}$) ve iyot sayılarına bakılmış ve (KÇAK/5) ve (EÇAK/3) en uygun olan metot seçölmüştür. Bundan sonraki adsorpsiyon deneylerinde kullanılmak üzere bu metotlar kullanılarak aktif karbon miktarları arttırılmıştır ve adsorpsiyon deneylerinde kullanılmak üzere stoklanmışır (Şekil 3.26.).



Şekil 3.26. a) (KÇK) b) (KÇK) emdirme işleminden sonra karbonizasyon işleminden önceki hal c) (KÇAK) d) (EÇK) e) (EÇK) emdirme işleminden sonra karbonizasyon işleminden önceki hal f) (EÇAK)

3.2.11.1. İyot sayısı tayini

Aktif karbon adsorpsiyon kapasitelerini belirlemede iyot sayısı tayini kullanılan önemli metotlardan biridir. Bu nedenle yapılan çalışmalarla farklı şartlarda (EÇK) ve (KÇK) kullanılarak elde edilen aktif karbon numunelerinin iyot sayısı (İS) hesaplanmıştır (Çizelge 3.16. ve Çizelge 3.17.). İyot sayısı aktif karbonun iç yüzeyi hakkında bilgi vermektedir. Gözenekli yapı içinde adsorbe olan iyot miktarı gözenek hacim kapasitesini göstermektedir. İyot sayısı yüksek olması por gözenek sayısının fazla olduğuna işaret etmektedir. Buda adsoban yüzey alanının artmasına neden olacağı için iyot sayısı yüksek olan adsorbanlarda adsorpsiyon kapasitesi yüksek çıkmaktadır. Diğer taraftan düşük iyot sayısı yüksek miktarda lignin olduğuna işaret etmektedir. Aktif karbon örneklerinin iyot sayısı, litresinde 12.7 g I₂ çözündürülerek hazırlanan stok iyot çözeltisinin 100 ml'sinde bulunan iyodun 0.5 g aktif karbon tarafından adsorplanan miktarı belirlenerek tayin edilmiştir.

Çizelge 3.16. (EÇAK) İS tablosu

Kod	EÇK/H ₃ PO ₄	Emdirme Sıc. (°C)	Karbonizasyon Sıc. (°C)	İS
EÇAK/1	1:1	85	500	534.444
EÇAK/2	1:2	85	500	537.529
EÇAK/3	1:3	85	500	550.069
EÇAK/4	1:3	85	300	482.975
EÇAK/5	1:3	85	700	545.680
EÇAK/6	1:3	25	300	479.589
EÇAK/7	1:3	25	500	511.200

Çizelge 3.17. (KÇAK) İS tablosu

Kod	KÇK/H ₃ PO ₄	Emdirme Sıc. (°C)	Karbonizasyon Sıc. (°C)	İS
KÇAK/1	1:1	85	500	422.508
KÇAK/2	1:2	85	500	454.970
KÇAK/3	1:3	85	500	468.876
KÇAK/4	1:3	85	300	438.294
KÇAK/5	1:3	85	700	492.554
KÇAK/6	1:3	25	300	332.654
KÇAK/7	1:3	25	700	304.569

Aktif karbon örneklerinin iyot moleküllerinin adsorplama kapasiteleri üzerine karbonizasyon sıcaklığı, aktif karbonun fosforik asit oranı, emdirme sıcaklığı etkisi incelenmiş ve sonuçlarda karbonizasyon sıcaklığının, aktivasyonda kullanılan fosforik asit oranının, emdirme sıcaklığının değiştirilmesi (EÇAK) ve (KÇAK) numunelerinin iyot moleküllerini adsorplama kapasitesini etkilediği görülmüştür. Farklı şartlarda üretilen (EÇAK) ve (KÇAK) formlarının İS en yüksek olanları seçilmiş ve yüzey alanı ölçümü için BET analizi yapılmıştır (Çizelge 3.18.). (EÇK) ve (KÇK) kullanılarak elde edilen aktif karbonların Çizelge 3.16. ve Çizelge 3.17.'de verilen İS değerleri

incelendiğinde; iyot adsorplama kapasitelerinin aktif karbonun fosforik asit oranlarının artırılmasıyla düzenli olarak arttığı görülmüştür (EÇAK/1, EÇAK/2, EÇAK/3; KÇAK/1, KÇAK/2, KÇAK/3). Emdirme sıcaklığı 85 °C de ve karbonizasyon sıcaklığı 500 °C de sabit tutularak elde edilen aktif karbonların en yüksek İS değeri aktif karbon/fosforik asit oranının 1:3 olduğunda (EÇAK/3) için 550.06 mg/g ve (KÇAK/3) için ise yine 1:3 oranında kullanıldığında 468.87 mg/g olarak bulunmuştur. Her iki aktif karbon için optimum oran 1:3 olarak kabul edilmiştir. Değişik karbonizasyon sıcaklıklarında (300, 500 ve 700 °C) elde edilen aktif karbonların İS değerleri incelendiğinde her iki aktif karbon üretimlerinde de düzenli olarak artış göstermiştir (EÇAK/3, EÇAK/4, EÇAK/5; KÇAK/3, KÇAK/4, KÇAK/5). Emdirme sıcaklığı 85 °C de ve aktif karbon/fosforik asit oranının 1:3’de sabit tutularak elde edilen aktif karbonların en yüksek İS değeri 500 °C (EÇAK/3) için 550.06 mg/g olarak bulunmuştur. İyot’un aktif karbon tarafından tutulması, karbonizasyon esnasında oluşan gözeneklere fiziksel bağlanmasıyla açıklanmaktadır. Emdirme sıcaklığı 85 °C de ve aktif karbon/fosforik asit oranının 1:3’de sabit tutularak elde edilen aktif karbonların en yüksek İS değeri 700 °C (KÇAK/5) için 492.554 mg/g olarak bulunmuştur. Genel olarak aktif karbon eldesinde sıcaklığın artmasıyla gözenek miktarı ve boyutunu artırmakta böylece iyot bağlama kapasitesini artmaktadır. Optimum karbonizasyon sıcaklığı (EÇAK) için 500 °C; (KÇAK) için ise 700 °C olarak kabul edilmiştir. Emdirme sıcaklığının değiştirilmesi (85, 25 °C) İS değerlerini etkilemiş sıcaklığın düşürülmesi İS değerlerinde azalışa neden olmuştur (EÇAK/3, EÇAK/7; KÇAK/5, KÇAK/7). Aktif karbon/fosforik asit oranının 1:3 ve karbonizasyon sıcaklığı 500 °C (veya 300 °C) sabit tutularak elde edilen aktif karbonların en yüksek İS değeri 85 °C (EÇAK/5) için 550.07 mg/g olarak bulunmuştur. Aktif karbon/fosforik asit oranının 1:3 ve karbonizasyon sıcaklığı 700 °C (veya 300 °C) sabit tutularak elde edilen aktif karbonların en yüksek İS değeri 85 °C (KÇAK/5) için 492.55 mg/g olarak bulunmuştur. Yapılan denemeler sonucu (EÇAK) için en yüksek İS (EÇAK/3); (KÇAK) için ise (KÇAK/5) olarak belirlenmiştir. İS en yüksek olduğu belirlenen (EÇAK/3) ve (KÇAK/5)’in BET yüzey alanları ölçülmüş ve (EÇAK/3)’ün yüzey alanı 560.921 m²/g, (KÇAK/5)’in ise 498.350 m²/g olarak bulunmuştur (Çizelge 3.18.). Tez çalışmasında kullanılmak üzere belirlenen şartlarda aktif karbonların miktarları artırılmış ve stoklanmıştır. Sonuçlardan da görüldüğü gibi BET yüzey alanı ile İS arasında orantılı bir ilişki vardır. Ancak iyot sayı ile BET yüzey alanına göre az bir miktar düşük olduğu görülmüştür. Sebebi ise, küçük çaplardaki gözeneklere N₂ molekülleri girebilirken, iyot

moleküllerinin girememesinden olduğu söylenebilir. Yüzey alanı geniş olan aktif karbonun buna bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesi de daha fazladır.

Literatür araştırmalarında doğal malzemeler kullanılarak aktif karbon eldesinde aktifleştirme ajanı olarak H_3PO_4 'ün kullanıldığı çok sayıda çalışma bulunmaktadır. Aktivasyon prosesinde kullanılan H_3PO_4 'ün bitkisel yapıdaki selüloz ve lignin yapısında bulunan bağların kırılmasında ve çapraz bağlı yapıların oluşumunda katkı sağladığı ifade edilmektedir (Jagtoyen ve Derbyshire, 1998).

Çizelge 3.18. (EÇAK) ve (KÇAK) gözenek yapısını karakterize eden parametreler ve maksimum metal adsorplama kapasiteleri

	Sıcaklık (°C)	İS	BET Yüzey alanı (m ² /g)	q _{mak} ·Cu(II) (mg/g)	q _{mak} ·Pb(II) (mg/g)	q _{mak} ·Cr(VI) (mg/g)
EÇAK	500	550.07	560.92	33.22	57.80	62.50
KÇAK	700	492.55	498.35	32.26	53.76	55.56

Genel olarak aktif karbon eldesinde sıcaklığın artmasıyla gözenek miktarı ve boyutunu artırmakta böylece iyot bağlama kapasitesini artmaktadır. Ancak karbonizasyon sıcaklığının arttırılması denemelerinde 300 °C'den 500 °C'ye çıkarılırken doğrusal olarak İS artmış (EÇAK/3, EÇAK/4), ancak 500 °C'den 700 °C'ye çıkıldığında İS de düşüş görülmüştür (EÇAK/4, EÇAK/5).

Elde edilen aktif karbonların karbonizasyon sıcaklığı ile yüzey alanında belirli bir sıcaklıktan sonra gözlemlenen düşme; yüksek sıcaklıklarda aktif karbon gözenek çeperlerini kırılması veya gözeneklerin iç içe çökmesi ile açıklanabilir (Jagtoyen, 1993; Jagtoyen ve Derbyshire, 1998). Aynı zamanda bazı uçucu bileşenlerin yüksek sıcaklıklarda bozularak aktif karbonun gözeneklerinin bir kısmında tıkanıklık oluşturmaları da düşünülebilir.

(KÇAK/6, KÇAK/7) düşük sıcaklıkta emdirilen kabuklar karbonizasyon sıcaklığının arttırılması ile İS değerinin düştüğü görülmüştür. Bunu durum (Suárez-García ve ark., 2002) aktif karbon eldesinde fosforik asitle aktivasyon yapıldıktan sonra giderilmeyip ortamda kalan fosforik asitin yüksek sıcaklıklarda yapıdaki organik gruplarla fosfat ve polifosfat köprüleri kurarak büzülmelere yol açacağına ve bu büzülmeler neticesinde üretilen aktif karbonun yüzey alanda azalmalar görülebileceği izahıyla açıklanabilir.

3.2.12. Fe₃O₄ doplanmış-aktif karbon hazırlanması

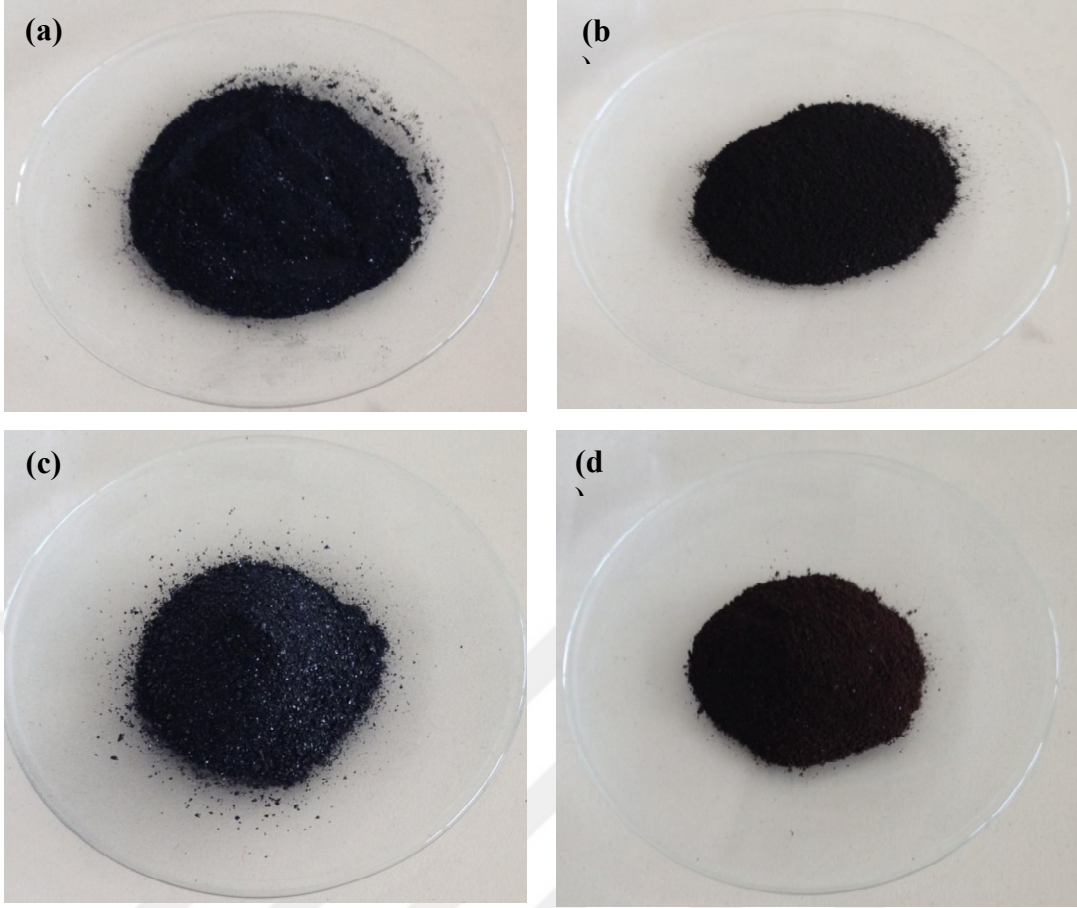
Fe₃O₄ doplanmış aktif karbon kompozit adsorbanının hazırlanması için Bayazıt ve arkadaşlarının 2014 yılında yaptıkları çalışmalarda kullandıkları metot tercih edilmiştir. Başlangıç maddesi olarak tez çalışmaları boyunca hazırlanan (KÇAK) ve (EÇAK) kullanılmıştır.

Aktif karbonlar ilk olarak 350 °C’de 30 dakika boyunca tutulduktan sonra konsantre HNO₃ ile ultrasonik banyoda 100 dakika tutulmuştur. Ultrasonik banyodan alınan aktif karbonlar pH nötr olana kadar saf su ile yıkanmış ve 60 °C’de etüvde kurutulmuştur. Fe⁺²:Fe⁺³ (1:2) kütle oranında alınmış, 200 ml ultrasafsu ve aktif karbon miktarı aktif karbon/(Fe⁺²:Fe⁺³) oranı 1:4 olacak şekilde aktif karbon ilave edilerek süspansiyon çözeltisi azot ortamında hazırlanmıştır. Aktif karbon süspansiyonu azot ortamında, 50 °C ortam sıcaklığında 15 dakika ultrasonik banyoda tutulmuştur. Daha sonra demir oksiti çöktürmek için süspansiyonun pH değeri 11-12 olana kadar 8 M NH₄OH çözeltisi aynı sıcaklıkta damla damla ilave edilmiştir. Oluşan reaksiyon (Eşitlik 3.1.-3.5) aralığında gösterildiği gibidir:

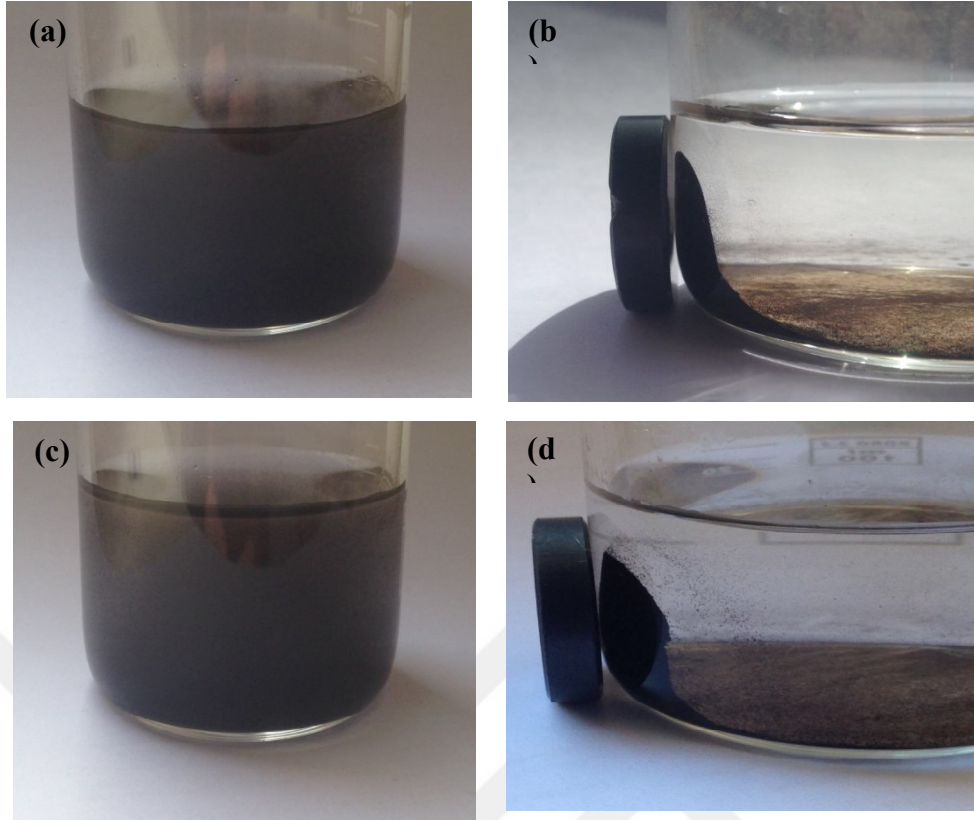


Manyetik kompozit eldesi reaksiyonun tamamlanması için NH₄OH ilavesinden sonra numune azot ortamında 50 °C ortam sıcaklığında 30 dakika boyunca ısıtıcılı su banyosunda çalkalanmıştır. Hazırlanan kompozit mavi bant süzgeç kağıdından vakumlu pompa süzme düzeneği ile süzölmüş önce saf su daha sonra etanol ile yıkanmış ve 60 °C etüvde kurutulmuştur (Şekil 3.27., Şekil 3.28.).

Tezin bundan sonraki kısımlarında kolaylık sağlayabileceği düşüncesiyle manyetik kayısı çekirdeği kabuğu aktif karbonu; (*m*-KÇAK) olarak ve manyetik erik çekirdeği kabuğu aktif karbonu; (*m*-EÇAK) olarak kısaltılmıştır.



Şekil 3.27. a) EÇAK b) *m*-EÇAK c) KÇAK d) *m*-KÇAK



Şekil 3.28. a) *m*-EÇAK b) *m*-EÇAK manyetik özelliği c) *m*-KÇAK d) *m*-EÇAK manyetik özelliği

3.3. Adsorbanların Fiziksel ve Kimyasal Yapı Analizleri

Yapı analizlerinden bitkisel adsorbanların ve aktif karbonların proximate analizleri yapılmış ve bu analizler; nem tayini (ASTM D 442-92), kül tayini (ASTM D 1102-84), uçucu madde miktarı tayini (ASTM E 897-82) metotları ile uçucu madde, kül ve nem miktarları toplamının 100 ile arasındaki farktan da sabit karbon miktarı tayin edilmiştir. Proximate analiz sonuçları Çizelge 3.19’da verildiği gibi bulunmuştur. Tezde kullanılan bitkisel atıkların yapısını oluşturan lignin, hemiselüloz ve selüloz içerikleri miktar tayinleri ise Li ve ark., (2004) çalışmaları referans alınarak yapılmış ve sonuçları Çizelge 3.20’de verildiği gibi bulunmuştur. Adsorbanların titrasyon eğrileri çizilmiş, FTIR analizleri ve SEM mikrografileri alınmıştır.

3.3.1. Proximate analiz

3.3.1.1. Nem tayini

Sabit tartıma getirilmiş saat camına analiz için hazırlanan örneklerden, saat camına duyarlı olacak şekilde bir miktar alınarak, 103 °C'a ayarlanmış etüvde bekletilir, desikatörde soğutulur ve tartılır. Sabit tartıma gelene kadar işlem tekrarlanır. Nem miktarı, ağırlık kaybından bulunur, ağırlık yüzdesi olarak (3.6.) eşitliğinden hesaplanmıştır (ASTM D 2016-74).

$$\text{Nem \%} = [(A-B)/A] \times 100 \quad (3.6.)$$

Burada;

A: Etüve konmadan önce örneğin kütlesi, g

B: Sabit tartıma gelen örneğin kütlesi, g

3.3.1.2. Kül miktarı tayini

Boş bir porselen kroze ve kapağı ile birlikte, daha önce sıcaklığı 600 °C'ye getirilmiş kül fırına bekletilir ve fırından çıkartılıp sonra desikatörde soğutulmuş tartım alınmıştır. İki tartım arasındaki fark 0.1 mg olana kadar bu işlemler tekrarlanmıştır. Daha sonra analiz için hazırlanan örnekten ~2 g tartılmış ve sabit tartıma getirilen kroze konulmuş ve kapağı kapatılıp tartılmıştır. Daha sonra kroze ile tartılan örnek, 100±5 °C sıcaklıktaki etüve koyulmuştur. Bir saat sonra etüvden çıkartılan krozenin kapağı kapatılıp desikatöre soğutulup tartımı alınmıştır. İki tartım arasındaki farkın 0.1 mg olduğu duruma kadar işlem tekrarlanmıştır. Daha sonra kroze içindeki örnekle birlikte kapak açık olarak tüm karbon uzaklaşmaya kadar fırında yakılmıştır. Fırın sıcaklığı 580 – 600 °C arasında olmalı ve maddenin alev almadan yapılabilmesi için ısıtma işlemi yavaş yapılmıştır. Yakma işleminden sonra krozenin kapağı kapatılıp desikatöre soğumaya bırakılır. Soğuyan krozeler 30 dakika ara ile iki tartım arasındaki fark 0.2 mg oluncaya kadar işlem tekrarlanmıştır. Kül miktarı kütleye yüzde aşağıdaki eşitlikten hesaplanmıştır (ASTM D 1102-84) (Eşitlik 3.7.).

$$\text{Kül \%} = (A/B) \times 100 \quad (3.7.)$$

Burada;

A: Kül kütlesi, g

B: Başlangıçta alınan örnek kütlesi, g

3.3.1.3. Uçucu madde miktarı tayini

Sabit tartıma getirilmiş kroze havada kurutulmuş örnekten 0.1 mg duyarlılıkta ~1 g tartılmıştır. Krozenin kapağı kapatılarak 950 ± 20 °C’ deki kül fırına koyulmuştur. Numunenin yanmamasına dikkat edilmelidir. Kroze fırında tam olarak 7 dakika bekletilir, daha sonra çıkartılmış desikatörde soğutulmuş ve tartımı alınmıştır. Maddedeki uçucu madde miktarı Eşitlik 3.8.’e göre hesaplanmıştır (ASTM E 897 82).

$$\text{Uçucu Madde Miktarı \%} = [(A/B)/A] - C \times 100 \quad (3.8.)$$

Burada;

A: Başlangıçta alınan örnek kütlesi, g

B: Isıtmadan sonrası tartılan örneğin miktarı (g)

C: Örneğin nem yüzdesi

3.3.1.4. Sabit karbon tayini

Nem, kül ve uçucu madde toplamı 100 olarak kabul edilerek sabit karbon miktarı farktan bulunmuştur. Veriler literatürde ilgili yapılan çalışmalarla kıyaslandığında sonuçların yakın olduğu görülmüştür (Sun ve Jiang, 2010)

Çizelge 3.19. Proximate analiz sonuçları

	Nem(%)	Kül(%)	Uçucu Madde(%)	Sabit Karbon(%)
AKK	10.30	1.10	59.72	28.88
KÇK	1.62	0.78	80.83	16.77
EÇK	3.56	1.06	80.67	14.71
KÇAK	2.03	6.03	10.34	81.6
EÇAK	1.92	4.72	13.89	79.47

3.3.2. Bitkisel adsorbanların yapı analizi

3.3.2.1. Ekstaktların analizi

Analiz edilecek örnekten 3 g tartılmış (g_0, g), benzen:etanol karışımı ile (hacimce 2:1 oranında) (300 ml) 3 saat boyunca karıştırılarak, sabit sıcaklıkta (kaynatılarak), ekstrakte edilmiştir. Kalan madde havada kurutulduktan sonra 105–110 °C sıcaklığındaki etüvde sabit tartıma gelene kadar kurutulmuştur. Kalıntı desikatörde soğutulmuş ve tartılmıştır (g_1, g). Ekstrakt miktarı Eşitlik 3.9.'a göre hesaplanmıştır.

$$W_1(\%) = [(g_0 - g_1) / g_0] \times 100 \quad (3.9.)$$

3.3.2.2. Hemiselüloz analizi

Ekstraktif analizi yapılmış örnek (g_1) cam şişeye konulmuş üzerine 150 ml NaOH (20 g/L) ilave edilmiştir. 3.5 saat kaynatılarak karıştırılmıştır. Daha sonra örnek süzölmüş ve kalan Na^+ kalmayana kadar saf su ile yıkanmıştır. Sabit tartıma kadar etüvde kurutulmuştur. Kalan madde desikatörde oda sıcaklığına kadar soğutulmuş ve daha sonra tartılmıştır (g_2, g). Hemiselüloz yüzdesi eşitlik 3.10'daki gibi hesaplanmıştır.

$$W_2(\%) = [(g_1 - g_2) / g_0] \times 100 \quad (3.10.)$$

$$W_2(\%) = [(Eks. Sonr. Tartım - Hemiselüloz analizinden sonraki tartım) / İlk Biyokütlenin Ağ.] \times 100$$

3.3.2.3. Lignin analizi

Ekstraktif analizinden kalan maddenden 1 g tartılıp desikatörde soğutulup ve tartılmıştır (g_3, g). Numuneye %72' lik H_2SO_4 ' den 30 ml eklenmiş oda sıcaklığında 24 saat karıştırılmıştır. Daha sonra üzerine 300 ml saf su eklenmiş ve 1 saat geri soğutucu altında kaynatılmıştır. Kalan madde oda sıcaklığına kadar soğutulup süzöldükten sonra filtratta SO_4^{2-} iyonları kalmayana kadar (% 10' luk $BaCl_2$ ile bakılarak) saf su ile yıkanmıştır. Kalan madde sabit tartıma gelene kadar etüvde kurutulur ve desikatörde oda sıcaklığına kadar soğutulup ve tartılmıştır (g_4, g). Lignin yüzdesi Eşitlik 3.11.'deki gibi hesaplanır.

$$W_3(\%) = [g_4(1-W_1) / g_3] \times 100 \quad (3.11.)$$

$$W_3(\%) = [\text{Lignin analizinden kalan madde (1-Ekstraktif madde)/ Eksraktif analizinden kalan maddenin yaklaşık 1 gramı}] \times 100$$

3.3.2.4. Selüloz analizi

Ekstraktif madde, hemiselüloz, lignin ve selüloz toplamı 100 olarak kabul edilerek selüloz miktarı farktan bulunmuştur(3.12.).

$$W_4(\%) = 100 - (W_1 + W_2 + W_3) \quad (3.12.)$$

$$W_4(\%) = 100 - (\text{Ekstraktif madde} + \text{hemiselüloz} + \text{lignin})$$

3.3.3. Elementel analiz

Deneylerde adsorban olarak kullanıma hazır hale getirilmiş bitkisel atıkların elementel analizi (C, H, N,S) ODTÜ Polimer Analiz Laboratuvarında LECO, CHNS-932 cihazıyla yapılmıştır. Elementel analiz cihazı kullanılarak homojen ve örnekten ~2mg alınarak karbon, hidrojen, azot ve kükürt elementleri eş zamanlı analiz edilmiştir. Bitkisel atıkların element analizi sonuçları Çizelge 3.20’ de verilmiştir. C, H, N, S ve O sırasıyla bitkisel atıklardaki karbon, hidrojen, azot, kükürt ve oksijenini göstermektedir.

Çizelge 3.20. Bitkisel atıklardan adsorban olarak kullanılan (AKK), (EÇK) ve (KÇK)’nın fiziksel ve kimyasal özellikleri

%	(AKK)	(EÇK)	(KÇK)
C*	47.46	48.45	48.80
H*	5.77	6.37	6.31
O*	46.77	45.18	44.89
O/C(Atomik)*	0.99	0.93	0.92
Ekstraktif	15.96	5.89	4.25
Hemiselüloz	41.74	23.08	30.94
Lignin	31.50	50.32	51.17
Selüloz	10.80	20.70	13.63

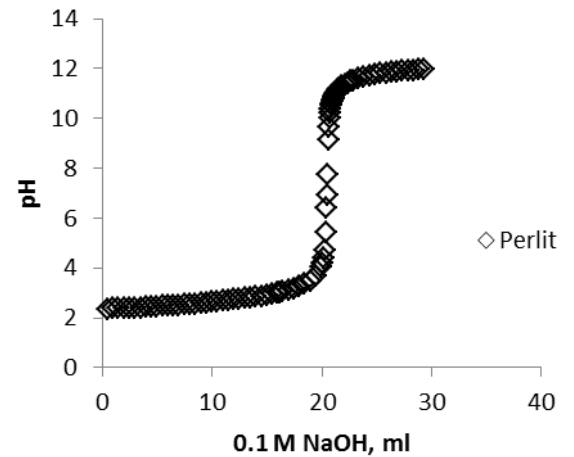
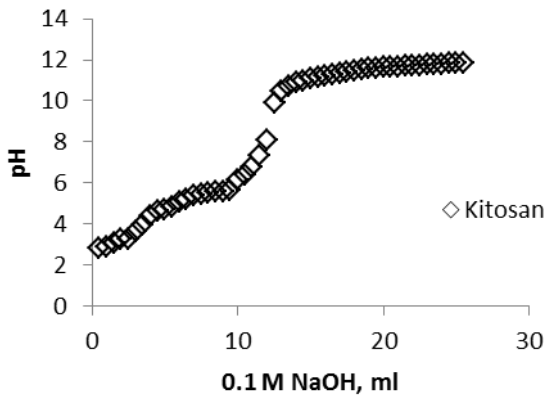
*= su- ve kül- süz (900 C)

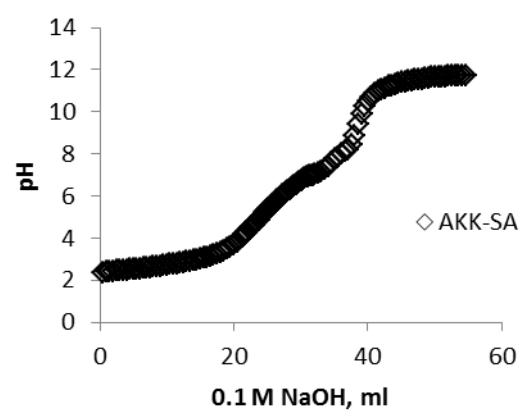
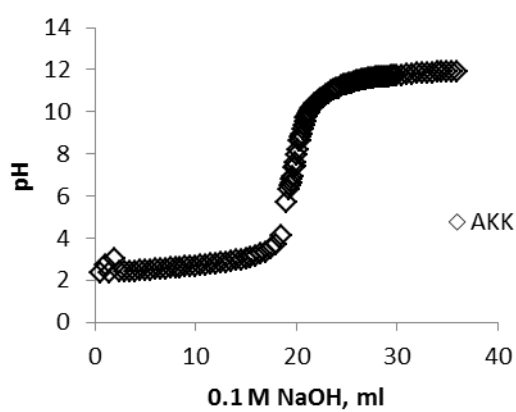
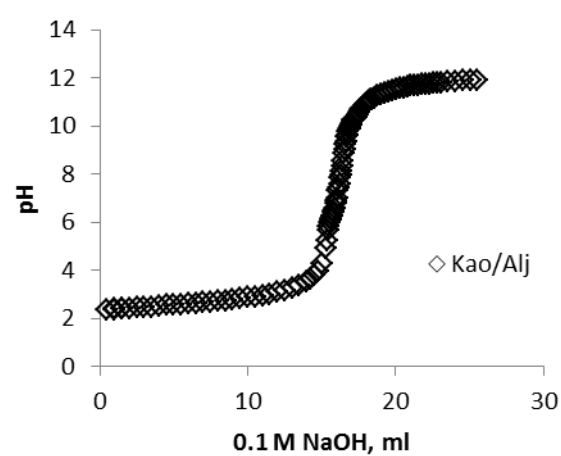
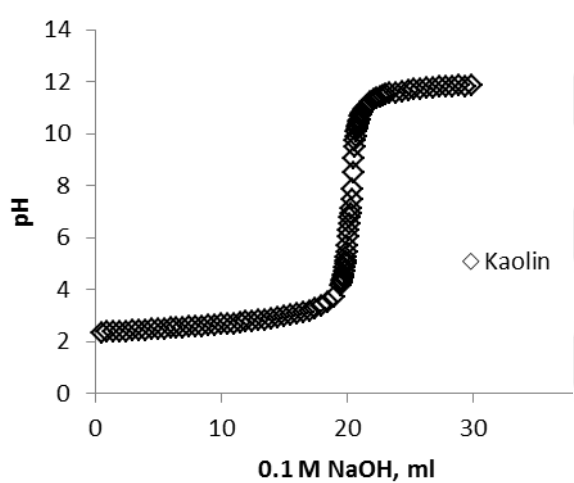
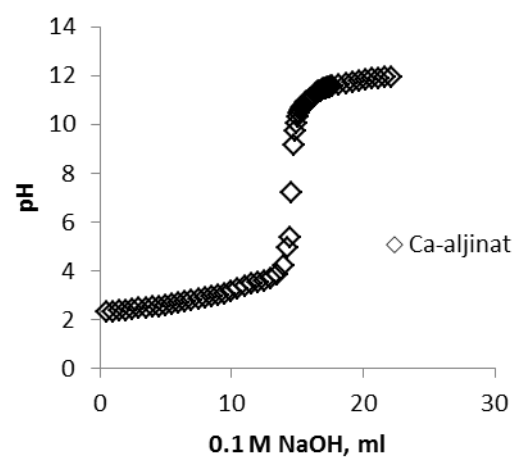
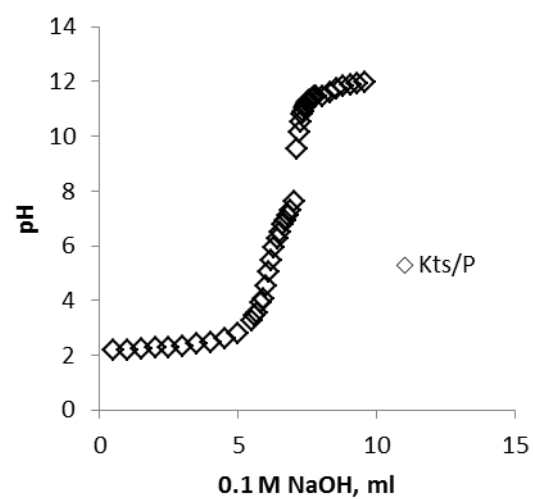
(KÇK) elementel analiz sonuçları incelendiğinde hammaddenin % 48.80 karbon, % 6.31 hidrojen ve % 44.89 oksijen sahip olduğu görülmüştür. (EÇK) elementel analiz sonuçlarında ise incelendiğinde hammaddenin % 48.45 karbon, % 6.37 hidrojen ve %

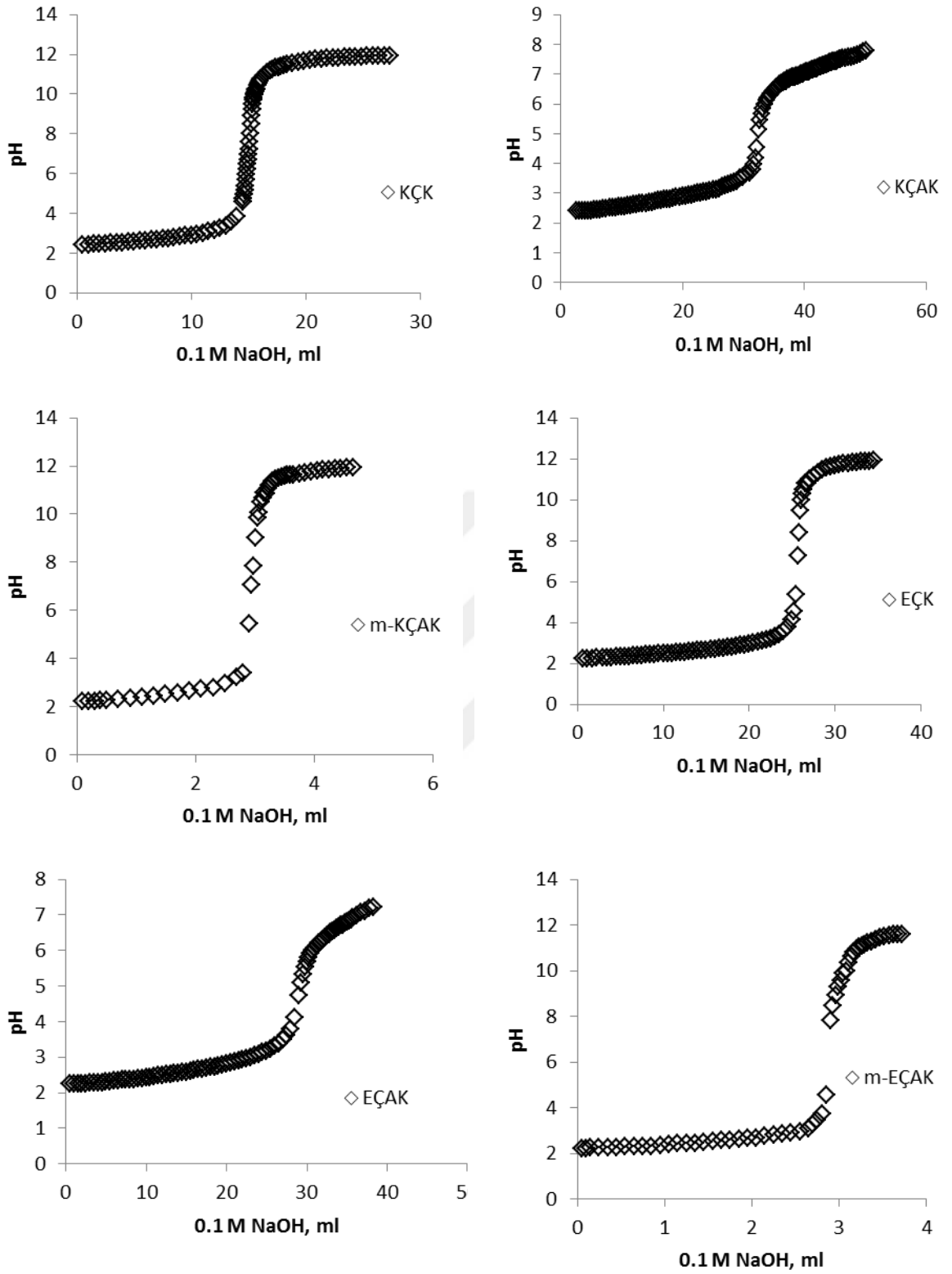
45.18 oksijen sahip olduğu görülmüştür. (AKK)'nin elementel analiz sonuçları ise incelendiğinde hammaddenin % 47.46 karbon, % 5.77 hidrojen ve % 46.77 oksijen sahip olduğu görülmüştür. Analiz sonuçlarına bakıldığında; her üç adsorban için karbon ve oksijen miktarının yüksek olduğu, genel olarak element yüzdelerinin yakın olduğu ancak, (KÇK)'nin % C oranı, (EÇK)'nin % H oranı ve (AKK)'nin % O oranının diğer kabuklardan daha fazla olduğu görülmektedir. Özellikle (EÇK) ve (KÇK) nin elementel analiz sonuçları birbirine daha yakın çıkmıştır. (KÇK) ve (EÇK) ekstraktif madde, selüloz, hemiselüloz ve lignin değerleri incelendiğinde lignin içeriklerinin ağırlıklı olduğu görülmektedir (Çizelge 3.20.). Çünkü (KÇK) ve (EÇK), (AKK) ile kıyasla daha odunsu bir yapıya sahiptir. Veriler literatürde ilgili yapılan çalışmalarla kıyaslandığında sonuçların yakın olduğu görülmüştür (Özçimen ve Ersoy-Meriçboyu, 2008).

3.3.4. Titrasyon eğrilerinin çizilmesi

0.5 g örnekten alınarak üzerine 50 ml saf su eklenip ve ortamın ilk pH'lar ölçülmüştür. 0.1 M HCl ile pH değerleri 2.0 – 2.5 arasına ayarlanmıştır. Daha sonra 0.1 M NaOH ile titrasyona başlanmış belirli aralıklarla pH değişimi ölçülmüştür. Bu ölçümler, ile titrasyon eğrileri çizilmiştir.







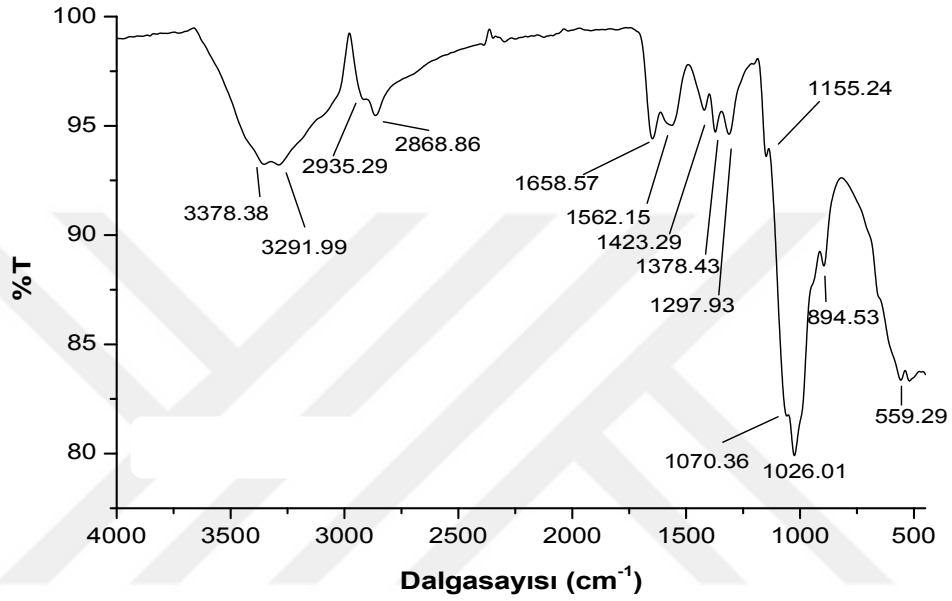
Şekil 3.29. Adsorbanların titrasyon eğrileri

Şekil 3.29.'da kullanacağımız adsorbanların titrasyon eğrileri gösterilmiştir. Adsorbanların pH değerleri ilk olarak HCl ile yaklaşık pH 2' ye düşürülmüştür. Kitosan titrasyon eğrisi 9 ml NaOH ilave edilmeye başladıktan sonra pH 5.6'dan sonra hızla artmıştır. Bu pH 11.0-11.5 değerine kadar yaklaşık 13 ml NaOH ilave edilmiştir. Kitosan NaOH ile titrasyonunda eşdeğerlik noktalarında keskinlik azalmıştır. Eşdeğerlik noktası pH 7.5 civarındadır. Perlit titrasyon eğrisinde, yaklaşık 13 ml NaOH ilave edilmesi ile pH 2.7 den sonra hızla artmış ve NaOH eklenmesine devam edilmesi ile yaklaşık 21 ml NaOH ile pH 11.0-11.5 civarında dengeye gelmiştir. Perlit NaOH ile titrasyonunda eşdeğerlik noktalarında keskinlik vardır. Eşdeğerlik noktası pH 7.4 civarındadır. (Kts/P) titrasyon eğrisinde ise, yaklaşık 5 ml NaOH ilave edilmesi ile pH 2.8 den sonra hızla artmış ve NaOH eklenmesine devam edilmesi ile yaklaşık 7.5 ml NaOH ile pH 11.0-11.5 civarında dengeye gelmiştir. (Kts/P) NaOH ile titrasyonunda eşdeğerlik noktalarında keskinlik azalmıştır. Eşdeğerlik noktası pH 7.6 civarındadır. Ca-aljinat titrasyon eğrisinde ise, yaklaşık 13 ml NaOH ilave edilmesi ile pH 3.6'dan sonra hızla artmış ve NaOH eklenmesine devam edilmesi ile yaklaşık 15.5 ml NaOH ile pH 11.5 civarında dengeye gelmiştir. Ca-aljinatın NaOH ile titrasyonunda eşdeğerlik noktalarında keskinlik vardır. Eşdeğerlik noktası pH 7.3 civarındadır. Kaolin titrasyon eğrisinde ise, yaklaşık 18 ml NaOH ilave edilmesi ile pH 3.3'den sonra hızla artmış ve NaOH eklenmesine devam edilmesi ile yaklaşık 21.5 ml NaOH ile pH 11.5 civarında dengeye gelmiştir. Kaolinin NaOH ile titrasyonunda eşdeğerlik noktalarında keskinlik vardır. Eşdeğerlik noktası pH 7.2 civarındadır. (Kao/P) titrasyon eğrisinde ise, yaklaşık 13 ml NaOH ilave edilmesi ile pH 3.2 den sonra hızla artmış ve NaOH eklenmesine devam edilmesi ile yaklaşık 17.5 ml NaOH ile pH 11.0-11.5 civarında dengeye gelmiştir. (Kao/P) NaOH ile titrasyonunda eşdeğerlik noktalarında keskinlik vardır. Eşdeğerlik noktası pH 7.0 civarındadır. (AKK) titrasyon eğrisinde ise, yaklaşık 17 ml NaOH ilave edilmesi ile pH 3.3'den sonra hızla artmış ve NaOH eklenmesine devam edilmesi ile yaklaşık 22.5 ml NaOH ile pH 11.5 civarında dengeye gelmiştir. (AKK)'nin NaOH ile titrasyonunda eşdeğerlik noktalarında keskinlik vardır. Eşdeğerlik noktası pH 6.6 civarındadır. (AKK-SA) titrasyon eğrisinde ise, yaklaşık 17 ml NaOH ilave edilmesi ile pH 3.2'den sonra hızla artmış ve NaOH eklenmesine devam edilmesi ile yaklaşık 41 ml NaOH ile pH 11.0-11.5 civarında dengeye gelmiştir. Zayıf asit olan sitrik asit ile modifiye edilmiş (AKK) NaOH ile titrasyonlarında eşdeğerlik noktalarındaki keskinlik azalmaktadır. (AKK-SA)'nın eşdeğerlik noktaları pH 7.1 civarındadır ve zayıf asitlerin eşdeğerlik noktası bazik bölgededir. (KÇK) titrasyon

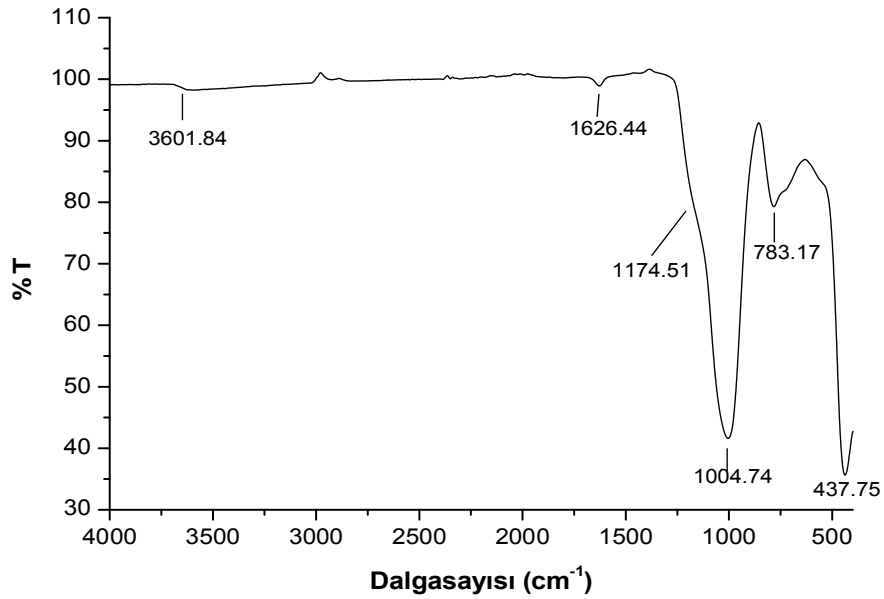
eğrisinde ise, yaklaşık 12.5 ml NaOH ilave edilmesi ile pH 3.3'den sonra hızla artmış ve NaOH eklenmesine devam edilmesi ile yaklaşık 16 ml NaOH ile pH 11.0-11.5 civarında dengeye gelmiştir. (KÇK)'nın NaOH ile titrasyonunda eşdeğerlik noktalarında keskinlik vardır. Eşdeğerlik noktası pH 7.3 civarındadır. (KÇAK) titrasyon eğrisinde ise, yaklaşık 27.5 ml NaOH ilave edilmesi ile pH 3.5'den sonra hızla artmış ve NaOH eklenmesine devam edilmesi ile yaklaşık 34 ml NaOH ile pH 6.5 civarında bir süre dengeye gelmeye başlamıştır. NaOH ilavesine devam edildiğinde toplamda yaklaşık 49 ml NaOH ilave edilmesinde pH 7.7'ye kadar kısmen dengede gözükmektedir. (KÇAK)'nın NaOH ile titrasyonunda eşdeğerlik noktalarında keskin kalmamıştır. Eşdeğerlik noktası pH 7.2 civarındadır. (*m*-KÇAK) titrasyon eğrisinde ise, yaklaşık 2.8 ml NaOH ilave edilmesi ile pH 3.2'den sonra hızla artmış ve NaOH eklenmesine devam edilmesi ile yaklaşık 3.2 ml NaOH ile pH 11.5 civarında dengeye gelmiştir. (*m*-KÇAK)'nın NaOH ile titrasyonunda eşdeğerlik noktalarında keskinlik vardır. Eşdeğerlik noktası pH 6.9 civarındadır. (EÇK) titrasyon eğrisinde ise, yaklaşık 25 ml NaOH ilave edilmesi ile pH 3.5 den sonra hızla artmış ve NaOH eklenmesine devam edilmesi ile yaklaşık 26.5 ml NaOH ile pH 11.0-11.5 civarında dengeye gelmiştir. (EÇK)'nın NaOH ile titrasyonunda eşdeğerlik noktalarında keskinlik vardır. Eşdeğerlik noktası pH 7.2 civarındadır. (EÇAK) titrasyon eğrisinde ise, yaklaşık 26 ml NaOH ilave edilmesi ile pH 3.3'den sonra hızla artmış ve NaOH eklenmesine devam edilmesi ile yaklaşık 31 ml NaOH ile pH 6.0 civarında dengeye gelmeye başlamıştır. NaOH ilavesine devam edildiğinde toplamda yaklaşık 41 ml NaOH ilave edilmesine pH 7.6 civarında kısmen dengededir. (EÇAK)'nın NaOH ile titrasyonunda eşdeğerlik noktalarında keskin kalmamıştır. Eşdeğerlik noktası pH 7.0 civarındadır. (*m*-EÇAK) titrasyon eğrisinde ise, yaklaşık 2.6 ml NaOH ilave edilmesi ile pH 3.0'dan sonra hızla artmış ve NaOH eklenmesine devam edilmesi ile yaklaşık 3.2 ml NaOH ile pH 11.5 civarında dengeye gelmiştir. (*m*-EÇAK)'nın NaOH ile titrasyonunda eşdeğerlik noktalarında keskinlik vardır. Eşdeğerlik noktası pH 6.7 civarındadır.

3.3.5. FTIR analizlerinin yapılması

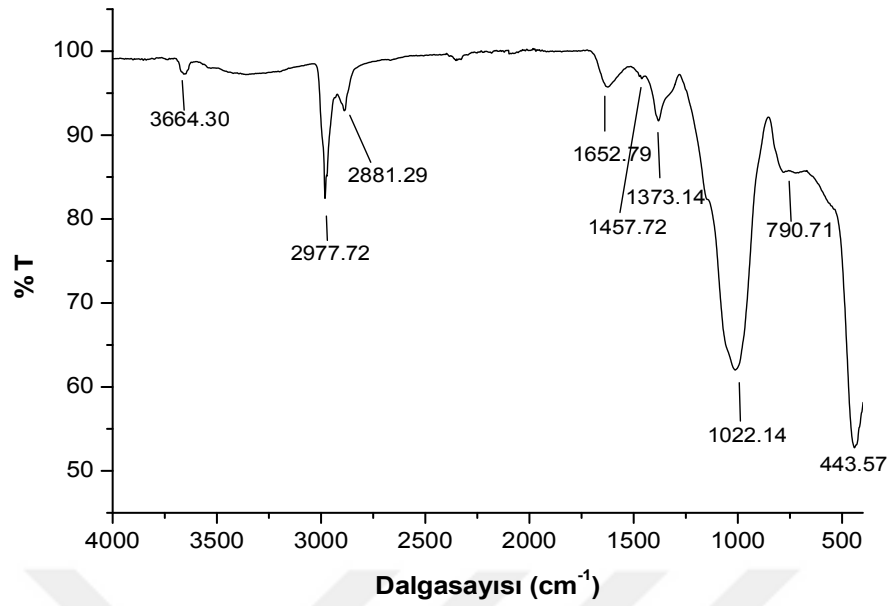
Kitosan, perlit, (Kts/P), aljinat, kaolin, Kao/Alj, (AKK), (AKK-SA), (KÇK), (KÇAK), (*m*-KÇAK), (EÇK), (EÇAK), (*m*-EÇAK) adsorbanlarının FTIR analizi için 1-2 gr alınarak FTIR cihazında belirlenmiştir.



Şekil 3.30. Kitosan FTIR spektrumu



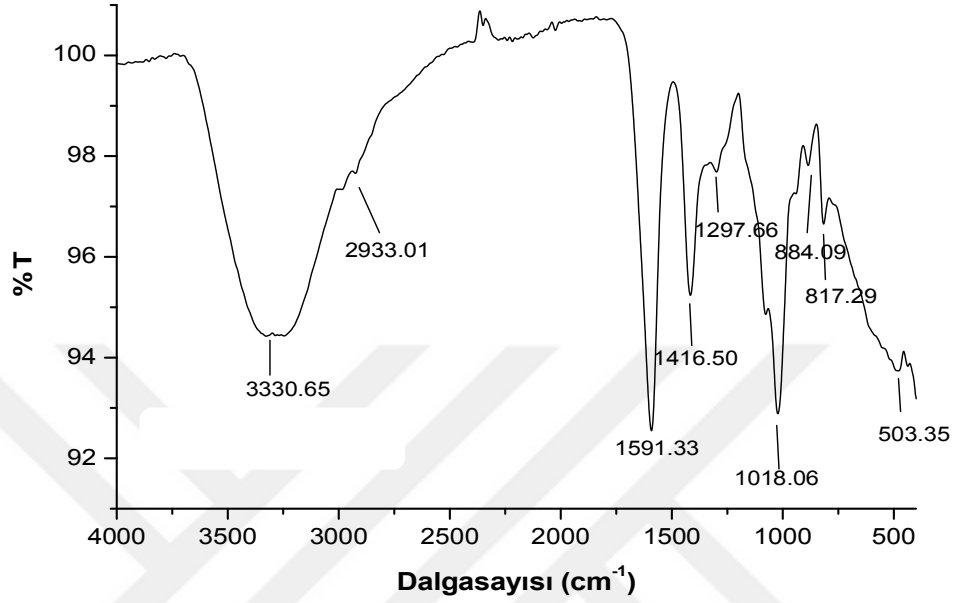
Şekil 3.31. Perlit FTIR spektrumu



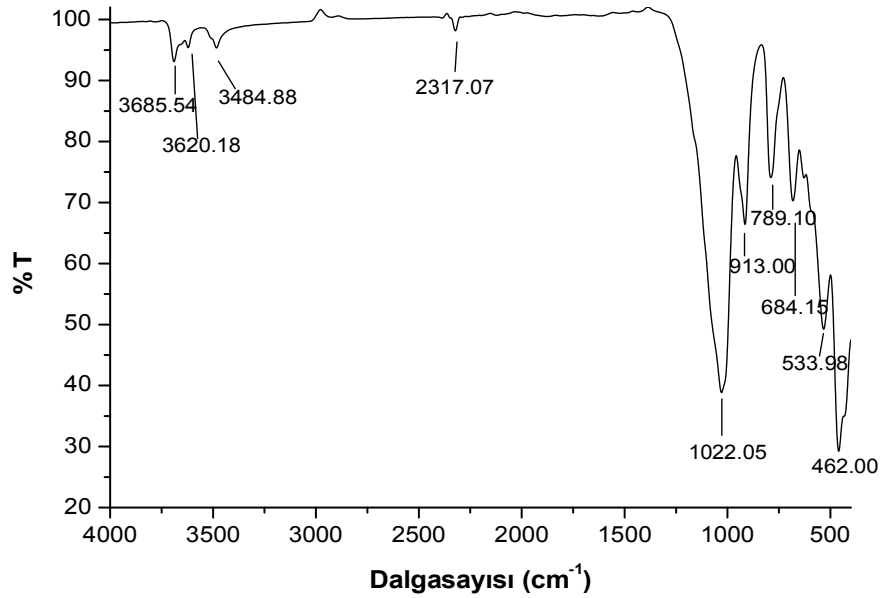
Şekil 3.32. (Kts/P) FTIR spektrumu

Kitosan FTIR spektrumunda; 3378 cm^{-1} 'de geniş bandın yüzeydeki hidsoksil ($-\text{OH}$) gruplarından kaynaklanmaktadır. Bantın yayvan olması; moleküller arası hidrojen bağlarından kaynaklanmaktadır. 2935 ve 2868 cm^{-1} 'deki pikler $-\text{CH}_2$ ve $-\text{CH}_3$ gruplarındaki alifatik C-H gerilme titreşimlerinden, 1658 cm^{-1} de $-\text{NH}$ bandından ve 1562 cm^{-1} de $-\text{NH}_2$ eğilme bandlarından kaynaklanmaktadır (Nghah ve Fatinathan, 2008; Zhou ve ark., 2014). 1423 cm^{-1} 'de bantlar, $-\text{CH}_2$ ve $-\text{CH}_3$ gruplarındaki simetrik C-H gerilme titreşimine aittir. Kitosan yapısındaki alkol gruplarının COH titresimlerini 1378 cm^{-1} deki band göstermektedir. 1297 cm^{-1} de görülen band yapıdaki C-N gerilme bandına aittir (Tiwari ve Shukla, 2009). 1155 cm^{-1} 'deki bant ise C-3'e bağlı sekonder hidroksil grubundaki C-O gerilme titreşimi; 1070 ve 1026 cm^{-1} 'de bantlar ise C-6'daki primer hidroksil grubundaki C-O gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. Perlitin FTIR spektrumunda bulunan 3601 cm^{-1} civarındaki band, perlitteki Si-OH gruplarının hidrojen bağlanmalarına, 1626 cm^{-1} 'deki pik H_2O 'a ait -OH grubunun eğilme titreşimine, 1174 cm^{-1} pik düzlemsel olmayan asimetric SiO_4 gerilme ve titresimlerine; 1004 cm^{-1} 'deki pik asimetric düzlemsel gerilmelerine aittir. 783 ve 437 cm^{-1} bandlar ise Si-O/Al-O/Al-O-Si titreşimlerine ait banda aittir. Şekil 3.32'de (Kts/P) hazırlanan kompozitin FTIR sonuçları kitosan ve perlitin spektrumuyla karşılaştırılınca piklerde bazı kaymalar ortaya çıkmıştır. Kitosanın 1562 cm^{-1} deki N-H bükülme piki 1457 cm^{-1} e kaymıştır. 3664 cm^{-1} de gözlenen band yapıdaki -OH gruplarının varlığını gösterir. 2977

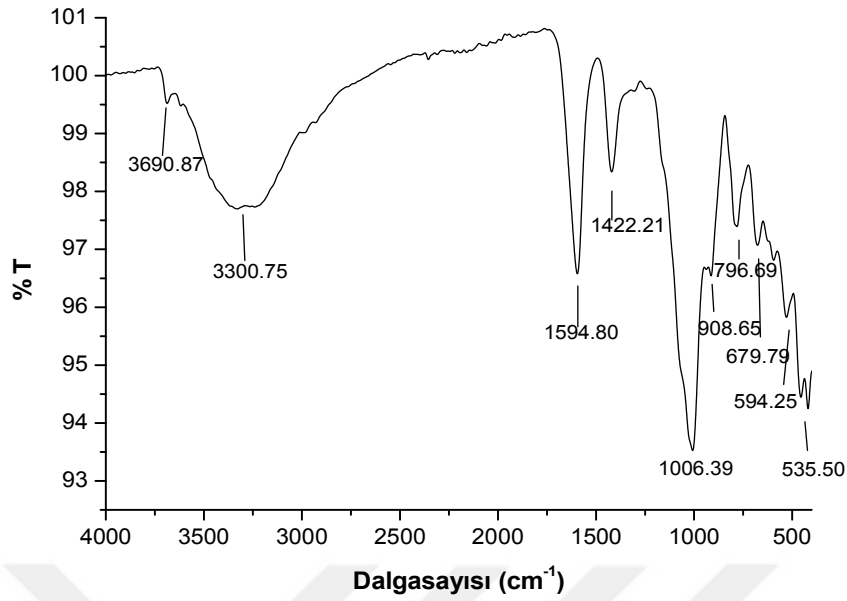
ve 2881 cm^{-1} 'deki pikler C-H gerilme titreşimlerinden, 1652 cm^{-1} –NH bandından kaynaklanmaktadır (Kalyani ve ark., 2005). Kimyasal reaksiyon oluşmadığı için üretilen kompozitte yeni pik oluşumu gözlemlenmemiştir.



Şekil 3.33. Ca-aljinate FTIR spektrumu

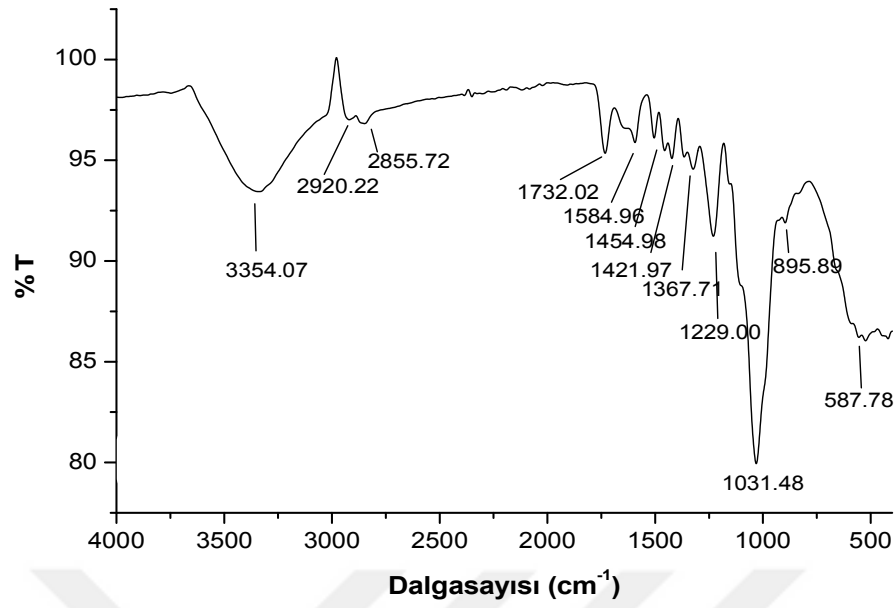


Şekil 3.34. Kaolin FTIR spektrumu

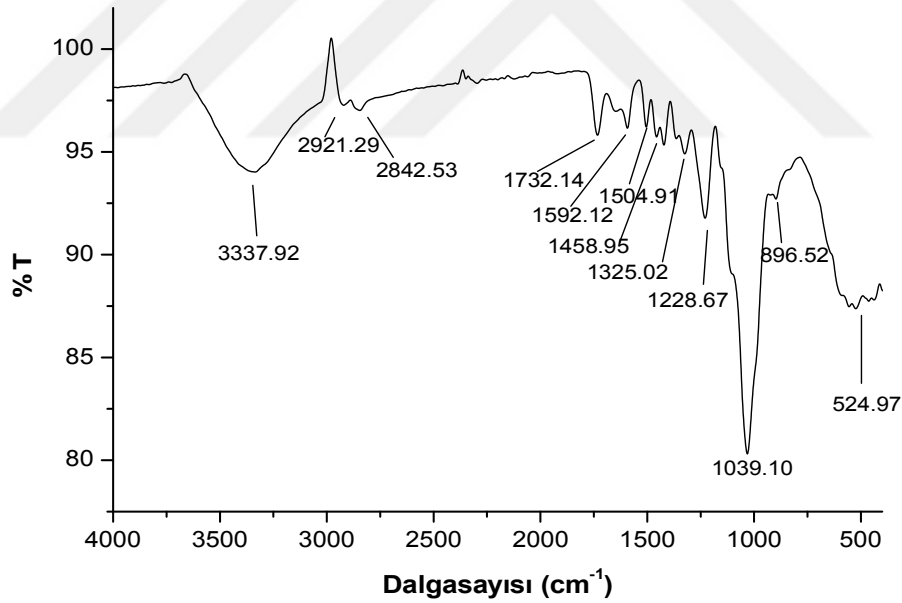


Şekil 3.35. (Kao/Alj) FTIR spektrumu

Ca-aljinat ftir spektrumlarında 3330 cm^{-1} 'deki geniş band -OH gerilmesinden kaynaklanmaktadır. 2933 cm^{-1} 'deki band ise alifatik C-H gerilmesine aittir. 1591 , 1416 ve 1018 cm^{-1} 'deki bantların COO- (asimetrik), COO- (simetrik) ve C-O-C gerilmelerine ait oldukları düşünülmektedir. Aljinatın yapısındaki mannuronik ve guluronik asit, bir başka deyişle polisakkarit yapısını 884 ve 817 cm^{-1} 'deki bantlar göstermektedir. Kaolinin FTIR spektrumunda; 3685 , 3620 ve 3484 cm^{-1} 'deki bandlar kaolinin Si-O-Al yüzeyine zayıf olarak hidrojen bağı ile bağlı su moleküllerindeki -OH gruplarının gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. 1022 cm^{-1} de gözlenen şiddetli bandlar tetrahedral tabakadaki Si-O-Si gruplarının Si-O gerilim titreşiminden kaynaklanmaktadır. 789 cm^{-1} 'de gözlenen band Si-O-Al (oktahedral) bükülme titreşiminin, 533 ve 462 cm^{-1} 'de gözlenen bandlar ise Si-O-Si bükülme titreşimlerine aittir (Madejová, 2003; Alkan ve ark., 2008; Sari ve Tuzen, 2014). Şekil 3.35'de (Kao/Alj) hazırlanan kompozitin spektrumu kaolin ve Ca-aljinatın spektrumuyla karşılaştırılınca piklerde bazı kaymalar ortaya çıkmıştır. 3300 cm^{-1} 'deki geniş band -OH gerilmesinden kaynaklanmaktadır. 1594 cm^{-1} 'de görülen band COO- grubunun asimetrik gerilim titreşiminden, 1422 cm^{-1} 'de gözlenen band ise COO- grubunun simetrik gerilim titreşimlerine aittir (Li ve ark., 2011).



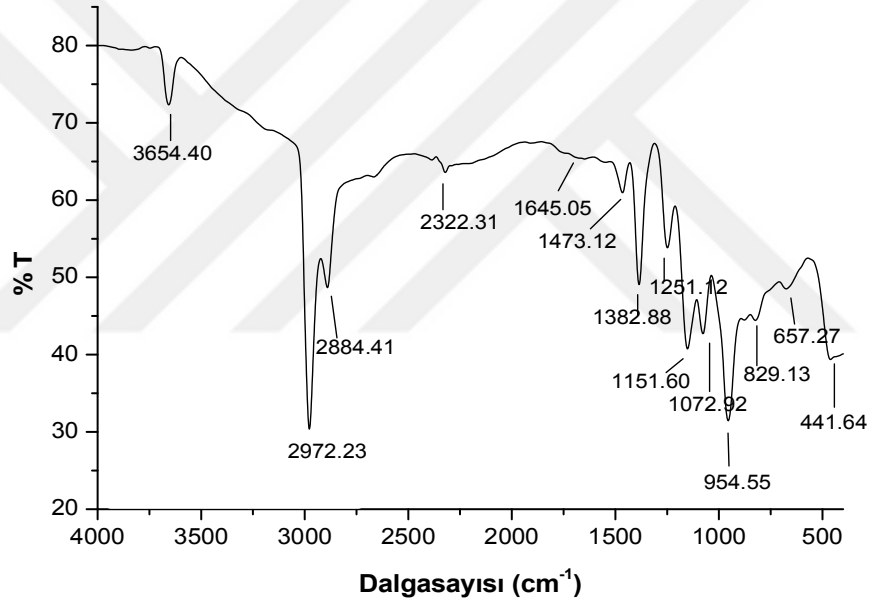
Şekil 3.36. (KÇK) FTIR spektrumu



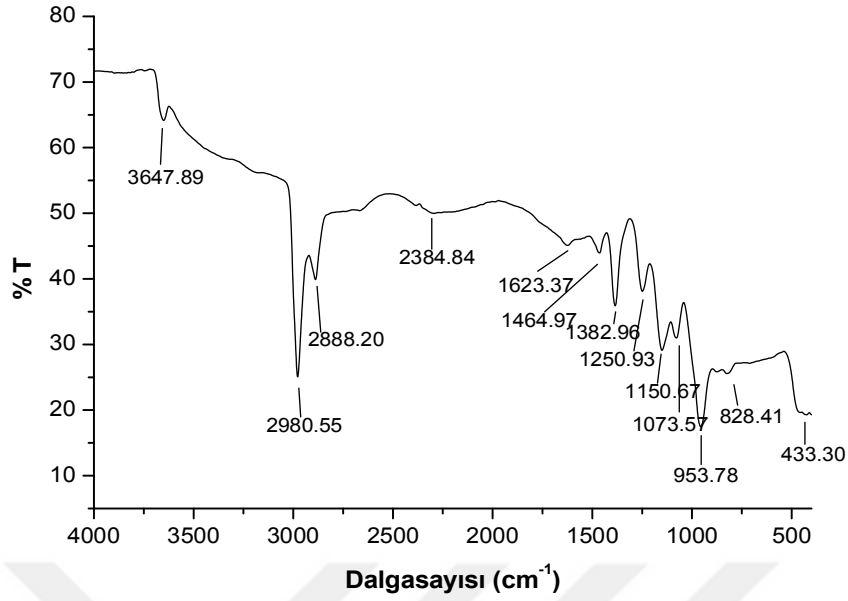
Şekil 3.37. (EÇK) FTIR spektrumu

(KÇK) ve (EÇK) Şekil 3.36. ve 3.37.' deki IR-spektrumu incelendiğinde; 3337 ve 3354 cm⁻¹ olan geniş bantlar kabukların yüzeyindeki O-H gruplarının gerilme titreşimlerine ait bantlar, 2920-2842 cm⁻¹ aralığında alifatik C-H gerilim bandları alifatik yapıların varlığından kaynaklanmaktadır. O-H gerilme titreşimlerine ait bant oldukça geniş ve kuvvetlidir. Buna karşılık 2925 cm⁻¹' deki bant ise orta derecede

kuvvetlidir. 1732 cm^{-1} pektin içeren liflerde bulunan karboksilik aside ait C=O gerilmesine ait keskin bant, $1584\text{--}1592\text{ cm}^{-1}$ arasında COOH gerilme titreşimlerinin kuvvetli pikleri ve 1504 cm^{-1} 'de aromatik iskeletteki C=C titreşimine ait bantlar bulunmaktadır. $610\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ arasındaki bölgenin aromatik halkadaki C=C gerilmesine ait olduğu literatürde belirtilmiştir. 1458 cm^{-1} civarında aromatik halkadaki O-CH_3 bantlarına (Yang ve ark., 2015) ve 1366 cm^{-1} ' civarında $-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$ eğilme ve deformasyon titreşimlerine işaret eder. 1228 cm^{-1} civarındaki bantlar ise aril alkil eter gurubunda bulunan C-O-C gerilme titreşimine ait olan bantlardır. 1039 cm^{-1} civarında bulunan oldukça şiddetli C-O titreşim piki ise ligninin varlığını desteklemektedir. (Yang ve ark., 2015). Aromatik C-H ve C-C bağları orta ve zayıf olarak $900\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ arasındaki bölgede görülmektedir.



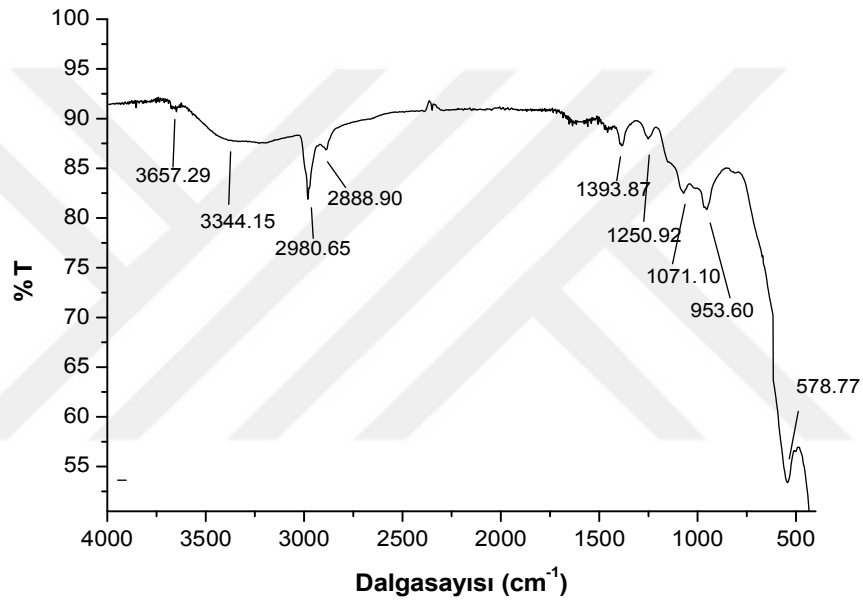
Şekil 3.38. (EÇAK) FTIR spektrumu



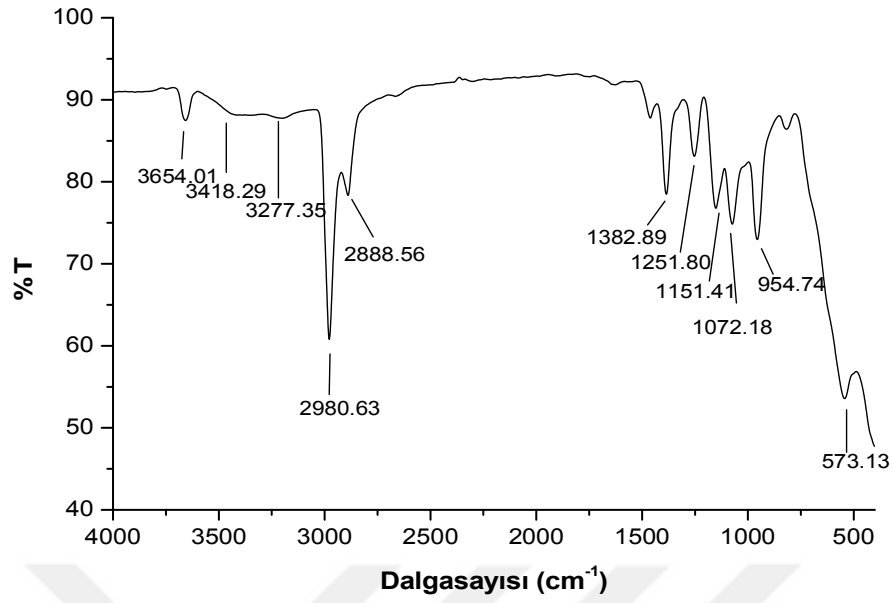
Şekil 3.39. (KÇAK) FTIR spektrumu

(KÇAK) ve (EÇAK) FTIR spektrumları Şekil 3.38 ve 3.39’da görülmektedir. (KÇK) ve (EÇK) yapıları birbirine çok benzedikleri için FTIR spektrumları da çok benzemektedir. Aktif karbon üretiminde H_3PO_4 kullanılarak aktivasyon işlemi ile (KÇK) ve (EÇK) yapısında bulunan bir çok aromatik ve alifatik türlerin kırılarak serbest kalmasına sebep olmuş ayrıca karbonizasyon işlemi ile de (KÇK) ve (EÇK) yapısında bulunan oksijenin uzaklaşmasına bunun sonucunda aromatik yapıların kırılarak çapraz bağlı daha sağlam karbon ağırlıklı yapılara dönüşmesine sebep olmuştur. Ham hallerindeki 3300 cm^{-1} civarında olan geniş O-H gruplarının gerilme titreşimlerine ait bantlar fosforik asitle aktivasyonu ile aktif karbon üretilmesi sonrasında 3654 ve 3647 cm^{-1} de küçük piklere dönüştüğü görülmektedir. 2888 ve 2980 cm^{-1} civarı gözlenen pikler, CH_4 gazı oluşumundan kaynaklanan C-H piklerine aittir (Jagtoyen, 1993; Aguilar ve ark., 2003). 2384 - 2322 cm^{-1} dalga boylarındaki bandlar ise C=C ve C-O bağlarını içeren CO ve CO_2 gazları oluşumundan kaynaklandığı düşünülmektedir (Yang ve ark., 2015). (KÇK) ve (EÇK) 1732 cm^{-1} civarında bulunan karboksilik aside ait keskin bantın (KÇAK) ve (EÇAK) yapılarında neredeyse yok olduğu görülmekte ve üretilen aktif karbonların yapısında fosforik asitle kimyasal aktivasyon işleminde yapıdaki bileşenlerin değişmesi sonucu çok az (yada hiç) karboksil grubu bulunduğu düşünülmektedir (Budinova ve ark., 2006). 1640 cm^{-1} de görülen band, aromatik yapısında bulunan C=C olefinik yapının varlığını

göstermektedir (Liou, 2010) . 1150-1250 cm^{-1} arası oluşan pikler ise; C-O (Bellamy, 1954, Soctrates, 1994, (Budinova ve ark., 2006), P-O-C aromatik yapıdaki P=O gerilme titreşimine (Budinova ve ark., 2006), P=O-OH gruplarına karşılık geldiği düşünülmektedir (Liou, 2010). Ayrıca; 1150 cm^{-1} civarı oluşan pikler C-O-P bağlarından kaynaklanan C-O gerilme titreşimlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir (Liou, 2010; Zhong ve ark., 2012). 950-820 cm^{-1} bant aralığında gözlenen pikler çoğunlukla inorganik yapıların varlığını gösterdiği için (KÇAK) ve (EÇAK) yapılarıdır kül bulunması nedeniyle bu pikler gözlenmiştir. 440 cm^{-1} dalga boyu civarındaki pikler ise, C-C gerilimlerini göstermektedir.

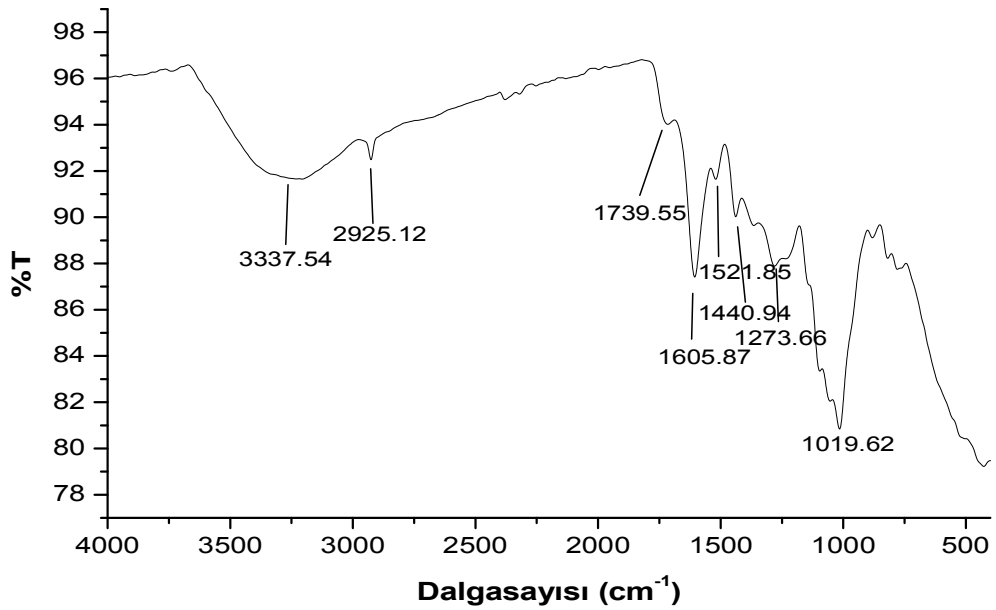


Şekil 3.40. (*m*-KÇAK) FTIR spektrumu

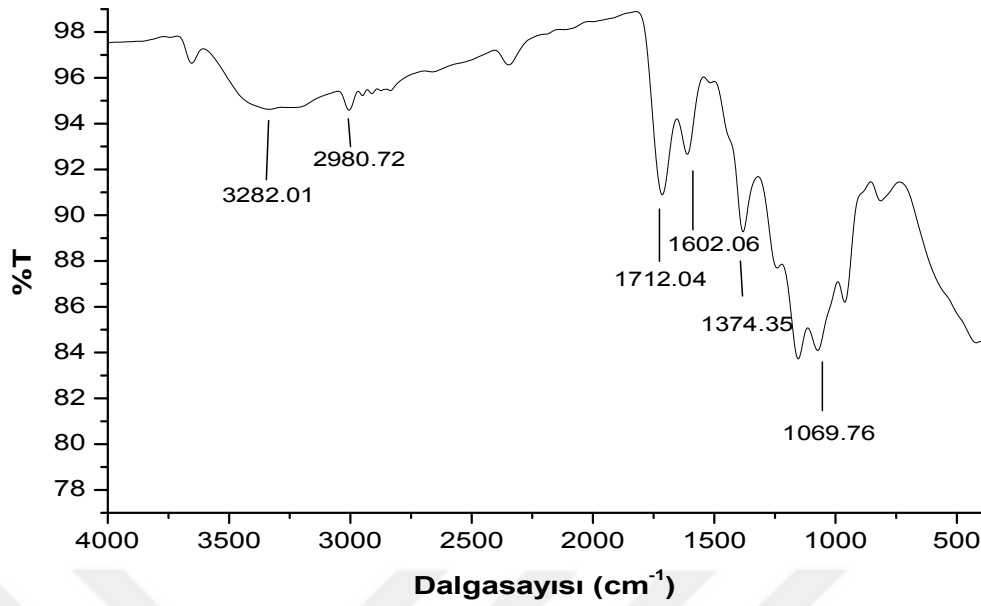


Şekil 3.41. (*m*-EÇAK) FTIR spektrumu

Şekil 3.40. ve 3.41.' de verilen FTIR spektrumundaki 578 cm⁻¹ civarında bulunan pik Fe₃O₄ kristal yapısındaki Fe-O bağına aittir (Yılmaz ve ark., 2010; Zhou ve ark., 2015). Bu metal oksitlerde karakteristik oktahedral ve tetrahedral kristal yapısında bulunan metalin verdiği titreşimlerden kaynaklanmaktadır (Venkateswarlu ve ark., 2013).



Şekil 3.42. (AKK) FTIR spektrumu

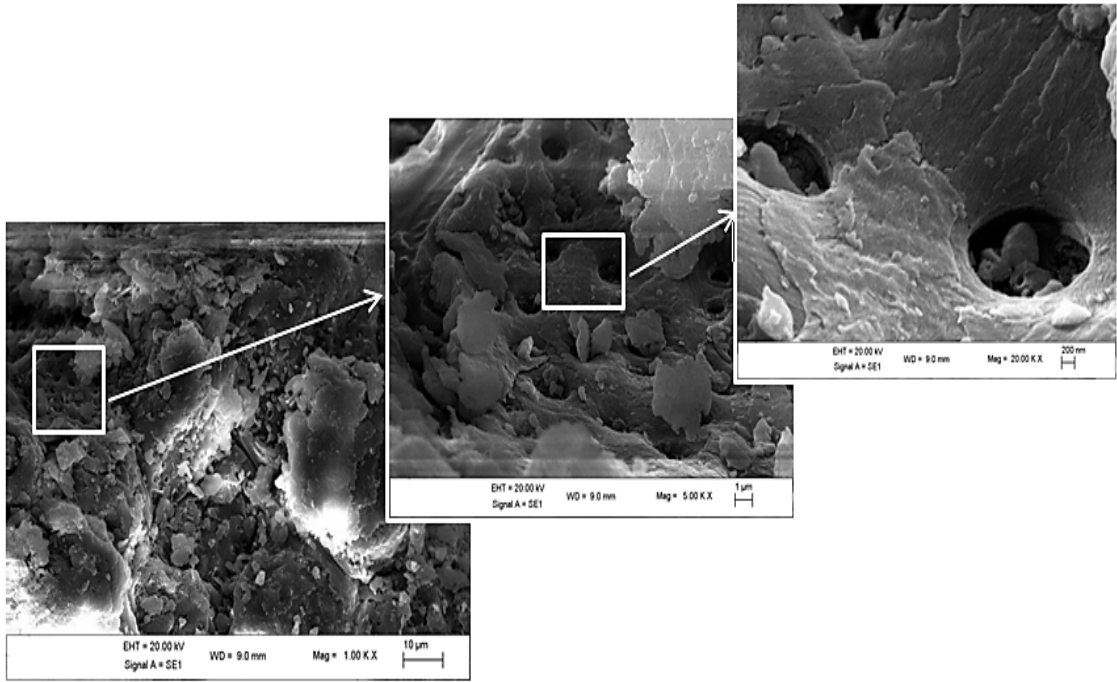


Şekil 3.43. (AKK-SA) FTIR spektrumu

Şekil 3.42.' de (AKK) FTIR spektrumları verilmiştir. At kestanesi kabuğunda 3337 cm^{-1} civarında geniş bant O-H grubuna ve 2925 cm^{-1} deki bant ise C-H titreşimlerine aittir (Hameed ve ark., 2009; Vázquez ve ark., 2009). 1739 cm^{-1} civarındaki bant C=O gerilme titreşimlerine işaret etmektedir (Pavan ve ark., 2006; Uddin ve ark., 2009; Yao ve ark., 2010). 1605 cm^{-1} deki bant C=C titreşimlerine aittir (Villaescusa ve ark., 2004). 1521 cm^{-1} deki pik $-\text{CH}_2=$ titreşimlerinden kaynaklanmaktadır (Vazquez ve ark., 2009). 1300 ve 1000 cm^{-1} arasındaki pikler genellikle karboksilik asit ve alkollerin C-O gerilme titreşimlerine işaret etmektedir (Feng ve ark., 2009). Sitrik asitle modifiye edilen (AKK), FTIR spektrum sonuçları incelendiğinde; (AKK) için 1739 cm^{-1} arasında esterlere ait C=O gerilmesi titreşiminin AKK-SA da 1712 cm^{-1} e kaydığı ve bandın oldukça büyüdüğü görülmektedir (Şekil 3.43.). Bandın büyümesi sitrik asit ile (AKK) arasında esterleşme reaksiyonunun gerçekleşmesinden kaynaklanmaktadır (Shi ve ark., 2007). Aynı zamanda bu ester bantlarının büyümesi; adsorpsiyon kapasitelerinin artmasıyla ve tayin edilen serbest karboksil gruplarının miktarının artmasıyla örtüşmektedir. (AKK) için 3337 cm^{-1} civarında olan O-H gruplarının gerilme titreşimlerine ait geniş bantın AKK-SA spektrumunda 3282 cm^{-1} 'ye kaydığı ve biraz küçüldüğü görülmektedir.

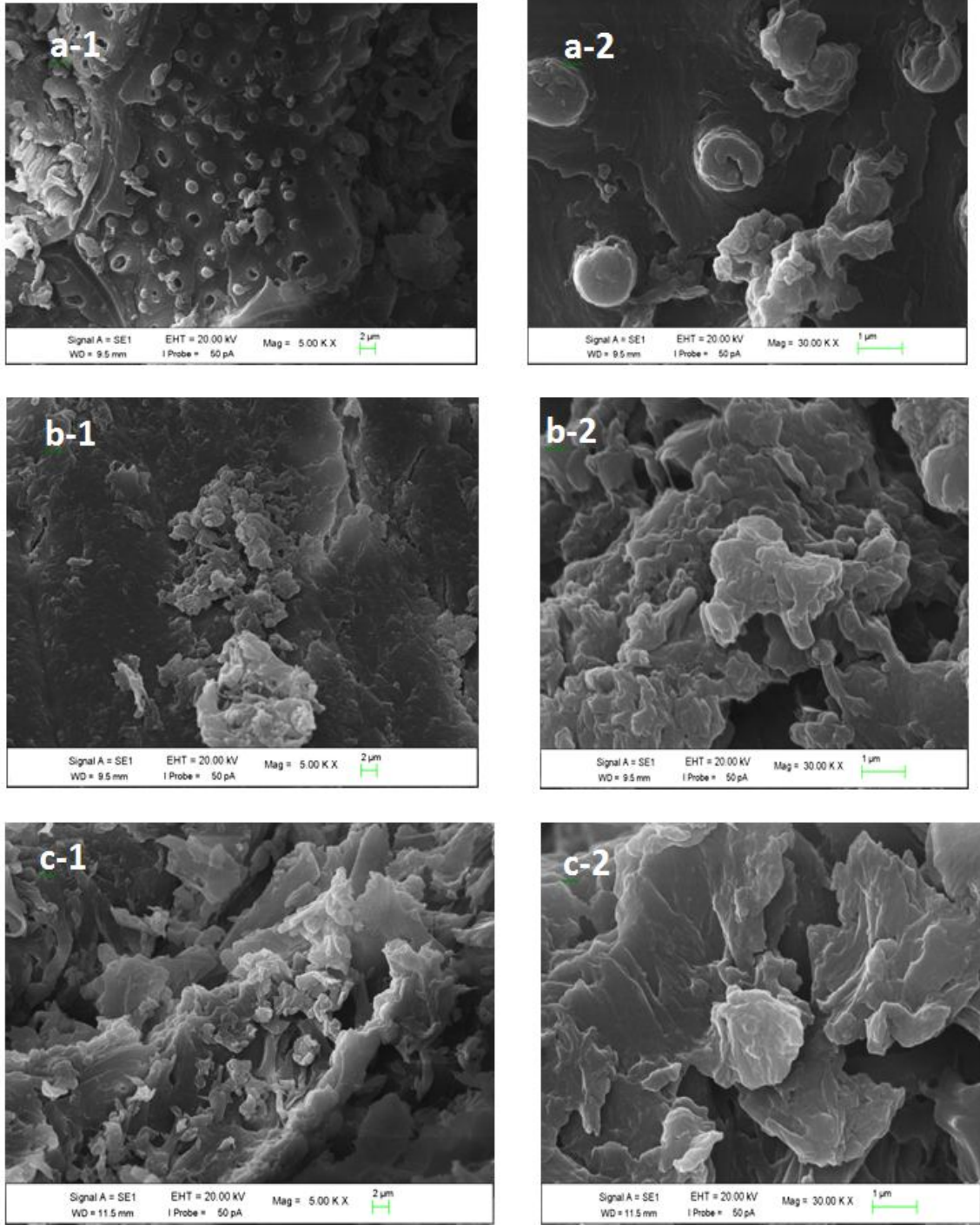
3.3.6. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri

Tez çalışmasında adsorban olarak kullanılan (EÇK), (KÇK), (AKK), kaolin, perlit, kitosan, Ca-aljinat, (Kts/P), (Kao/Alj), (AKK-SA), (EÇAK), (KÇAK), (*m*-EÇAK), (*m*-KÇAK) metal adsorpsiyonu işlemi öncesi ve Cu, Pb, Cr(VI) adsorplamış hallerinin yüzey özellikleri incelenmek amacıyla Taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri çekilmiştir.



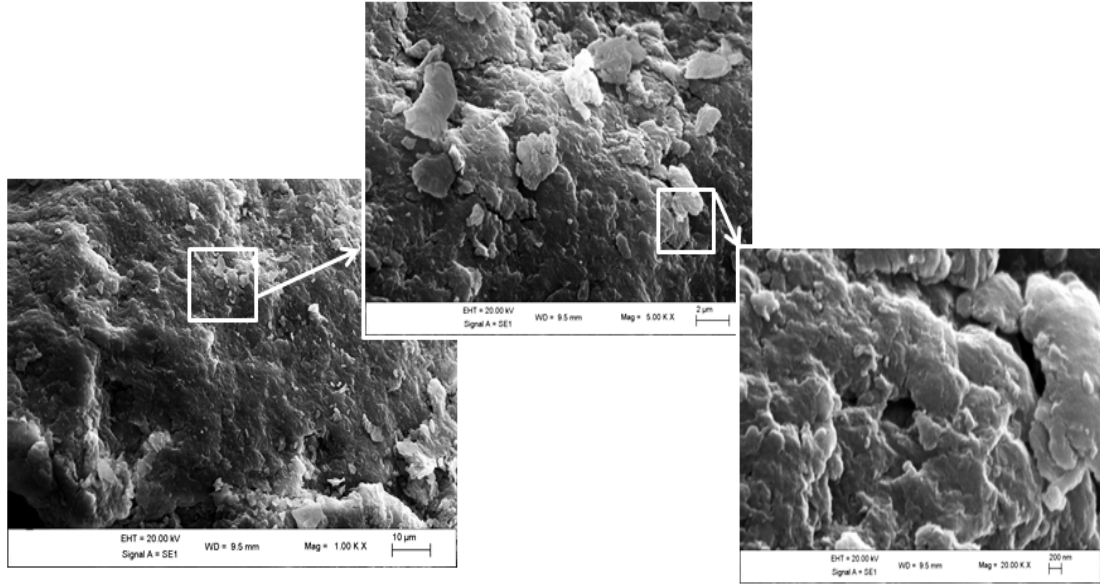
Şekil 3.44. (EÇK) SEM görüntüsü

Şekil 3.44.'de (EÇK)' nin SEM görüntüleri verilmiştir. Görüntülerden de anlaşıldığı üzere (EÇK) gözenekli yapıya sahiptir. Gözenekli yapıda olması adsorban olarak kullanımını arttırmaktadır.



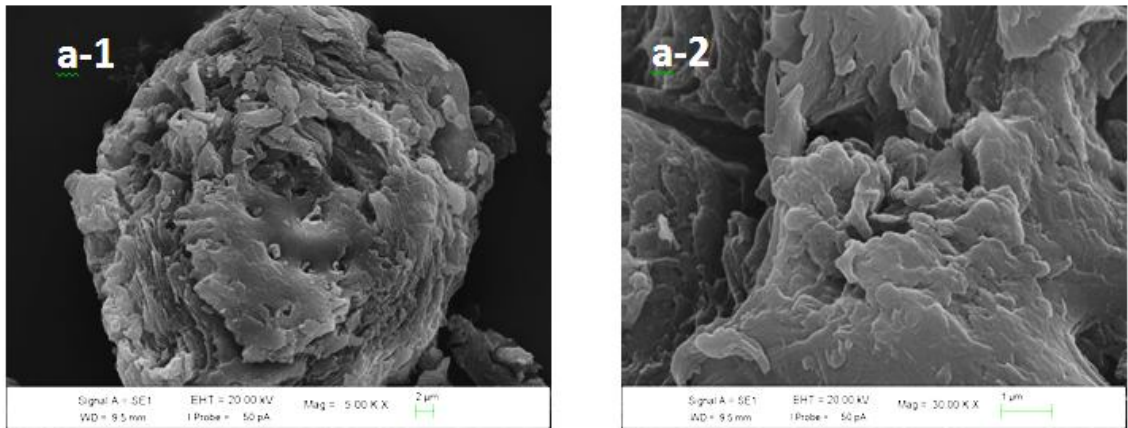
Şekil 3.45. (EÇK)'nin a(1-2) Cu adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüsü, b(1-2) Pb adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüsü, c(1-2) Cr adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüsü

Şekil 3.45.'de (EÇK)'nin Cu, Pb ve Cr(VI) metallerinin her biri için belirlenen optimum koşullarda adsorpsiyon işlemine tabi tutulmasından sonra çekilen SEM görüntüleri verilmiştir. Görüntülerden de anlaşıldığı üzere (EÇK) yüzeyinde metal adsorpsiyonundan kaynaklı bazı gözeneklerde yığılmalar ve yüzeyde bazı noktalarda kaplanmalar görülmektedir.

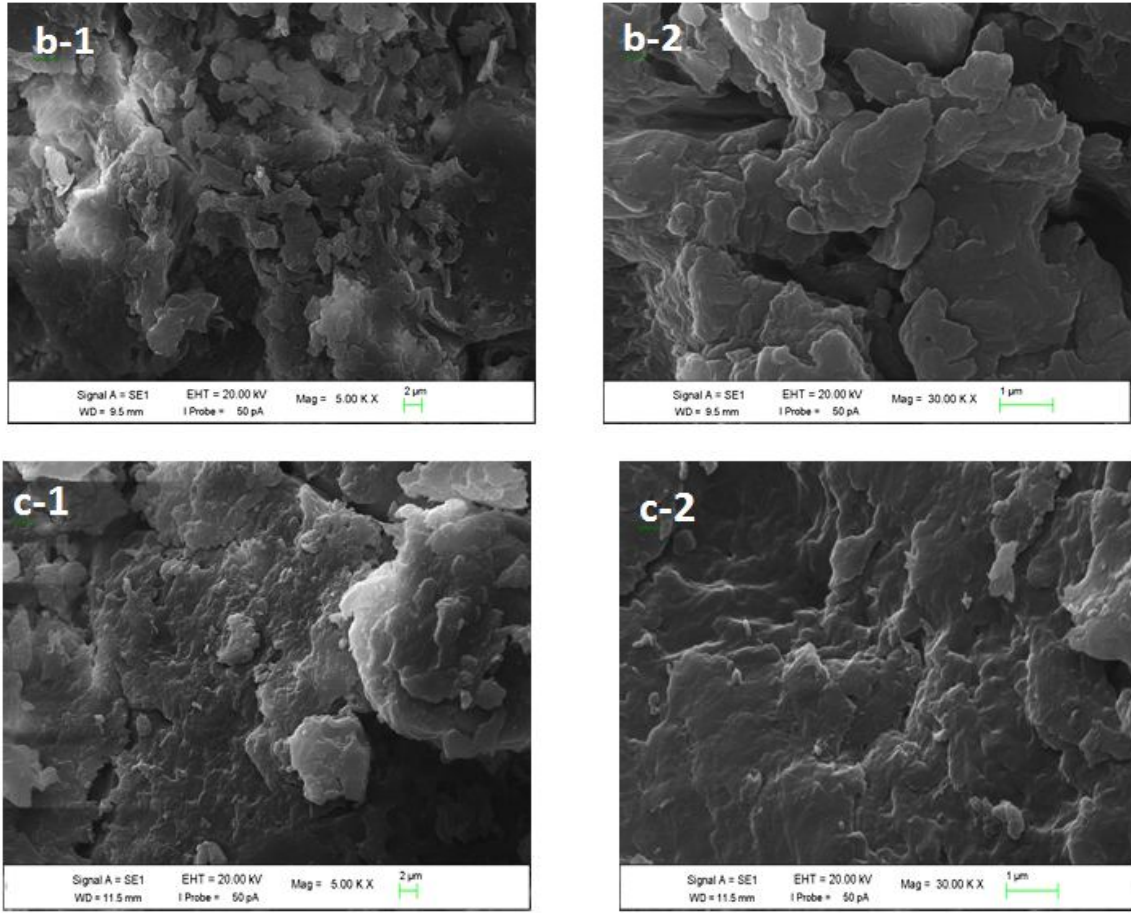


Şekil 3.46. (KÇK) SEM görüntüsü

Şekil 3.46'deki mikrograftlar incelendiğinde herhangi bir fiziksel yada kimyasal işlem görmemiş kayısı çekirdeği kabuk yüzeyinin (EÇK)'ya kıyasla daha heterojen, pürüzlü ve gözeneksiz olduğu görülmektedir. Bu mikrograftlar elde edilen aktif karbonların yüzey morfolojisiyle hammadde meydana gelecek değişiklikleri gözlemlemek için yararlı olmaktadır.

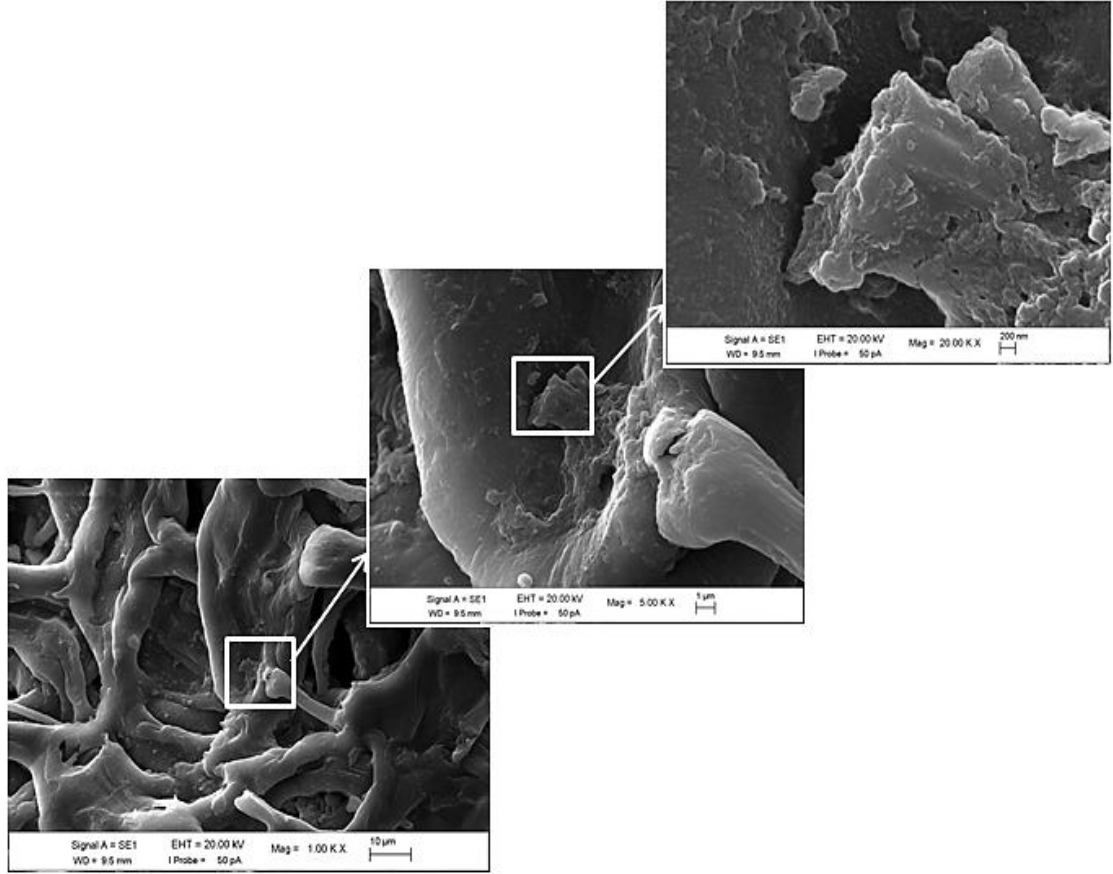


Şekil 3.47. (KÇK)'nin a(1-2) Cu adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüsü, b(1-2) Pb adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüsü, c(1-2) Cr adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüsü



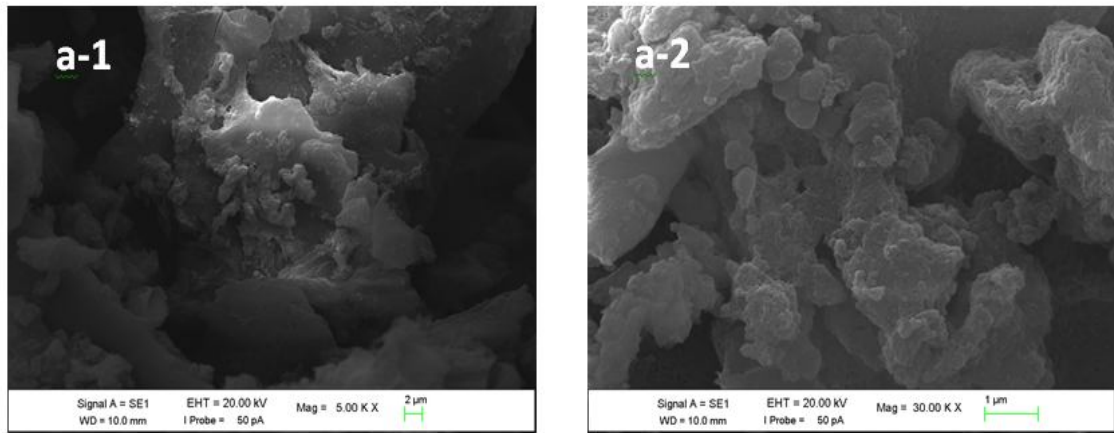
Şekil 3.47. (KÇK)'nin a(1-2) Cu adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüsü, b(1-2) Pb adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüsü, c(1-2) Cr adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüsü (devamı)

Şekil 3.47'de (KÇK)'nin Cu, Pb ve Cr(VI) metallerinin her biri için belirlenen optimum koşullarda adsorpsiyon işlemine tabi tutulmasından sonra çekilen SEM görüntüleri verilmiştir. Görüntülerden de anlaşıldığı üzere (KÇK) yüzeyinde metal adsorpsiyonundan kaynaklı yüzeyde bazı noktalarda yığılmalar ve kaplanmalar görülmektedir.

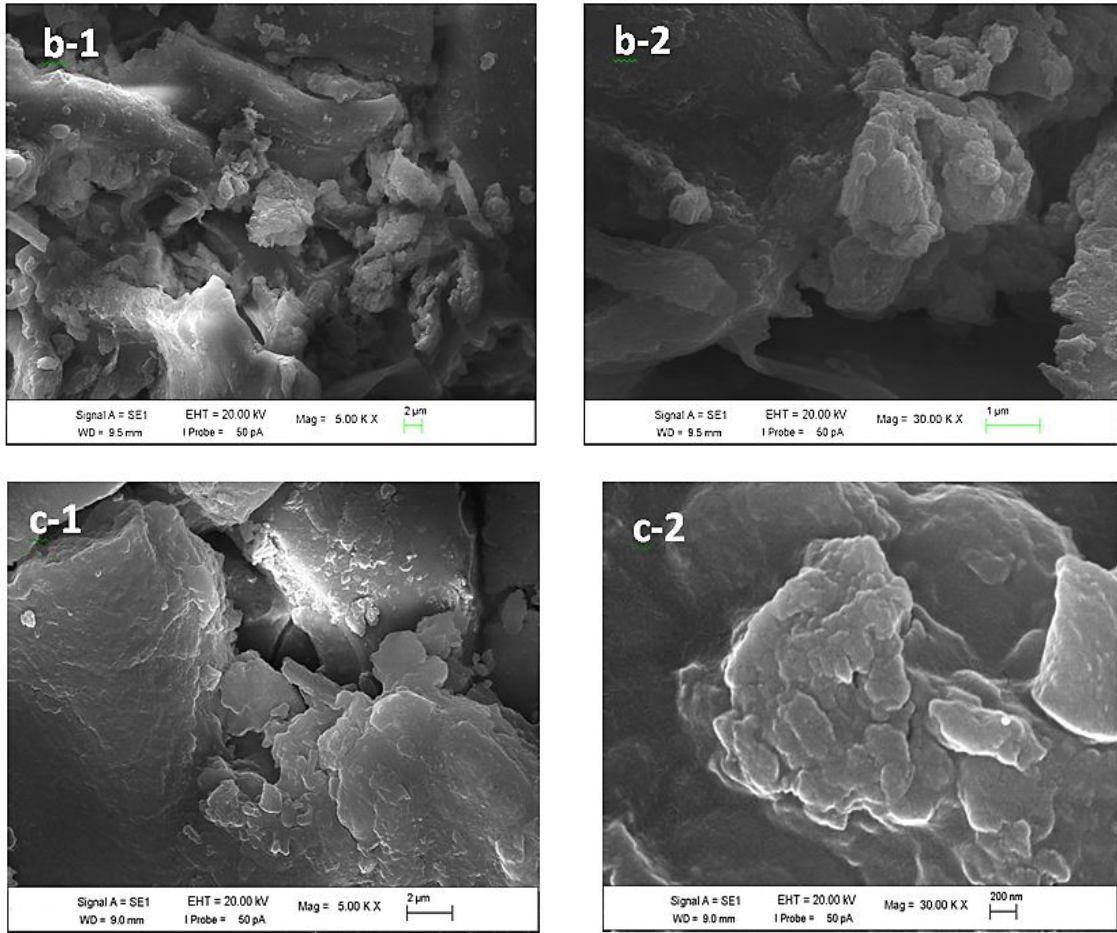


Şekil 3.48. (AKK) SEM görüntüsü

Şekil 3.48.'de SEM görüntüleri verilen (AKK)'nin erik ve kayısı çekirdekleri kabuklarına kıyasla daha kanallı karışık ağısı bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Yüzeyin girinti çıkıntılı olması adsorban olarak kullanımını arttırmaktadır.

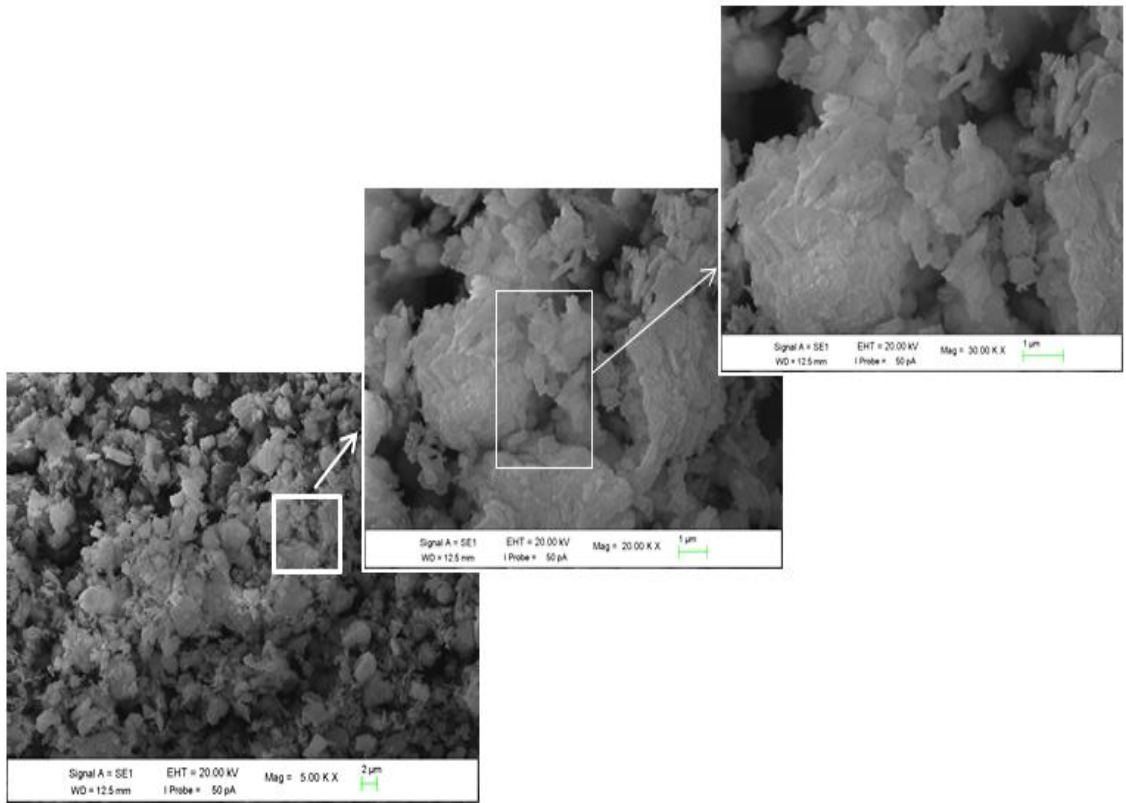


Şekil 3.49. (AKK)'nin a(1-2) Cu adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüsü, b(1-2) Pb adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüsü, c(1-2) Cr adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüsü



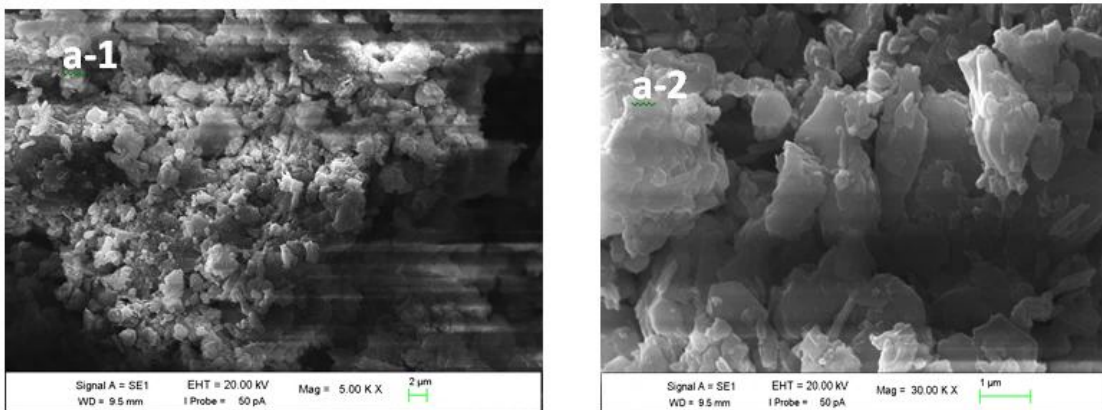
Şekil 3.49. (AKK)'nin a(1-2) Cu adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüsü, b(1-2) Pb adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüsü, c(1-2) Cr adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüsü (devamı)

Şekil 3.49'de (AKK)'nin Cu, Pb ve Cr(VI) metallerinin her biri için belirlenen optimum koşullarda adsorpsiyon işlemine tabi tutulmasından sonra çekilen SEM görüntüleri verilmiştir. Görüntülerden de anlaşıldığı üzere (AKK) yüzeyinde metal adsorpsiyonundan kaynaklı yüzeyde bazı noktalarda yığılmalar ve kaplanmalar görülmektedir.

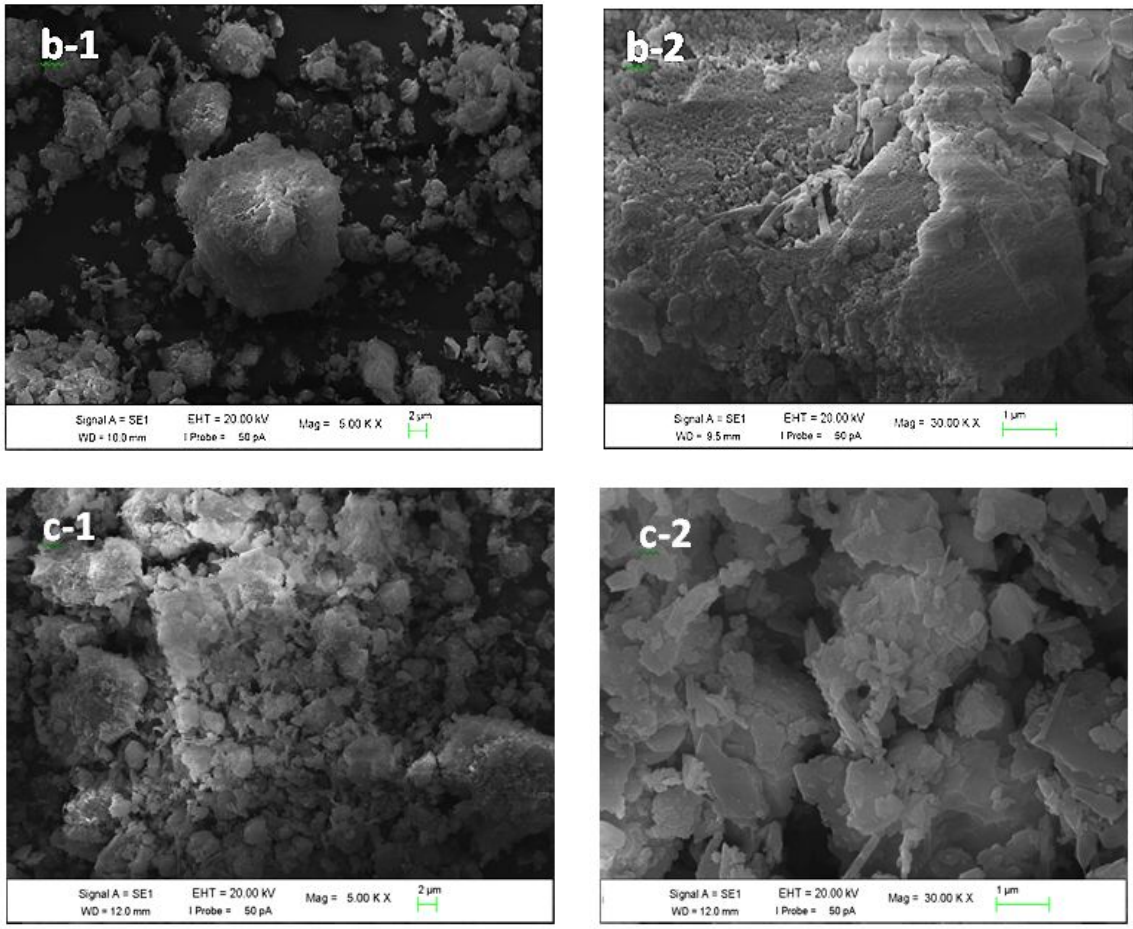


Şekil 3.50. Kaolin SEM görüntüsü

Şekil 3.50.'de kaolinin SEM görüntüleri verilmiştir. Kaolinin düz olmayan, girintili çıkıntılı bir yapıya sahip olduğu görülmektedir.

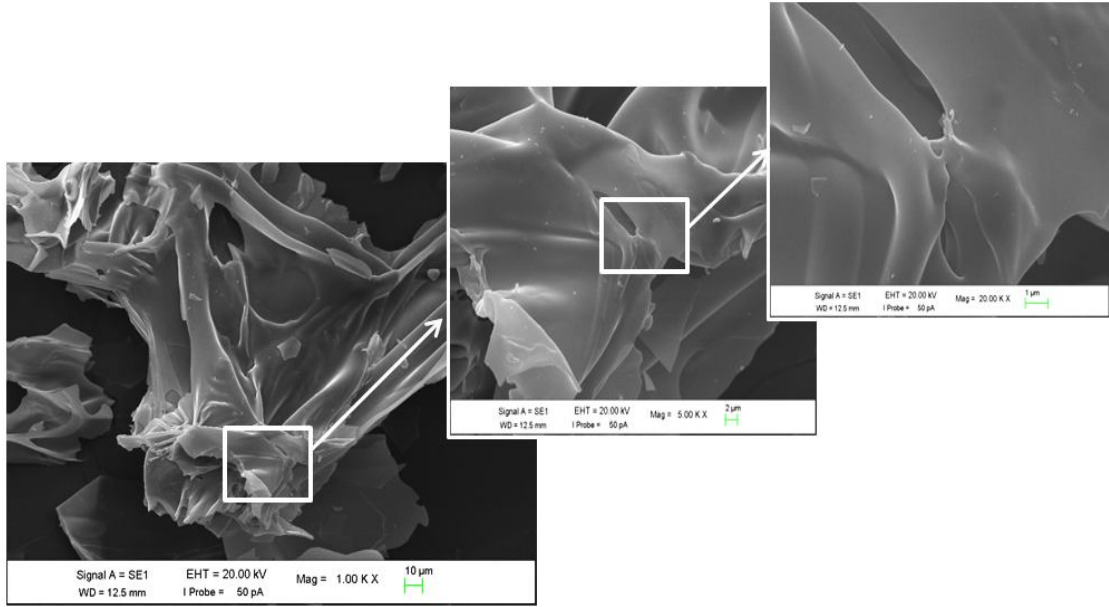


Şekil 3.51. Kaolin a(1-2) Cu adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüsü, b(1-2) Pb adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüsü, c(1-2) Cr adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüsü



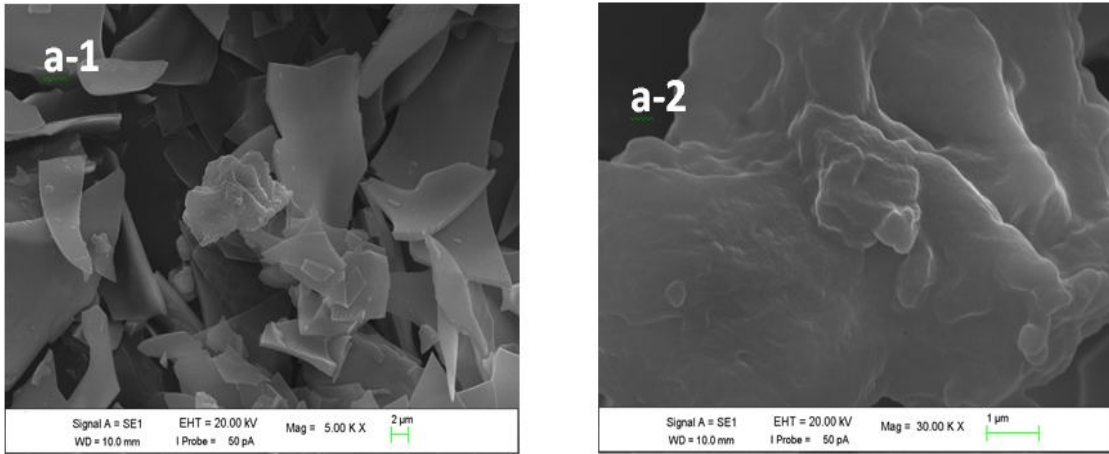
Şekil 3.51. Kaolin a(1-2) Cu adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüsü, b(1-2) Pb adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüsü, c(1-2) Cr adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüsü (devamı)

Şekil 3.51’de kaolinin Cu, Pb ve Cr(VI) metallerinin her biri için belirlenen optimum koşullarda adsorpsiyon işlemine tabi tutulmasından sonra çekilen SEM görüntüleri verilmiştir. Görüntülerden de anlaşıldığı üzere kaolinin yüzeyinde metal adsorpsiyonundan kaynaklı yüzeyde bazı noktalarda yığılmalar ve kaplanmalar görülmektedir.

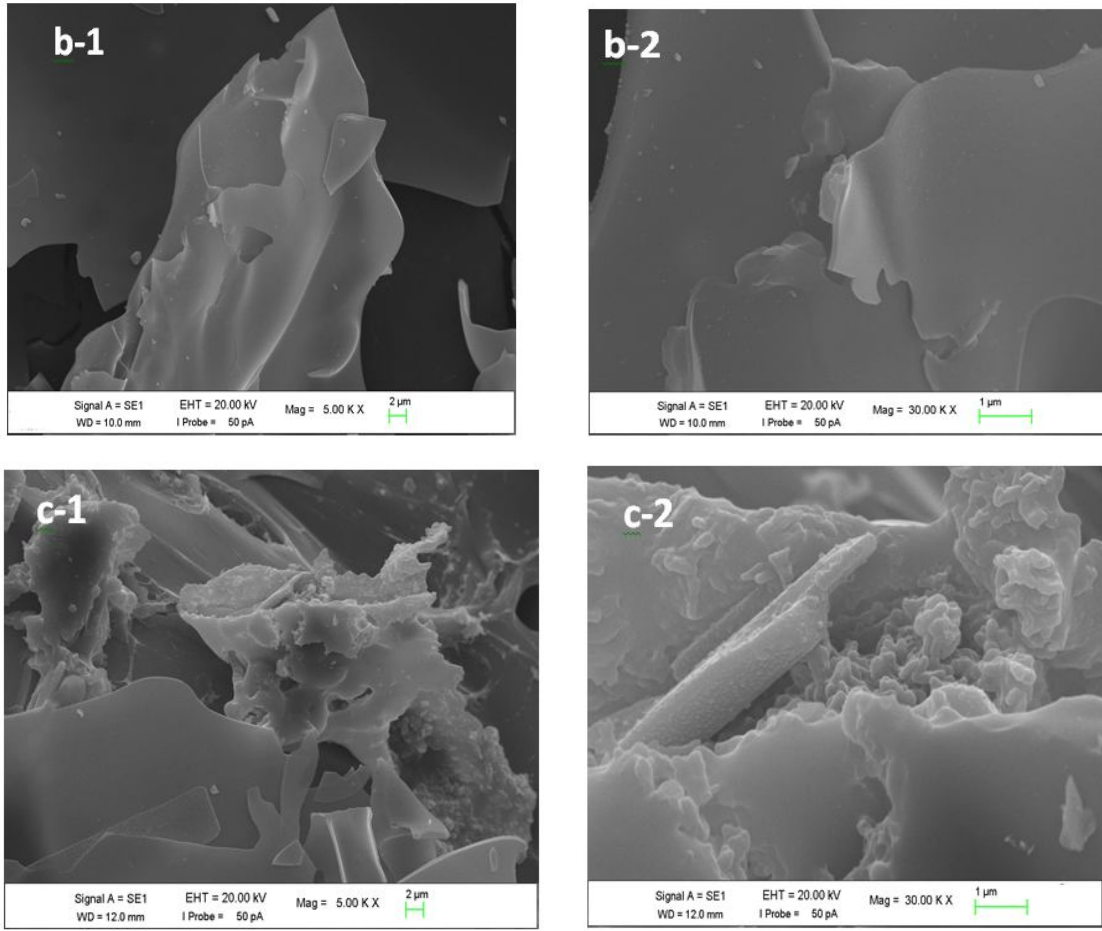


Şekil 3.52. Perlit SEM görüntüsü

Şekil 3.52’de perlitin SEM görüntüleri verilmiştir. Perlitin ağıs yapısında yüzeyin düz bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Genellikle pul şeklindeki görünüş (ince tabaka parçalar) hakimdir.

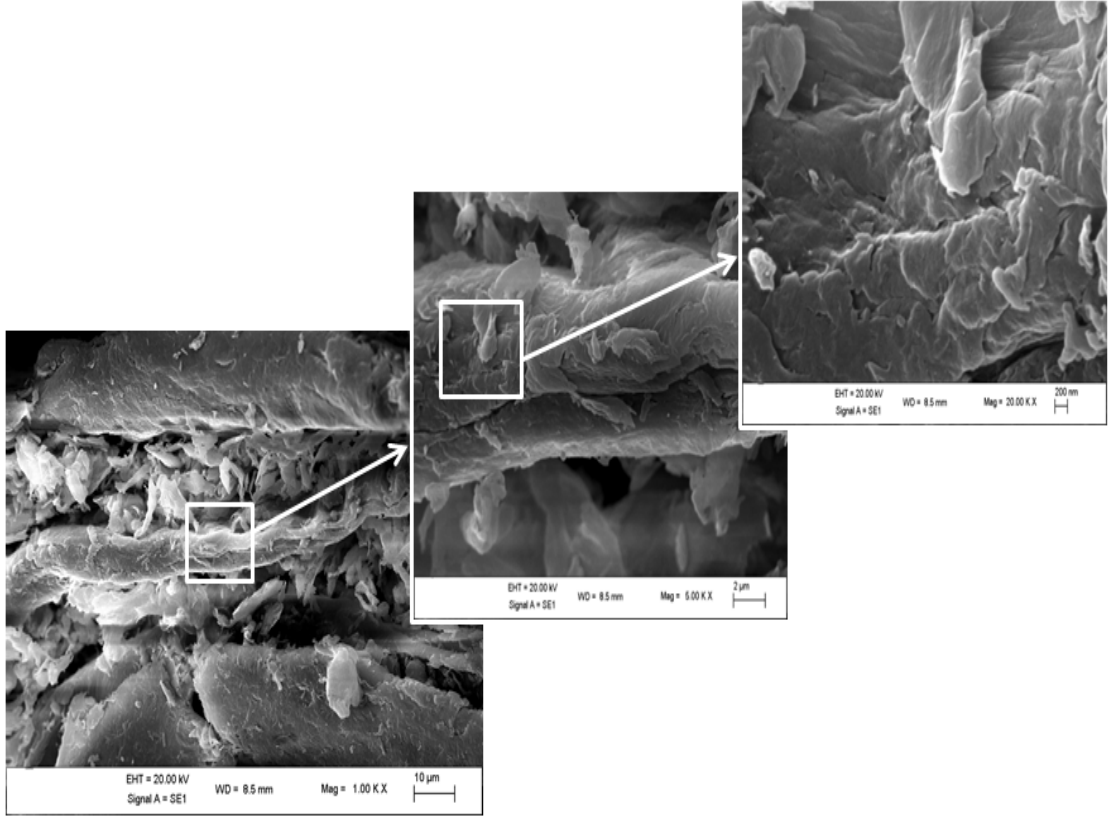


Şekil 3.53. Perlit a(1-2) Cu adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüsü, b(1-2) Pb adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüsü, c(1-2) Cr adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüsü



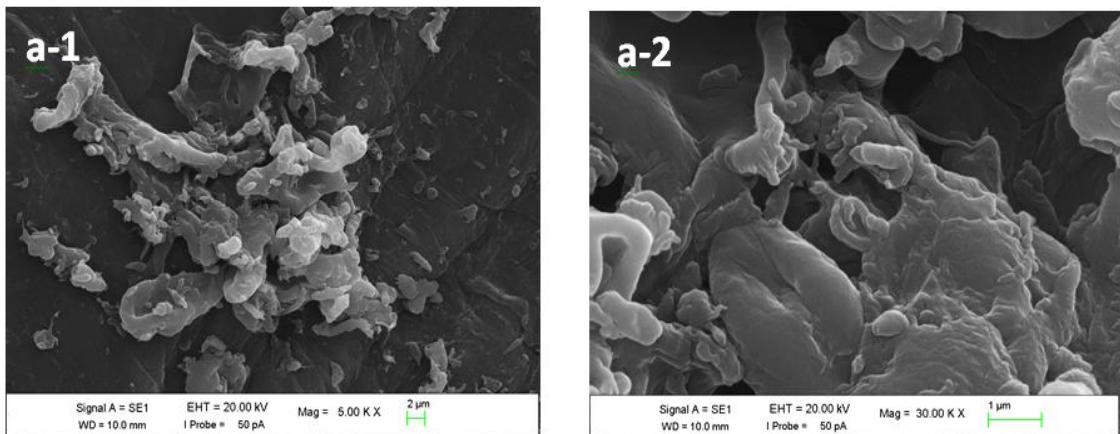
Şekil 3.53. Perlit a(1-2) Cu adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüsü, b(1-2) Pb adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüsü, c(1-2) Cr adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüsü (devamı)

Şekil 3.53’de perlitin Cu, Pb ve Cr(VI) metallerinin her biri için belirlenen optimum koşullarda adsorpsiyon işlemine tabi tutulmasından sonra çekilen SEM görüntüleri verilmiştir. Görüntülerden de anlaşıldığı üzere perlitin yüzeyinde metal adsorpsiyonundan kaynaklı yüzeyde bazı noktalarda az da olsa yığılmalar ve kaplanmalar görülmektedir.

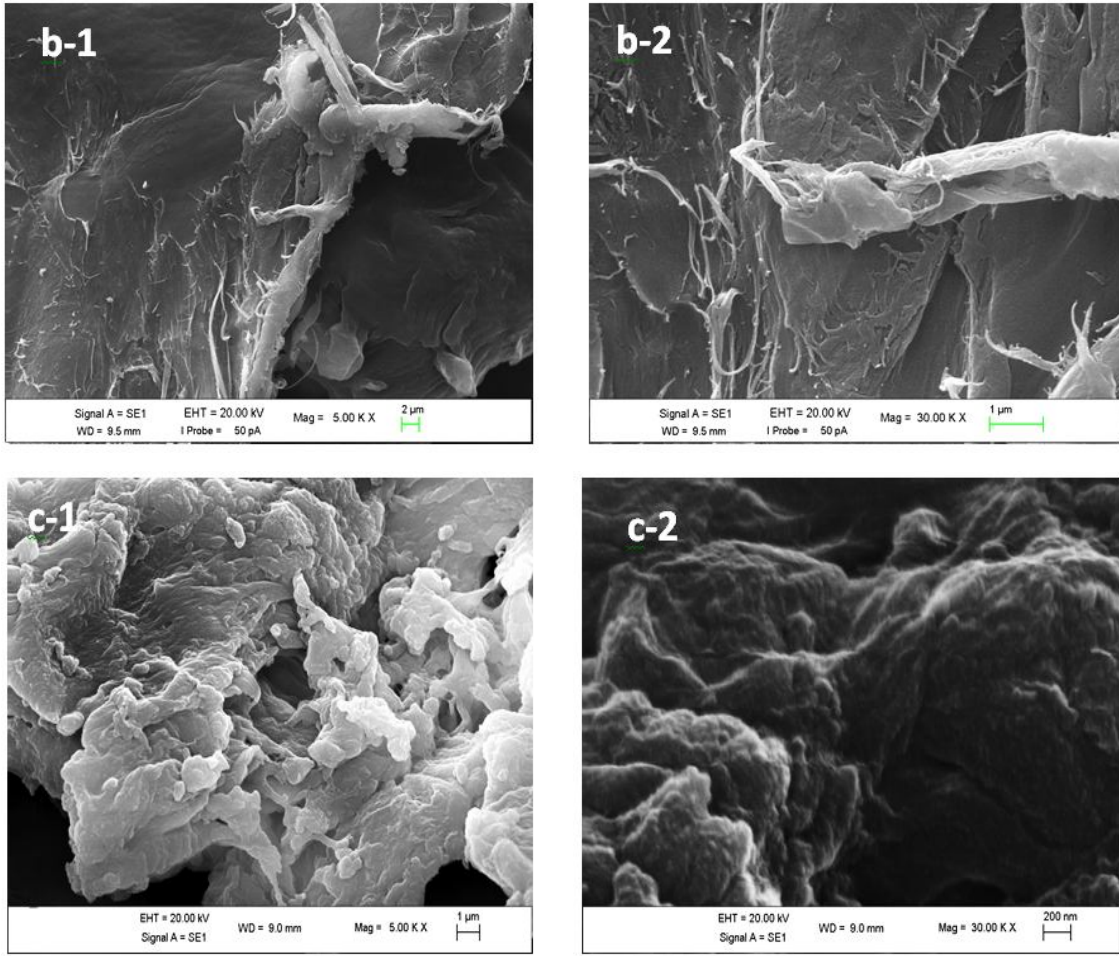


Şekil 3.54. Kitosan SEM görüntüsü

Şekil 3.54’de kitosanın SEM görüntüleri verilmiştir. Kitosanın kanallı karışık lifli bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Yüzeyin girinti çıkıntılı olması yüzey alanını arttırmış ve kitosanın adsorplama özelliğini arttırmıştır.

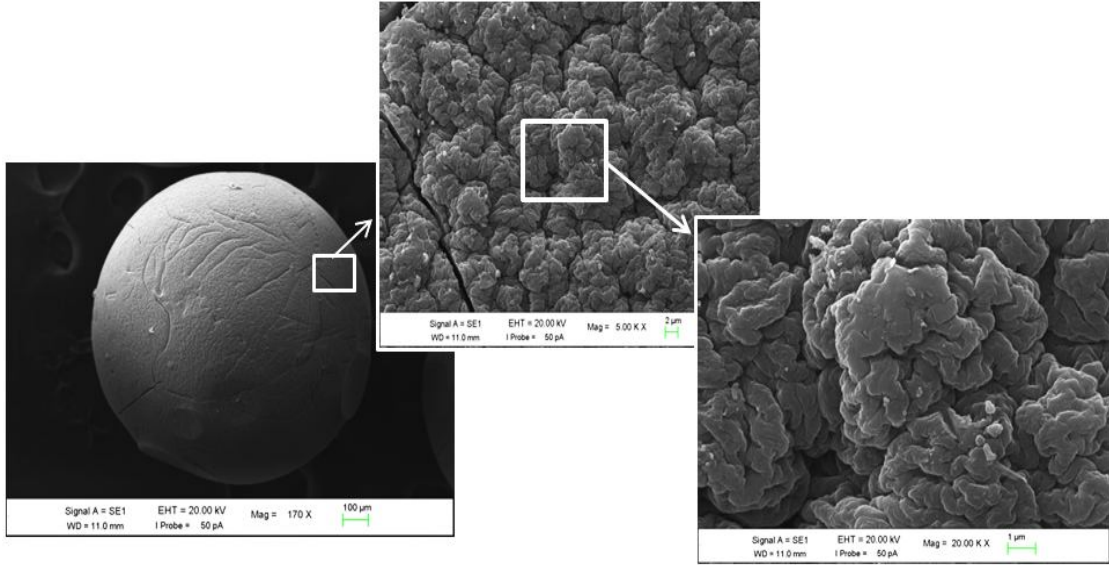


Şekil 3.55. Kitosan a(1-2) Cu adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüsü, b(1-2) Pb adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüsü, c(1-2) Cr adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüsü



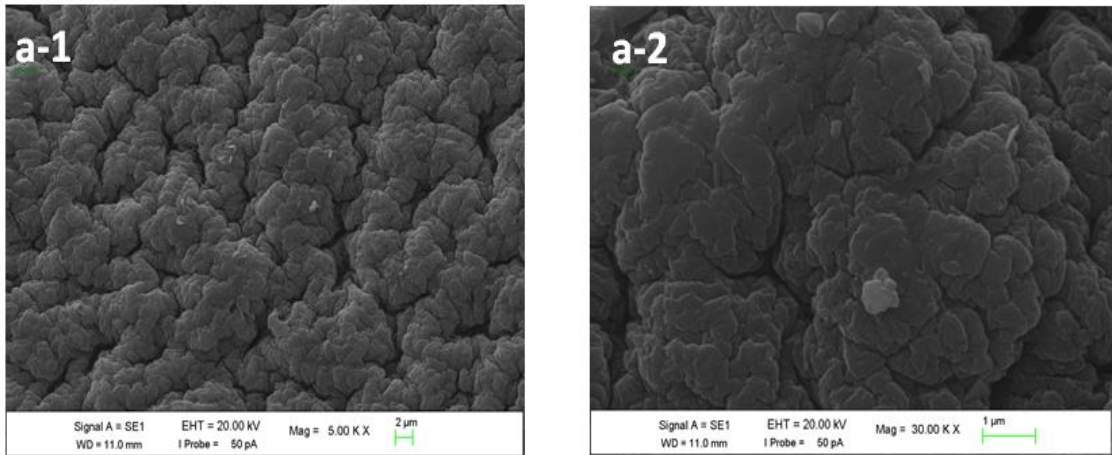
Şekil 3.55. Kitosan a(1-2) Cu adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüsü, b(1-2) Pb adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüsü, c(1-2) Cr adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüsü (devamı)

Şekil 3.55’de kitosanın Cu, Pb ve Cr(VI) metallerinin her biri için belirlenen optimum koşullarda adsorpsiyon işlemine tabi tutulmasından sonra çekilen SEM görüntüleri verilmiştir. Görüntülerden de anlaşıldığı üzere kitosanın yüzeyinde metal adsorpsiyonundan kaynaklı yüzeyde bazı noktalarda yığılmalar ve kaplanmalar görülmektedir.

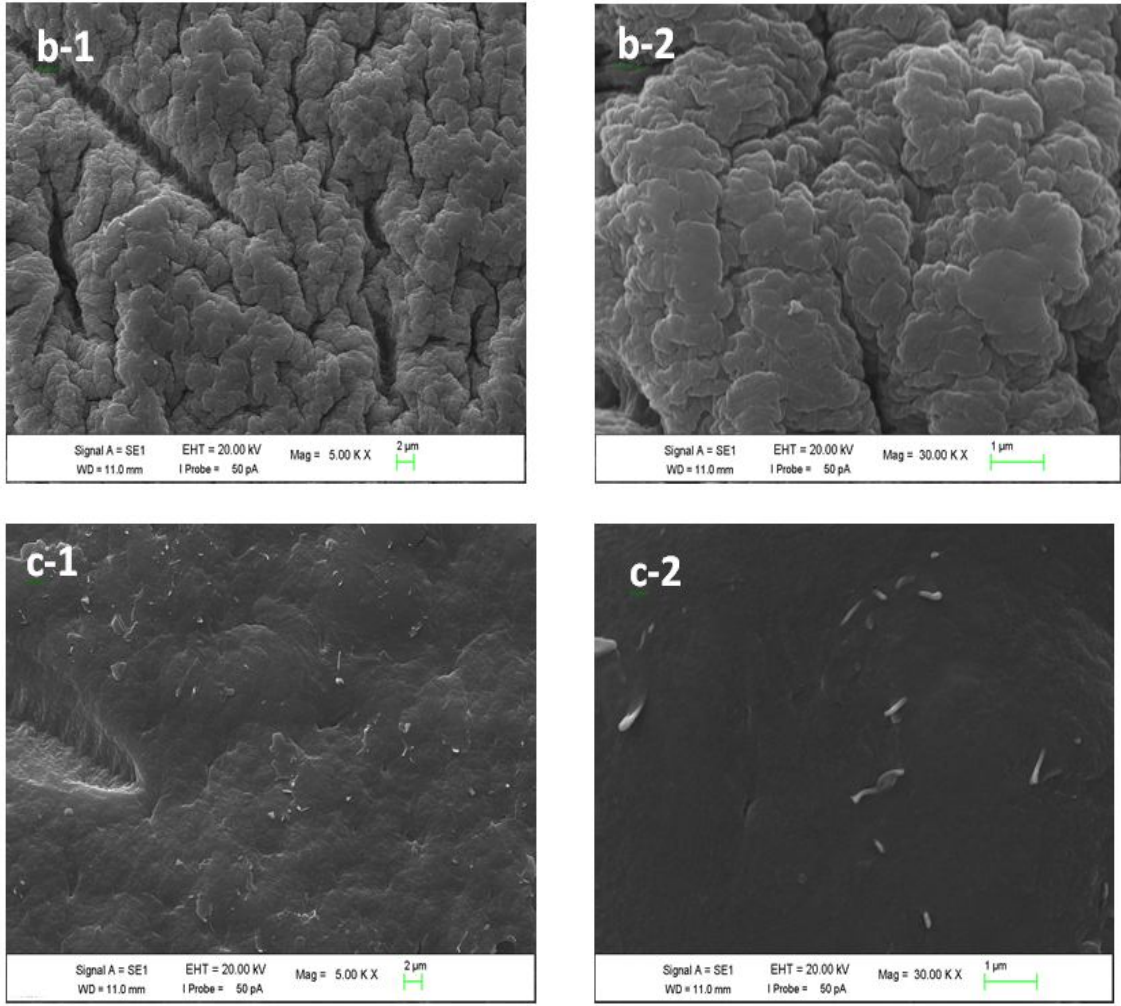


Şekil 3.56. Ca-aljinat küresi SEM görüntüsü

Optimum koşullar sağlanarak üretilen Ca-aljinat küreleri Şekil 3.56.'da SEM görüntüleri incelendiğinde; kalsiyum aljinat boncuğunun insan beynine benzer kanallı karışık bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Yüzeyin girinti çıkıntılı olması yüzey alanını genişletmekte ve adsorban olarak kullanımını arttırmaktadır.

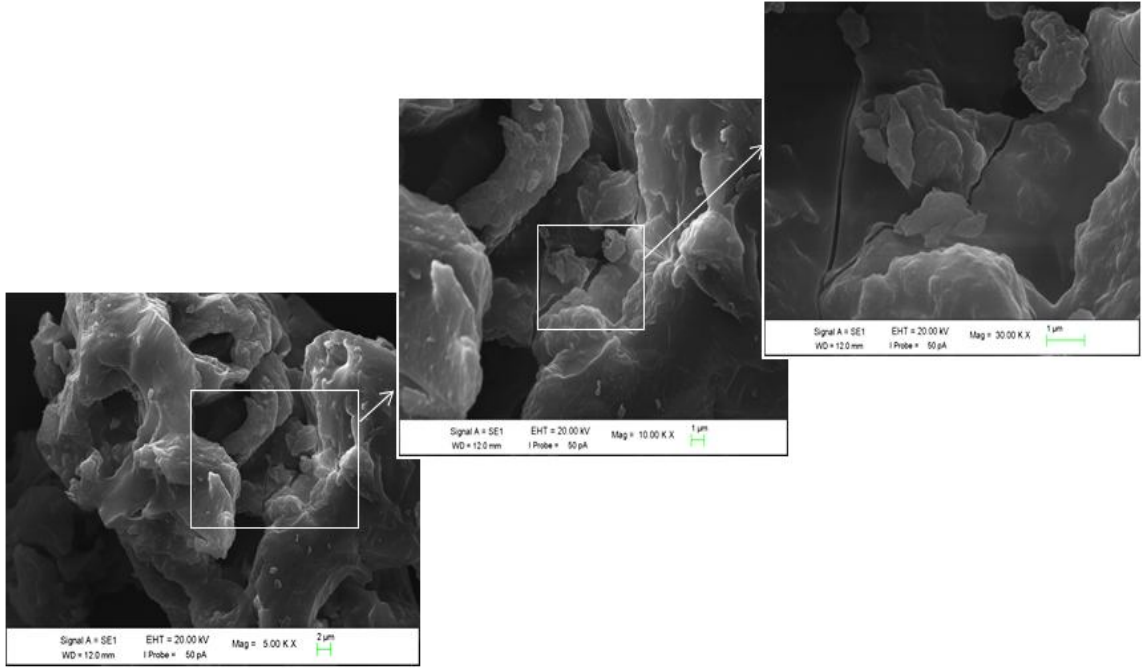


Şekil 3.57. Ca-Aljinat a(1-2) Cu adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüsü, b(1-2) Pb adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüsü, c(1-2) Cr adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüsü



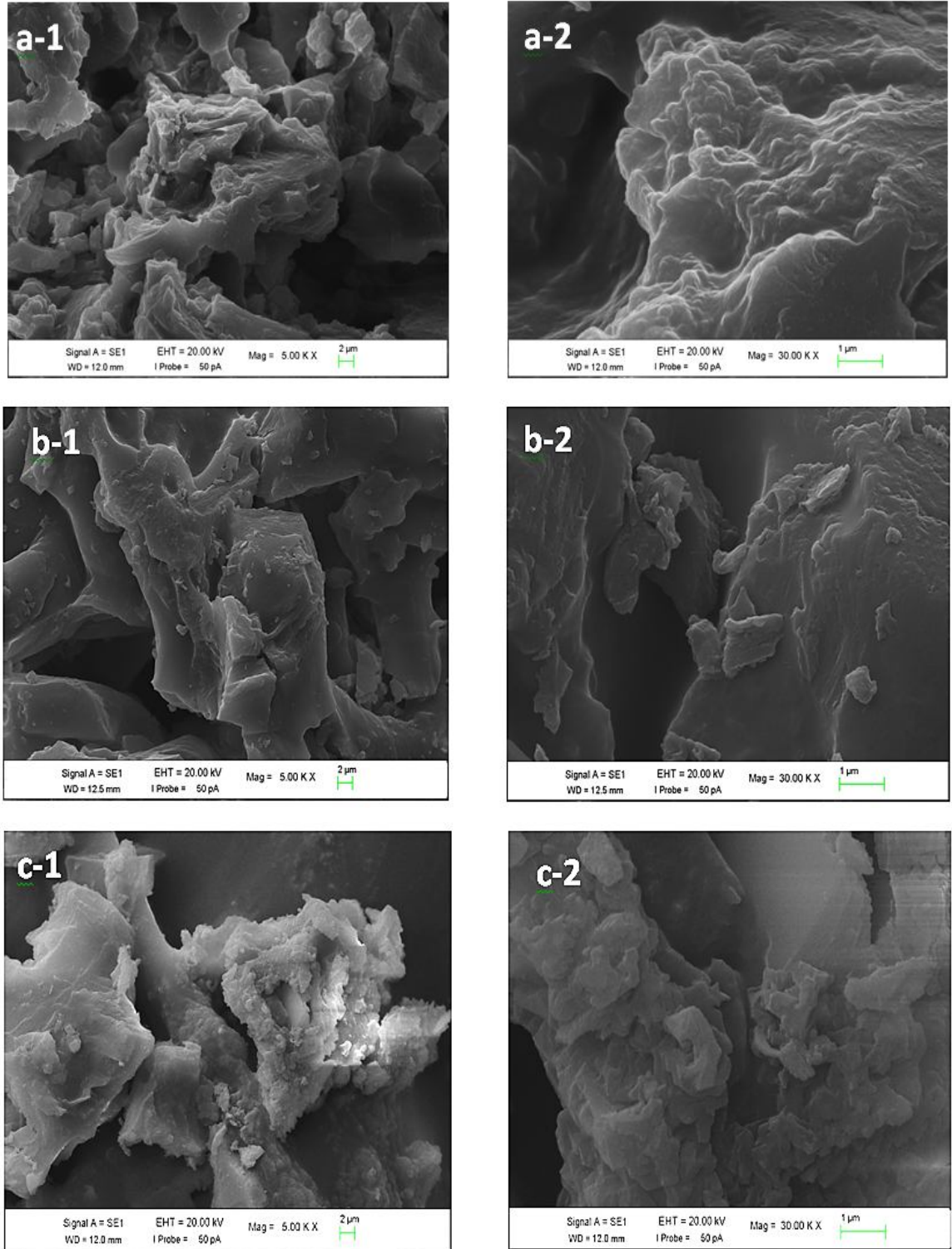
Şekil 3.57. Ca-Aljinat a(1-2) Cu adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüsü, b(1-2) Pb adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüsü, c(1-2) Cr adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüsü (devamı)

Şekil 3.57.'de Ca-aljinat kürelerinin Cu, Pb ve Cr(VI) metallerinin her biri için belirlenen optimum koşullarda adsorpsiyon işlemine tabi tutulmasından sonra çekilen SEM görüntüleri verilmiştir. Görüntülerden de anlaşıldığı üzere Ca-aljinat kürelerinin yüzeyinde Cu ve Pb adsorpsiyonundan kaynaklı yığılmalar ve kaplanmalardan sonucu kanalların kalınlaşmalar olduğu, Cr(VI) adsorpsiyonu sonucu fazla yığılmadan olduğu düşünüldüğü yüzeyde düzleşme görülmektedir.



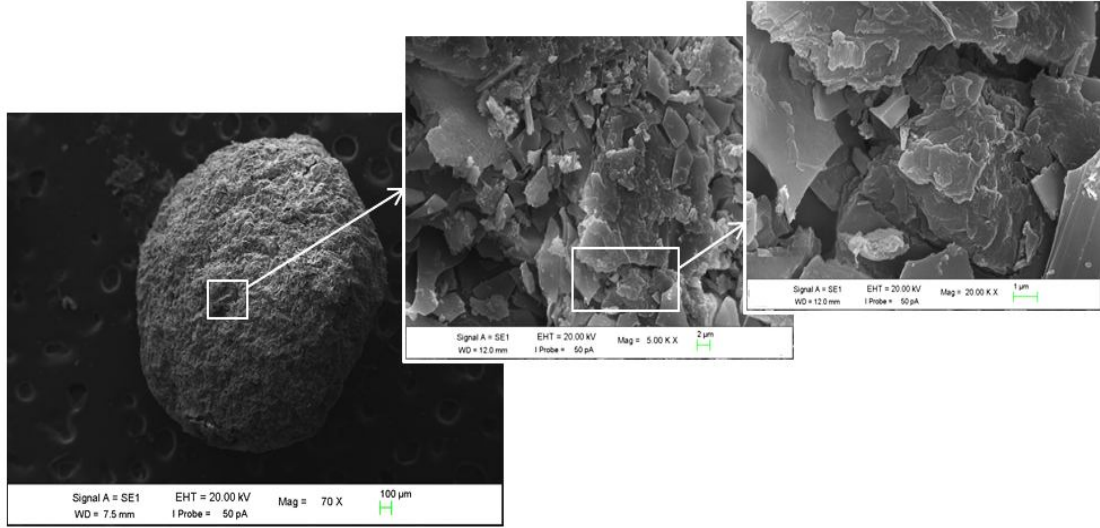
Şekil 3.58. (AKK-SA) SEM görüntüsü

Şekil 3.58.'de (AKK-SA)'nın SEM görüntüleri verilmiştir. (AKK-SA) kanallı karışık ağısı bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Sitrik asitle muamelesinden sonra yüzey morfolojisinde değişiklikler meydana gelmiştir. (AKK) kimyasal modifikasyona tabi tutulduktan sonra (AKK-SA) yüzeyi daha heterojen ve gözenekli hal almıştır. Çünkü modifikasyon esnasında kullanılan sitrik asit (AKK) yapısındaki lignin, selüloz, hemiselüloz ile etkileşim göstermekte ve yüzey yapısı değişmektedir. Bu olay kimyasal adsorpsiyonun yanında fiziksel adsorpsiyonun da olabileceğini kuvvetlendirmektedir. Kabuğun yapısındaki pürüzlü yüzey oluşumu vardır. Yüzeyin girinti çıkıntılı olması adsorban olarak kullanımını arttırmaktadır.



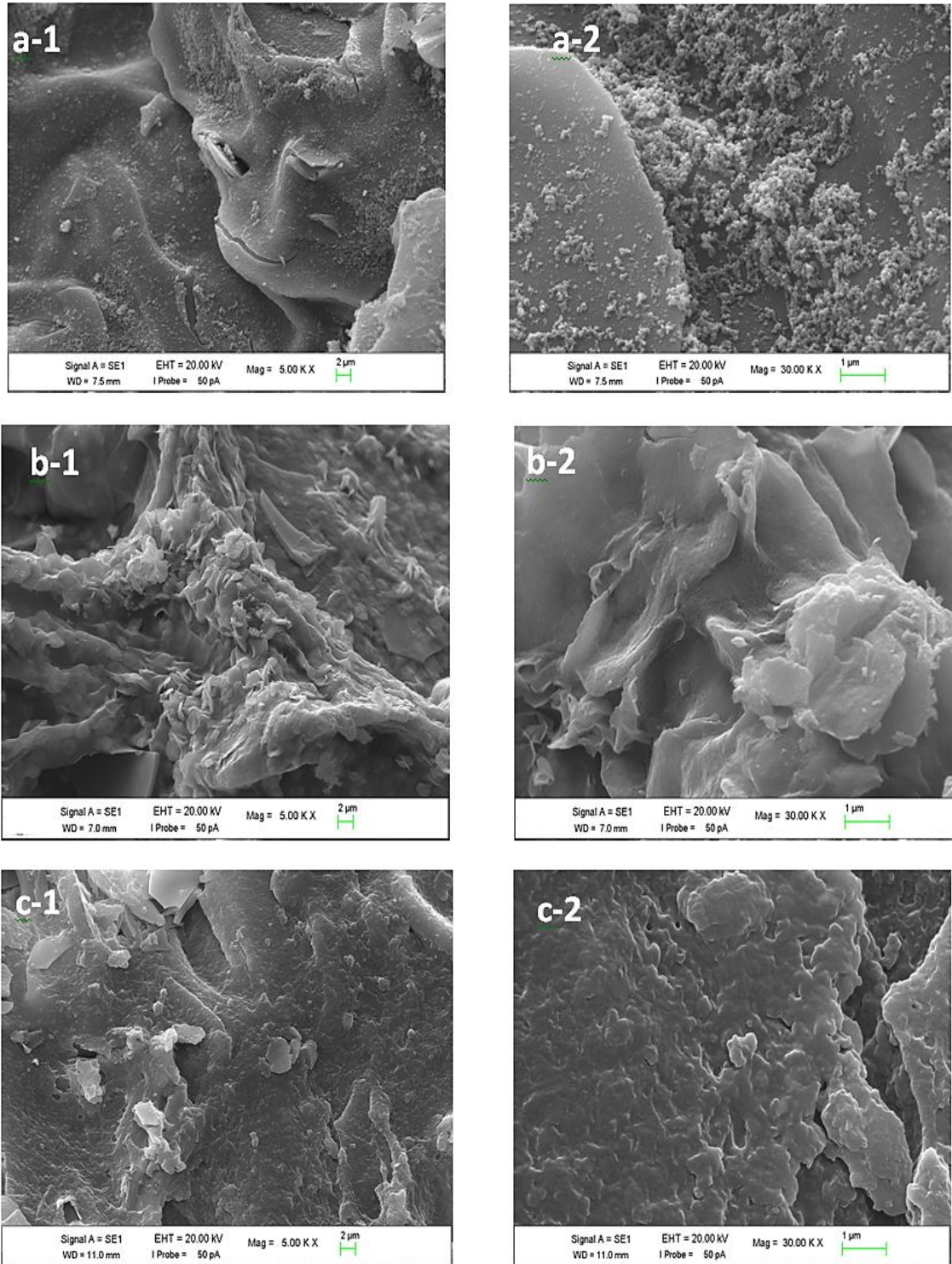
Şekil 3.59. (AKK-SA) a(1-2) Cu adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüsü, b(1-2) Pb adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüsü, c(1-2) Cr adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüsü (devamı)

Şekil 3.59’da (AKK-SA) Cu, Pb ve Cr(VI) metallerinin her biri için belirlenen optimum koşullarda adsorpsiyon işlemine tabi tutulmasından sonra çekilen SEM görüntüleri verilmiştir. Görüntülerden de anlaşıldığı üzere (AKK-SA) yüzeyinde metal adsorpsiyonundan kaynaklı yüzeyde bazı noktalarda yığılmalar ve kaplanmalar görülmektedir.



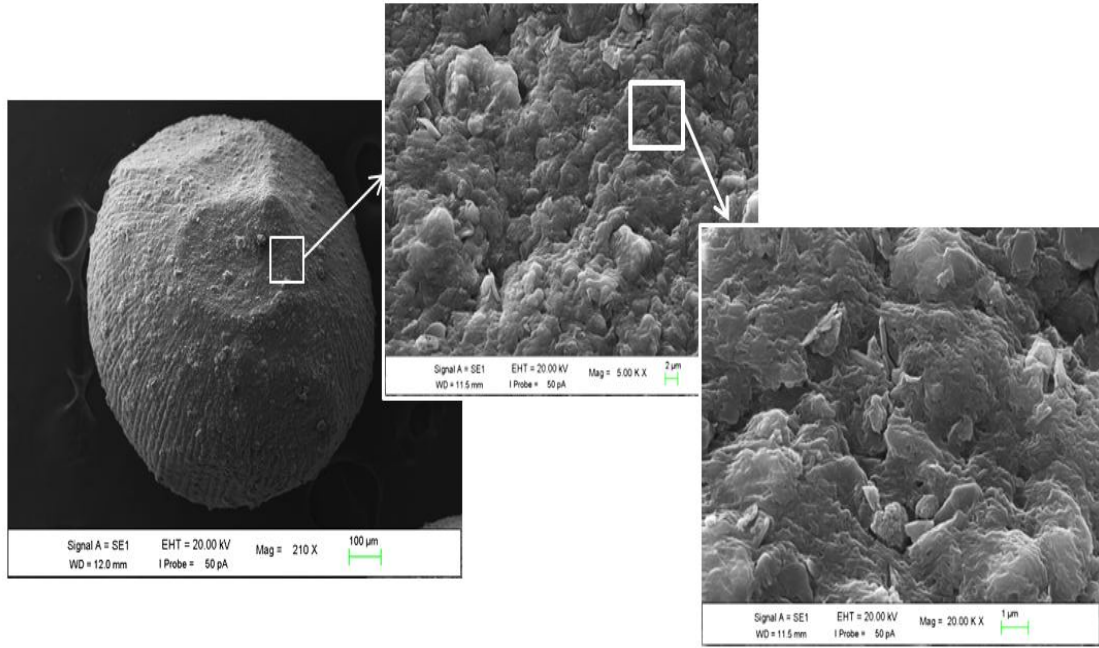
Şekil 3.60. (Kts/P) küreleri SEM görüntüsü

Şekil 3.60’da (Kts/P) kompozit küreleri SEM görüntüleri verilmiştir. (Kts/P) küreleri görüntülerinde perlitin hiçbir işlem görmemiş halinde herhangi bir gözenekli doku yoktur. Ancak kitosanla kompoziti elde edilmesiyle yapısal değişikliklere neden olduğu için SEM görüntüsü değişmektedir. Dış yüzeydeki porlu gözenek miktofrafikte açıkça görünmektedir. Taneciğin iç yüzeyi ve dış yüzeyi benzer yapıdadır. Ve yüzey morfolojisi birbirine benzemektedir. Kitosan ile oluşturduğu kompozit malzemenin yüzeyi perlitin tabakalı ve düz yüzeyinin kitosanın lifli yapısıyla yeni tabakalı ve girinti çıkıntılı karışık bir yapı oluşturduğu görülmektedir.



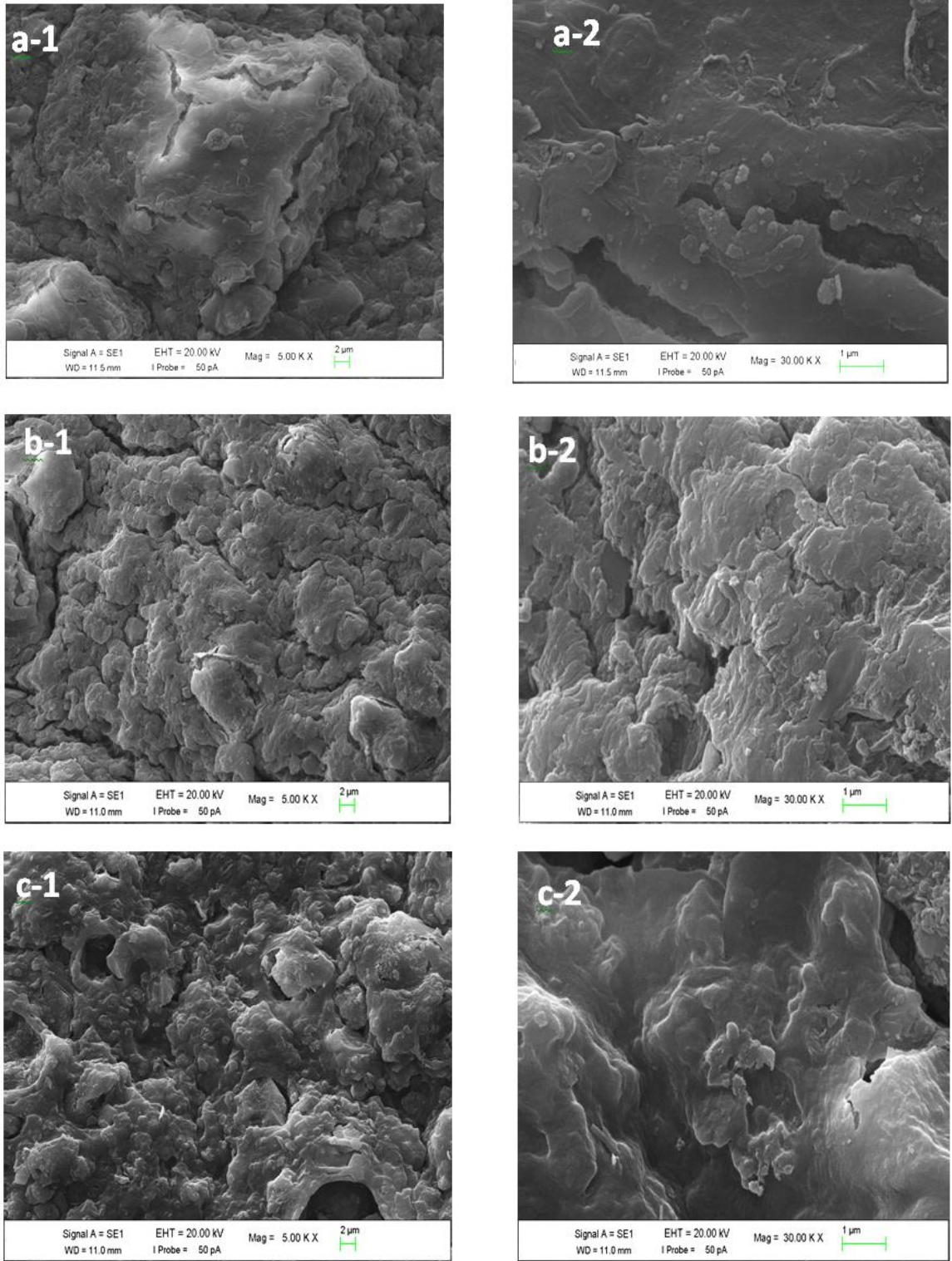
Şekil 3.61. (Kts/P) küreleri a(1-2) Cu adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüsü, b(1-2) Pb adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüsü, c(1-2) Cr adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüsü (devamı)

Şekil 3.61’de (Kts/P) küreleri Cu, Pb ve Cr(VI) metallerinin her biri için belirlenen optimum koşullarda adsorpsiyon işlemine tabi tutulmasından sonra çekilen SEM görüntüleri verilmiştir. Metal adsorpsiyonundan sonra yüzey morfolojisi etkili bir değişim olmuştur. Görüntülerden de anlaşıldığı üzere (Kts/P) küreleri yüzeyinde metal adsorpsiyonundan kaynaklı yüzeyde bazı noktalarda yığılmalar ve kaplanmalar görülmektedir.



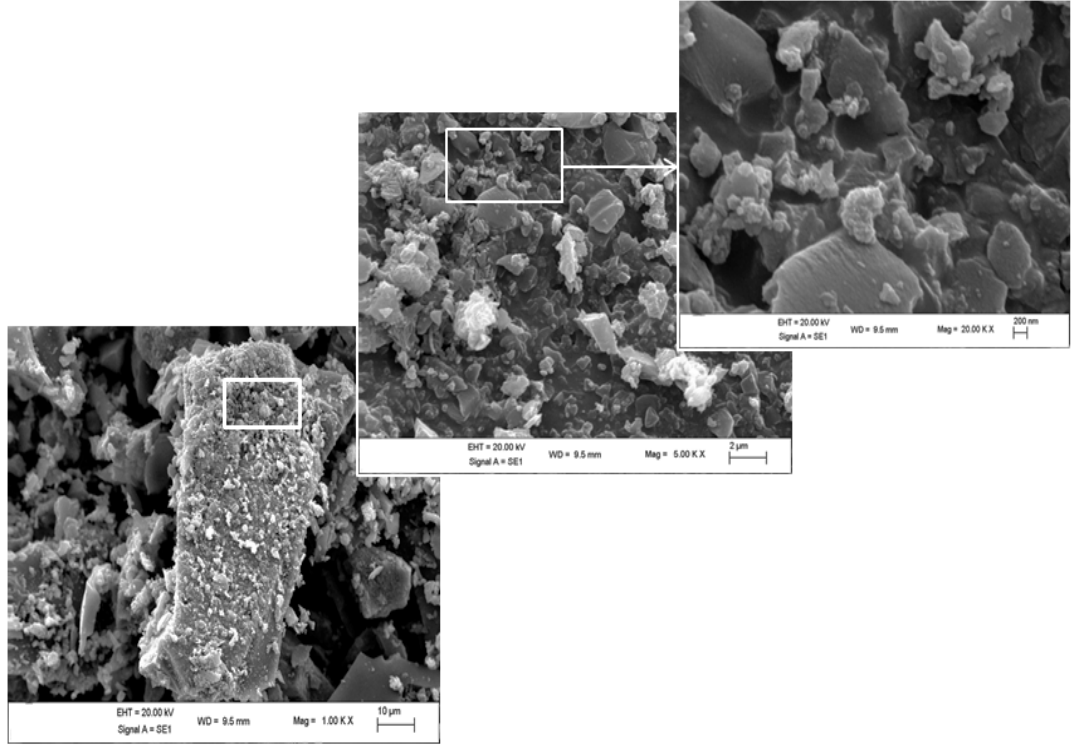
Şekil 3.62. (Kao/Alj) küresi SEM görüntüsü

(Kao/Alj) kompozit adsorbantı boncuk formunda sentezlendikten sonra taramalı elektron mikroskobu ile çekimleri yapılmıştır. Optimum koşullar belirlenerek üretilen kompozit maddenin SEM görüntüleri Şekil 3.62.’de gösterilmektedir. (Kao/Alj) küresi görüntülerinde kaolinin aljinat içinde yerleştiği ve yüzeyin girinti çıkıntılı olduğu görülmektedir.



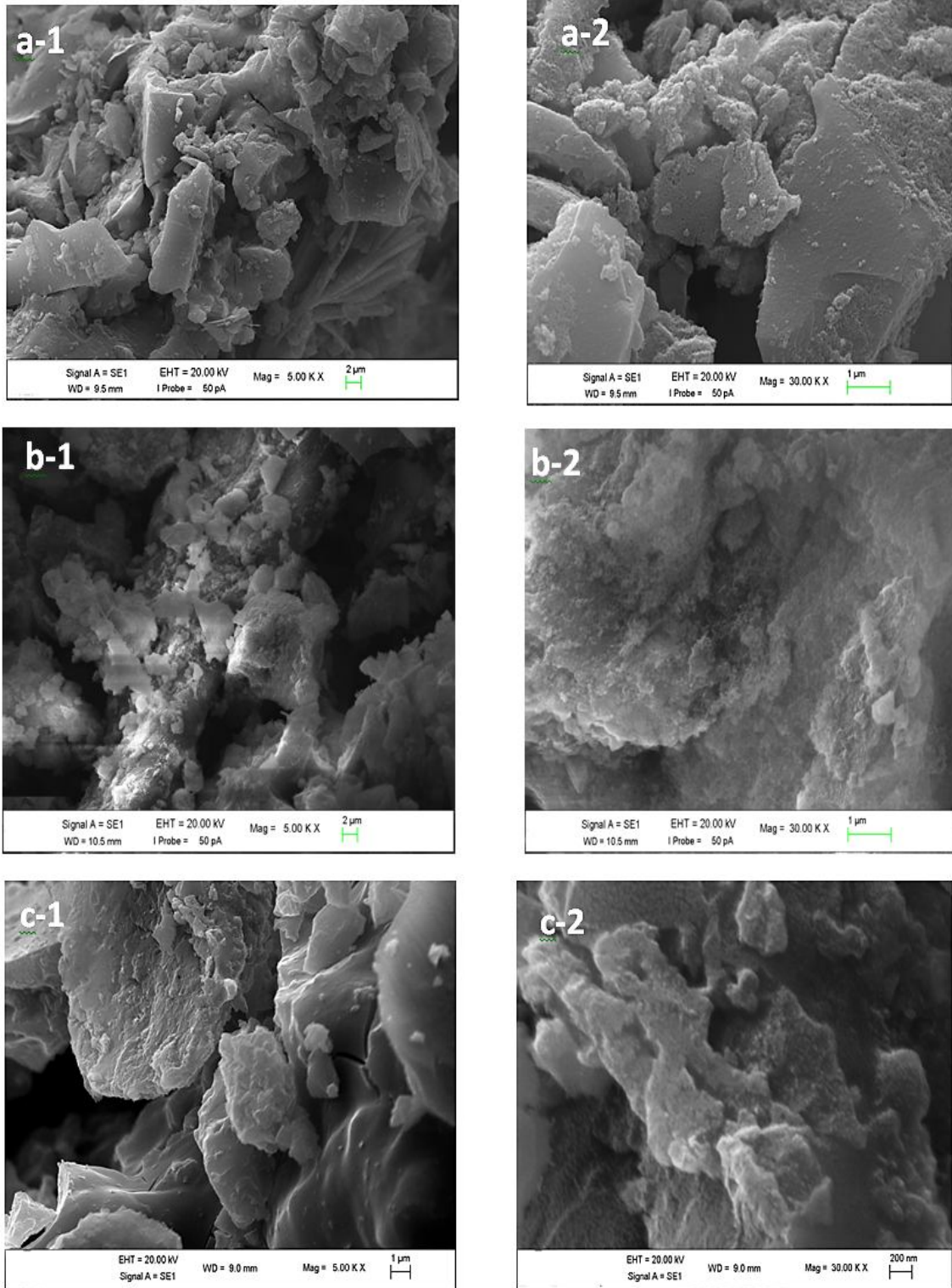
Şekil 3.63. (Kao/Alj) a(1-2) Cu adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüsü, b(1-2) Pb adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüsü, c(1-2) Cr adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüsü (devamı)

Şekil 3.63.'de (Kao/Alj) küresi Cu, Pb ve Cr(VI) metallerinin her biri için belirlenen optimum koşullarda adsorpsiyon işlemine tabi tutulmasından sonra çekilen SEM görüntüleri verilmiştir. Görüntülerden de anlaşıldığı üzere (Kao/Alj) küresi yüzeyinde metal adsorpsiyonundan kaynaklı yüzeyde bazı noktalarda yığılmalar ve kaplanmalar görülmektedir.



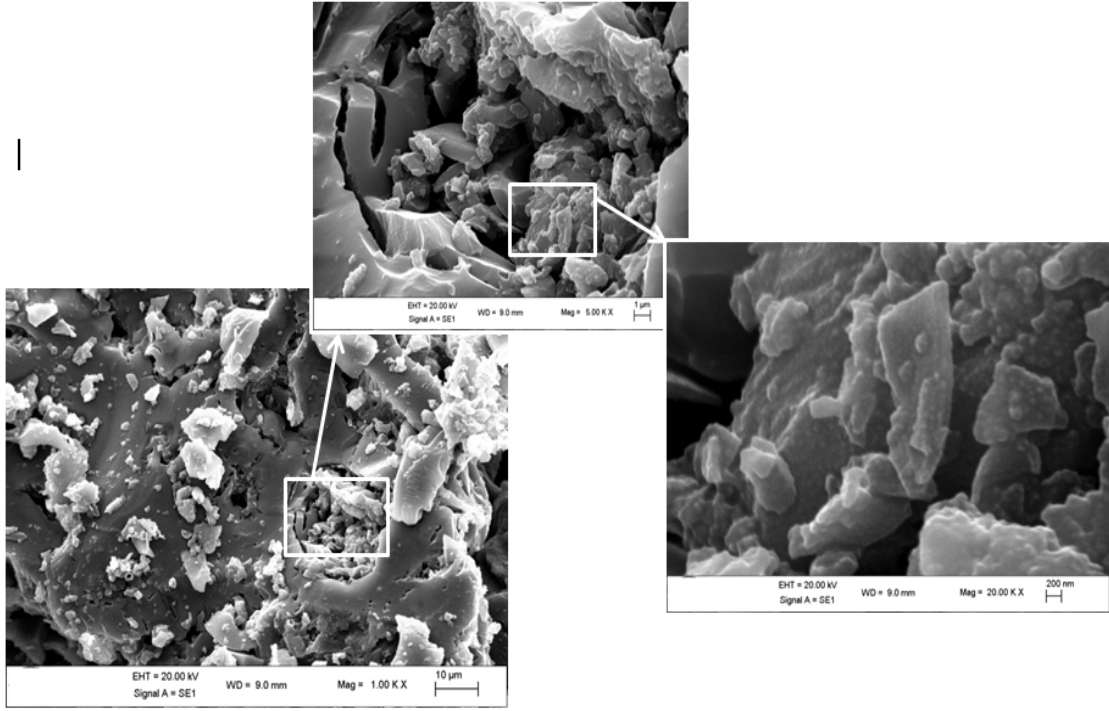
Şekil 3.64. (EÇAK) SEM görüntüsü

Şekil 3.64.'de (EÇAK) SEM görüntüleri verilmiştir. Aktif karbon eldesinde kullanılan fosforik asitten ve ısıtma işleminden dolayı yüzeyin girinti çıkıntılı dalgalar ve çukurların meydana geldiği görülmektedir. Üretilen bu gözenekli doku; adsorpsiyon prosesinde adsorplanacak metalleri tutmak için önemlidir.



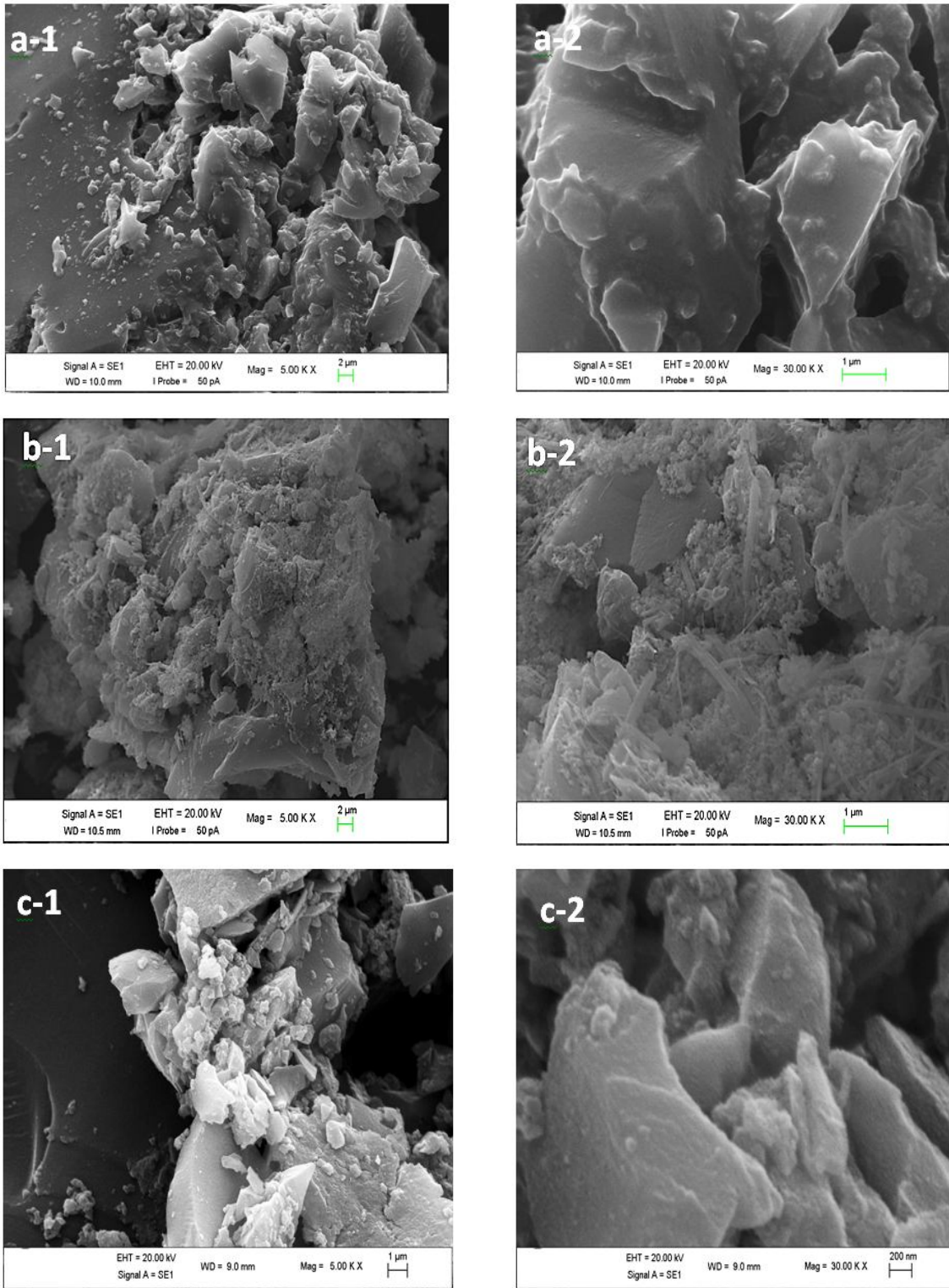
Şekil 3.65. (EÇAK) a(1-2) Cu adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüsü, b(1-2) Pb adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüsü, c(1-2) Cr adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüsü (devamı)

Şekil 3.65.'de (EÇAK) Cu, Pb ve Cr(VI) metallerinin her biri için belirlenen optimum koşullarda adsorpsiyon işlemine tabi tutulmasından sonra çekilen SEM görüntüleri verilmiştir. Görüntülerden de anlaşıldığı üzere erik çekirdeği aktif karbon yüzeyinde metal adsorpsiyonundan kaynaklı yüzeyde bazı noktalarda yığılmalar ve kaplanmalar görülmektedir.



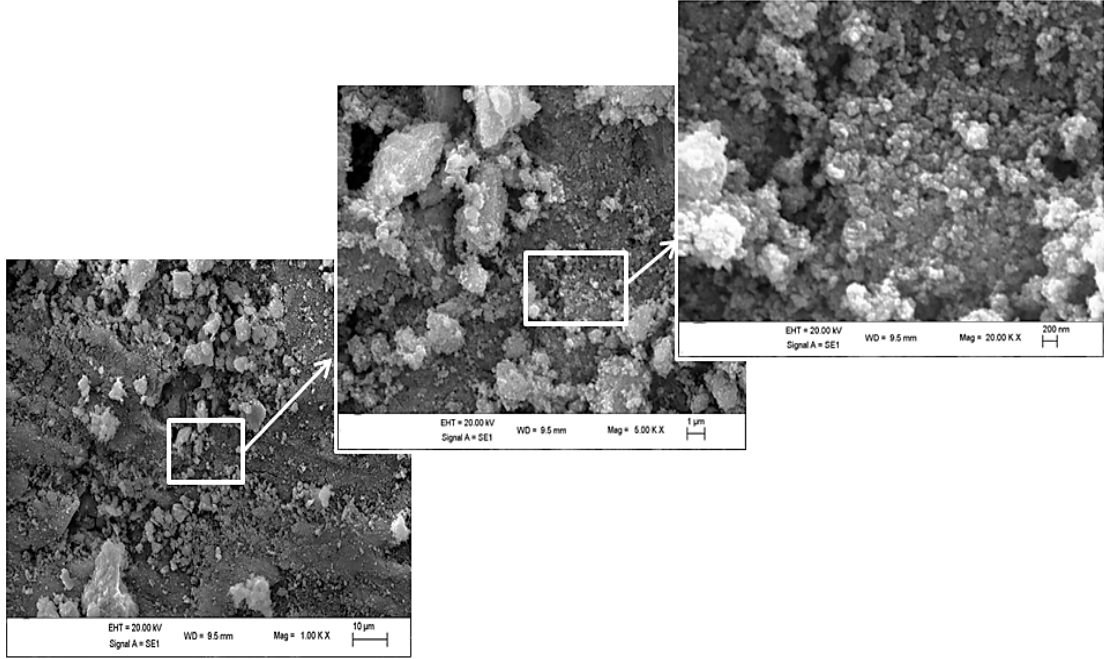
Şekil 3.66. (KÇAK) SEM görüntüsü

Şekil 3.66.'da (KÇAK) SEM görüntüleri verilmiştir. (KÇAK) görüntülerinde yüzeyin girinti çıkıntılı, gözenekli bir yapısı olduğu görülmektedir. (EÇK) ve (KÇK) kullanılarak elde edilen aktif karbon SEM görüntüleri incelendiğinde ham hallerine kıyasla yapı daha çok girinti ve çıkıntılıdır. Şekil 3.44. ve Şekil 3.46.'da görüldüğü gibi ham çekirdek kabukları gözenekli yapılara sahiptir ancak aktif karbon hallerinde gözenek sayıları artmıştır.



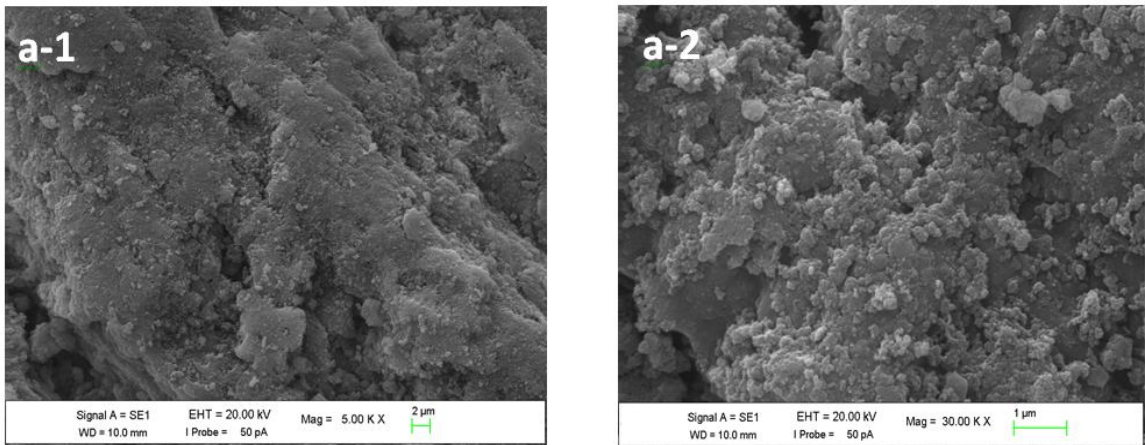
Şekil 3.67. (KÇAK) a(1-2) Cu adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüsü, b(1-2) Pb adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüsü, c(1-2) Cr adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüsü (devamı)

Şekil 3.67.'de (KÇAK) Cu, Pb ve Cr(VI) metallerinin her biri için belirlenen optimum koşullarda adsorpsiyon işlemine tabi tutulmasından sonra çekilen SEM görüntüleri verilmiştir. Görüntülerden de anlaşıldığı üzere (KÇAK) yüzeyinde metal adsorpsiyonundan kaynaklı yüzeyde bazı noktalarda yığılmalar görülmektedir.

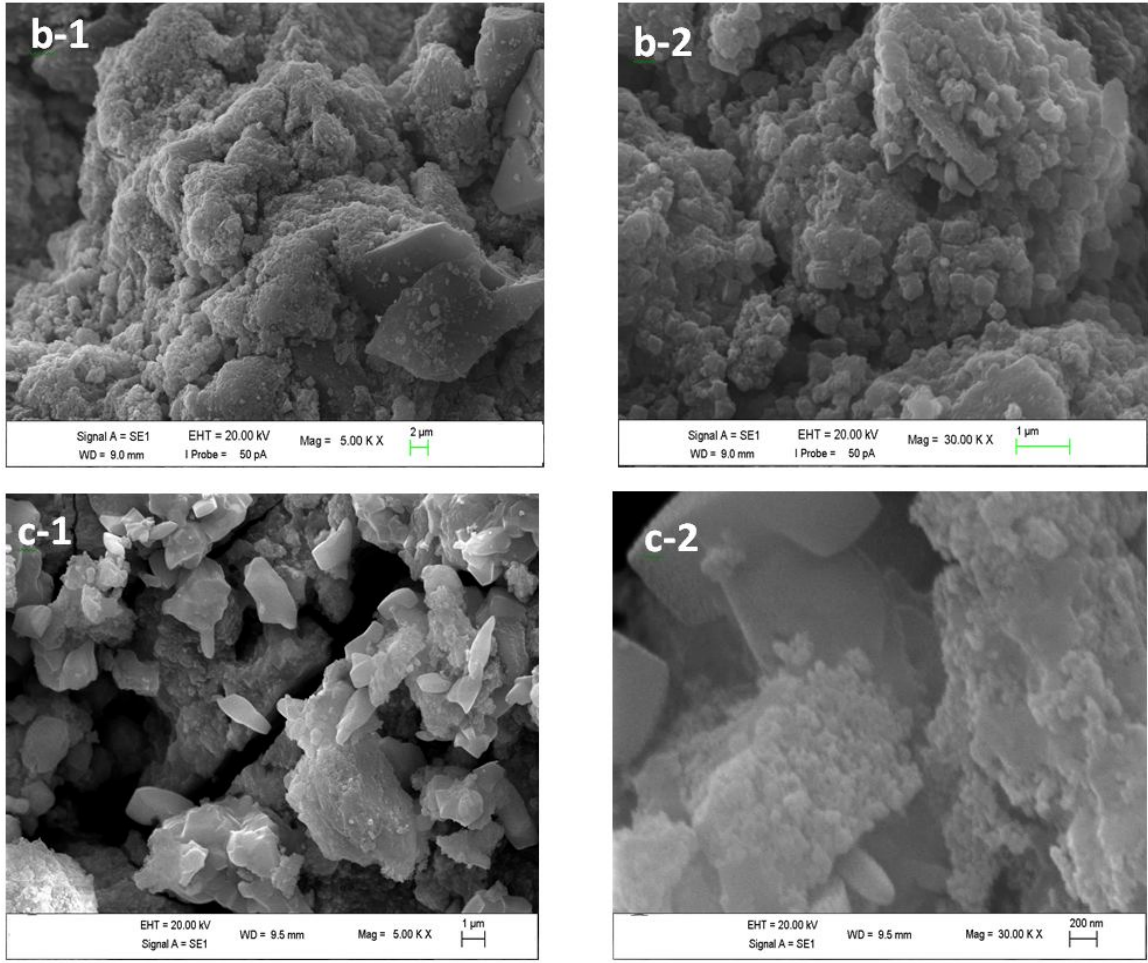


Şekil 3.68. (*m*-EÇAK) SEM görüntüsü

Şekil 3.68.'de (*m*-EÇAK) SEM görüntüleri verilmiştir. (*m*-EÇAK), bağlanmamış aktif karbon SEM görüntüsüne kıyasla daha homojen formda olduğu görülmektedir. Erik çekirdeği aktif karbon görüntülerinde de yüzeyin girinti çıkıntılı, gözenekli bir yapısı olduğu görülmektedir.

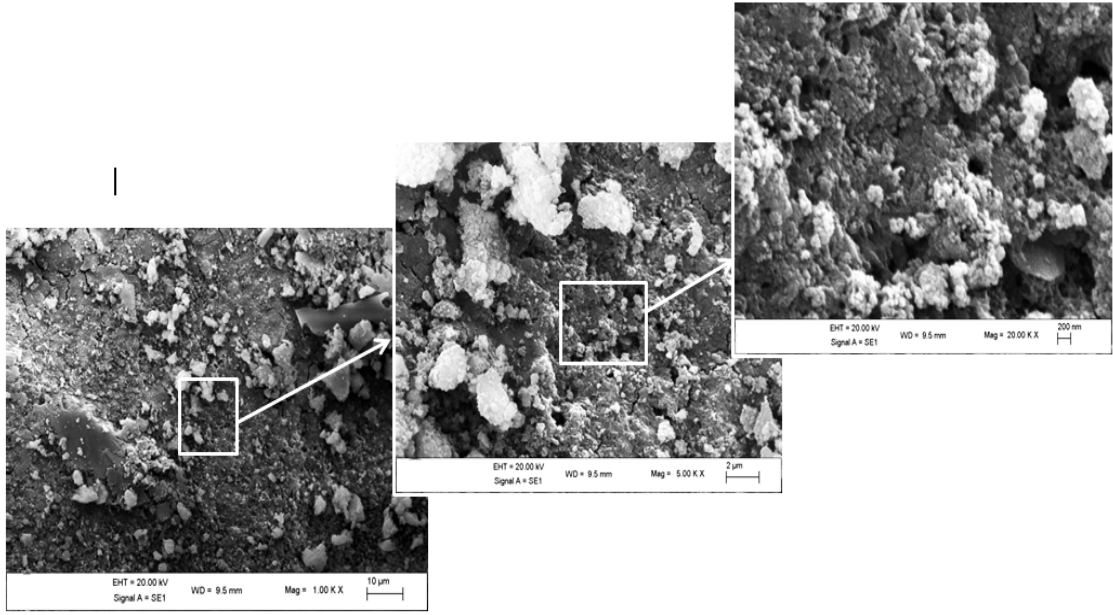


Şekil 3.69. (*m*-EÇAK) a(1-2) Cu adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüsü, b(1-2) Pb adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüsü, c(1-2) Cr adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüsü



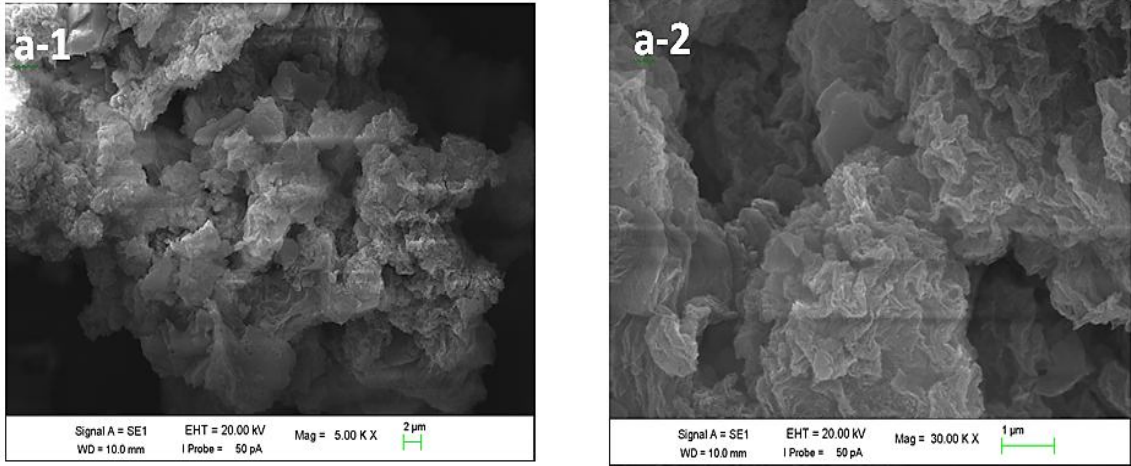
Şekil 3.69. (*m*-EÇAK) a(1-2) Cu adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüsü, b(1-2) Pb adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüsü, c(1-2) Cr adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüsü (devamı)

Şekil 3.69.'da (*m*-EÇAK) Cu, Pb ve Cr(VI) metallerinin her biri için belirlenen optimum koşullarda adsorpsiyon işlemine tabi tutulmasından sonra çekilen SEM görüntüleri verilmiştir. Görüntülerden de anlaşıldığı üzere Fe yüklü erik çekirdeği aktif karbon yüzeyinde metal adsorpsiyonundan kaynaklı yüzeyde bazı noktalarda yığılmalar ve kaplanmalar görülmektedir.

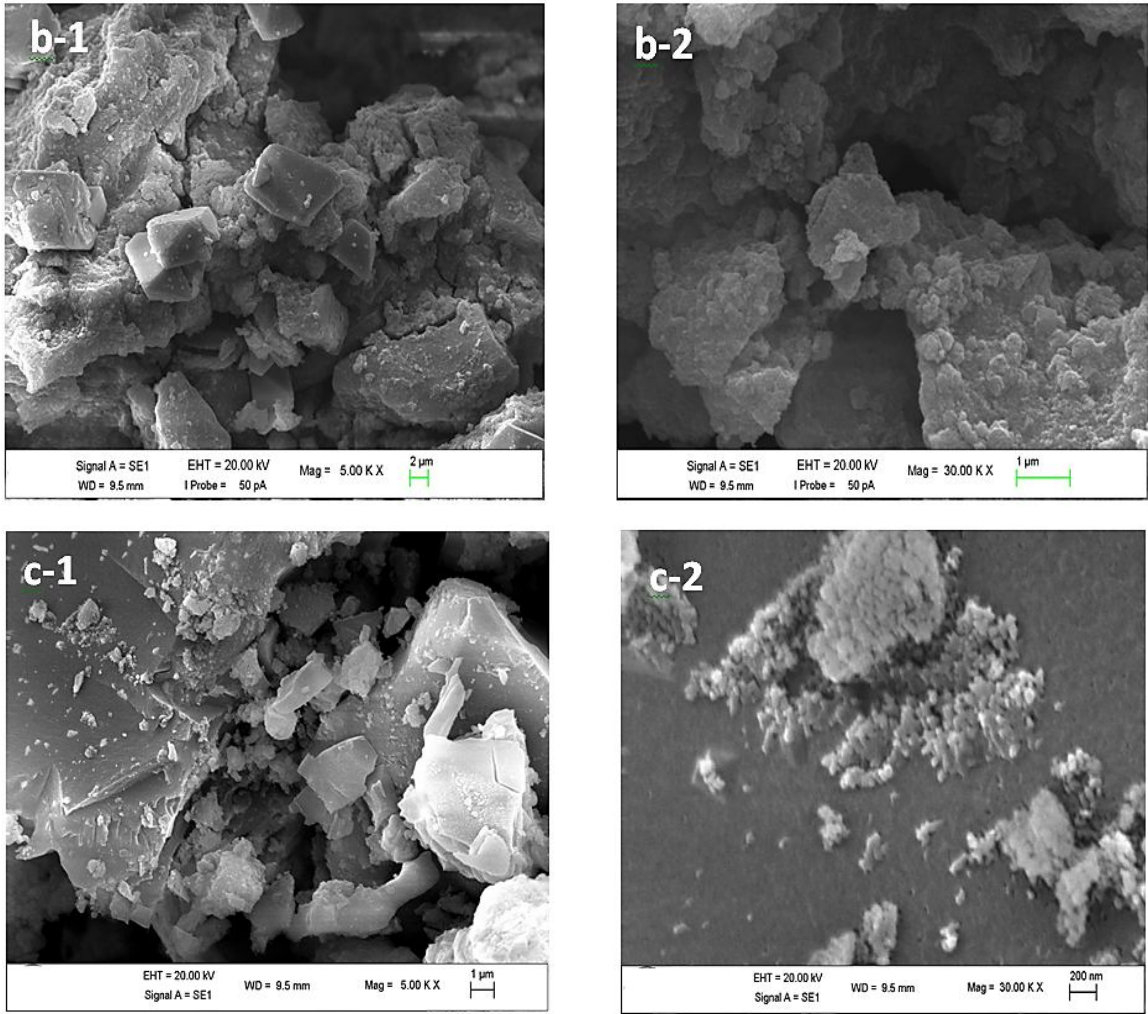


Şekil 3.70. (*m*-KÇAK) SEM görüntüsü

Şekil 3.70.'de (*m*-KÇAK) SEM görüntüleri verilmiştir. (*m*-KÇAK) görüntülerinde yüzeyin girinti çıkıntılı, gözenekli bir yapısı olduğu görülmektedir.



Şekil 3.71. (*m*-KÇAK) a(1-2) Cu adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüsü, b(1-2) Pb adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüsü, c(1-2) Cr adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüsü



Şekil 3.71. (*m*-KÇAK) a(1-2) Cu adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüsü, b(1-2) Pb adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüsü, c(1-2) Cr adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüsü (devamı)

Şekil 3.71.'de (*m*-KÇAK) Cu, Pb ve Cr(VI) metallerinin her biri için belirlenen optimum koşullarda adsorpsiyon işlemine tabi tutulmasından sonra çekilen SEM görüntüleri verilmiştir. Görüntülerden de anlaşıldığı üzere (*m*-KÇAK) yüzeyinde metal adsorpsiyonundan kaynaklı yüzeyde bazı noktalarda yığılmalar ve kaplanmalar görülmektedir.

3.4. Cu(II), Pb(II) ve Cr(VI) Adsorpsiyon Çalışmaları

Sulu çözeltilerden Cu(II), Pb(II) ve Cr(VI) gideriminde; kitosan, perlit, (Kts/P), aljinat, kaolin, (Kao/Alj), (AKK), (AKK-SA), (KÇK), (KÇAK), (*m*-KÇAK), (EÇK), (EÇAK) ve (*m*-EÇAK) kullanılarak adsorpsiyon yöntemi ile uzaklaştırılması çalışmaları yapılmıştır. Metal adsorpsiyon kapasitelerinin artırılmasına yönelik modifikasyonların olumlu sonuçlanması ile adsorbanların kullanımı açısından optimum deney şartlarının belirlenmesi için farklı şartlar altında çalışmalar yapılmıştır. Bu amaçla denge, termodinamik ve kinetik açıdan çalışmalar yapılmıştır. Kinetik şartların incelenmesinde yalancı birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden hız modelleri uygulanmış ve denge şartlarının incelenmesi için elde edilen sonuçlar Langmuir, Freundlich, Scarthard ve D-R izoterm modellerine uygulanarak yorumlanmıştır. Adsorpsiyon deneylerinde çalkalama yöntemi uygulandı. Bunun için kapaklı cam şişeler içine adsorbanlardan belirlenen miktarlarda tartılmıştır. Üzerlerine adsorbat çözeltileri ayrı ayrı eklenir ve pH değerleri 0.1 M HCl veya 0.1 M NaOH ayarlanmıştır. Numuneler farklı temas sürelerinde 250 rpm’de çalkalanmıştır. Süre tamamlanınca numuneler 15000 rpm hızda santrifüj yapılarak adsorban ile adsorbat birbirinden ayrılmıştır. Çözeltide adsorplanmadan kalan adsorbat konsantrasyonunu belirli seyretmeler yapıldıktan sonra Cu(II) ve Pb(II) atomik absorpsiyon spektrometrik (AAS), Cr(VI) ise UV-vis spektrofotometrik yöntemle tayin edilmiştir.

3.4.1. Temas süresinin metal adsorpsiyonuna etkisi

Cu(II), Pb(II) ve Cr(VI) iyonlarının tez çalışmalarında kullanılacak adsorbanlar ile uzaklaştırılmasına süresinin etkisini daha iyi görebilmek için farklı temas sürelerine bağlı olarak adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Tüm adsorbanlar için oda sıcaklığında zaman dilimleri 5 dak, 15 dak, 30 dak, 45 dak ve 1, 1.5, 2, 3, 4, 5, 6, 9, 12, 18, 24 saat belirlenmiş ayrı ayrı kesikli sistemlerde çalışılmış örnekler analize hazırlandıktan sonra Cu(II) ve Pb(II) metalleri çözeltide adsorplanmadan kalan konsantrasyonları AAS ile Cr(VI) metali ise UV-Vis ile ölçümler alınmıştır. 2 g/L dozunda alınan kitosan üzerine 50’şer ml; Cu(II) ve Pb(II) çözeltilerinden 200 ppm konsantrasyonda, Cr(VI) çözeltisinden 400 ppm konsantrasyonda ilave edilmiştir. Belirlenen zaman dilimlerinde 250 rpm’de çalkalanmış ve metal içerikleri ölçülmüştür. 4 g/L dozunda alınan perlit üzerine 50’şer ml; Cu(II) ve Pb(II) çözeltilerinden 150 ppm konsantrasyonda, Cr(VI)

çözeltilisinden 100 ppm konsantrasyonda ilave edilmiştir. Belirlenen zaman dilimlerinde 250 rpm'de çalkalanmış ve metal içerikleri ölçülmüştür. 2 g/L dozunda alınan (Kts/P) üzerine 50'şer ml; Cu(II) ve Pb(II) çözeltilerinden 200 ppm konsantrasyonda ilave edilmiştir. 4 g/L dozunda alınan (Kts/P) üzerine 50 ml Cr(VI) çözeltilisinden 250 ppm konsantrasyonda ilave edilmiştir. Belirlenen zaman dilimlerinde 250 rpm'de çalkalanmış ve metal içerikleri ölçülmüştür. 1 g/L dozunda alınan Ca-aljinat üzerine 100'er ml; Cu(II) çözeltilerinden 200 ppm konsantrasyonda ve Pb(II) çözeltilerinden 400 ppm konsantrasyonda ilave edilmiştir. 2 g/L dozunda alınan Ca-aljinat üzerine 50 ml Cr(VI) çözeltilisinden 200 ppm konsantrasyonda ilave edilmiştir. Belirlenen zaman dilimlerinde 250 rpm'de çalkalanmış ve metal içerikleri ölçülmüştür. 6 g/L dozunda alınan kaolin üzerine 50'şer ml; Cu(II) çözeltilerinden 200 ppm konsantrasyonda, Pb(II) çözeltilerinden 400 ppm konsantrasyonda ve Cr(VI) çözeltilisinden 150 ppm konsantrasyonda ilave edilmiştir. Belirlenen zaman dilimlerinde 250 rpm'de çalkalanmış ve metal içerikleri ölçülmüştür. 2 g/L dozunda alınan (Kao/Alj) üzerine 200 ppm konsantrasyonda Cu(II) çözeltilerinden 50 ml, 1g/L dozunda alınan (Kao/Alj) üzerine 400 ppm konsantrasyonda Pb(II) çözeltilerinden 100 ml ve 2g/L dozunda alınan (Kao/Alj) üzerine 300 ppm konsantrasyonda Cr(VI) çözeltilisinden 50 ml ilave edilmiştir. Belirlenen zaman dilimlerinde 250 rpm'de çalkalanmış ve metal içerikleri ölçülmüştür. 4 g/L dozunda alınan (AKK) üzerine 200 ppm konsantrasyonda Cu(II) çözeltilisinden 50 ml ve 300 ppm konsantrasyonda Pb(II) çözeltilisinden 50 ml ilave edilmiştir. 2 g/L dozunda alınan (AKK) üzerine 50 ml Cr(VI) çözeltilisinden 300 ppm konsantrasyonda ilave edilmiştir. Belirlenen zaman dilimlerinde 250 rpm'de çalkalanmış ve metal içerikleri ölçülmüştür. 1 g/L dozunda alınan (AKK-SA) üzerine 100'er ml; 200 ppm konsantrasyonda Cu(II) çözeltilisinden ve 350 ppm konsantrasyonda Pb(II) çözeltilisinden ilave edilmiştir. 2 g/L dozunda alınan (AKK) üzerine 50 ml Cr(VI) çözeltilisinden 750 ppm konsantrasyonda ilave edilmiştir. Belirlenen zaman dilimlerinde 250 rpm'de çalkalanmış ve metal içerikleri ölçülmüştür. 4 g/L dozunda alınan (KÇK) üzerine 50'er ml; 50 ppm konsantrasyonda Cu(II) çözeltilisinden ve 150 ppm konsantrasyonda Pb(II) çözeltilisinden ilave edilmiştir. 6 g/L dozunda alınan (KÇK) üzerine 50 ml Cr(VI) çözeltilisinden 100 ppm konsantrasyonda ilave edilmiştir. Belirlenen zaman dilimlerinde 250 rpm'de çalkalanmış ve metal içerikleri ölçülmüştür. 2 g/L dozunda alınan (KÇAK) üzerine 50'şer ml; Cu(II) çözeltilisinden 100 ppm konsantrasyonda ve Pb(II) 150 ppm konsantrasyonda ve Cr(VI) çözeltilisinden 200 ppm konsantrasyonda ilave edilmiştir. Belirlenen zaman dilimlerinde 250 rpm'de çalkalanmış ve metal içerikleri ölçülmüştür.

2 g/L dozunda alınan (*m*-KÇAK) üzerine 50'şer ml; Cu(II) çözeltisinden 150 ppm konsantrasyonda, Pb(II) ve Cr(VI) çözeltilerinden ise 200 ppm konsantrasyonda ilave edilmiştir. Belirlenen zaman dilimlerinde 250 rpm'de çalkalanmış ve metal içerikleri ölçülmüştür. 4 g/L dozunda alınan (EÇK) üzerine 50'er ml; 50 ppm konsantrasyonda Cu(II) çözeltisinden ve 150 ppm konsantrasyonda Pb(II) çözeltisinden ilave edilmiştir. 6 g/L dozunda alınan (EÇK) üzerine 50 ml Cr(VI) çözeltisinden 100 ppm konsantrasyonda ilave edilmiştir. Belirlenen zaman dilimlerinde 250 rpm'de çalkalanmış ve metal içerikleri ölçülmüştür. 2 g/L dozunda alınan (EÇAK) üzerine 50'şer ml; Cu(II) çözeltisinden 100 ppm konsantrasyonda ve Pb(II) 150 ppm konsantrasyonda ve Cr(VI) çözeltisinden 200 ppm konsantrasyonda ilave edilmiştir. Belirlenen zaman dilimlerinde 250 rpm'de çalkalanmış ve metal içerikleri ölçülmüştür. 2 g/L dozunda alınan (*m*-EÇAK) üzerine 50'şer ml; Cu(II) çözeltisinden 150 ppm konsantrasyonda, Pb(II) ve Cr(VI) çözeltilerinden ise 200 ppm konsantrasyonda ilave edilmiştir. Belirlenen zaman dilimlerinde 250 rpm'de çalkalanmış ve metal içerikleri ölçülmüştür.

3.4.2. pH'ın metal adsorpsiyonuna etkisi

Cu(II), Pb(II) ve Cr(VI) iyonlarının tez çalışmalarında kullanılacak adsorbanlar ile uzaklaştırılmasına ortam pH'sının etkisini daha iyi görebilmek için; yukarda belirtilen dozlarda adsorban üzerine yine yukarda belirtilen konsantrasyonlarda metal çözeltileri ilave edilmiş, pH değerleri 0.1 M HCl ve 0.1 M NaOH çözeltilerini kullanarak pH metreyle Cu(II) ve Pb(II) çözeltileri; pH 2.0, 3.0, 3.5, 4.0, 4.5, 5.0, 5.5, 6.0 ve 7.0 civarında ayarlanıp, Cr(VI) çözeltileri ise; pH 1.5, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 7.0 civarında ayarlanmış ve oda sıcaklığında 250 rpm'de çalkalanmış, örnekler analize hazırlandıktan sonra Cu(II) ve Pb(II) metalleri çözeltide adsorplanmadan kalan konsantrasyonları AAS ile Cr(VI) metali ise UV-Vis ile ölçümler alınmıştır.

3.4.3. Adsorban dozunun metal adsorpsiyonuna etkisi

Cu(II), Pb(II) ve Cr(VI) iyonlarının tez çalışmalarında kullanılacak adsorbanlar ile uzaklaştırılmasına adsorban dozunun etkisini daha iyi görebilmek için; yukarda belirtilen konsantrasyonlarda metal çözeltileri üzerine 1, 2, 4, 6, 8 ve 10 g/L dozlarında tartılan kitosan, perlit, (Kts/P), (AKK), (AKK-SA), (KÇK) ve (EÇK) adsorbanları

üzerine ayrı ayrı ilave edilerek adsorban dozu etkisi incelenmiştir. Bu adsorban dozları Ca-aljinat ve (Kao/Alj) adsorbanları için 0.5, 1, 2, 3, 4 ve 5 g/L olarak; kaolin için 2, 4, 6, 8 ve 10 g/L olarak; (KÇAK), (*m*-KÇAK), (EÇAK) ve (*m*-KÇAK) adsorbanları için 0.5, 1, 2, 4, 6 ve 10 g/L olarak alınmıştır.

3.4.4. Sıcaklığın metal adsorpsiyonuna etkisi

Tez çalışmamızda kullandığımız adsorbanlar ile Cu(II), Pb(II), Cr(VI) uzaklaştırılmasında belirlenen optimum şartlarda sıcaklığın adsorpsiyona etkisini incelemek için çalkalayıcıda (250 rpm'de) 298, 308, 318, 328 K'de deneyler yapılmıştır.

3.4.5. Başlangıç metal konsantrasyonunun adsorpsiyona etkisi

Cu(II), Pb(II) ve Cr(VI) iyonlarının tez çalışmalarında kullanılacak adsorbanlar ile başlangıç metal konsantrasyonunun etkisini daha iyi görebilmek için farklı konsantrasyonlarda adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. 2 g/L dozunda alınan kitosan üzerine 50'şer ml; Cu(II) ve Pb(II) çözeltilerinden 6.25, 12.5, 25, 50, 75, 100, 125, 150, 200, 250 ve 300 ppm konsantrasyonlarda, Cr(VI) çözeltisinden 25, 50, 100, 150, 200, 250, 300, 400, 500 ve 750 ppm konsantrasyonlarda ilave edilmiştir. Cu(II) ve Pb(II) çözeltileri 2 saat, Cr(VI) ise 1 saat 250 rpm'de çalkalanmış ve metal içerikleri ölçülmüştür. 4 g/L dozunda alınan perlit üzerine 50'şer ml; Cu(II), Pb(II) ve Cr(VI) çözeltilerinden 6.25, 12.5, 25, 50, 75, 100, 125, 150, 200, 250 ve 300 ppm konsantrasyonda ilave edilmiştir. Cu(II) çözeltileri 4 saat, Pb(II) çözeltileri 2 saat ve Cr(VI) çözeltileri 3 saat, 250 rpm'de çalkalanmış ve metal içerikleri ölçülmüştür. 2 g/L dozunda alınan (Kts/P) üzerine 50'şer ml; Cu(II) ve Pb(II) çözeltilerinden 12.5, 25, 50, 75, 100, 125, 150, 200, 250 ve 300 ppm konsantrasyonda ilave edilmiştir. 4 g/L dozunda alınan (Kts/P) üzerine 50 ml Cr(VI) çözeltisinden 12.5, 25, 50, 100, 150, 200, 250, 300 ve 400 ppm konsantrasyonda ilave edilmiştir. Cu(II) çözeltileri 1.5 saat, Pb(II) ve Cr(VI) çözeltileri 2 saat 250 rpm'de çalkalanmış ve metal içerikleri ölçülmüştür. 1 g/L dozunda alınan Ca-aljinat üzerine 100'er ml; Cu(II) çözeltilerinden 12.5, 25, 50, 75, 100, 125, 150, 200, 250 ve 300 ppm konsantrasyonda ve Pb(II) çözeltilerinden 12.5, 25, 50, 75, 100, 125, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450 ve 500 ppm konsantrasyonda ilave edilmiştir. 2 g/L dozunda alınan Ca-aljinat üzerine 50 ml Cr(VI) çözeltisinden

12.5, 25, 50, 75, 100, 150, 200, 300, 400 ve 500 ppm konsantrasyonda ilave edilmiştir. Her üç metal çözeltileri 3'er saat 250 rpm'de çalkalanmış ve metal içerikleri ölçülmüştür. 6 g/L dozunda alınan kaolin üzerine 50'er ml; Cu(II) çözeltilerinden 6.25, 12.5, 25, 50, 75, 100, 125, 150, 200, 250, 300, ve 400 ppm konsantrasyonda, Pb(II) çözeltilerinden 6.25, 12.5, 25, 50, 75, 100, 125, 150, 200, 250, 300, 400 ve 500 ppm konsantrasyonda ve Cr(VI) çözeltisinden 12.5, 25, 50, 100, 150, 200, 250, 300, 400, 500 ve 600 ppm konsantrasyonda ilave edilmiştir. Cu(II) çözeltileri 5 saat, Pb(II) ve Cr(VI) çözeltileri 4 saat 250 rpm'de çalkalanmış ve metal içerikleri ölçülmüştür. 2 g/L dozunda alınan (Kao/Alj) üzerine 6.25, 12.5, 25, 50, 75, 100, 125, 150, 200, 250, 300 ve 400 ppm konsantrasyonda Cu(II) çözeltilerinden 50 ml, 1g/L dozunda alınan (Kao/Alj) üzerine 6.25, 12.5, 25, 50, 75, 100, 150, 200, 300, 400, 500 ve 600 ppm konsantrasyonda Pb(II) çözeltilerinden 100 ml ve 2g/L dozunda alınan (Kao/Alj) üzerine 6.25, 12.5, 25, 50, 75, 100, 150, 200, 300, 400 ve 500 ppm konsantrasyonda Cr(VI) çözeltisinden 50 ml ilave edilmiştir. Her üç metal çözeltileri 6'şar saat 250 rpm'de çalkalanmış ve metal içerikleri ölçülmüştür. 4 g/L dozunda alınan (AKK) üzerine 6.25, 12.5, 25, 50, 75, 100, 125, 150, 200, 250 ve 300 ppm konsantrasyonda Cu(II) çözeltisinden 50 ml ve 6.25, 12.5, 25, 50, 75, 100, 125, 150, 200, 250, 300 ve 400 ppm konsantrasyonda Pb(II) çözeltisinden 50 ml ilave edilmiştir. 2 g/L dozunda alınan (AKK) üzerine 50 ml Cr(VI) çözeltisinden 6.25, 12.5, 25, 50, 75, 100, 150, 200, 300, 350 ve 400 ppm konsantrasyonda ilave edilmiştir. Cu(II) ve Pb(II) çözeltileri 1 saat, Cr(VI) çözeltileri 2 saat, 250 rpm'de çalkalanmış ve metal içerikleri ölçülmüştür. 1 g/L dozunda alınan (AKK-SA) üzerine 100'er ml; 6.25, 12.5, 25, 50, 75, 100, 125, 150, 175, 200, 250 ve 300 ppm konsantrasyonda Cu(II) çözeltisinden ve 6.25, 12.5, 25, 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400 ve 450 ppm konsantrasyonda Pb(II) çözeltisinden ilave edilmiştir. 2 g/L dozunda alınan (AKK-SA) üzerine 50 ml Cr(VI) çözeltisinden 12.5, 25, 50, 75, 100, 150, 250, 350, 500, 750 ve 850 ppm konsantrasyonda ilave edilmiştir. Her üç metal çözeltileri birer saat 250 rpm'de çalkalanmış ve metal içerikleri ölçülmüştür. 4 g/L dozunda alınan (KÇK) üzerine 50'er ml; 6.25, 12.5, 25, 35, 45, 50, 75, 100, 125, 150 ve 200 ppm konsantrasyonda Cu(II) çözeltisinden ve 6.25, 12.5, 25, 50, 75, 100, 125, 150, 200, 250 ve 300 ppm konsantrasyonda Pb(II) çözeltisinden ilave edilmiştir. 6 g/L dozunda alınan (KÇK) üzerine 6.25, 12.5, 25, 50, 75, 100, 125, 150, 200 ve 250 ml Cr(VI) çözeltisinden ilave edilmiştir. Cu(II) ve Pb(II) çözeltileri 3 saat, Cr(VI) çözeltileri 4 saat, 250 rpm'de çalkalanmış ve metal içerikleri ölçülmüştür. 2 g/L dozunda alınan (KÇAK) üzerine 50'er ml; Cu(II) ve Pb(II) çözeltilerinden 6.25, 12.5,

25, 50, 75, 100, 125, 150, 200 ve 250 ppm konsantrasyonda ve Cr(VI) çözeltisinden 6.25, 12.5, 50, 75, 100, 125, 150, 200, 250 ve 300 ppm konsantrasyonda ilave edilmiştir. Her üç metal çözeltileri birer saat 250 rpm'de çalkalanmış ve metal içerikleri ölçülmüştür. 2 g/L dozunda alınan (*m*-KÇAK) üzerine 50'şer ml; Cu(II) çözeltisinden 6.25, 12.5, 25, 50, 75, 100, 125, 150, 200 ve 250 ppm konsantrasyonda, Pb(II) 6.25, 12.5, 25, 50, 75, 100, 125, 150, 200, 250, 300 ve 400 ppm konsantrasyonda ve Cr(VI) çözeltisinden 6.25, 12.5, 50, 75, 100, 125, 150, 200, 250 ve 300 ppm konsantrasyonda ilave edilmiştir. Her üç metal çözeltileri birer saat 250 rpm'de çalkalanmış ve metal içerikleri ölçülmüştür. 4 g/L dozunda alınan (EÇK) üzerine 50'er ml; 6.25, 12.5, 25, 50, 75, 100, 125, 150, 200 ve 250 ppm konsantrasyonda Cu(II) çözeltisinden ve 6.25, 12.5, 25, 50, 75, 100, 125, 150, 200, 250 ve 300 ppm konsantrasyonda Pb(II) çözeltisinden ilave edilmiştir. 6 g/L dozunda alınan (EÇK) üzerine 50 ml Cr(VI) çözeltisinden 6.25, 12.5, 25, 50, 75, 100, 125, 150, 200 ve 250 ppm konsantrasyonda ilave edilmiştir. Cu(II) ve Pb(II) çözeltileri 2 saat, Cr(VI) çözeltileri 4 saat 250 rpm'de çalkalanmış ve metal içerikleri ölçülmüştür. 2 g/L dozunda alınan (EÇAK) üzerine 50'şer ml; Cu(II) çözeltisinden 6.25, 12.5, 25, 50, 75, 100, 125, 150, 200 ve 250 ppm konsantrasyonda ve Pb(II) 6.25, 12.5, 25, 50, 75, 100, 125, 150, 200, 250 ve 300 ppm konsantrasyonda ve Cr(VI) çözeltisinden 6.25, 12.5, 25, 50, 75, 100, 125, 150, 200, 250 ve 300 ppm konsantrasyonda ilave edilmiştir. Her üç metal çözeltileri birer saat 250 rpm'de çalkalanmış ve metal içerikleri ölçülmüştür. 2 g/L dozunda alınan (*m*-EÇAK) üzerine 50'şer ml; Cu(II) çözeltisinden 6.25, 12.5, 25, 50, 75, 100, 125, 150, 200, 250 ve 300 ppm konsantrasyonda ve Pb(II) 6.25, 12.5, 25, 50, 75, 100, 125, 150, 200, 250, 300 ve 400 ppm konsantrasyonda ve Cr(VI) çözeltisinden 6.25, 12.5, 50, 75, 100, 125, 150, 200, 250 ve 300 ppm konsantrasyonda ilave edilmiştir. Her üç metal çözeltileri birer saat 250 rpm'de çalkalanmış ve metal içerikleri ölçülmüştür.

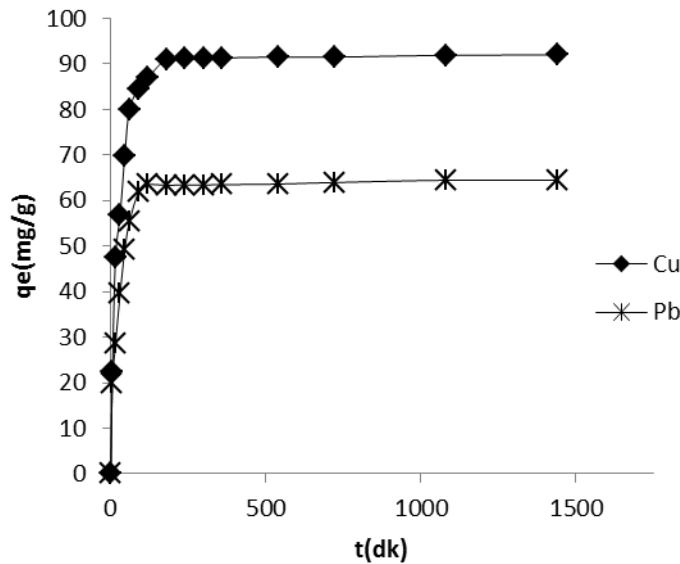
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1. Cu(II) ve Pb(II) Adsorpsiyonu- KİTOSAN

4.1.1. Kitosan adsorpsiyon çalışmaları

4.1.1.1. Temas süresinin etkisi

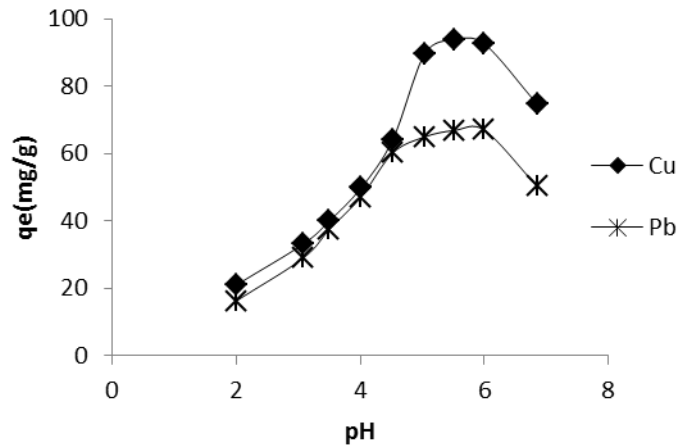
Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının kitosan üzerine tutunmalarına temas süresinin etkisini daha iyi görebilmek için farklı temas sürelerine bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesinin değişimi Şekil 4.1’de gösterilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi adsorpsiyon süresinin artmasına bağlı olarak adsorplama kapasitesi ilk 60 dakika içerisinde hızlı bir şekilde artmıştır. 60-120 dakikalar arasında ise adsorplama kapasitesindeki artış yavaşlamıştır. 120. dakikadan sonra ise süre uzasa bile artışların önemsenmeyecek kadar az olduğu ve sistemin dengeye geldiği görülmüştür (Bhattacharyya ve Gupta, 2006). Doygunluk değerinin başlamasıyla artık dış yüzeyden ziyade içte tutulma gerçekleştiğinden iç yüzey alanının daha az olması ile artan temas süresi artık adsorpsiyon kapasitesini olumlu etkilememiştir. Kitosanın Cu(II) ve Pb(II) iyonları için yapılan çalışmada dengeye ulaştığı süre 120 dakika olarak alınmış ve çalışmanın diğer kısımlarında temas süresi olarak 120 dakika uygulanmıştır.



Şekil 4.1. Kitosan ile Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının zamanla adsorpsiyonu

4.1.1.2. pH etkisi

Şekil 4.2’de çözelti pH’sının değişimi; kitosanın Cu(II) ve Pb(II) iyonları adsorpsiyonundaki davranışı sergilemektedir. Cu(II) ve Pb(II)’nin adsorplanmasında kompleks oluşum, elektrostatik etkileşim ve iyon değişimi gibi mekanizmaların etkili olduğu düşünülmektedir. Adsorpsiyon işleminde, çözeltinin pH’sı, adsorbandaki fonksiyonel grupların aktivitesini ve metal iyonların rekabetini etkilediği için önemli bir parametredir. Şekil 4.2’den çıkarılan sonuçlarda; her iki metal için pH 2.0 civarında metal iyonların adsorplanma kapasitesi düşüktür. Cu(II) adsorpsiyonunda pH’nın 2.0’den 5.0’e arttırılmasıyla hızlı bir artış olmakta ve daha sonra pH’nın 5.0’den 6.0’ya yükseltilmesi Cu(II) tutma miktarını önemli derecede değiştirmemektedir. Pb(II) için ise pH 2.0’den 4.5’e çıkmasıyla adsorplanan metal miktarında hızlı bir artış olmakta ve daha sonra pH’nın 4.5’den 6.0’ya yükseltilmesi ile Pb(II) tutma miktarı değiştirmemektedir. Cu(II) ve Pb(II) metal iyonları için pH 5.0 ve 6.0 arasındaki fark çok az olduğundan bundan sonraki çalışmalarda her iki metal için pH 5.5 kullanılmıştır. Kitosanın, maksimum adsorpsiyon kapasitesi Cu(II) giderimi 200 ppm başlangıç metal konsantrasyonu için pH 5.5’de 93.81 mg/g ve Pb(II) için pH 5.5’de 66.87 mg/g olarak bulunmuştur. pH6’dan büyük değerlerde ise çözeltideki Cu(II) iyonlarının hidrolizi ile farklı hidrokso Cu(II) iyonları oluşarak mavi renkte bakır (II) hidroksit ($\text{Cu}(\text{OH})_2$) halinde çökelme olmaktadır.



Şekil 4.2. Kitosan için Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının adsorplanma kapasitelerinin pH ile değişimi

Düşük pH değerleri kitosanın yapısındaki amino grupları protonasyona uğramakta böylece kitosanın Cu(II) ve Pb(II) ile şelatlaşmasını büyük ölçüde azaltmaktadır. Düşük pH'lardaki adsorbanların yüzeyleri H^+ iyonu ile pozitif yüklü hale gelerek Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının adsorbanın yüzeyine tutunmasını azaltmaktadır. Sulu çözeltinin pH'sının arttırılmasıyla yüzeydeki pozitif yük yoğunluğu azalmakta ve yüzey negatif yüklü hale gelmektedir, bundan dolayı yüzey ile Cu(II) ve Pb(II)'nin elektrostatik etkileşimi artacaktır. Düşük pH değerlerinde Cu(II) ve Pb(II) kitosan tarafından az da olsa adsorplanmaktadır. Bunun nedeni pozitif yükle kaplanan adsorban yüzeyinde elektrostatik çekimin yanı sıra az da olsa iyon değişimi vardır (A. ve ark., 2010)

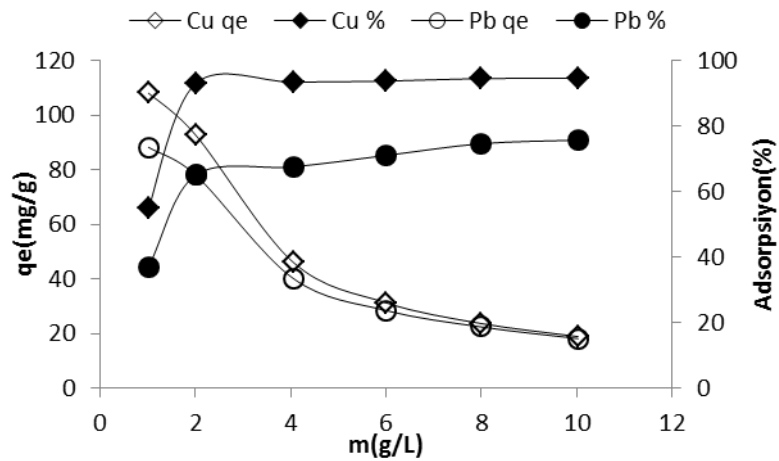
Kitosanın deasetilasyon derecesi molekül ağırlığı adsorpsiyonda etkili görülmektedir. Deasetilasyon derecesi kitosanda bulunan serbest amino grupları oranını vermekte olup metal iyonlarıyla etkileşimini sağlar. Kitosan üzerindeki amin grupları kitinde bulunan asetamid gruplarından daha reaktiftir. Amin grupları üzerindeki azotta bulunan serbest elektron çifti Cu(II) ve Pb(II) iyonlarını tutmada görev alır. Asidik çözeltilerde amin gruplarının protonlanmasıyla metal anyonları elektrostatik çekimle kitosan üzerine tutulur. Kitosan üzerindeki amin grupları metal bağlamada ana reaktif gruplardır. İkinci olarak önemli olan reaktif grubu ise C-3 pozisyonundaki hidroksil gruplarıdır. Bu her iki aktif gruplar metal iyonlarıyla pH'a, metalin türüne, çözeltinin matriksine bağlı olarak farklı mekanizmalarla bağlanır. Yukarıda belirttiğimiz gibi metal adsorpsiyonu esnasında şelatlaşmadan elektrostatik etkileşmeye kadar farklı mekanizmalar pH'a bağlı olarak çözeltinin niteliğine ve metal türüne bağlı olarak adsorplama türü değişmektedir. Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının kitosan tarafından tutulmasında şelatlaşma mekanizması etkilidir. Bizim sonuçlarımıza benzer olarak Coelho ve ark.,2007, epiklorhidrin ile çapraz bağ oluşturarak hazırladıkları kitosan küreleri ile Cu(II) giderimi çalışmışlar ve en uygun pH değerinin 6 olduğu belirlemişlerdir. Laus ve ark., 2011, Cr(VI) adsorpsiyonunda kullanmak üzere kitosana önce epiklorhidrin (ECH) daha sonra tripolifosfat (TPP) bağlayarak yeni adsorban hazırlamışlar ve yaptıkları çalışmalarda adsorpsiyona pH değişiminin etkisini incelemişler pH değerlerini 2-9 arasında değiştirilmişler sonuçta en uygun pH değeri Cu(II) için pH 6; Cd(II) için pH 7 olduğunu bulmuşlardır. Wan-Ngah ve Fatinathan (2010), sentezledikleri Kitosan-tripolifosfat boncukları üzerine Cu(II) ve Pb(II) adsorpsiyonuna en uygun pH değerinin iki metal içinde pH 4.5 olduğunu söylemişlerdir.

4.1.1.3. Adsorban miktarı etkisi

1.0-10.0 g/L arasında farklı adsorban dozlarında yapılan adsorpsiyon deneyleri ile metal tutma miktarı incelenmiştir. Şekil 4.3’de değişen adsorban miktarına karşı adsorpsiyon kapasiteleri ve % adsorpsiyon değerleri grafiklendirilmiştir. Kitosan miktarının 1 g/L’den 2 g/L’ye çıkması durumunda kapasite her iki metal için bir miktar azalmış 2 g/L’den 4 g/L’ye arttırıldığı zaman kitosanın birim kütlesi başına adsorplanan Cu (II) ve Pb(II) iyon miktarlarının hızla azaldığı gözlemlenmiştir. Adsorban miktarının 4 g/L üzerine çıkarılması durumunda her iki metalin adsorplanma kapasitelerinin azaldığı görülmüştür. Adsorbanın kapasitesi adsorban dozu ile ters orantılı olarak azalmış olup benzer sonuçlar ilgili literatürlerde belirtilmiştir (Pehlivan ve ark., 2009) Bu durum Eşitlik 4.1’de gösterilmiştir.

$$qe = \frac{\%Ads. Co.V}{100m} \quad (4.1.)$$

Buna karşılık, kitosan miktarı arttırıldığı zaman % adsorpsiyonun grafikte erişilen plato değerine kadar arttığı (Cu(II) ve Pb(II) için 2 g/L) ve bu değerden sonra adsorban miktarının artması % adsorpsiyonu fazla etkilemediği görülmüştür. Bundan dolayı yapılacak olan deneylerde kullanılacak adsorban miktarları Cu(II) ve Pb(II) için 2 g/L olarak belirlenmiştir.

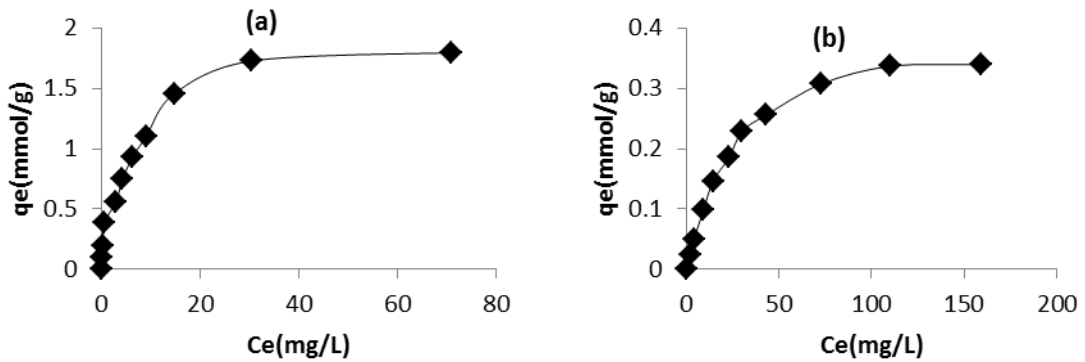


Şekil 4.3. Kitosan için Cu(II)-Pb(II) iyonlarının adsorplanma kapasite ve % adsorpsiyon değerlerinin adsorban dozu ile değişimi

4.1.1.4. Metal konsantrasyonu değişimi etkisi

Cu(II) ve Pb(II)'den farklı konsantrasyonlardan alınarak örnek numuneler serisi hazırlanmıştır. Bu numuneler kaolin ile muamele edilerek metal iyonları için adsorpsiyon çalışmaları tamamlanmıştır. Şekil 4.4; denge konsantrasyonlarına (C_e) karşı değişen kitosan adsorplama kapasitesi (q_e) değerleri grafiklendirilmiştir. Başlangıç metal iyon miktarının artmasıyla adsorpsiyonda önce hızlı bir artış görülmekte, sonra sabit değerlerde (plato çizgisi) kalmıştır. Burada iki durum söz konusudur;

- (i) Adsorban konsantrasyonu artması ile birim kütle başına düşen adsorpsiyon uçları sayısı artacağı için adsorpsiyon artar. Adsorban konsantrasyonu artması ile tanecikler arasında agregasyon artacağı için adsorbanın toplam yüzey alanında azalma olacak bunun sonucunda ise adsorpsiyon azalacaktır (Sari ve Tuzen, 2014).
- (ii) Kitosanın sınırlı sayıda aktif fonksiyonel grupları vardır ve sabit adsorban dozunda metal konsantrasyonu artışıyla adsorban yüzeyleri doygun hale gelebilmektedir. Böylece sabit adsorban dozuna karşılık değişen konsantrasyonlar için farklı maksimum adsorpsiyon değerlerine ulaşılmakta ve daha fazla metal ilave etmek adsorpsiyon değerini fazla artırmamaktadır. Çünkü kitosanın sahip olduğu tüm aktif yüzeylerin tamamına yakını doygunluğa erişmiştir.



Şekil 4.4. Kitosan için farklı başlangıç a) Cu(II) ve b) Pb(II) iyonları konsantrasyonu ile adsorpsiyon kapasitesinin değişimi

4.1.2. Adsorpsiyon modellemesi

4.1.2.1. İzoterm modelleme

Cu(II) ve Pb(II)'nin farklı konsantrasyonlardaki çözeltilerden kitosan ile adsorpsiyonu için kesikli kap çalışmaları yapılmıştır. Her farklı konsantrasyon için adsorpsiyon miktarı bulunmuştur. Deneylerde elde edilen sonuçlardan dengeye erişildiğinde adsorplanan ve çözelti ortamında kalan metal iyonları AAS ile ölçülerek Freundlich, Langmuir, Scatchard ve D-R adsorpsiyon izotermine uyumluluğu analiz edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.1'de verilmiştir. Freundlich adsorpsiyon izotermine göre bir adsorban üzerindeki fonksiyonel gruplu yüzeye bağlanma enerjisinin büyüklüğü komşu grupların dolu olup olmamasıyla ilişkilidir. Langmuir izotermi partikül yüzeyinin homojen olduğunu ve adsorpsiyon potansiyelinin sabit kaldığını varsayar. D-R izotermi adsorban yüzeyinin heterojen olduğunu kabul eder ve D-R izotermi ile adsorpsiyonun fiziksel veya kimyasal adsorpsiyon olup olmadığı hakkında bilgi verir. D-R izotermi ile adsorpsiyon enerjisini (E ; kJ mol⁻¹) hesaplamak mümkündür (Eşitlik 1.7.). Scatchard eğri analizleri, adsorpsiyon işleminin mekanizması hakkında önemli bilgiler verir. (q/c)- c grafiğinin lineerlikten sapması adsorpsiyonun Langmuir adsorpsiyon izoterminden uzaklaşan bir davranış sergilediğini gösterir. Scatchard grafiğinin doğrusal olması Langmuir adsorpsiyon izotermine destekler ve adsorpsiyonun tek tabaka olacağını gösterir (Altun ve Pehlivan, 2012). Deneysel verilerin Freundlich izotermine ne kadar uyduğunu tespit etmek amacıyla Freundlich denkleminde (Eşitlik 1.6.) göre K_f ve n sabit değerleri hesaplanarak Çizelge 4.1'de verilmiştir. n değerleri de Cu(II) için 1.62, Pb(II) için 1.75 olarak bulunmuş ve bu değerlerin 1-10 arasında olması adsorpsiyonun elverişli olduğunu gösterir. Dubinin-Radushkevich (D-R) İzotermi için eşitlik 1.7. kullanılarak X_m , K ve E sabit değerler hesaplanmıştır. Adsorpsiyon enerjisi (E_{ad}) değeri Cu(II) için 12.91 kJ/mol; Pb(II) için ise 18.89 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Bu değerlerin 8 kJ/mol'den yüksek olduğu görülmektedir. Ortalama adsorpsiyon enerjisi (E_{ad}) değerinin 8-16 kJ/mol aralığında olması; Cu(II) adsorpsiyonun, kimyasal adsorpsiyon ile de ilgili olabileceği ve adsorpsiyonun iyon değiştirme şeklinde olabileceğini kuvvetlendirmektedir. Ortalama adsorpsiyon enerjisi (E_{ad}) değerinin 16 kJ/mol'den yüksek olması; Pb(II) adsorpsiyonun daha çok kimyasal adsorpsiyonla gerçekleştiğini kuvvetlendirmektedir. Cu(II)

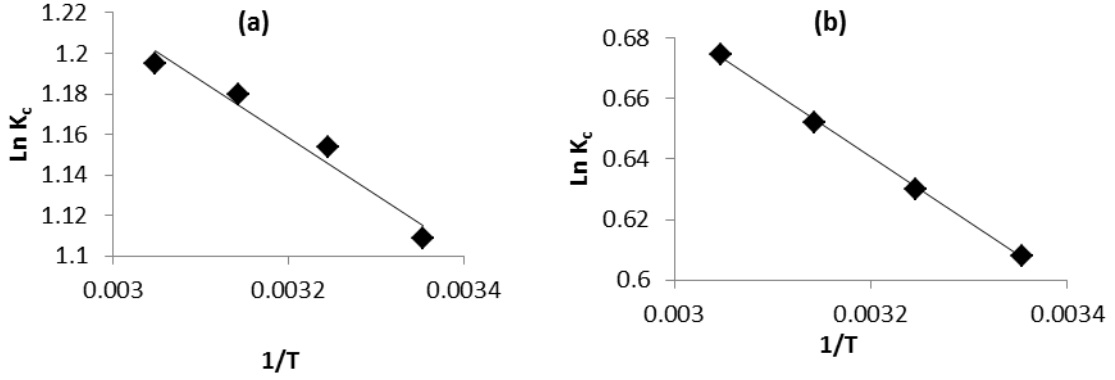
adsorpsiyonunda Scatchard eğrisi için eşitlik 1.10 kullanılır ve Q_s , K_s sabit değerler elde edilerek Çizelge 4.1’de gösterilmiştir. Bu izotermde Cu(II) için R^2 değeri 0.97, maksimum kapasitesi 123.26 mg/g olarak bulunmuş olup Langmuir izotermine desteklediği sonucu çıkarılmıştır. Pb(II) için ise Scatchard izoterminden hesaplanan maksimum kapasite 70.70 mg/g olarak bulunmuş (R^2 ;0.95) ve Langmuir izotermine desteklediği sonucu çıkarılmıştır. Denge eğrisinin Langmuir izotermine uygunluğu araştırılmış ve eşitlik 1.3. kullanılarak Langmuir denkleminde q_m ve b katsayılar hesaplanıp Çizelge 4.1’de verilmiştir. Adsorpsiyonun uygunluğu hakkında bilgi R_L ile de desteklenmektedir. Bu değer 0 ve 1 arasında olması adsorpsiyonun uygunluğunu gösterir. R_L değerleri Cu(II) için 0.022; Pb(II) için ise 0.038 olarak bulunmuştur. R_L değerlerinin 0-1 arasında olup bütün bu veriler göz önüne alındığında Cu(II) ve Pb(II) adsorpsiyon denge çalışmasında Langmuir izotermi daha uygun olmaktadır. Langmuir izotermine göre maksimum kapasite (q_m); Cu(II) için 119.00 mg/g; Pb(II) için ise 68.97 mg/g olarak bulunmuştur.

Çizelge 4.1. Cu(II) ve Pb(II) metallerinin kitosan ile gideriminde izoterm sabitleri

Metal	Freundlich İzotermi			Langmuir İzotermi			Scatchard İzotermi			D-R İzotermi			
	K_f	n	R^2	q_m	b	R^2	Q_s	K_s	R^2	X_m	K	E	R^2
Cu	14.43	1.62	0.928	119.00	0.22	0.996	123.26	0.19	0.966	4.65	0.0030	12.91	0.912
Pb	5.26	1.75	0.952	68.97	0.13	0.995	70.70	0.10	0.951	0.49	0.0014	18.89	0.891

4.1.2.2. Termodinamik modelleme

Kitosan ile Cu(II), Pb(II) adsorpsiyon denge çalışmalarında termodinamik parametreler (ΔH° , ΔS° ve ΔG°) farklı sıcaklıklarda (25 °C, 35 °C, 45 °C ve 55 °C) deneyler için çalışılmıştır Şekil 4.5’de çizilen grafiklerden ΔH° , ΔS° ve ΔG° değerleri hesaplanmış ve elde edilen sonuçlar çizelge 4.2’de verilmiştir. Her iki metal için ΔH° ve ΔS° değerleri pozitif , ΔG° değerleri ise negatif bulunmuştur. ΔS° değerlerinin pozitif çıkması adsorpsiyonla entropinin arttığına işarettir. ΔH° değerlerinin pozitif olması metal iyonlarının adsorpsiyonun endotermik olup sıcaklığın artmasıyla beraber metal iyonlarının hareketliliği artarak adsorban yüzeyine doğru sürüklenmesine neden olmuştur. Sıcaklığın artmasıyla kitosanın dengede değişim esnasında aktifliği artmıştır (Annadurai ve ark., 2008). ΔG° ’nin negatif olmasından dolayı adsorpsiyon olayının kendiliğinden olma eğiliminde ve termodinamik olarak istemli olduğunu gösterir.



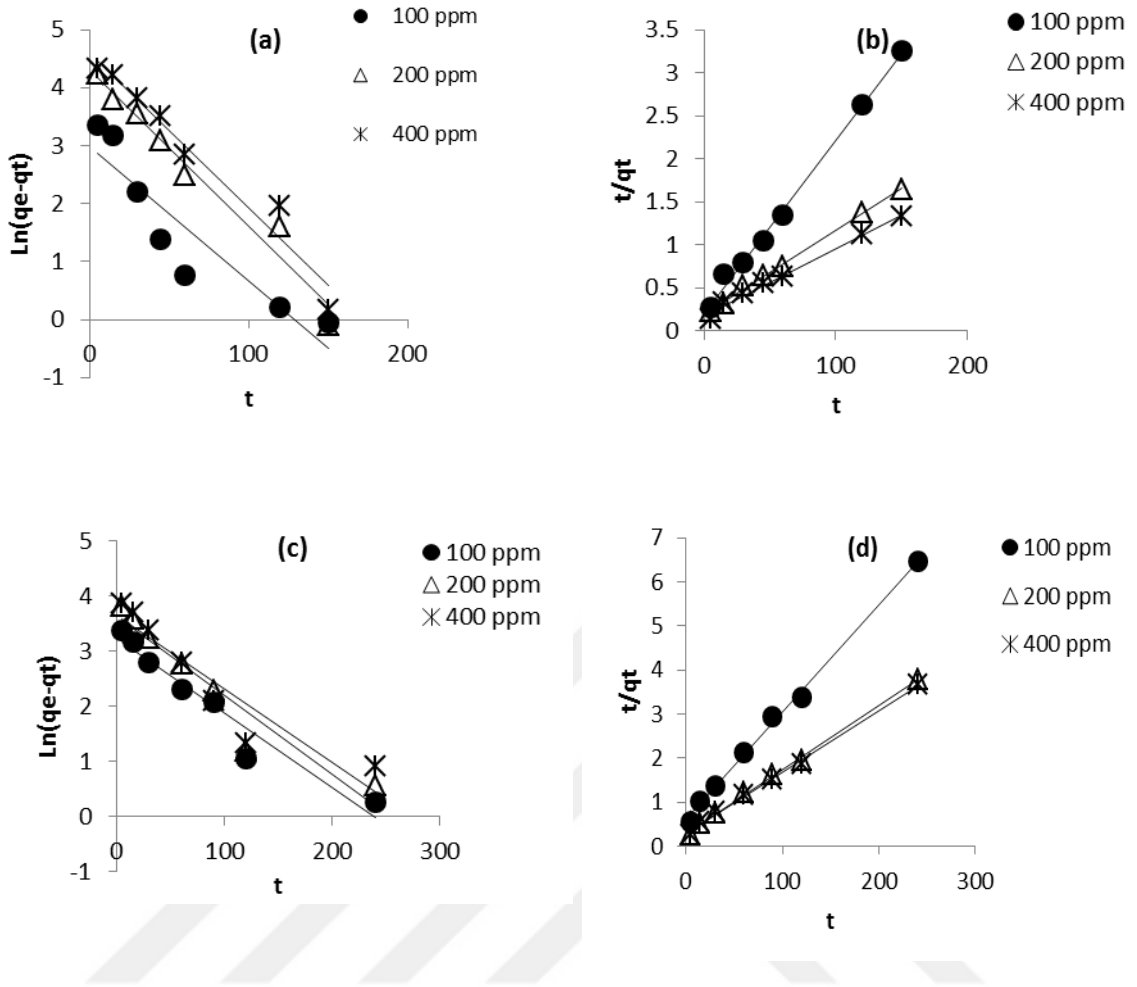
Şekil 4.5. Kitosan ile a) Cu(II) ve b) Pb(II) iyonlarının sıcaklığa karşı dağılma katsayıları değişimi

Çizelge 4.2. Kitosan üzerinde Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonu için termodinamik parametreler

Metal	ΔS° (J. K ⁻¹ .mol ⁻¹)	ΔH° (J.mol ⁻¹)	ΔG° (J.mol ⁻¹)			
			T=298.15 K	T=308.15 K	T=318.15 K	T=328.15 K
Cu	39.51	5394.21	-6386.34	-6781.46	-7176.58	-7571.70
Pb	11.12	1804.58	-5119.57	-5230.76	-5341.94	-5453.13

4.1.2.3. Kinetik modelleme

Metal adsorpsiyon hızı ve zaman arasındaki ilişkinin ifadesi olan kinetik değerlerinin nasıl değiştiği, kitosan-Cu(II) ve Pb(II) denge çalışmalarında araştırılmıştır. Şekil 4.6’de konsantrasyon değiştirilerek (100, 200 ve 400 ppm) elde edilen sonuçlara göre; kitosan için yalancı birinci ve yalancı ikinci derece kinetik modeller uygulanmıştır. Yalancı ikinci derece kinetik modeline göre Cu(II) ve Pb(II) metallerinin regresyon katsayısı (R^2) değerleri 1’e daha yakın çıkmıştır. Çizelge 4.3’ya bakıldığında hesaplanan adsorpsiyon kapasite değerleri ile deneylerden elde edilen adsorpsiyon kapasite değerleri birbirine yakın olduğu için yalancı ikinci derece kinetik modelleme bu denge çalışmaları için uygun olmuştur. Bu durumda adsorpsiyonun türünü belirleyen en yavaş basamağının kimyasal adsorpsiyon olacağı söylenilebilir (Hasan ve ark., 2008).



Şekil 4.6. Kitosan üzerine Cu(II) ve Pb(II) adsorpsiyonu sonuçlarının farklı konsantrasyonlarda yalancı birinci ve yalancı ikinci dereceden hız eşitliğine uygulanabilirliği **a)** Cu(II)-yalancı birinci derece **b)** Cu(II)-yalancı ikinci derece **c)** Pb(II)-yalancı birinci derece **d)** Pb(II)-yalancı ikinci derece

Çizelge 4.3. Kitosan üzerine Cu(II) ve Pb(II) adsorpsiyonunun farklı konsantrasyonlarda elde edilen kinetik parametreleri

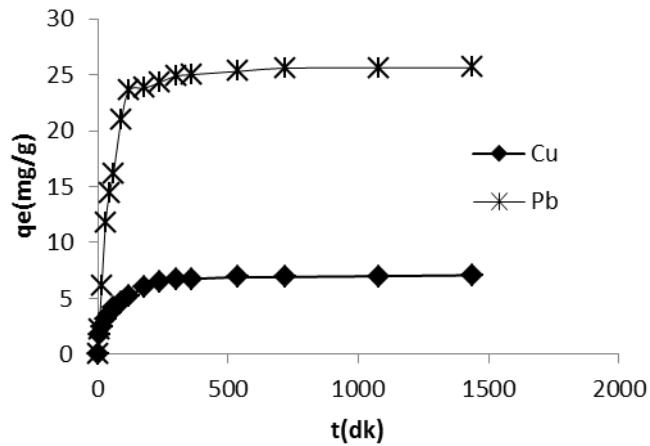
Metal	C_0	q_e dny	Yalancı 1. derece model			Yalancı 2. derece model		
			k_1	q_e hsp	R^2	k_2	q_e hsp	R^2
Cu(II)	100	47.25	0.023	19.76	0.847	0.001981	49.75	0.995
Cu(II)	200	92.95	0.027	74.36	0.965	0.000508	102.04	0.998
Cu(II)	400	113.98	0.023	99.39	0.959	0.000259	126.58	0.991
Pb(II)	100	38.49	0.014	25.31	0.941	0.001012	40.82	0.997
Pb(II)	200	65.24	0.015	38.56	0.916	0.000766	68.49	0.997
Pb(II)	400	68.27	0.013	38.70	0.874	0.000699	71.43	0.996

4.2. Cu(II) ve Pb(II) Adsorpsiyonu- PERLİT

4.2.1. Perlit adsorpsiyon çalışmaları

4.2.1.1. Temas süresinin etkisi

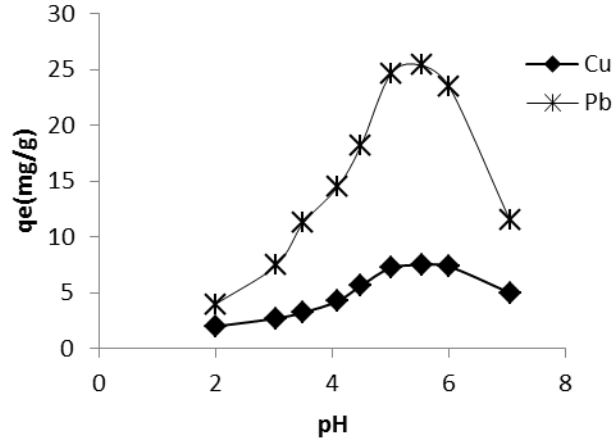
Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının perlit ile adsorpsiyonunda zamana karşı adsorpsiyon kapasitesindeki değişim Şekil 4.7’de verilmiştir. Temas süresinin artmasına bağlı olarak Cu(II) ve Pb(II) etkin adsorplama kapasitesi ilk 30 dakika içerisinde hızlı bir şekilde artmıştır. 30 dakikadan sonra sürenin uzatılması ile adsorplama kapasitesindeki artış yavaşlamıştır. Cu(II) uzaklaştırılmasında 240. Pb(II) uzaklaştırılmasında 120. dakikadan sonra ise adsorpsiyon hızı yavaşlamış kapasitedeki artış önemsenmeyecek kadar az olduğu ve sistemin dengeye geldiği görülmüştür. Perlitin Cu(II) iyonları için yapılan çalışmada dengeye ulaştığı süre 240 dakika olarak ve Pb(II) için ise 120 dakika alınmış ve çalışmanın diğer kısımlarında bu temas süreleri uygulanmıştır.



Şekil 4.7. Perlit ile Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının zamanla adsorpsiyonu

4.2.1.2. pH etkisi

Şekil 4.8’de çözelti pH’sının değişimi ile perlitin Cu(II) ve Pb(II) iyonları adsorpsiyonundaki davranışı gösterilmektedir.



Şekil 4.8. Perlit için Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının adsorplanma kapasitelerinin pH ile değişimi

Şekil 4.8'den çıkarılan sonuçlarda; her iki metal için pH 2.0 civarında metal iyonların adsorplanma kapasitesi düşüktür. Cu(II) adsorpsiyonunda pH'nın 2.0'den 3.5'e arttırılmasıyla artış çok az olmakta, 3.5-5.0'a arttırılmasıyla hızlı bir artış olmakta ve daha sonra pH'nın 5.0'den 6.0'ya yükseltilmesi Cu(II) tutma miktarını önemli derecede değiştirmemektedir. Pb(II) için ise pH 2.0'den 5.0'a çıkmasıyla adsorplanan metal miktarında hızlı bir artış olmakta ve daha sonra pH'nın 5.0'dan 6.0'ya yükseltilmesi ile Pb(II) tutma miktarı değiştirmemektedir. Cu(II) ve Pb(II) metal iyonları için pH 5.0 ve 6.0 arasındaki fark çok az olduğundan bundan sonraki çalışmalarda her iki metal için pH 5.0 kullanılmıştır. Cu(II) ve Pb(II)'nin adsorplanmasında kompleks oluşum, elektrostatik etkileşim ve iyon değişimi gibi mekanizmaların etkili olduğu düşünülmektedir. Perlitin, maksimum adsorpsiyon kapasitesi Cu(II) giderimi 150 ppm başlangıç metal konsantrasyonu için pH 5.0'da 7.24 mg/g ve Pb(II) için pH 5.0'da 24.60 mg/g olarak bulunmuştur.

pH 4'den küçük pH değerlerinde perlitin yüzey kısımlarındaki fonksiyonel gruplarının protonlaşmasıyla pozitif yük yoğunluğu artacağı için Cu(II) ve Pb(II) iyonları ile ve kenar gruplarda bulunan $M-OH_2^+$ arasında elektrostatik itme olacaktır. $M-OH_2^+$ oluşumu Eşitlik 4.2.'de gösterilmektedir.



Yüksek pH değerlerinde ($4 < pH < 6$) perlit yüzeyi negatif yüklü olacağı için elektrostatik itme azalmaya başlar ve yüzeyde pozitif yüklerin azalmasıyla birlikte geçiş

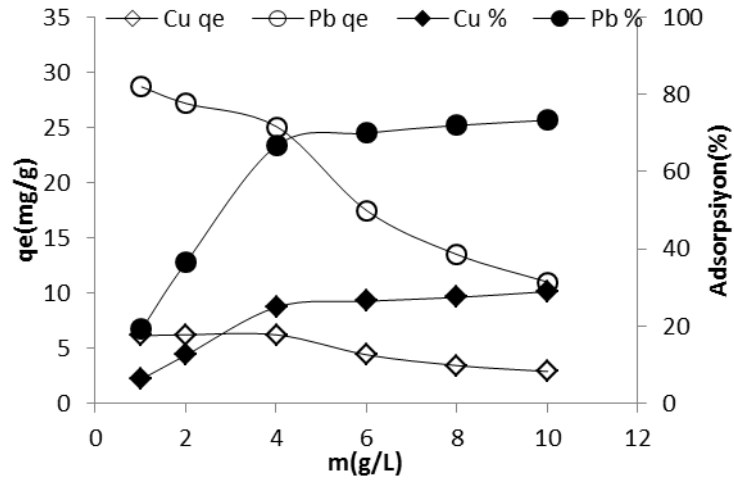
elementlerinden olan Cu(II) ve Pb(II) iyonları tutulması artmaktadır (Ghassabzadeh ve ark., 2010). Oluşabilecek reaksiyonlar Eşitlik (4.3.), (4.4.) ve (4.5) de gösterilmiştir.



pH 6'nın üzerindeki değerlerde metallerin hidroksitleri halinde çökmeye başlayacağı için metal tutma miktarı azalmaktadır (Ghassabzadeh ve ark., 2010). Chu ve Hashim, (2000), bakır tuzlarını pH'a bağlı olarak hidroliz olmasındaki türlerini çalışmışlardır. Elde ettikleri sonuçlara göre; pH 3-6 aralığında Cu^{2+} ana formdur. pH 2-4.5 aralığında hem Cu(II) hem de H^+ iyonları mevcuttur. Cu(II) iyonları H^+ iyonlarından daha fazla rekabetçi olup adsorbana bağlanması çok olacaktır. Bu yarışma neticesinde Cu(II) iyonlarının adsorban yüzeyinde aktif uçlara bağlanacağını belirtmişlerdir. Öztürk ve Şahan (2015) Türkiye, Ağrı dağından toplanılan pomza örnekleri ile Cu (II) adsorpsiyon kesikli sistem ile Cu(II) adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Orta şartların optimizasyonu deneysel tasarımlarla çalışılmış ve en uygun pH 5.31 olarak bulunmuştur.

4.2.1.3. Adsorban miktarı etkisi

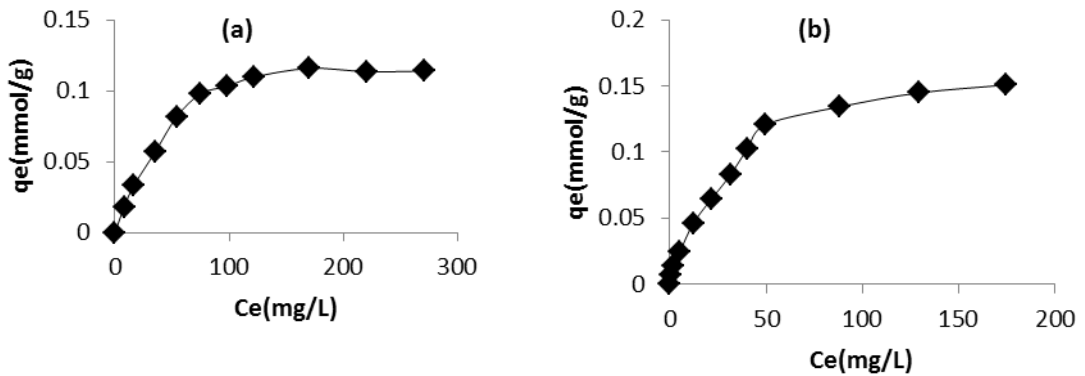
Farklı dozlarda alınan perlit ile Cu(II) ve Pb(II) iyonları adsorpsiyon deneyleri ile perlit miktarının adsorpsiyona etkisi incelenmiştir. Şekil 4.9'da 1.0-10.0 g/L arasında değiştirilen perlit miktarına karşı adsorpsiyon kapasiteleri ve % adsorpsiyon değerleri grafiklendirilmiştir. Perlit miktarının 1 g/L'den 4 g/L'ye çıkması durumunda kapasite her iki metal için bir miktar azalmıştır. 4 g/L'den 6 g/L'ye arttırıldığı zaman ise perlitin birim kütlesi başına adsorplanan Cu (II) ve Pb(II) iyon miktarlarının hızla azaldığı gözlemlenmiştir. Adsorban miktarının 6 g/L üzerine çıkarılması durumunda her iki metalin adsorplanma kapasitelerinin azaldığı görülmüştür. Diğer taraftan grafikte görüldüğü gibi perlit miktarının arttırılması Cu(II) ve Pb(II) iyonları % adsorpsiyonunu erişilen bir platoya kadar arttırmaktadır. Bu değer Cu(II) ve Pb(II) için 4 g/L olduğu görülmüştür. Ulaşılan plato değerinden sonra adsorban miktarının artması % adsorpsiyonu fazla etkilemediği görülmüştür. Bundan dolayı yapılacak olan deneylerde kullanılacak adsorban miktarları Cu(II) ve Pb(II) için 4 g/L olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.9. Perlit için Cu(II)-Pb(II) iyonlarının adsorplanma kapasite ve % adsorpsiyon değerlerinin adsorban dozu ile değişimi

4.2.1.4. Metal konsantrasyonu değişimi etkisi

Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan Cu(II) ve Pb(II) çözeltilerinin, perlit ile adsorpsiyonu deneyleri yapılmıştır. Şekil 4.10; denge konsantrasyonlarına (C_e) karşı değişen perlit adsorplama kapasitesi (q_e) değerleri grafiklendirilmiştir. Başlangıç metal iyon miktarının artmasıyla adsorpsiyonda önce hızlı bir artış görülmekte, sonra sabit değerlerde (plato çizgisi) kalmıştır. Perlitin sınırlı sayıda aktif fonksiyonel grupları vardır ve sabit adsorban dozunda metal konsantrasyonu artışıyla adsorban yüzeyleri doygun hale gelebilmektedir. Böylece sabit adsorban dozuna karşılık değişen konsantrasyonlar için farklı maksimum adsorpsiyon değerlerine ulaşılır ve daha fazla metal ilave etmek adsorpsiyon değerini fazla artırmaz.



Şekil 4.10. Perlit için farklı başlangıç **a)** Cu(II) ve **b)** Pb(II) iyonları konsantrasyonu ile adsorpsiyon kapasitesinin değişimi

4.2.2. Adsorpsiyon modellemesi

4.2.2.1. İzoterm modelleme

Farklı konsantrasyonlardaki Cu(II) ve Pb(II)'nin çözeltilerinin perlit ile adsorpsiyonu için kesikli kap çalışmaları yapılmış ve konsantrasyon için adsorpsiyon miktarları bulunmuştur. Dengeye erişildiğinde adsorplanan ve çözelti ortamında kalan metal iyonları AAS ile ölçülerek Freundlich, Langmuir, Scarthard ve D-R adsorpsiyon izotermine uyumluluğu analiz edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.4'de verilmiştir. Deneysel verilerin Freundlich izotermine ne kadar uyduğunu tespit etmek amacıyla Freundlich denkleminde (eşitlik 1.6.) göre K_f ve n sabit değerleri hesaplanılarak Çizelge 4.4'de verilmiştir. n değerleri de Cu(II) için 1.89, Pb(II) için 2.02 olarak bulunmuş ve bu değerlerin 1-10 arasında olması adsorpsiyonun elverişli olduğunu gösterir. Cu(II) adsorpsiyonu için Freundlich izotermi R^2 değerleri yüksek olup 1.0'a yaklaşmıştır ($R^2 > 0.95$). Veriler göz önüne alındığında Pb(II) adsorpsiyon denge çalışmasında Freundlich izotermine uyum sağlamaktadır. Dubinin-Radushkevich (D-R) İzotermi için eşitlik 1.7. kullanılarak X_m , K ve E sabit değerler hesaplanmıştır. Adsorpsiyon enerjisi (E_{ad}) değeri Cu(II) için 9.05 kJ/mol; Pb(II) için ise 10.66 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Bu değerlerin 8 kJ/mol'den yüksek olduğu görülmektedir. Ortalama adsorpsiyon enerjisi (E_{ad}) değerinin 8 kJ/mol'den yüksek olması; adsorpsiyonun, kimyasal adsorpsiyon ile de ilgili olabileceği ve adsorpsiyonun iyon değiştirme şeklinde olabileceğini kuvvetlendirmektedir. Cu(II) adsorpsiyonunda Scatchard eğrisi için eşitlik 1.10. kullanılır ve Q_s , K_s sabit değerler elde edilerek Çizelge 4.4'de gösterilmiştir. Bu izotermde Cu(II) için R^2 değeri 0.90, maksimum kapasitesi 10.07 mg/g olarak bulunmuş olup Langmuir izotermine desteklediği sonucu çıkarılmıştır. Pb(II) için ise Scatchard izoterminden hesaplanan maksimum kapasite 32.21 mg/g olarak bulunmuş ($R^2; 0.99$) ve Langmuir izotermine desteklediği sonucu çıkarılmıştır. Denge eğrisinin Langmuir izotermine uygunluğu araştırılmış ve eşitlik 1.3. kullanılarak Langmuir denkleminde q_m ve b katsayılar hesaplanıp Çizelge 4.4'de verilmiştir. R^2 değerleri yüksek olup 1.0'a yaklaşmıştır. Adsorpsiyonun uygunluğu hakkında bilgi R_L ile de desteklenmektedir. Bu değer 0 ve 1 arasında olması adsorpsiyonun uygunluğunu gösterir. R_L değerleri Cu(II) için 0.217; Pb(II) için ise 0.105 olarak bulunmuştur. R_L değerlerinin 0-1 arasında olup bütün bu veriler göz önüne

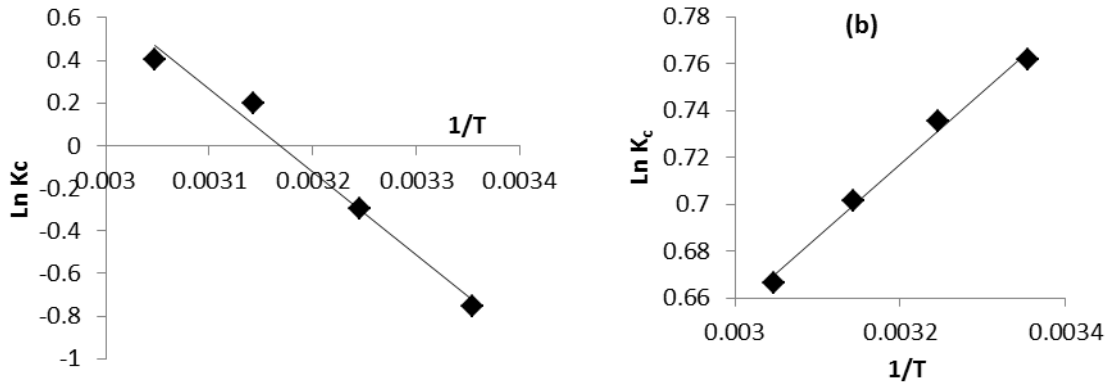
alındığında Cu(II) ve Pb(II) adsorpsiyon denge çalışmasında Langmuir izotermi uygun olmaktadır. Langmuir izoterminde göre maksimum kapasite (q_m); Cu(II) için 8.71 mg/g; Pb(II) için ise 31.45 mg/g olarak bulunmuştur.

Çizelge 4.4. Cu(II) ve Pb(II) metallerinin perlit ile gideriminde izoterm sabitleri

Metal	Freundlich İzotermi			Langmuir İzotermi			Scatchard İzotermi			D-R İzotermi			
	K_f	n	R^2	q_m	b	R^2	Q_s	K_s	R^2	X_m	K	E	R^2
Cu	0.50	1.89	0.956	8.71	0.02	0.987	10.07	0.02	0.903	0.17	0.006	9.054	0.831
Pb	2.97	2.02	0.913	31.45	0.06	0.999	32.21	0.05	0.985	0.27	0.004	10.660	0.950

4.2.2.2. Termodinamik modelleme

Perlit ile Cu(II), Pb(II) adsorpsiyon denge çalışmalarında termodinamik parametrelerin (ΔH° , ΔS° ve ΔG°) belirlenmesi için farklı sıcaklıklarda (25 °C, 35 °C, 45 °C ve 55 °C) çalışılmıştır. Şekil 4.11’de çizilen grafiklerden ΔH° , ΔS° ve ΔG° değerleri hesaplanmış ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4.5’de verilmiştir. ΔH° ve ΔS° değerleri perlit üzerine Cu(II) adsorpsiyonu için pozitif değer almaktadır. ΔS° değerlerinin pozitif çıkması adsorpsiyonla entropinin arttığına, katı-çözelti arayüzeyinde düzensizliğin arttığına işaret eder. ΔH° değerlerinin pozitif olması metal iyonlarının adsorpsiyonun endotermik olup sıcaklığın artmasıyla beraber metal iyonlarının hareketliliği artarak adsorban yüzeyine doğru sürüklenmesine neden olmuştur. Sıcaklığın artmasıyla perlitin dengede değişim esnasında aktifliği artmıştır. ΔG° ’nin düşük sıcaklıklardaki pozitif değerleri sıcaklığın artmasıyla pozitif yönde azalan (yada negatif yönde artan) değerler alması ve ΔS° değerinin pozitif olması adsorpsiyonun kısmen istemli olduğuna işaret etmektedir. ΔH° , ΔS° ve ΔG° değerleri perlit üzerine Pb(II) adsorpsiyonu için negatif değer almaktadır. ΔH° değerinin negatif olması Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonun ekzotermik olduğuna ve ΔS° değerinin negatif çıkması Cu(II) adsorpsiyonu gerçekleşirken, katı-çözelti arayüzeyinde oluşan düzensizliğin azalmasına işaret eder. ΔG° ’nin negatif olmasından dolayı adsorpsiyon olayının kendiliğinden olma eğiliminde ve termodinamik olarak istemli olduğunu gösterir.



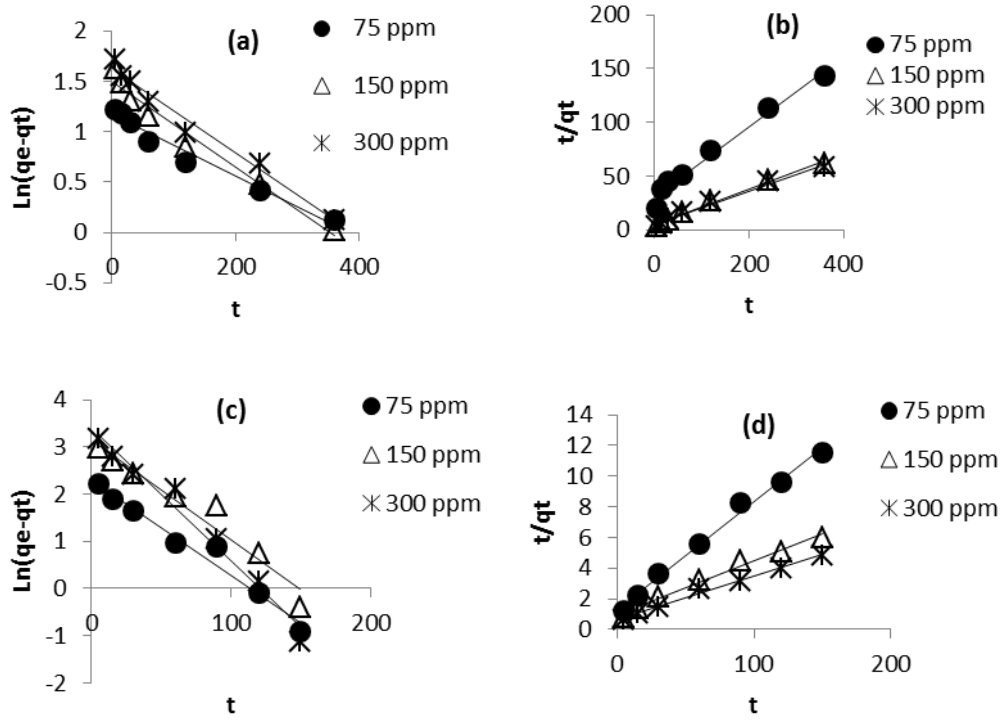
Şekil 4.11. Perlit ile a) Cu(II) ve b) Pb(II) iyonlarının sıcaklığa karşı dağılıma katsayıları değişimi

Çizelge 4.5. Perlit üzerinde Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonu için termodinamik parametreler

Metal	ΔS° (J. K ⁻¹ .mol ⁻¹)	ΔH° (J.mol ⁻¹)	ΔG° (J.mol ⁻¹)			
			T=298.15 K	T=308.15 K	T=318.15 K	T=328.15 K
Cu	102.81	32445.66	1792.51	764.40	-263.72	-1291.83
Pb	-2.32	-2594.38	-1902.29	-1879.08	-1855.86	-1831.65

4.2.2.3. Kinetik modelleme

Şekil 4.12’de Cu(II) ve Pb(II) iyonları başlangıç konsantrasyon değiştirilerek (75, 150 ve 300 ppm) yapılan kinetik çalışmalarından elde edilen veriler yalancı birinci ve yalancı ikinci derece kinetik modeller uygulanmıştır. Yalancı ikinci derece kinetik modeline göre Cu(II) ve Pb(II) metallerinin regrasyon katsayısı (R^2) değerleri 1’e daha yakın çıkmıştır. Çizelge 4.6’ya bakıldığında hesaplanan adsorpsiyon kapasite değerleri ile deneylerden elde edilen adsorpsiyon kapasite değerleri birbirine yakın olduğu için yalancı ikinci derece kinetik modelleme bu denge çalışmaları için uygun olmuştur.



Şekil 4.12. Perlit üzerine Cu(II) ve Pb(II) adsorpsiyonu sonuçlarının farklı konsantrasyonlarda yalancı birinci ve yalancı ikinci dereceden hız eşitliğine uygulanabilirliği **a)** Cu(II)-yalancı birinci derece **b)** Cu(II)-yalancı ikinci derece **c)** Pb(II)-yalancı birinci derece **d)** Pb(II)-yalancı ikinci derece

Çizelge 4.6. Perlit üzerine Cu(II) ve Pb(II) adsorpsiyonunun farklı konsantrasyonlarda elde edilen kinetik parametreleri

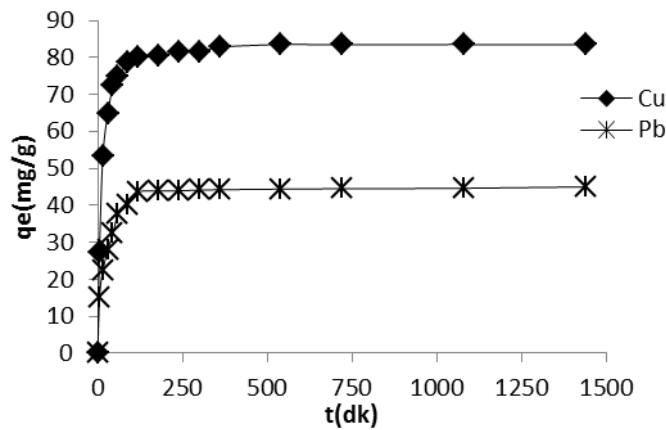
Metal	C_o	$q_{e\ dny}$	Yalancı 1. derece model			Yalancı 2. derece model		
			k_1	$q_{e\ hsp}$	R^2	k_2	$q_{e\ hsp}$	R^2
Cu(II)	75	3.64	0.003	3.202	0.973	0.004	3.051	0.981
Cu(II)	150	6.82	0.004	4.442	0.971	0.006	6.046	0.992
Cu(II)	300	7.36	0.004	3.210	0.979	0.005	6.490	0.987
Pb(II)	75	13.36	0.020	9.87	0.969	0.004	14.08	0.992
Pb(II)	150	25.71	0.021	23.44	0.948	0.001	28.25	0.984
Pb(II)	300	31.24	0.028	29.54	0.974	0.001	35.09	0.993

4.3. Cu(II) ve Pb(II) Adsorpsiyonu- KİTOSAN/PERLİT

4.3.1. Kitosan-Perlit adsorpsiyon çalışmaları

4.3.1.1. Temas süresinin etkisi

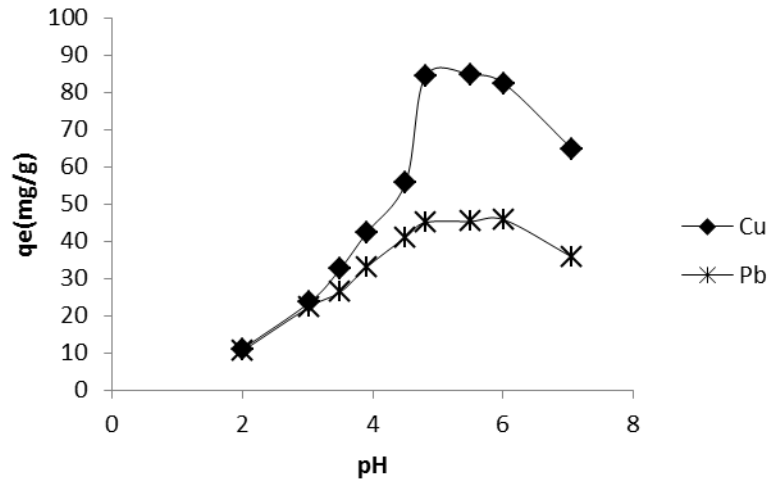
Adsorpsiyon işleminde temas süresi adsorpsiyonu etkileyen önemli bir parametredir. Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının kitosan-perlit (Kts/P) üzerine tutunmalarına temas süresinin etkisini araştırmak için farklı temas süreleriyle adsorpsiyon kapasitesinin değişimi Şekil 4.13’de gösterilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi Cu(II) adsorpsiyonu süresinin artmasına bağlı olarak adsorplama kapasitesi ilk 30 dakika içerisinde hızlı bir şekilde artmıştır. 30-90 dakikalar arasında ise adsorplama kapasitesindeki artış yavaşlamıştır. 90. dakikadan sonra ise süre uzasa bile artışların önemsenmeyecek kadar az olduğu ve sistemin dengeye geldiği görülmüştür. Pb(II) adsorpsiyonu süresinin artmasına bağlı olarak etkin adsorplama kapasitesi belirli süre içerisinde hızlı bir şekilde artmıştır. Bu süreden sonra adsorplama kapasitesindeki artış yavaşlamıştır. Cu(II) uzaklaştırılmasında 90. dakikadan sonra, Pb uzaklaştırılmasında 120. dakikadan sonra ise süre uzasa bile etkin adsorplama kapasitelerinde artışların önemsenmeyecek kadar az olduğu ve sistemin dengeye geldiği görülmüştür. (Kts/P)’nin dengeye gelme süresi ile kitosan ve perlit süreleri ile kıyaslandığında; her iki metal içinde (Kts/P), hem kitosanın tek başına hem de perlitin tek başına adsorban olarak kullanılması deneyleri dengeye gelme sürelerinden daha kısa sürede dengeye gelmiştir. (Kts/P)’nin Cu(II) iyonları için yapılan çalışmada dengeye ulaştığı süre 90 dakika olarak ve Pb(II) için ise 120 dakika alınmış ve çalışmanın diğer kısımlarında bu temas süreleri uygulanmıştır.



Şekil 4.13. (Kts/P) ile Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının zamanla adsorpsiyonu

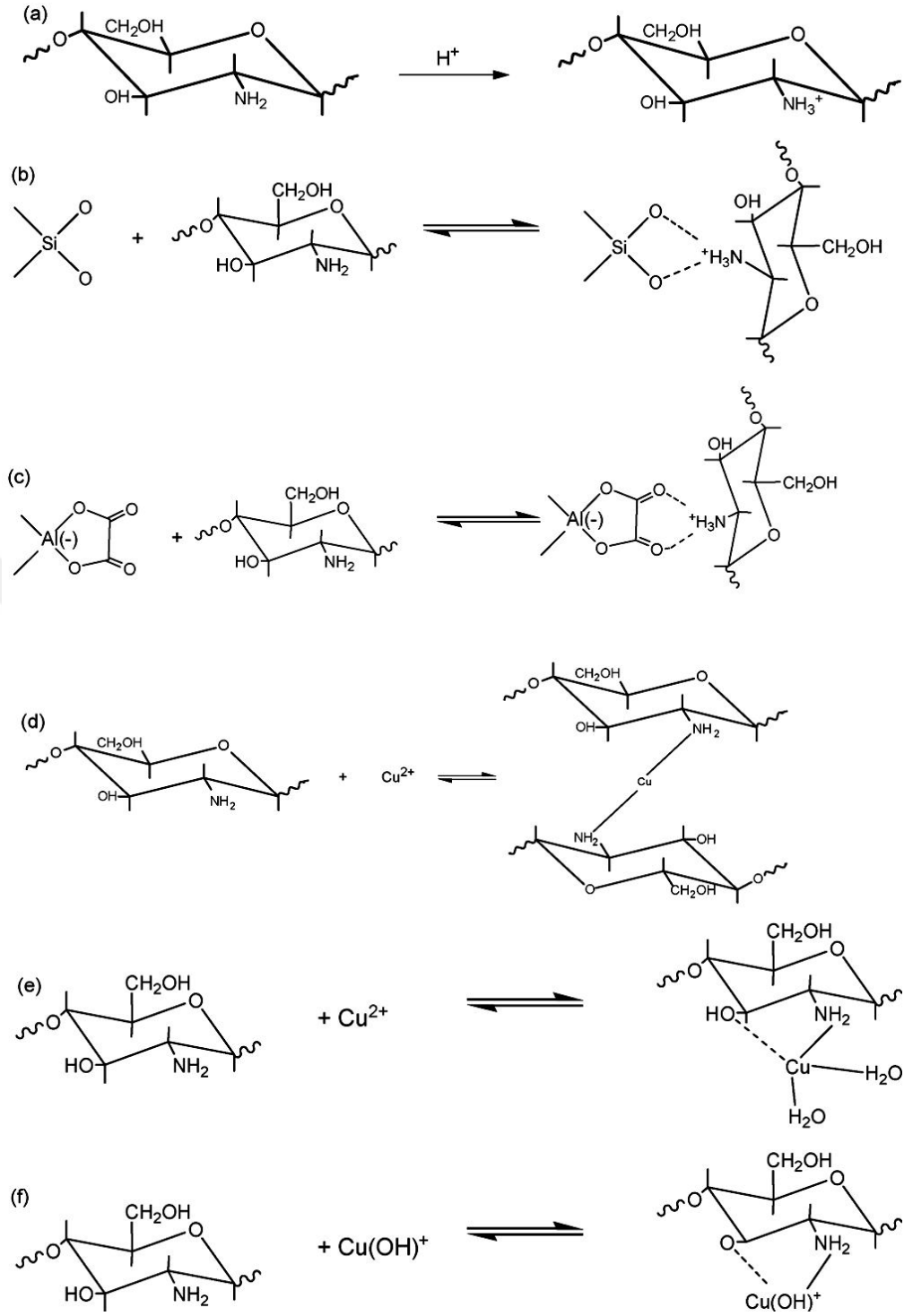
4.3.1.2. pH etkisi

Şekil 4.14’de çözelti pH’sının değişiminin (Kts/P)’nin Cu(II) ve Pb(II) iyonları adsorpsiyonundaki davranışı gösterilmektedir.



Şekil 4.14. (Kts/P) için Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının adsorplanma kapasitelerinin pH ile değişimi

Kitosan pH 2’nin altında çözünmektedir. Cu(II) ve Pb(II) iyonları ise pH 6’nın üzerinde çökmesi başlamaktadır. Bu nedenle çalışma aralığı pH 2-7 olarak belirlenmiştir. Cu(II) ve Pb(II)’nin adsorplanmasında kompleks oluşum, elektrostatik etkileşim ve iyon değişimi gibi mekanizmaların etkili olduğu düşünülmektedir. Şekil 4.14’den çıkarılan sonuçlarda; her iki metal için pH 2.0 civarında metal iyonların adsorplanma kapasitesi düşüktür. Cu(II) adsorpsiyonunda pH’nın 2.0’den 4.5’e arttırılmasıyla artış çok az olmakta, 4.5-5.0’a arttırılmasıyla hızlı bir artış olmakta ve daha sonra pH’nın 5.0’den 6.0’ya yükseltilmesi Cu(II) tutma miktarını önemli derecede değiştirmemektedir. Şekil 4.15’de (Kts/P) ile Cu(II) iyonlarının sulu ortamlardan giderilmesi sırasında oluşabilecek reaksiyonlar gösterilmiştir.



Şekil 4.15. (Kts/P) ile Cu(II) adsorpsiyonunda oluşabilecek reaksiyon mekanizmaları (Hasan ve ark., 2008)

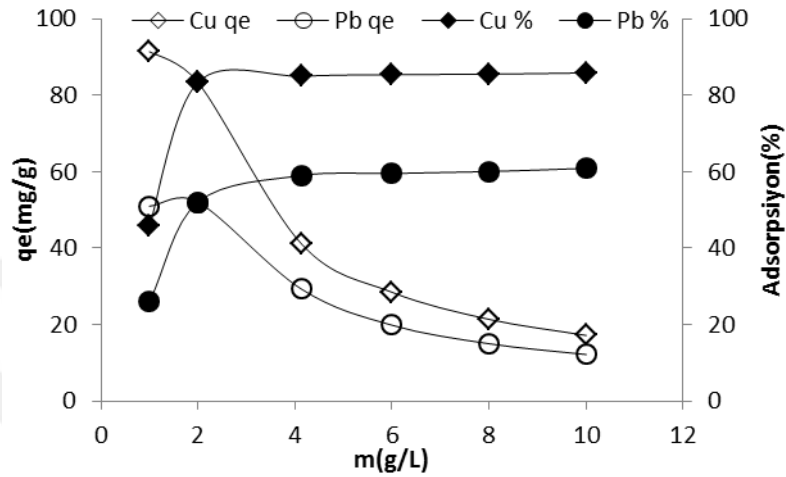
Pb(II) için ise pH 2.0'den 5.0'a çıkmasıyla adsorplanan metal miktarında hızlı bir artış olmakta ve daha sonra pH'nın 5.0'dan 6.0'ya yükseltilmesi ile Pb(II) tutma

miktarı değiştirmemektedir. Cu(II) ve Pb(II) metal iyonları için pH 5.0 ve 6.0 arasındaki fark çok az olduğundan bundan sonraki çalışmalarda her iki metal için pH 5.0 kullanılmıştır. (Kts/P)'nin, maksimum adsorpsiyon kapasitesi Cu(II) giderimi 200 ppm başlangıç metal konsantrasyonu için pH 5.0'da 84.22 mg/g ve Pb(II) için pH 5.0'da 44.98 mg/g olarak bulunmuştur. (Kts/P) kürelerinin yüzey yükü pH bağımlıdır ve metalin yüzeyde tutulması hakkında bilgi verir. Kürenin yüzey yükü pH 7.6 civarında sıfıra yakındır. Udaybhskar ve ark.,1990, çalışmasında pH_{PZC} 'nin kitosan için 6.2-6.8 olduğunu perlitten dolayı pH_{PZC} değerinin 8.5 olacağını olacağını belirtmiştir. Bizim alışmalarımızda (Kts/P) kürelerinin pH_{PZC} değeri 7.6 civarında olarak belirlenmiştir. Yüzey yükü pH 3-4.5 aralığında amino grupları yavaş yavaş protonasyona uğramaya başlar burada perlit bu portonlaşmayı yavaşlatır. pH 4.5-6 arasında küreciğin yüzey yükü azalacağı için küredeki kitosanın protonlaşması yavaşlar böylece daha fazla NH_2 grupları oluşacağı için Cu(II), Pb(II) bağlanması artar. Düşük pH değerlerinde amin gruplarının protonlaşması azalacağı için kitosanın metal şelatlaşma kabiliyeti azalmaktadır. Diğer bir husus ise düşük pH değerlerinde H^+ iyonları Cu(II) ve Pb(II) iyonları ile rekabete gireceğinden bunların tutulması azalmaktadır. Sistemde bulunan yerdeğiştirmenin gerçekleştiği kısımlarından düşük pH değerlerinde Cu(II) ve Pb(II) iyonları kısmi olarak çözeltiye geçmeye başlayacaktır. Bu da adsorpsiyonu azaltacaktır. Çok Yüksek asidik şartlarda ağır metal katyonları tamamen çözeltiye serbest halde geçecektir. Gedam ve ark. (2015) grafit katkılı kitosan kompoziti kullanılarak sulu özeltiden Pb(II) ağır metalini uzaklaştırmışlardır. pH'ın adsorpsiyona etkisi incelendiğinde optimum pH 6 olarak bulunmuş ve bu değerde maksimum Pb(II) uzaklaştırılması % 98 olarak kaydedilmiştir.

4.3.1.3. Adsorban miktarı etkisi

(Kts/P) miktarı değiştirilip diğer şartların aynı tutulduğu bir seri Cu(II) ve Pb(II) adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. şekil 4.16'da Kts/P dozunun 1.0-10.0 g/L aralığında değiştirilerek elde edilen verilerden adsorban miktarına karşı adsorpsiyon kapasiteleri ve % adsorpsiyon değerleri grafiklendirilmiştir. (Kts/P) miktarının 1 g/L'den 2 g/L'ye çıkması durumunda kapasite her iki metal için bir miktar azalmış 2 g/L'den 4 g/L'ye arttırıldığı zaman (Kts/P)'nin birim kütlesi başına adsorplanan Cu (II) ve Pb(II) iyon miktarlarının hızla azaldığı gözlemlenmiştir. Adsorban miktarının 6 g/L üzerine çıkarılması durumunda her iki metalin adsorplanma kapasitelerindeki azalmanın

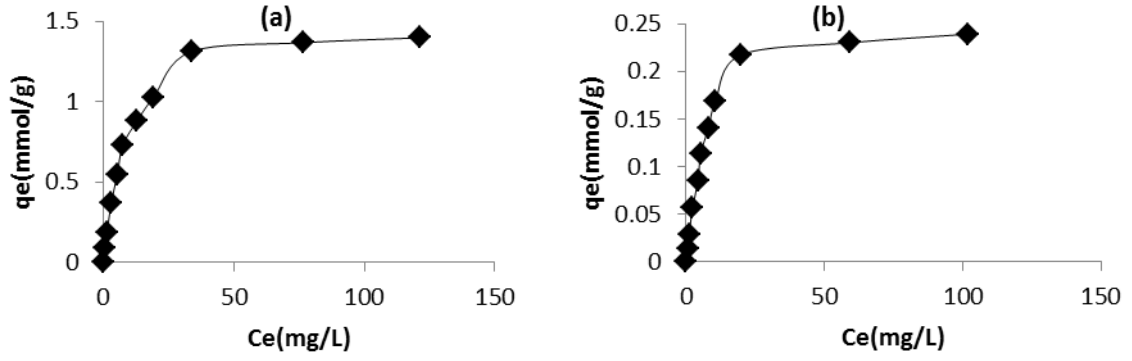
azaldığı görülmüştür. Buna karşılık, (Kts/P) miktarı arttırıldığı zaman % adsorpsiyonun grafikte erişilen plato değerine kadar arttığı (Cu(II) ve Pb(II) için 2 g/L) ve bu değerden sonra adsorban miktarının artması % adsorpsiyonu fazla etkilemediği görülmüştür. Bundan dolayı yapılacak olan deneylerde kullanılacak adsorban miktarları Cu(II) ve Pb(II) için 2 g/L olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.16. (Kts/P) için Cu(II)-Pb(II) iyonlarının adsorplanma kapasite ve % adsorpsiyon değerlerinin adsorban dozu ile değişimi

4.3.1.4. Metal konsantrasyonu değişimi etkisi

Başlangıç metal konsantrasyonlarının değişiminin (Kts/P)'in Cu(II) ve Pb(II) adsorpsiyonundaki davranışı incelenmek için bir seri numune hazırlanmıştır. Bu numuneler (Kts/P) ile muamele edilerek metal iyonları için adsorpsiyon çalışmaları tamamlanmıştır. Şekil 4.17; denge konsantrasyonlarına (C_e) karşı değişen (Kts/P) adsorplama kapasitesi (q_e) değerleri grafiklendirilmiştir. Başlangıç metal iyon miktarının artmasıyla adsorpsiyonda önce hızlı bir artış görülmekte, sonra sabit değerlerde (plato çizgisi) kalmıştır. (Kts/P)'nin sınırlı sayıda aktif fonksiyonel grupları vardır ve sabit adsorban dozunda metal konsantrasyonu artışıyla adsorban yüzeyleri doymun hale gelebilmektedir. Böylece sabit adsorban dozuna karşılık değişen konsantrasyonlar için farklı maksimum adsorpsiyon değerlerine ulaşılır ve daha fazla metal ilave etmek adsorpsiyon değerini fazla artırmaz.



Şekil 4.17. (Kts/P) için farklı başlangıç a) Cu(II) ve b) Pb(II) iyonları konsantrasyonu ile adsorpsiyon kapasitesinin değişimi

4.3.2. Adsorpsiyon modellemesi

4.3.2.1. İzoterm modelleme

Cu(II) ve Pb(II) iyonları farklı başlangıç konsantrasyonlarıyla (Kts/P) kompoziti ile yapılan adsorpsiyon deneylerindeki C_e ve q_e değerleri kullanılarak Freundlich, Langmuir, Scatchard ve D-R adsorpsiyon izotermi uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.7’de verilmiştir. Deneysel verilerin Freundlich izotermine ne kadar uyduğunu tespit etmek amacıyla Freundlich denkleminden (eşitlik 1.6.) göre K_f ve n sabit değerleri hesaplanarak Çizelge 4.7’de verilmiştir. n değerleri de Cu(II) için 1.99, Pb(II) için 1.80 olarak bulunmuş ve bu değerlerin 1-10 arasında olması adsorpsiyonun Freundlich izotermine uygun olduğunu göstermiştir. Dubinin-Radushkevich (D-R) İzotermi için eşitlik 1.7. kullanılarak X_m , K ve E sabit değerler hesaplanmıştır. Adsorpsiyon enerjisi (E_{ad}) değeri Cu(II) için 16.66 kJ/mol; Pb(II) için ise 18.89 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Ortalama adsorpsiyon enerjisi (E_{ad}) değerinin 16 kJ/mol’den yüksek olması; adsorpsiyonun daha çok kimyasal adsorpsiyonla gerçekleştiğini kuvvetlendirmektedir. Cu(II) adsorpsiyonunda Scatchard eğrisi için eşitlik 1.10 kullanılır ve Q_s , K_s sabit değerler elde edilerek Çizelge 4.7’de gösterilmiştir. Bu izotermde Cu(II) için R^2 değeri 0.98, maksimum kapasitesi 95.05 mg/g olarak bulunmuş olup Langmuir izotermi desteklediği sonucu çıkarılmıştır. Pb(II) için ise Scatchard izoterminden hesaplanan maksimum kapasite 54.51 mg/g olarak bulunmuş (R^2 ; 0.98) ve Langmuir izotermi desteklediği sonucu çıkarılmıştır. Denge eğrisinin Langmuir izotermine uygunluğu araştırılmış ve eşitlik 1.3. kullanılarak Langmuir denkleminde q_m ve b katsayılar hesaplanıp Çizelge 4.7’de verilmiştir. R^2 değerleri yüksek olup 1.0’a

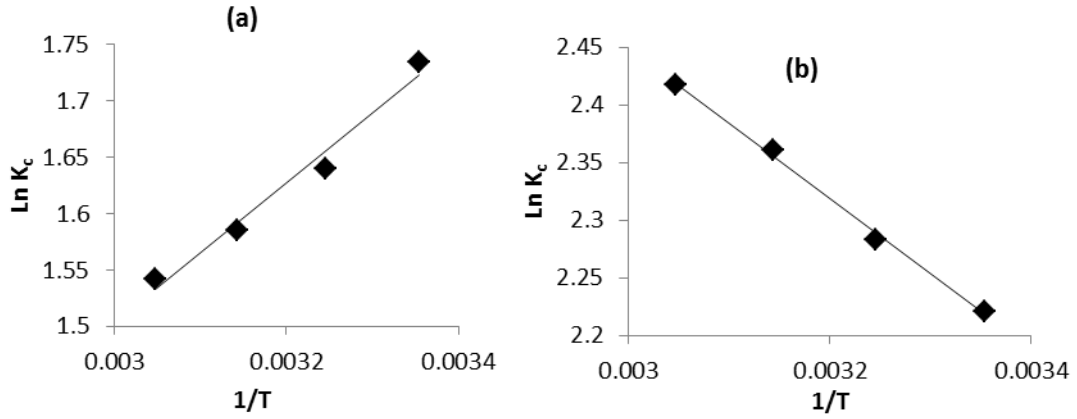
yaklaşmıştır. Adsorpsiyonun uygunluğu hakkında bilgi R_L ile de desteklenmektedir. Bu değerin 0 ve 1 arasında olması adsorpsiyonun uygunluğunu gösterir. R_L değerleri Cu(II) için 0.035; Pb(II) için ise 0.028 olarak bulunmuştur. R_L değerlerinin 0-1 arasında olup bütün bu veriler göz önüne alındığında Cu(II) ve Pb(II) adsorpsiyon denge çalışmasında Langmuir izotermi daha uygun olmaktadır. Langmuir izoterminde göre maksimum kapasite (q_m); Cu(II) için 93.46 mg/g; Pb(II) için ise 52.91 mg/g olarak bulunmuştur.

Çizelge 4.7. Cu(II) ve Pb(II) metallerinin (Kts/P) ile gideriminde izoterm sabitleri

Metal	Freundlich İzotermi			Langmuir İzotermi			Scatchard İzotermi			D-R İzotermi			
	K_f	n	R^2	q_m	b	R^2	Q_s	K_s	R^2	X_m	K	E	R^2
Cu	12.31	1.99	0.909	93.46	0.19	0.999	95.05	0.16	0.977	2.27	0.0018	16.66	0.913
Pb	6.81	1.80	0.923	52.91	0.17	0.998	54.51	0.15	0.976	0.41	0.0014	18.89	0.921

4.3.2.2. Termodinamik modelleme

Termodinamik analiz için, (Kts/P) kompoziti ile Cu(II), Pb(II) adsorpsiyonu farklı sıcaklıklarda (25 °C, 35 °C, 45 °C ve 55 °C) denge çalışmaları yapılmıştır. Şekil 4.18’de çizilen grafiklerden ΔH° , ΔS° ve ΔG° değerleri hesaplanmış ve elde edilen sonuçlar çizelge 4.8’de verilmiştir. Cu(II) uzaklaştırılması için ΔH° , ΔS° ve ΔG° değerleri negatif bulunmuştur. ΔH° , ΔS° ve ΔG° değerleri (Kts/P) üzerine Cu(II) adsorpsiyonu için negatif değer almaktadır. ΔH° değerinin negatif olması Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonun ekzotermik olduğuna ve ΔS° değerinin negatif çıkması Cu(II) adsorpsiyonu gerçekleşirken, katı-çözelti arayüzeyinde oluşan düzensizliğin azalmasına işaretler. ΔG° ’nin negatif olmasından dolayı adsorpsiyon olayının kendiliğinden olma eğiliminde ve termodinamik olarak istemli olduğunu gösterir. Pb(II) iyonlarının (Kts/P) ile adsorpsiyonunda ise ΔH° ve ΔS° değerleri pozitif, ΔG° değerleri ise negatif bulunmuştur. ΔS° değerlerinin pozitif çıkması adsorpsiyonla entropinin arttığına işaretler. ΔH° değerlerinin pozitif olması metal iyonlarının adsorpsiyonun endotermik olup sıcaklığın artmasıyla beraber metal iyonlarının hareketliliği artarak adsorban yüzeyine doğru sürüklenmesine neden olmuştur. Sıcaklığın artmasıyla (Kts/P)’nin dengede değişim esnasında aktifliği artmıştır. ΔG° ’nin negatif olmasından dolayı adsorpsiyon olayının kendiliğinden olma eğiliminde ve termodinamik olarak istemli olduğunu gösterir.



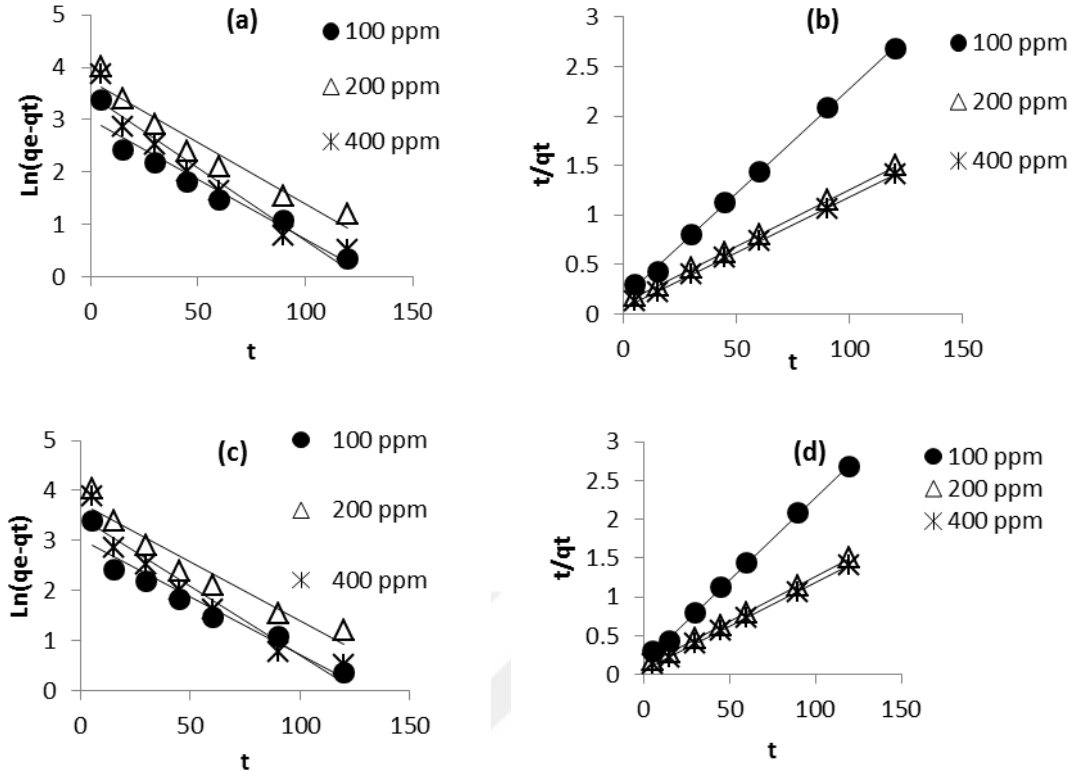
Şekil 4.18. (Kts/P) ile a) Cu(II) ve b) Pb(II) iyonlarının sıcaklığa karşı dağılma katsayıları değişimi

Çizelge 4.8. (Kts/P) üzerinde Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonu için termodinamik parametreler

Metal	ΔS° (J. K ⁻¹ .mol ⁻¹)	ΔH° (J.mol ⁻¹)	ΔG° (J.mol ⁻¹)			
			T=298.15 K	T=308.15 K	T=318.15 K	T=328.15 K
Cu	-3.009	-5181.43	-4284.17	-4254.07	-4223.98	-4193.88
Pb	36.733	5434.162	-5517.76	-5885.09	-6252.42	-6619.75

4.3.2.3. Kinetik modelleme

(Kts/P) kompoziti ile Cu(II) ve Pb(II) arasında gerçekleşen adsorpsiyonun prosesinin kinetik değerlerin belirlenmesi için; farklı konsantrasyonlardaki (100, 200 ve 400 ppm) metal çözeltileri ile, farklı temas sürelerinde adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Farklı konsantrasyonlarla elde edilen sonuçlar Şekil 4.19’da yalancı birinci ve yalancı ikinci derece kinetik modeller uygulanmıştır. Yalancı ikinci derece kinetik modeline göre Cu(II) ve Pb(II) metallerinin regrasyon katsayısı (R^2) değerleri 1’e daha yakın çıkmıştır. Çizelge 4.9’a bakıldığında hesaplanan adsorpsiyon kapasite değerleri ile deneylerden elde edilen adsorpsiyon kapasite değerleri birbirine yakın olduğu için yalancı ikinci derece kinetik modelleme bu denge çalışmaları için uygun olmuştur.



Şekil 4.19. (Kts/P) üzerine Cu(II) ve Pb(II) adsorpsiyonu sonuçlarının farklı konsantrasyonlarda yalancı birinci ve yalancı ikinci dereceden hız eşitliğine uygulanabilirliği **a)** Cu(II)-yalancı birinci derece **b)** Cu(II)-yalancı ikinci derece **c)** Pb(II)-yalancı birinci derece **d)** Pb(II)-yalancı ikinci derece

Çizelge 4.9. (Kts/P) üzerine Cu(II) ve Pb(II) adsorpsiyonunun farklı konsantrasyonlarda elde edilen kinetik parametreleri

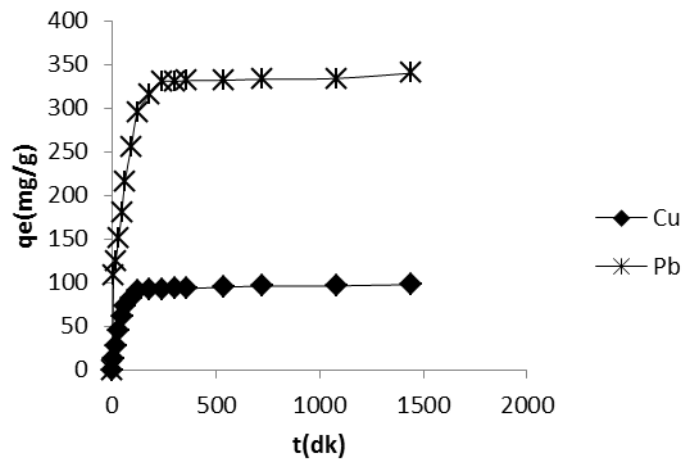
Metal	C_o	$q_e \text{ dny}$	Yalancı 1. derece model			Yalancı 2. derece model		
			k_1	$q_e \text{ hsp}$	R^2	k_2	$q_e \text{ hsp}$	R^2
Cu(II)	100	46.11	0.023	20.26	0.931	0.003	47.39	0.999
Cu(II)	200	83.20	0.028	31.89	0.928	0.001	86.96	1.000
Cu(II)	400	86.58	0.024	42.07	0.935	0.002	89.29	1.000
Pb(II)	100	23.65	0.021	19.78	0.979	0.002	25.84	0.986
Pb(II)	200	44.98	0.019	33.65	0.952	0.001	46.73	0.989
Pb(II)	400	52.04	0.020	36.24	0.851	0.001	54.35	0.985

4.4. Cu(II) ve Pb(II) Adsorpsiyonu Ca-ALJİNAT

4.4.1. Ca-aljinat adsorpsiyon çalışmaları

4.4.1.1. Temas süresinin etkisi

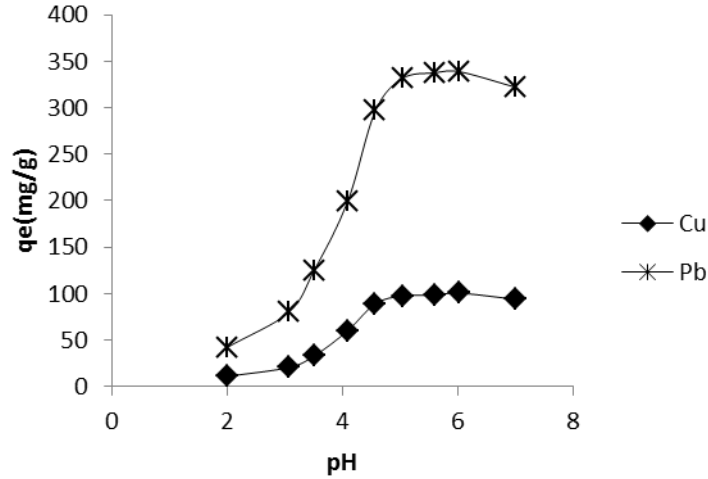
Ca-aljinat kürecikleri ile Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonunda dengeye gelme süresinin belirlenmesi için farklı temas sürelerine bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesinin değişimi Şekil 4.20’de gösterildiği gibidir. Cu(II) ve Pb(II) adsorpsiyonu süresinin artmasına bağlı olarak her iki metal içinde adsorplama kapasitesi ilk 60 dakika içerisinde hızlı bir şekilde arttığı görülmüştür. 60-120 dakikalar arasında ise adsorplama kapasitesindeki artış yavaşlamıştır. 120. dakikadan sonra süre uzasa bile etkin adsorplama kapasitelerinde artışların önemsenmeyecek kadar az olduğu ve sistemin dengeye geldiği görülmüştür. Ca-aljinat’ın Cu(II) ve Pb(II) iyonları için yapılan çalışmada dengeye ulaştığı süre 120 dakika olarak alınmış ve çalışmanın diğer kısımlarında bu temas süreleri uygulanmıştır.



Şekil 4.20. Ca-aljinat ile Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının zamanla adsorpsiyonu

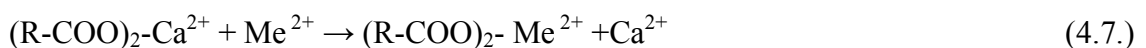
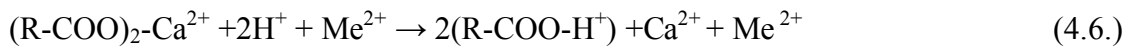
4.4.1.2. pH etkisi

Şekil 4.21’de çözelti pH’sının değişimi ile Ca-aljinat’ın Cu(II) ve Pb(II) iyonları adsorpsiyonundaki davranışı gösterilmektedir.

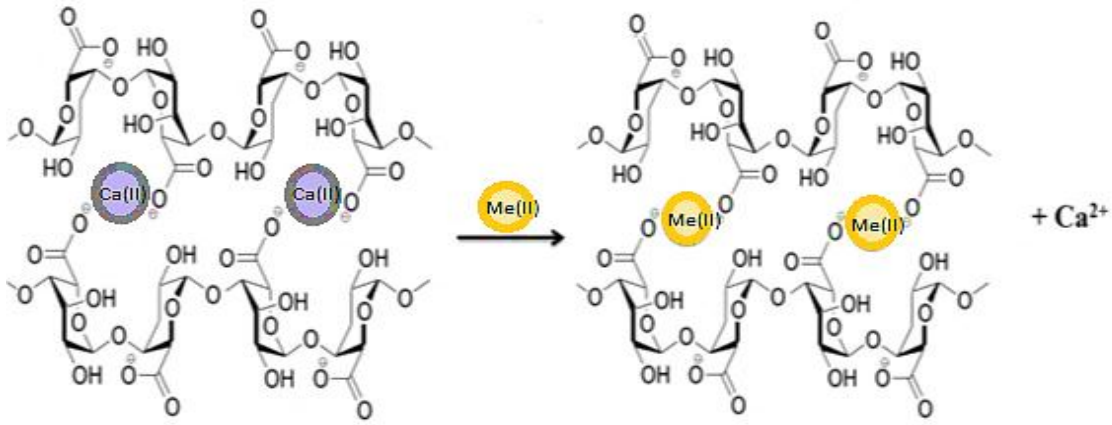


Şekil 4.21. Ca-aljinat için Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının adsorplanma kapasitelerinin pH ile değişimi

Şekilde görüldüğü gibi kurşun ve bakır iyonları karşılaştırıldığında kurşun iyonları bakırdan daha fazla tutulmaktadır. Papageorgious ve ark., (2006), yaptığı çalışmalarda benzer sonuçlar almışlardır. Çalışmalarında ligantlarla(aljinat) metal iyonları arasındaki etkileşimin üç parametre ile ilgili olduğunu belirtmişlerdir. Bunlar metal iyonun yükü, çapı ve elektronegatifliğidir. Diğer bir açıklamada ise metal iyonlarının sert-yumuşas-asit-baz (HSAB) kavramı ile açıklamışlardır (Pearson, 1968). Pb(II) iyonu orta asit sınıfına girerken,Cu(II) yumuşak asit olarak sınıflandırılır. HSAB teorisine göre sert asitler sert bazlara yumuşak asitler yumuşak bazlara bağlanır. Sodyum aljinat karboksilik baza (sert baz) sahip olduğundan dolayı kurşun iyonuna bakır iyonundan daha fazla afiniteye-eğilime sahiptir (Wang ve ark., 2016). Aljinatta bulunan -OH ve -COO⁻ grupları metal yakalamada önemli rol oynamaktadır. Tez çalışmalarımızda çözelti pH'sının değişimi Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının aljinat küreciklerine tutulma kapasitesine önemli derecede etkilemiştir. Şekil 4.21'den çıkarılan sonuçlarda; her iki metal için pH 2.0 civarında metal iyonların adsorplanma kapasitesi düşüktür. Düşük pH değerlerinde Cu(II) ve Pb(II) iyonları Eşitlik 4.6 ve 4.7'de gösterildiği gibi aljinat kürecikleri yüzeyine girmesi zordur. pH 2.0 civarlarında Cu(II) ve Pb(II) iyonları Ca-aljinat küreciklerinden bırakılmıştır. Ibáñez ve Umetsu, 2000 yılında yaptıkları çalışmalarda benzer sonuçlar bulmuşlardır.



Cu(II) adsorpsiyonunda pH'nın 2.0'den 3.5'e arttırılmasıyla artış çok az olmakta, 3.5-4.5'a arttırılmasıyla hızlı bir artış olmakta ve daha sonra pH'nın 4.5'den 6.0'ya yükseltilmesi Cu(II) tutma miktarını önemli derecede değiştirmemektedir. Pb(II) için ise pH 2.0'den 4.5'a çıkmasıyla adsorplanan metal miktarında hızlı bir artış olmakta ve daha sonra pH'nın 4.5'den 6.0'ya yükseltilmesi ile Pb(II) tutma miktarı değiştirmemektedir. Cu(II) ve Pb(II)'nin adsorplanmasında kompleks oluşum, elektrostatik etkileşim ve iyon değişimi gibi mekanizmaların etkili olduğu düşünülmektedir. Eşitlik 4.6 ve 4.7'de görüleceği gibi yapıdaki -COOH grupları zayıf asit katyon değiştirici gibi davranarak pH 3.5'in üzerinde iyonlaşmaktadır. pH 3.5'den daha düşük durumlarda çözelti içinde bulunan H^+ iyonları $-COO^-$ grubu ile bağlanarak iyon değiştirme özelliğini kaybeder. Bundan dolayı aljinatın Cu(II) ve Pb(II) iyonları adsorpsiyon kapasitesi pH3.5'in altında azalmaktadır. Çünkü yeteri kadar hidrojen iyonu fonksiyonel gruplara yerleşmiştir. Eşitlik 4.7. ve Şekil 4.22'de de görüldüğü gibi pH 4.5-6 değerlerinde ise tamamen iyon değiştirme reaksiyona girerek adsorpsiyon maktriğine Cu(II) ve Pb(II) iyonları yerleşir.



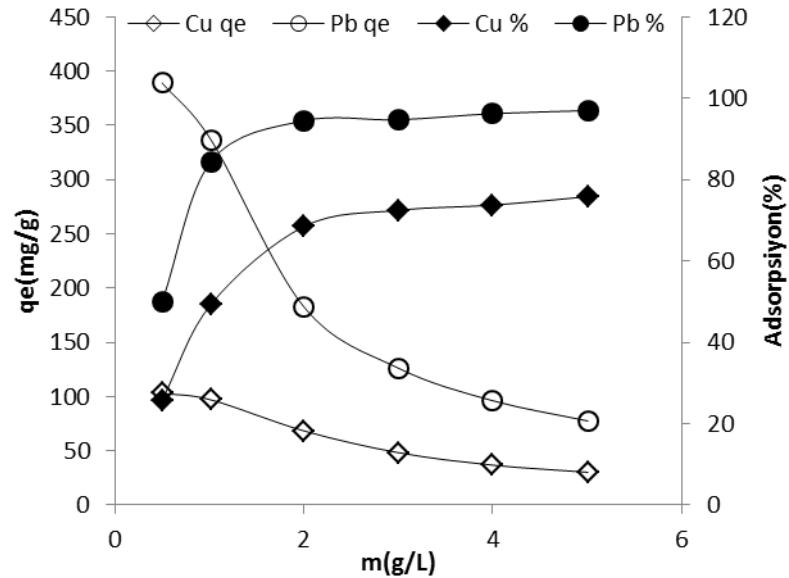
Şekil 4.22. Aljinat ile iki değerlikli metal adsorpsiyon mekanizması (Me(II): Cu(II),Pb(II))

Cu(II) ve Pb(II) metal iyonları için pH 5.0 ve 6.0 arasındaki fark çok az olduğundan bundan sonraki çalışmalarda her iki metal için pH 5.0 kullanılmıştır. Ca-aljinat'ın, maksimum adsorpsiyon kapasitesi Cu(II) giderimi 200 ppm başlangıç metal konsantrasyonu için pH 5.0'da 97.45 mg/g ve Pb(II) için pH 5.0'da 336.03 mg/g olarak bulunmuştur. pH 6.0-7.0 arasında kapasite düşmüştür. Çünkü pH 6'dan sonra ise Cu(II) ve Pb(II) hidroksitleri formunda çökmeye başlar (Akar ve Tunali, 2006). Çalışmalarımıza benzer sonuçlar bulan Chiew ve ark, (2016), hallosit aljinat

nanokompozit boncuklarını sentezlemişler ve Pb(II) iyonunu sulu çözeltilerden uzaklaştırmada kullanmışlardır. Yapılan çalışmada optimum pH değeri 5 olarak bulunmuştur. Literatürde Tan ve Ting, (2014) Cu(II) adsorpsiyonunda sonuçlarımıza benzer olarak optimum pH değerini 4-5 arasında olduğunu bulmuşlardır.

4.4.1.3. Adsorban miktarı etkisi

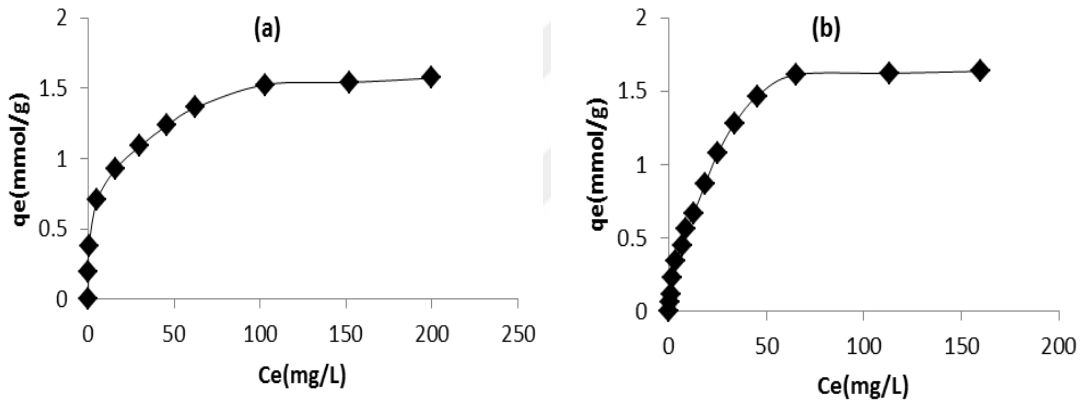
Ca-aljinat miktarının değişiminin Cu(II) ve Pb(II) adsorpsiyonuna etkisini daha iyi anlayabilmek için 0.5-5.0 g/L arasında değiştirilen Ca-aljinat dozlarına karşı adsorpsiyon kapasiteleri ve % adsorpsiyon değerleri grafiklendirilmiştir (Şekil 4.23). Ca-aljinat miktarının 0.5 g/L'den 1 g/L'ye çıkması durumunda kapasite her iki metal için bir miktar azalmıştır. 1 g/L'den 2 g/L'ye arttırıldığı zaman ise Ca-aljinat'nin birim kütlesi başına adsorplanan Cu (II) ve Pb(II) iyon miktarlarının hızla azaldığı gözlemlenmiştir. Adsorban miktarının 2 g/L üzerine çıkarılması durumunda her iki metalin adsorplanma kapasitelerindeki azalmanın azaldığı görülmüştür. Buna karşılık, Ca-aljinat miktarı arttırıldığı zaman % adsorpsiyonun grafikte erişilen plato değerine kadar arttığı (Cu(II) ve Pb(II) için 1 g/L) ve bu değerden sonra adsorban miktarının artması % adsorpsiyonu fazla etkilemediği görülmüştür. Bundan dolayı yapılacak olan deneylerde kullanılacak adsorban miktarları Cu(II) ve Pb(II) için 1 g/L olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.23. Ca-aljinat için Cu(II)-Pb(II) iyonlarının adsorplanma kapasite ve % adsorpsiyon değerlerinin adsorban dozu ile değişimi

4.4.1.4. Metal konsantrasyonu değişimi etkisi

Cu(II) ve Pb(II) stok çözeltilerinden farklı konsantrasyonlarında hazırlanılan çözeltiler ile Ca-aljinat muamele edilerek denge çalışmaları tamamlanmıştır. Şekil 4.24; denge konsantrasyonlarına (C_e) karşı değişen Ca-aljinat adsorplama kapasitesi (q_e) değerleri grafiklendirilmiştir. Başlangıç metal iyon miktarının artmasıyla adsorpsiyonda önce hızlı bir artış görülmekte, sonra sabit değerlerde (plato çizgisi) kalmıştır (Gupta ve Bhattacharyya, 2005). Ca-aljinat 'nin sınırlı sayıda aktif fonksiyonel grupları vardır ve sabit adsorban dozunda metal konsantrasyonu artışıyla adsorban yüzeyleri doygun hale gelebilmektedir. Böylece sabit adsorban dozuna karşılık değişen konsantrasyonlar için farklı maksimum adsorpsiyon değerlerine ulaşılır ve daha fazla metal ilave etmek adsorpsiyon değerini fazla artırmaz.



Şekil 4.24. Ca-aljinat için farklı başlangıç a) Cu(II) ve b) Pb(II) iyonları konsantrasyonu ile adsorpsiyon kapasitesinin değişimi

4.4.2. Adsorpsiyon modellemesi

4.4.2.1. İzoterm modelleme

Farklı konsantrasyonlardaki Cu(II) ve Pb(II) çözeltileri Ca-aljinat ile kesikli kap çalışmaları yapılmıştır. Çözelti ortamında kalan Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının derişimi ile Ca-aljinat tarafından adsorplanan Cu(II) ve Pb(II) iyonları arasında denge oluşana kadar adsorpsiyon işlemi devam eder. Denge adsorpsiyon çalışmaları tamamlandıktan sonra her farklı konsantrasyon için adsorpsiyon miktarı bulunmuştur. Deneylerde elde edilen

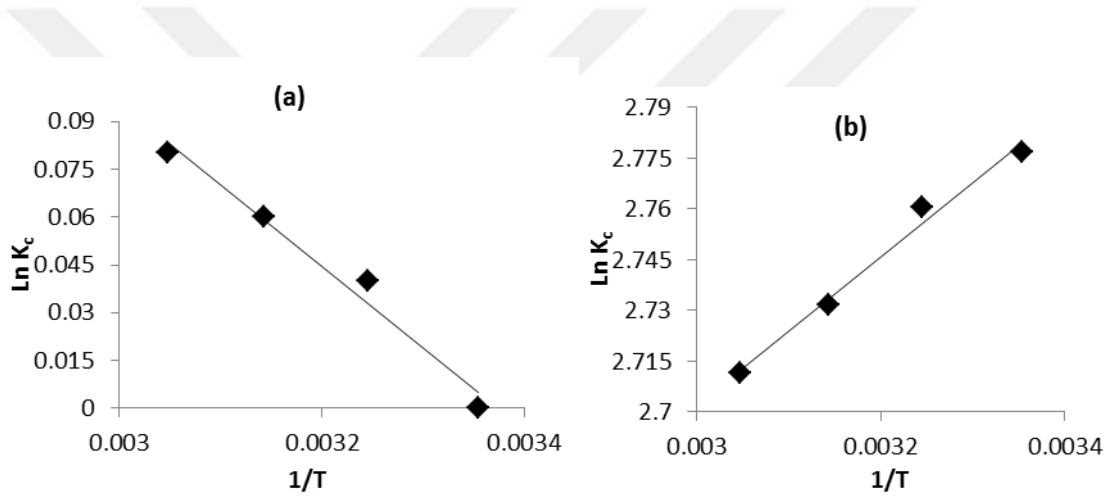
sonuçlardan dengeye erişildiğinde adsorplanan ve çözelti ortamında kalan metal iyonları AAS ile ölçülerek Freundlich, Langmuir, Scatchard ve D-R adsorpsiyon izotermine uyumluluğu analiz edilmiştir. Ca-aljinat üzerine Cu(II) ve Pb(II) iyonları adsorpsiyonunun tek tabaka veya çok tabaka olduğu hakkında bilgi edinmek için izotermere uygunluğu incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.10'da verilmiştir. Deneysel verilerin Freundlich izotermine ne kadar uyduğunu tespit etmek amacıyla Freundlich denkleminde (eşitlik 1.6.) göre K_f ve n sabit değerleri hesaplanarak Çizelge 4.10'da verilmiştir. R^2 değerleri yüksek olup 1.0'a yaklaşmıştır. n değerleri de Cu(II) için 3.64, Pb(II) için 1.74 olarak bulunmuş ve bu değerlerin 1-10 arasında olması adsorpsiyonun elverişli olduğunu göstermiştir. Aynı zamanda Pb(II) adsorpsiyonu için Freundlich izotermi R^2 değerleri yüksek olup 1.0'a yaklaşmıştır ($R^2 > 0.95$). Veriler göz önüne alındığında Pb(II) adsorpsiyon denge çalışmasında Freundlich izotermine uyum sağlamaktadır. Dubinin-Radushkevich (D-R) İzotermi için eşitlik 1.7. kullanılarak X_m , K ve E sabit değerler hesaplanmıştır. Adsorpsiyon enerjisi (E_{ad}) değeri Cu(II) için 15.81 kJ/mol; Pb(II) için ise 35.35 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Bu değerlerin 8 kJ/mol'den yüksek olduğu görülmektedir. Ortalama adsorpsiyon enerjisi (E_{ad}) değerinin 8 kJ/mol'den yüksek olması; adsorpsiyonun, kimyasal adsorpsiyon ile de ilgili olabileceği ve adsorpsiyonun iyon değiştirme şeklinde olabileceğini kuvvetlendirmektedir. Cu(II) ve Pb(II) iyonları adsorpsiyonunda Scatchard eğrisi için eşitlik 1.10. kullanılır ve Q_s , K_s sabit değerler elde edilerek Çizelge 4.10'da gösterilmiştir. Bu izotermde Cu(II) için R^2 değeri 0.98, maksimum kapasitesi 110.76 mg/g olarak bulunmuş olup Langmuir izotermine desteklediği sonucu çıkarılmıştır. Pb(II) için ise Scatchard izoterminden hesaplanan maksimum kapasite 348.19 mg/g olarak bulunmuş ($R^2; 0.97$) ve Langmuir izotermine desteklediği sonucu çıkarılmıştır. Denge eğrisinin Langmuir izotermine uygunluğu araştırılmış ve eşitlik 1.3. kullanılarak Langmuir denkleminde q_m ve b katsayılar hesaplanıp Çizelge 4.10'da verilmiştir. Adsorpsiyonun uygunluğu hakkında bilgi R_L ile de desteklenmektedir. Bu değer 0 ve 1 arasında olması adsorpsiyonun uygunluğunu gösterir. R_L değerleri Cu(II) için 0.034; Pb(II) için ise 0.042 olarak bulunmuştur. Bütün bu veriler göz önüne alındığında Cu(II) ve Pb(II) adsorpsiyon denge çalışmasında Langmuir izotermi uygun olmaktadır. R^2 değerleri yüksek olup 1.0'a yaklaşmıştır. Langmuir izotermine göre maksimum kapasite (q_m); Cu(II) için 108.7 mg/g; Pb(II) için ise 357.1 mg/g olarak bulunmuştur.

Çizelge 4.10. Cu(II) ve Pb(II) metallerinin Ca-aljinat ile gideriminde izoterm sabitleri

Metal	Freundlich İzotermi			Langmuir İzotermi			Scatchard İzotermi			D-R İzotermi			
	K_f	n	R^2	q_m	b	R^2	Q_s	K_s	R^2	X_m	K	E	R^2
Cu	26.95	3.64	0.932	108.70	0.06	0.999	110.76	0.06	0.978	2.43	0.0020	15.81	0.913
Pb	28.55	1.74	0.960	357.10	0.21	0.999	348.19	0.36	0.973	1.88	0.0004	35.35	0.906

4.4.2.2. Termodinamik modelleme

Ca-aljinat ile Cu(II), Pb(II) iyonları adsorpsiyonunda termodinamik parametreler (ΔH° , ΔS° ve ΔG°) hesaplanabilmesi için farklı sıcaklıklarda (25 °C, 35 °C, 45 °C ve 55 °C) denge adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Şekil 4.25’de çizilen grafiklerden ΔH° , ΔS° ve ΔG° değerleri hesaplanmış ve elde edilen sonuçlar çizelge 4.11’de verilmiştir.



Şekil 4.25. Ca-aljinatla a) Cu(II) ve b) Pb(II) iyonlarının sıcaklığa karşı dağılma katsayıları değişimi

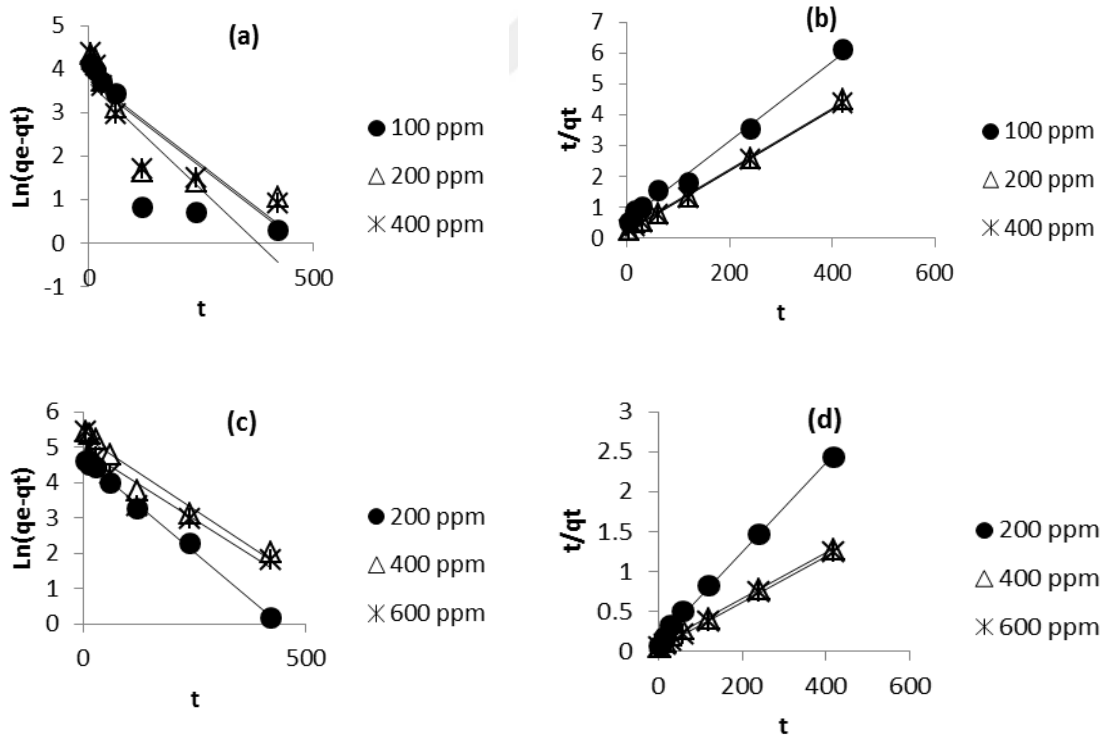
Cu(II) uzaklaştırılması için ΔH° ve ΔS° değerleri pozitif, ΔG° değerleri ise negatif bulunmuştur. ΔS° değerlerinin pozitif çıkması adsorpsiyonla entropinin (düzensizliğin) arttığına işaretler. ΔH° değerlerinin pozitif olması ile metal iyonlarının adsorpsiyonun endotermik olup sıcaklığın artmasıyla beraber metal iyonlarının hareketliliği arttığı anlaşılmaktadır. ΔG° değerinin negatif olması ise adsorpsiyonun normal şartlarda kendiliğinden gerçekleşebildiğini göstermektedir. Pb(II) için ise ΔS° değeri pozitif, ΔH° ve ΔG° değerleri ise negatif bulunmuştur. ΔS° değerlerinin pozitif çıkması adsorpsiyonla entropinin arttığına işaretler. ΔH° değerlerinin negatif olması metal iyonlarının adsorpsiyonun ekzotermik olup sıcaklığın artmasıyla beraber metal iyonlarının hareketliliği azaldığı anlaşılmaktadır. ΔG° değerinin negatif olması ise adsorpsiyonun normal şartlarda kendiliğinden gerçekleşebildiğini göstermektedir.

Çizelge 4.11. Ca-aljinatla Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonu için termodinamik parametreler

Metal	ΔS° (J. K ⁻¹ mol ⁻¹)	ΔH° (J.mol ⁻¹)	ΔG° (J.mol ⁻¹)			
			T=298.15 K	T=308.15 K	T=318.15 K	T=328.15 K
Cu	7.1924	2132.126	-12.301	-84.225	-156.15	-228.074
Pb	18.577	-1379.85	-6918.61	-7104.38	-7290.15	-7475.92

4.4.2.3. Kinetik modelleme

Farklı konsantrasyonlarda (Cu(II) için; 100, 200, 400 ppm; Pb(II) için; 200, 400, 600 ppm) elde edilen sonuçlar, Ca-aljinat için yalancı birinci ve yalancı ikinci derece kinetik modeller uygulanmıştır (Şekil 4.26). Yalancı ikinci derece kinetik modeline göre Cu(II) ve Pb(II) metallerinin regresyon katsayısı (R^2) değerleri 1'e daha yakın çıkmıştır. Çizelge 4.12'ye bakıldığında hesaplanan adsorpsiyon kapasite değerleri ile deneylerden elde edilen adsorpsiyon kapasite değerleri birbirine yakın olduğu için yalancı ikinci derece kinetik modelleme bu denge çalışmaları için uygun olmuştur.



Şekil 4.26. Ca-aljinat üzerine Cu(II) ve Pb(II) adsorpsiyonu sonuçlarının farklı konsantrasyonlarda yalancı birinci ve yalancı ikinci dereceden hız eşitliğine uygulanabilirliği a) Cu(II)-yalancı birinci derece b) Cu(II)-yalancı ikinci derece c) Pb(II)-yalancı birinci derece d) Pb(II)-yalancı ikinci derece

Çizelge 4.12. Ca-aljinat üzerine Cu(II) ve Pb(II) adsorpsiyonunun farklı konsantrasyonlarda elde edilen kinetik parametreleri

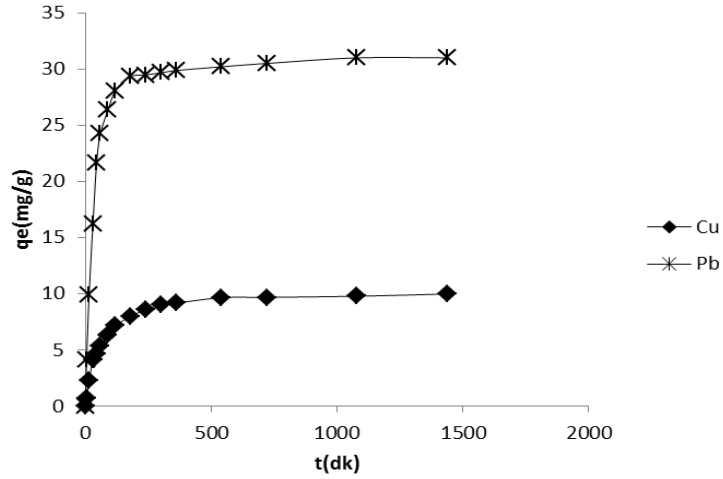
Metal	C ₀	qe_{dny}	Yalancı 1. derece model			Yalancı 2. derece model		
			k_1	qe_{hsp}	R^2	k_2	qe_{hsp}	R^2
Cu(II)	100	70.11	0.001	39.71	0.755	0.0003	77.52	0.991
Cu(II)	200	96.82	0.008	44.97	0.769	0.0004	100.00	0.997
Cu(II)	400	98.48	0.008	42.39	0.797	0.0005	101.01	0.999
Pb(II)	200	173.56	0.011	105.82	0.997	0.0003	178.57	0.997
Pb(II)	400	336.02	0.008	202.19	0.953	0.0001	342.83	0.996
Pb(II)	600	345.36	0.008	139.48	0.901	0.0002	344.83	0.999

4.5. Cu(II) ve Pb(II) Adsorpsiyonu- KAOLİN

4.5.1. Kaolin adsorpsiyon çalışmaları

4.5.1.1. Temas süresinin etkisi

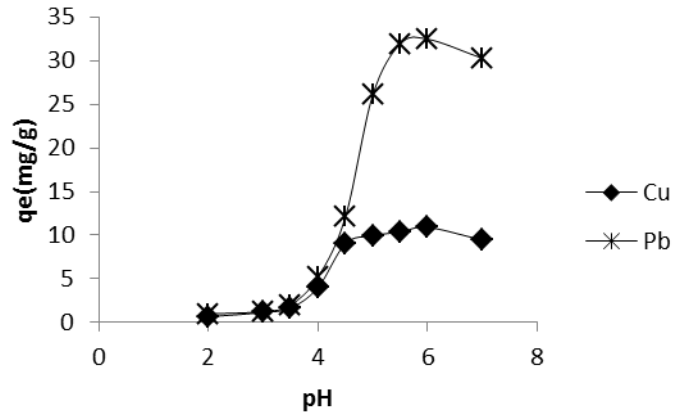
Kaolin ile Cu(II) ve Pb(II) adsorpsiyonuna temas süresinin etkisini araştırmak için farklı temas sürelerine bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesinin değişimi Şekil 4.27’de verilmiştir. Temas süresi deneyleri kinetik çalışmaları ve dengeye gelme süresi belirlenmesi için önemlidir. Sabit kaolin dozu, metal konsantrasyonunda Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonu temas süresinin arttırılması ile belirli bir değere kadar artmıştır. Cu(II) iyonları için; 300. dakikadan sonra ise süre uzasa bile artışların önemsenmeyecek kadar az olduğu ve sistemin dengeye geldiği görülmüştür. Pb(II) adsorpsiyonu için ise ilk 60 dakika içinde etkin kapasite hızla artmıştır. 60-240 dakikalar arası kapasitedeki artış azalarak devam etmiştir. 240. dakikadan sonra ise süre uzasa bile artışların önemsenmeyecek kadar az olduğu ve sistemin dengeye geldiği görülmüştür. Kaolinin Cu(II) iyonları için yapılan çalışmada dengeye ulaştığı süre 300 dakika, Pb(II) iyonları için yapılan çalışmada dengeye ulaştığı süre 240 dakika olarak alınmış ve çalışmanın diğer kısımlarında bu temas süreleri uygulanmıştır.



Şekil 4.27. Kaolin ile Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının zamanla adsorpsiyonu

4.5.1.2. pH etkisi

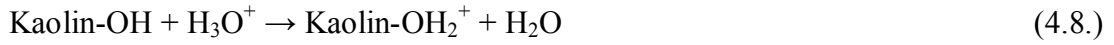
Adsorpsiyon verimini etki eden faktörlerden biri de sulu çözelti pH'sıdır. Şekil 4.28'de çözelti pH'sının değişimi; kaolinin Cu(II) ve Pb(II) iyonları adsorpsiyonundaki davranışı sergilemektedir. Çözeltinin pH'sına göre değişen hidronyum iyon konsantrasyonu kaolinin ve adsorplanan metal yüklerini etkiler.



Şekil 4.28. Kaolin için Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının adsorplanma kapasitelerinin pH ile değişimi

Şekil 4.28'de görüldüğü gibi her iki metal için pH 2.0 civarında metal iyonların adsorplanma kapasitesi düşüktür. Çünkü burada hidratlaşmış metal iyonları ile hidronyum (H_3O^+) iyonları arasında rekabet vardır (Eşitlik 4.8.) (Sarı ve Tuzen, 2014). Hidronyum sayısı çok fazla olduğu için bakır iyonlarını iterek adsorban ortamından uzaklaştırır. Diğer taraftan su molekülleri asidik ortamda kil yüzeyi ile pozitif yüklü

kompleks iyon oluşturarak Cu(II) ve Pb(II) katyonlarını elektrostatik itme etkisi ile kil mineraline yaklaşmasını önler.



Pb(II) adsorpsiyon etkinliği pH'nın 2.0'dan 4.0'a arttırılmasıyla yavaş bir artış olmakta ve daha sonra pH'nın 4.0'dan 5.5'e yükseltilmesi ile Pb(II) adsorpsiyonunda hızlı bir artışa neden olmuştur. Cu(II) için ise pH 2.0'den 4.0'a çıkmasıyla yavaş bir artış olmakta ve daha sonra pH'nın 4.0'dan 4.5'e yükseltilmesi ile Cu(II) adsorpsiyonunda hızlı bir artışa neden olmuştur. pH 4-6 aralığında mineral yüzeyinden proton giderilerek kaolin Eşitlik 4.9.'da gösterildiği gibi yüzey net bir negatif yükle yüklenmeye başlar ve H_3O^+ proton sayısı azalır. Bu nedenle pozitif yüklü olan metal katyonları (Cu , Pb) kaolin yüzeyine kimyasal iyon değiştirme yada elektrostatik çekimle tutunduğu şeklinde izah edilebilir (Sari ve Tuzen, 2014).

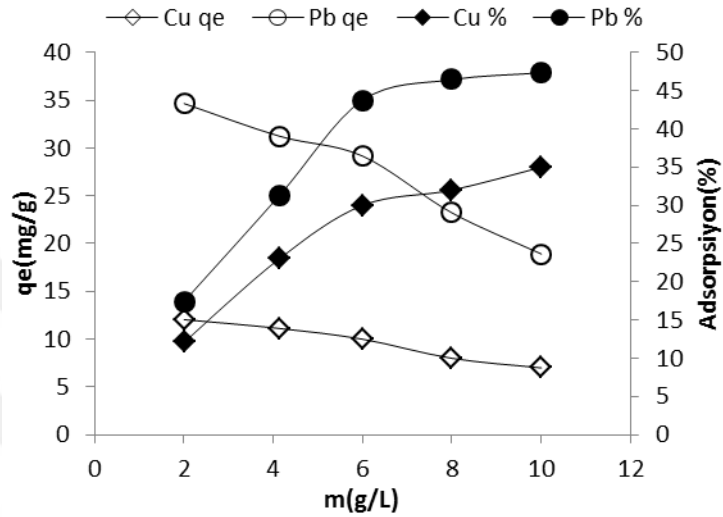


Pb(II) metal iyonları için pH 5.5'de ve Cu(II) metal iyonları için ise 5.0'de maksimum adsorplanma gerçekleşmiştir. Bundan sonraki çalışmalarda her iki metal için bu pH değerleri kullanılmıştır. pH 6'dan sonra kapasiteler düşmüştür. Kaolinin, etkin adsorpsiyon kapasitesi Pb(II) giderimi pH 5.5'de 31.25 mg/g ve Cu(II) için pH 5.0'de 9.98 mg/g olarak bulunmuştur.

4.5.1.3. Adsorban miktarı etkisi

Şeki 4.29'da görüldüğü gibi genel olarak Kaolinin Cu(II) ve Pb(II) adsorplama kapasitesi adsorban dozunun arttırılmasıyla belirli bir plato değerine kadar artmıştır. 2.0-10.0 g/L arasında değiştirilen adsorban miktarına karşı adsorpsiyon kapasiteleri ve % adsorpsiyon değerleri grafiklendirilmiştir. Kaolin miktarının 2 g/L'den 6 g/L'ye çıkması durumunda kapasite her iki metal için kaolinin birim kütlesi başına adsorplanan Cu (II) ve Pb(II) iyon miktarlarının azaldığı görülmüştür. Adsorban miktarının 6 g/L üzerine çıkarılması durumunda her iki metalin adsorplanma kapasitelerindeki azalmanın azaldığı görülmüştür. Buna karşılık, kaolin miktarı arttırıldığı zaman % adsorpsiyonun grafikte erişilen plato değerine kadar arttığı ve bu değerden sonra adsorban miktarının

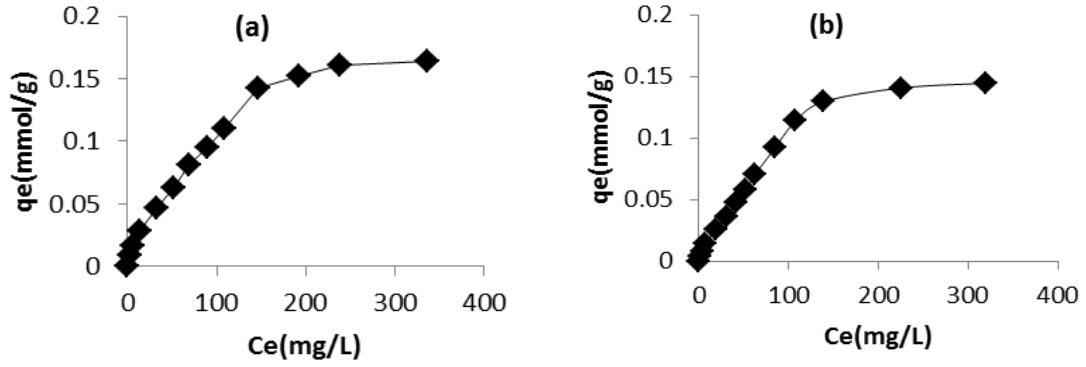
artması % adsorpsiyonu fazla etkilemediği görülmüştür. Cu(II) ve Pb(II)'nin adsorplanmasında kompleks oluşum, elektrostatik etkileşim ve iyon değişimi gibi mekanizmaların etkili olduğu düşünülmektedir. Bu değer Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının her ikisi içinde 6 g/L olarak alınmıştır. Bundan dolayı yapılacak olan deneylerde kullanılacak adsorban miktarları Cu(II) ve Pb(II) için 6 g/L olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.29. Kaolin için Cu(II)-Pb(II) iyonlarının adsorplanma kapasite ve % adsorpsiyon değerlerinin adsorban dozu ile değişimi

4.5.1.4. Metal konsantrasyonu değişimi etkisi

Cu(II) ve Pb(II)'den farklı konsantrasyonlarda hazırlanan örnek numuneler kitosan ile muamele edilerek metal iyonları için adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Şekil 4.30; denge konsantrasyonlarına (C_e) karşı değişen kaolinin yine dengedeki adsorplama kapasite (q_e) değerleri grafiklendirilmiştir. Başlangıç metal iyon miktarının artmasıyla adsorpsiyonda önce hızlı bir artış görülmekte, sonra sabit değerlerde (plato çizgisi) kalmıştır. Kaolinin sınırlı sayıda aktif fonksiyonel grupları vardır ve sabit adsorban dozunda metal konsantrasyonu artışıyla adsorban yüzeyleri doymun hale gelebilmektedir. Böylece sabit adsorban dozuna karşılık değişen konsantrasyonlar için farklı maksimum adsorpsiyon değerlerine ulaşılır ve daha fazla metal ilave etmek adsorpsiyon değerini fazla artırmaz.



Şekil 4.30. Kaolin için farklı başlangıç a) Cu(II) ve b) Pb(II) iyonları konsantrasyonu ile adsorpsiyon kapasitesinin değişimi

4.5.2. Adsorpsiyon modellemesi

4.5.2.1. İzoterm modelleme

Stok Cu(II) ve Pb(II) çözeltilerinin farklı oranlarda seyreltilerek hazırlanan metal çözeltileri kaolin ile adsorpsiyonu çalışılmıştır. Dengeye ulaşıldıktan sonra çözelti ortamında kalan metal miktarları AAS ile ölçülmüştür. Elde edilen veriler kullanılarak adsorpsiyon prosesinin Freundlich, Langmuir, Scatchard ve D-R adsorpsiyon izotermine uyumluluğu analiz edilmiştir. Sonuçlar Çizelge 4.13’de verilmiştir. Deneysel verilerin Freundlich izotermine ne kadar uyduğunu tespit etmek amacıyla Freundlich denkleminde (eşitlik 1.6.) göre K_f ve n sabit değerleri hesaplanarak Çizelge 4.13’de verilmiştir. R^2 değerleri yüksek olup 1.0’a yaklaşmıştır. n değerleri de Cu(II) için 1.66, Pb(II) için 1.40 olarak bulunmuş ve bu değerlerin 1-10 arasında olması adsorpsiyonun Freundlich izotermine uygun olduğunu göstermiştir. Dubinin-Radushkevich (D-R) İzotermi için eşitlik 1.7. kullanılarak X_m , K ve E sabit değerler hesaplanmıştır. Adsorpsiyon enerjisi (E_{ad}) değeri Cu(II) için 9.28 kJ/mol; Pb(II) için ise 12.12 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Bu değerlerin 8 kJ/mol’dan yüksek olduğu görülmektedir. Ortalama adsorpsiyon enerjisi (E_{ad}) değerinin 8 kJ/mol’dan yüksek olması; adsorpsiyonun, kimyasal adsorpsiyon ile de ilgili olabileceğini ve adsorpsiyonun iyon değiştirme şeklinde olabileceğini kuvvetlendirmektedir. Cu(II) adsorpsiyonunda Scatchard eğrisi için eşitlik 1.10. kullanılır ve Q_s , K_s sabit değerler elde edilerek Çizelge 4.13’de gösterilmiştir. Cu(II) ve Pb(II) iyonları adsorpsiyonu için R^2 değeri düşük çıkmıştır. Diğer taraftan bu izoterminden hesaplanan maksimum kapasitesi değerlerinin Langmuir izoterminden hesaplanan değerlerine yakın olmadığı

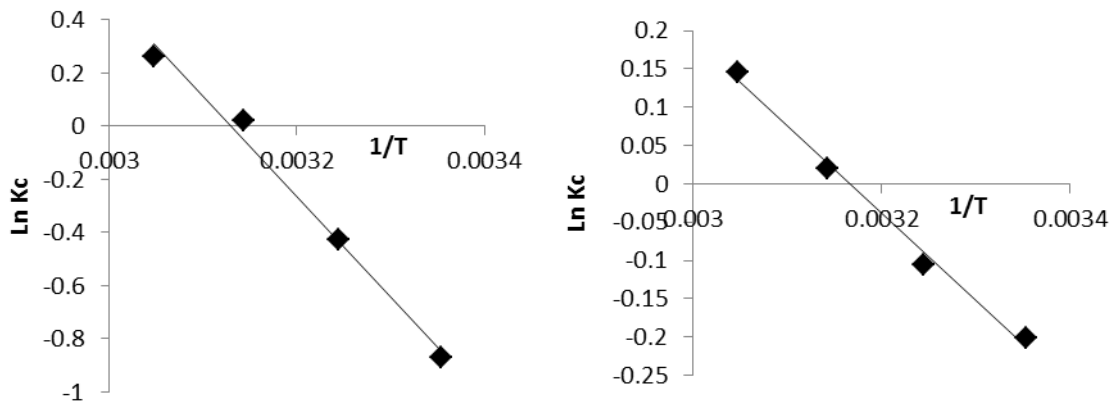
görülmüştür. Denge eğrisinin Langmuir izotermine uygunluğu araştırılmış ve eşitlik 1.3. kullanılarak Langmuir denkleminde q_m ve b katsayılar hesaplanıp Çizelge 4.13’de verilmiştir. R_L değerleri Cu(II) için 0.30; Pb(II) için ise 0.21 olarak bulunmuştur. Langmuir izotermine göre maksimum kapasite (q_m); Cu(II) için 42.55 mg/g; Pb(II) için ise 50.00 mg/g olarak bulunmuştur.

Çizelge 4.13. Cu(II) ve Pb(II) metallerinin kaolin ile gideriminde izoterm sabitleri

Metal	Freundlich İzotermi			Langmuir İzotermi			Scatchard İzotermi			D-R İzotermi			
	K_f	n	R^2	q_m	b	R^2	Q_s	K_s	R^2	X_m	K	E	R^2
Cu	0.38	1.66	0.990	13.70	0.02	0.945	9.57	0.02	0.747	0.47	0.0058	9.28	0.925
Pb	0.68	1.40	0.984	41.32	0.01	0.944	10.49	0.05	0.670	0.36	0.0034	12.12	0.927

4.5.2.2. Termodinamik modelleme

Termodinamik parametrelerin (ΔH° , ΔS° ve ΔG°) belirlenmesi için ortam sıcaklıkları değiştirilerek (25 °C, 35 °C, 45 °C ve 55 °C) bir seri denge adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Şekil 4.31’de çizilen grafiklerden ΔH° , ΔS° ve ΔG° değerleri hesaplanmış ve elde edilen sonuçlar çizelge 4.14’de verilmiştir. Her iki metal için ΔH° ve ΔS° değerleri pozitif bulunmuştur. ΔS° değerlerinin pozitif çıkması adsorpsiyonla entropinin arttığına, katı-çözelti arayüzeyinde düzensizliğin arttığına işaretler. ΔH° değerlerinin pozitif olması metal iyonlarının adsorpsiyonun endotermik olup sıcaklığın artmasıyla beraber metal iyonlarının hareketliliği artarak adsorban yüzeyine doğru sürüklenmesine neden olmuştur. ΔG° değerleri ise sıcaklığın artmasıyla negatife kaymıştır. Sıcaklığın artırılması adsorpsiyonun kendiliğinden yürümesini kolaylaştırmaktadır. Sıcaklığın artmasıyla kaolinin dengede değişim esnasında aktifliği artmıştır.



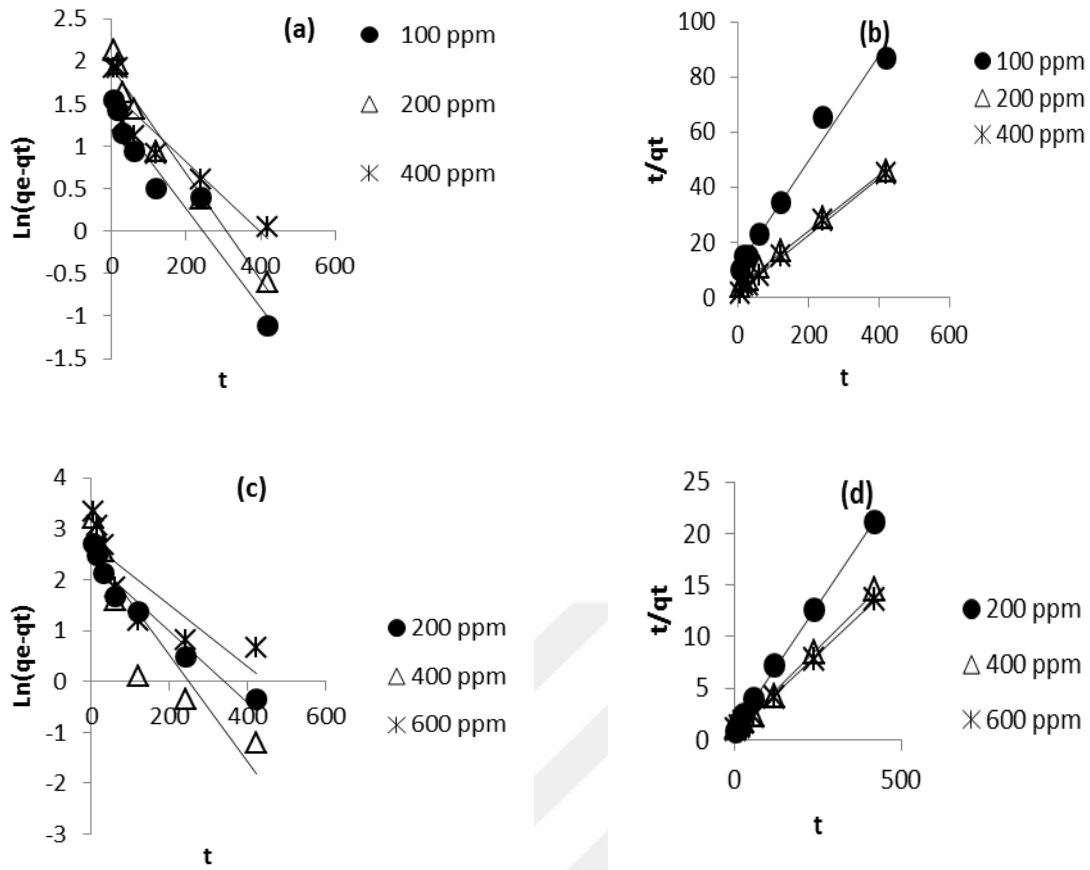
Şekil 4.31. Kaolin ile a) Cu(II) ve b) Pb(II) iyonlarının sıcaklığa karşı dağılıma katsayıları değişimi

Çizelge 4.14. Kaolin üzerinde Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonu için termodinamik parametreler

Metal	ΔS° (J. K ⁻¹ .mol ⁻¹)	ΔH° (J.mol ⁻¹)	ΔG° (J.mol ⁻¹)			
			T=298.15 K	T=308.15 K	T=318.15 K	T=328.15 K
Cu	98.47	31458.92	2101.43	1116.77	132.12	-852.54
Pb	30.00	9476.21	530.44	230.40	-69.64	-369.68

4.5.2.3. Kinetik modelleme

Şekil 4.32’de başlangıç metal konsantrasyonları değiştirilerek (Cu(II) için; 100, 200 ve 400 ppm; Pb(II) için; 200, 400 ve 600 ppm) elde edilen sonuçlar, kaolin için yalancı birinci ve yalancı ikinci derece kinetik modeller uygulanmıştır. Yalancı ikinci derece kinetik modeline göre Cu(II) ve Pb(II) metallerinin regrasyon katsayısı (R^2) değerleri 1’e daha yakın çıkmıştır. Çizelge 4.15’e bakıldığında hesaplanan adsorpsiyon kapasite değerleri ile deneylerden elde edilen adsorpsiyon kapasite değerleri birbirine yakın olduğu için yalancı ikinci derece kinetik modelleme bu denge çalışmaları için uygun olmuştur. Bu durumda adsorpsiyonun türünü belirleyen en yavaş basamağının kimyasal adsorpsiyon olacağı söylenilebilir (Ho ve Mckay, 1999; Hasan ve ark., 2008)



Şekil 4.32. Kaolin üzerine Cu(II) ve Pb(II) adsorpsiyonu sonuçlarının farklı konsantrasyonlarda yalancı birinci ve yalancı ikinci dereceden hız eşitliğine uygulanabilirliği a) Cu(II)-yalancı birinci derece b) Cu(II)-yalancı ikinci derece c) Pb(II)-yalancı birinci derece d) Pb(II)-yalancı ikinci derece

Çizelge 4.15. Kaolin üzerine Cu(II) ve Pb(II) adsorpsiyonunun farklı konsantrasyonlarda elde edilen kinetik parametreleri

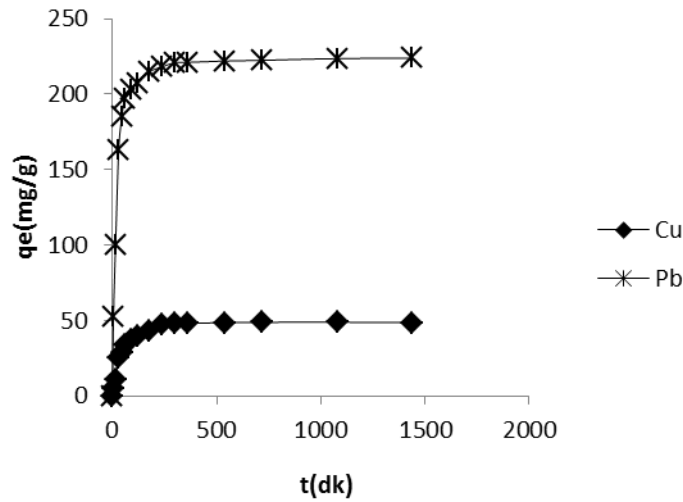
Metal	C_o	$q_e \text{ dny}$	Yalancı 1. derece model			Yalancı 2. derece model		
			k_1	$q_e \text{ hsp}$	R^2	k_2	$q_e \text{ hsp}$	R^2
Cu(II)	100	5.15	0.006	4.15	0.948	0.036	5.24	0.981
Cu(II)	200	9.72	0.006	6.82	0.971	0.002	9.92	0.998
Cu(II)	400	10.43	0.004	5.15	0.850	0.006	9.63	0.997
Pb(II)	200	20.61	0.007	10.95	0.949	0.002	20.75	0.999
Pb(II)	400	29.12	0.011	13.51	0.836	0.001	30.96	0.997
Pb(II)	600	32.90	0.006	15.11	0.726	0.001	32.90	1.000

4.6. Cu(II) ve Pb(II) Adsorpsiyonu- KAOLİN/ALJİNAT

4.6.1. Kaolin/Aljinat adsorpsiyon çalışmaları

4.6.1.1. Temas süresinin etkisi

Adsorpsiyon prosesini etkileyen önemli parametrelerden biri de temas süresidir. Dengeye gelme süresinin belirlenebilmesi için Kaolin-aljinat (Kao/Alj) kompoziti ile Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonunda farklı temas süresine karşı dengedeki adsorpsiyon kapasitesinin değişimi Şekil 4.33’de verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi adsorpsiyon süresinin artmasına bağlı olarak adsorplama kapasitesi ilk 45 dakika içerisinde hızlı bir şekilde artmıştır. 45-180 dakikalar arasında ise adsorplama kapasitesindeki artış yavaşlamıştır. 180. dakikadan sonra ise süre uzasa bile artışların önemsenmeyecek kadar az olduğu ve sistemin dengeye geldiği görülmüştür. (Kao/Alj)’nin Cu(II) ve Pb(II) iyonları için yapılan çalışmada dengeye ulaştığı süre 180 dakika olarak alınmış ve çalışmanın diğer kısımlarında temas süresi olarak 180 dakika uygulanmıştır.

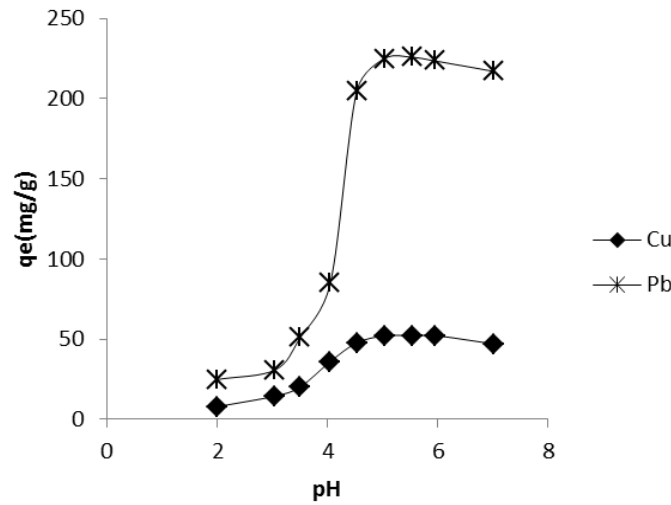


Şekil 4.33. (Kao/Alj) ile Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının zamanla adsorpsiyonu

4.6.1.2. pH etkisi

Şekil 4.34’de çözelti pH’sının değişimi; (Kao/Alj)’nin Cu(II) ve Pb(II) iyonları adsorpsiyonundaki davranışı sergilemektedir. Kaolin yapısındaki alüminyum ve silisyum oksijenin biriyle heteropolar bağ yapmadığı için oksijenin bir tanesi bölgesel

elektronegatifliğe sahiptir ve kationlar (Na, Ca, Ni, Cu, Pb) kristalin polarize olmuş kısmına yakalanırlar. Aljinat tabii bir polimer olarak bilinir. Yapısındaki zincir konfigürasyonu aljinat molekülünde çok sayıda serbest karboksilik grupları içermekte ve elektronegatif kovuklar oluşturmaktadır (Athanasakou ve ark., 2009). Bu kısımlar aljinatın metal adsorplama özelliğini arttırmaktadır. Aljinatın Cu(II) ve Pb(II)'ye olan ilgisi kalsiyuma olan ilgiden daha kuvvetlidir. Bu nedenle aljinat yapıdaki kalsiyum iyonları ile sulu çözeltideki Cu(II) ve Pb(II) iyonları arasında iyon değişimi olacaktır. Kalsiyum aljinatın kaolinin üzerine immobilizasyonundaki diğer bir avantaj aljinatın düzenli oluşum sağlaması ve kaolini mikro boyutta sabitlemesidir. Diğer taraftan kaolin yapısı pH 4-6 aralığında yüzeyinden proton giderilerek kaolin yüzey net bir negatif yükü yüklenmeye başlar. Bu nedenlerden dolayı pozitif yüklü olan Cu(II) ve Pb(II) iyonları ile kaolin yüzeyine kimyasal iyon değişimi yada elektrostatik etkileşime girecektir.



Şekil: 4.34. (Kao/Alj) için Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının adsorplanma kapasitelerinin pH ile değişimi

Şekil 4.34'den çıkarılan sonuçlarda; her iki metal için pH 2.0 civarında metal iyonların adsorplanma kapasitesi düşüktür. Pb(II) adsorpsiyonunda pH'nın 2.0'dan 4.0'a arttırılmasıyla yavaş bir artış olmakta ve daha sonra pH'nın 4.0'dan 4.5'e yükseltilmesi ile Pb(II) adsorpsiyonunda hızlı bir artışa neden olmuştur. Cu(II) için ise pH 2.0'den 5.0'e çıkmasıyla adsorplanan metal miktarında artış olmakta olmuştur. Her iki metal için pH 6'dan sonra kapasite düşmüştür. Cu(II) ve Pb(II) metal iyonları için

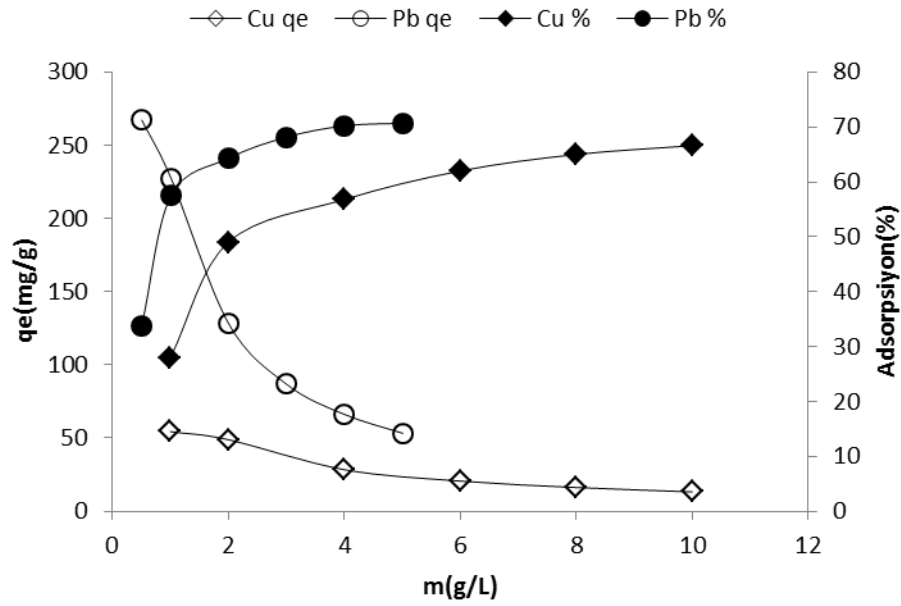
pH 5.0'de maksimum adsorplanma gerçekleşmiştir. Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonunda kompleks oluşum, elektrostatik etkileşim ve iyon değişimi gibi mekanizmaların etkili olduğu düşünülmektedir. Bundan sonraki çalışmalarda her iki metal için pH 5.0 kullanılmıştır. (Kao/Alj)'nin, etkin adsorpsiyon kapasitesi Cu(II) giderimi pH 5.0'de 52.13 mg/g ve Pb(II) için pH 5.0'de 225.32 mg/g olarak bulunmuştur.

Bizim sonuçlarımıza benzer olarak 2014 yılında Tan ve Ting, bentonitle immobilize ettikleri aljinat ile Cu(II) adsorpsiyonu için en uygun pH değerinin 4-5 arasında olduğunu rapor etmişlerdir. Wang ve ark. (2015) volkanik tefra'nın alkali hidrotermal dönüşümüyle oluşan zeolit (VT-Z) parçacıklarının kalsiyum iyonlarının çapraz bağlanmaları sorunucu aljinat-zeolit kompoziti (VT-Z/CA), sulu çözeltilerden Cu(II) iyonlarının uzaklaştırılmasında kullanılmak üzere üretmişler, VT-Z/CA kompoziti adsorban olarak kullanılarak kesikli sistem ile sulu ortamlardan Cu(II) iyonları uzaklaştırılması çalışmalarını araştırmışlarında optimum pH değerini 5.5 olarak bulunmuşlardır.

4.6.1.3. Adsorban miktarı etkisi

Başlangıç Cu(II) ve Pb(II) miktarı, ortam pH'sı, sıcaklık sabit tutularak (Kao/Alj) miktarı 1.0-10.0 g/L arasında değiştirilerek yapılan adsorpsiyon deneyleri ile Cu(II) metali tutma miktarı incelenmiş buna karşı 0.5-5.0 g/L arasında farklı adsorban dozlarında yapılan adsorpsiyon deneyleri ile Pb(II) metal tutma miktarı incelenmiştir. Şekil 4.35'de değişen adsorban miktarına karşı adsorpsiyon kapasiteleri ve % adsorpsiyon değerleri grafiklendirilmiştir. Cu(II) uzaklaştırılması için (Kao/Alj) miktarının 1 g/L'den 2 g/L'ye çıkması durumunda kapasite bir miktar azalmış 2 g/L'den 4 g/L'ye arttırıldığı zaman (Kao/Alj)'nin birim kütlesi başına adsorplanan Cu (II) iyon miktarının hızla azaldığı gözlemlenmiştir. Adsorban miktarının 4 g/L üzerine çıkarılması durumunda Cu(II) adsorplanma kapasitelerinin azaldığı görülmüştür. Buna karşılık, (Kao/Alj) miktarı arttırıldığı zaman % adsorpsiyonun grafikte erişilen plato değerine kadar arttığı (Cu(II) için 2 g/L) ve bu değerden sonra adsorban miktarının artması % adsorpsiyonu fazla etkilemediği görülmüştür. Bundan dolayı yapılacak olan deneylerde kullanılacak adsorban miktarları Cu(II) için 2 g/L olarak belirlenmiştir. Pb(II) uzaklaştırılması için (Kao/Alj) miktarının 0.5 g/L'den 1 g/L'ye çıkması durumunda kapasite Pb(II) için bir miktar azalmış 1 g/L'den 2 g/L'ye arttırıldığı zaman

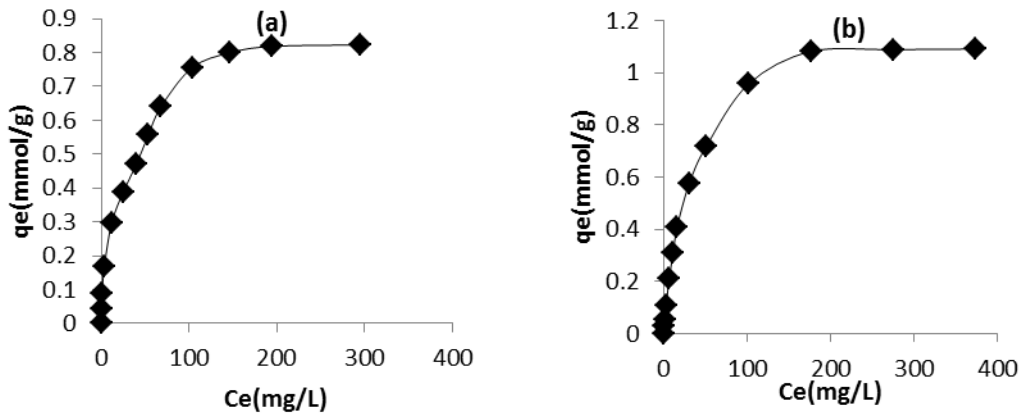
(Kao/Alj)'nin birim kütlesi başına adsorplanan Pb(II) iyon miktarının hızla azaldığı gözlemlenmiştir. Adsorban miktarının 2 g/L üzerine çıkarılması durumunda Pb(II) metalin adsorplanma kapasitelerinin azaldığı görülmüştür. Buna karşılık, (Kao/Alj) miktarı arttırıldığı zaman % adsorpsiyonun grafikte erişilen plato değerine kadar arttığı (Pb(II) için 1 g/L) ve bu değerden sonra adsorban miktarının artması % adsorpsiyonu fazla etkilemediği görülmüştür. Bundan dolayı yapılacak olan deneylerde kullanılacak adsorban miktarları Pb(II) için 1 g/L olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.35. (Kao/Alj) için Cu(II)-Pb(II) iyonlarının adsorplanma kapasite ve % adsorpsiyon değerlerinin adsorban dozu ile değişimi

4.6.1.4. Metal konsantrasyonu değişimi etkisi

Cu(II) ve Pb(II)'den farklı konsantrasyonlarda hazırlanılan örnek numuneler serisi (Kao/Alj) ile muamele edilerek metal iyonları için adsorpsiyon çalışmaları tamamlanmıştır. Şekil 4.36; denge konsantrasyonlarına (C_e) karşı değişen (Kao/Alj) adsorplama kapasitesi (q_e) değerleri grafiklendirilmiştir. Başlangıç metal iyon miktarının artmasıyla adsorpsiyonda önce hızlı bir artış görülmekte, sonra sabit değerlerde (plato çizgisi) kalmıştır. (Kao/Alj)'nin sınırlı sayıda aktif fonksiyonel grupları vardır ve sabit adsorban dozunda metal konsantrasyonu artışıyla adsorban yüzeyleri doygun hale gelebilmektedir. Böylece sabit adsorban dozuna karşılık değişen konsantrasyonlar için farklı maksimum adsorpsiyon değerlerine ulaşılır ve daha fazla metal ilave etmek adsorpsiyon değerini fazla artırmaz.



Şekil 4.36. (Kao/Alj) için farklı başlangıç a) Cu(II) ve b) Pb(II) iyonları konsantrasyonu ile adsorpsiyon kapasitesinin değişimi

4.6.2. Adsorpsiyon modellemesi

4.6.2.1. İzoterm modelleme

Cu(II) ve Pb(II)'nin farklı konsantrasyonlardaki çözeltileri ile yapılan adsorpsiyon deneylerinde denge derişimleriyle (Kao/Alj) kompozit adsorbanının kapasitesi arasındaki ilişki bir önceki basamakta izah edilmiştir. Bu verilerden faydalanılarak sistemin Freundlich, Langmuir, Scarthard ve D-R adsorpsiyon izotermine uyumluluğu analiz edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.16'da verilmiştir. Deneysel verilerin Freundlich izotermine ne kadar uyduğunu tespit etmek amacıyla Freundlich denkleminde (eşitlik 1.6.) göre K_f ve n sabit değerleri hesaplanılarak Çizelge 4.16'da verilmiştir. R^2 değerleri yüksek olup 1.0'a yaklaşmıştır. n değerleri de Cu(II) için 2.17, Pb(II) için 1.74 olarak bulunmuş ve bu değerlerin 1-10 arasında olması adsorpsiyonun elverişli olduğunu göstermiştir. Cu(II) adsorpsiyonu için Freundlich izotermi R^2 değerleri yüksek olup 1.0'a yaklaşmıştır ($R^2 > 0.95$). Veriler göz önüne alındığında Cu(II) adsorpsiyon denge çalışmasında Freundlich izotermine uyum sağlamaktadır. Dubinin-Radushkevich (D-R) İzotermi için eşitlik 1.7. kullanılarak X_m , K ve E sabit değerler hesaplanmıştır. Adsorpsiyon enerjisi (E_{ad}) değeri Cu(II) için 13.36 kJ/mol; Pb(II) için ise 17.68 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Bu değerlerin Cu(II) için 8 kJ/mol'den yüksek 16 kJ/mol'den düşük olduğu görülmektedir. Ortalama adsorpsiyon enerjisi (E_{ad}) değerinin 8 kJ/mol'den yüksek 16 kJ/mol'den düşük olması; adsorpsiyonun, kimyasal adsorpsiyon ile de ilgili olabileceğini ve adsorpsiyonun iyon

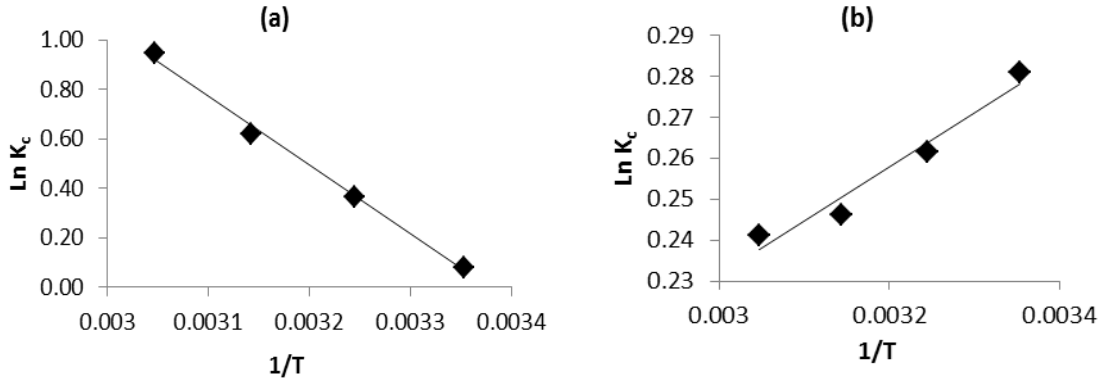
değiştirme şeklinde olabileceğini kuvvetlendirmektedir. Pb(II) için ise (E_{ad}) değerinin 16 kJ/mol'den yüksek olduğu görülmektedir. (E_{ad}) değerinin 16 kJ/mol'den yüksek olması durumunda kimyasal adsorpsiyonun daha baskın olabileceğini kuvvetlendirmektedir. Cu(II) ve Pb(II) iyonları adsorpsiyonunda Scatchard eğrisinden Q_s , K_s sabit değerler elde edilerek Çizelge 4.16'da gösterilmiştir. Bu izotermde Cu(II) için R^2 değeri 0.89, maksimum kapasitesi 55.16 mg/g olarak bulunmuş olup Langmuir izotermi desteklediği sonucu çıkarılmıştır. Pb(II) için ise Scatchard izoterminden hesaplanan maksimum kapasite 243.58 mg/g olarak bulunmuş (R^2 ; 0.98) ve Langmuir izotermi desteklediği sonucu çıkarılmıştır. Denge eğrisinin Langmuir izotermine uygunluğu araştırılmış ve eşitlik 1.3. kullanılarak Langmuir denkleminde q_m ve b katsayılar hesaplanıp Çizelge 4.16'da verilmiştir. R^2 değerleri yüksek olup 1.0'a yaklaşmıştır. Adsorpsiyonun uygunluğu hakkında bilgi R_L ile de desteklenmektedir. Bu değer 0 ve 1 arasında olması adsorpsiyonun uygunluğunu gösterir. R_L değerleri Cu(II) için 0.114; Pb(II) için ise 0.033 olarak bulunmuştur. Bütün bu veriler göz önüne alındığında Cu(II) ve Pb(II) adsorpsiyon denge çalışmasında Langmuir izotermi daha uygun olmaktadır. Langmuir izotermine göre maksimum kapasite (q_m); Cu(II) için 59.52 mg/g; Pb(II) için ise 238.10 mg/g olarak bulunmuştur.

Çizelge 4.16. Cu(II) ve Pb(II) metallerinin (Kao/Alj) ile gideriminde izoterm sabitleri

Metal	Freundlich İzotermi			Langmuir İzotermi			Scatchard İzotermi			D-R İzotermi			
	K_f	n	R^2	q_m	b	R^2	Q_s	K_s	R^2	X_m	K	E_{ad}	R^2
Cu	5.20	2.17	0.974	59.52	0.04	0.985	55.16	0.05	0.892	1.59	0.0028	13.36	0.994
Pb	12.24	1.74	0.941	238.10	0.07	0.999	243.58	0.06	0.983	1.68	0.0016	17.68	0.901

4.6.2.2. Termodinamik modelleme

(Kao/Alj) ile Cu(II), Pb(II) adsorpsiyon denge çalışmalarında termodinamik parametreler (ΔH° , ΔS° ve ΔG°) farklı sıcaklıklarda (25 °C, 35 °C, 45 °C ve 55 °C) deneyler için çalışılmıştır. Şekil 4.37'de çizilen grafiklerden ΔH° , ΔS° ve ΔG° değerleri hesaplanmış ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4.17'de verilmiştir.



Şekil 4.37. (Kao/Alj) ile a) Cu(II) ve b) Pb(II) iyonlarının sıcaklığa karşı dağılıma katsayıları değişimi

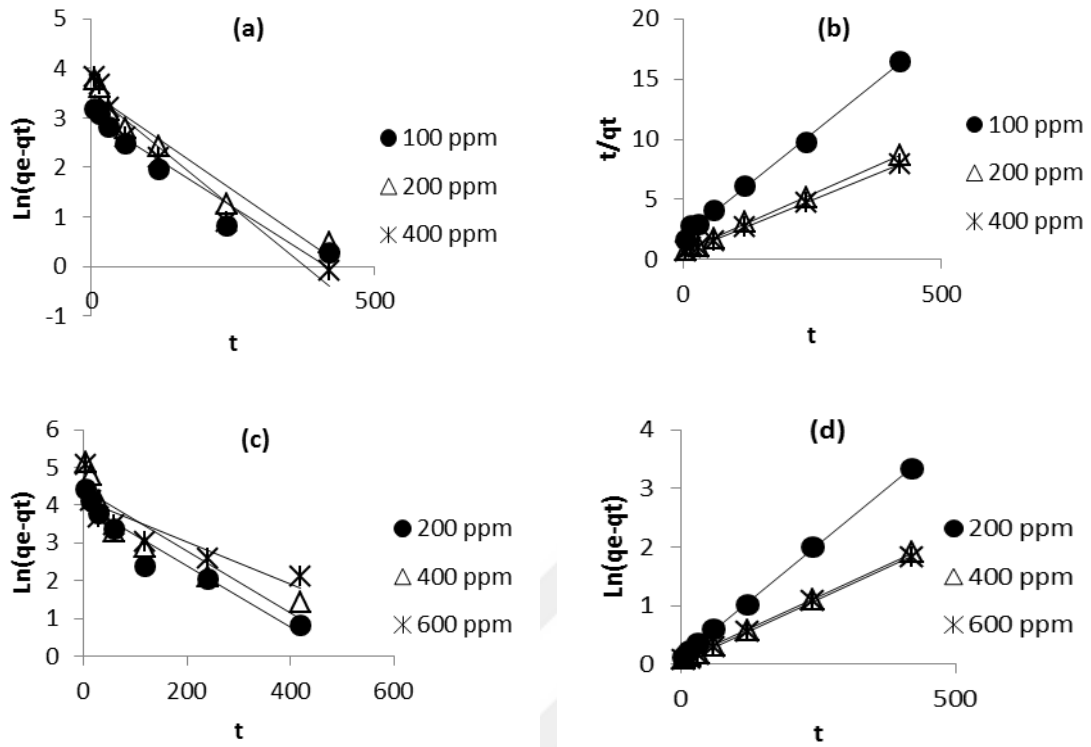
Her iki metal için ΔH° ve ΔS° değerleri pozitif, ΔG° değerleri ise negatif bulunmuştur. ΔS° değerlerinin pozitif çıkması adsorpsiyonla entropinin (düzensizliğin) arttığına işaretler. ΔH° değerlerinin pozitif olması ile metal iyonlarının adsorpsiyonun endotermik olup sıcaklığın artmasıyla beraber metal iyonlarının hareketliliği arttığı anlaşılmaktadır. ΔG° değerlerinin negatif olması ise adsorpsiyonun normal şartlarda kendiliğinden gerçekleşebildiğini göstermektedir.

Çizelge 4.17. (Kao/Alj) üzerinde Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonu için termodinamik parametreler

Metal	ΔS° (J. K ⁻¹ .mol ⁻¹)	ΔH° (J.mol ⁻¹)	ΔG° (J.mol ⁻¹)			
			T=298.15 K	T=308.15 K	T=318.15 K	T=328.15 K
Cu	751.68	15229.00	-177.90	-694.65	-1211.40	-1728.15
Pb	8.77	1910.17	-703.53	-791.19	-878.86	-966.52

4.6.2.3. Kinetik modelleme

Kinetik verilerinin bulunması için farklı metal konsantrasyonlarında (Kao/Alj) ile (Kao/Alj)-Cu(II) ve Pb(II) denge çalışmaları yapılmıştır. Şekil 4.38'de konsantrasyon değiştirilerek (Cu(II) için; 100, 200 ve 400 ppm; Pb(II) için; 200, 400 ve 600 ppm) elde edilen sonuçlar; (Kao/Alj) için yalancı birinci ve yalancı ikinci derece kinetik modeller uygulanmıştır. Yalancı ikinci derece kinetik modeline göre Cu(II) ve Pb(II) metallerinin regresyon katsayısı (R^2) değerleri 1'e daha yakın çıkmıştır. Çizelge 4.18'e bakıldığında hesaplanan adsorpsiyon kapasite değerleri ile deneylerden elde edilen adsorpsiyon kapasite değerleri birbirine yakın olduğu için yalancı ikinci derece kinetik modelleme bu denge çalışmaları için uygun olmuştur.



Şekil 4.38. (Kao/Alj) üzerine Cu(II) ve Pb(II) adsorpsiyonu sonuçlarının farklı konsantrasyonlarda yalancı birinci ve yalancı ikinci dereceden hız eşitliğine uygulanabilirliği **a)** Cu(II)-yalancı birinci derece **b)** Cu(II)-yalancı ikinci derece **c)** Pb(II)-yalancı birinci derece **d)** Pb(II)-yalancı ikinci derece

Çizelge 4.18. (Kao/Alj) üzerine Cu(II) ve Pb(II) adsorpsiyonunun farklı konsantrasyonlarda elde edilen kinetik parametreleri

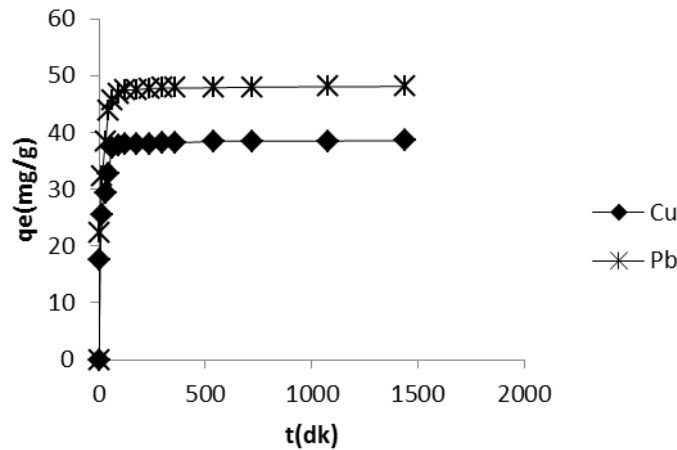
Metal	C_o	$q_e \text{ dny}$	Yalancı 1. derece model			Yalancı 2. derece model		
			k_1	$q_e \text{ hsp}$	R^2	k_2	$q_e \text{ hsp}$	R^2
Cu(II)	100	26.82	0.007	20.20	0.948	0.0006	29.16	0.997
Cu(II)	200	50.00	0.008	33.09	0.949	0.0005	53.19	0.998
Cu(II)	400	53.71	0.009	33.61	0.951	0.0005	57.47	0.998
Pb(II)	200	128.25	0.008	55.65	0.926	0.0005	129.87	1.000
Pb(II)	400	224.90	0.008	76.85	0.856	0.0003	227.27	1.000
Pb(II)	600	237.80	0.007	62.94	0.752	0.0006	232.56	1.000

4.7. Cu(II) ve Pb(II) Adsorpsiyonu- AT KESTANESİ KABUĞU

4.7.1. (AKK) adsorpsiyon çalışmaları

4.7.1.1. Temas süresinin etkisi

(AKK) ile Cu(II) ve Pb(II) iyonları maksimum adsorpsiyon sağlayabilmek için dengeye ulaşma süresini belirleyebilmek için farklı temas sürelerine göre adsorpsiyon kapasitesinin değişimi Şekil 4.39’da gösterilmiştir. Çalışılan temas sürelerindeki gram (AKK) başına adsorplanan Cu(II) veya Pb(II) miktarlarına karşı sürenin grafiği Şekil 4.39’da görülmektedir. Şekilde görüldüğü gibi ilk 30 dakika içerisinde sürenin arttırılmasına bağlı olarak adsorplama kapasitesi hızlı bir şekilde artmıştır. 30 dakikadan 60 dakikaya arttırılırken ise adsorplama kapasitesindeki artışın gittikçe yavaşladığı görülmüştür. 60. dakikadan sonra ise sürenin uzatılması ile artışın önemsenmeyecek kadar az olduğu ve sistemin dengeye geldiği görülmüştür. (AKK)’nin Cu(II) ve Pb(II) iyonları adsorpsiyon çalışmalarında dengeye ulaşma süresi 60 dakika olarak kabul edilmiş ve çalışmanın diğer kısımlarında temas süresi 60 dakika uygulanmıştır. Pavan ve ark., tarafından (2006) yılında, çin portakalı ile Pb(II) adsorpsiyonu çalışmalarında optimum süre sonuçlarımıza benzer olarak 60 dakika bulunmuştur.

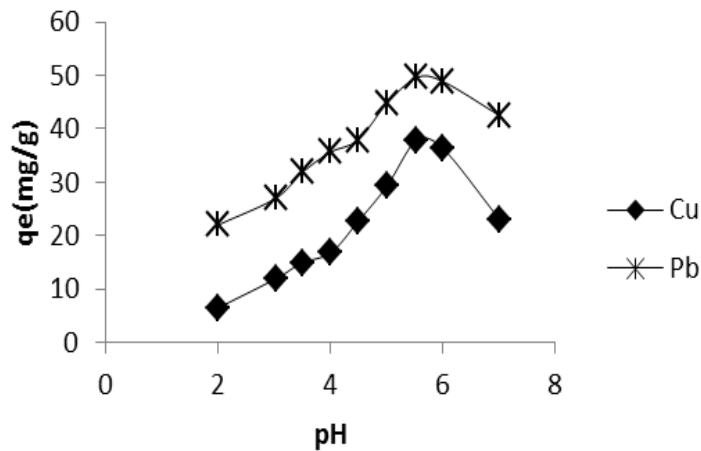


Şekil 4.39. (AKK) ile Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının zamanla adsorpsiyonu

4.7.1.2. pH etkisi

Şekil 4.40’da çözelti pH’sının değişimi; (AKK)’nin Cu(II) ve Pb(II) iyonları adsorpsiyonundaki davranışı sergilemektedir. Düşük pH değerlerinde (AKK) yüzeyi H^+

iyonlarıyla protonlanarak kabuğun pozitif yüklenmesi sağlanır. H^+ iyonlarının fazla olması ortamlarda Cu(II) ve Pb(II) ağır metalleriyle rekabete girerek ağır metallerin elektrostatik kuvvetlerle adsorpsiyonunu azaltır (Nomanbhay ve Palanisany, 2005). Her iki metal için pH 2.0 civarında metal iyonların adsorplanma kapasitesi düşük olduğu şekilde görülmektedir. Yüksek pH değerlerinde bu rekabet azalacak ve metal adsorpsiyonu artacaktır. Bundan dolayı Cu(II) adsorpsiyonunda pH'nın 2.0'dan 4.0'a arttırılmasıyla yavaş bir artış olmakta ve daha sonra pH'nın 4.0'dan 5.5'e yükseltilmesi ile Cu(II) adsorpsiyonunda hızlı bir artışa neden olduğu düşünülmektedir. Pb(II) için ise pH 2.0'den 5.5'e çıkmasıyla adsorplanan metal miktarında artış olmakta olmuştur. Cu(II) ve Pb(II) metal iyonları için pH 5.5'de maksimum adsorplanma gerçekleşmiş pH 5.5'den sonra kapasitede düşme başlamıştır. Cu(II) ve Pb(II)'nin adsorplanmasında kompleks oluşum, elektrostatik etkileşim ve iyon değişimi gibi mekanizmaların etkili olduğu düşünülmektedir. Bundan sonraki çalışmalarda her iki metal için pH 5.5 kullanılmıştır. (AKK)'nın, etkin adsorpsiyon kapasitesi Cu(II) giderimi pH 5.5'de 37.95 mg/g ve Pb(II) için pH 5.5'de 49.65 mg/g olarak bulunmuştur.

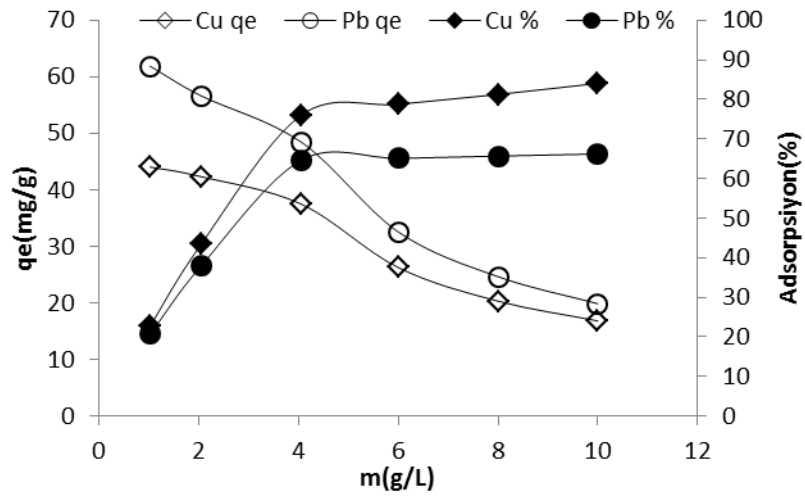


Şekil 4.40. (AKK) için Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının adsorplanma kapasitelerinin pH ile değişimi

Yao ve ark., (2010), Cu(II) iyonlarını kestane kabukları ile adsorpsiyonunda kapasiteye pH'ın etkisini çalışmalarında pH 2-6 aralığında çalışmışlardır. pH değerinin artması ortamda H^+ iyon konsantrasyonunun azalmasını sağladığı için Cu(II) iyonlarının gideriminin artışına neden olduğunu belirtmişlerdir. Çalışmalarında bizim sonuçlarımızda olduğu gibi optimum pH'ı 5 olarak bulmuşlardır.

4.7.1.3. Adsorban miktarı etkisi

Cu(II) ve Pb(II) iyonları (AKK) üzerine adsorpsiyonuna (AKK) miktarının etkisi incelenmiştir. Şekil 4.41’de 1.0-10.0 g/L arasında değişen adsorban miktarına karşı değişen adsorpsiyon kapasiteleri ve % adsorpsiyon değerleri grafiklendirilmiştir. (AKK) miktarının 1 g/L’den 4 g/L’ye çıkması durumunda kapasite her iki metal için bir miktar azalmış 4 g/L’den 6 g/L’ye arttırıldığı zaman (AKK)’nin birim kütlesi başına adsorplanan Cu(II) ve Pb(II) iyon miktarlarının hızla azaldığı gözlemlenmiştir. (AKK) dozunun 6 g/L üzerine çıkarılması durumunda her iki metalin adsorplanma kapasitelerinin yavaşlayarak azaldığı görülmüştür. Buna karşılık, (AKK) miktarı arttırıldığı zaman % adsorpsiyonun grafikte erişilen plato değerine kadar arttığı (Cu(II) ve Pb(II) için 4 g/L) ve bu değerden sonra adsorban miktarının artması % adsorpsiyonu fazla etkilemediği görülmüştür. Bundan dolayı yapılacak olan deneylerde kullanılacak adsorban miktarları Cu(II) ve Pb(II) için 4 g/L olarak belirlenmiştir.

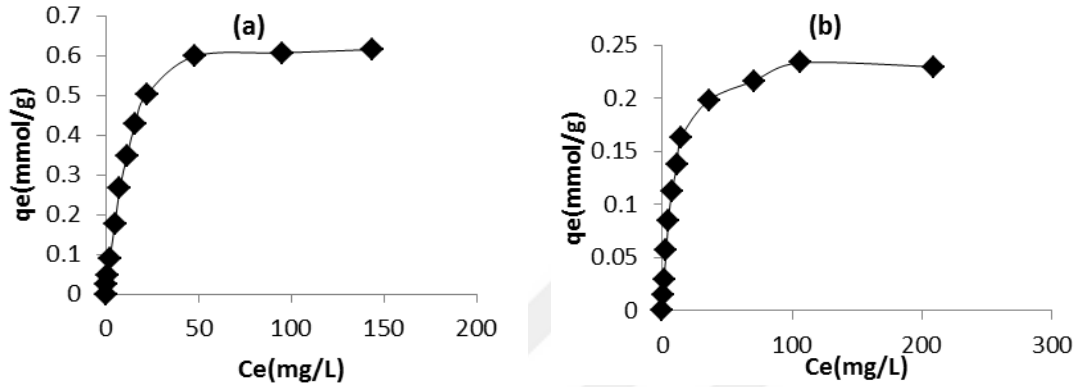


Şekil 4.41. (AKK) için Cu(II)-Pb(II) iyonlarının adsorplanma kapasite ve % adsorpsiyon değerlerinin adsorban dozu ile değişimi

4.7.1.4. Metal konsantrasyonu değişimi etkisi

Farklı konsantrasyonlarda Cu(II) ve Pb(II) iyonları içeren çözeltiler (AKK) ile muamele edilerek metal iyonları için adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Şekil 4.42; denge konsantrasyonlarına (C_e) karşı değişen (AKK) adsorplama kapasitesi (q_e) değerleri grafiklendirilmiştir. Başlangıç metal iyon miktarının artmasıyla adsorpsiyonda önce hızlı bir artış görülmekte, sonra sabit değerlerde (plato çizgisi) kalmıştır.

(AKK)'nin sınırlı sayıda aktif fonksiyonel grupları vardır ve sabit adsorban dozunda metal konsantrasyonu artışıyla adsorban yüzeyleri doygun hale gelebilmektedir. Böylece sabit adsorban dozuna karşılık değişen konsantrasyonlar için farklı maksimum adsorpsiyon değerlerine ulaşılır ve daha fazla metal ilave etmek adsorpsiyon değerini fazla artırmaz.



Şekil 4.42. (AKK) için farklı başlangıç a) Cu(II) ve b) Pb(II) iyonları konsantrasyonu ile adsorpsiyon kapasitesinin değişimi

4.7.2. Adsorpsiyon modellemesi

4.7.2.1. İzoterm modelleme

Cu(II) ve Pb(II)'nin farklı konsantrasyonlardaki çözeltilerden (AKK) ile adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Değiştirilen konsantrasyona karşı adsorpsiyon miktarları hesaplanmıştır. Deneylerde elde edilen sonuçlardan dengeye erişildiğinde adsorplanan ve çözelti ortamında kalan metal iyonları ölçülerek Freundlich, Langmuir, Scarthard ve D-R adsorpsiyon izotermine uyumluluğu analiz edilmiştir. Sonuçlar Çizelge 4.19'da verilmiştir. Deneysel verilerin Freundlich izotermine ne kadar uyduğunu tespit etmek amacıyla Freundlich denkleminden(eşitlik 1.6.) göre K_f ve n sabit değerleri hesaplanılarak Çizelge 4.19'da verilmiştir. n değerleri de Cu(II) için 1.79, Pb(II) için 1.95 olarak bulunmuş ve bu değerlerin 1-10 arasında olması adsorpsiyonun elverişli olduğunu gösterir. Dubinin-Radushkevich (D-R) İzotermi için eşitlik 1.7. kullanılarak X_m , K ve E sabit değerler hesaplanmıştır. Adsorpsiyon enerjisi (E_{ad}) değeri Cu(II) için 16.01 kJ/mol; Pb(II) için ise 19.61 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Cu(II) için bu değer 8-16 kJ/mol aralığında olması; adsorpsiyonun, kimyasal adsorpsiyon ile de ilgili olabileceği ve adsorpsiyonun iyon değiştirme şeklinde

olabileceğini kuvvetlendirmektedir. Pb(II) için ise ortalama adsorpsiyon enerjisi (E_{ad}) değerinin 16 kJ/mol'den yüksek olması; adsorpsiyonun daha çok kimyasal adsorpsiyonla gerçekleştiğini kuvvetlendirmektedir. Cu(II) adsorpsiyonunda Scatchard eğrisi için eşitlik 1.10. kullanılır ve Q_s , K_s sabit değerler elde edilerek Çizelge 4.19'da gösterilmiştir. Bu izotermde Cu(II) için R^2 değeri 0.97, maksimum kapasitesi 42.24 mg/g olarak bulunmuş olup Langmuir izotermi desteklediği sonucu çıkarılmıştır. Pb(II) için ise maksimum kapasitesi 50.01 mg/g olarak bulunmuş olup Scatchard izotermi Langmuir izotermi desteklediği sonucu çıkarılmıştır (R^2 ; 0.97). Denge eğrisinin Langmuir izotermine uygunluğu araştırılmış ve eşitlik 1.3. kullanılarak Langmuir denkleminde q_m ve b katsayılar hesaplanıp Çizelge 4.19'da verilmiştir. R^2 değerleri yüksek olup 1.0'a yaklaşmıştır. Adsorpsiyonun uygunluğu hakkında bilgi R_L ile de desteklenmektedir. Bu değer 0 ve 1 arasında olması adsorpsiyonun uygunluğunu gösterir. R_L değerleri Cu(II) için 0.031; Pb(II) için ise 0.020 olarak bulunmuştur. R_L değerlerinin 0-1 arasında olup bütün bu veriler göz önüne alındığında Cu(II) ve Pb(II) adsorpsiyon denge çalışmasında Langmuir izotermi daha uygun olmaktadır. Langmuir izotermine göre maksimum kapasite (q_m); Cu(II) için 41.15 mg/g; Pb(II) için ise 49.26 mg/g olarak bulunmuştur. (2009) yılında Vazquez ve ark., kestane kabuklarını ile Pb(II), Cu(II) ve Zn(II) iyonları giderimi çalışmışlardır. Elde ettikleri sonuçlara göre proseslerine Freundlich, Langmuir, Redlich–Peterson izotermi arasında en uygun olanın Langmuir izotermi olduğunu görmüşlerdir.

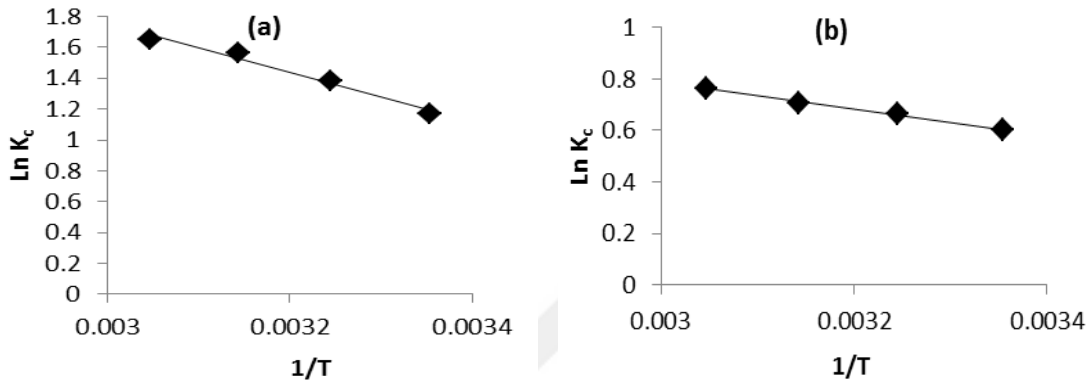
Çizelge 4.19. Cu(II) ve Pb(II) metallerinin (AKK) ile gideriminde izoterm sabitleri

Metal	Freundlich İzotermi			Langmuir İzotermi			Scatchard İzotermi			D–R İzotermi			
	K_f	n	R^2	q_m	b	R^2	Q_s	K_s	R^2	X_m	K	E	R^2
Cu	4.18	1.79	0.918	41.15	0.16	0.999	42.24	0.13	0.970	0.96	0.0018	16.01	0.904
Pb	5.68	1.95	0.903	49.26	0.16	0.999	50.01	0.14	0.969	0.36	0.0013	19.61	0.918

4.7.2.2. Termodinamik modelleme

(AKK) ile Cu(II), Pb(II) adsorpsiyon denge çalışmalarında termodinamik parametreler (ΔH° , ΔS° ve ΔG°) farklı sıcaklıklarda (25 °C, 35 °C, 45 °C ve 55 °C) deneyler için çalışılmıştır Şekil 4.43'de çizilen grafiklerden ΔH° , ΔS° ve ΔG° değerleri hesaplanmış ve elde edilen sonuçlar çizelge 4.20'de verilmiştir. Her iki metal için ΔH° ve ΔS° değerleri pozitif, ΔG° değerleri ise negatif bulunmuştur. ΔS° değerlerinin pozitif çıkması adsorpsiyonla entropisinin arttığına işarettir. ΔH° değerlerinin pozitif olması

metal iyonlarının adsorpsiyonun endotermik olup sıcaklığın artmasıyla beraber metal iyonlarının hareketliliği artarak (AKK) yüzeyine doğru sürüklenmesine neden olmuştur. Sıcaklığın artmasıyla (AKK)'nın dengede değişim esnasında aktifliği artmıştır. ΔG° 'nin negatif değerlerde olması adsorpsiyon olayının kendiliğinden olma eğiliminde ve termodinamik olarak istemli olduğunu gösterir.



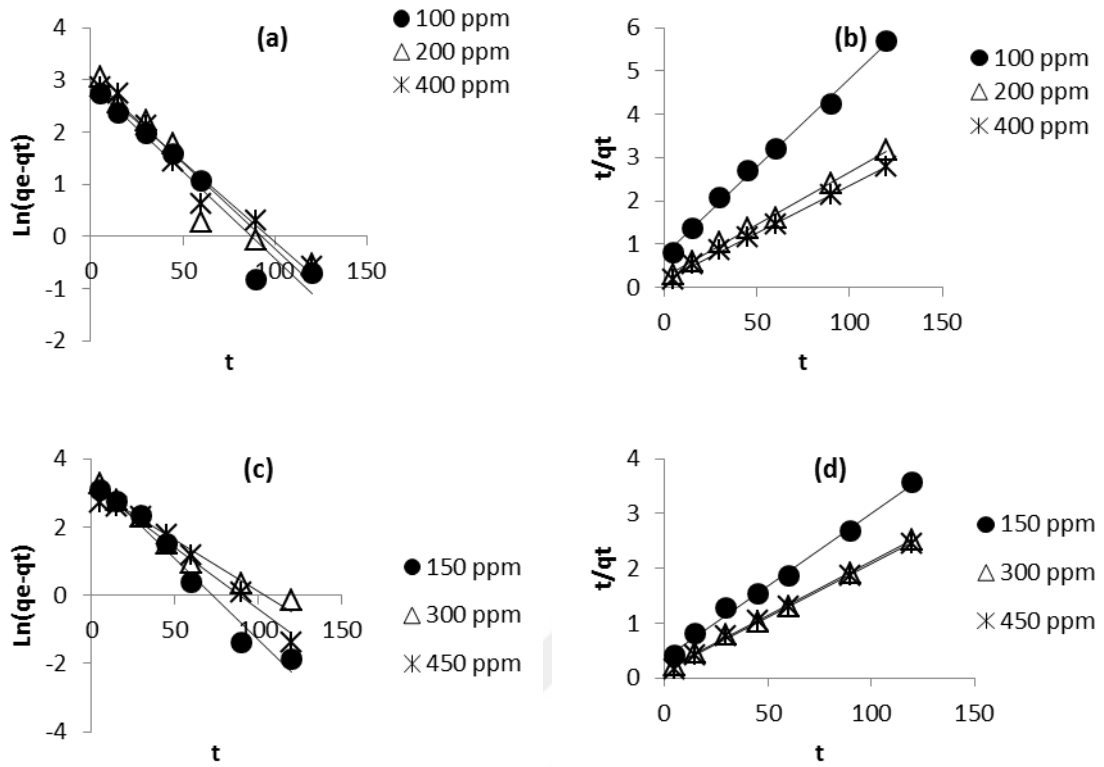
Şekil 4.43. (AKK) ile a) Cu(II) ve b) Pb(II) iyonlarının sıcaklığa karşı dağılıma katsayıları değişimi

Çizelge 4.20. (AKK) üzerinde Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonu için termodinamik parametreler

Metal	ΔS° (J. K ⁻¹ .mol ⁻¹)	ΔH° (J.mol ⁻¹)	ΔG° (J.mol ⁻¹)			
			T=298.15 K	T=308.15 K	T=318.15 K	T=328.15 K
Cu	54.528	13297.22	-2960.19	-3505.46	-4050.74	-4596.02
Pb	19.532	4323.64	-1499.86	-1695.18	-1890.50	-2085.82

4.7.2.3. Kinetik modelleme

Kinetik parametrelerin belirlenmesi için farklı metal konsantrasyonlarında (Cu(II) için; 100, 200 ve 400 ppm; Pb(II) için; 150, 300 ve 450 ppm) yapılan çalışmalar (AKK) için yalancı birinci ve yalancı ikinci derece kinetik modeller uygulanmıştır (Şekil 4.44). Yalancı ikinci derece kinetik modeline göre Cu(II) ve Pb(II) metallerinin regresyon katsayısı (R^2) değerleri 1'e daha yakın çıkmıştır. Çizelge 4.21'e bakıldığında hesaplanan adsorpsiyon kapasite değerleri ile deneylerden elde edilen adsorpsiyon kapasite değerleri birbirine yakın olduğu için yalancı ikinci derece kinetik modelleme bu denge çalışmaları için uygun olduğu kabul edilmiştir.



Şekil 4.44. (AKK) üzerine Cu(II) ve Pb(II) adsorpsiyonu sonuçlarının farklı konsantrasyonlarda yalancı birinci ve yalancı ikinci dereceden hız eşitliğine uygulanabilirliği **a)** Cu(II)-yalancı birinci derece **b)** Cu(II)-yalancı ikinci derece **c)** Pb(II)-yalancı birinci derece **d)** Pb(II)-yalancı ikinci derece

Çizelge 4.21. Ca-aljinat üzerine Cu(II) ve Pb(II) adsorpsiyonunun farklı konsantrasyonlarda elde edilen kinetik parametreleri

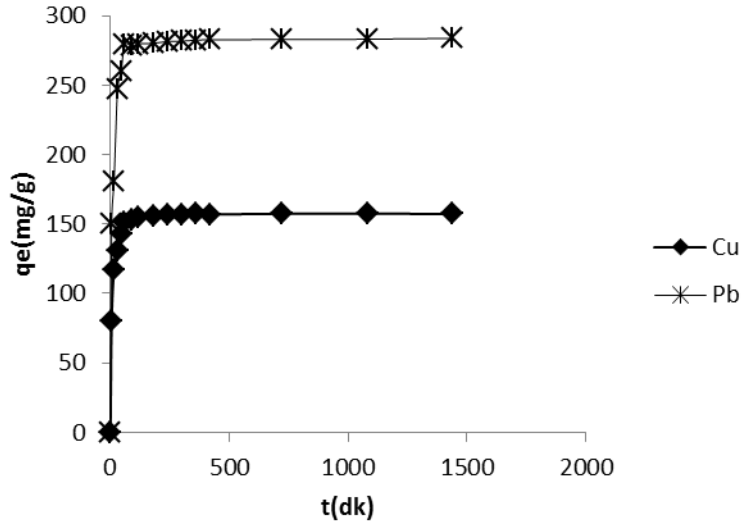
Metal	C_o	$q_{e\,dny}$	Yalancı 1. derece model			Yalancı 2. derece model		
			k_1	$q_{e\,hsp}$	R^2	k_2	$q_{e\,hsp}$	R^2
Cu(II)	100	21.63	0.033	18.42	0.938	0.002	24.57	0.996
Cu(II)	200	38.57	0.033	21.09	0.926	0.003	40.98	0.997
Cu(II)	400	42.50	0.031	19.54	0.965	0.003	45.46	0.998
Pb(II)	150	33.82	0.048	31.27	0.973	0.002	38.02	0.995
Pb(II)	300	48.33	0.030	22.96	0.957	0.003	50.76	0.999
Pb(II)	450	49.20	0.036	24.51	0.980	0.003	51.02	0.997

4.8. Cu(II) ve Pb(II) Adsorpsiyonu- SİTRİK ASİTLE MODİFİYE EDİLMİŞ AT KESTANESİ KABUĞU

4.8.1. (AKK-SA) adsorpsiyon çalışmaları

4.8.1.1. Temas süresinin etkisi

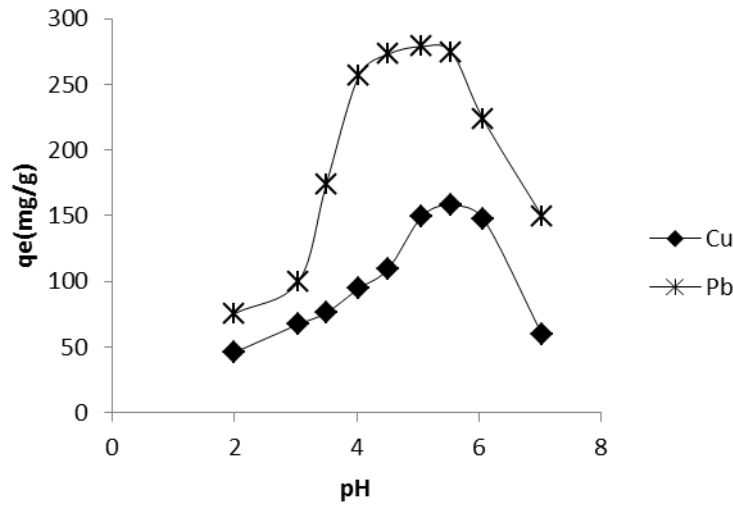
Sitrik asit ile modifiye edilen at kestanesi kabuğu (AKK-SA) ile Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonunda temas süresinin etkisini daha iyi görebilmek için temas süresine karşı adsorpsiyon kapasitelerinin değişimi Şekil 4.45’de verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi adsorpsiyon süresinin artmasına bağlı olarak adsorplama kapasitesi ilk 15 dakika içerisinde hızlı bir şekilde artmıştır. 15-60 dakikalar arasında ise adsorplama kapasitesindeki artış yavaşlamıştır. 60. dakikadan sonra ise süre uzasa bile artışların önemsenmeyecek kadar az olduğu ve sistemin dengeye geldiği görülmüştür. (AKK-SA)’nın Cu(II) ve Pb(II) iyonları için yapılan çalışmada dengeye ulaştığı süre 60 dakika olarak alınmış ve çalışmanın diğer kısımlarında temas süresi olarak 60 dakika uygulanmıştır.



Şekil 4.45. (AKK-SA) ile Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının zamanla adsorpsiyonu

4.8.1.2. pH etkisi

Şekil 4.46’da çözelti pH’sının değişimi; (AKK-SA)’nın Cu(II) ve Pb(II) iyonları adsorpsiyonundaki davranışı sergilemektedir. Adsorpsiyon işleminde, çözeltinin pH’sı, adsorbandaki fonksiyonel grupların aktivitesini ve metal iyonların rekabetini etkilediği için önemli bir parametredir (Veglio ve Beolchini, 1997).

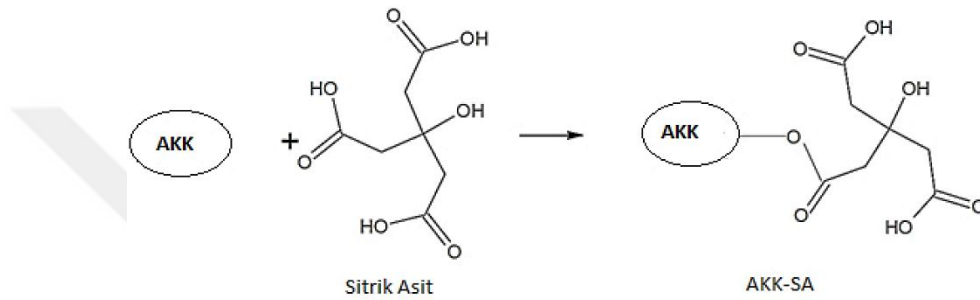


Şekil 4.46. (AKK-SA) için Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının adsorplanma kapasitelerinin pH ile değişimi

Şekil 4.46’dan çıkarılan sonuçlarda; her iki metal için pH 2.0 civarında metal iyonların adsorplanma kapasitesi düşüktür. Çünkü $pH < 3.0$ şartlarında (AKK-SA) yüzeyinin protonasyon arttığı için Cu(II) ve Pb(II) iyonları adsorpsiyonu azalmaktadır. Cu(II) adsorpsiyonunda pH’nın 2.0’den 4.0’a arttırılmasıyla yavaş bir artış olmakta ve daha sonra pH’nın 4.0’den 5.0’a arttırılmasıyla hızlı bir artış olmakta ve daha sonra pH’nın 5.0’den 6.0’a yükseltilmesi Cu(II) tutma miktarını önemli derecede değiştirmemektedir. Pb(II) için ise pH’nın 2.0’den 3.0’a arttırılmasıyla çok yavaş bir artış olmakta ve daha sonra pH 3.0’den 4.0’a çıkmasıyla adsorplanan metal miktarında hızlı bir artış olmakta ve daha sonra pH’nın 4.0’den 6.0’a yükseltilmesi ile Pb(II) tutma miktarı değiştirmemektedir. Cu(II) ve Pb(II)’nin adsorplanmasında kompleks oluşum, elektrostatik etkileşim ve iyon değişimi gibi mekanizmaların etkili olduğu düşünülmektedir. Cu(II) ve Pb(II) metal iyonları için pH 5.0 ve 6.0 arasındaki fark çok az olduğundan bundan sonraki çalışmalarda her iki metal için pH 5.5 kullanılmıştır. (AKK-SA)’nın, etkin adsorpsiyon kapasitesi Cu(II) giderimi pH 5.5’de 157.79 mg/g ve

Pb(II) için pH 5.5’de 274.62 mg/g olarak bulunmuştur. Cu(II) ve Pb(II) çözeltilerinin pH’nın arttırılması ile ($3 < \text{pH} < 6$), (AKK-SA) yüzeyinde bulunan H^+ ile Cu(II) ve Pb(II) iyonları arasındaki rekabet azaldığı için adsorpsiyonun arttığı söylenebilir. Diğer taraftan (AKK-SA) Cu(II) ve Pb(II) iyonları adsorplama kapasitelerinin artması sitrik asitten gelen $-\text{COOH}$ gruplarından kaynaklanmaktadır.

(AKK) yapısında bulunan $-\text{COOH}$ gruplarına sitrik asitten de eklenmesiyle fonksiyonel grup sayısı yüzeyde arttırılarak Cu(II) ve Pb(II) iyonları adsorpsiyonu arttırılmıştır (Şekil 4.47).



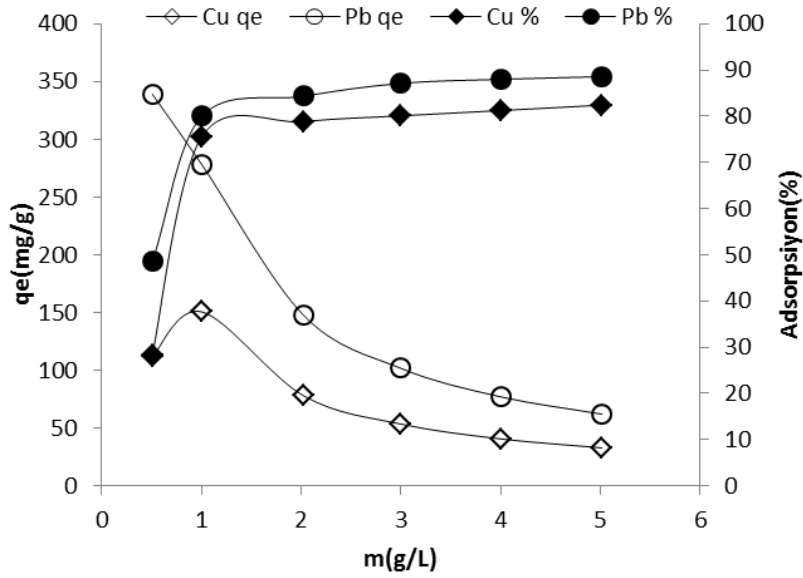
Şekil 4.47. Atkestanesi kabuğunun sitrik asitle kimyasal modifikasyon şeması

Zhu ve ark., (2008) sitrik asitle modifiye ettikleri soya fasülyesi samanı ile Cu(II) adsorpsiyonu çalışmalarında pH 2-6 aralığında seçmişler ve optimum pH’ı 5 olarak belirlemişlerdir. $\text{pH} > 3$ değerlerde yapıdaki $-\text{COOH}$ gruplarının $-\text{COO}^-$ formuna geçtiği ve pozitif yüklü olan bakır iyonlarını adsorpladığı şeklinde izah etmişlerdir. $\text{pH} > 6.3$ değerlerde ise Cu(II)’nin $\text{Cu}(\text{OH})_2$ halinde çökeceğine belirtmişlerdir.

4.8.1.3. Adsorban miktarı etkisi

Adsorpsiyon prosesinde adsorban miktarı önemli bir parametredir. Kesikli kap çalışmalarında 0.5-5.0 g/L arasında değiştirilen (AKK-SA) dozlarda adsorpsiyon deneyleri yapılarak metal tutma miktarları incelenmiştir. Değişen (AKK-SA) miktarına karşı % adsorpsiyon ve adsorpsiyon kapasitesi değişimi değerleri Şekil 4.48’de grafiklendirilmiştir. (AKK-SA) miktarının 0.5 g/L’den 1 g/L’ye çıkması durumunda kapasite Pb(II) iyonları için bir miktar azalmış 1 g/L’den 2 g/L’ye arttırıldığı zaman (AKK-SA)’nın birim kütlesi başına adsorplanan Pb(II) iyon miktarlarının hızla azaldığı gözlemlenmiştir. Adsorban miktarının 2 g/L üzerine çıkarılması durumunda Pb(II) adsorplanma kapasitelerinin azaldığı görülmüştür. Cu(II) adsorpsiyonun da ise adsorban

miktarının 0.5 g/L'den 1 g/L'ye çıkması durumunda kapasite bir miktar artmış 1 g/L'den 2 g/L'ye arttırıldığı zaman (AKK-SA)'nın birim kütlesi başına adsorplanan Cu(II) iyon miktarlarının hızla azaldığı gözlemlenmiştir. Adsorban miktarının 2 g/L üzerine çıkarılması durumunda Cu(II) adsorplanma kapasitelerinin azaldığı görülmüştür. Buna karşılık, (AKK-SA) miktarı arttırıldığı zaman % adsorpsiyonun grafikte erişilen plato değerine kadar arttığı (Cu(II) ve Pb(II) için 1 g/L) ve bu değerden sonra adsorban miktarının artması % adsorpsiyonu fazla etkilemediği görülmüştür. Bundan dolayı yapılacak olan deneylerde kullanılacak adsorban miktarları Cu(II) ve Pb(II) için 1 g/L olarak belirlenmiştir.

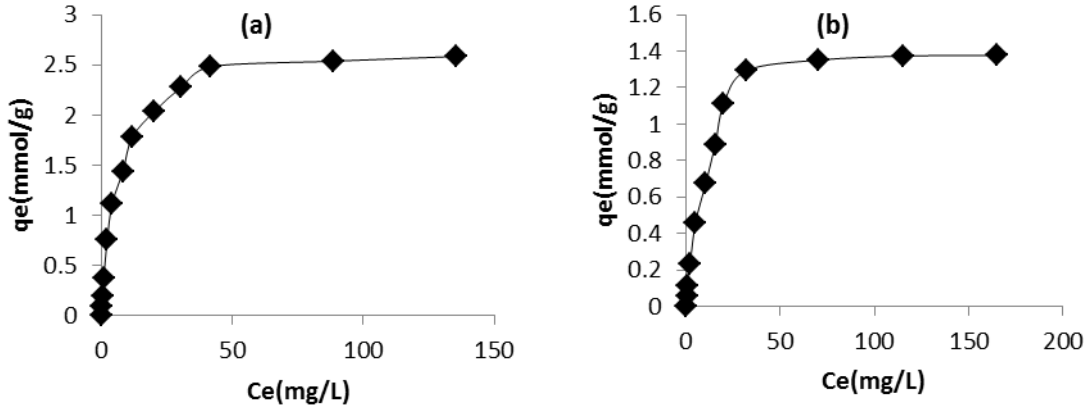


Şekil 4.48. (AKK-SA) için Cu(II)-Pb(II) iyonlarının adsorplanma kapasite ve % adsorpsiyon değerlerinin adsorban dozu ile değişimi

4.8.1.4. Metal konsantrasyonu değişimi etkisi

Cu(II) ve Pb(II)'den farklı konsantrasyonlarda hazırlanan numuneler (AKK-SA) ile muamele edilerek metal iyonları için adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Şekil 4.49; denge konsantrasyonlarına (C_e) karşı değişen (AKK-SA) adsorplama kapasitesi (q_e) değerleri değişimi grafiklendirilmiştir. Başlangıç metal iyonları miktarının artmasıyla adsorpsiyonda önce hızlı bir artış görülmekte, sonra sabit değerlerde (plato çizgisi) kalmıştır. (AKK-SA)'nın sınırlı sayıda aktif fonksiyonel grupları vardır ve sabit adsorban dozunda metal konsantrasyonu artışıyla adsorban yüzeyleri doygun hale gelebilmektedir. Böylece sabit adsorban dozuna karşılık değişen konsantrasyonlar için

farklı maksimum adsorpsiyon değerlerine ulaşılır ve daha fazla metal ilave etmek adsorpsiyon değerini fazla artırmaz.



Şekil 4.49. (AKK-SA) için farklı başlangıç **a)** Cu(II) ve **b)** Pb(II) iyonları konsantrasyonu ile adsorpsiyon kapasitesinin değişimi

4.8.2. Adsorpsiyon modellemesi

4.8.2.1. İzoterm modelleme

Cu(II) ve Pb(II)'nin farklı konsantrasyonlarda (AKK-SA) ile adsorpsiyonu çalışılmıştır. Elde edilen veriler kullanılarak prosesin Freundlich, Langmuir, Scatchard ve D-R adsorpsiyon izotermine uyumluluğu incelenmiştir. Sonuçlar Çizelge 4.22'de verilmiştir. Deneysel verilerin Freundlich izotermine ne kadar uyduğunu tespit etmek amacıyla Freundlich denkleminde (eşitlik 1.6.) göre K_f ve n sabit değerleri hesaplanarak Çizelge 4.22'de verilmiştir. n değerleri de Cu(II) için 2.31, Pb(II) için 1.69 olarak bulunmuş ve bu değerlerin 1-10 arasında olması adsorpsiyonun elverişli olduğunu gösterir. Dubinin-Radushkevich (D-R) İzotermi için eşitlik 1.7. kullanılarak X_m , K ve E sabit değerler hesaplanmıştır. Adsorpsiyon enerjisi (E_{ad}) değeri Cu(II) için 15.81 kJ/mol; Pb(II) için ise 18.25 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Bu değerlerin 8 kJ/mol'den yüksek olduğu görülmektedir. Ortalama adsorpsiyon enerjisi (E_{ad}) değerinin 8-16 kJ/mol aralığında olması; Cu(II) adsorpsiyonunun, kimyasal adsorpsiyon ile de ilgili olabileceği ve adsorpsiyonun iyon değiştirme şeklinde olabileceğini kuvvetlendirmektedir. Ortalama adsorpsiyon enerjisi (E_{ad}) değerinin 16 kJ/mol'den yüksek olması; Pb(II) adsorpsiyonunun daha çok kimyasal adsorpsiyonla gerçekleştiğini kuvvetlendirmektedir. Cu(II) adsorpsiyonunda Scatchard eğrisi için eşitlik

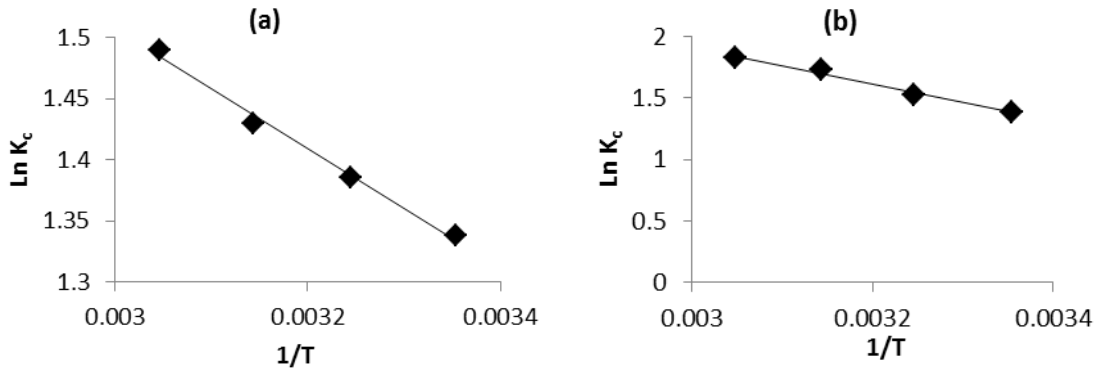
1.10. kullanılır ve Q_s , K_s sabit değerler elde edilerek Çizelge 4.22’de gösterilmiştir. Bu izotermde Cu(II) için R^2 değeri 0.96, maksimum kapasitesi 167.35 mg/g olarak bulunmuş olup Langmuir izotermini desteklediği sonucu çıkarılmıştır. Pb(II) için ise maksimum kapasitesi 303.94 mg/g olarak bulunmuş olup Scatchard izotermini Langmuir izotermini desteklediği sonucu çıkarılmıştır (R^2 ;0.99). Denge eğrisinin Langmuir izotermine uygunluğu araştırılmış ve eşitlik 1.3. kullanılarak Langmuir denkleminde q_m ve b katsayılar hesaplanıp Çizelge 4.22’de verilmiştir. R^2 değerleri yüksek olup 1.0’a yaklaşmıştır. Adsorpsiyonun uygunluğu hakkında bilgi R_L ile de desteklenmektedir. Bu değer 0 ve 1 arasında olması adsorpsiyonun uygunluğunu gösterir. R_L değerleri Cu(II) için 0.021; Pb(II) için ise 0.017 olarak bulunmuştur. R_L değerlerinin 0-1 arasında olup bütün bu veriler göz önüne alındığında Cu(II) ve Pb(II) adsorpsiyon denge çalışmasında Langmuir izotermini daha uygun olmaktadır. Langmuir izotermine göre maksimum kapasite (q_m); Cu(II) için 169.50 mg/g; Pb(II) için ise 294.10 mg/g olarak bulunmuştur.

Çizelge 4.22. Cu(II) ve Pb(II) metallerinin (AKK-SA) ile gideriminde izoterm sabitleri

Metal	Freundlich İzotermini			Langmuir İzotermini			Scatchard İzotermini			D-R İzotermini			
	K_f	n	R^2	q_m	b	R^2	Q_s	K_s	R^2	X_m	K	E	R^2
Cu	31.34	2.31	0.920	169.50	0.24	0.999	167.35	0.25	0.956	4.05	0.0020	15.81	0.928
Pb	25.81	1.69	0.930	294.10	0.16	0.999	303.94	0.13	0.986	2.36	0.0015	18.25	0.907

4.8.2.2. Termodinamik modelleme

(AKK-SA) ile Cu(II), Pb(II) adsorpsiyon denge çalışmalarında termodinamik parametreler (ΔH° , ΔS° ve ΔG°) farklı sıcaklıklarda (25 °C, 35 °C, 45 °C ve 55 °C) deneyler için çalışılmıştır Şekil 4.50’de çizilen grafiklerden ΔH° , ΔS° ve ΔG° değerleri hesaplanmış ve elde edilen sonuçlar çizelge 4.23’de verilmiştir. Her iki metal için ΔH° ve ΔS° değerleri pozitif, ΔG° değerleri ise negatif bulunmuştur. ΔS° değerlerinin pozitif çıkması adsorpsiyonla entropinin arttığına işarettir. ΔH° değerlerinin pozitif olması metal iyonlarının adsorpsiyonun endotermik olup sıcaklığın artmasıyla beraber metal iyonlarının hareketliliği artarak adsorban yüzeyine doğru sürüklenmesine neden olmuştur. Sıcaklığın artmasıyla (AKK-SA)’nın dengede değişim esnasında aktifliği artmıştır. ΔG° ’nin negatif olmasından dolayı adsorpsiyon olayının kendiliğinden olma eğiliminde ve termodinamik olarak istemli olduğunu gösterir.



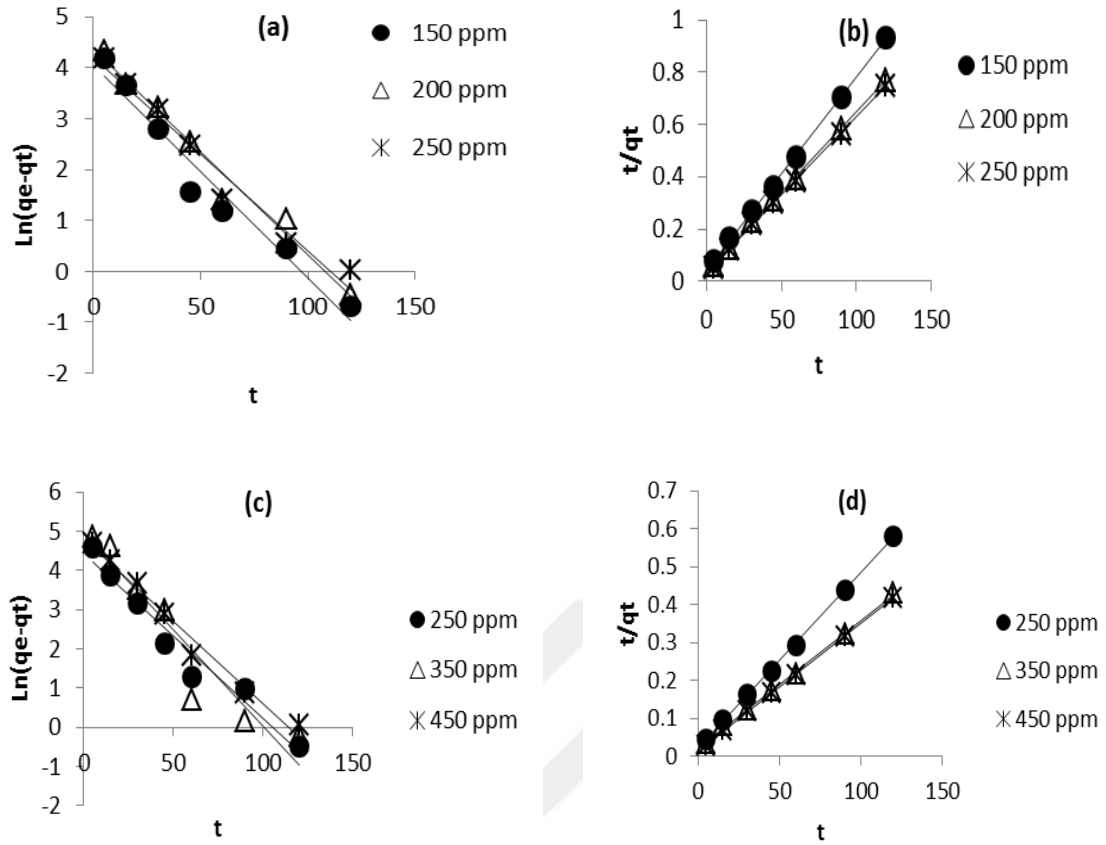
Şekil 4.50. (AKK-SA) ile a) Cu(II) ve b) Pb(II) iyonlarının sıcaklığa karşı dağılım katsayıları değişimi

Çizelge 4.23. (AKK-SA) üzerinde Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonu için termodinamik parametreler

Metal	ΔS° (J. K ⁻¹ .mol ⁻¹)	ΔH° (J.mol ⁻¹)	ΔG° (J.mol ⁻¹)			
			T=298.15 K	T=308.15 K	T=318.15 K	T=328.15 K
Cu	24.81	4080.08	-3317.36	-3565.47	-3813.58	-4061.69
Pb	53.38	12479.80	-3436.16	-3969.98	-4503.81	-5037.63

4.8.2.3. Kinetik modelleme

Kinetik değerlerin bulunması için (AKK-SA)-Cu(II) ve Pb(II) denge çalışmalarında araştırılmıştır. Şekil 4.51’de konsantrasyon değiştirilerek (Cu(II) için; 150, 200 ve 250 ppm; Pb(II) için; 250, 350 ve 450 ppm) elde edilen sonuçlara göre; (AKK-SA) için yalancı birinci ve yalancı ikinci derece kinetik modeller uygulanmıştır. Yalancı ikinci derece kinetik modeline göre Cu(II) ve Pb(II) metallerinin regrasyon katsayısı (R^2) değerleri 1’e daha yakın çıkmıştır. Çizelge 4.24’e bakıldığında hesaplanan adsorpsiyon kapasite değerleri ile deneylerden elde edilen adsorpsiyon kapasite değerleri birbirine yakın olduğu için yalancı ikinci derece kinetik modelleme bu denge çalışmaları için uygun olmuştur.



Şekil 4.51. (AKK-SA) üzerine Cu(II) ve Pb(II) adsorpsiyonu sonuçlarının farklı konsantrasyonlarda yalancı birinci ve yalancı ikinci dereceden hız eşitliğine uygulanabilirliği **a)** Cu(II)-yalancı birinci derece **b)** Cu(II)-yalancı ikinci derece **c)** Pb(II)-yalancı birinci derece **d)** Pb(II)-yalancı ikinci derece

Çizelge 4.24. (AKK-SA) üzerine Cu(II) ve Pb(II) adsorpsiyonunun farklı konsantrasyonlarda elde edilen kinetik parametreleri

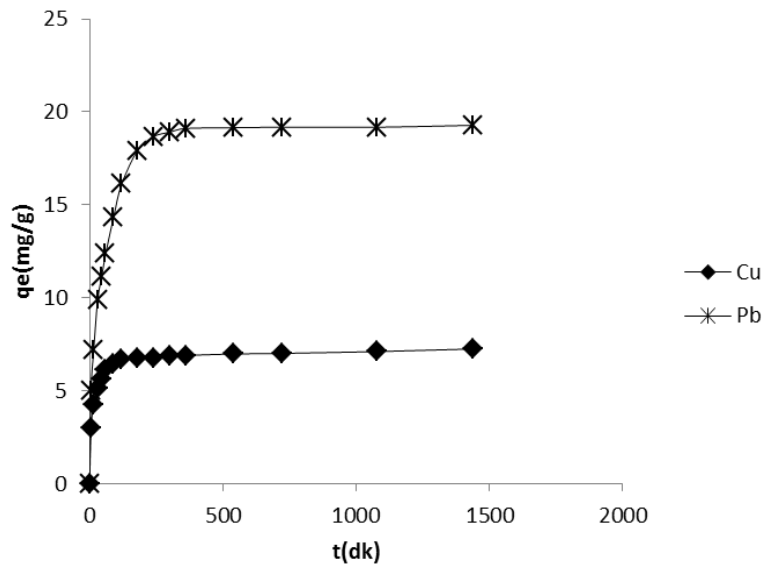
Metal	C_o	$q_{e\ dny}$	Yalancı 1. derece model			Yalancı 2. derece model		
			k_1	$q_{e\ hsp}$	R^2	k_2	$q_{e\ hsp}$	R^2
Cu(II)	150	129.33	0.042	57.34	0.959	0.0013	135.14	0.999
Cu(II)	200	156.47	0.040	77.29	0.975	0.0010	163.93	0.999
Cu(II)	250	161.05	0.038	65.85	0.968	0.0012	166.67	0.991
Pb(II)	250	208.01	0.043	83.37	0.958	0.0010	217.39	1.000
Pb(II)	350	280.17	0.042	121.13	0.907	0.0005	294.12	0.998
Pb(II)	450	288.20	0.049	140.57	0.982	0.0007	303.03	0.999

4.9. Cu(II) ve Pb(II) Adsorpsiyonu- KAYISI ÇEKİRDEĞİ KABUĞU

4.9.1. (KÇK) adsorpsiyon çalışmaları

4.9.1.1. Temas süresinin etkisi

Metallerin adsorpsiyonunda adsorban ile metal iyonları arasındaki temas süresi çok önemli bir parametredir. Kayısı çekirdeği kabuğu (KÇK)'nin Cu(II) ve Pb(II) adsorpsiyonunda temas süresinin etkisini daha iyi görebilmek için farklı sürelerde deneyler yapılmıştır. Zamanın fonksiyonu olarak (KÇK) ile adsorbe olmuş Cu(II) ve Pb(II) adsorplama kapasiteleri değişimi Şekil 4.52'de gösterilmiştir. Sonuçlarda Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının her ikisi için de dengeye ulaşmak için gerekli sürenin 180 dakika olduğu görülmüştür. Çünkü, adsorpsiyon süresinin artmasına bağlı olarak adsorplama kapasitesi ilk 180 dakika boyunca artmıştır. 180. dakikadan sonra ise süre uzasa bile artışların önemsenmeyecek kadar az olduğu ve sistemin dengeye geldiği görülmüştür. Çalışmanın diğer kısımlarında temas süresi olarak 180 dakika uygulanmıştır.

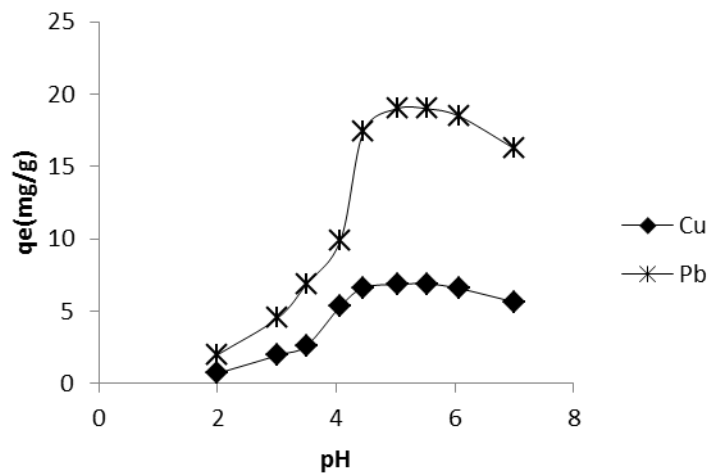


Şekil 4.52. (KÇK) ile Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının zamanla adsorpsiyonu

4.9.1.2. pH etkisi

Şekil 4.53'de çözelti pH'sının değişimi; (KÇK)'nin Cu(II) ve Pb(II) iyonları adsorpsiyonundaki davranışı sergilemektedir. (KÇK) yapısında bulundurduğu fonksiyonel gruplardaki (-COOH , -OH gibi) H^+ iyonlarıyla ağır metal iyonlarını yer

değiştirerek adsorpsiyon yapabilir (Dakiky ve ark., 2002). (KÇK) yüzeyinde metal tutmada ortamda bulunan H^+ iyonları ile Cu(II) ve Pb(II) iyonları rekabet edecekleri için ortam pH'ı adsorpsiyonda etkili bir parametre olmuştur. Şekil 4.53'den çıkarılan sonuçlarda; her iki metal için pH 2.0 civarında metal iyonların adsorplanma kapasitesi düşüktür. Düşük pH değerlerinde (KÇK) yüzeyinin protonlanması Cu(II) ve Pb(II) iyonları adsorpsiyonunu azaltmaktadır. Cu(II) adsorpsiyonunda pH'nın 2.0'dan 4.0'a arttırılmasıyla artış olmuş ve daha sonra pH'nın 4.0'dan 6.0'a yükseltilmesi ile Cu(II) adsorpsiyonunda fazla bir değişiklik gözlemlenmemiştir. pH arttıkça (KÇK) yüzeyinde protonasyon azaldığı için Cu(II) ve Pb(II) iyonları ile H^+ iyonları arasındaki rekabet azalmakta buna bağlı olarak Cu(II) ve Pb(II) iyonları adsorpsiyonu artmaktadır. Pb(II) için ise pH 2.0'den 4.0'a çıkmasıyla adsorplanan metal miktarında artış olmuş ve daha sonra pH'nın 4.0'dan 4.5'e yükseltilmesi ile hızlı bir artış olmuştur. pH 4.5'den 6.0'a yükseltilmesinde ise Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonunda fazla bir değişiklik gözlemlenmemiştir. pH 6'dan sonra ise her iki metalin kapasitesi düşmüştür. Cu(II) ve Pb(II) metal iyonları için pH 5.5'de maksimum adsorplanma gerçekleşmiştir. Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının maksimum adsorplanmasında kompleks oluşum, elektrostatik etkileşim ve iyon değişimi gibi mekanizmaların etkili olduğu düşünülmektedir. Bundan sonraki çalışmalarda her iki metal için pH 5.5 kullanılmıştır. (KÇK)'nin, etkin adsorpsiyon kapasitesi Cu(II) giderimi pH 5.5'de 7.11 mg/g ve Pb(II) için pH 5.5'de 19.17 mg/g olarak bulunmuştur.

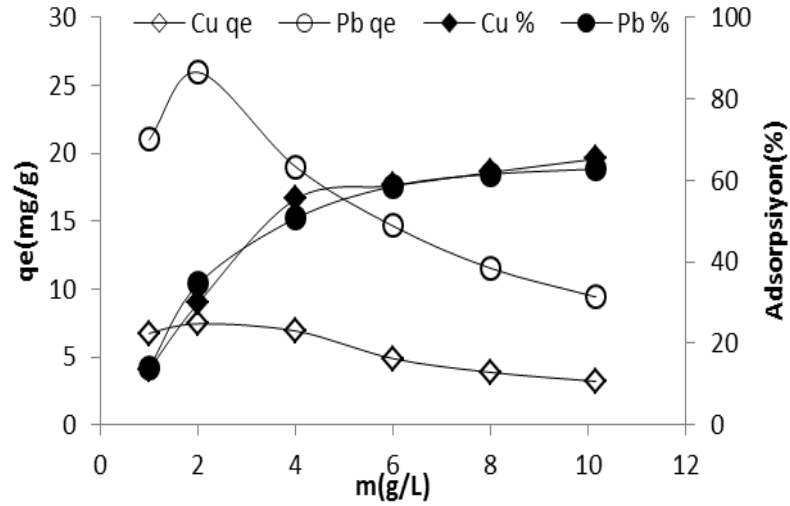


Şekil 4.53. (KÇK) için Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının adsorplanma kapasitelerinin pH ile değişimi

Vaghetti ve ark. (2009), doğal adsorbanlar kullanarak yaptıkları çalışmalarda Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonunda pH 6.5-7.0'den büyük değerlerde hidroksitleri halinde çöktüğünü rapor etmişlerdir. Sonuçlarımıza benzer olarak Mehrashi ve ark, 2009, badem kabuğu kullanarak Pb(II) ve Cd(II) metal iyonlarının sulu çözeltilerden giderimini çalışmışlardır. Badem kabukları ayrı ayrı 0.4 M NaOH ve HNO₃ ve distile su ile ön işlem yapılmış ve kapasiteleri kıyaslanmıştır. Optimum pH aralığının 5-6 olduğunu ve pH'ın düşürülmesi ile adsorsiyon değerlerinin düştüğü görülmüştür.

4.9.1.3. Adsorban miktarı etkisi

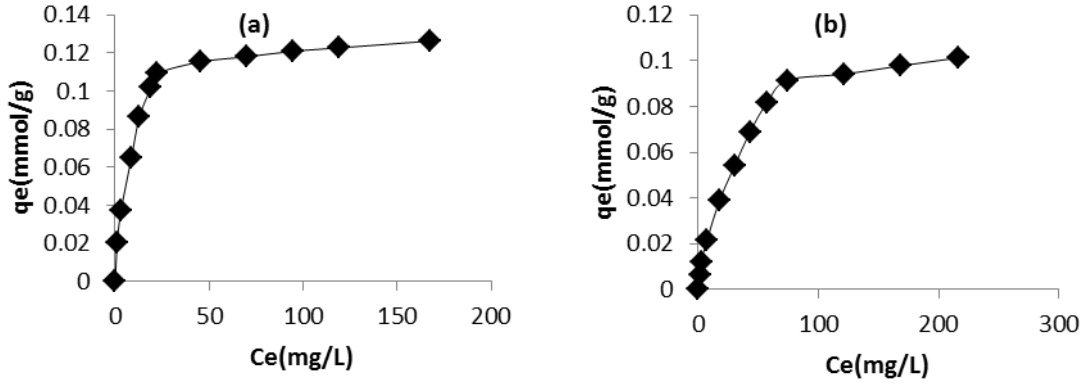
Şekil 4.54'de (KÇK) ile Cu(II) ve Pb(II) iyonları adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi gösterilmiştir. Sonuçlardan 1.0-10.0 g/L arasında farklı adsorban dozlarında, (KÇK) miktarının artırılması ile Cu(II) ve Pb(II) adsorpsiyonunun belirli bir değere kadar arttığı görülmüştür. (KÇK) miktarının Cu(II) iyonları adsorpsiyonunda 1 g/L'den 4 g/L'ye çıkması durumunda kapasite bir miktar azalmış 4 g/L'den 6 g/L'ye arttırıldığı zaman (KÇK)'nin birim kütlesi başına adsorplanan Cu (II) iyon miktarlarının daha fazla azaldığı gözlemlenmiştir. Adsorban miktarının 6 g/L üzerine çıkarılması durumunda ise Cu(II) iyonları adsorplanma kapasitelerinin yavaşlayarak azaldığı görülmüştür. (KÇK) miktarının Pb(II) iyonları adsorpsiyonunda ise 1 g/L'den 2 g/L'ye çıkması durumunda kapasite bir miktar artmış 2 g/L'den 4 g/L'ye arttırıldığı zaman (KÇK)'nin birim kütlesi başına adsorplanan Pb (II) iyon miktarlarının hızlı bir şekilde azaldığı gözlemlenmiştir. Adsorban miktarının 6 g/L üzerine çıkarılması durumunda ise Pb(II) iyonları adsorplanma kapasitelerinin yavaşlayarak azaldığı görülmüştür. Buna karşılık, (KÇK) miktarı arttırıldığı zaman % adsorpsiyonun grafikte erişilen plato değerine kadar arttığı (Cu(II) ve Pb(II) için 4 g/L) ve bu değerden sonra adsorban miktarının artması % adsorpsiyonu fazla etkilemediği görülmüştür. Bundan dolayı yapılacak olan deneylerde kullanılacak adsorban miktarları Cu(II) ve Pb(II) için 4 g/L olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.54. (KÇK) için Cu(II)-Pb(II) iyonlarının adsorplanma kapasite ve % adsorpsiyon değerlerinin adsorban dozu ile değişimi

4.9.1.4. Metal konsantrasyonu değişimi etkisi

Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının farklı konsantrasyonlarda çözeltileri hazırlanılarak (KÇK) ile adsorpsiyonu çalışmaları yapılmıştır. Şekil 4.55; denge konsantrasyonlarına (C_e) karşı değişen (KÇK) adsorplama kapasitesi (q_e) değerleri grafiklendirilmiştir. Şekil de görüldüğü gibi metallerin adsorpsiyonu başlangıç metal konsantrasyonu artmasıyla önce hızlı gerçekleşmiş, sonra yavaşlayarak sabit değerlerde (plato çizgisi) kalmıştır. (KÇK)'nin sınırlı sayıda aktif fonksiyonel grupları vardır ve sabit adsorban dozunda metal konsantrasyonu artışıyla adsorban yüzeyleri doygun hale gelebilmektedir. Böylece sabit adsorban dozuna karşılık değişen konsantrasyonlar için farklı maksimum adsorpsiyon değerlerine ulaşılır ve daha fazla metal ilave etmek adsorpsiyon değerini fazla artırmadığı düşünülmektedir.



Şekil 4.55. (KÇK) için farklı başlangıç a) Cu(II) ve b) Pb(II) iyonları konsantrasyonu ile adsorpsiyon kapasitesinin değişimi

4.9.2. Adsorpsiyon modellemesi

4.9.2.1. İzoterm modelleme

Cu(II) ve Pb(II)'nin farklı konsantrasyonlardaki çözeltilerden (KÇK) ile adsorpsiyonu için adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Her konsantrasyon için adsorpsiyon miktarı bulunmuştur. Deneylerde elde edilen sonuçlardan dengeye erişildiğinde adsorplanan ve çözelti ortamında kalan metal iyonları bulunarak Freundlich, Langmuir, Scarthard ve D-R adsorpsiyon izotermine uyumluluğu analiz edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.25'de verilmiştir. Deneysel verilerin Freundlich izotermine ne kadar uyduğunu tespit etmek amacıyla Freundlich denkleminde (eşitlik 1.6.) göre K_f ve n sabit değerleri hesaplanılarak Çizelge 4.25'de verilmiştir. n değerleri de Cu(II) için 2.89, Pb(II) için 1.44 olarak bulunmuş ve bu değerlerin 1-10 arasında olması adsorpsiyonun elverişli olduğunu gösterir. Pb(II) adsorpsiyonu için Freundlich izotermi R^2 değerleri yüksek olup 1.0'a yaklaşmıştır ($R^2 > 0.95$). Veriler göz önüne alındığında Pb(II) adsorpsiyon denge çalışmasında Freundlich izotermine uyum sağlamaktadır. Dubinin-Radushkevich (D-R) İzotermi için eşitlik 1.7. kullanılarak X_m , K ve E sabit değerler hesaplanmıştır. Adsorpsiyon enerjisi (E_{ad}) değeri Cu(II) için 17.15 kJ/mol; Pb(II) için ise 15.66 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Ortalama adsorpsiyon enerjisi (E_{ad}) değerinin 8-16 kJ/mol aralığında olması; Pb(II) adsorpsiyonun, kimyasal adsorpsiyon ile de ilgili olabileceği ve adsorpsiyonun iyon değiştirme şeklinde olabileceğini kuvvetlendirmektedir. Ortalama adsorpsiyon enerjisi (E_{ad}) değerinin 16 kJ/mol'den yüksek olması; Cu(II) adsorpsiyonun daha çok kimyasal adsorpsiyonla gerçekleştiğini kuvvetlendirmektedir. Cu(II)

adsorpsiyonunda Scatchard eğrisi için eşitlik 1.10. kullanılır ve sabit değerleri elde edilerek Çizelge 4.25’de gösterilmiştir. Bu izotermde Cu(II) için R^2 değeri 0.95, maksimum kapasitesi 8.40 mg/g olarak bulunmuş olup Langmuir izotermi desteklediği sonucu çıkarılmıştır. Pb(II) için ise Scatchard izoterminden hesaplanan maksimum kapasite 0.93 mg/g olarak bulunmuş (R^2 ;0.93) ve Langmuir izotermi desteklediği sonucu çıkarılmıştır. Denge eğrisinin Langmuir izotermine uygunluğu araştırılmış ve eşitlik 1.3. kullanılarak Langmuir denkleminde q_m ve b katsayılar hesaplanıp Çizelge 4.25’de verilmiştir. R^2 değerleri yüksek olup 1.0’a yaklaşmıştır. R^2 değerleri yüksek olup 1.0’a yaklaşmıştır. Adsorpsiyonun uygunluğu hakkında bilgi R_L ile de desteklenmektedir. Bu değer 0 ve 1 arasında olması adsorpsiyonun uygunluğunu gösterir. R_L değerleri Cu(II) için 0.049; Pb(II) için ise 0.112 olarak bulunmuştur. R_L değerlerinin 0-1 arasında olup bütün bu veriler göz önüne alındığında Cu(II) ve Pb(II) adsorpsiyon denge çalışmasında Langmuir izotermi daha uygun olmaktadır. Langmuir izotermine göre maksimum kapasite (q_m); Cu(II) için 8.26 mg/g; Pb(II) için ise 22.94 mg/g olarak bulunmuştur.

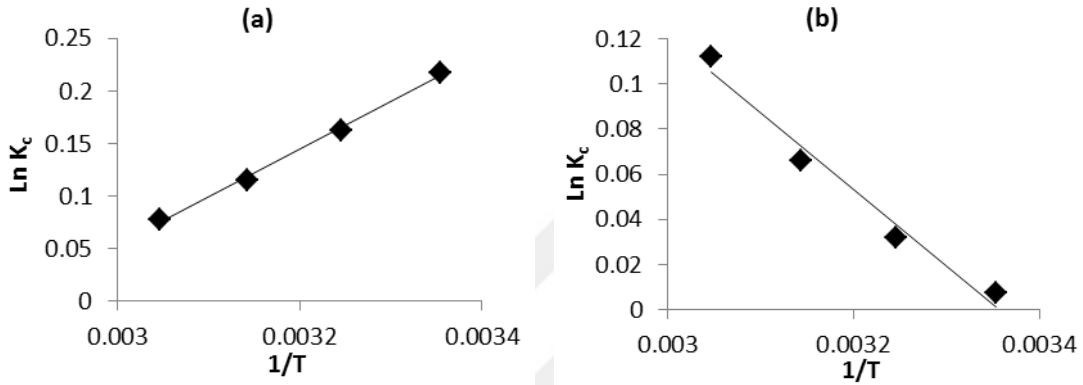
Çizelge 4.25. Cu(II) ve Pb(II) metallerinin (KÇK) ile gideriminde izoterm sabitleri

Metal	Freundlich İzotermi			Langmuir İzotermi			Scatchard İzotermi			D-R İzotermi			
	K_f	n	R^2	q_m	b	R^2	Q_s	K_s	R^2	X_m	K	E	R^2
Cu	1.77	2.89	0.865	8.26	0.19	0.999	8.40	0.17	0.950	0.19	0.0017	17.15	0.931
Pb	0.73	1.44	0.954	22.94	0.05	0.998	23.54	0.04	0.930	0.15	0.0018	15.66	0.953

4.9.2.2. Termodinamik modelleme

(KÇK) ile Cu(II), Pb(II) adsorpsiyon denge çalışmalarında termodinamik parametreler (ΔH° , ΔS° ve ΔG°) farklı sıcaklıklarda (25 °C, 35 °C, 45 °C ve 55 °C) deneyler için çalışılmıştır Şekil 4.56’da çizilen grafiklerden ΔH° , ΔS° ve ΔG° değerleri hesaplanmış ve elde edilen sonuçlar çizelge 4.26’da verilmiştir. ΔH° , ΔS° ve ΔG° değerleri (KÇK) üzerine Cu(II) adsorpsiyonu için negatif değer almaktadır. ΔH° değerinin negatif olması Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonun ekzotermik olduğuna ve ΔS° değerinin negatif çıkması Cu(II) adsorpsiyonu gerçekleşirken, katı-çözelti arayüzeyinde oluşan düzensizliğin azalmasına işaretler. ΔG° ’nin negatif olmasından dolayı adsorpsiyon olayının kendiliğinden olma eğiliminde ve termodinamik olarak istemli olduğunu gösterir. Pb(II) iyonlarının (KÇK) ile adsorpsiyonunda ise ΔH° ve ΔS° değerleri pozitif , ΔG° değerleri ise negatif bulunmuştur. ΔS° değerlerinin pozitif

çıkması adsorpsiyonla entropinin arttığına işaretler. ΔH° değerlerinin pozitif olması metal iyonlarının adsorpsiyonun endotermik olup sıcaklığın artmasıyla beraber metal iyonlarının hareketliliği artarak adsorban yüzeyine doğru sürüklenmesine neden olmuştur. Sıcaklığın artmasıyla (KÇK)'nin dengede değişim esnasında aktifliği artmıştır. ΔG° 'nin negatif olmasından dolayı adsorpsiyon olayının kendiliğinden olma eğiliminde ve termodinamik olarak istemli olduğunu gösterir.



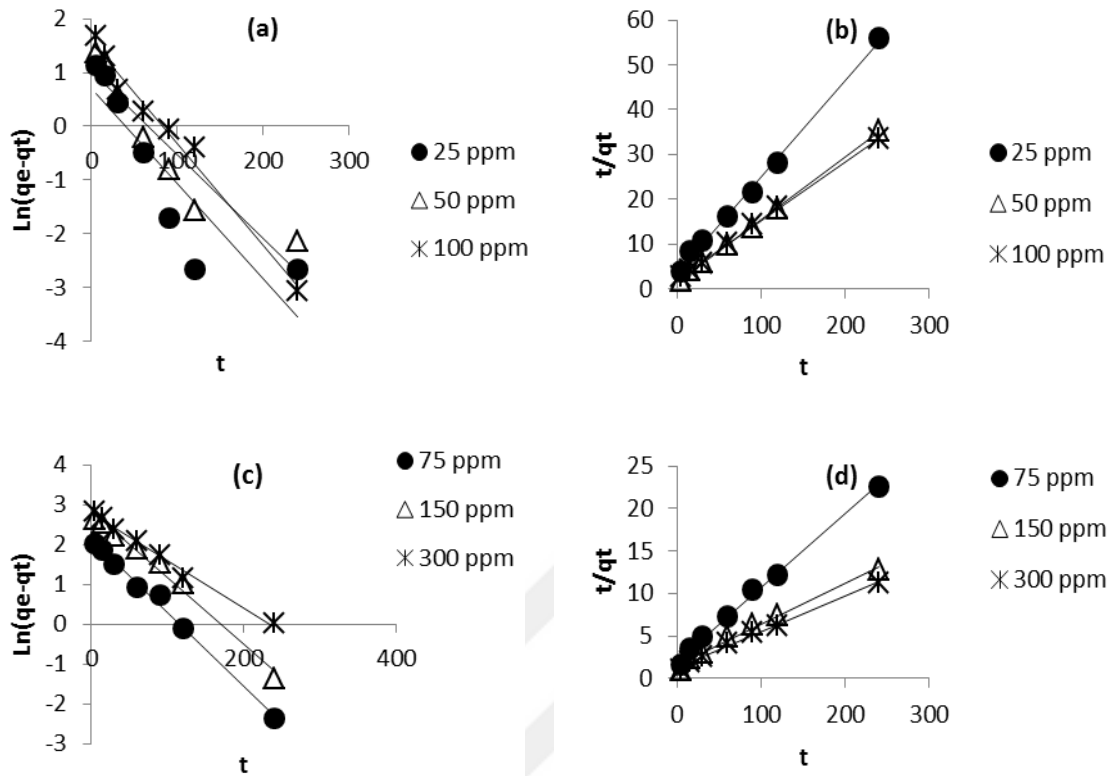
Şekil 4.56. (KÇK) ile a) Cu(II) ve b) Pb(II) iyonlarının sıcaklığa karşı dağılım katsayıları değişimi

Çizelge 4.26. (KÇK) üzerinde Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonu için termodinamik parametreler

Metal	ΔS° (J. K ⁻¹ .mol ⁻¹)	ΔH° (J.mol ⁻¹)	ΔG° (J.mol ⁻¹)			
			T=298.15 K	T=308.15 K	T=318.15 K	T=328.15 K
Cu	-10.945	-3796.49	-533.22	-423.77	-314.32	-204.87
Pb	9.496	2827.85	-3.45	-98.41	-193.38	-288.34

4.9.2.3. Kinetik modelleme

Kinetik çalışmaları için farklı konsantrasyonlarda (Cu(II) için; 25, 50 ve 100 ppm; Pb(II) için; 75, 150 ve 300 ppm) yapılan çalışmalar sonucu elde edilen veriler Şekil 4.57’de yalancı birinci ve yalancı ikinci derece kinetik modelleri uygulanmıştır. Yalancı ikinci derece kinetik modeline göre Cu(II) ve Pb(II) metallerinin regresyon katsayısı (R^2) değerleri 1’e daha yakın çıkmıştır. Çizelge 4.27’ye bakıldığında hesaplanan adsorpsiyon kapasite değerleri ile deneylerden elde edilen adsorpsiyon kapasite değerleri birbirine yakın olduğu için yalancı ikinci derece kinetik modelleme bu denge çalışmaları için uygun olmuştur.



Şekil 4.57. (KÇK) üzerine Cu(II) ve Pb(II) adsorpsiyonu sonuçlarının farklı konsantrasyonlarda yalancı birinci ve yalancı ikinci dereceden hız eşitliğine uygulanabilirliği **a)** Cu(II)-yalancı birinci derece **b)** Cu(II)-yalancı ikinci derece **c)** Pb(II)-yalancı birinci derece **d)** Pb(II)-yalancı ikinci derece

Çizelge 4.27. (KÇK) üzerine Cu(II) ve Pb(II) adsorpsiyonunun farklı konsantrasyonlarda elde edilen kinetik parametreleri

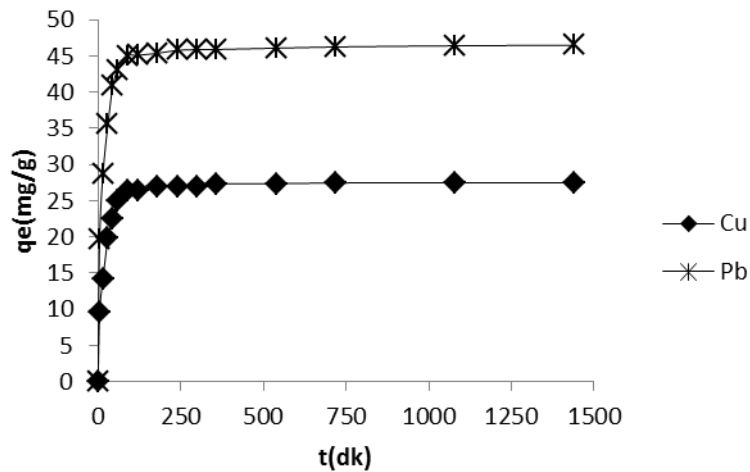
Metal	C_0	$q_{e\,dny}$	Yalancı 1. derece model			Yalancı 2. derece model		
			k_1	$q_{e\,hsp}$	R^2	k_2	$q_{e\,hsp}$	R^2
Cu(II)	25	4.35	0.018	2.017	0.778	0.013	4.658	0.996
Cu(II)	50	6.93	0.016	2.778	0.866	0.012	7.502	0.999
Cu(II)	100	7.24	0.019	4.811	0.981	0.008	7.616	0.999
Pb(II)	75	10.71	0.019	8.406	0.994	0.004	11.508	0.996
Pb(II)	150	18.94	0.017	17.063	0.987	0.002	20.704	0.989
Pb(II)	300	22.47	0.012	16.394	0.989	0.002	23.641	0.992

4.10. Cu(II) ve Pb(II) Adsorpsiyonu- KAYISI ÇEKİRDEĞİ KABUĞU AKTİF KARBON

4.10.1. (KÇAK) adsorpsiyon çalışmaları

4.10.1.1. Temas süresinin etkisi

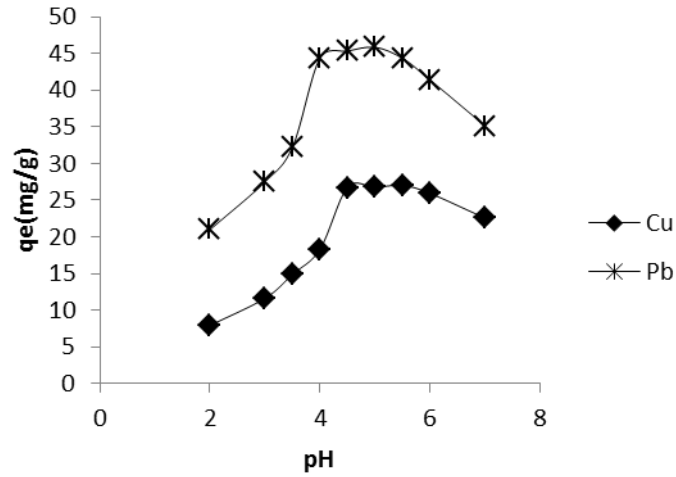
Adsorpsiyon prosesinde adsorpsiyonun kısa sürede dengeye gelmesi ve adsorbanın metalleri hızlı adsorplaması adsorban seçiminde önemlidir. Bu nedenle kayısı çekirdeği kabuğundan üretilen aktif karbon (KÇAK) üzerine Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi araştırılmıştır. Farklı temas sürelerine karşı (KÇAK)'nin Cu(II) ve Pb(II) adsorpsiyon kapasitelerindeki değişim Şekil 4.58'de gösterilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi adsorpsiyon süresinin artmasına bağlı olarak adsorplama kapasitesi 60 dakikaya kadar artmıştır. 60. dakikadan sonra ise süre uzasa bile artışların önemsenmeyecek kadar az olduğu ve sistemin dengeye geldiği görülmüştür. (KÇAK)'nin Cu(II) ve Pb(II) iyonları için yapılan çalışmada dengeye ulaştığı süre 60 dakika olarak alınmış ve çalışmanın diğer kısımlarında temas süresi olarak 60 dakika uygulanmıştır.



Şekil 4.58. (KÇAK) ile Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının zamanla adsorpsiyonu

4.10.1.2. pH etkisi

Şekil 4.59'da çözelti pH'sının değişimi; (KÇAK)'nin Cu(II) ve Pb(II) iyonları adsorpsiyonundaki davranışı sergilemektedir.



Şekil 4.59. (KÇAK) için Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının adsorplanma kapasitelerinin pH ile değişimi

Şekil 4.59'dan çıkarılan sonuçlarda; her iki metal için pH 2.0 civarında metal iyonların adsorplanma kapasitesi düşüktür. Düşük pH'larda (KÇAK) yüzeyi H^+ iyonları miktarı artacağı için Cu(II) ve Pb(II) iyonlarıyla arasında itme kuvveti oluşturmuş ve Cu(II) ve Pb(II) iyonları adsorpsiyon kapasitesi azalmıştır. Ortam pH'sı metallerin iyonik formunu ve (KÇAK) yüzey özelliklerini etkiler (Zhao ve ark., 2015). pH'nın artması ile (KÇAK) yüzeyindeki hidroksil gruplarının hidratasyonu ile oluşabilecek yüzey reaksiyonları Eşitlik 4.10. ve Eşitlik 4.11.'deki gibi gösterilebilir.

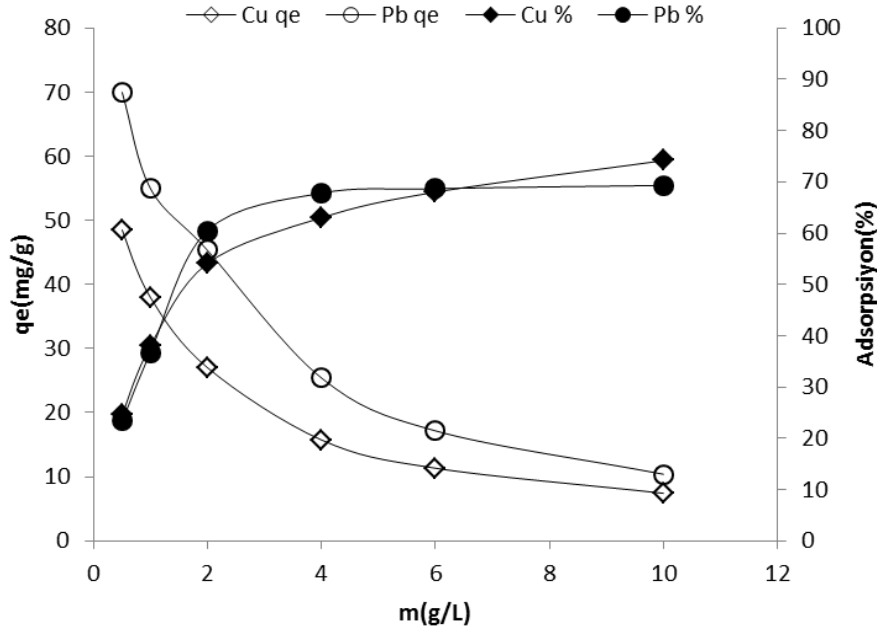


(KÇAK)- OH_2^+ , (KÇAK)- $(OH)^0$ ve (KÇAK)- O^- sırasıyla protonlanmış, nötral ve iyonize olmuş yüzey hidroksil gruplarını göstermektedir (Park ve Jang, 2002). pH değerinin artmasıyla yüzeyde pozitif yük miktarı azalmakta, negatif yük miktarı artmaktadır. Bu nedenle pH artışı ile Cu(II) ve Pb(II) iyonlar adsorpsiyonu da artmıştır. Cu(II) adsorpsiyonunda pH'nın 2.0'dan 4.0'a arttırılmasıyla yavaş bir artış olmakta ve daha sonra pH'nın 4.0'dan 4.5'e yükseltilmesi ile Cu(II) adsorpsiyonunda hızlı bir artışa neden olmuştur. pH'nın 4.5'den 5.5'e yükseltilmesi Cu(II) tutma miktarını önemli derecede değiştirmemektedir. Pb(II) için ise pH'nın 2.0'dan 3.5'e arttırılmasıyla yavaş bir artış olmakta ve daha sonra pH'nın 3.5'dan 4.0'a yükseltilmesi ile Cu(II) adsorpsiyonunda hızlı bir artışa neden olmuştur. pH'nın 4.0'dan 5.5'e yükseltilmesi

Cu(II) tutma miktarını önemli derecede değiştirmemektedir. pH 6'dan sonra her iki metal için kapasitede azalma görölmüştür. Cu(II) iyonları için pH 5.5'de, ve Pb(II) iyonları için ise pH 4.5'de maksimum adsorplanma gerçekleşmiştir. Bundan sonraki çalışmalarda bu pH değerleri kullanılmıştır. Cu(II) ve Pb(II)'nin adsorplanmasında kompleks oluşum, elektrostatik etkileşim ve iyon değişimi gibi mekanizmaların etkili olduğu düşünülmektedir. (KAK)'nin, etkin adsorpsiyon kapasitesi Cu(II) giderimi pH 5.5'de 27.03 mg/g ve Pb(II) için pH 4.5'de 45.32 mg/g olarak bulunmuştur. Ancak başlangıç konsantrasyonuna bağlı olarak, Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının yüksek pH'larda hidroksitleri şeklinde çökmektedir. Bu nedenle Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının çökme pH'sının altında Cu(II) iyonları için pH 5.5 ve Pb(II) iyonları için ise pH 4.5 optimum pH olarak alınmıştır.

4.10.1.3. Adsorban miktarı etkisi

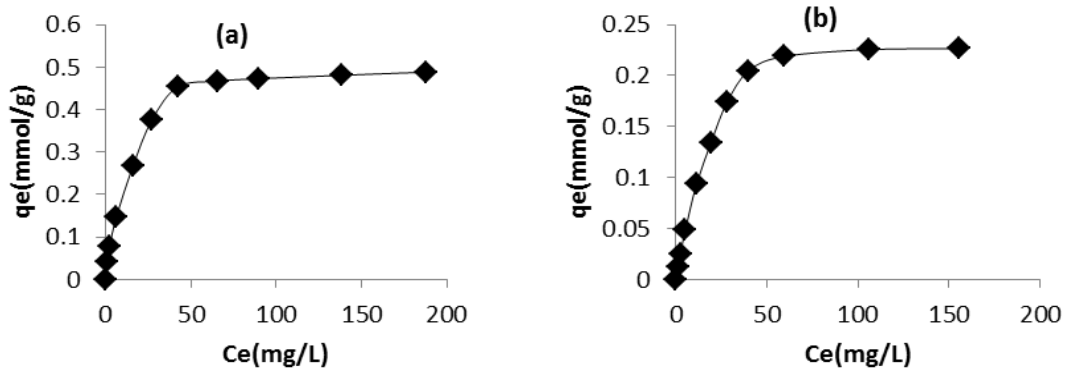
Aktif karbon dozunun belirlenmesi adsorpsiyon işleminin maliyeti ve adsorbanın etkin olarak kullanımı açısından önemlidir. Metallerin adsorpsiyonuna (KAK) miktarının etkisini belirlemek amacıyla 0.5-10.0 g/L arasında farklı adsorban dozlarında yapılan adsorpsiyon deneyleri ile metal tutma miktarı incelenmiştir. şekil 4.60'da farklı miktarlarda alınan (KAK) dozuna karşı adsorpsiyon kapasiteleri ve % adsorpsiyon değerleri grafiklendirilmiştir. (KAK) miktarının 0.5 g/L'den 2 g/L'ye çıkması durumunda kapasite her iki metal için bir miktar azalmış 2 g/L'den 4 g/L'ye arttırıldığı zaman (KAK)'nin birim kütlesi başına adsorplanan Cu (II) ve Pb(II) iyon miktarlarının hızla azaldığı gözlemlenmiştir. Adsorban miktarının 4 g/L üzerine çıkarılması durumunda her iki metalin adsorplanma kapasitelerinin yavaş azaldığı görölmüştür. Buna karşılık, (KAK) miktarı arttırıldığı zaman % adsorpsiyonun grafikte erişilen plato değerine kadar arttığı (Cu(II) ve Pb(II) için 2 g/L) ve bu değerden sonra adsorban miktarının artması % adsorpsiyonu fazla etkilemediği görölmüştür. Bundan dolayı yapılacak olan deneylerde kullanılacak adsorban miktarları Cu(II) ve Pb(II) için 2 g/L olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.60. (KÇAK) için Cu(II)-Pb(II) iyonlarının adsorplanma kapasite ve % adsorpsiyon değerlerinin adsorban dozu ile değişimi

4.10.1.4. Metal konsantrasyonu değişimi etkisi

Cu(II) ve Pb(II)'den farklı konsantrasyonlardan bir seri numune hazırlanmış ve (KÇAK) ile muamele edilerek metal iyonları için adsorpsiyon çalışmaları tamamlanmıştır. Şekil 4.61; denge konsantrasyonlarına (C_e) karşı değişen (KÇAK) adsorplama kapasitesi (q_e) değerleri grafiklendirilmiştir. Sonuçlardan her iki metal içinde metal adsorpsiyonunda başlangıç Cu(II) ve Pb(II) konsantrasyonu adsorpsiyonu önemli derecede etkilediği görülmektedir. Başlangıç metal iyon miktarının artmasıyla adsorpsiyonda önce hızlı bir artış görülmekte, sonra sabit değerlerde (plato çizgisi) kalmıştır. (KÇAK)'nin sınırlı sayıda aktif fonksiyonel grupları vardır ve sabit adsorban dozunda metal konsantrasyonu artışıyla adsorban yüzeyleri doymun hale gelebilmektedir. Böylece sabit adsorban dozuna karşılık değişen konsantrasyonlar için farklı maksimum adsorpsiyon değerlerine ulaşmış ve daha fazla metal ilavesinin adsorpsiyon değerini fazla artırmamıştır.



Şekil 4.61. (KÇAK) için farklı başlangıç **a)** Cu(II) ve **b)** Pb(II) iyonları konsantrasyonu ile adsorpsiyon kapasitesinin değişimi

4.10.2. Adsorpsiyon modellemesi

4.10.2.1. İzoterm modelleme

Cu(II) ve Pb(II)'nin farklı konsantrasyonlardaki çözeltilerden (KÇAK) ile adsorpsiyonu çalışmaları yapılmıştır. Her konsantrasyon için adsorpsiyon kapasitesi bulunmuştur. Dengeye erişildiğinde adsorplanan ve çözelti ortamında kalan metal iyon miktarları belirlenmiş, sonuçların Freundlich, Langmuir, Scarthard ve D-R adsorpsiyon izotermine uyumluluğu analiz edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.28'de verilmiştir. Deneysel verilerin Freundlich izotermine ne kadar uyduğunu tespit etmek amacıyla Freundlich denkleminden (eşitlik 1.6.) göre K_f ve n sabit değerleri hesaplanarak Çizelge 4.28'de verilmiştir. n değerleri de Cu(II) için 2.07, Pb(II) için 1.66 olarak bulunmuş ve bu değerlerin 1-10 arasında olması adsorpsiyonun elverişli olduğunu gösterir. Dubinin-Radushkevich (D-R) İzotermi için eşitlik 1.7. kullanılarak X_m , K ve E sabit değerler hesaplanmıştır. Adsorpsiyon enerjisi (E_{ad}) değeri Cu(II) için 22.36 kJ/mol; Pb(II) için ise 18.89 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Ortalama adsorpsiyon enerjisi (E_{ad}) değerinin 16 kJ/mol'den yüksek olması; adsorpsiyonun daha çok kimyasal adsorpsiyonla gerçekleştiğini kuvvetlendirmektedir. Cu(II) adsorpsiyonunda Scatchard eğrisi için eşitlik 1.10. kullanılır ve Q_s , K_s sabit değerler elde edilerek Çizelge 4.28'de gösterilmiştir. Bu izotermde Cu(II) için R^2 değeri 0.93, maksimum kapasitesi 31.94 mg/g olarak bulunmuş olup Langmuir izotermi desteklediği sonucu çıkarılmıştır. Pb(II) için ise Scatchard izoterminden hesaplanan maksimum kapasite 61.58 mg/g olarak bulunmuş (R^2 ; 0.94) ve Langmuir izotermi desteklediği sonucu çıkarılmıştır. Denge eğrisinin Langmuir izotermine uygunluğu araştırılmış ve eşitlik 1.3. kullanılarak

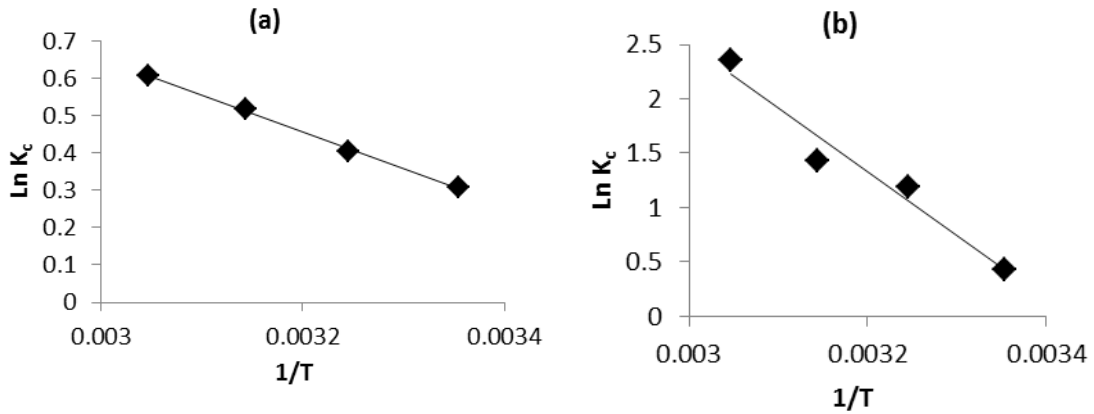
Langmuir denkleminden q_m ve b katsayılar hesaplanıp Çizelge 4.28’de verilmiştir. R^2 değerleri yüksek olup 1.0’a yaklaştırmıştır. Adsorpsiyonun uygunluğu hakkında bilgi R_L ile de desteklenmektedir. Bu değerin 0 ve 1 arasında olması adsorpsiyonun uygunluğunu gösterir. R_L değerleri Cu(II) için 0.063; Pb(II) için ise 0.105 olarak bulunmuştur. R_L değerlerinin 0-1 arasında olup bütün bu veriler göz önüne alındığında Cu(II) ve Pb(II) adsorpsiyon denge çalışmasında Langmuir izotermi daha uygun olmaktadır. Langmuir izotermine göre maksimum kapasite (q_m); Cu(II) için 32.26 mg/g; Pb(II) için ise 53.76 mg/g olarak bulunmuştur.

Çizelge 4.28. Cu(II) ve Pb(II) metallerinin (KÇAK) ile gideriminde izoterm sabitleri

Metal	Freundlich İzotermi			Langmuir İzotermi			Scatchard İzotermi			D-R İzotermi			
	K_f	n	R^2	q_m	b	R^2	Q_s	K_s	R^2	X_m	K	E	R^2
Cu	3.51	2.07	0.923	32.26	0.15	0.998	31.94	0.17	0.932	0.61	0.0010	22.36	0.932
Pb	3.57	1.66	0.928	53.76	0.06	0.992	61.58	0.04	0.943	0.36	0.0014	18.89	0.816

4.10.2.2. Termodinamik modelleme

(KÇAK) ile Cu(II), Pb(II) adsorpsiyon denge çalışmalarında termodinamik parametreler (ΔH° , ΔS° ve ΔG°) farklı sıcaklıklarda (25 °C, 35 °C, 45 °C ve 55 °C) deneyler için çalışılmıştır. Şekil 4.62’de çizilen grafiklerden ΔH° , ΔS° ve ΔG° değerleri hesaplanmış ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4.29’da verilmiştir. Her iki metal için ΔH° ve ΔS° değerleri pozitif , ΔG° değerleri ise negatif bulunmuştur. ΔS° değerlerinin pozitif çıkması adsorpsiyonla entropinin arttığına işarettir. ΔH° değerlerinin pozitif olması metal iyonlarının adsorpsiyonun endotermik olup sıcaklığın artmasıyla beraber metal iyonlarının hareketliliği artarak adsorban yüzeyine doğru sürüklenmesine neden olmuştur. Sıcaklığın artmasıyla (KÇAK)’nin dengede değişim esnasında aktifliği artmıştır. ΔG° ’nin negatif olmasından dolayı adsorpsiyon olayının kendiliğinden olma eğiliminde ve termodinamik olarak istemli olduğunu gösterir.



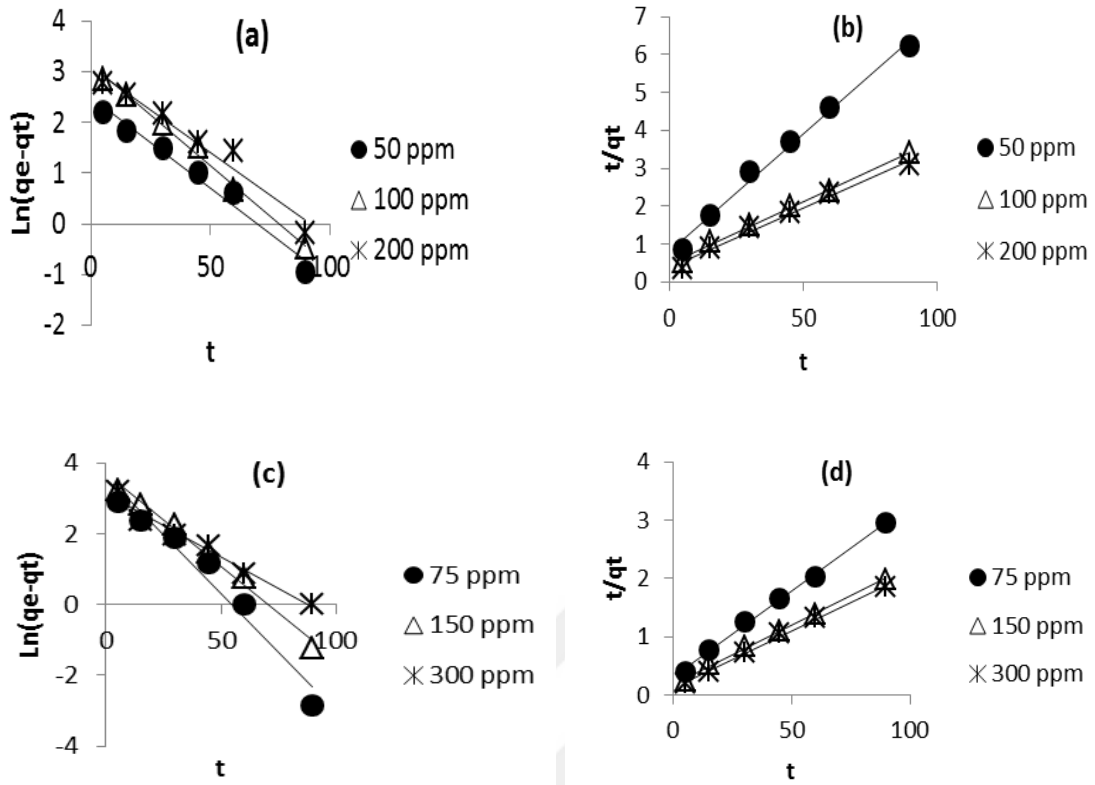
Şekil 4.62. (KÇAK) ile a) Cu(II) ve b) Pb(II) iyonlarının sıcaklığa karşı dağılma katsayıları değişimi

Çizelge 4.29. (KÇAK) üzerinde Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonu için termodinamik parametreler

Metal	ΔS° (J. K ⁻¹ .mol ⁻¹)	ΔH° (J.mol ⁻¹)	ΔG° (J.mol ⁻¹)			
			T=298.15 K	T=308.15 K	T=318.15 K	T=328.15 K
Cu	30.138	8227.31	-758.24	-1059.62	-1361.00	-1662.37
Pb	168.23	49093.46	-1064.21	-2746.50	-4428.80	-6111.09

4.10.2.3. Kinetik modelleme

Farklı metal konsantrasyonlarında (Cu(II) için; 50, 100 ve 200 ppm; Pb(II) için; 75, 150 ve 300 ppm) yapılan çalışmalar (KÇAK) için yalancı birinci ve yalancı ikinci derece kinetik modeller uygulanmıştır (Şekil 4.63). Yalancı ikinci derece kinetik modeline göre Cu(II) ve Pb(II) metallerinin regrasyon katsayısı (R^2) değerleri 1'e daha yakın çıkmıştır. Çizelge 4.30'a bakıldığında hesaplanan adsorpsiyon kapasite değerleri ile deneylerden elde edilen adsorpsiyon kapasite değerleri birbirine yakın olduğu için yalancı ikinci derece kinetik modelleme bu denge çalışmaları için uygun olmuştur.



Şekil 4.63. (KÇAK) üzerine Cu(II) ve Pb(II) adsorpsiyonu sonuçlarının farklı konsantrasyonlarda yalancı birinci ve yalancı ikinci dereceden hız eşitliğine uygulanabilirliği **a)** Cu(II)-yalancı birinci derece **b)** Cu(II)-yalancı ikinci derece **c)** Pb(II)-yalancı birinci derece **d)** Pb(II)-yalancı ikinci derece

Çizelge 4.30. (KÇAK) üzerine Cu(II) ve Pb(II) adsorpsiyonunun farklı konsantrasyonlarda elde edilen kinetik parametreleri

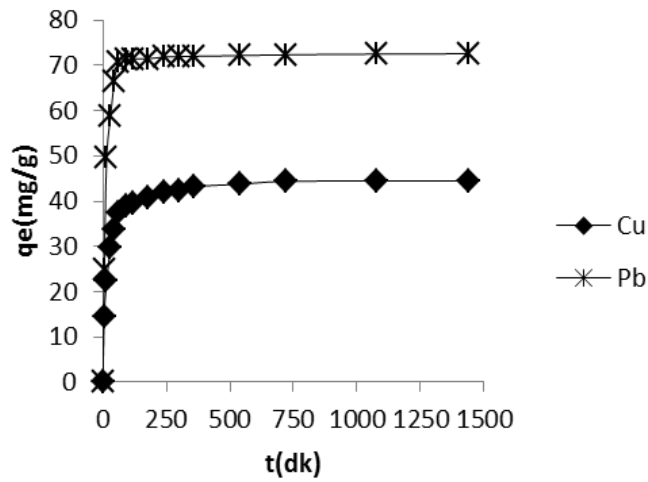
Metal	C_o	$q_{e\ dny}$	Yalancı 1. derece model			Yalancı 2. derece model		
			k_1	$q_{e\ hsp}$	R^2	k_2	$q_{e\ hsp}$	R^2
Cu(II)	50	14.87	0.036	12.05	0.973	0.005	16.10	0.991
Cu(II)	100	27.01	0.040	23.01	0.994	0.002	30.49	0.994
Cu(II)	200	29.88	0.033	22.09	0.958	0.003	31.35	0.988
Pb(II)	75	30.46	0.066	36.83	0.958	0.003	33.90	0.998
Pb(II)	150	45.35	0.052	39.70	0.986	0.002	49.75	0.998
Pb(II)	300	47.82	0.036	22.87	0.977	0.003	51.55	0.997

4.11. Cu(II) ve Pb(II) Adsorpsiyonu- Fe₃O₄ DOPLANMIŞ KAYISI ÇEKİRDEĞİ KABUĞU AKTİF KARBON

4.11.1. Fe₃O₄ doplanmış KÇAK adsorpsiyon çalışmaları

4.11.1.1. Temas süresinin etkisi

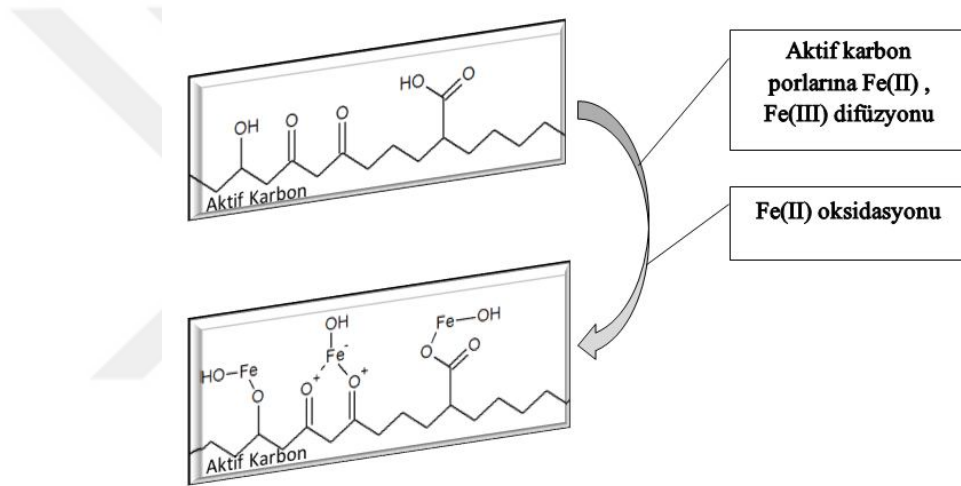
Fe₃O₄ doplanmış manyetik kayısı çekirdeği kabuğu aktif karbon (*m*-KÇAK) üzerine Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonunda sistemin dengeye ulaşması için gerekli olan sürenin belirlenebilmesi için farklı temas sürelerine karşı (*m*-KÇAK)'nin adsorpsiyon kapasitesindeki değişim Şekil 4.64'de gösterilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi her iki metal içinde adsorpsiyon süresinin artmasına bağlı olarak adsorplama kapasitesi ilk 30 dakika içerisinde hızlı bir şekilde artmıştır. 30-60 dakikalar arasında ise adsorplama kapasitelerindeki artış yavaşlamıştır. 60. dakikadan sonra ise süre uzasa bile artışların önemsenmeyecek kadar az olduğu ve sistemin dengeye geldiği görülmüştür. (*m*-KÇAK)'nin Cu(II) ve Pb(II) iyonları için yapılan çalışmada dengeye ulaştığı süre 60 dakika olarak alınmış ve çalışmanın diğer kısımlarında temas süresi olarak 60 dakika uygulanmıştır.



Şekil 4.64. (*m*-KÇAK) ile Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının zamanla adsorpsiyonu

4.11.1.2. pH etkisi

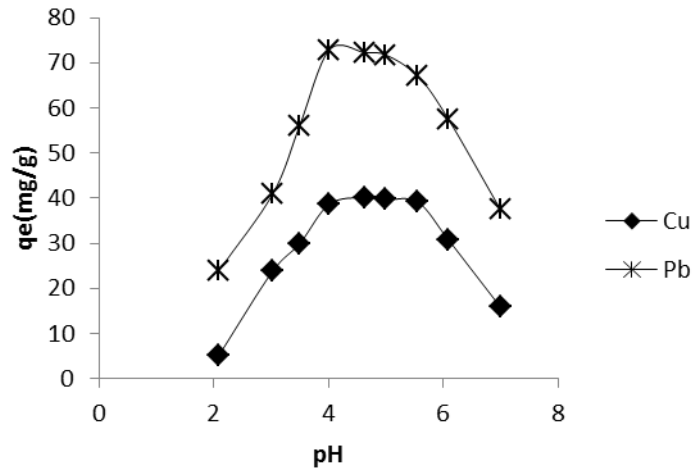
Manyetikleştirme prosesi aktif karbonun malzemenin yüzey yükünü düşürür. Bölüm 3.3.5'deki FTIR sonuçlarından da anlaşıldığı gibi demir aktif karbon içerisine kimyasal bağlarla immobilize olmaktadır (Şekil 4.65). Çözünmüş demir iyonları reaksiyon esnasında aktif karbon gözenekleri arasından difüze olur. Aynı zamanda Fe^{2+} iyonları Fe^{3+} iyonlarına oksitlenerek yükseltgenir. Daha sonra Fe^{3+} iyonları aktif karbon üzerinde bulunan oksijenli fonksiyonel gruplarla (-OH, -COOH, -C=O) çapraz bağ oluşturur (Gu ve ark., 2005)



Şekil 4.65. Demirin aktif karbona bağlanması

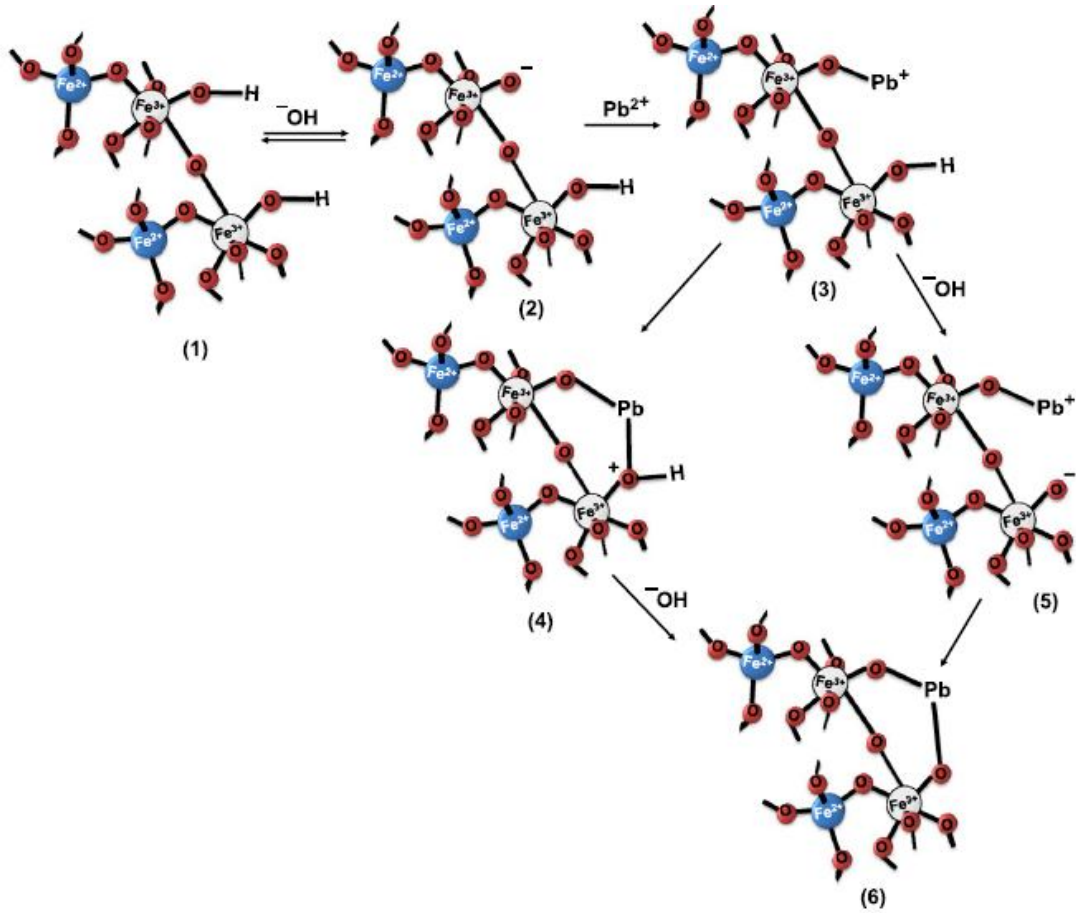
Sulu sistemlerde demir oksitlerin yüzeyi FeOH şeklindedir (Şekil 4.65). pH_{ZPC} 'nin üstünde veya altındaki pH değerlerinde doplanmış adsorbanın yüzeyi protonasyona veya proton giderimine uğrar ve bunun sonucu yüzey FeOH_2^+ ve FeO^- haline gelir.

Yapıdaki Fe^{2+} gruplar ortam pH'ına bağlı olarak hidroliz olur ve ürünleri genellikle FeOH^+ , $\text{Fe}(\text{OH})_2^0$ ve $\text{Fe}(\text{OH})_3^-$ olarak verilebilir. Bu nedenle metal ve yüzey arasında gerçekleşecek elektrostatik etkileşim açısından ortam pH'ı yüzey yükünü etkilemesi nedeniyle adsorpsiyon prosesi için pH önemlidir. Yüksek pH değerlerinde yüzey negatif yükleneceği için Cu(II) ve Pb(II) iyonları tutulması artacaktır. Şekil 4.66'de çözelti pH'sının değişimi; (*m*-KÇAK)'nin Cu(II) ve Pb(II) iyonları adsorpsiyonundaki davranışı gösterilmektedir.



Şekil 4.66. (m-KÇAK) için Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının adsorplanma kapasitelerinin pH ile değişimi

Şekil 4.66'dan çıkarılan sonuçlarda; her iki metal için pH 2.0 civarında metal iyonların adsorplanma kapasitesi düşüktür. Çözelti pH 4'ün üzerinde olduğu zaman demir doplanmış aktif karbon yüzeyinde bulunan magnetit FeO formuna geçecektir. Dolayısı ile bakır ve kurşun iki iyonları negatif yüklü yüzeye elektrostatik etkileşim ile sıkıca tutunacaktır. pH'nın arttırılması $FeOH_2^+$ yüzey gruplarındaki protonların giderilmesine sebep olmuştur. Bundan dolayı pH 4-6 aralığında Cu ve pb giderimi olmuştur. Cu(II) ve Pb(II) iyonları adsorpsiyonunda her iki metal içinde pH'nın 2.0'dan 4.0'a artış olmakta ve daha sonra Cu(II) için pH'nın 4.0'dan 5.5'e yükseltilmesi, Pb(II) için ise pH 4.0'dan 5.0'a yükseltilmesiyle kapasitelerde fazla bir değişiklik gözlenmemiştir. Çözelti pH 6 üzerinde olduğu zaman kurşun ve bakır hidroksitin hidrolize uğrayarak yavaş yavaş çökmesi gerçekleşeceği için pH 6'dan sonra kapasitede düşme görülmüştür (Karami, 2013).



Şekil 4.67. Magnetit yüzeyinde Pb(II) iyonları adsorpsiyonu (Rajput ve ark., 2016)

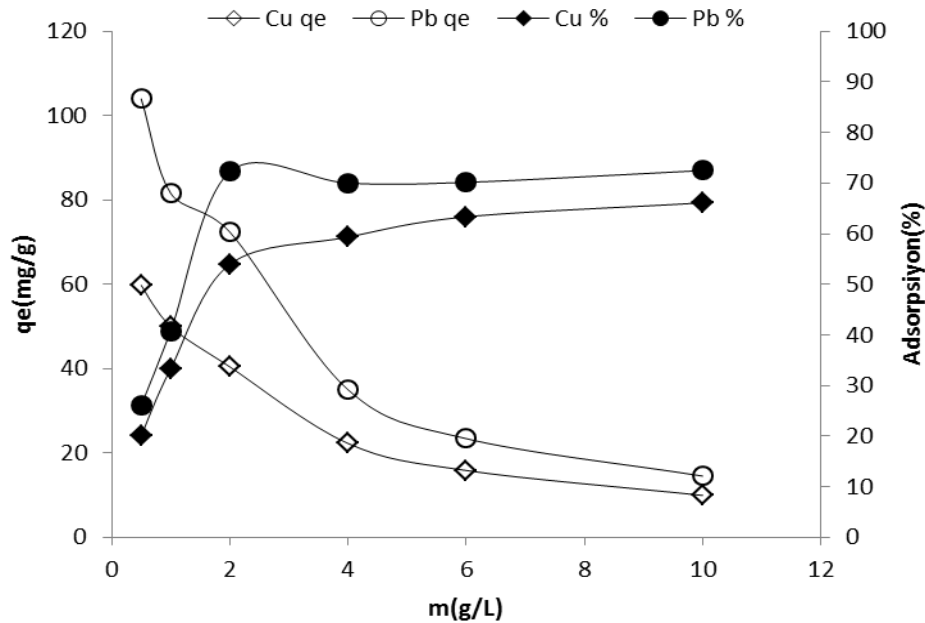
Şekil 4.67’de görüldüğü gibi aktif karbon yüzeyinde bulunan magnetit iskeleti Fe^{2+} ve Fe^{3+} kısımlarından oluşur. Bakır ve kurşun iyonları tutulmasında daha çok Fe^{3+} kısımlarının kontrolündedir (Rajput ve ark., 2016). Kurşun ve bakır iyonları Fe-O-M ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Pb}$) şeklinde adsorban yüzeyi ile her iki taraftan şelat bağları oluşturur. Bununla birlikte Bölüm 4.10.1.2 ve Bölüm 4.13.1.2. de anlatıldığı üzere aktif karbonun yapısından dolayı yüzeyinde bulunan fonksiyonel gruplar metal katyonları adsorpsiyonunda ortam pH’sından önemli derecede etkilenmekte ve adsorpsiyon işlemi için etkin kısımlar olarak görev almaktadır. Tüm bu çalışmalar sonucu bundan sonraki çalışmalarda her iki metal için pH 4.5 kullanılmıştır. (*m*-KÇAK)’nın, etkin adsorpsiyon kapasitesi Cu(II) giderimi pH 4.5’de 40.19 mg/g ve Pb(II) için pH 5.5’de 72.31 mg/g olarak bulunmuştur.

Çalışmalarımıza benzer olarak Kang ve ark., 2016 yılında nitrik asitle muamele ettikleri ticari aktif karbon ile manyetit nanopartiküller 1:8 ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{:AC}$) kütle oranında kullanılarak birlikte çökeltme yöntemiyle yeni manyetik aktif karbon (MAC)

hazırlamışlardır. MAC'ı sulu çözeltilerden Pb(II) ve Cd(II) metallerinin uzaklaştırılmasında kullanmışlar, MAC adsorpsiyon kapasitesi Cd(II) için pH 6'da 49.8 mg/g, Pb(II) için pH 5'de 86.2 mg/g olarak hesaplamışlardır.

4.11.1.3. Adsorban miktarı etkisi

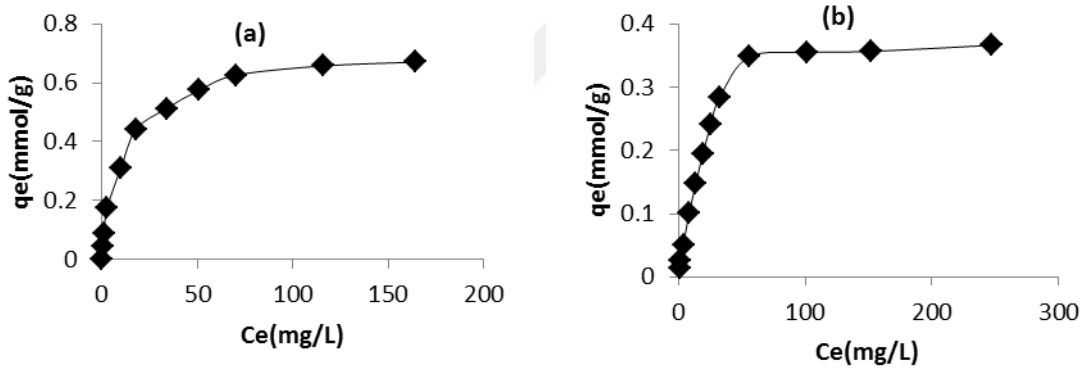
Sulu ortamlarda Cu(II) ve Pb(II) adsorpsiyonu üzerine (*m*-KÇAK) miktarının etkisini belirlemek için 0.5-10.0 g/L arasında farklı adsorban dozlarında yapılan adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Şekil 4.68'de değişen (*m*-KÇAK) miktarına karşı adsorpsiyon kapasiteleri ve % adsorpsiyon değerleri grafiklendirilmiştir. (*m*-KÇAK) miktarının 0.5 g/L'den 2 g/L'ye çıkması durumunda kapasite her iki metal için bir miktar azalmış 2 g/L'den 4 g/L'ye arttırıldığı zaman (*m*-KÇAK)'nin birim kütlesi başına adsorplanan Cu (II) ve Pb(II) iyon miktarlarının hızla azaldığı gözlemlenmiştir. Adsorban miktarının 4 g/L üzerine çıkarılması durumunda her iki metalin adsorplanma kapasitelerinin azaldığı görülmüştür. Buna karşılık, (*m*-KÇAK) miktarı arttırıldığı zaman % adsorpsiyonun grafikte erişilen plato değerine kadar arttığı (Cu(II) ve Pb(II) için 2 g/L) ve bu değerden sonra adsorban miktarının artması % adsorpsiyonu fazla etkilemediği görülmüştür. Bundan dolayı yapılacak olan deneylerde kullanılacak adsorban miktarları Cu(II) ve Pb(II) için 2 g/L olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.68. (*m*-KÇAK) için Cu(II)-Pb(II) iyonlarının adsorplanma kapasite ve % adsorpsiyon değerlerinin adsorban dozu ile değişimi

4.11.1.4. Metal konsantrasyonu değişimi etkisi

Cu(II) ve Pb(II) adsorpsiyonu üzerine başlangıç metal konsantrasyonunun etkisini belirlemek için farklı konsantrasyonlardan alınan metal çözeltileri (*m*-KÇAK) ile muamele edilerek metal iyonları için adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Şekil 4.69; denge konsantrasyonlarına (C_e) karşı değişen (*m*-KÇAK) adsorplama kapasitesi (q_e) değerleri grafiklendirilmiştir. Başlangıç metal iyon miktarının artmasıyla adsorpsiyonda önce hızlı bir artış görülmekte, sonra sabit değerlerde (plato çizgisi) kalmıştır. (*m*-KÇAK) ile metal iyonlarının adsorpsiyonunda başlangıç Cu(II) ve Pb(II) konsantrasyonunun önemli olduğu görülmüştür. (*m*-KÇAK)'nin sınırlı sayıda aktif fonksiyonel grupları vardır ve sabit adsorban dozunda metal konsantrasyonu artışıyla adsorban yüzeyleri doymun hale geldiği düşünülmektedir. Böylece sabit adsorban dozuna karşılık değişen konsantrasyonlar için farklı maksimum adsorpsiyon değerlerine ulaşılmış ve bu yüzden daha fazla metal ilavesinin adsorpsiyon değerini fazla artırmadığı görülmüştür.



Şekil 4.69. (*m*-KÇAK) için farklı başlangıç a) Cu(II) ve b) Pb(II) iyonları konsantrasyonu ile adsorpsiyon kapasitesinin değişimi

4.11.2. Adsorpsiyon modellemesi

4.11.2.1. İzoterm modelleme

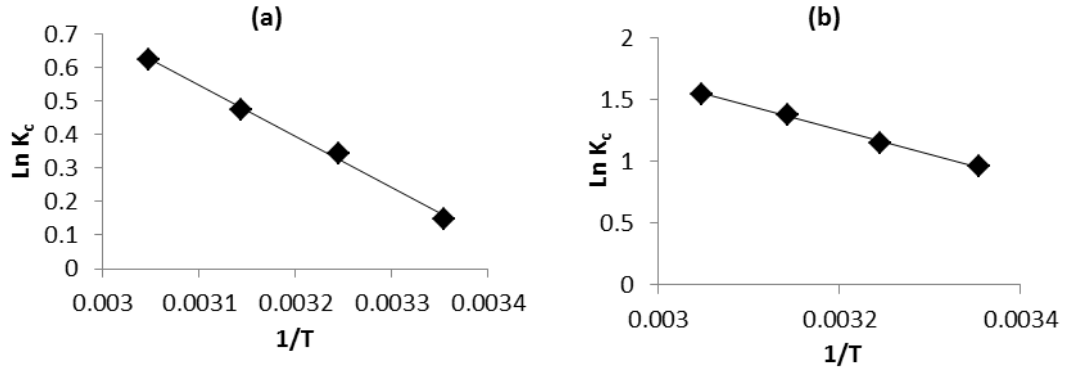
Cu(II) ve Pb(II)'nin farklı konsantrasyonlardaki çözeltilerden (*m*-KÇAK) ile adsorpsiyonu için kesikli kap çalışmaları yapılmıştır. Her farklı konsantrasyon için adsorpsiyon miktarı bulunmuştur. Deneylerde elde edilen sonuçlardan dengeye erişildiğinde adsorplanan ve çözelti ortamında kalan metal iyonları AAS ile ölçülerek Freundlich, Langmuir, Scarthard ve D-R adsorpsiyon izotermlerine uyumluluğu analiz edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.31'de verilmiştir. Deneysel verilerin Freundlich izotermine ne kadar uyduğunu tespit etmek amacıyla Freundlich denkleminden(eşitlik 1.6.) göre K_f ve n sabit değerleri hesaplanılarak Çizelge 4.31'de verilmiştir. n değerleri de Cu(II) için 2.08, Pb(II) için 1.71 olarak bulunmuş ve bu değerlerin 1-10 arasında olması adsorpsiyonun elverişli olduğunu gösterir. Dubinin-Radushkevich (D-R) İzotermi için eşitlik 1.7. kullanılarak X_m , K ve E sabit değerler hesaplanmıştır. Adsorpsiyon enerjisi (E_{ad}) değeri Cu(II) için 17.68 kJ/mol; Pb(II) için ise 17.15 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Ortalama adsorpsiyon enerjisi (E_{ad}) değerinin 16 kJ/mol'den yüksek olması; adsorpsiyonun daha çok kimyasal adsorpsiyonla gerçekleştiğini kuvvetlendirmektedir. Cu(II) adsorpsiyonunda Scatchard eğrisi için eşitlik 1.10. kullanılır ve Q_s , K_s sabit değerler elde edilerek Çizelge 4.31'de gösterilmiştir. Bu izotermde Cu(II) için R^2 değeri 0.98, maksimum kapasitesi 47.08 mg/g olarak bulunmuş olup Langmuir izotermi desteklediği sonucu çıkarılmıştır. Pb(II) için ise Scatchard izoterminden hesaplanan maksimum kapasite 85.54 mg/g olarak bulunmuş (R^2 ;0.83) ve Langmuir izotermi desteklediği sonucu çıkarılmıştır. Denge eğrisinin Langmuir izotermine uygunluğu araştırılmış ve eşitlik 1.3. kullanılarak Langmuir denkleminde q_m ve b katsayılar hesaplanıp Çizelge 4.31'de verilmiştir. R^2 değerleri yüksek olup 1.0'a yaklaşmıştır. Adsorpsiyonun uygunluğu hakkında bilgi R_L ile de desteklenmektedir. Bu değer 0 ve 1 arasında olması adsorpsiyonun uygunluğunu gösterir. R_L değerleri Cu(II) için 0.050; Pb(II) için ise 0.080 olarak bulunmuştur. R_L değerlerinin 0-1 arasında olup bütün bu veriler göz önüne alındığında Cu(II) ve Pb(II) adsorpsiyon denge çalışmasında Langmuir izotermi daha uygun olmaktadır. Langmuir izotermine göre maksimum kapasite (q_m); Cu(II) için 46.08 mg/g; Pb(II) için ise 79.37 mg/g olarak bulunmuştur.

Çizelge 4.31. Cu(II) ve Pb(II) metallerinin (*m*-KÇAK) ile gideriminde izoterm sabitleri

Metal	Freundlich İzotermi			Langmuir İzotermi			Scatchard İzotermi			D-R İzotermi			
	K_f	n	R^2	q_m	b	R^2	Q_s	K_s	R^2	X_m	K	E	R^2
Cu	5.14	2.08	0.926	46.08	0.08	0.999	47.08	0.07	0.976	0.95	0.0016	17.68	0.919
Pb	5.33	1.71	0.920	79.37	0.10	0.996	85.54	0.06	0.826	0.63	0.0017	17.15	0.781

4.11.2.2. Termodinamik modelleme

(*m*-KÇAK) ile Cu(II), Pb(II) adsorpsiyon denge çalışmalarında termodinamik parametreler (ΔH° , ΔS° ve ΔG°) farklı sıcaklıklarda (25 °C, 35 °C, 45 °C ve 55 °C) deneyler için çalışılmıştır Şekil 4.70’de çizilen grafiklerden ΔH° , ΔS° ve ΔG° değerleri hesaplanmış ve elde edilen sonuçlar çizelge 4.32’de verilmiştir. Her iki metal için ΔH° ve ΔS° değerleri pozitif, ΔG° değerleri ise negatif bulunmuştur. ΔS° değerlerinin pozitif çıkması adsorpsiyonla entropinin arttığına işarettir. ΔH° değerlerinin pozitif olması metal iyonlarının adsorpsiyonun endotermik olup sıcaklığın artmasıyla beraber metal iyonlarının hareketliliği artarak adsorban yüzeyine doğru sürüklenmesine neden olmuştur. Sıcaklığın artmasıyla (*m*-KÇAK)’nin dengede değişim esnasında aktifliği artmıştır. ΔG° ’nin negatif olmasından dolayı adsorpsiyon olayının kendiliğinden olma eğiliminde ve termodinamik olarak istemli olduğunu gösterir.

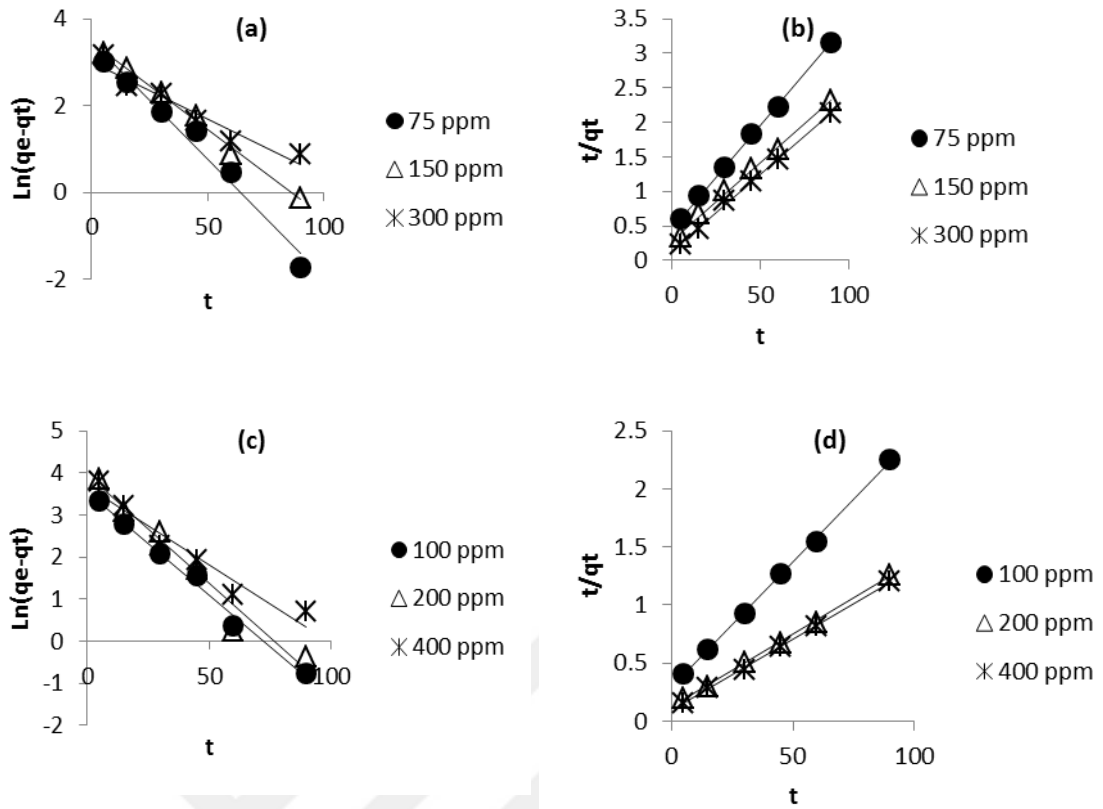
Şekil 4.70. (*m*-KÇAK) ile a) Cu(II) ve b) Pb(II) iyonlarının sıcaklığa karşı dağılım katsayıları değişimi

Çizelge 4.32. (*m*-KÇAK) üzerinde Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonu için termodinamik parametreler

Metal	ΔS° (J. K ⁻¹ .mol ⁻¹)	ΔH° (J.mol ⁻¹)	ΔG° (J.mol ⁻¹)			
			T=298.15 K	T=308.15 K	T=318.15 K	T=328.15 K
Cu	44.01	12727.53	-395.18	-835.32	-1275.46	-1715.59
Pb	62.64	16312.49	-2364.39	-2990.82	-3617.24	-4243.67

4.11.2.3. Kinetik modelleme

Şekil 4.71’de konsantrasyon değiştirilerek (Cu(II) için; 75, 150 ve 300 ppm; Pb(II) için; 100, 200 ve 400 ppm) adsorpsiyon deneyleri yapılmış, elde edilen sonuçlar (*m*-KÇAK) için yalancı birinci ve yalancı ikinci derece kinetik modeller uygulanmıştır. Yalancı ikinci derece kinetik modeline göre Cu(II) ve Pb(II) metallerinin regrasyon katsayısı (R^2) değerleri 1’e daha yakın çıkmıştır. Çizelge 4.33’e bakıldığında hesaplanan adsorpsiyon kapasite değerleri ile deneylerden elde edilen adsorpsiyon kapasite değerleri birbirine yakın olduğu için yalancı ikinci derece kinetik modelleme bu denge çalışmaları için uygun olmuştur.



Şekil 4.71. (m-KÇAK) Cu(II) ve Pb(II) adsorpsiyonu sonuçlarının farklı konsantrasyonlarda yalancı birinci ve yalancı ikinci dereceden hız eşitliğine uygulanabilirliği **a)** Cu(II)-yalancı birinci derece **b)** Cu(II)-yalancı ikinci derece **c)** Pb(II)-yalancı birinci derece **d)** Pb(II)-yalancı ikinci derece

Çizelge 4.33. (m-KÇAK) üzerine Cu(II) ve Pb(II) adsorpsiyonunun farklı konsantrasyonlarda elde edilen kinetik parametreleri

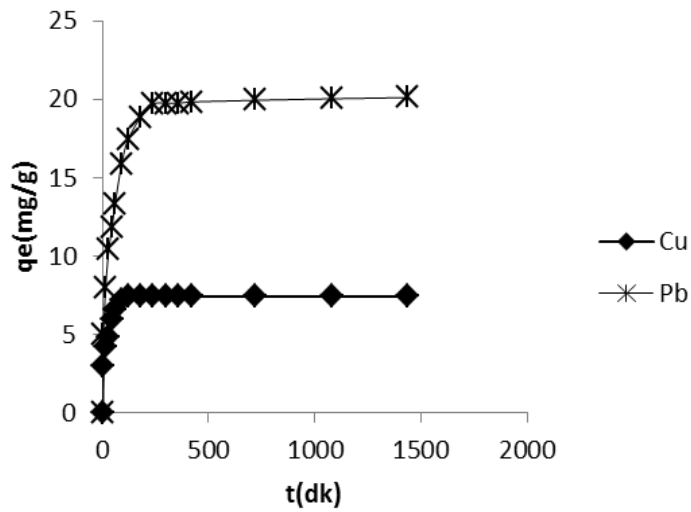
Metal	C_o	$q_e \text{ dny}$	Yalancı 1. derece model			Yalancı 2. derece model		
			k_1	$q_e \text{ hsp}$	R^2	k_2	$q_e \text{ hsp}$	R^2
Cu(II)	75	28.63	0.054	32.00	0.975	0.002	33.45	0.999
Cu(II)	150	39.71	0.040	31.89	0.995	0.002	44.44	0.996
Cu(II)	300	44.50	0.026	20.09	0.928	0.004	45.05	0.998
Pb(II)	100	40.34	0.049	34.99	0.990	0.002	46.30	0.999
Pb(II)	200	72.02	0.037	39.39	0.936	0.001	80.65	0.998
Pb(II)	400	76.87	0.052	53.15	0.958	0.002	81.97	0.999

4.12. Cu(II) ve Pb(II) Adsorpsiyonu- ERİK ÇEKİRDEĞİ KABUĞU

4.12.1. (EÇK) adsorpsiyon çalışmaları

4.12.1.1. Temas süresinin etkisi

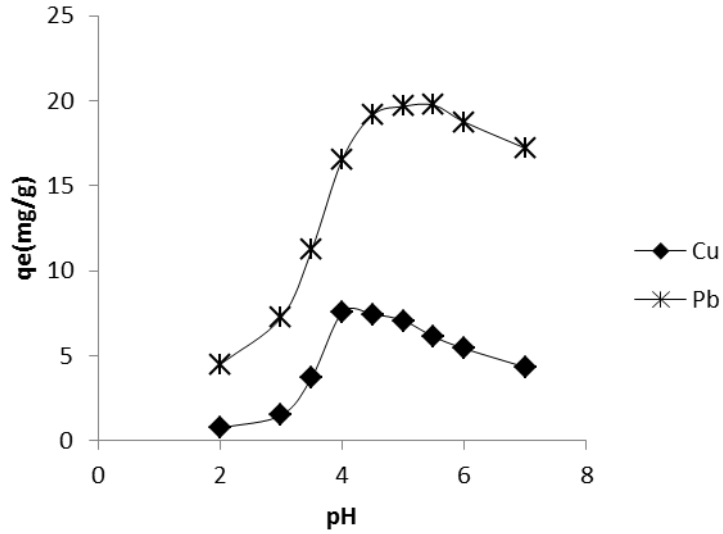
Erik çekirdeği kabuğu (EÇK) üzerine Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının tutunmalarına temas süresinin etkisini araştırmak için farklı temas sürelerine bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesinin değişimi Şekil 4.72’de gösterilmiştir. Sonuçlar incelendiği zaman adsorpsiyon prosesinde temas süresinin arttırılması ile her iki metalin adsorplama kapasitesi ilk 120 dakika içerisinde artmıştır. 120 dakikadan sonra ise süre uzasa bile artışların önemsenmeyecek kadar az olduğu ve sistemin dengeye geldiği görülmüştür. (EÇK)’nin Cu(II) ve Pb(II) iyonları için yapılan çalışmada dengeye ulaştığı süre 120 dakika olarak alınmış ve çalışmanın diğer kısımlarında temas süresi olarak 120 dakika uygulanmıştır.



Şekil 4.72. (EÇK) ile Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının zamanla adsorpsiyonu

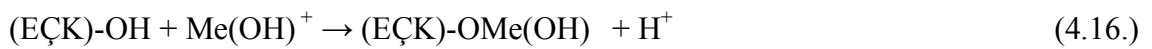
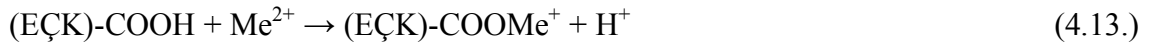
4.12.1.2. pH etkisi

Şekil 4.73’de çözeltinin pH’sının Pb(II) ve Cu(II) adsorpsiyonu etkileyen önemli parametrelerden olduğu görülmektedir. Pb(II) ve Cu(II) adsorpsiyonu pH çalışmaları pH 2-6 arasında yapılmıştır. Şekil 3.1’de çözelti pH’sının değişimi; (EÇK)’nin Cu(II) ve Pb(II) iyonları adsorpsiyonundaki davranışı sergilemektedir.



Şekil 4.73. (EÇK) için Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının adsorplanma kapasitelerinin pH ile değişimi

(EÇK) için Cu(II) ve Pb(II) ($=Me^{2+}$) iyonları adsorpsiyonunda etkin olan gruplar $-COOH$ ve $-OH$ gruplarıdır. Bu gruplar yapılarındaki H^+ iyonları ile Cu(II) ve Pb(II) iyonlarıyla yerdeğiştirerek metalleri tutabilirler. Oluşacak adsorpsiyonun reaksiyonları aşağıdaki gibi gösterilebilir:



Düşük pH değerlerinde ortamda fazla miktarda H^+ iyonları Cu(II) ve Pb(II) iyonlarıyla rekabet etmekte ve metallerin tutulmasını azalmasına neden olmaktadır. Şekil 4.73'den çıkarılan sonuçlarda; her iki metal için pH 2.0 civarında metal iyonların adsorplanma kapasitesi bu nedenle düşüktür. pH'nın arttırılmasıyla bu rekabet azalacak ve Cu(II), Pb(II) adsorpsiyonu artacaktır. Cu(II) adsorpsiyonunda pH'nın 2.0'dan 3.0'a arttırılmasıyla yavaş bir artış olmakta ve daha sonra pH'nın 3.0'dan 4.0'a yükseltilmesi ile Cu(II) adsorpsiyonunda hızlı bir artışa neden olmuştur. 4.0'den 5.5'e yükseltilmesi ile ise adsorplanma kapasitesinde yavaş bir azalış olmuştur. Pb(II) için ise pH'nın 2.0'dan 3.0'a arttırılmasıyla yavaş bir artış olmakta pH 3.0'dan 4.5'e çıkmasıyla

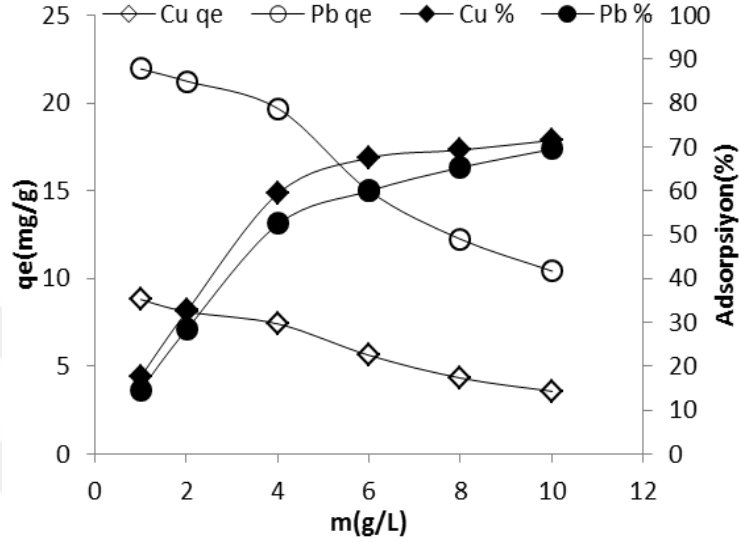
adsorplanan metal miktarında hızlı bir artış olmuştur. pH 4.5- 5.5 arasında fazla bir değişiklik olmamış pH 5.5'den sonra ise adsorplanma kapasitesinde azalma başladığı görülmüştür. Cu(II) metal iyonları için pH 4.0'da ve Pb(II) metal iyonları için pH 5.0'da maksimum adsorplanma gerçekleşmiştir. Cu(II) ve Pb(II)'nin maksimum adsorplanmasında kompleks oluşum, elektrostatik etkileşim ve iyon değişimi gibi mekanizmaların etkili olduğu düşünülmektedir. Bundan sonraki çalışmalarda Cu(II) için pH 4.0 ve Pb(II) için pH 5.0 kullanılmıştır. (EÇK)'nin, etkin adsorpsiyon kapasitesi Cu(II) giderimi pH 4.0'da 7.52 mg/g ve Pb(II) için pH 5.0'da 19.66 mg/g olarak bulunmuştur. pH'ın yüksek değerlere çıkarılması metaller hidroksitleri halinde çöktükleri için bir değerden sonra adsorpsiyon azalmaktadır (Rafatullah ve ark., 2009).

Pavan ve ark., (2006), Pb(II) iyonu uzaklaştırmada Çin portakalı kabuğunu kullanmışlar ve maksimum pH 4.5-5.0 aralığında olduğunu söylemişlerdir. Janyasuthiwong ve ark. (2015) tarımsal atık olan yerfıstığı kabuğu, portakal ve muz kabuğu, pirinç kabuğu, Hindistan cevizi kabuğu, ağaç talaşı kullanılarak atık sulardan ağır metal uzaklaştırılması çalışmaları yapmışlardır. Çalışma şartlarının optimizasyon çalışmaları sonucunda Cu(II) için; pH 4.4; Pb(II) için; pH 5.6 olarak bulmuşlardır.

4.12.1.3. Adsorban miktarı etkisi

Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının (EÇK) kullanarak gideriminde adsorban miktarının adsorpsiyona etkisini araştırmak amacıyla 1.0-10.0 g/L arasında farklı adsorban dozlarında yapılan adsorpsiyon deneyleri ile metal tutma miktarı incelenmiştir. Şekil 4.74'da değişen adsorban miktarına karşı adsorpsiyon kapasiteleri ve % adsorpsiyon değerleri grafiklendirilmiştir. Arttırılan (EÇK) miktarı ile adsorban yüzeyi arttığı için adsorpsiyonun gerçekleşeceği alanda artmıştır. Bunun nedenle Cu(II) ve Pb(II) adsorpsiyonu belirli bir plato değerine kadar artmaktadır. Erişilen plato değerinden sonra artık adsorpsiyonun fazla değişmediği görülmüştür. Çünkü yüksek miktarında (EÇK) partiküllerinin birbirine yapışarak adsorban yüzey alanın azalacağı düşünülmektedir. Sonuçlarımıza baktığımızda (EÇK) miktarının 1 g/L'den 4 g/L'ye çıkması durumunda kapasite her iki metal için bir miktar azalmış 4 g/L'den 6 g/L'ye arttırıldığı zaman (EÇK)'nin birim kütlesi başına adsorplanan Cu (II) ve Pb(II) iyon miktarlarının daha hızlı azaldığı gözlemlenmiştir. Adsorban miktarının 6 g/L üzerine çıkarılması durumunda her iki metalin adsorplanma kapasitelerinin azalmasının yavaşladığı görülmüştür. Buna karşılık, (EÇK) miktarı arttırıldığı zaman %

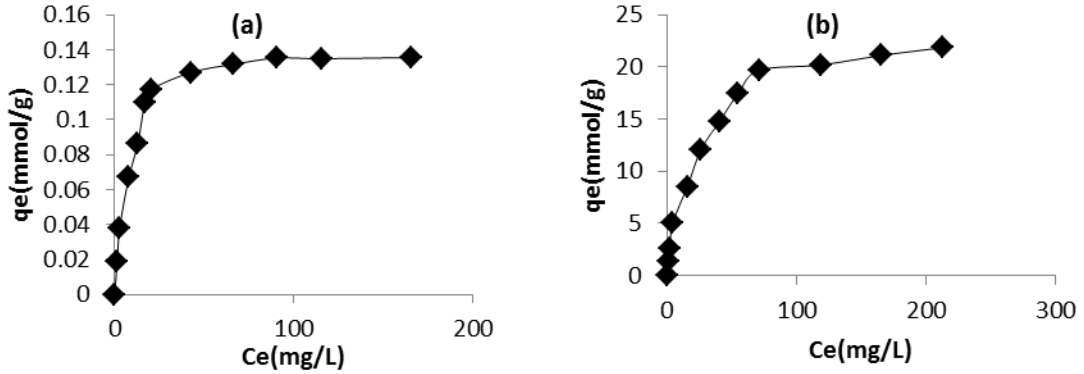
adsorpsiyonun grafikte erişilen plato değerine kadar arttığı (Cu(II) ve Pb(II) için 4 g/L) ve bu değerden sonra adsorban miktarının artması % adsorpsiyonu fazla etkilemediği görülmüştür. Bundan dolayı yapılacak olan deneylerde kullanılacak adsorban miktarları Cu(II) ve Pb(II) için 4 g/L olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.74. (EÇK) için Cu(II)-Pb(II) iyonlarının adsorplanma kapasite ve % adsorpsiyon değerlerinin adsorban dozu ile değişimi

4.12.1.4. Metal konsantrasyonu değişimi etkisi

Cu(II) ve Pb(II)'den farklı konsantrasyonlardan alınarak örnek numuneler serisi hazırlanmış ve (EÇK) ile muamele edilerek metal iyonları için adsorpsiyon çalışmaları tamamlanmıştır. Şekil 4.75; denge konsantrasyonlarına (C_e) karşı değişen (EÇK) adsorplama kapasitesi (q_e) değerleri grafiklendirilmiştir. Başlangıç metal iyon miktarının artmasıyla adsorpsiyonda önce hızlı bir artış görülmekte, sonra sabit değerlerde (plato çizgisi) kalmıştır. (EÇK)'nin sınırlı sayıda aktif fonksiyonel grupları vardır ve sabit adsorban dozunda metal konsantrasyonu artışıyla adsorban yüzeyleri doygun hale gelebilmektedir. Böylece sabit adsorban dozuna karşılık değişen konsantrasyonlar için farklı maksimum adsorpsiyon değerlerine ulaşılır ve daha fazla metal ilave etmek adsorpsiyon değerini fazla artırmaz.



Şekil 4.75. (EÇK) için farklı başlangıç a) Cu(II) ve b) Pb(II) iyonları konsantrasyonu ile adsorpsiyon kapasitesinin değişimi

4.12.2. Adsorpsiyon modellemesi

4.12.2.1. İzoterm modelleme

Cu(II) ve Pb(II)'nin farklı konsantrasyonlardaki çözeltilerden (EÇK) ile adsorpsiyonu için kesikli kap çalışmaları yapılmıştır. Elde edilen sonuçlardan dengeye erişildiğinde adsorplanan ve çözelti ortamında kalan metal iyonları miktarları ölçülerek Freundlich, Langmuir, Scatchard ve D-R adsorpsiyon izotermine uyumluluğu analiz edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.34'de verilmiştir. Deneysel verilerin Freundlich izotermine ne kadar uyduğunu tespit etmek amacıyla Freundlich denkleminden (eşitlik 1.6.) göre K_f ve n sabit değerleri hesaplanılarak Çizelge 4.34'de verilmiştir. n değerleri de Cu(II) için 2.72, Pb(II) için 1.93 olarak bulunmuş ve bu değerlerin 1-10 arasında olması adsorpsiyonun elverişli olduğunu gösterir. Pb(II) adsorpsiyonu için Freundlich izotermi R^2 değerleri yüksek olup 1.0'a yaklaşmıştır ($R^2 > 0.95$). Veriler göz önüne alındığında Pb(II) adsorpsiyon denge çalışmasında Freundlich izotermine uyum sağlamaktadır. Dubinin-Radushkevich (D-R) İzotermi için eşitlik 1.7. kullanılarak X_m , K ve E sabit değerler hesaplanmıştır. Adsorpsiyon enerjisi (E_{ad}) değeri Cu(II) için 18.26 kJ/mol; Pb(II) için ise 19.61 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Ortalama adsorpsiyon enerjisi (E_{ad}) değerinin 16 kJ/mol'den yüksek olması; adsorpsiyonun daha çok kimyasal adsorpsiyonla gerçekleştiğini kuvvetlendirmektedir. Cu(II) adsorpsiyonunda Scatchard eğrisi için eşitlik 1.10. kullanılır ve Q_s , K_s sabit değerler elde edilerek Çizelge 4.34'de gösterilmiştir. Bu izotermde Cu(II) için R^2 değeri 0.99, maksimum kapasitesi 8.87 mg/g olarak bulunmuş olup Langmuir izotermi desteklediği sonucu çıkarılmıştır. Pb(II) için ise Scatchard

izoterminden hesaplanan maksimum kapasite 23.57 mg/g olarak bulunmuş (R^2 ;0.97) ve Langmuir izotermi desteklediği sonucu çıkarılmıştır. Denge eğrisinin Langmuir izotermine uygunluğu araştırılmış ve eşitlik 1.3. kullanılarak Langmuir denkleminde q_m ve b katsayılar hesaplanıp Çizelge 4.34’de verilmiştir. R^2 değerleri yüksek olup 1.0’a yaklaşmıştır. Adsorpsiyonun uygunluğu hakkında bilgi R_L ile de desteklenmektedir. Bu değer 0 ve 1 arasında olması adsorpsiyonun uygunluğunu gösterir. R_L değerleri Cu(II) için 0.079; Pb(II) için ise 0.085 olarak bulunmuştur. R_L değerlerinin 0-1 arasında olup bütün bu veriler göz önüne alındığında Cu(II) ve Pb(II) adsorpsiyon denge çalışmasında Langmuir izotermi daha uygun olmaktadır. Langmuir izotermine göre maksimum kapasite (q_m); Cu(II) için 8.89 mg/g; Pb(II) için ise 23.15 mg/g olarak bulunmuştur.

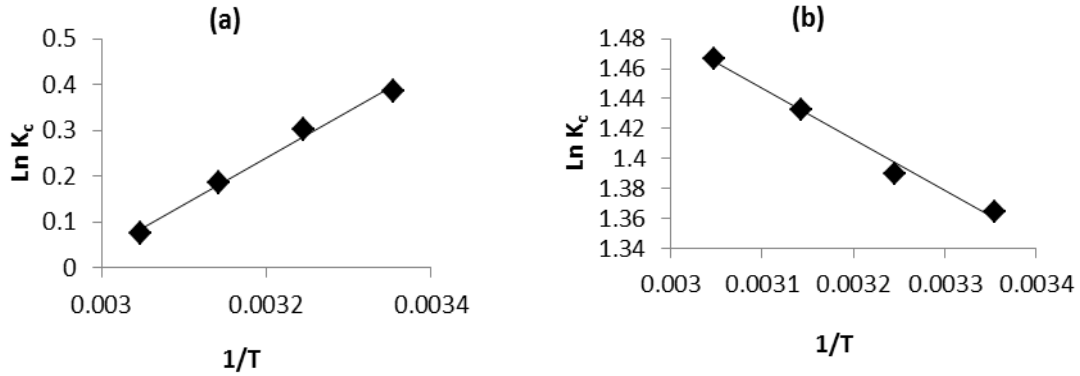
Çizelge 4.34. Cu(II) ve Pb(II) metallerinin (EÇK) ile gideriminde izoterm sabitleri

Metal	Freundlich İzotermi			Langmuir İzotermi			Scatchard İzotermi			D-R İzotermi			
	K_f	n	R^2	q_m	b	R^2	Q_s	K_s	R^2	X_m	K	E	R^2
Cu	1.79	2.72	0.859	8.89	0.23	0.999	8.87	0.23	0.994	0.20	0.0015	18.26	0.961
Pb	1.85	1.93	0.964	23.15	0.07	0.996	23.57	0.07	0.982	0.15	0.0013	19.61	0.963

4.12.2.2. Termodinamik modelleme

(EÇK) ile Cu(II), Pb(II) adsorpsiyon denge çalışmalarında termodinamik parametreler (ΔH° , ΔS° ve ΔG°) farklı sıcaklıklarda (25 °C, 35 °C, 45 °C ve 55 °C) deneyler için çalışılmıştır Şekil 4.76’da çizilen grafiklerden ΔH° , ΔS° ve ΔG° değerleri hesaplanmış ve elde edilen sonuçlar çizelge 4.35’de verilmiştir. ΔH° , ΔS° ve ΔG° değerleri (EÇK) üzerine Cu(II) adsorpsiyonu için negatif değer almaktadır. ΔH° değerinin negatif olması Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonun ekzotermik olduğuna ve ΔS° değerinin negatif çıkması Cu(II) adsorpsiyonu gerçekleşirken, katı-çözelti arayüzeyinde oluşan düzensizliğin azalmasına işaretler. ΔG° ’nin negatif olmasından dolayı adsorpsiyon olayının kendiliğinden olma eğiliminde ve termodinamik olarak istemli olduğunu gösterir. Pb(II) iyonlarının (EÇK) ile adsorpsiyonunda ise ΔH° ve ΔS° değerleri pozitif, ΔG° değerleri ise negatif bulunmuştur. ΔS° değerlerinin pozitif çıkması adsorpsiyonla entropinin arttığına işaretler. ΔH° değerlerinin pozitif olması metal iyonlarının adsorpsiyonun endotermik olup sıcaklığın artmasıyla beraber metal iyonlarının hareketliliği artarak adsorban yüzeyine doğru sürüklenmesine neden olmuştur. Sıcaklığın artmasıyla (EÇK)’nin dengede değişim esnasında aktifliği

artmıştır. ΔG° 'nin negatif olmasından dolayı adsorpsiyon olayının kendiliğinden olma eğiliminde ve termodinamik olarak istemli olduğunu gösterir.



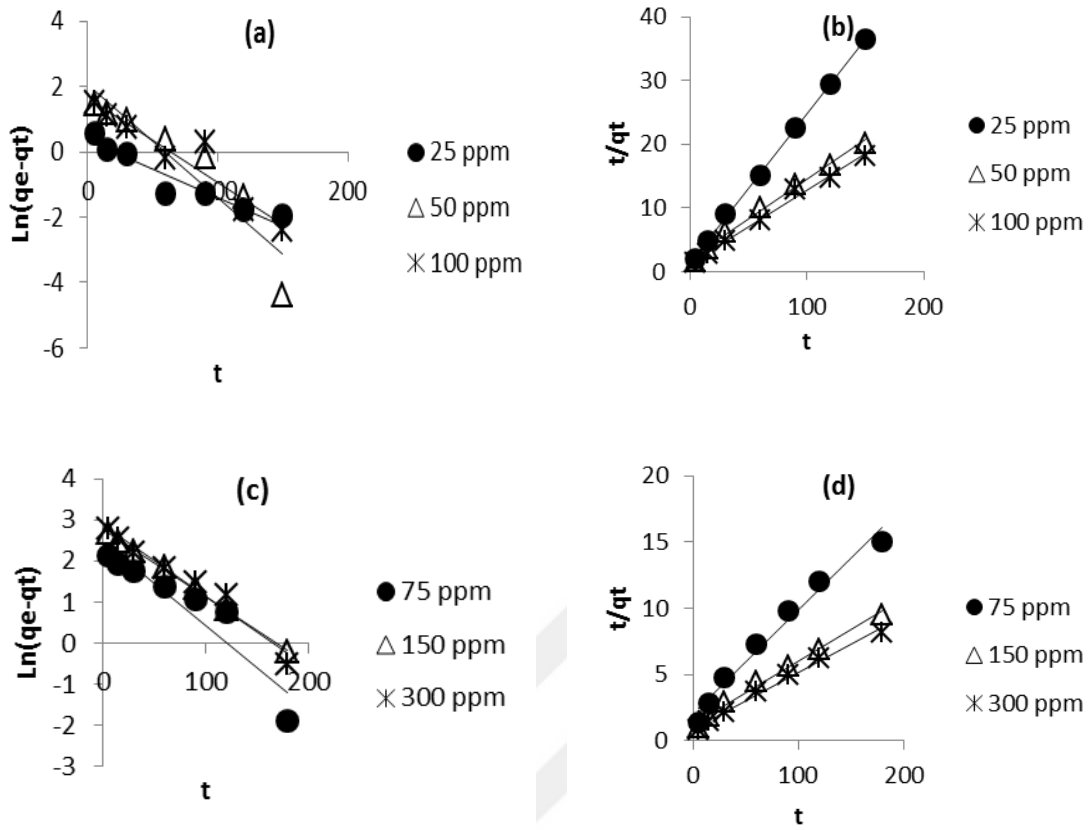
Şekil 4.76. (EÇK) ile a) Cu(II) ve b) Pb(II) iyonlarının sıcaklığa karşı dağılım katsayıları değişimi

Çizelge 4.35. (EÇK) üzerinde Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonu için termodinamik parametreler

Metal	ΔS° (J. K ⁻¹ .mol ⁻¹)	ΔH° (J.mol ⁻¹)	ΔG° (J.mol ⁻¹)			
			T=298.15 K	T=308.15 K	T=318.15 K	T=328.15 K
Cu	-25.237	-8511.16	-986.89	-734.52	-482.16	-229.79
Pb	20.913	2853.62	-3381.46	-3590.58	-3799.71	-4008.83

4.12.2.3. Kinetik modelleme

Şekil 4.77’de konsantrasyon değiştirilerek (Cu(II) için; 25, 50 ve 100 ppm; Pb(II) için; 75, 150 ve 300 ppm) yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlar (EÇK) için yalancı birinci ve yalancı ikinci derece kinetik modeller uygulanmıştır. Yalancı ikinci derece kinetik modeline göre Cu(II) ve Pb(II) metallerinin regresyon katsayısı (R^2) değerleri 1’e daha yakın çıkmıştır. Çizelge 4.36’ya bakıldığında hesaplanan adsorpsiyon kapasite değerleri ile deneylerden elde edilen adsorpsiyon kapasite değerleri birbirine yakın olduğu için yalancı ikinci derece kinetik modelleme bu denge çalışmaları için uygun olmuştur.



Şekil 4.77. (EÇK) üzerine Cu(II) ve Pb(II) adsorpsiyonu sonuçlarının farklı konsantrasyonlarda yalancı birinci ve yalancı ikinci dereceden hız eşitliğine uygulanabilirliği a) Cu(II)-yalancı birinci derece b) Cu(II)-yalancı ikinci derece c) Pb(II)-yalancı birinci derece d) Pb(II)-yalancı ikinci derece

Çizelge 4.36. (EÇK) üzerine Cu(II) ve Pb(II) adsorpsiyonunun farklı konsantrasyonlarda elde edilen kinetik parametreleri

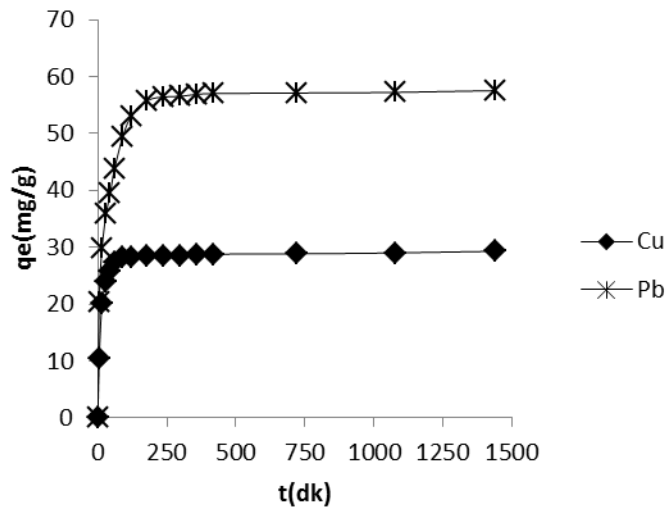
Metal	C_0	Yalancı 1. derece model				Yalancı 2. derece model		
		$q_{e\,dny}$	k_1	$q_{e\,hsp}$	R^2	k_2	$q_{e\,hsp}$	R^2
Cu(II)	25	4.25	0.017	1.41	0.909	0.043	4.25	0.999
Cu(II)	50	7.44	0.026	5.06	0.907	0.008	7.99	0.993
Cu(II)	100	8.36	0.035	7.84	0.866	0.0115	8.64	0.991
Pb(II)	75	12.10	0.020	11.80	0.887	0.003	12.82	0.975
Pb(II)	150	19.68	0.016	15.66	0.989	0.002	21.10	0.990
Pb(II)	300	22.59	0.017	17.72	0.961	0.002	23.70	0.991

4.13. Cu(II) ve Pb(II) Adsorpsiyonu- ERİK ÇEKİRDEĞİ KABUĞU AKTİF KARBON

4.13.1. (EÇAK) adsorpsiyon çalışmaları

4.13.1.1. Temas süresinin etkisi

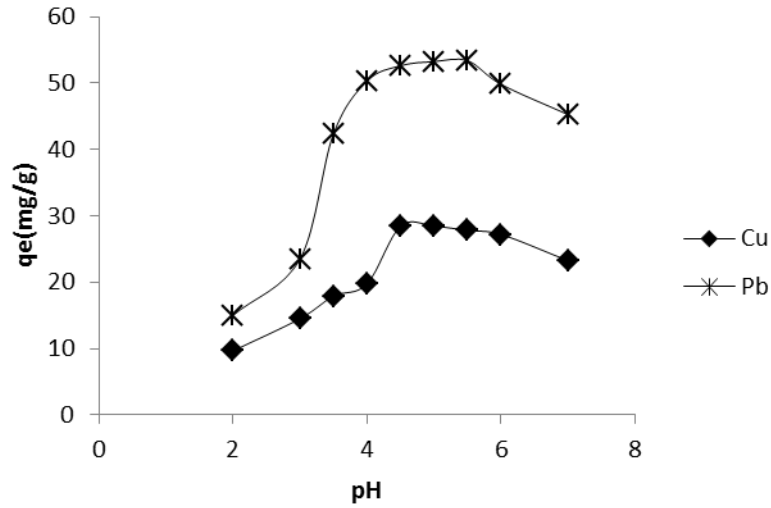
Erik çekirdeği kabuğundan üretilen aktif karbon (EÇAK) adsorban olarak kullanılarak Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi araştırılmak üzere farklı temas sürelerinde yapılan adsorpsiyon deneyleri sonucu elde edilen kapasitelerindeki değişime karşı temas süreleri Şekil 4.78’de verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi her iki metal içinde adsorpsiyon süresinin artmasına bağlı olarak adsorplama kapasitesi ilk 15 dakika içerisinde hızlı bir şekilde artmıştır. 15-60 dakikalar arasında ise adsorplama kapasitesindeki artış yavaşlamıştır. 60. dakikadan sonra ise süre uzasa bile artışların önemsenmeyecek kadar az olduğu ve sistemin dengeye geldiği görülmüştür. (EÇAK)’nin Cu(II) ve Pb(II) iyonları için yapılan çalışmada dengeye ulaştığı süre 60 dakika olarak alınmış ve çalışmanın diğer kısımlarında temas süresi olarak 60 dakika uygulanmıştır.



Şekil 4.78. (EÇAK) ile Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının zamanla adsorpsiyonu

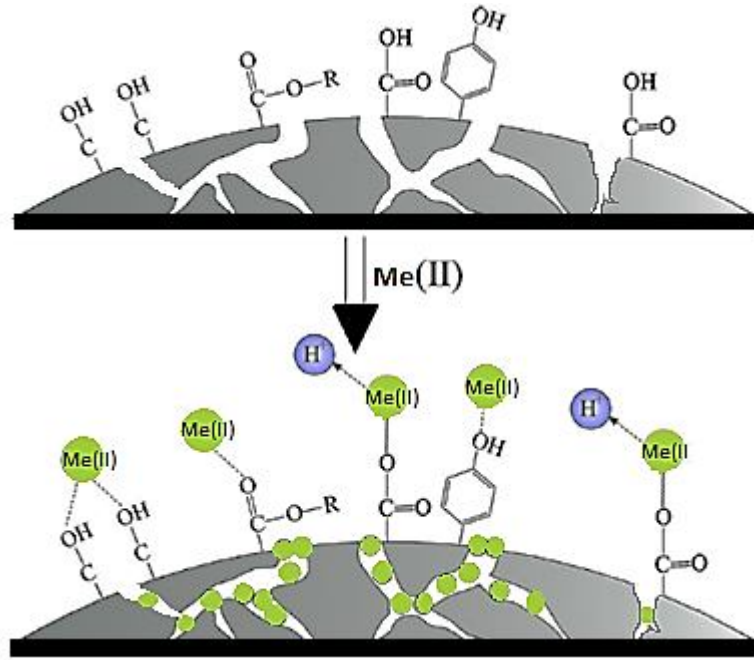
4.13.1.2. pH etkisi

Şekil 4.79’da çözelti pH’sının değişimi ile (EÇAK)’nin Cu(II) ve Pb(II) iyonları adsorpsiyonundaki davranışı verilmiştir.



Şekil 4.79. (EÇAK) için Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının adsorplanma kapasitelerinin pH ile değişimi

Şekil 4.79’den çıkarılan sonuçlarda; her iki metal için pH 2.0 civarında metal iyonların adsorplanma kapasitesi düşüktür. Cu(II) ve Pb(II)’nin adsorplanmasında kompleks oluşum, elektrostatik etkileşim ve iyon değişimi gibi mekanizmaların etkili olduğu düşünülmektedir. Şekil 4.80’de aktif karbon yüzeyindeki fonksiyonel gruplar ile Cu(II) ve Pb(II) iyonları arasında oluşabilecek etkileşimler gösterilmiştir. Şekilden de anlaşıldığı gibi aktif karbon yüzeyinde bulundurduğu birçok fonksiyonel grup sayesinde katyonik iyonları tutmaktadır. Bu fonksiyonel grupların yükleri çözelti pH’sına etkilenmektedir. Düşük pH değerlerinde yüzey protonasyona uğramakta ve pozitif yüklü olan Cu(II) ve Pb(II) iyonlarını yüzeyden uzaklaştırmaktadır. Bu sebeple pH 2 de Cu(II) ve Pb(II) adsorplama kapasitesi düşük çıkmıştır.



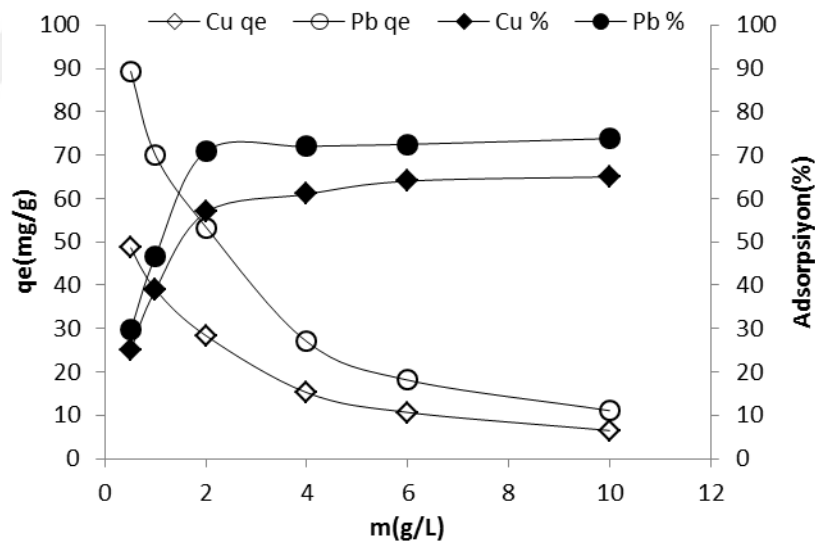
Şekil 4.80. Aktif karbon ile iki değerlikli metal adsorpsiyon mekanizması
*Me(II): Cu(II), Pb(II)

pH değerinin artmasıyla yüzeyde pozitif yük miktarı azalmakta, negatif yük miktarı artmaktadır. Bu nedenle pH artışı ile Cu(II) ve Pb(II) iyonlar adsorpsiyonu da artmıştır.

Cu(II) adsorpsiyonunda pH'nın 2.0'dan 4.0'a arttırılmasıyla yavaş bir artış olmakta ve daha sonra pH'nın 4.0'dan 4.5'e yükseltilmesi ile Cu(II) adsorpsiyonunda hızlı bir artışa neden olmuştur. pH'nın 4.5'den 6.0'a yükseltilmesi ile Cu(II) tutma miktarı fazla değiştirmemektedir. Pb(II) için ise pH 2.0'dan 3.0'a çıkmasıyla arttırılmasıyla yavaş bir artış olmakta ve daha sonra pH'nın 3.0'dan 4.0'a yükseltilmesi ile Cu(II) adsorpsiyonunda hızlı bir artışa neden olmuştur. pH'nın 4.0'dan 5.5'e yükseltilmesi ile Pb(II) tutma miktarı değiştirmemektedir. Cu(II) iyonları için pH 4.5'de ve Pb(II) iyonları için pH 5.0'da maksimum adsorplanma gerçekleşmiştir. Bundan sonraki çalışmalarda bu pH değerleri kullanılmıştır. pH 6'dan sonra her iki metal için de kapasite düşmüştür. (EÇAK)'nın, etkin adsorpsiyon kapasitesi Cu(II) giderimi pH 4.5'de 28.44 mg/g ve Pb(II) için pH 5.0'da 53.25 mg/g olarak bulunmuştur.

4.13.1.3. Adsorban miktarı etkisi

(EÇAK) ile Cu(II) ve Pb(II) adsorpsiyonunda (EÇAK) miktarının adsorpsiyona etkisini araştırmak için 0.5-10.0 g/L arasında farklı adsorban dozlarında yapılan adsorpsiyon deneyleri ile metal tutma miktarı incelenmiştir. Şekil 4.81’de değişen adsorban miktarına karşı adsorpsiyon kapasiteleri ve % adsorpsiyon değerleri grafiklendirilmiştir. (EÇAK) miktarının 0.5 g/L’den 1 g/L’ye çıkması durumunda kapasite her iki metal için bir miktar azalmış 1 g/L’den 2 g/L’ye arttırıldığı zaman (EÇAK)’nin birim kütlesi başına adsorplanan Cu (II) ve Pb(II) iyon miktarlarının hızla azaldığı gözlemlenmiştir. Adsorban miktarının 2 g/L üzerine çıkarılması durumunda her iki metalin adsorplanma kapasitelerinin azaldığı görülmüştür. Buna karşılık, (EÇAK) miktarı arttırıldığı zaman % adsorpsiyonun grafikte erişilen plato değerine kadar arttığı (Cu(II) ve Pb(II) için 2 g/L) ve bu değerden sonra adsorban miktarının artması % adsorpsiyonu fazla etkilemediği görülmüştür. Bundan dolayı yapılacak olan deneylerde kullanılacak adsorban miktarları Cu(II) ve Pb(II) için 2 g/L olarak belirlenmiştir.

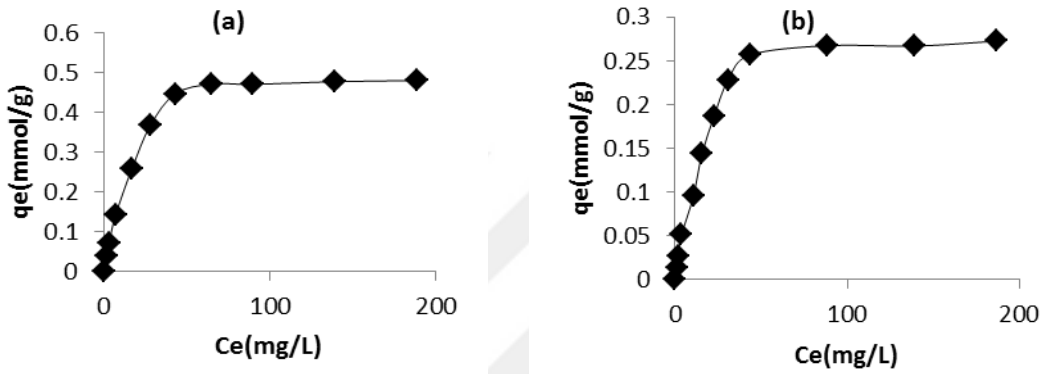


Şekil 4.81. (EÇAK) için Cu(II)-Pb(II) iyonlarının adsorplanma kapasite ve % adsorpsiyon değerlerinin adsorban dozu ile değişimi

4.13.1.4. Metal konsantrasyonu değişimi etkisi

Başlangıç Cu(II) ve Pb(II) iyonları derişiminin adsorpsiyona etkisini araştırmak üzere farklı konsantrasyonlarda hazırlanan metal çözetileri (EÇAK) ile adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.82’de gösterilmiştir. Çalışmada

başlangıç Cu(II) ve Pb(II) miktarının artmasıyla birim (EÇAK) başına adsorplanan metal miktarı önce hızlı artmış, sonra sabit değerlerde (plato çizgisi) kalmıştır. (EÇAK)'nin sınırlı sayıda aktif fonksiyonel grupları vardır ve sabit adsorban dozunda metal konsantrasyonu artışıyla adsorban yüzeyleri doygun hale gelebilmektedir. Böylece sabit adsorban dozuna karşılık değişen konsantrasyonlar için farklı maksimum adsorpsiyon değerlerine ulaşılır ve daha fazla metal ilave etmek adsorpsiyon değerini fazla artırmaz.



Şekil 4.82. (EÇAK) için farklı başlangıç a) Cu(II) ve b) Pb(II) iyonları konsantrasyonu ile adsorpsiyon kapasitesinin değişimi

4.13.2. Adsorpsiyon modellemesi

4.13.2.1. İzoterm modelleme

(EÇAK) ile farklı konsantrasyonlardaki Cu(II) ve Pb(II) iyonları adsorpsiyonu için kesikli kap çalışmaları yapılmıştır. Dengeye ulaşıldığında EÇKAK tarafından adsorplanan ve çözelti ortamında kalan metal iyonları AAS ile ölçülerek Freundlich, Langmuir, Scardhard ve D-R adsorpsiyon izotermine uyumluluğu analiz edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.37'de verilmiştir. Deneysel verilerin Freundlich izotermine ne kadar uyduğunu tespit etmek amacıyla Freundlich denkleminde (eşitlik 1.6.) göre K_f ve n sabit değerleri hesaplanılarak Çizelge 4.37'de verilmiştir. n değerleri de Cu(II) için 1.95, Pb(II) için 1.77 olarak bulunmuş ve bu değerlerin 1-10 arasında olması adsorpsiyonun elverişli olduğunu gösterir. Pb(II) iyonları adsorpsiyonunda Freundlich izotermi R^2 değerleri yüksek olup 1.0'a yaklaşmıştır. Bütün bu veriler Pb(II) iyonları adsorpsiyonunun Freundlich izotermine uygun olduğunu göstermiştir. Dubinin-Radushkevich (D-R) İzotermi için eşitlik 1.7. kullanılarak X_m , K ve E sabit değerler

hesaplanmıştır. Adsorpsiyon enerjisi (E_{ad}) değeri Cu(II) için 17.67 kJ/mol; Pb(II) için ise 10.21 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Bu değerlerin 8 kJ/mol'den yüksek olduğu görülmektedir. Ortalama adsorpsiyon enerjisi (E_{ad}) değerinin 8-16 kJ/mol aralığında olması; Cu(II) adsorpsiyonun, kimyasal adsorpsiyon ile de ilgili olabileceği ve adsorpsiyonun iyon değiştirme şeklinde olabileceğini kuvvetlendirmektedir. Ortalama adsorpsiyon enerjisi (E_{ad}) değerinin 16 kJ/mol'den yüksek olması; Pb(II) adsorpsiyonun daha çok kimyasal adsorpsiyonla gerçekleştiğini kuvvetlendirmektedir. Cu(II) adsorpsiyonunda Scatchard eğrisi için eşitlik 1.10. kullanılır ve Q_s , K_s sabit değerler elde edilerek Çizelge 4.37'de gösterilmiştir. Bu izotermde Cu(II) için R^2 değeri 0.99, maksimum kapasitesi 33.54 mg/g olarak bulunmuş olup Langmuir izotermine desteklediği sonucu çıkarılmıştır. Denge eğrisinin Langmuir izotermine uygunluğu araştırılmış ve eşitlik 1.3. kullanılarak Langmuir denkleminde q_m ve b katsayılar hesaplanıp Çizelge 4.37'de verilmiştir. R^2 değerleri yüksek olup 1.0'a yaklaşmıştır. Adsorpsiyonun uygunluğu hakkında bilgi R_L ile de desteklenmektedir. Bu değer 0 ve 1 arasında olması adsorpsiyonun uygunluğunu gösterir. R_L değerleri Cu(II) için 0.074; Pb(II) için ise 0.030 olarak bulunmuştur. R_L değerlerinin 0-1 arasında olup bütün bu veriler göz önüne alındığında Cu(II) ve Pb(II) adsorpsiyon denge çalışmasında Langmuir izotermi uygun olmaktadır. Langmuir izotermine göre maksimum kapasite (q_m); Cu(II) için 33.22 mg/g; Pb(II) için ise 57.80 mg/g olarak bulunmuştur.

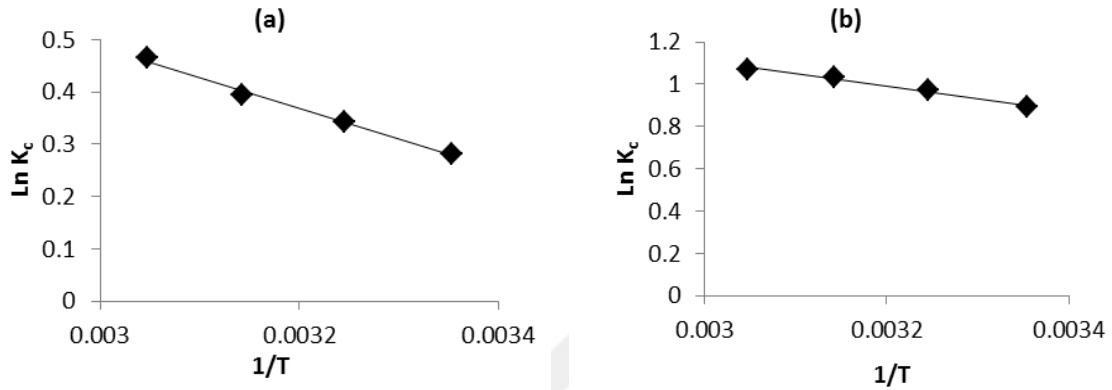
Çizelge 4.37. Cu(II) ve Pb(II) metallerinin (EÇAK) ile gideriminde izoterm sabitleri

Metal	Freundlich İzotermi			Langmuir İzotermi			Scatchard İzotermi			D-R İzotermi			
	K_f	n	R^2	q_m	b	R^2	Q_s	K_s	R^2	X_m	K	E	R^2
Cu	3.09	1.95	0.931	33.22	0.13	0.999	33.54	0.12	0.987	0.73	0.0016	17.67	0.937
Pb	4.73	1.77	0.954	57.80	0.22	0.998	69.04	0.05	0.917	0.20	0.005	10.21	0.952

4.13.2.2. Termodinamik modelleme

(EÇAK) ile Cu(II), Pb(II) adsorpsiyon denge çalışmalarında termodinamik parametreler (ΔH° , ΔS° ve ΔG°) farklı sıcaklıklarda (25 °C, 35 °C, 45 °C ve 55 °C) deneyler için çalışılmıştır Şekil 4.83'de çizilen grafiklerden ΔH° , ΔS° ve ΔG° değerleri hesaplanmış ve elde edilen sonuçlar çizelge 4.38'de verilmiştir. Her iki metal için ΔH° ve ΔS° değerleri pozitif, ΔG° değerleri ise negatif bulunmuştur. ΔS° değerlerinin pozitif çıkması adsorpsiyonla entropinin arttığına işarettir. ΔH° değerlerinin pozitif olması metal iyonlarının adsorpsiyonun endotermik olup sıcaklığın artmasıyla beraber

metal iyonlarının hareketliliği artarak yüzeyine doğru sürüklenmesine neden olmuştur. Sıcaklığın artmasıyla (EÇAK)'nin dengede değişim esnasında aktifliği artmıştır. ΔG° 'nin negatif olmasından dolayı adsorpsiyon olayının kendiliğinden olma eğiliminde ve termodinamik olarak istemli olduğunu gösterir.



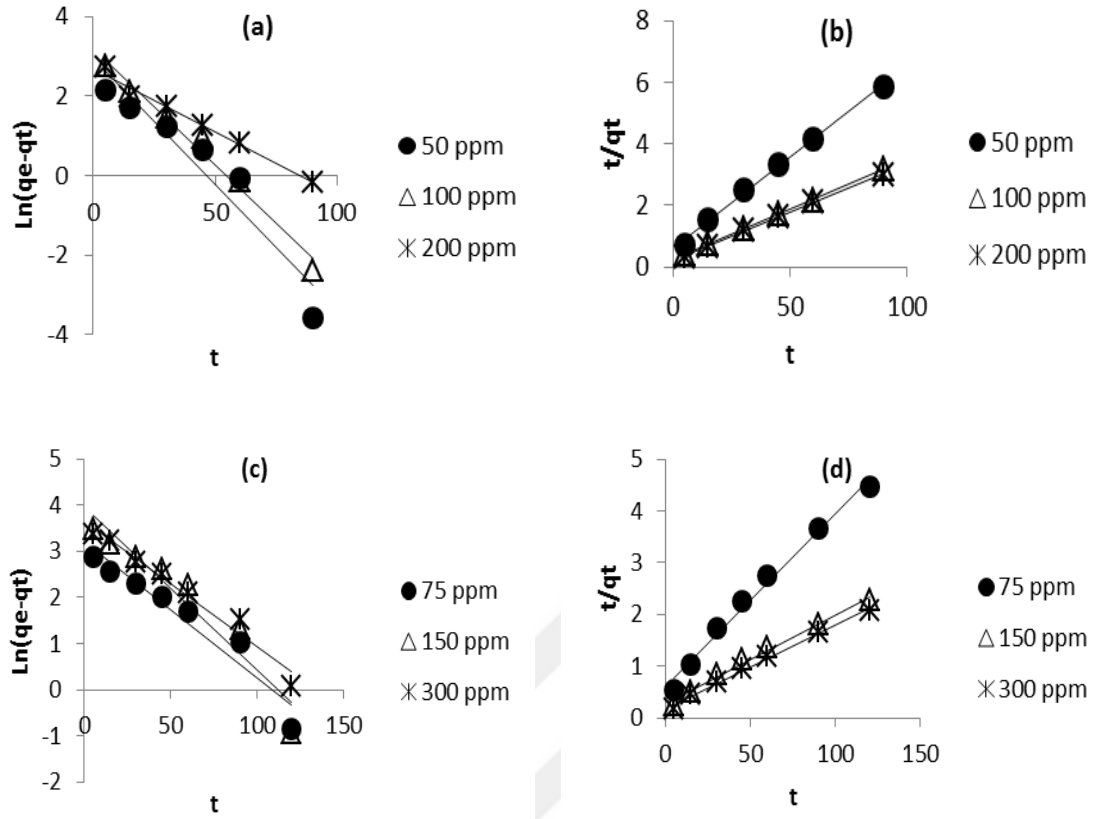
Şekil 4.83. (EÇAK) ile a) Cu(II) ve b) Pb(II) iyonlarının sıcaklığa karşı dağılma katsayıları değişimi

Çizelge 4.38. (EÇAK) üzerinde Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonu için termodinamik parametreler

Metal	ΔS° (J. K ⁻¹ .mol ⁻¹)	ΔH° (J.mol ⁻¹)	ΔG° (J.mol ⁻¹)			
			T=298.15 K	T=308.15 K	T=318.15 K	T=328.15 K
Cu	18.727	4888.66	-694.86	-882.13	-1069.40	-1256.67
Pb	23.847	4868.64	-2241.32	-2479.79	-2718.26	-2956.72

4.13.2.3. Kinetik modelleme

Şekil 4.84'de farklı konsantrasyonlarda (Cu(II) için; 50, 100 ve 200 ppm; Pb(II) için; 75, 150 ve 300 ppm) yapılan adsorpsiyon deneyleri verileri yalancı birinci ve yalancı ikinci derece kinetik modeller uygulanmıştır. Yalancı ikinci derece kinetik modeline göre Cu(II) ve Pb(II) metallerinin regrasyon katsayısı (R^2) değerleri 1'e daha yakın çıkmıştır. Çizelge 4.39'e bakıldığında hesaplanan adsorpsiyon kapasite değerleri ile deneylerden elde edilen adsorpsiyon kapasite değerleri birbirine yakın olduğu için yalancı ikinci derece kinetik modelleme bu denge çalışmaları için uygun olmuştur.



Şekil 4.84. (EÇAK) üzerine Cu(II) ve Pb(II) adsorpsiyonu sonuçlarının farklı konsantrasyonlarda yalancı birinci ve yalancı ikinci dereceden hız eşitliğine uygulanabilirliği **a)** Cu(II)-yalancı birinci derece **b)** Cu(II)-yalancı ikinci derece **c)** Pb(II)-yalancı birinci derece **d)** Pb(II)-yalancı ikinci derece

Çizelge 4.39. (EÇAK) üzerine Cu(II) ve Pb(II) adsorpsiyonunun farklı konsantrasyonlarda elde edilen kinetik parametreleri

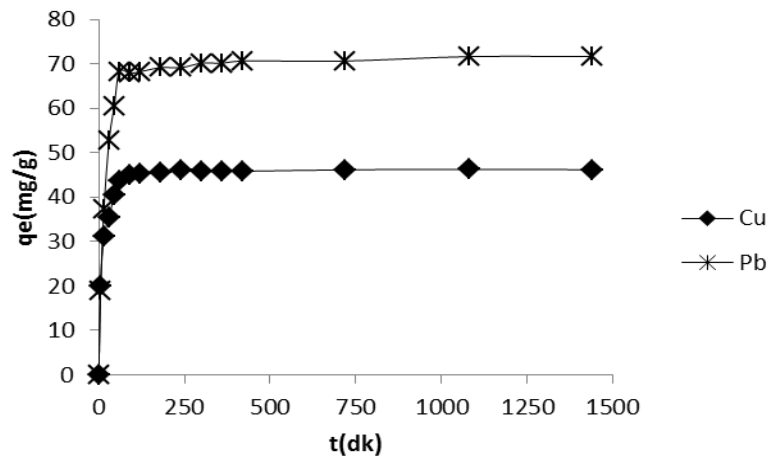
Metal	C_o	$q_{e\ dny}$	Yalancı 1. derece model			Yalancı 2. derece model		
			k_1	$q_{e\ hsp}$	R^2	k_2	$q_{e\ hsp}$	R^2
Cu(II)	50	15.41	0.063	18.71	0.910	0.006	16.86	0.997
Cu(II)	100	28.39	0.058	24.19	0.980	0.004	30.77	0.999
Cu(II)	200	30.82	0.032	14.70	0.982	0.005	31.65	0.999
Pb(II)	75	27.35	0.029	24.46	0.932	0.002	29.67	0.987
Pb(II)	150	53.20	0.035	51.63	0.918	0.001	57.80	0.989
Pb(II)	300	59.06	0.027	38.09	0.970	0.002	61.73	0.994

4.14. Cu(II) ve Pb(II) Adsorpsiyonu- Fe₃O₄ DOPLANMIŞ ERİK ÇEKİRDEĞİ KABUĞU AKTİF KARBONU

4.14.1. (*m*-EÇAK) adsorpsiyon çalışmaları

4.14.1.1. Temas süresinin etkisi

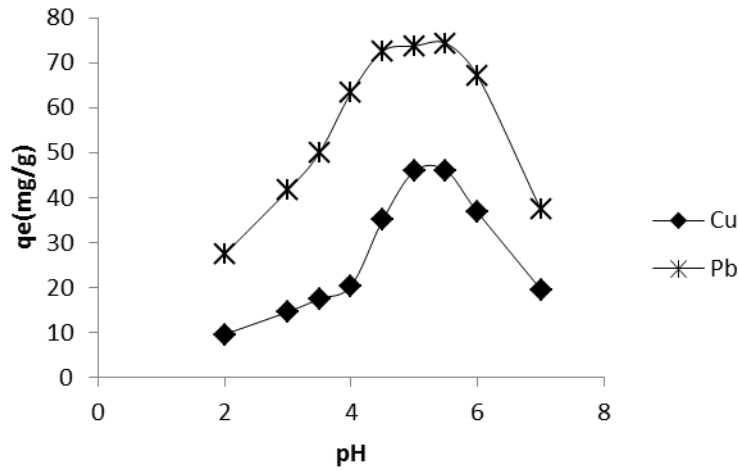
Adsorpsiyon işlemlerinde temas süresinin kısa olması prosesin ekonomik uygulanabilir olmasını gösteren önemli bir parametredir. Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının manyetik erik çekirdeği kabuğu aktif karbon (*m*-EÇAK) üzerine tutunmalarına temas süresinin etkisini araştırmak için farklı temas sürelerine bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesinin değişimi Şekil 4.85’de gösterilmiştir. Sonuçlarda görüldüğü gibi her iki metal içinde adsorpsiyon süresinin artmasına bağlı olarak adsorplama kapasitesi ilk 30 dakika içerisinde hızlı bir şekilde artmıştır. 30-60 dakikalar arasında ise adsorplama kapasitesindeki artış yavaşlamıştır. 60. dakikadan sonra ise süre uzasa bile artışların önemsenmeyecek kadar az olduğu ve sistemin dengeye geldiği görülmüştür. Adsorpsiyon işlemlerinde dengeye gelme süresinin kısa olması aranan bir özelliktir. (*m*-EÇAK)’nin Cu(II) ve Pb(II) iyonları için yapılan çalışmada dengeye ulaştığı süre 60 dakika olarak alınmış ve çalışmanın diğer kısımlarında temas süresi olarak 60 dakika uygulanmıştır.



Şekil 4.85. (*m*-EÇAK) ile Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının zamanla adsorpsiyonu

4.14.1.2. pH etkisi

Adsorpsiyonda pH (*m*-EÇAK) yüzey yükünü, adsorplanacak metallerin türlerini etkilediği için çok önemli bir parametredir. Şekil 4.86'da çözelti pH'sının değişiminin (*m*-EÇAK)'nin Cu(II) ve Pb(II) iyonları adsorpsiyonundaki davranışı gösterilmiştir.



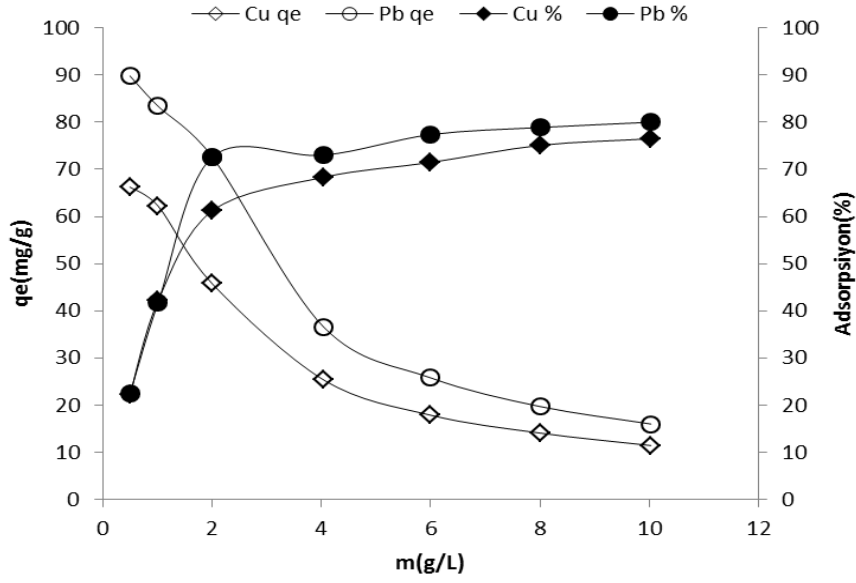
Şekil 4.86. (*m*-EÇAK) için Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının adsorplanma kapasitelerinin pH ile değişimi

(*m*-EÇAK) için pH_{ZPC} değeri asidik kısımda 6.8 olurken EÇAK'nin kendisinin pH_{ZPC} 'si 7.1 civarındadır. pH_{ZPC} değerinin düşük olması için sulu çözeltilerden katyon giderimi için daha uygun olduğunu göstermektedir. Cu(II) ve Pb(II)'nin adsorplanmasında kompleks oluşum, elektrostatik etkileşim ve iyon değişimi gibi mekanizmalar etkili olduğu düşünülmektedir. Asidik karakter olan Fe_3O_4 doplamakla EÇAK'un protonlanma derecesi etkilenmiştir. Doplama ile birlikte EÇAK yüzeyinde bulunan zayıf asidik fonksiyonel gruplardan olan fenolik, laktonik, karbonil ve karboksilik gruplar daha da aktif hale gelmektedir (Shah ve ark., 2015). Düşük pH değerlerinde (*m*-EÇAK) yüzeyi pozitif yüklenmiştir. pH 2 civarında (*m*-EÇAK) yüzeyi protonlanmaya uğrayarak çözeltide bulunan H^+ iyonlarını kendi yüzeyinde biriktirmektedir. Bundan dolayı yüzeyde bulunan OH^- grupları çözelti içerisine geçerek süspansiyonun son pH'ını cüzi miktarda artırmaktadır. Bu olaya tamamen bakarsak düşük pH'larda (*m*-EÇAK) yüzeyi pozitif yüklü olur. Bu nedenle pH 2'de Cu(II) ve Pb(II) adsorpsiyonu düşük çıkmıştır. Alkali pH şartlarda (*m*-EÇAK) yüzeyi negatif yüklüdür. pH artması ile birlikte adsorban yüzeyinden ayrılan H^+ iyonları ile çözeltideki OH^- iyonları reaksiyona girecek ve dengeye erişecektir. Buda literatür (Borah ve ark., 2008) ile uyum içerisindedir. Ticari aktif karbonlarda pH_{ZPC} değeri 6.4'dür (Borah ve

ark., 2008). (m -EÇAK) pH_{ZPC} değerinin (m -EÇAK) pH_{ZPC} değerine göre 6.8'e azalması aktif karbon üzerindeki demir iyonlarının sabitlenerek yükseltgenmesi ile izah edilir (Shah ve ark., 2015). Cu(II) adsorpsiyonunda pH'nın 2.0'dan 4.0'a arttırılmasıyla yavaş bir artış olmakta ve daha sonra pH'nın 4.0'dan 5.0'a yükseltilmesi ile Cu(II) adsorpsiyonunda hızlı bir artışa neden olmuştur. Çünkü ortam artık pozitiflikten uzaklaşmaya başlamış negatifliğe kaymıştır ve Cu(II), Pb(II) iyonlarını tutma kapasiteleri artmıştır. pH 5.0'dan 5.5'e yükseltilmesi ile ise fazla bir değişiklik olmamıştır. pH 6.0'a yükseltildiğinde ise kapasitede düşüş meydana gelmiştir. Pb(II) için ise pH'nın 2.0'dan 4.0'a arttırılmasıyla yavaş bir artış olmakta ve daha sonra pH'nın 4.0'dan 4.5'e yükseltilmesi ile Pb(II) adsorpsiyonunda hızlı bir artışa neden olmuştur. pH 4.5 ile 5.5 arasında Pb(II) kapasitesinde fazla bir değişiklik olmamıştır. pH 6'lara gelindiği zaman realitif olarak hidrojen iyonları ile katyonların adsorban yüzeyinde bir yarışması olmayacaktır. Ancak metallerin hidroksitleri halinde çökmesinden dolayı pH 6.0'a kapasitede düşüş meydana gelmiştir. Cu(II) ve Pb(II) metal iyonları için pH 5.5'de maksimum adsorplanma gerçekleşmiştir. Bundan sonraki çalışmalarda her iki metal için pH 5.5 kullanılmıştır. (m -EÇAK)'nin, etkin adsorpsiyon kapasitesi Cu(II) giderimi pH 5.5'de 45.96 mg/g ve Pb(II) için pH 5.5'de 74.31 mg/g olarak bulunmuştur. Literatürde benzer sonuçlar (Xiao ve ark., 2014) bulunmaktadır.

4.14.1.3. Adsorban miktarı etkisi

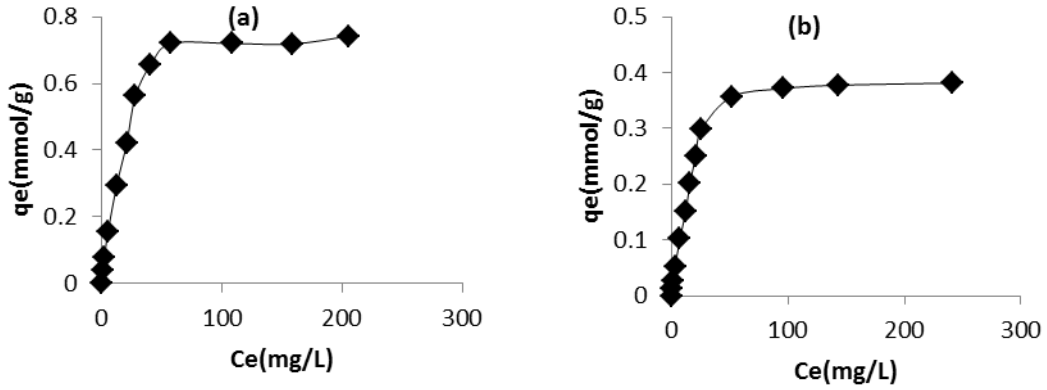
0.5-10.0 g/L arasında (m -EÇAK)'nin farklı miktarlarıyla yapılan adsorpsiyon deneyleri ile metal tutma miktarı incelenmiştir. Şekil 4.87'de değişen adsorban miktarına karşı adsorpsiyon kapasiteleri ve % adsorpsiyon değerleri grafiklendirilmiştir. (m -EÇAK) miktarının 0.5 g/L'den 2 g/L'ye çıkması durumunda kapasite her iki metal için bir miktar azalmış 2 g/L'den 4 g/L'ye arttırıldığı zaman (m -EÇAK)'ın birim kütlesi başına adsorplanan Cu (II) ve Pb(II) iyon miktarlarının hızla azaldığı gözlemlenmiştir. Adsorban miktarının 4 g/L üzerine çıkarılması durumunda her iki metalin adsorplanma kapasitelerinin azaldığı görülmüştür. Buna karşılık, (m -EÇAK) miktarı arttırıldığı zaman % adsorpsiyonun grafikte erişilen plato değerine kadar arttığı (Cu(II) ve Pb(II) için 2 g/L) ve bu değerden sonra adsorban miktarının artması % adsorpsiyonu fazla etkilemediği görülmüştür. Bundan dolayı yapılacak olan deneylerde kullanılacak adsorban miktarları Cu(II) ve Pb(II) için 2 g/L olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.87. (m-EÇAK) için Cu(II)-Pb(II) iyonlarının adsorplanma kapasite ve % adsorpsiyon değerlerinin adsorban dozu ile değişimi

4.14.1.4. Metal konsantrasyonu değişimi etkisi

(*m*-EÇAK) ile Cu(II) ve Pb(II) iyonları adsorpsiyon çalışmalarında başlangıç metal konsantrasyonunun Cu(II) ve Pb(II) adsorpsiyonuna etkisini daha iyi anlayabilmek için farklı konsantrasyonlarda hazırlanan metal çözeltileri ile (*m*-EÇAK) adsorpsiyonu sonuçları Şekil 4.88’de verilmiştir. Başlangıç metal iyon miktarının artmasıyla adsorpsiyonda önce hızlı bir artış görülmekte, sonra sabit değerlerde (plato çizgisi) kalmıştır. (*m*-EÇAK)’nin sınırlı sayıda aktif fonksiyonel grupları vardır ve sabit adsorban dozunda metal konsantrasyonu artışıyla adsorban yüzeyleri doymun hale gelebilmektedir. Böylece sabit adsorban dozuna karşılık değişen konsantrasyonlar için farklı maksimum adsorpsiyon değerlerine ulaşılır ve daha fazla metal ilave etmek adsorpsiyon değerini fazla artırmaz.



Şekil 4.88. (*m*-EÇAK) için farklı başlangıç **a)** Cu(II) ve **b)** Pb(II) iyonları konsantrasyonu ile adsorpsiyon kapasitesinin değişimi

4.14.2. Adsorpsiyon modellemesi

4.14.2.1. İzoterm modelleme

Cu(II) ve Pb(II)'nin farklı konsantrasyonlardaki çözeltilerden (*m*-EÇAK) ile adsorpsiyonu için adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Deneylerde elde edilen sonuçlardan dengeye erişildiğinde adsorplanan ve çözelti ortamında kalan metal iyonları ölçülerek Freundlich, Langmuir, Scatchard ve D-R adsorpsiyon izotermine uyumluluğu analiz edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.40'da verilmiştir. Deneysel verilerin Freundlich izotermine ne kadar uyduğunu tespit etmek amacıyla Freundlich denkleminde (eşitlik 1.6.) göre K_f ve n sabit değerleri hesaplanılarak Çizelge 4.40'da verilmiştir. n değerleri de Cu(II) için 1.77, Pb(II) için 1.70 olarak bulunmuş ve bu değerlerin 1-10 arasında olması adsorpsiyonun elverişli olduğunu gösterir. Dubinin-Radushkevich (D-R) İzotermi için eşitlik 1.7. kullanılarak X_m , K ve E sabit değerler hesaplanmıştır. Adsorpsiyon enerjisi (E_{ad}) değeri Cu(II) için 26.73 kJ/mol; Pb(II) için ise 23.57 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Ortalama adsorpsiyon enerjisi (E_{ad}) değerinin 16 kJ/mol'den yüksek olması; adsorpsiyonun daha çok kimyasal adsorpsiyonla gerçekleştiğini kuvvetlendirmektedir. Cu(II) adsorpsiyonunda Scatchard eğrisi için eşitlik 1.10. kullanılır ve Q_s , K_s sabit değerler elde edilerek Çizelge 4.40'da gösterilmiştir. Bu izotermde Cu(II) için R^2 değeri 0.95, maksimum kapasitesi 48.96 mg/g olarak bulunmuş olup Langmuir izotermine desteklediği sonucu çıkarılmıştır. Pb(II) için ise Scatchard izoterminden hesaplanan maksimum kapasite 82.37 mg/g olarak bulunmuş (R^2 ;0.98) ve Langmuir izotermine desteklediği sonucu çıkarılmıştır. Denge eğrisinin Langmuir izotermine uygunluğu araştırılmış ve eşitlik 1.3. kullanılarak

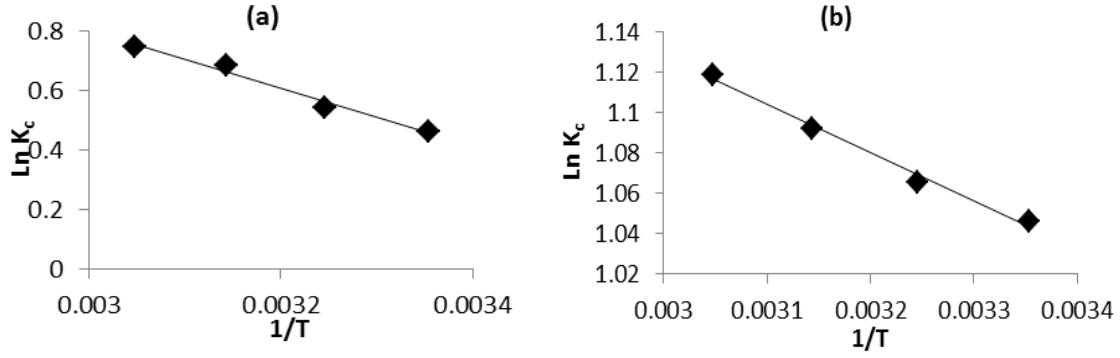
Langmuir denkleminde q_m ve b katsayılar hesaplanıp Çizelge 4.40'da verilmiştir. R^2 değerleri yüksek olup 1.0'a yaklaşmıştır. Adsorpsiyonun uygunluğu hakkında bilgi R_L ile de desteklenmektedir. Bu değerin 0 ve 1 arasında olması adsorpsiyonun uygunluğunu gösterir. R_L değerleri Cu(II) için 0.036; Pb(II) için ise 0.026 olarak bulunmuştur. R_L değerlerinin 0-1 arasında olup bütün bu veriler göz önüne alındığında Cu(II) ve Pb(II) adsorpsiyon denge çalışmasında Langmuir izotermi daha uygun olmaktadır. Langmuir izotermine göre maksimum kapasite (q_m); Cu(II) için 48.31 mg/g; Pb(II) için ise 80.65 mg/g olarak bulunmuştur.

Çizelge 4.40. Cu(II) ve Pb(II) metallerinin (m -EÇAK) ile gideriminde izoterm sabitleri

Metal	Freundlich İzotermi			Langmuir İzotermi			Scatchard İzotermi			D-R İzotermi			
	K_f	n	R^2	q_m	b	R^2	Q_s	K_s	R^2	X_m	K	E	R^2
Cu	3.65	1.77	0.910	48.31	0.18	0.994	48.96	0.15	0.947	0.84	0.0007	26.73	0.939
Pb	5.87	1.70	0.903	80.65	0.19	0.999	82.37	0.15	0.984	0.51	0.0009	23.57	0.881

4.14.2.2. Termodinamik modelleme

(m -EÇAK) ile Cu(II), Pb(II) adsorpsiyon denge çalışmalarında termodinamik parametreler (ΔH° , ΔS° ve ΔG°) farklı sıcaklıklarda (25 °C, 35 °C, 45 °C ve 55 °C) deneyler için çalışılmıştır Şekil 4.89'da çizilen grafiklerden ΔH° , ΔS° ve ΔG° değerleri hesaplanmış ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4.41'de verilmiştir. Her iki metal için ΔH° ve ΔS° değerleri pozitif, ΔG° değerleri ise negatif bulunmuştur. ΔS° değerlerinin pozitif çıkması adsorpsiyonla entropinin arttığına işarettir. ΔH° değerlerinin pozitif olması metal iyonlarının adsorpsiyonun endotermik olup sıcaklığın artmasıyla beraber metal iyonlarının hareketliliği artarak adsorban yüzeyine doğru sürüklenmesine neden olmuştur. Sıcaklığın artmasıyla (m -EÇAK)'nin dengede değişim esnasında aktifliği artmıştır. ΔG° 'nin negatif olmasından dolayı adsorpsiyon olayının kendiliğinden olma eğiliminde ve termodinamik olarak istemli olduğunu gösterir.



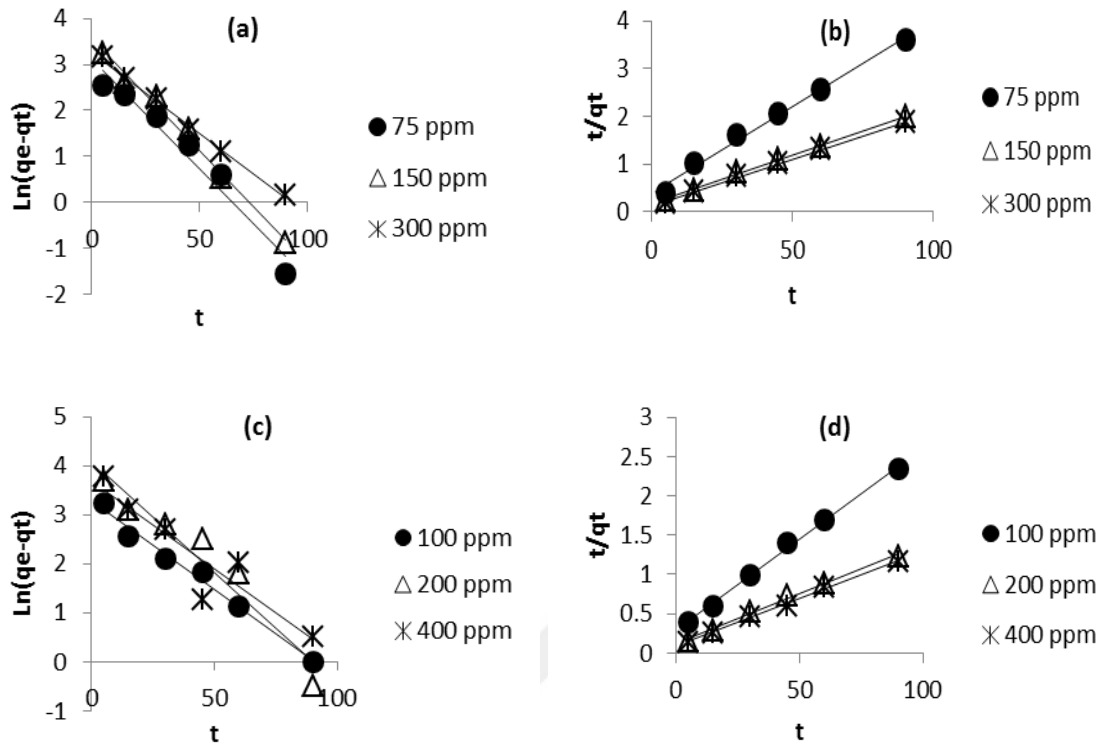
Şekil 4.89. (*m*-EÇAK) ile a) Cu(II) ve b) Pb(II) iyonlarının sıcaklığa karşı dağılım katsayıları değişimi

Çizelge 4.41. (*m*-EÇAK) üzerinde Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonu için termodinamik parametreler

Metal	ΔS° (J. K ⁻¹ .mol ⁻¹)	ΔH° (J.mol ⁻¹)	ΔG° (J.mol ⁻¹)			
			T=298.15 K	T=308.15 K	T=318.15 K	T=328.15 K
Cu	31.090	8136.48	-1133.08	-1443.98	-1754.88	-2065.78
Pb	15.380	1991.41	-2594.12	-2747.92	-2901.72	-3055.52

4.14.2.3. Kinetik modelleme

Kinetik çalışmaları için farklı konsantrasyonlarda (Cu(II) için; 75, 150 ve 300 ppm; Pb(II) için; 100, 200 ve 400 ppm) yapılan (*m*-EÇAK)-Cu(II) ve Pb(II) denge çalışmaları sonucu elde edilen veriler Şekil 4.90'da yalancı birinci ve yalancı ikinci derece kinetik modelleri uygulanmıştır. Yalancı ikinci derece kinetik modeline göre Cu(II) ve Pb(II) metallerinin regrasyon katsayısı (R^2) değerleri 1'e daha yakın çıkmıştır. Çizelge 4.42'ye bakıldığında hesaplanan adsorpsiyon kapasite değerleri ile deneylerden elde edilen adsorpsiyon kapasite değerleri birbirine yakın olduğu için yalancı ikinci derece kinetik modelleme bu denge çalışmaları için uygun olmuştur.



Şekil 4.90. (*m*-EÇAK) üzerine Cu(II) ve Pb(II) adsorpsiyonu sonuçlarının farklı konsantrasyonlarda yalancı birinci ve yalancı ikinci dereceden hız eşitliğine uygulanabilirliği **a)** Cu(II)-yalancı birinci derece **b)** Cu(II)-yalancı ikinci derece **c)** Pb(II)-yalancı birinci derece **d)** Pb(II)-yalancı ikinci derece

Çizelge 4.42. (*m*-EÇAK) üzerine Cu(II) ve Pb(II) adsorpsiyonunun farklı konsantrasyonlarda elde edilen kinetik parametreleri

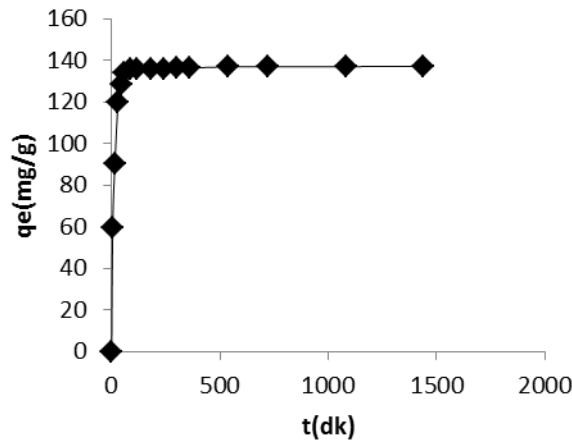
Metal	C_0	Yalancı 1. derece model				Yalancı 2. derece model		
		$q_{e\,dny}$	k_1	$q_{e\,hsp}$	R^2	k_2	$q_{e\,hsp}$	R^2
Cu(II)	75	25.17	0.048	22.51	0.959	0.003	27.47	0.991
Cu(II)	150	45.69	0.078	34.55	0.985	0.002	49.51	0.997
Cu(II)	300	49.09	0.035	25.81	0.995	0.003	51.28	0.998
Pb(II)	100	38.36	0.036	26.73	0.985	0.002	42.92	0.997
Pb(II)	200	74.00	0.046	60.11	0.928	0.001	78.74	0.994
Pb(II)	400	79.01	0.036	40.34	0.865	0.002	82.65	0.997

4.15. Cr(VI) Adsorpsiyonu- KİTOSAN

4.15.1. Kitosan adsorpsiyon çalışmaları

4.15.1.1. Temas süresinin etkisi

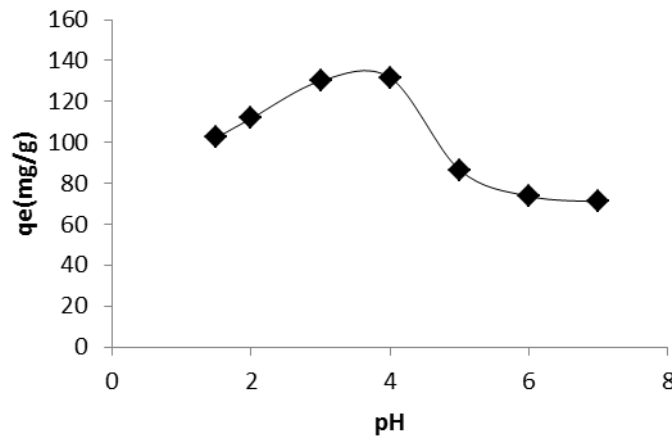
Adsorpsiyon işlemlerinde temas süresinin kısa olması prosesin ekonomik uygulanabilir olmasını gösteren önemli bir parametredir. Cr(VI) iyonunun Kitosan üzerine tutunmasında dengeye ulaşma süresinin belirlenmesi için farklı temas sürelerinde bir seri adsorpsiyon çalışması yapılmıştır. Elde edilen verilerden farklı temas sürelerine bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesindeki değişim Şekil 4.91’de gösterilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi Cr(VI) adsorpsiyonu süresinin artmasına bağlı olarak adsorplama kapasitesi ilk 30 dakika içerisinde hızlı bir şekilde artmıştır. 30-60 dakikalar arasında ise adsorplama kapasitesindeki artış yavaşlamıştır. 60. dakikadan sonra süre uzasa bile etkin adsorplama kapasitelerinde artışların önemsizmeyecek kadar az olduğu ve sistemin dengeye geldiği görülmüştür. Kitosanın Cr(VI) iyonları için yapılan çalışmada dengeye ulaştığı süre 60 dakika olarak alınmış ve çalışmanın diğer kısımlarında bu temas süreleri uygulanmıştır.



Şekil 4.91. Kitosan ile Cr(VI) iyonu zamanla adsorpsiyonu

4.15.1.2. pH etkisi

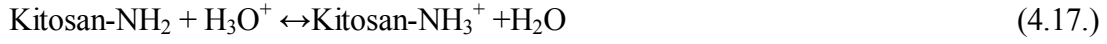
Sulu çözeltilerden Cr(VI) iyonlarının kitosan ile adsorpsiyonunda, farklı pH değerlerinde hazırlanan çözeltiler ile adsorpsiyon çalışmaları yapılarak kitosanın Cr(VI) adsorpsiyon kapasiteleri hesaplanmıştır. Cr(VI) iyonlarının kitosanla adsorpsiyonu prosesinde kompleks oluşum, elektrostatik etkileşim, iyon değişimi ve yüzey adsorpsiyonu gibi mekanizmaların etkili olduğu düşünülmektedir. Yapılan çalışmalarda pH değişiminin önemli olduğu gözükmemektedir.



Şekil 4.92. Kitosan için Cr(VI) iyonu adsorplanma kapasitelerinin pH ile değişimi

Ortma pH'nın değişimi ile Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonu, kompleksleşme, redoks tepkimeleri, hidroliz, çökme oluşumu gibi etkilere neden olabilir (Mishra ve Patel, 2009) . Şekil 4.92'de kitosanın pH değişimiyle Cr(VI) iyonları denge ulaşıldığında adsorpsiyon etkin kapasitesi değerleri verilmiştir. Kitosan ile Cr(VI)'nın adsorpsiyonunda, pH 2-3 arasında adsorpsiyon artmakta ve pH 3-4 aralığında olduğu zaman maksimuma ulaşmaktadır. pH 1.5-4 değerleri aralığında Cr(VI)'nın kitosan matriksine adsorpsiyonu artmakta olup optimum pH değeri 3 olarak kabul edilmiştir. pH değeri 4'ün üzerinde olduğu zaman Cr(VI) adsorpsiyonunun azaldığı gözlemlenmiştir. Çözeltinin pH'ına göre ortamda bulunan Cr(VI) türleri farklılık göstermektedir. Krom türleri pH'a bağlı olarak H_2CrO_4 , $HCrO_4^-$, $Cr_2O_7^{2-}$ ve CrO_4^{2-} olarak değişir. Asidik ortmalarda çözelti ortamında krom türü daha çok $HCrO_4^-$ ve $Cr_2O_7^{2-}$ 'dir. CrO_4^{2-} pH 7'nin üstünde bulunan tek tür olarak bulunur. pH'a bağlı olarak kelatlaşma beklenmektedir. Kitosan yapısındaki hidrojen iyonunu serbest bırakarak metal iyonlarla kelat oluşturabilir. Bu nedenle metallerin kitosana adsorpsiyonu çözeltinin

pH'sından çok etkilenmektedir. Çözeltinin pH'ı azaldıkça Cr(VI)'nın adsorplama miktarı artmaktadır. Düşük pH değerlerinde kitosanın amin grupları protonlaşarak $-NH_3^+$ grupları oluştururlar ve Cr(VI) anyonik türler ile elektrostatik etkileşimi artmaktadır (Eşitlik 4.17.).



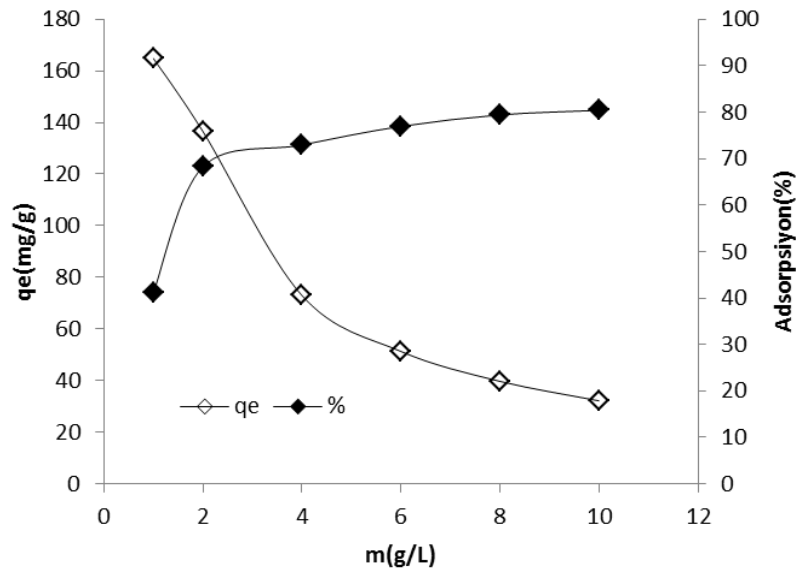
pH değeri 4'ün üzerine çıktığı zaman amino grupların deprotonasyonu uğrayarak yüzeyin pozitif özelliği azalarak Cr(VI) iyonunun tutulması azalmaktadır. Udayabhaskar 1990 da yaptığı çalışmasında kitosanın yüzeyinin net sıfır yüke sahip olduğu durumda pH ın 6.3 olduğunu göstermiştir. Çalışmasında pH 4.3 de % 99'unun protonlaştığını görmüştür. pH arttığı zaman adsorbanın yüzeyinde pozitif yük azalacak ve yüzey yükü negatif olduğu için adsorban ile anyonik tür arasında itme olacağını söylemiştir. Kaminski ve Modrzejewska, (1999), çalışmalarında pH değişimi ile kitosan yüzeyi protonlanarak kitosan ile Cr(VI) iyonu arasında elektrostatik ve kompleksleşme olduğu vurgulamışlardır.

Cr(VI) iyonlarının giderilmesinde çok az miktardaki Cr(VI) iyonları yüksek asidik pH'larda Cr(III)'e indirgenebilir. Çalışılan tüm adsorbanların Cr(VI) iyon konsantrasyonlarının ölçümünde, Cr(VI) ile 1,5-difenilkarbazitinin oluşturduğu komplekslerin UV-Vis ile 540 nm de okutulmasıyla ölçülmüştür. İndirgenmiş olan Cr(III) iyonları yüksek sıcaklıkta KMnO_4 ile Cr(VI)'ya yükseltgendirildikten sonra 1,5-difenilkarbazit ilavesi ile alınan ölçümlerle toplam krom miktarı tayin edilmiştir. İndirgenen Cr(III) konsantrasyonu aradaki farktan bulunduğu indirgenmiş olan Cr(III) miktarının az olduğu tespit edilmiştir. Benzer sonuçları Gupta ve Rastogia (2008) yaptıkları çalışmalar sonucu uzaklaştırılan Cr(VI) miktarının toplam Cr miktarı sonuçları arasında çok değişiklik olmadığını rapor etmişlerdir. Bizim çalışmamızın sonuçlarına benzer olarak (Rojas ve ark., 2005), çapraz bağlı kitosan üzerine kromun adsorpsiyonunu çalışmışlarında optimum pH değerini 4 olarak tespit etmişler ve Cr(VI) $\text{pH} < 3.0$ değerlerde tutunmanın az olduğunu rapor etmişlerdir. (Baran ve ark., 2007), kitin, kitosan, iyon değiştiriciler; Purolite CT-275 (Purolite I), Purolite MTN-500 (Purolite II) ve Amberlite XAD-7 kullanarak Cr(VI) adsorpsiyonunu araştırmışlardır. kitosan için Cr(VI) adsorpsiyonunda optimum pH değerinin 3 olduğu belirlemişlerdir. Diğer bir çalışmada (Aydın ve Aksoy, 2009) ticari satın aldıkları kitosan ile Cr(VI)

metal iyonlarının taşınmasında kullanmışlardır. Adsorpsiyon deneylerinde pH etkisi için pH değerini 1.5-9.5 arasında değiştirmişler, optimum pH değerini 3 olarak bulmuşlardır.

4.15.1.3. Adsorban miktarı etkisi

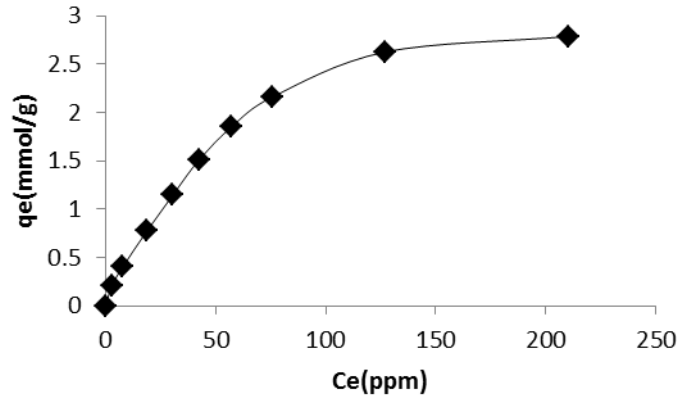
Cr(VI) adsorpsiyonuna kitosan miktarının etkisini incelemek amacıyla 1.0-10.0 g/L arasında farklı adsorban dozlarında adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Adsorpsiyon prosesinin ekonomik olması diğer taraftan kitosanın daha etkin kullanımı açısından adsorban dozunun belirlenmesi önemlidir. Yapılan deneyler sonucu elde edilen veriler kullanılarak Şekil 4.93’de değişen adsorban miktarına karşı adsorpsiyon kapasiteleri ve % adsorpsiyon değerleri grafiklendirilmiştir. Kitosan miktarının 1 g/L’den 2 g/L’ye arttırılması durumunda adsorpsiyon kapasitesinde bir miktar azalma olmuş, 2 g/L’den 4 g/L’ye arttırılması durumunda ise Cr(VI) adsorpsiyon kapasitesinin daha da azaldığı gözlemlenmiştir. Adsorban miktarının 4 g/L üzerinde olduğu durumlarda ise adsorpsiyon kapasitesi azalarak devam etmektedir. Buna karşılık kitosan miktarının arttırılmasıyla % adsorpsiyonun belli bir değere kadar arttığı ve daha sonra yaklaşık sabit kaldığı ve adsorban miktarının artması % adsorpsiyonun fazla etkilemediği görülmüştür. Denge çalışmalarında optimum değer olarak 2 g/L bulunmuştur. Çalışmaların devamında kullanılacak adsorban miktarları 2 g/L olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.93. Kitosan için Cr(VI) iyonu adsorplanma kapasite ve % adsorpsiyon değerlerinin adsorban dozu ile değişimi

4.15.1.4. Metal konsantrasyonu değişimi etkisi

Başlangıç Cr(VI) konsantrasyonu farklı tutulan bir seri çözeltinin kitosanla adsorpsiyonu çalışmaları yapılmıştır. Sonuçlar Şekil 4.94’de; her bir konsantrasyonun dengeye gelme durumunda çözeltide kalan konsantrasyonlar (Ce) ile adsorbanın birim kütlesi başına adsorplanan Cr(VI) miktarı (qe) değişimi grafiklendirilmiştir. Başlangıç metal iyon miktarının artmasıyla adsorpsiyonda önce hızlı bir artış görülmekte, sonra sabit değerlerde (plato çizgisi) kalmıştır (Gupta ve Bhattacharyya, 2005). Kitosan ’nin sınırlı sayıda aktif fonksiyonel grupları vardır ve sabit adsorban dozunda metal konsantrasyonu artışıyla adsorban yüzeyleri doygun hale gelebilmektedir. Böylece sabit adsorban dozuna karşılık değişen konsantrasyonlar için farklı maksimum adsorpsiyon değerlerine ulaşılır ve daha fazla metal ilave etmek adsorpsiyon değerini fazla artırmaz.



Şekil 4.94. Kitosan için farklı başlangıç Cr(VI) iyonu konsantrasyonu ile adsorpsiyon kapasitesinin değişimi

4.15.2. Adsorpsiyon modellemesi

4.15.2.1. İzoterm modelleme

Kitosan ile Cr(VI) arasındaki adsorpsiyon çalışmalarında farklı Cr(VI) başlangıç konsantrasyonlarında metal adsorplama kapasiteleri hesaplanmıştır (Çizelge 4.43). Bu çalışmaların sonucunda dengeye ulaşıldığında adsorplanan ve çözelti ortamında kalan Cr(VI) iyonları ölçülerek Freundlich, Langmuir, Scarthard ve D-R adsorpsiyon izotermine uyumluluğu incelenmiş, sonuçlar Çizelge 4.43’de verilmiştir. Deneysel verilerin Freundlich izotermine ne kadar uyduğunu tespit etmek amacıyla eşitlik 1.6.’ya göre izotermi çizilmiştir. Freundlich eşitliğindeki K_f ve n değerleri hesaplanmıştır. n

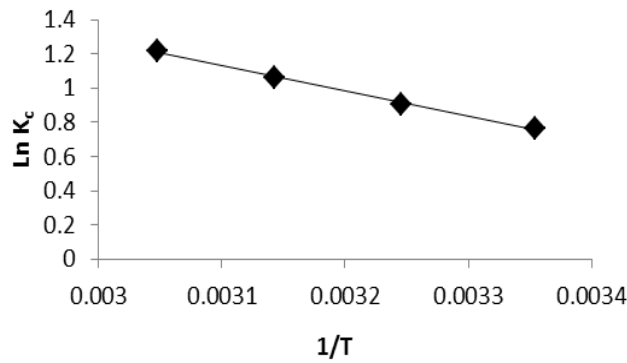
değeri 1.54 olarak bulunmuş olup bu değer 1-10 arasında olduğu için adsorpsiyonun verimli olduğu ve $R^2 \geq 0.95$ olduğu için Freundlich izotermine uymaktadır. Dubinin-Radushkevich (D-R) İzotermi için eşitlik 1.7. kullanılarak adsorpsiyon izotermi çizilmiş, eşitlik 1.7. kullanılarak adsorpsiyon enerjisi E_{ad} değeri 12.50 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Ortalama adsorpsiyon enerjisi (E_{ad}) değerinin 8-16 kJ/mol aralığında olması; adsorpsiyonun, kimyasal adsorpsiyon ile de ilgili olabileceği ve adsorpsiyonun iyon değiştirme şeklinde olabileceğini kuvvetlendirmektedir. Scatchard İzotermi için eşitlik 1.10. kullanılarak çizilen izotermlden elde edilen veriler Langmuir izotermi desteklemektedir. Cr(VI) iyonları adsorpsiyonunda Scatchard eğrisi için eşitlik 1.10. kullanılır ve Q_s , K_s sabit değerler elde edilerek Çizelge 4.10'da gösterilmiştir. Bu izotermde Cr(VI) için R^2 değeri 0.87, maksimum kapasitesi 189.04 mg/g olarak bulunmuş olup Langmuir izotermi desteklediği sonucu çıkarılmıştır. Denge eğrisinin Langmuir izotermine uygunluğu araştırılmış ve eşitlik 1.3. kullanılarak Langmuir denkleminde q_m ve b katsayılar hesaplanıp Çizelge 4.43'de verilmiştir. Sonuç olarak çizilen izoterm karşılaştırıldığında Cr(VI) için Langmuir izotermi korelasyon katsayısı (R^2) değerinin 1'e çok yakın olması (R^2 ; 0.99) ve R_L değeri 0.128 olması Langmuir izotermine daha uygun olduğunu göstermiştir. Langmuir izotermine göre q_m değeri 188.70 mg/g olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 4.43. Cr(VI) iyonunun kitosan ile gideriminde izoterm sabitleri

Metal	Freundlich İzotermi			Langmuir İzotermi			Scatchard İzotermi			D-R İzotermi			
	K_f	n	R^2	q_m	b	R^2	Q_s	K_s	R^2	X_m	K	E	R^2
Cr(VI)	6.02	1.54	0.975	188.70	0.02	0.986	189.04	0.02	0.872	4.96	0.0032	12.50	0.905

4.15.2.2. Termodinamik modelleme

Kitosan ile Cr(VI) giderim termodinamik özelliklerini tespit etmek için farklı sıcaklıklarda (25°C, 35°C, 45°C ve 55°C) yapılan deneylerden elde edilen verileri kullanılarak Şekil 4.95'de çizilmiştir. Bu grafiklerden yararlanılarak ΔH° , ΔS° ve ΔG° değerleri hesaplanmış ve sonuçları Çizelge 4.44'de verilmiştir.



Şekil 4.95. Kitosanla Cr(VI) iyonunun sıcaklığa karşı dağılım katsayıları değişimi

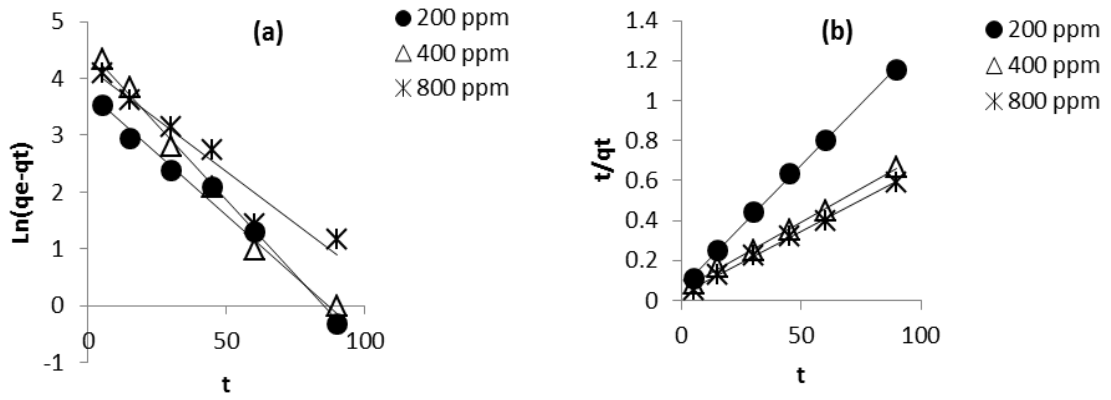
Kitosan ile Cr(VI) uzaklaştırılması için ΔH° ve ΔS° değerleri pozitif; ΔG° değerleri negatif olup reaksiyon kendiliğinden (spontane) olmaktadır. ΔS° değerlerinin pozitif çıkması adsorpsiyonla entropinin (düzensizliğin) arttığına işarettir. ΔH° değerlerinin pozitif olması ile metal iyonlarının adsorpsiyonun endotermik olup sıcaklığın artmasıyla beraber metal iyonlarının hareketliliği arttığı anlaşılmaktadır.

Çizelge 4.44. Kitosan üzerinde Cr(VI) iyonu adsorpsiyonu için termodinamik parametreler

Metal	ΔS° (J. K ⁻¹ .mol ⁻¹)	ΔH° (J.mol ⁻¹)	ΔG° (J.mol ⁻¹)			
			T=298.15 K	T=308.15 K	T=318.15 K	T=328.15 K
Cr(VI)	47.45445	12269.61	-1878.93	-2353.48	-2828.02	-3302.57

4.15.2.3. Kinetik modelleme

Adsorpsiyon çalışmalarında kinetik modeller yapılarak kitosan-Cr(VI) adsorpsiyon kinetiği incelenmiştir. Şekil 4.96'da farklı konsantrasyonlarda (200, 400 ve 800 ppm) elde edilen verilere kitosan için yalancı birinci ve yalancı ikinci derece kinetik modelleri uygulanmıştır. Cr(VI)'nın regresyon katsayısı (R^2) değerleri 1'e daha yakın bulunmuş ve yalancı ikinci derece kinetik modelinde hesaplanan q_e değerleri ile deneylerden elde edilen q_e değerleri birbirine daha yakın sonuçlar verdiği için yalancı ikinci derece kinetik modeli daha uygun olduğu görülmüştür (Çizelge 4.45).



Şekil 4.96. Kitosan üzerine Cr(VI) adsorpsiyonu sonuçlarının farklı konsantrasyonlarda yalancı birinci ve yalancı ikinci dereceden hız eşitliğine uygulanabilirliği **a)** Cr(VI)-yalancı birinci derece **b)** Cr(VI)-yalancı ikinci derece

Çizelge 4.45. Kitosan üzerine Cr(VI) adsorpsiyonunun farklı konsantrasyonlarda elde edilen kinetik parametreleri

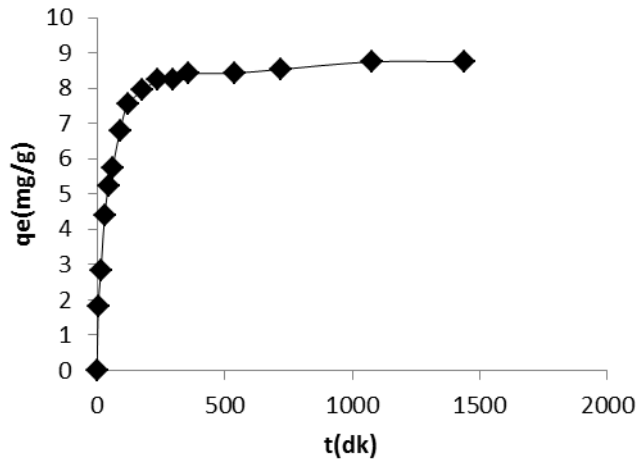
Metal	C_0	qe_{dny}	Yalancı 1. derece model			Yalancı 2. derece model		
			k_1	qe_{hsp}	R^2	k_2	qe_{hsp}	R^2
Cr(VI)	200	78.70	0.043	42.66	0.982	0.002195	81.97	0.999
Cr(VI)	400	136.50	0.053	89.96	0.984	0.000847	149.25	0.999
Cr(VI)	800	155.33	0.037	65.95	0.938	0.000124	161.29	0.998

4.16. Cr(VI) Adsorpsiyonu- PERLİT

4.16.1. Perlit adsorpsiyon çalışmaları

4.16.1.1. Temas süresinin etkisi

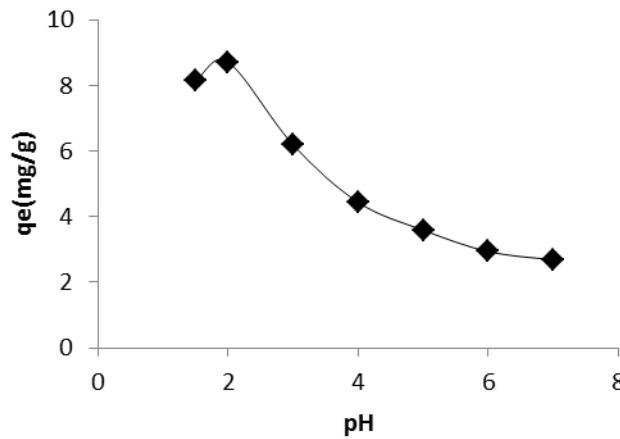
Cr(VI) iyonlarının perlit üzerine adsorpsiyonunda optimum temas süresinin bulunması için aynı başlangıç konsantrasyonunda hazırlanan Cr(VI) çözeltileri perlit ile farklı temas sürelerinde adsorpsiyon işlemine tabi tutulmuştur. Temas sürelerine bağlı olarak adsorpsiyon kapasitelerindeki değişim Şekil 4.97’de gösterilmiştir. Cr(VI) adsorpsiyonu süresinin artmasına bağlı olarak adsorplama kapasitesi ilk 60 dakika içerisinde hızlı bir şekilde artmıştır. 60-180 dakikalar arasında ise adsorplama kapasitesindeki artış yavaşlamıştır. 180. dakikadan sonra süre uzasa bile etkin adsorplama kapasitelerinde artışların önemsenmeyecek kadar az olduğu ve sistemin dengeye geldiği görülmüştür. Perlitin Cr(VI) iyonları için yapılan çalışmada dengeye ulaştığı süre 180 dakika olarak alınmış ve çalışmanın diğer kısımlarında bu temas süreleri uygulanmıştır.



Şekil 4.97. Perlit ile Cr(VI) iyonu zamanla adsorpsiyonu

4.16.1.2. pH etkisi

Sulu çözeltilerden Cr(VI) iyonlarının perlit ile adsorpsiyonunda, farklı pH değerlerinde hazırlanan çözeltiler ile adsorpsiyon çalışmaları yapılarak perlitin Cr(VI) adsorpsiyon kapasiteleri hesaplanmıştır. Perlit ile Cr(VI) iyonlarının maksimum adsorplanmasında kompleks oluşum, elektrostatik etkileşim, iyon değişimi ve yüzey adsorpsiyonu gibi mekanizmaların etkili olabileceği düşünülmektedir. Yapılan çalışmalarda pH değişimin önemli olduğu gözükmemektedir.

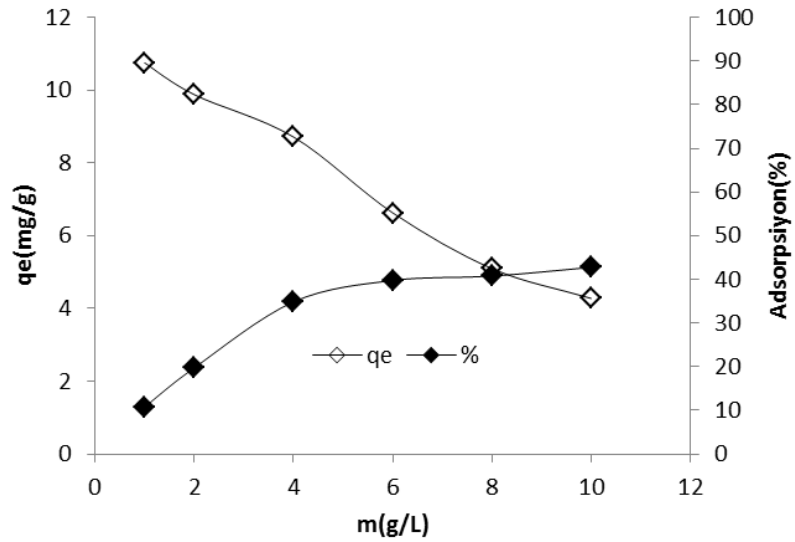


Şekil 4.98. Perlit için Cr(VI) iyonu adsorplanma kapasitelerinin pH ile değişimi

Şekil 4.98'de perlitin pH değişimiyle Cr(VI) iyonları denge ulaşıldığında adsorpsiyon etkin kapasitesi değerleri verilmiştir. Perlit ile Cr(VI)'nın adsorpsiyonunda, pH 1.5-2 arasında adsorpsiyon artmakta ve pH 2'de maksimuma ulaşmaktadır. pH değeri 4'ün üzerindeki değerlerde ise Cr(VI) adsorpsiyonunun azaldığı gözlemlenmiştir. Çözelti pH'sının değişmesi perlitin yüzeyinde bulunan gruplarının ayrışması ve türlerin hidrolizini etkiler. pH'ya bağımlı olarak metal iyonları hidrolize uğramış veya uğramamış hallerde bulunabilir. Katyonların perlit üzerinde adsorpsiyonunda pH'nın etkisini perlitte bulunan oksitlerin sulu kompleks oluşumuna dayandırabiliriz. Perlit yüzeyinde bulunan oksitler asidik ortamda pozitif yük oluştururlar. Bundan dolayı düşük pH'larda Cr(VI) iyonları adsorplanması daha fazla olur. Bazı ortamlarda ise perlit yüzeyi negatif yüklenir ve Cr(VI) iyonlarının adsorplama hızı azalmaktadır. Perlit ile yapılacak çalışmalar için optimum pH değeri 2 olarak belirlenmiştir.

4.16.1.3. Adsorban miktarı etkisi

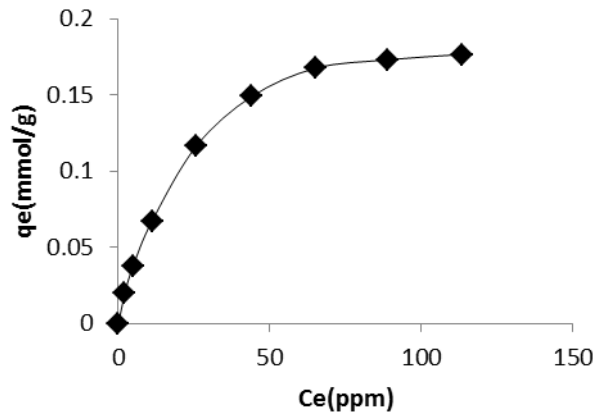
Adsorban dozunun belirlenmesi adsorpsiyon işleminin maliyeti ve adsorbanın etkin olarak kullanımı açısından önemlidir. 1.0-10.0 g/L arasında perlit dozu değiştirilerek perlit miktarının Cr(VI) adsorpsiyonuna etkisi incelenmiştir. Sonuçlardan Şekil 4.99'da değişen adsorban miktarına karşı adsorpsiyon kapasiteleri ve % adsorpsiyon değerleri grafiklendirilmiştir. Perlit miktarının 1 g/L'den 4 g/L'ye arttırılması durumunda adsorpsiyon kapasitesinde bir miktar azalma olmuş, 4 g/L'den 8 g/L'ye arttırılması durumunda ise Cr(VI) adsorpsiyon kapasitesinin daha hızlı azaldığı gözlemlenmiştir. Adsorban miktarının 8 g/L üzerinde olduğu durumlarda ise adsorpsiyon kapasitesi azalarak yavaşlayarak devam etmektedir. Buna karşılık perlit miktarının arttırılmasıyla % adsorpsiyonun belli bir değere kadar arttığı ve daha sonra yaklaşık sabit kaldığı ve adsorban miktarının artması % adsorpsiyonun fazla etkilemediği görülmüştür. Tüm bu sonuçlara dayanarak denge çalışmalarında optimum değerin 4 g/L olduğuna karar verilmiştir. Çalışmaların devamında kullanılacak adsorban miktarları 4 g/L olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.99. Perlit için Cr(VI) iyonu adsorplanma kapasite ve % adsorpsiyon değerlerinin adsorban dozu ile değişimi

4.16.1.4. Metal konsantrasyonu değişimi etkisi

Farklı başlangıç Cr(VI) konsantrasyonları ile yapılan adsorpsiyon deneylerinde ulaşılan denge konsantrasyonları ile herbir gram perlit başına adsorplanan Cr(VI) miktarı değişimleri Şekil 4.100'de grafiklendirilmiştir. Başlangıç metal iyon miktarının artmasıyla adsorpsiyonda önce hızlı bir artış görülmekte, sonra sabit değerlerde (plato çizgisi) kalmıştır. Perlitin sınırlı sayıda aktif fonksiyonel grupları vardır ve sabit adsorban dozunda metal konsantrasyonu artışıyla adsorban yüzeyleri doygun hale gelebilmektedir. Böylece sabit adsorban dozuna karşılık değişen konsantrasyonlar için farklı maksimum adsorpsiyon değerlerine ulaşılır ve daha fazla metal ilave etmek adsorpsiyon değerini fazla artırmaz.



Şekil 4.100. Perlit için farklı başlangıç Cr(VI) iyonu konsantrasyonu ile adsorpsiyon kapasitesinin değişimi

4.16.2. Adsorpsiyon modellemesi

4.16.2.1. İzoterm modelleme

Perlit ile Cr(VI) arasındaki adsorpsiyon çalışmalarında farklı Cr(VI) başlangıç konsantrasyonları alınarak kesikli kap çalışmalarında, adsorplama kapasiteleri hesaplanmıştır (Çizelge 4.46). Bu çalışmaların sonucunda dengeye ulaşıldığında adsorplanan ve çözelti ortamında kalan Cr(VI) iyonları ölçülerek Freundlich, Langmuir, Scarthard ve D-R adsorpsiyon izotermine uyumluluğu incelenmiş, sonuçlar Çizelge 4.46 verilmiştir. Deneysel verilerin Freundlich izotermine ne kadar uyduğunu tespit etmek amacıyla eşitlik 1.6.'ya göre izotermi çizilmiştir. Freundlich eşitliğindeki K_f ve n değerleri hesaplanmıştır. n değeri 1.79 olarak bulunmuş olup bu değer 1-10 arasında

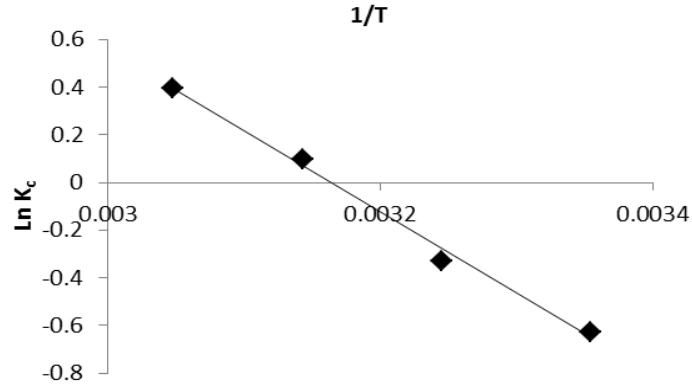
olduğu için adsorpsiyonun verimli olduğu ve $R^2 \geq 0.95$ olduğu için Freundlich izotermine uymaktadır. Dubinin-Radushkevich (D-R) İzotermi için eşitlik 1.7. kullanılarak adsorpsiyon izotermi çizilmiş ve adsorpsiyon enerjisi E_{ad} değeri 12.31 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Ortalama adsorpsiyon enerjisi (E_{ad}) değerinin 8-16 kJ/mol aralığında olması; adsorpsiyonun, kimyasal adsorpsiyon ile de ilgili olabileceği ve adsorpsiyonun iyon değiştirme şeklinde olabileceğini kuvvetlendirmektedir. Scatchard İzotermi için eşitlik 1.10. kullanılarak çizilen izotermlden elde edilen veriler Langmuir izotermine desteklemektedir. Cr(VI) iyonları adsorpsiyonunda Scatchard eğrisi için eşitlik 1.10. kullanılır ve Q_s , K_s sabit değerler elde edilerek Çizelge 4.10'da gösterilmiştir. Bu izotermde Cr(VI) için R^2 değeri 0.98, maksimum kapasitesi 11.31 mg/g olarak bulunmuş olup Langmuir izotermine desteklediği sonucu çıkarılmıştır. Denge eğrisinin Langmuir izotermine uygunluğu araştırılmış ve eşitlik 1.3. kullanılarak Langmuir denkleminde q_m ve b katsayılar hesaplanıp Çizelge 4.46'da verilmiştir. Sonuç olarak çizilen izoterm karşılaştırıldığında Cr(VI) için Langmuir izotermi korelasyon katsayısı (R^2) değerinin 1'e çok yakın olması (R^2 ; 0.99) ve R_L değeri 0.177 olması Langmuir izotermine de uygun olduğunu göstermiştir. Langmuir izotermine göre q_m değeri 11.14 mg/g olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 4.46. Cr(VI) iyonunun perlit ile gideriminde izoterm sabitleri

Metal	Freundlich İzotermi			Langmuir İzotermi			Scatchard İzotermi			D-R İzotermi			
	K_f	n	R^2	q_m	b	R^2	Q_s	K_s	R^2	X_m	K	E	R^2
Cr(VI)	0.81	1.79	0.966	11.14	0.05	0.997	11.32	0.05	0.980	0.40	0.0033	12.31	0.933

4.16.2.2. Termodinamik modelleme

Perlit ile Cr(VI) giderim termodinamik özelliklerini tespit etmek için farklı sıcaklıklarda (25 °C, 35 °C, 45 °C ve 55 °C) yapılan deneylerden elde edilen verileri kullanarak Şekil 4.101'de çizilmiştir. Bu grafiklerden yararlanılarak ΔH° , ΔS° ve ΔG° değerleri hesaplanmış ve sonuçları Çizelge 4.47'de verilmiştir.



Şekil 4.101. Perlit ile Cr(VI) iyonunun sıcaklığa karşı dağılıma katsayıları değişimi

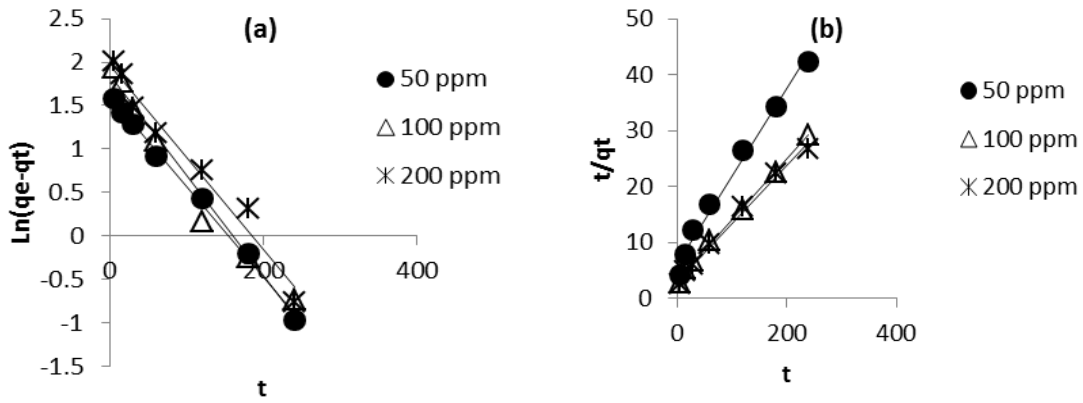
Perlit ile Cr(VI) uzaklaştırılması için ΔH° ve ΔS° değerleri pozitif olmaktadır. ΔS° değerlerinin pozitif çıkması adsorpsiyonla entropinin (düzensizliğin) arttığına işaretler. ΔH° değerlerinin pozitif olması ile metal iyonlarının adsorpsiyonun endotermik olup sıcaklığın artmasıyla beraber metal iyonlarının hareketliliği arttığı anlaşılmaktadır. ΔG° 'nin düşük sıcaklıklardaki pozitif değerleri sıcaklığın artmasıyla pozitif yönde azalan ve negatif yönde artan değerler alması ve ΔS° değerinin pozitif olması adsorpsiyonun istemli olduğuna işaret etmektedir.

Çizelge 4.47. Perlit üzerinde Cr(VI) iyonu adsorpsiyonu için termodinamik parametreler

Metal	ΔS° (J. K ⁻¹ .mol ⁻¹)	ΔH° (J.mol ⁻¹)	ΔG° (J.mol ⁻¹)			
			T=298.15 K	T=308.15 K	T=318.15 K	T=328.15 K
Cr(VI)	89.81	28391.93	1615.81	717.73	-180.34	-1078.42

4.16.2.3. Kinetik modelleme

Adsorpsiyon temas süresi ile ilgili çalışmalarda kinetik modellemeler yapılarak perlit-Cr(VI) adsorpsiyon kinetiği incelenmiştir. Şekil 4.102'de farklı konsantrasyonlarda (50, 100 ve 200 ppm) elde edilen verilere perlit için yalancı birinci ve yalancı ikinci derece kinetik modelleri uygulanmıştır. Cr(VI)'nın regresyon katsayısı (R^2) değerleri 1'e daha yakın bulunmuş ve yalancı ikinci derece kinetik modelinde hesaplanan q_e değerleri ile deneylerden elde edilen q_e değerleri birbirine daha yakın sonuçlar verdiği için yalancı ikinci derece kinetik modeli daha uygun olduğu görülmüştür (Çizelge 4.48).



Şekil 4.102. Perlit üzerine Cr(VI) adsorpsiyonu sonuçlarının farklı konsantrasyonlarda yalancı birinci ve yalancı ikinci dereceden hız eşitliğine uygulanabilirliği **a)** Cr(VI)-yalancı birinci derece **b)** Cr(VI)-yalancı ikinci derece

Çizelge 4.48. Perlit üzerine Cr(VI) adsorpsiyonunun farklı konsantrasyonlarda elde edilen kinetik parametreleri

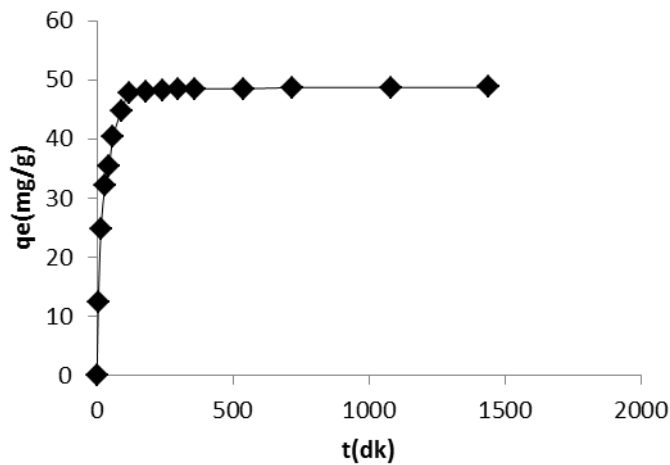
Metal	C_0	qe_{dny}	Yalancı 1. derece model			Yalancı 2. derece model		
			k_1	qe_{hsp}	R^2	k_2	qe_{hsp}	R^2
Cr(VI)	50	6.06	0.010	5.00	0.995	0.0040	6.41	0.996
Cr(VI)	100	8.71	0.012	6.33	0.976	0.0036	9.27	0.997
Cr(VI)	200	9.44	0.011	7.11	0.972	0.0034	9.71	0.998

4.17. Cr(VI) Adsorpsiyonu- KİTOSAN/PERLİT

4.17.1. Kitosan-Perlit adsorpsiyon çalışmaları

4.17.1.1. Temas süresinin etkisi

Denge temas süresinin Kitosan-perlit (Kts/P) kompoziti ile Cr(VI) iyonları adsorpsiyonuna etkisini incelemek için bir dizi farklı temas sürelerinde adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Şekil 4.103'de temas sürelerine karşı (Kts/P) adsorpsiyon kapasitesindeki değişim verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi Cr(VI) adsorpsiyonu süresinin artmasına bağlı olarak adsorplama kapasitesi ilk 30 dakika içerisinde hızlı bir şekilde artmıştır. 30-120 dakikalar arasında ise adsorplama kapasitesindeki artış yavaşlamıştır. 120. dakikadan sonra süre uzasa bile etkin adsorplama kapasitelerinde artışların önemsenmeyecek kadar az olduğu ve sistemin dengeye geldiği görülmüştür. (Kts/P)'nin Cr(VI) iyonları için yapılan çalışmada dengeye ulaştığı süre 120 dakika olarak alınmış ve çalışmanın diğer kısımlarında bu temas süreleri uygulanmıştır.

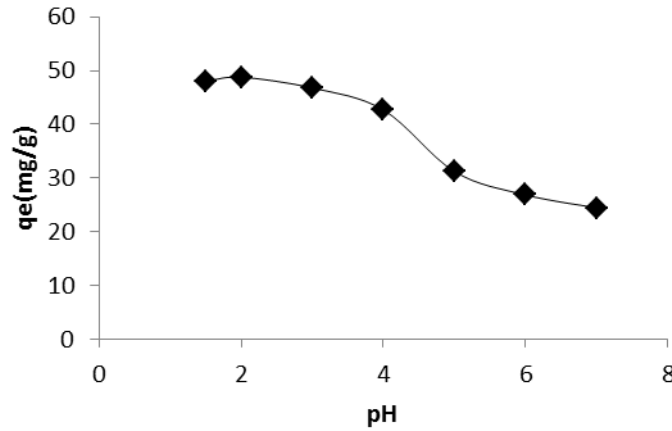


Şekil 4.103. (Kts/P) ile Cr(VI) iyonu zamanla adsorpsiyonu

4.17.1.2. pH etkisi

Sulu çözeltilerden Cr(VI) iyonlarının (Kts/P) ile adsorpsiyonunda, farklı pH değerlerinde hazırlanan çözeltiler ile adsorpsiyon çalışmaları yapılarak (Kts/P)'nin Cr(VI) adsorpsiyon kapasiteleri hesaplanmıştır. (Kts/P) ile Cr(VI) iyonlarının gideriminde kompleks oluşum, elektrostatik etkileşim, iyon değişimi ve yüzey

adsorpsiyonu gibi mekanizmaların etkili olduğu düşünülmektedir. Yapılan çalışmalarda pH değişiminin önemli olduğu gözükmemektedir.



Şekil 4.104. (Kts/P) için Cr(VI) iyonu adsorplanma kapasitelerinin pH ile değişimi

Şekil 4.104'de (Kts/P)'nin pH değişimiyle Cr(VI) iyonları denge ulaşıldığında adsorpsiyon etkin kapasitesi değerleri verilmiştir. Cr(VI) için adsorpsiyonun artışı çözelti pH ile azalması ile artmaktadır. (Kts/P) ile Cr(VI)'nın adsorpsiyonunda, pH 1.5-3 arasında adsorpsiyon yaklaşık değerler aynı devam etmiştir. Düşük pH değerlerinde kitosanın üzerinde bulunan amin grupları protonlaşmaya meyillidir ve böylece NH_3^+ ile Cr(VI) arasında elektrostatik bir etkileşimde artma söz konusudur. Çözelti pH'ı arttığı zaman amin grupları deprotonlaşarak adsorpsiyonda bir azalmaya sebep olurlar. pH değeri 4'ün üzerinde olduğu zaman Cr(VI) adsorpsiyonunun azaldığı gözlemlenmiştir. pH 6'dan sonra ise adsorpsiyonun artık çok düşük olduğu görülmüştür. Cr(VI)'nın kararlı kompleksleri pH'a bağlı olarak H_2CrO_4 , HCrO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ve CrO_4^{2-} çözelti içinde gösterildiği gibidir.

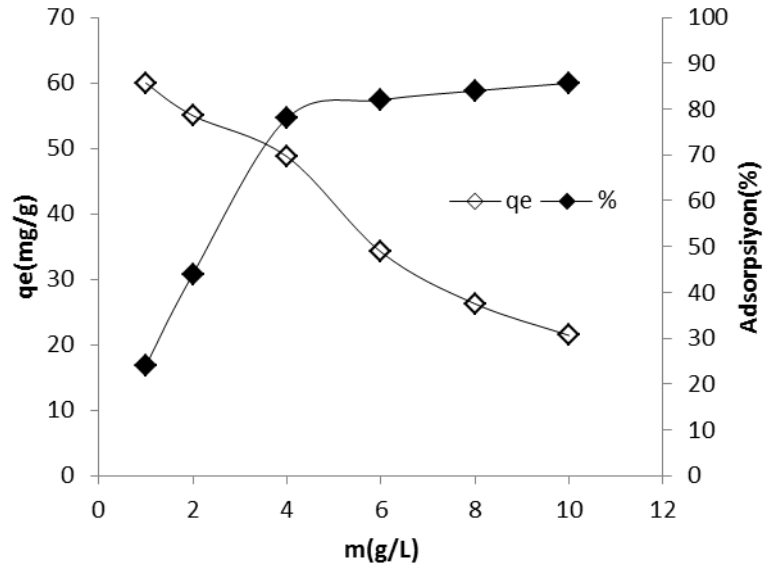


Ramsey ve ark. Raman spektroskopik analizlerde çalışmalarda sulu krom altı çözeltiler için pH 4 de ve Cr(VI) iyonlarının düşük konsantrasyon değerlerinde ana türlerin HCrO_4^- Ve $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ olacağını göstermiştir. pH'a bağlı olarak şelatlaşmanın beklendiği söylenebilir. (Kamiński ve Modrzejewska, 1997), metal iyonlarıyla şelatlaşma yapabileceğini söylemişlerdir. Burada kitosan hidrojen iyonu vererek

metallerle şelatlaşma oluşturmaktadır. pH 1.5-4 değerleri aralığında Cr(VI)'nın (Kts/P) matriksine adsorpsiyonu artmakta olup optimum pH değeri 3 olarak kabul edilmiştir.

4.17.1.3. Adsorban miktarı etkisi

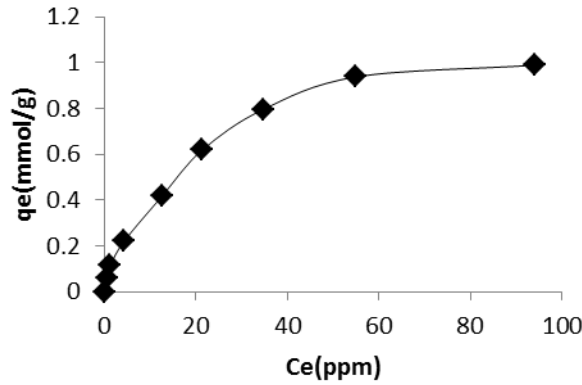
(Kts/P) kompoziti ile Cr(VI) adsorpsiyonunda (Kts/P) miktarının adsorpsiyona etkisini araştırmak için 1.0-10.0 g/L arasında farklı adsorban dozlarında yapılan adsorpsiyon deneyleri ile metal tutma miktarı incelenmiştir. Sonuçlara göre Şekil 4.105'de değişen adsorban miktarına karşı adsorpsiyon kapasiteleri ve % adsorpsiyon değerleri grafiklendirilmiştir. (Kts/P) miktarının 1 g/L'den 4 g/L'ye arttırılması durumunda adsorpsiyon kapasitesinde bir miktar azalma olmuş, 4 g/L'den 6 g/L'ye arttırılması durumunda ise Cr(VI) adsorpsiyon kapasitesinin daha da azaldığı gözlemlenmiştir. Adsorban miktarının 6 g/L üzerinde olduğu durumlarda ise adsorpsiyon kapasitesi azalarak devam etmektedir. Buna karşılık (Kts/P) miktarının arttırılmasıyla % adsorpsiyonun belli bir değere kadar arttığı ve daha sonra yaklaşık sabit kaldığı ve adsorban miktarının artması % adsorpsiyonun fazla etkilemediği görülmüştür. Denge çalışmalarında optimum değer olarak 4 g/L bulunmuştur. Çalışmaların devamında kullanılacak adsorban miktarları 4 g/L olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.105. (Kts/P) için Cr(VI) iyonu adsorplanma kapasite ve % adsorpsiyon değerlerinin adsorban dozu ile değişimi

4.17.1.4. Metal konsantrasyonu değişimi etkisi

(Kts/P) ile farklı konsantrasyonlardaki Cr(VI) iyonları adsorpsiyonunda yapılan denge çalışmaları sonuçları Şekil 4.106'da verilmiştir. Şekil 4.106; farklı başlangıç konsantrasyonlarına bağlı olarak dengeye gelme durumunda çözeltide kalan konsantrasyonlar (C_e) ve adsorbanın birim kütlesi başına adsorplanan Cr(VI) miktarı (q_e) değişimi grafiklendirilmiştir. Başlangıç metal iyon miktarının artmasıyla adsorpsiyonda önce hızlı bir artış görülmekte, sonra sabit değerlerde (plato çizgisi) kalmıştır. (Kts/P) 'nin sınırlı sayıda aktif fonksiyonel grupları vardır ve sabit adsorban dozunda metal konsantrasyonu artışıyla adsorban yüzeyleri doymun hale gelebilmektedir. Böylece sabit adsorban dozuna karşılık değişen konsantrasyonlar için farklı maksimum adsorpsiyon değerlerine ulaşılır ve daha fazla metal ilave etmek adsorpsiyon değerini fazla artırmaz.



Şekil 4.106. (Kts/P) için farklı başlangıç Cr(VI) iyonu konsantrasyonu ile adsorpsiyon kapasitesinin değişimi

4.17.2. Adsorpsiyon modellemesi

4.17.2.1. İzoterm modelleme

Cr(VI) iyonları farklı konsantrasyonlardaki çözeltileri (Kts/P) kompoziti ile adsorpsiyonu çalışmaları yapılmıştır. Her konsantrasyon için adsorpsiyon kapasitesi bulunmuştur. Dengeye erişildiğinde adsorplanan ve çözelti ortamında kalan metal iyon miktarları belirlenmiş, sonuçların Freundlich, Langmuir, Scarthard ve D-R adsorpsiyon izotermine uyumluluğu analiz edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.49 verilmiştir. Deneysel verilerin Freundlich izotermine ne kadar uyduğunu tespit etmek

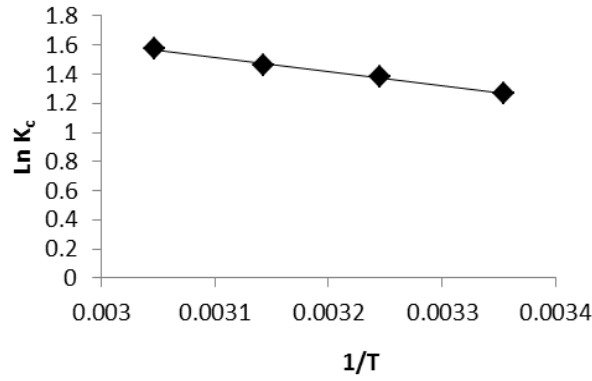
amacıyla eşitlik 1.6.'ya göre izotermi çizilmiştir. Freundlich eşitliğindeki K_f ve n değerleri hesaplanmıştır. n değeri 1.77 olarak bulunmuş olup bu değer 1-10 arasında olduğu için adsorpsiyonun verimli olduğu ve $R^2 \geq 0.95$ olduğu için Freundlich izotermine uymaktadır. Dubinin-Radushkevich (D-R) İzotermi için eşitlik 1.7. kullanılarak adsorpsiyon izotermi çizilmiş ve adsorpsiyon enerjisi E_{ad} değeri 13.61 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Ortalama adsorpsiyon enerjisi (E_{ad}) değerinin 8-16 kJ/mol aralığında olması; adsorpsiyonun, kimyasal adsorpsiyon ile de ilgili olabileceği ve adsorpsiyonun iyon değiştirme şeklinde olabileceğini kuvvetlendirmektedir. Scatchard İzotermi için eşitlik 1.10. kullanılarak çizilen izotermlden elde edilen veriler Langmuir izotermine desteklemektedir. Cr(VI) iyonları adsorpsiyonunda Scatchard eğrisi için eşitlik 1.10. kullanılır ve Q_s , K_s sabit değerler elde edilerek Çizelge 4.10'da gösterilmiştir. Bu izotermde Cr(VI) için R^2 değeri 0.83, maksimum kapasitesi 48.68 mg/g olarak bulunmuştur. Denge eğrisinin Langmuir izotermine uygunluğu araştırılmış ve eşitlik 1.3. kullanılarak Langmuir denkleminde q_m ve b katsayılar hesaplanıp Çizelge 4.49'da verilmiştir. Sonuç olarak çizilen izoterm karşılaştırıldığında Cr(VI) için Langmuir izotermi korelasyon katsayısı (R^2) değerinin 1'e çok yakın olması (R^2 ; 0.99) ve R_L değerleri 0.058 olması Langmuir izotermine de uygun olduğunu göstermiştir. Langmuir izotermine göre q_m değeri 59.88 mg/g olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 4.49. Cr(VI) iyonunun (Kts/P) ile gideriminde izoterm sabitleri

Metal	Freundlich İzotermi			Langmuir İzotermi			Scatchard İzotermi			D-R İzotermi			
	K_f	n	R^2	q_m	b	R^2	Q_s	K_s	R^2	X_m	K	E	R^2
Cr(VI)	4.99	1.77	0.987	59.88	0.07	0.984	48.68	0.09	0.827	1.83	0.0027	13.61	0.835

4.17.2.2. Termodinamik modelleme

(Kts/P) ile Cr(VI) giderim termodinamik özelliklerini tespit etmek için farklı sıcaklıklarda (25 °C, 35 °C, 45 °C ve 55 °C) yapılan deneylerden elde edilen verileri kullanılarak Şekil 4.107'de çizilmiştir. Bu grafiklerden yararlanılarak ΔH° , ΔS° ve ΔG° değerleri hesaplanmış ve sonuçları Çizelge 4.50'de verilmiştir.



Şekil 4.107. (Kts/P) ile Cr(VI) iyonunun sıcaklığa karşı dağılım katsayıları değişimi

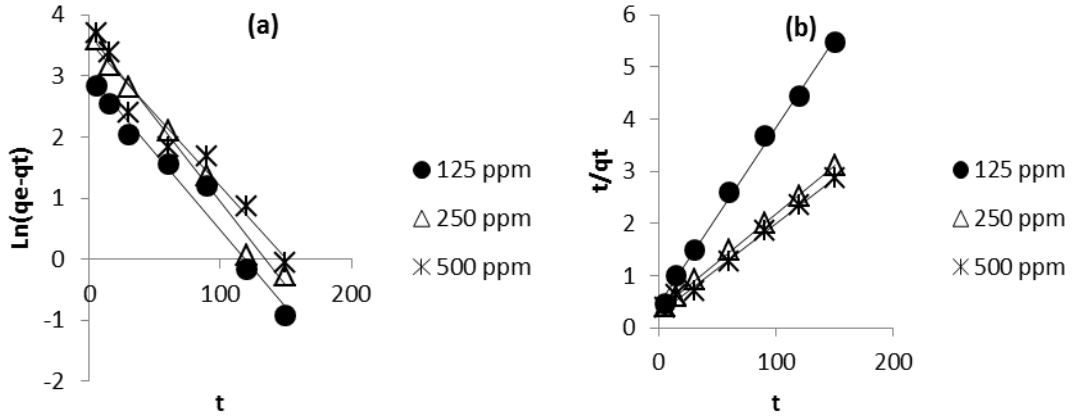
(Kts/P) ile Cr(VI) uzaklaştırılması için ΔH° ve ΔS° değerleri pozitif; ΔG° değerleri negatif olup reaksiyon kendiliğinden (spontane) olmaktadır. ΔS° değerlerinin pozitif çıkması adsorpsiyonla entropinin (düzensizliğin) arttığına işaretler. ΔH° değerlerinin pozitif olması ile metal iyonlarının adsorpsiyonun endotermik olup sıcaklığın artmasıyla beraber metal iyonlarının hareketliliği arttığı anlaşılmaktadır.

Çizelge 4.50. (Kts/P) üzerinde Cr(VI) iyonu adsorpsiyonu için termodinamik parametreler

Metal	ΔS° (J. K ⁻¹ .mol ⁻¹)	ΔH° (J.mol ⁻¹)	ΔG° (J.mol ⁻¹)			
			T=298.15 K	T=308.15 K	T=318.15 K	T=328.15 K
Cr(VI)	37.81	8116.04	-3156.44	-3534.52	-3912.6	-4290.68

4.17.2.3. Kinetik modelleme

(Kts/P)-Cr(VI) adsorpsiyon kinetik çalışmaları için farklı konsantrasyonlarda (125, 250 ve 500 ppm) yapılan çalışmalar sonucu elde edilen veriler Şekil 4.108'de yalancı birinci ve yalancı ikinci derece kinetik modelleri uygulanmıştır. Cr(VI)'nın regresyon katsayısı (R^2) değerleri 1'e daha yakın bulunmuş ve yalancı ikinci derece kinetik modelinde hesaplanan q_e değerleri ile deneylerden elde edilen q_e değerleri birbirine daha yakın sonuçlar verdiği için yalancı ikinci derece kinetik modeli daha uygun olduğu görülmüştür (Çizelge 4.51).



Şekil 4.108. (Kts/P) üzerine Cr(VI) adsorpsiyonu sonuçlarının farklı konsantrasyonlarda yalancı birinci ve yalancı ikinci dereceden hız eşitliğine uygulanabilirliği **a)** Cr(VI)-yalancı birinci derece **b)** Cr(VI)-yalancı ikinci derece

Çizelge 4.51. (Kts/P) üzerine Cr(VI) adsorpsiyonunun farklı konsantrasyonlarda elde edilen kinetik parametreleri

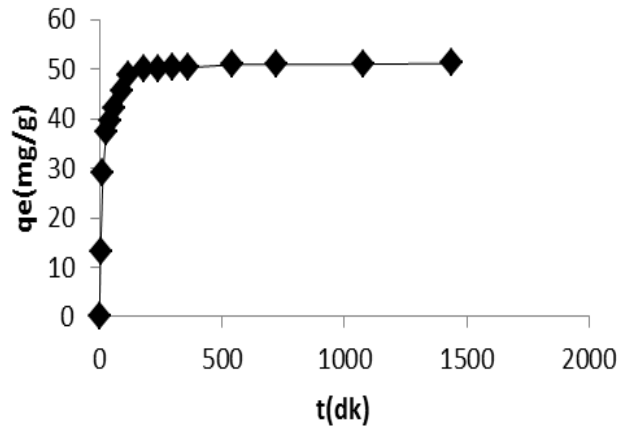
Metal	C_o	qe_{dny}	Yalancı 1. derece model			Yalancı 2. derece model		
			k_1	qe_{hsp}	R^2	k_2	qe_{hsp}	R^2
Cr(VI)	125	27.83	0.025	19.61	0.973	0.0025	29.50	0.996
Cr(VI)	250	48.75	0.027	39.17	0.987	0.0010	54.05	0.999
Cr(VI)	500	53.42	0.024	34.86	0.954	0.0011	58.14	0.996

4.18. Cr(VI) Adsorpsiyonu- ALJİNAT

4.18.1. Aljinat adsorpsiyon çalışmaları

4.18.1.1. Temas süresinin etkisi

Ca-aljinat üzerine Cr(VI) adsorpsiyona temas süresinin etkisini gözlemlemek için farklı temas sürelerine karşı Ca-aljinatın Cr(VI) adsorplama kapasitesindeki değişim Şekil 4.109’da verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi Cr(VI) adsorpsiyonu süresinin artmasına bağlı olarak adsorplama kapasitesi ilk 30 dakika içerisinde hızlı bir şekilde artmıştır. 30-120 dakikalar arasında ise adsorplama kapasitesindeki artış yavaşlamıştır. 120. dakikadan sonra süre uzasa bile etkin adsorplama kapasitelerinde artışların önemsenmeyecek kadar az olduğu ve sistemin dengeye geldiği görülmüştür. Aljinatın Cr(VI) iyonları için yapılan çalışmada dengeye ulaştığı süre 120 dakika olarak alınmış ve çalışmanın diğer kısımlarında bu temas süreleri uygulanmıştır.

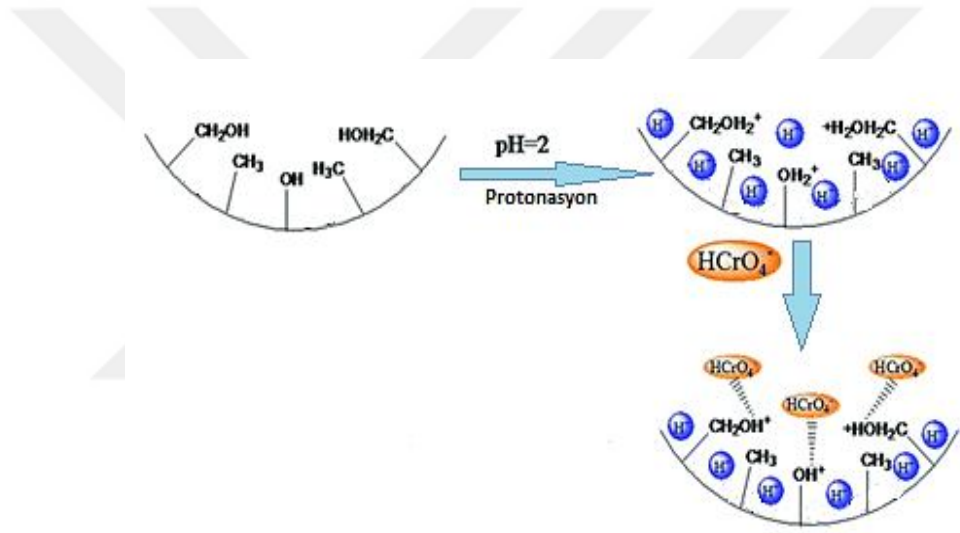
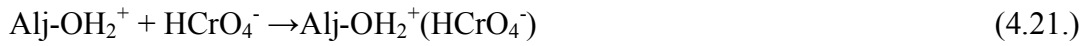


Şekil 4.109. Aljinat ile Cr(VI) iyonu zamanla adsorpsiyonu

4.18.1.2. pH etkisi

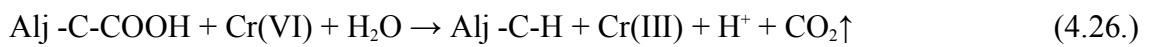
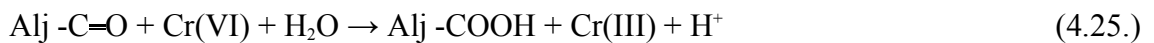
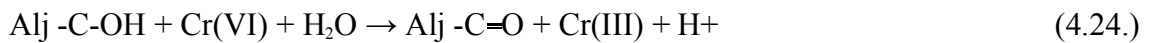
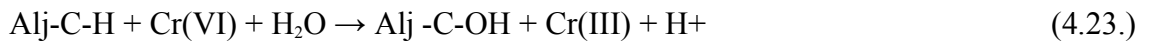
Sulu çözeltilerden Cr(VI) iyonlarının aljinat ile adsorpsiyonunda, farklı pH değerlerinde hazırlanan çözeltiler ile adsorpsiyon çalışmaları yapılarak aljinatın Cr(VI) adsorpsiyon kapasiteleri hesaplanmıştır. Cr(VI) iyonlarının adsorplanmasında kompleks oluşum, elektrostatik etkileşim ve iyon değişimi gibi mekanizmaların etkili olduğu düşünülmektedir. Yapılan çalışmalarda pH değişimin önemli olduğu görülmektedir. Şekil 4.111’de aljinatın pH değişimiyle Cr(VI) iyonları denge ulaşıldığında adsorpsiyon

etkin kapasitesi değerleri verilmiştir. Cr(VI) adsorpsiyon pH etkisinde adsorbanın yüzey yükünün ve Cr(VI) farklı kompleks oluşturmasının rolü büyüktür. Şekil 4.111'deki sonuçlara bakıldığında Ca-aljinat ile Cr(VI)'nın adsorpsiyonunda, pH 2'ye doğru adsorpsiyon artmış ve pH 2-3 aralığında bir miktar azalmıştır. pH 4 den küçük asidik ortamda (1.5-4) kompozitlerin protonasyonu söz konusudur (Şekil 4.110). Cr(VI) asidik ortamda anyonik formundadır. Bundan dolayı Cr(VI)'nın anyonik iyonları ve pozitif yüklü adsorban yüzeyinde kuvvetli bir çekim olmaktadır. Oluşabilecek reaksiyonlar Eşitlik 4.21 ve 4.22'de verilmiştir:

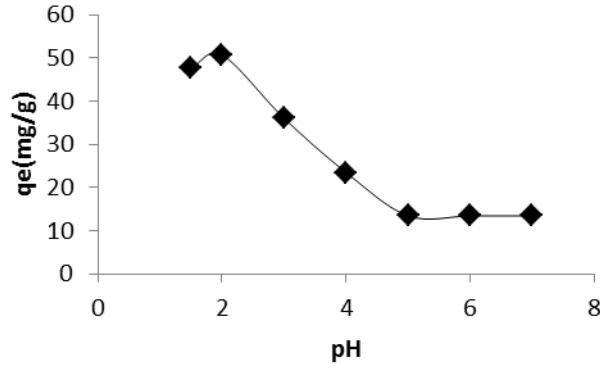


Şekil 4.110. Cr(VI)'nın aljinat ile adsorpsiyonu şematik gösterimi

Sonuçta iki zıt iyon arasında elektrostatik çekim oluşacaktır. Diğer taraftan Ca-aljinat yüzeyindeki fonksiyonel gruplarla aşağıda gösterildiği gibi az da olsa Cr(VI)'nın Cr(III)'e indirgendiği söylenebilir.



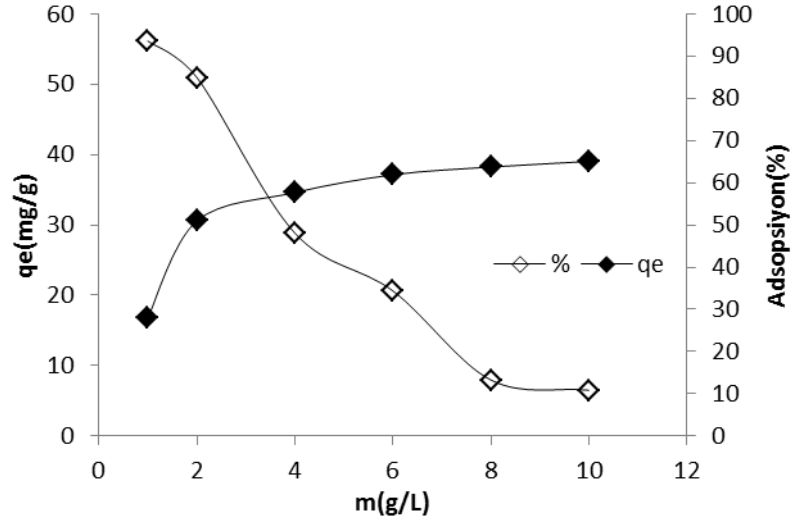
pH 2 değeriinde Cr(VI)'yı maksimum adsorplanma belirlenmiş ve optimum pH olarak 2 kabul edilmiştir. pH değeri 4'ün üzerinde yüzey protonasyonu azaldığı için Cr(VI) adsorpsiyonunda düşüş görülmüştür.



Şekil 4.111. Aljinat için Cr(VI) iyonu adsorplanma kapasitelerinin pH ile değişimi

4.18.1.3. Adsorban miktarı etkisi

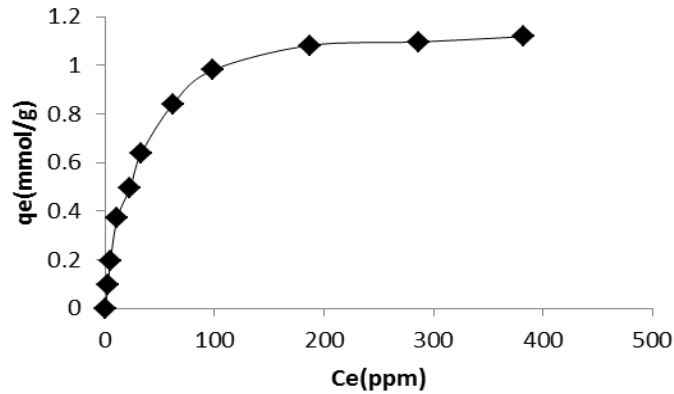
Adsorpsiyon deneylerinde adsorban miktarı prosesi etkileyen önemli bir parametredir. Gerek prosesin maliyeti açısından gerekse adsorbanın etkin kullanımı açısından optimum miktar belirlenmesi gerekmektedir. Bu nedenle 1.0-10.0 g/L arasında değişen Ca-aljinat dozları ile bir seri adsorpsiyon deneyi yapılmıştır. Elde edilen verilere göre Şekil 4.112'de değişen adsorban miktarına karşı adsorpsiyon kapasiteleri ve % adsorpsiyon değerleri grafiklendirilmiştir. Aljinat miktarının 1 g/L'den 2 g/L'ye arttırılması durumunda adsorpsiyon kapasitesinde bir miktar azalma olmuş, 2 g/L'den 4 g/L'ye arttırılması durumunda ise Cr(VI) adsorpsiyon kapasitesinin daha da azaldığı gözlemlenmiştir. Adsorban miktarının 4 g/L üzerinde olduğu durumlarda ise adsorpsiyon kapasitesi azalarak devam etmektedir. Buna karşılık aljinat miktarının arttırılmasıyla % adsorpsiyonun belli bir değere kadar arttığı ve daha sonra yaklaşık sabit kaldığı ve adsorban miktarının artması % adsorpsiyonun fazla etkilemediği görülmüştür. Denge çalışmalarında optimum değer olarak 2 g/L bulunmuştur. Çalışmaların devamında kullanılacak adsorban miktarları 2 g/L olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.112. Aljinat için Cr(VI) iyonu adsorplanma kapasite ve % adsorpsiyon değerlerinin adsorban dozu ile değişimi

4.18.1.4. Metal konsantrasyonu değişimi etkisi

Şekil 4.113’de başlangıç Cr(VI) konsantrasyonları değiştirilerek dengeye gelme durumunda çözeltide kalan konsantrasyonlar (C_e) ve Ca-aljinatın birim kütlesi başına adsorplanan Cr(VI) miktarı (q_e) değişimi grafiklendirilmiştir. Başlangıç metal iyon miktarının artmasıyla adsorpsiyonda önce hızlı bir artış görülmekte, sonra sabit değerlerde (plato çizgisi) kalmıştır. Aljinat ’nin sınırlı sayıda aktif fonksiyonel grupları vardır ve sabit adsorban dozunda metal konsantrasyonu artışıyla adsorban yüzeyleri doygun hale gelebilmektedir. Böylece sabit adsorban dozuna karşılık değişen konsantrasyonlar için farklı maksimum adsorpsiyon değerlerine ulaşılır ve daha fazla metal ilave etmek adsorpsiyon değerini fazla artırmaz.



Şekil 4.113. Aljinat için farklı başlangıç Cr(VI) iyonu konsantrasyonu ile adsorpsiyon kapasitesinin değişimi

4.18.2. Adsorpsiyon modellemesi

4.18.2.1. İzoterm modelleme

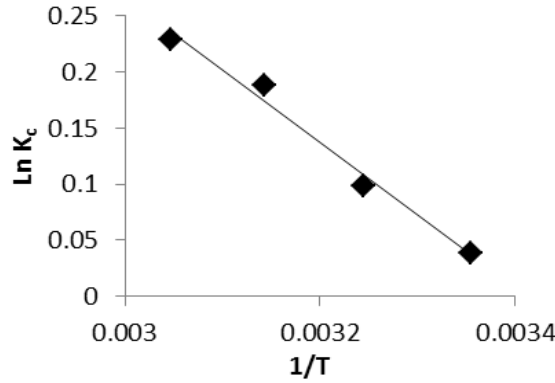
Aljinat ile Cr(VI) arasındaki adsorpsiyon çalışmalarında farklı Cr(VI) başlangıç konsantrasyonları alınarak kesikli kap çalışmalarında, adsorplama kapasiteleri hesaplanmıştır (Çizelge 4.52). Bu çalışmaların sonucunda dengeye ulaşıldığında adsorplanan ve çözelti ortamında kalan Cr(VI) iyonları ölçülerek Freundlich, Langmuir, Scarthard ve D-R adsorpsiyon izotermine uyumluluğu incelenmiş, sonuçlar Çizelge 4.52 verilmiştir. Deneysel verilerin Freundlich izotermine ne kadar uyduğunu tespit etmek amacıyla eşitlik 1.6.'ya göre izotermi çizilmiştir. Freundlich eşitliğindeki K_f ve n değerleri hesaplanmıştır. n değeri 2.18 olarak bulunmuş olup bu değer 1-10 arasında olduğu için adsorpsiyonun verimli olduğu söylenilebilir. Dubinin-Radushkevich (D-R) İzotermi için eşitlik 1.7. kullanılarak adsorpsiyon izotermi çizilmiş, ve adsorpsiyon enerjisi E_{ad} değeri 13.13 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Ortalama adsorpsiyon enerjisi (E_{ad}) değerinin 8-16 kJ/mol aralığında olması; adsorpsiyonun, kimyasal adsorpsiyon ile de ilgili olabileceği ve adsorpsiyonun iyon değiştirme şeklinde olabileceğini kuvvetlendirmektedir. Cr(VI) iyonları adsorpsiyonunda Scatchard eğrisi için eşitlik 1.10. kullanılır ve Q_s , K_s sabit değerler elde edilerek Çizelge 4.10'da gösterilmiştir. Bu izotermde Cr(VI) için R^2 değeri 0.95, maksimum kapasitesi 62.12 mg/g olarak bulunmuş olup Langmuir izotermine desteklediği sonucu çıkarılmıştır. Denge eğrisinin Langmuir izotermine uygunluğu araştırılmış ve eşitlik 1.3. kullanılarak Langmuir denkleminde q_m ve b katsayılar hesaplanıp Çizelge 4.52'de verilmiştir. Sonuç olarak çizilen izoterm karşılaştırıldığında Cr(VI) için Langmuir izotermi korelasyon katsayısı (R^2) değerinin 1'e çok yakın olması (R^2 ; 0.99) ve R_L değeri 0.113 olması Langmuir izotermine daha uygun olduğunu göstermiştir. Langmuir izotermine göre q_m değeri 62.11 mg/g olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 4.52. Cr(VI) iyonunun aljinat ile gideriminde izoterm sabitleri

Metal	Freundlich İzotermi			Langmuir İzotermi			Scatchard İzotermi			D-R İzotermi			
	K_f	n	R^2	q_m	b	R^2	Q_s	K_s	R^2	X_m	K	E	R^2
Cr(VI)	5.22	2.18	0.902	62.11	0.04	0.999	62.12	0.04	0.949	1.85	0.0029	13.13	0.958

4.18.2.2. Termodinamik modelleme

Aljinat ile Cr(VI) giderim termodinamik özelliklerini tespit etmek için farklı sıcaklıklarda (25 °C, 35 °C, 45 °C ve 55 °C) yapılan deneylerden elde edilen verileri kullanılarak Şekil 4.114’de çizilmiştir. Bu grafiklerden yararlanılarak ΔH° , ΔS° ve ΔG° değerleri hesaplanmış ve sonuçları Çizelge 4.53’de verilmiştir.



Şekil 4.114. Aljinatla Cr(VI) iyonunun sıcaklığa karşı dağılma katsayıları değişimi

Aljinat ile Cr(VI) uzaklaştırılması için ΔH° ve ΔS° değerleri pozitif; ΔG° değerleri negatif olup reaksiyon kendiliğinden (spontane) olmaktadır. ΔS° değerlerinin pozitif çıkması adsorpsiyonla entropinin (düzensizliğin) arttığına işaret eder. ΔH° değerlerinin pozitif olması ile metal iyonlarının adsorpsiyonun endotermik olup sıcaklığın artmasıyla beraber metal iyonlarının hareketliliği arttığı anlaşılmaktadır.

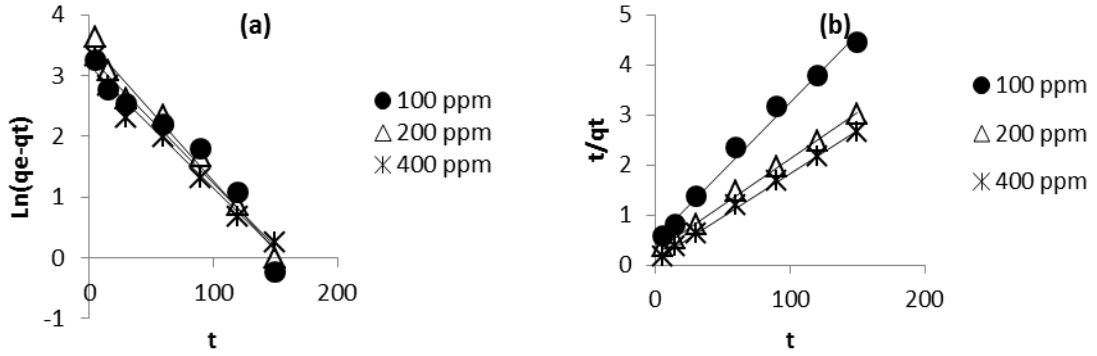
Çizelge 4.53. Aljinat üzerinde Cr(VI) iyonu adsorpsiyonu için termodinamik parametreler

Metal	ΔS° (J. K ⁻¹ .mol ⁻¹)	ΔH° (J.mol ⁻¹)	ΔG° (J.mol ⁻¹)			
			T=298.15 K	T=308.15 K	T=318.15 K	T=328.15 K
Cr(VI)	18.46114	5412.391	-91.796	-276.407	-461.019	-645.63

4.18.2.3. Kinetik modelleme

Kinetik çalışmaları için farklı konsantrasyonlarda (100, 200 ve 400 ppm) yapılan çalışmalar sonucu elde edilen veriler Şekil 4.115’de yalancı birinci ve yalancı ikinci derece kinetik modelleri uygulanmıştır. Cr(VI)’nın regresyon katsayısı (R^2) değerleri 1’e daha yakın bulunmuş ve yalancı ikinci derece kinetik modelinde hesaplanan q_e

değerleri ile deneylerden elde edilen q_e değerleri birbirine daha yakın sonuçlar verdiği için yalancı ikinci derece kinetik modeli daha uygun olduğu görülmüştür (Çizelge 4.54).



Şekil 4.115. Aljinat üzerine Cr(VI) adsorpsiyonu sonuçlarının farklı konsantrasyonlarda yalancı birinci ve yalancı ikinci dereceden hız eşitliğine uygulanabilirliği **a)** Cr(VI)-yalancı birinci derece **b)** Cr(VI)-yalancı ikinci derece

Çizelge 4.54. Aljinat üzerine Cr(VI) adsorpsiyonunun farklı konsantrasyonlarda elde edilen kinetik parametreleri

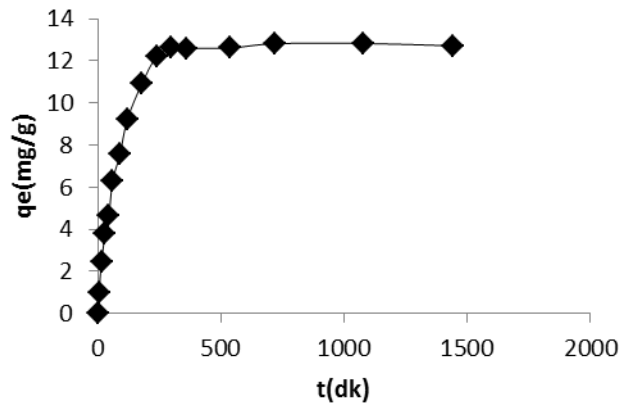
Metal	C_0	qe_{dny}	Yalancı 1. derece model			Yalancı 2. derece model		
			k_1	qe_{hsp}	R^2	k_2	qe_{hsp}	R^2
Cr(VI)	100	34.52	0.021	27.25	0.942	0.0014	36.63	0.991
Cr(VI)	200	50.91	0.023	35.41	0.980	0.0012	54.64	0.998
Cr(VI)	400	57.51	0.020	23.63	0.979	0.0025	58.48	0.999

4.19. Cr(VI) Adsorpsiyonu- KAOLİN

4.19.1. Kaolin adsorpsiyon çalışmaları

4.19.1.1. Temas süresinin etkisi

Cr(VI) iyonunun kaolin ile gideriminde dengeye gelme süresinin belirlenmesi için farklı temas sürelerine bağlı olarak değişen adsorpsiyon kapasiteleri Şekil 4.116’da gösterilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi Cr(VI) adsorpsiyonu süresinin artmasına bağlı olarak adsorplama kapasitesi 240 dakika içerisinde artmıştır. 240. dakikadan sonra süre uzasa bile etkin adsorplama kapasitelerinde artışların önemsenmeyecek kadar az olduğu ve sistemin dengeye geldiği görülmüştür. Kaolinin Cr(VI) iyonları için yapılan çalışmada dengeye ulaştığı süre 240 dakika olarak alınmış ve çalışmanın diğer kısımlarında bu temas süreleri uygulanmıştır. Literatürde Bhattacharyya ve Gupta, (2006) yaptıkları çalışmalarla benzer sonuçlar bulmuşlardır.

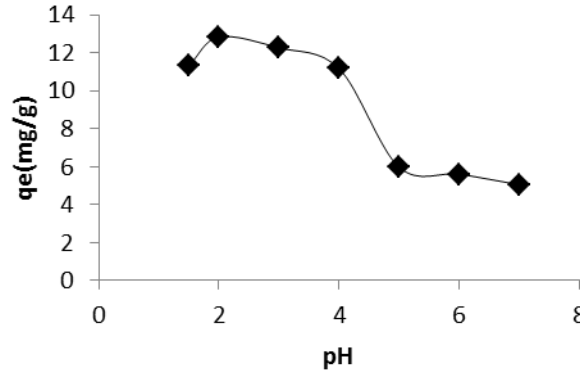


Şekil 4.116. Kaolin ile Cr(VI) iyonu zamanla adsorpsiyonu

4.19.1.2. pH etkisi

Sulu çözeltilerden Cr(VI) iyonlarının kaolin ile adsorpsiyonunda, farklı pH değerlerinde hazırlanan çözeltiler ile adsorpsiyon çalışmaları yapılarak kaolinin Cr(VI) adsorpsiyon kapasiteleri hesaplanmıştır. Cr(VI) iyonlarının tutulmasında kompleks oluşum, elektrostatik etkileşim, iyon değişimi ve yüzey adsorpsiyonu gibi mekanizmaların etkili olduğu düşünülmektedir. Cr(VI) pH değişimi ile H_2CrO_4 , HCrO_4^- , CrO_4^{2-} and $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ formda oluşabilir. pH çok düşük değerlerde H_2CrO_4

formda olabilir. 1-6.5 arasında daha çok HCrO_4^- formda olur. $\text{pH} \geq 8$ durumunda ise CrO_4^{2-} formu daha karardır. Bir molekül su çıkarılarak HCrO_4^- nin dimerleşmesiyle $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ formu oluşur . Bu dimerleşme hali genellikle 1 g/L den fazla krom konsantrasyonunda oluşur (Lin ve ark. 2014). Yapılan çalışmalarda pH değişimin önemli olduğu görülmektedir. Şekil 4.117’de kaolinin pH değişimiyle Cr(VI) iyonları denge ulaşıldığında adsorpsiyon etkin kapasitesi değerleri verilmiştir.



Şekil 4.117. Kaolin için Cr(VI) iyonu adsorplanma kapasitelerinin pH ile değişimi

Şekil 4.117’ye bakıldığında pH 1.5-2 arasında adsorpsiyonunun arttığı ve pH 2-4 aralığında fazla bir değişiklik olmadığı görülmektedir. pH 1.5-4 değerleri aralığında Cr(VI)’nın kaolin matriksine adsorpsiyonu yüksek olup optimum pH değeri 2 olarak kabul edilmiştir. pH değeri 4’ün üzerinde olduğu zaman Cr(VI) adsorpsiyonunda azalma gözlemlenmiştir. Kil minerallerinden olan kaolin sulu alümina silikatlardan olup kristal yapıda olan kuartz, karbonatlar, metal oksitleri ve kil minerallerinden oluşur. Kil minerali genellikle su ile karıştırıldığı zaman plastik hale gelir. Genellikle kil mineralleri iki ana yüzeye sahip olduğu kabul edilir. Bunlardan bir tanesi oktahedral ve tetrahedral tabakaların her ikisinden gelen yüklerden oluşan ana yüzeylerdir. Bu yüzeyler anyon ve katyon tutumunda etkili olup yüzeyde kompleksleşme oluştururlar. Kaolinin yüzey yükü çözeltilerden alacağı H^+ ve OH^- adsorpsiyonuna bağlı olarak değişir. pH_{pzc} (sıfır yüzey yükü) altındaki pH değerlerinde sulu sistemlerde kaolin mineralinin yüzey grupları protonlaşır (Eşitlik 4.27.). Asidik ortamda kaolin yüzeyi;



Alkali durumlarda ise yüzeydeki hidroksil gruplar şu şekilde ayrışır.



Bu nedenle yüzey türleri konsantrasyonu $\equiv\text{SOH}$ yüksüz grubu, $\equiv\text{SOH}_2^+$ pozitif yüklü yüzey grubu; $\equiv\text{SiO}^-$ negatif yüklü grup olarak pH'a bağlı olarak değişmektedir (Eşitlik 4.28.). pH arttığı zaman yüzey grupları $\equiv\text{SiO}^-$ grupları artarak yüzey negatif olmaktadır. Bu da altı değerlikli kromun adsorpsiyonunu elektrostatik itmeden dolayı azaltmaktadır. Bizim çalışmamızda pH_{pzc} 7.2 civarındır. Kuvvetli asidik şartlarda ($\text{pH} < 2$) krom altı iyon tutulması azalmaktadır. Buda literatürde (Li ve ark., 2009), yaptıkları çalışmaya uymaktadır. pH 2- 5.5 arasında ise bu durum pH_{pzc} nin altında olduğu bir durumdur. Burada üç mekanizma söz konusudur; ilk olarak anyon değiştirme olayıdır. Kaolinin yüzeyindeki negatif yüklü gruplar HCrO_4^- ve CrO_4^{2-} ile yer değiştirmektedir. İyon değiştirme olayı ana mekanizma değildir. İkinci mekanizma ise yüzeydeki sulu oksit kısımları ($\text{CrO}_4^{2-} / \gamma \text{ Al}_2\text{O}_3$, $\text{CrO}_4^{2-} / \text{SiO}_2$ gibi) üzerinde krom altı anyonlarının yüzey kompleksleri oluşturmasıdır (Hu ve ark., 2005). Diğer bir mekanizma ise kaolinin yüzeyinde bulunan pozitif yüke sahip grupların (Kaolin-OH_2^+), HCrO_4^- ve CrO_4^{2-} formlar ile etkileşimidir (Eşitlik 4.29. ve 4.30.).



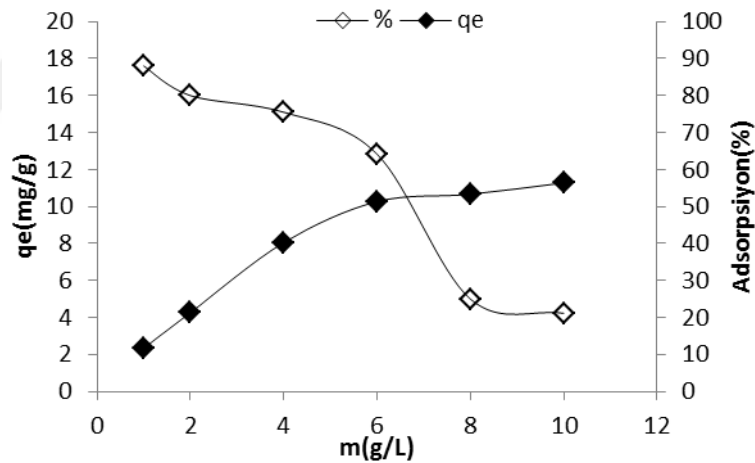
pH 5-7 aralığında ise adsorplanan ana türü CrO_4^{2-} formudur. Burada CrO_4^{2-} kaolin üzerine ilgisi OH^- dan daha fazladır (Hu ve ark., 2005). Buradaki mekanizma şu şekilde belirtilebilir;



pH değeri pH_{pzc} üzerinde ise krom türleri aşırı miktarda bulunan OH^- iyonlarıyla rekabet edemeyeceği için krom türlerinin tutulması minimum olacaktır. pH 7.2 nin üzerinde çözünebilir hidroksil kompleksleri oluşacağından dolayı adsorpsiyon yüzdesi önemli derecede azalmıştır.

4.19.1.3. Adsorban miktarı etkisi

Kaolinin 1.0-10.0 g/L arasındaki farklı dozları ile Cr(VI) iyonları adsorpsiyonu sonucu elde edilen sonuçlara göre Şekil 4.118'de değişen adsorban miktarına karşı adsorpsiyon kapasiteleri ve % adsorpsiyon değerleri grafiklendirilmiştir. Kaolin miktarının 1 g/L'den 6 g/L'ye arttırılması durumunda adsorpsiyon kapasitesinde bir miktar azalma olmuş, 6 g/L'den 8 g/L'ye arttırılması durumunda ise Cr(VI) adsorpsiyon kapasitesinin daha hızlı azaldığı gözlemlenmiştir. Adsorban miktarının 8 g/L üzerinde olduğu durumlarda ise adsorpsiyon kapasitesi azalarak devam etmektedir. Buna karşılık kaolin miktarının arttırılmasıyla % adsorpsiyonun belli bir değere kadar arttığı ve daha sonra yaklaşık sabit kaldığı ve adsorban miktarının artması % adsorpsiyonun fazla etkilemediği görülmüştür. Denge çalışmalarında optimum değer olarak 6 g/L bulunmuştur. Çalışmaların devamında kullanılacak adsorban miktarları 6 g/L olarak belirlenmiştir.

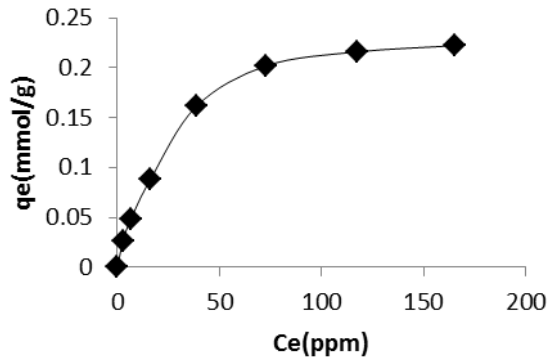


Şekil 4.118. Kaolin için Cr(VI) iyonu adsorplanma kapasite ve % adsorpsiyon değerlerinin adsorban dozu ile değişimi

Zhao ve ark., (2015) , akadama kilini ve HCl ile modifiye ettikleri halini adsorban olarak kullanarak sulu ortamlardan Cr(VI) iyonu adsorpsiyonu çalışmaları yapmışlardır. Adsorpsiyona adsorban dozajının etkisini araştırmak için adsorban dozajını 5-80 g/L aralığında değiştirerek elde ettikleri verilerle çizdikleri grafikten her iki adsorban için en uygun dozajın 5 g/L olduğuna karar vermişlerdir.

4.19.1.4. Metal konsantrasyonu değişimi etkisi

Başlangıç Cr(VI) konsantrasyonunun etkisini gözlemleyebilmek için farklı derişimlerde hazırlanan Cr(VI) çözeltilerinin kaolin ile adsorpsiyonu deneyleri yapılmıştır. Şekil 4.119; farklı başlangıç konsantrasyonları değiştirilerek dengeye gelme durumunda çözeltide kalan konsantrasyonlar (C_e) ve adsorbanın birim kütlesi başına adsorplanan Cr(VI) miktarı (q_e) değişimi grafiklendirilmiştir. Başlangıç metal iyon miktarının artmasıyla adsorpsiyonda önce hızlı bir artış görülmekte, sonra sabit değerlerde (plato çizgisi) kalmıştır. Kaolin 'nin sınırlı sayıda aktif fonksiyonel grupları vardır ve sabit adsorban dozunda metal konsantrasyonu artışıyla adsorban yüzeyleri doygun hale gelebilmektedir. Böylece sabit adsorban dozuna karşılık değişen konsantrasyonlar için farklı maksimum adsorpsiyon değerlerine ulaşılır ve daha fazla metal ilave etmek adsorpsiyon değerini fazla artırmaz.



Şekil 4.119. Kaolin için farklı başlangıç Cr(VI) iyonu konsantrasyonu ile adsorpsiyon kapasitesinin değişimi

4.19.2. Adsorpsiyon modellemesi

4.19.2.1. İzoterm modelleme

Farklı konsantrasyonlardaki Cr(VI) çözeltileri kaolin ile kesikli kap çalışmaları yapılmıştır. Çözelti ortamında kalan Cr(VI) iyonlarının derişimi ile kaolin tarafından adsorplanan Cr(VI) iyonları arasında denge oluşana kadar adsorpsiyon işlemi devam eder. Denge adsorpsiyon çalışmaları tamamlandıktan sonra her farklı konsantrasyon için adsorpsiyon miktarı bulunmuştur. Deneylerde elde edilen sonuçlardan dengeye erişildiğinde adsorplanan ve çözelti ortamında kalan metal iyonları bulunarak Freundlich, Langmuir, Scarthard ve D-R adsorpsiyon izotermlerine uyumluluğu analiz

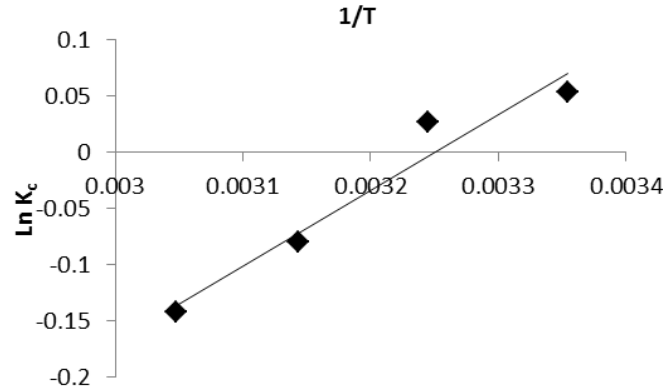
edilmiştir. Sonuçlar Çizelge 4.55 verilmiştir. Deneysel verilerin Freundlich izoterminine ne kadar uyduğunu tespit etmek amacıyla eşitlik 1.6.'ya göre izotermi çizilmiştir. Freundlich eşitliğindeki K_f ve n değerleri hesaplanmıştır. n değeri 1.87 olarak bulunmuş olup bu değer 1-10 arasında olduğu için adsorpsiyonun verimli olduğu ve $R^2 \geq 0.95$ olduğu için Freundlich izoterminine uymaktadır. Dubinin-Radushkevich (D-R) İzotermi için eşitlik 1.7. kullanılarak adsorpsiyon izotermi çizilmiş, ve adsorpsiyon enerjisi E_{ad} değeri 10.31 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Bu değerlerin 8kJ/mol yakın olduğu görülmektedir. Ortalama adsorpsiyon enerjisi (E_{ad}) değerinin 8-16 kJ/mol aralığında olması; adsorpsiyonun, kimyasal adsorpsiyon ile de ilgili olabileceği ve adsorpsiyonun iyon değiştirme şeklinde olabileceğini kuvvetlendirmektedir. Scatchard İzotermi için eşitlik 1.10. kullanılarak çizilen izotermi elde edilen veriler Langmuir izotermi desteklemektedir. Cr(VI) iyonları adsorpsiyonunda Scatchard eğrisi için eşitlik 1.10. kullanılır ve Q_s , K_s sabit değerler elde edilerek Çizelge 4.10'da gösterilmiştir. Bu izotermde Cr(VI) için R^2 değeri 0.95, maksimum kapasitesi 16.79 mg/g olarak bulunmuş olup Langmuir izotermi desteklediği sonucu çıkarılmıştır. Denge eğrisinin Langmuir izoterminine uygunluğu araştırılmış ve eşitlik 1.3. kullanılarak Langmuir denkleminde q_m ve b katsayılar hesaplanıp Çizelge 4.55'de verilmiştir. Sonuç olarak çizilen izotermi karşılaştırıldığında Cr(VI) için Langmuir izotermi korelasyon katsayısı (R^2) değerinin 1'e çok yakın olması (R^2 ; 0.99) ve R_L değeri 0.149 olması Langmuir izotermine uygun olduğunu göstermiştir. Langmuir izoterminine göre q_m değeri 16.61 mg/g olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 4.55. Cr(VI) iyonunun kaolin ile gideriminde izoterm sabitleri

Metal	Freundlich İzotermi			Langmuir İzotermi			Scatchard İzotermi			D-R İzotermi			
	K_f	n	R^2	q_m	b	R^2	Q_s	K_s	R^2	X_m	K	E	R^2
Cr(VI)	1.15	1.87	0.964	16.61	0.04	0.996	16.79	0.04	0.951	0.78	0.0047	10.31	0.926

4.19.2.2. Termodinamik modelleme

Kaolin ile Cr(VI) giderim termodinamik özelliklerini tespit etmek için farklı sıcaklıklarda (25 °C, 35 °C, 45 °C ve 55 °C) yapılan deneylerden elde edilen verileri kullanılarak Şekil 4.120'de çizilmiştir. Bu grafiklerden yararlanılarak ΔH° , ΔS° ve ΔG° değerleri hesaplanmış ve sonuçları Çizelge 4.56'da verilmiştir.



Şekil 4.120. Kaolin ile Cr(VI) iyonunun sıcaklığa karşı dağılıma katsayıları değişimi

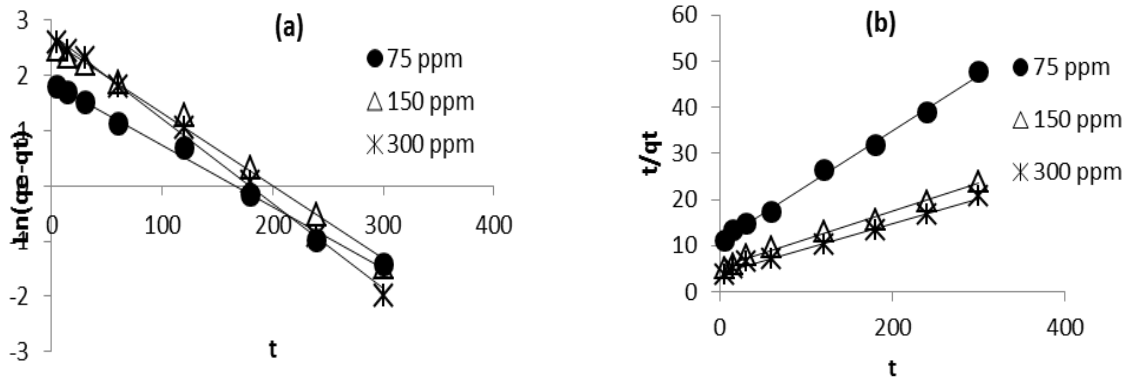
Kaolin ile Cr(VI) uzaklaştırılması için ΔH° ve ΔS° değerleri negatif; ΔG° değerleri düşük sıcaklıklarda negatif olup sıcaklık arttıkça pozitif dönmüştür. ΔS° değerlerinin negatif çıkması adsorpsiyonla entropinin (düzensizliğin) azaldığına işaret eder. ΔH° değerlerinin negatif olması metal iyonlarının adsorpsiyonun ekzotermik olup sıcaklığın artmasıyla beraber metal iyonlarının hareketliliği azaldığı anlaşılmaktadır. ΔG° değerinin negatif olması ise adsorpsiyonun normal şartlarda kendiliğinden gerçekleşebildiğini göstermektedir.

Çizelge 4.56. Kaolin üzerinde Cr(VI) iyonu adsorpsiyonu için termodinamik parametreler

Metal	ΔS° (J. K ⁻¹ .mol ⁻¹)	ΔH° (J.mol ⁻¹)	ΔG° (J.mol ⁻¹)			
			T=298.15 K	T=308.15 K	T=318.15 K	T=328.15 K
Cr(VI)	-17.8614	-5623.75	-298.371	-119.757	58.85752	237.4717

4.19.2.3. Kinetik modelleme

Adsorpsiyonun temas süresi ile ilgili çalışmalarda kinetik modeller yapılarak kaolin-Cr(VI) adsorpsiyon kinetiği incelenmiştir. Şekil 4.121'de farklı konsantrasyonlarda (75, 150 ve 300 ppm) elde edilen verilere kaolin için yalancı birinci ve yalancı ikinci derece kinetik modelleri uygulanmıştır. Cr(VI)'nın regresyon katsayısı (R^2) değerleri her iki modele göre de 1'e yakın bulunmuştur. Yalancı birinci derece kinetik modelinde hesaplanan q_e değerleri ile deneylerden elde edilen q_e değerleri birbirine daha yakın sonuçlar verdiği için yalancı birinci derece kinetik modeli daha uygun olduğu görülmüştür (Çizelge 4.57).



Şekil 4.121. Kaolin üzerine Cr(VI) adsorpsiyonu sonuçlarının farklı konsantrasyonlarda yalancı birinci ve yalancı ikinci dereceden hız eşitliğine uygulanabilirliği a) Cr(VI)-yalancı birinci derece b) Cr(VI)-yalancı ikinci derece

Çizelge 4.57. Kaolin üzerine Cr(VI) adsorpsiyonunun farklı konsantrasyonlarda elde edilen kinetik parametreleri

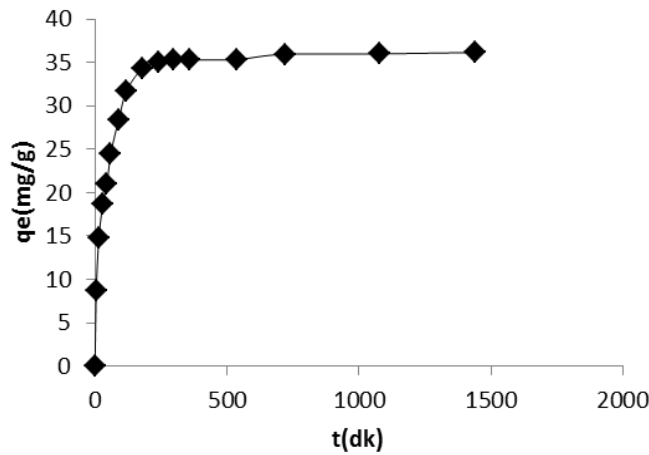
Metal	C_0	qe_{dny}	Yalancı 1. derece model			Yalancı 2. derece model		
			k_1	qe_{hsp}	R^2	k_2	qe_{hsp}	R^2
Cr(VI)	75	6.53	0.011	6.42	0.996	0.0013	8.32	0.996
Cr(VI)	150	12.83	0.013	13.88	0.993	0.0006	16.58	0.994
Cr(VI)	300	14.61	0.015	15.56	0.997	0.0007	18.45	0.993

4.20. Cr(VI) Adsorpsiyonu- KAOLİN/ALJİNAT

4.20.1. Kaolin-aljinat adsorpsiyon çalışmaları

4.20.1.1. Temas süresinin etkisi

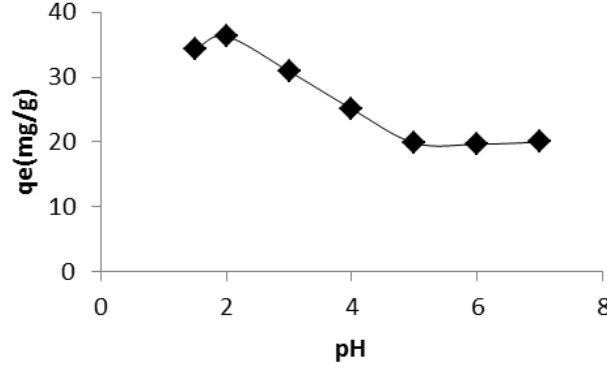
Kaolin-aljinat (Kao/Alj) kompoziti ile Cr(VI) iyonunun adsorpsiyonunda temas süresinin etkisini daha iyi görebilmek için farklı temas sürelerine bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesinin değişimini Şekil 4.122’de verilmiştir. Cr(VI) adsorpsiyonu süresinin artmasına bağlı olarak adsorplama kapasitesi 180 dakika içerisinde arttığı şekilde görülmüştür. 180. dakikadan sonra ise sürenin uzatılması ile etkin adsorplama kapasitelerinde artışların önemsenmeyecek kadar az olduğu ve sistemin dengeye geldiği görülmüştür. (Kao/Alj)’nin Cr(VI) iyonları için yapılan çalışmada dengeye ulaştığı süre 180 dakika olarak alınmış ve çalışmanın diğer kısımlarında bu süre uygulanmıştır.



Şekil 4.122. (Kao/Alj) ile Cr(VI) iyonu zamanla adsorpsiyonu

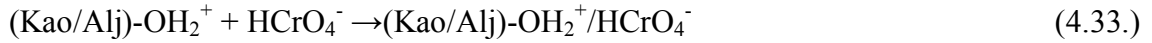
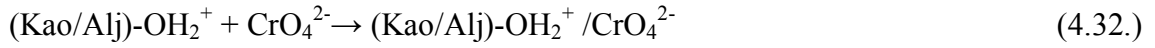
4.20.1.2. pH etkisi

Sulu çözeltilerden Cr(VI) iyonlarının (Kao/Alj) ile adsorpsiyonunda, pH değerleri farklı olan çözeltiler ile adsorpsiyon çalışmaları yapılarak (Kao/Alj)’in Cr(VI) adsorpsiyon kapasiteleri hesaplanmıştır. Cr(VI) iyonlarının maksimum adsorpsiyonunda kompleks oluşum, elektrostatik etkileşim ve iyon değişimi gibi mekanizmaların etkili olduğu düşünülmektedir. Yapılan çalışmalarda pH değişiminin adsorpsiyonu önemli derecede etkilediği görülmüştür.



Şekil 4.123. (Kao/Alj) için Cr(VI) iyonu adsorplanma kapasitelerinin pH ile değişimi

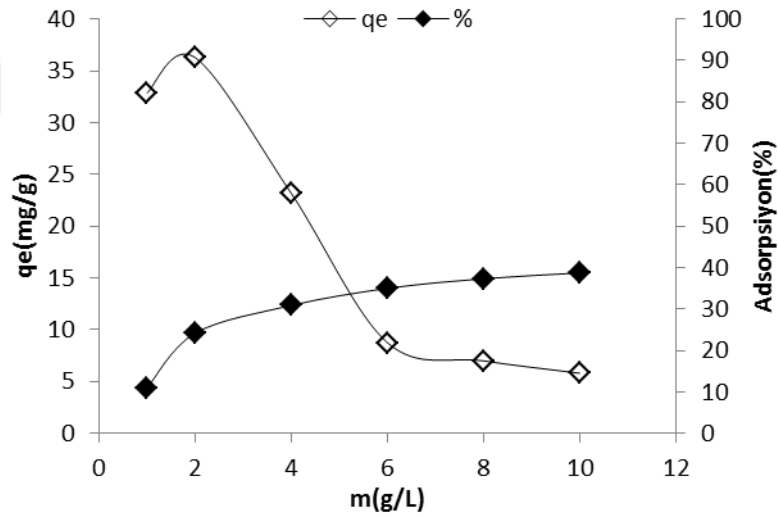
Şekil 4.123’de (Kao/Alj)’ın pH değerlerinin değiştirilmesine bağlı olarak Cr(VI) iyonları dengeye ulaşıldığında adsorpsiyon etkin kapasitesi değerleri verilmiştir. Cr(VI) adsorpsiyon pH etkisinde adsorbanın yüzey yükünün ve Cr(VI) farklı kompleks oluşturmasının rolü büyüktür. (Kao/Alj) ile Cr(VI)’nın adsorpsiyonunda, pH 2’ye doğru adsorpsiyon artmıştır. Düşük pH değerlerde (Kao/Alj) protonasyonu söz konusudur. Asidik ortamda (Kao/Alj) yapısındaki pozitif yüklü kompleks iyon oluşturarak anyonik formda olan Cr(VI) iyonları ile etkileşime girecektir. Oluşabilecek reaksiyonlar aşağıda verilmiştir:



pH 3-4 aralığında olduğu zaman adsorpsiyonda azalma hızlanmış. pH değeri 4’ün üzerinde olduğu zaman yüzey protonasyonu azaldığı için anyonik formda olan Cr(VI) adsorpsiyonu düşük olduğu tespit edilmiştir. Optimum pH değeri 2 olarak kabul edilmiştir. Gopalakannan ve ark.’nın (2016) yılında alümina/aljinat kompoziti ile Cr(VI) iyonları adsorpsiyon çalışmalarında pH’ın etkisi deneylerinde kompozit adsorbanın asidik ortamda protonasyona uğrayarak pozitif yüklenen yüzeyi ile anyonik tür olan Cr(VI) arasında elektrostatik etkileşim gerçekleşeceğini söylemişlerdir. Bu nedenle adsorpsiyonun asidik şartlarda daha fazla Cr(VI) tuttuğunu görmüşler ve optimum değer 2 olduğunu belirlemişlerdir. Sonuçlar literatürde Karthik ve ark.’nın (2014) yılında yapmış oldukları çalışmalarla da benzerlik göstermektedir.

4.20.1.3. Adsorban miktarı etkisi

Adsorban dozu 1.0-10.0 g/L arasında değiştirilerek yapılan adsorpsiyon deneyleri ile Cr(VI) iyonları tutma miktarı incelenmiştir. Elde edilen verilere göre Şekil 4.124'de değişen adsorban miktarına karşı adsorpsiyon kapasiteleri ve % adsorpsiyon değerleri grafiklendirilmiştir. (Kao/Alj) miktarının 1 g/L'den 2 g/L'ye arttırılması durumunda adsorpsiyon kapasitesinde bir miktar artış olmuş, 2 g/L'den 4 g/L'ye arttırılması durumunda ise Cr(VI) adsorpsiyon kapasitesinin hızla azaldığı gözlemlenmiştir. Adsorban miktarının 4 g/L üzerinde olduğu durumlarda ise adsorpsiyon kapasitesi azalarak devam etmiştir. Buna karşılık (Kao/Alj) miktarının arttırılmasıyla % adsorpsiyonun belli bir değere kadar arttığı ve daha sonra yaklaşık sabit kaldığı ve adsorban miktarının artması % adsorpsiyonun fazla etkilemediği görülmüştür. Denge çalışmalarında optimum değer olarak 2 g/L bulunmuştur. Çalışmaların devamında kullanılacak adsorban miktarları 2 g/L olarak belirlenmiştir.

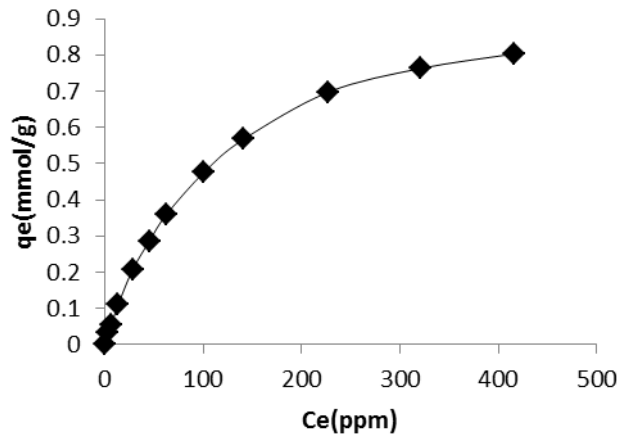


Şekil 4.124. (Kao/Alj) için Cr(VI) iyonu adsorplanma kapasite ve % adsorpsiyon değerlerinin adsorban dozu ile değişimi

4.20.1.4. Metal konsantrasyonu değişimi etkisi

Stok Cr(VI) çözeltisinden farklı konsantrasyonlarda numuneler serisi hazırlanmıştır. Bu numuneler (Kao/Alj) kompoziti ile muamele edilerek ile Cr(VI) arasındaki denge çalışmaları tamamlanmıştır. Şekil 4.125; farklı başlangıç konsantrasyonları değiştirilerek dengeye gelme durumunda çözeltide kalan konsantrasyonlar (Ce) ve adsorbanın birim kütlesi başına adsorplanan Cr(VI) miktarı

(q_e) değişimi grafiklendirilmiştir. Başlangıç Cr(VI) iyon miktarının artmasıyla adsorpsiyonda önce hızlı bir artış görülmüş, devamında ise yaklaşık sabit değerlerde (plato çizgisi) kalmıştır. (Kao/Alj) 'nin yapısında sınırlı sayıda aktif fonksiyonel gruplar bulundurulur. Sabit adsorban dozunda Cr(VI) iyon konsantrasyonunun arttırılması ile (Kao/Alj) yüzeyi doygun hale gelebilmektedir. Böylece sabit adsorban dozuna karşılık değişen konsantrasyonlar için farklı maksimum adsorpsiyon değerlerine ulaşılır ve daha fazla Cr(VI) iyonu ilave etmek adsorpsiyon değerini fazla artırmaz.



Şekil 4.125. (Kao/Alj) için farklı başlangıç Cr(VI) iyonu konsantrasyonu ile adsorpsiyon kapasitesinin değişimi

4.20.2. Adsorpsiyon modellemesi

4.20.2.1. İzoterm modelleme

(Kao/Alj) kompoziti ile Cr(VI) adsorpsiyon çalışmalarında farklı başlangıç Cr(VI) iyon konsantrasyonlarında kesikli kap çalışmaları yapılmış ve adsorplama kapasiteleri hesaplanmıştır (Çizelge 4.58). Bu çalışmaların sonucunda dengeye ulaşıldığında adsorplanan ve çözelti ortamında kalan Cr(VI) iyonları ölçülerek Freundlich, Langmuir, Scarthard ve D-R adsorpsiyon izotermine uyumluluğu incelenmiş, sonuçlar Çizelge 4.58 verilmiştir. Deneysel verilerin Freundlich izotermine ne kadar uyduğunu tespit etmek amacıyla eşitlik 1.6.'ya göre izotermi çizilmiştir. Freundlich eşitliğindeki K_f ve n değerleri hesaplanmıştır. n değeri 1.49 olarak bulunmuş olup bu değer 1-10 arasında olduğu için adsorpsiyonun verimli olduğu ve $R^2 \geq 0.95$ olduğu için Freundlich izotermine uymaktadır. Dubinin-Radushkevich (D-R) İzotermi için eşitlik 1.7. kullanılarak adsorpsiyon izotermi çizilmiş, adsorpsiyon

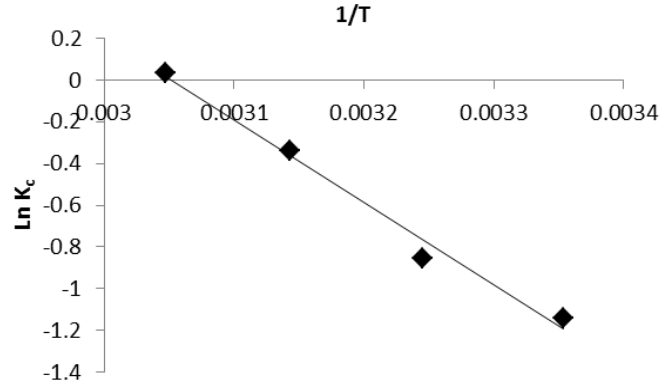
enerjisi E_{ad} değeri 9.45 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Bu değerlerin 8kJ/mol yakın olduğu görülmektedir. Ortalama adsorpsiyon enerjisi (E_{ad}) değerinin 8-16 kJ/mol aralığında olması; adsorpsiyonun, kimyasal adsorpsiyon ile de ilgili olabileceği ve adsorpsiyonun iyon değiştirme şeklinde olabileceğini kuvvetlendirmektedir. Scatchard İzotermi için eşitlik 1.10. kullanılarak çizilen izotermlerden elde edilen veriler Langmuir izotermi desteklemektedir. Cr(VI) iyonları adsorpsiyonunda Scatchard eğrisi için eşitlik 1.10. kullanılır ve Q_s , K_s sabit değerler elde edilerek Çizelge 4.10'da gösterilmiştir. Bu izotermde Cr(VI) için R^2 değeri 0.99, maksimum kapasitesi 54.79 mg/g olarak bulunmuş olup Langmuir izotermi desteklediği sonucu çıkarılmıştır. Denge eğrisinin Langmuir izotermine uygunluğu araştırılmış ve eşitlik 1.3. kullanılarak Langmuir denkleminde q_m ve b katsayılar hesaplanıp Çizelge 4.58'de verilmiştir. Sonuç olarak çizilen izoterm karşılaştırıldığında Cr(VI) için Langmuir izotermi korelasyon katsayısı (R^2) değerinin 1'e çok yakın olması (R^2 ; 0.99) ve R_L değeri 0.285 olması Langmuir izotermine de uygun olduğunu göstermiştir. Langmuir izotermine göre q_m değeri 54.64 mg/g olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 4.58. Cr(VI) iyonunun (Kao/Alj) ile gideriminde izoterm sabitleri

Metal	Freundlich İzotermi			Langmuir İzotermi			Scatchard İzotermi			D-R İzotermi			
	K_f	n	R^2	q_m	b	R^2	Q_s	K_s	R^2	X_m	K	E	R^2
Cr(VI)	0.974	1.49	0.977	54.64	0.008	0.999	54.79	0.008	0.996	1.86	0.0056	9.45	0.988

4.20.2.2. Termodinamik modelleme

(Kao/Alj) ile Cr(VI) adsorpsiyonu termodinamik özelliklerini tespit etmek için farklı sıcaklıklarda (25 °C, 35 °C, 45 °C ve 55 °C) yapılan deneylerden elde edilen verileri kullanılarak Şekil 4.126'da çizilmiştir. Bu grafiklerden yararlanılarak ΔH° , ΔS° ve ΔG° değerleri hesaplanmış ve sonuçları Çizelge 4.59'da verilmiştir.



Şekil 4.126. (Kao/Alj) ile Cr(VI) iyonunun sıcaklığa karşı dağılma katsayıları değişimi

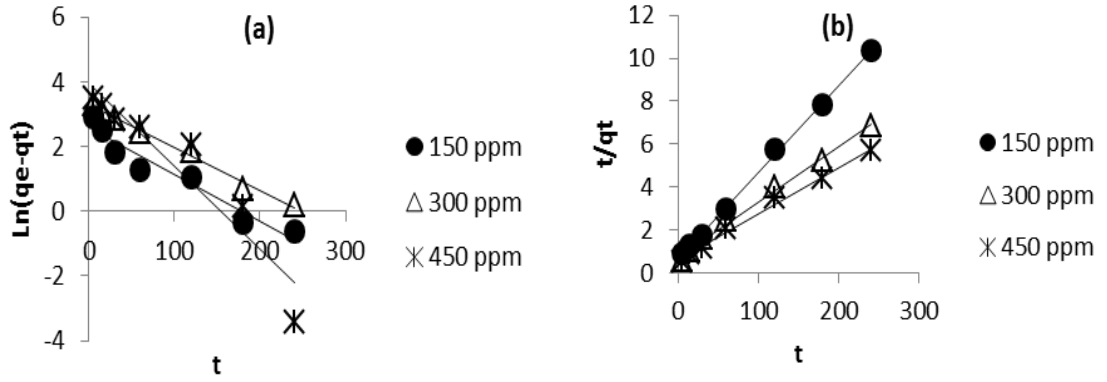
(Kao/Alj) ile Cr(VI) uzaklaştırılması için ΔH° ve ΔS° değerleri pozitif olmaktadır. ΔS° değerlerinin pozitif çıkması adsorpsiyonla entropinin (düzensizliğin) arttığına işaretler. ΔH° değerlerinin pozitif olması ile metal iyonlarının adsorpsiyonun endotermik olup sıcaklığın artmasıyla beraber metal iyonlarının hareketliliği arttığı anlaşılmaktadır. ΔG° 'nin sıcaklığın yükselmesi ile pozitif değerlerden negatif değerlere geçmesi ve ΔS° değerinin pozitif olması adsorpsiyonun istemli olduğuna işaret etmektedir.

Çizelge 4.59. (Kao/Alj) üzerinde Cr(VI) iyonu adsorpsiyonu için termodinamik parametreler

Metal	ΔS° (J. K ⁻¹ .mol ⁻¹)	ΔH° (J.mol ⁻¹)	ΔG° (J.mol ⁻¹)			
			T=298.15 K	T=308.15 K	T=318.15 K	T=328.15 K
Cr(VI)	100.27	32861.87	2967.22	1964.55	961.88	-40.80

4.20.2.3. Kinetik modelleme

(Kao/Alj) kompoziti ile Cr(VI) adsorpsiyonu temas süresi ile ilgili çalışmalarda kinetik modellemeler yapılarak (Kao/Alj)-Cr(VI) adsorpsiyon kinetiği incelenmiştir. Şekil 4.127'de farklı konsantrasyonlarda (150, 300 ve 450 ppm) elde edilen verilere (Kao/Alj) için yalancı birinci ve yalancı ikinci derece kinetik modelleri uygulanmıştır. Cr(VI)'nin regresyon katsayısı (R^2) değerleri 1'e daha yakın bulunmuş ve yalancı ikinci derece kinetik modelinde hesaplanan q_e değerleri ile deneylerden elde edilen q_e değerleri birbirine daha yakın sonuçlar verdiği için yalancı ikinci derece kinetik modeli daha uygun olduğu görülmüştür (Çizelge 4.60).



Şekil 4.127. (Kao/Alj) üzerine Cr(VI) adsorpsiyonu sonuçlarının farklı konsantrasyonlarda yalancı birinci ve yalancı ikinci dereceden hız eşitliğine uygulanabilirliği **a)** Cr(VI)-yalancı birinci derece **b)** Cr(VI)-yalancı ikinci derece

Çizelge 4.60. (Kao/Alj) üzerine Cr(VI) adsorpsiyonunun farklı konsantrasyonlarda elde edilen kinetik parametreleri

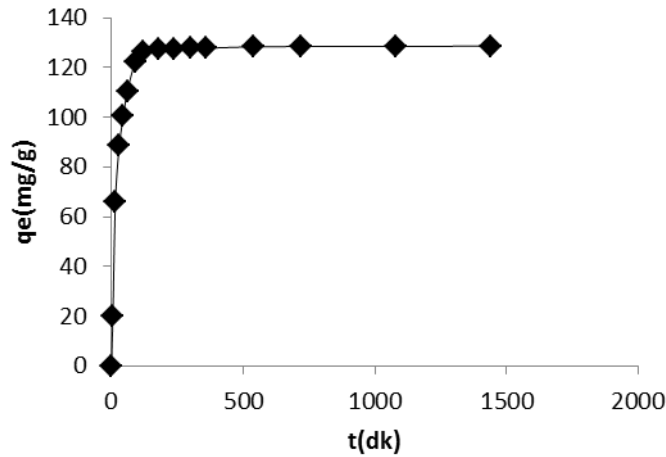
Metal	C_0	qe_{dny}	Yalancı 1. derece model			Yalancı 2. derece model		
			k_1	qe_{hsp}	R^2	k_2	qe_{hsp}	R^2
Cr(VI)	150	23.71	0.014	12.88	0.937	0.0026	24.63	0.999
Cr(VI)	300	36.28	0.013	27.34	0.988	0.0009	38.61	0.994
Cr(VI)	450	42.28	0.026	52.33	0.893	0.0007	46.51	0.992

4.21. Cr(VI) Adsorpsiyonu- AT KESTANESİ KABUĞU

4.21.1. At Kestanesi Kabuğu adsorpsiyon çalışmaları

4.21.1.1. Temas süresinin etkisi

Adsorpsiyon prosesinde adsorplanan metalin derişimi sistem dengeye ulaşana kadar azalma gösterir. At kestanesi kabuğu (AKK) ile Cr(VI) gideriminde denge derişimine ulaşmak için farklı temas sürelerine bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesinin değışimi Şekil 4.128’de gösterilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi Cr(VI) adsorpsiyonu süresinin artmasına bağlı olarak adsorplama kapasitesi ilk 30 dakika içerisinde hızlı bir şekilde artmıştır. 30-120 dakikalar arasında ise adsorplama kapasitesindeki artış yavaşlamıştır. 120. dakikadan sonra süre uzasa bile etkin adsorplama kapasitelerinde artışların önemsenmeyecek kadar az olduğu ve sistemin dengeye geldiği görülmüştür. (AKK)ın Cr(VI) iyonları için yapılan çalışmada dengeye ulaştığı süre 120 dakika olarak alınmış ve çalışmanın diğer kısımlarında bu temas süreleri uygulanmıştır. (Gardea-Torresdey ve ark., 2000) tarımsal atıklardan yulafı adsorban olarak kullanarak Cr(VI) giderimini çalışmışlardır. Temas süresinin etkisini araştırmak üzere farklı sürelerde bir dizi deney yapmıştır. Sonuçlarda ilk 5 dakika içerisinde adsorpsiyonun hızlı olduğunu ancak 120. dakikaya kadar artış gözlemlendiğini rapor etmişlerdir.



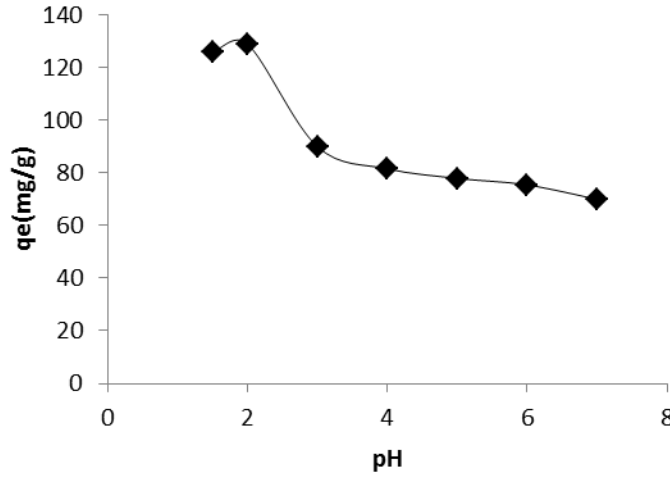
Şekil 4.128. (AKK) ile Cr(VI) iyonu zamanla adsorpsiyonu

4.21.1.2. pH etkisi

Sulu çözeltilerden Cr(VI) iyonlarının (AKK) ile adsorpsiyonunda, başlangıç pH değerleri 1.5-7.0 aralığında hazırlanan çözeltiler ile adsorpsiyon çalışmaları yapılarak (AKK)'nin Cr(VI) adsorpsiyon kapasiteleri hesaplanmıştır. Cr(VI) iyonları (AKK) ile maksimum adsorpsiyonunda kompleks oluşum, elektrostatik etkileşim ve iyon değişimi gibi mekanizmaların etkili olduğu düşünülmektedir. Yapılan çalışmalarda pH değişiminin önemli olduğu gözükmemektedir. Şekil 4.129'da (AKK)'nin pH değişimiyle Cr(VI) iyonları denge ulaşıldığında adsorpsiyon etkin kapasitesi değerleri verilmiştir. Sulu çözeltilerde $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ Eşitlik 4.35.'deki gibi hidroliz olur.



Genellikle atık su çözeltilerinde $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ şeklinde bulunan dikromat anyonları düşük pH değerlerinde Cr(VI) iyonları çözelti içerisinde daha çok HCrO_4^- formundadır. Çalışmamızda pH maksimum 2 civarında olduğu için bulunan Cr(VI) türü HCrO_4^- anyonik formundadır. Ortam pH'sının 2 den küçük olduğu durumlarda, sulu çözeltilerde H^+ iyonları çok olduğu için biyosorbent yüzeyindeki negatif yüklü gruplarla etkileşerek Cr(VI) anyonik türlerinin difüzyonunu engeller. Buda Şekil 4.129'da görüldüğü gibi Cr(VI) adsorpsiyonunda düşüşe yol açmıştır. pH 2 civarında ise biyosorbent yüzeyinde bulunan amino ve karboksil gruplar protonlanmaya uğrar ve Cr(VI) anyonik türlerini adsorban yüzeyine tutunması gerçekleşir. Diğer taraftan fenolik, karboksilik gruplar adsorbanlarda elektron verici gruplar olarak bilinir (Park ve Tavlarides, 2008). (AKK) içerisinde bulunan lignin hemiselüloz gibi gruplar genellikle karboksil, metoksil ve karbonil grupları gibi elektron verici gruplar bulundurduğundan Cr(VI)'nın bir kısmının Cr(III)'e indirgenmesi gerçekleşir (Miretzky ve Cirelli, 2010). Yüksek pH değerlerinde ise sulu çözeltilerde OH^- iyonlarının artması nedeniyle Cr(VI) anyonik türlerinin biyosorbente difüzyonu engellenerek adsorpsiyon kapasitesinin azalmasına neden olmaktadır. pH 2 civarında Cr(VI)'nın (AKK) matriksine adsorpsiyonu arttığı ve daha yüksek değerlerde ise adsorpsiyonda düşüş gözlemlendiği için optimum pH değeri 2 olarak kabul edilmiştir.



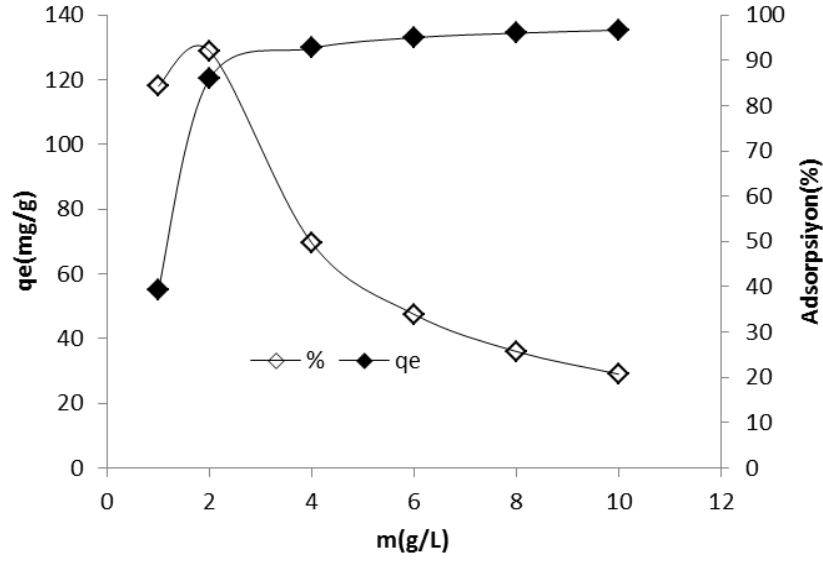
Şekil 4.129. (AKK) için Cr(VI) iyonu adsorplanma kapasitelerinin pH ile değişimi

Bizim çalışmamızın sonuçlarına benzer olarak; (Saha ve ark., 2013) mango yapraklarını Cr(VI) iyonlarını atık sulardan gideriminde adsorban olarak kullanmışlardır. pH çalışma aralığını 1-9 olarak seçmişler ve optimum pH 2 olarak belirlemişlerdir. Sebebinin pH 2 de yaprağın protonasyona uğraması nedeniyle negatif yüklü olan Cr(VI) ile etkileşimin arttığı şeklinde izah etmişlerdir.

4.21.1.3. Adsorban miktarı etkisi

Adsorbanın ekonomik ve etkin kullanımında adsorpsiyon porsesi için adsorban miktarının belirlenmesi önemlidir. Bu nedenle diğer şartlar sabit tutularak (AKK) dozu 1.0-10.0 g/L arasında değiştirilen adsorban dozlarında yapılan adsorpsiyon deneyleri ile Cr(VI) iyonları tutma miktarı incelenmiştir. Elde edilen verilere göre Şekil 4.130'da değişen adsorban miktarına karşı adsorpsiyon kapasiteleri ve % adsorpsiyon değerleri grafiklendirilmiştir. (AKK) miktarının 1 g/L'den 2 g/L'ye arttırılması durumunda adsorpsiyon kapasitesinde artış olmuş, 2 g/L'den 4 g/L'ye arttırılması durumunda ise Cr(VI) adsorpsiyon kapasitesinin hızlı bir azaldığı gözlemlenmiştir. Adsorban miktarının 4 g/L üzerinde olduğu durumlarda ise adsorpsiyon kapasitesi azalarak devam etmektedir. Buna karşılık (AKK) miktarının arttırılmasıyla % adsorpsiyonun belli bir değere kadar arttığı ve daha sonra yaklaşık sabit kaldığı ve adsorban miktarının artması % adsorpsiyonun fazla etkilemediği görülmüştür.

Denge çalışmalarında optimum değer olarak 2 g/L bulunmuştur. Çalışmaların devamında kullanılacak adsorban miktarları 2 g/L olarak belirlenmiştir.

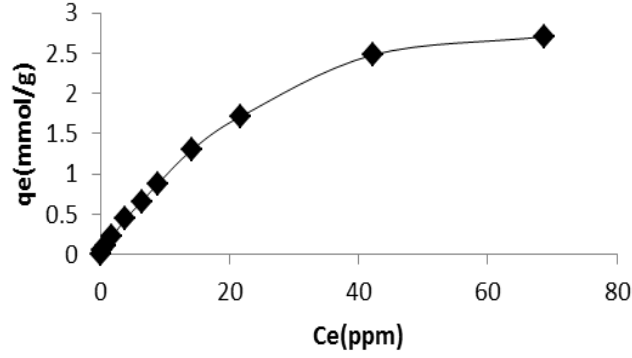


Şekil 4.130. (AKK) için Cr(VI) iyonu adsorplanma kapasite ve % adsorpsiyon değerlerinin adsorban dozu ile değişimi

4.21.1.4. Metal konsantrasyonu değişimi etkisi

Cr(VI) stok çözeltisinden hazırlanan farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki çözeltiler (AKK) ile adsorpsiyonu gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.131; başlangıç Cr(VI) konsantrasyonları değiştirilerek dengeye gelme durumunda çözeltide kalan konsantrasyonlar (C_e) ve adsorbanın birim kütlesi başına adsorplanan Cr(VI) miktarı (q_e) değişimi grafiklendirilmiştir.

Başlangıç metal iyon miktarının artmasıyla adsorpsiyonda önce hızlı bir artış görülmekte, sonra sabit değerlerde (plato çizgisi) kalmıştır. (AKK) 'nin sınırlı sayıda aktif fonksiyonel grupları vardır ve sabit adsorban dozunda metal konsantrasyonu artışıyla adsorban yüzeyleri doygun hale gelebilmektedir. Böylece sabit adsorban dozuna karşılık değişen konsantrasyonlar için farklı maksimum adsorpsiyon değerlerine ulaşılır ve daha fazla metal ilave etmek adsorpsiyon değerini fazla artırmaz.



Şekil 4.131. (AKK) için farklı başlangıç Cr(VI) iyonu konsantrasyonu ile adsorpsiyon kapasitesinin değişimi

4.21.2. Adsorpsiyon modellemesi

4.21.2.1. İzoterm modelleme

(AKK) ile Cr(VI) arasındaki adsorpsiyon çalışmalarında farklı Cr(VI) başlangıç konsantrasyonlarında adsorplama kapasiteleri hesaplanmıştır (Çizelge 4.61). Bu çalışmaların sonucunda dengeye ulaşıldığında adsorplanan ve çözelti ortamında kalan Cr(VI) iyonları ölçülerek Freundlich, Langmuir, Scarthard ve D-R adsorpsiyon izotermine uyumluluğu incelenmiş, sonuçlar Çizelge 4.61 verilmiştir. Deneysel verilerin Freundlich izotermine ne kadar uyduğunu tespit etmek amacıyla eşitlik 1.6.'ya göre izotermi çizilmiştir. Freundlich eşitliğindeki K_f ve n değerleri hesaplanmıştır. n değeri 1.43 olarak bulunmuş olup bu değer 1-10 arasında olduğu için adsorpsiyonun verimli olduğu ve $R^2 \geq 0.95$ olduğu için Freundlich izotermine uymaktadır.

Dubinin-Radushkevich (D-R) İzotermi için eşitlik 1.7. kullanılarak adsorpsiyon izotermi çizilmiş, adsorpsiyon enerjisi E_{ad} değeri 11.04 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Ortalama adsorpsiyon enerjisi (E_{ad}) değerinin 8-16 kJ/mol aralığında olması; adsorpsiyonun, kimyasal adsorpsiyon ile de ilgili olabileceği ve adsorpsiyonun iyon değiştirme şeklinde olabileceğini kuvvetlendirmektedir.

Cr(VI) iyonları adsorpsiyonunda Scatchard eğrisi için eşitlik 1.10. kullanılır ve Q_s , K_s sabit değerler elde edilerek Çizelge 4.10'da gösterilmiştir. Bu izotermde Cr(VI) için R^2 değeri 0.79, maksimum kapasitesi 181.26 mg/g olarak bulunmuş olup Langmuir izotermi desteklediği sonucu çıkarılmıştır. Denge eğrisinin Langmuir izotermine uygunluğu araştırılmış ve eşitlik 1.3. kullanılarak Langmuir denkleminde q_m ve b katsayılar hesaplanıp Çizelge 4.61'de verilmiştir. Sonuç olarak çizilen izoterm

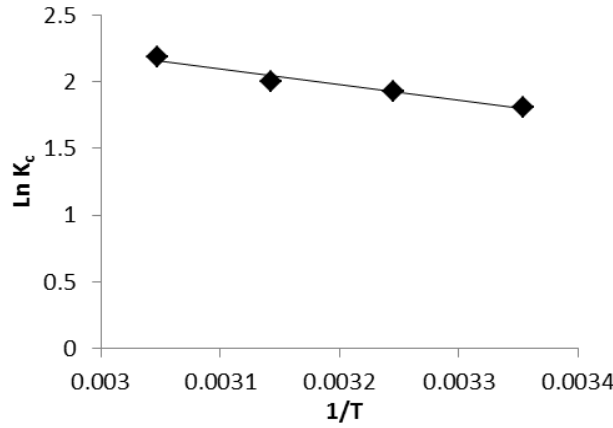
karşılaştırıldığında Cr(VI) için Langmuir izotermi korelasyon katsayısı (R^2) değerinin 1'e çok yakın olması (R^2 ; 0.99) ve R_L değeri 0.072 olması Langmuir izotermine uygun olduğunu göstermiştir. Langmuir izotermine göre q_m değeri 181.80 mg/g olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 4.61. Cr(VI) iyonunun (AKK) ile gideriminde izoterm sabitleri

Metal	Freundlich İzotermi			Langmuir İzotermi			Scatchard İzotermi			D-R İzotermi			
	K_f	n	R^2	q_m	b	R^2	Q_s	K_s	R^2	X_m	K	E	R^2
Cr(VI)	8.31	1.43	0.975	181.80	0.04	0.987	181.26	0.04	0.788	7.84	0.0041	11.04	0.925

4.21.2.2. Termodinamik modelleme

(AKK) ile Cr(VI) giderim termodinamik özelliklerini tespit etmek için farklı sıcaklıklarda (25 °C, 35 °C, 45 °C ve 55 °C) yapılan deneylerden elde edilen verileri kullanılarak Şekil 4.132'de çizilmiştir. Bu grafiklerden yararlanılarak ΔH° , ΔS° ve ΔG° değerleri hesaplanmış ve sonuçları Çizelge 4.62'de verilmiştir.



Şekil 4.132. (AKK) ile Cr(VI) iyonunun sıcaklığa karşı dağılma katsayıları değişimi

(AKK) ile Cr(VI) uzaklaştırılması için ΔH° ve ΔS° değerleri pozitif; ΔG° değerleri negatif olup reaksiyon kendiliğinden (spontane) olmaktadır. ΔS° değerlerinin pozitif çıkması adsorpsiyonla entropinin (düzensizliğin) arttığına işaretler. ΔH°

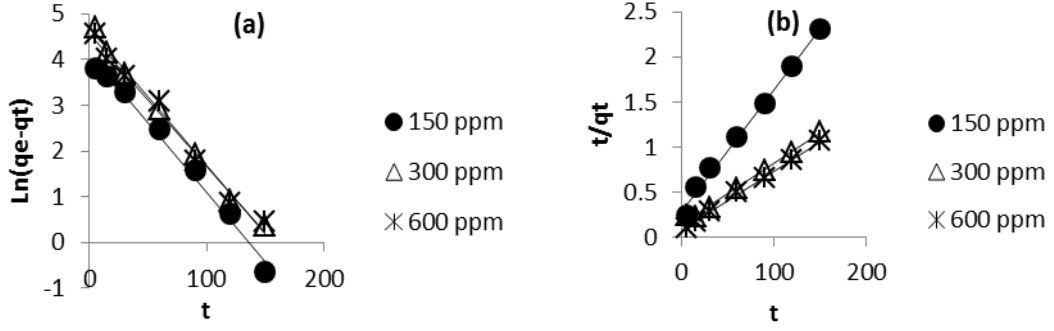
değerlerinin pozitif olması ile metal iyonlarının adsorpsiyonun endotermik olup sıcaklığın artmasıyla beraber metal iyonlarının hareketliliği arttığı anlaşılmaktadır.

Çizelge 4.62. (AKK) üzerinde Cr(VI) iyonu adsorpsiyonu için termodinamik parametreler

Metal	ΔS° (J. K ⁻¹ mol ⁻¹)	ΔH° (J.mol ⁻¹)	ΔG° (J.mol ⁻¹)			
			T=298.15 K	T=308.15 K	T=318.15 K	T=328.15 K
Cr(VI)	47.94	9822.36	-4469.68	-4949.03	-5428.39	-5907.75

4.21.2.3. Kinetik modelleme

(AKK)-Cr(VI) adsorpsiyon kinetiği; adsorpsiyon temas süresi ile ilgili çalışmalarda kinetik modellemeler yapılarak incelenmiştir. Şekil 4.133’de farklı konsantrasyonlarda (150, 300 ve 600 ppm) elde edilen verilere (AKK) için yalancı birinci ve yalancı ikinci derece kinetik modelleri uygulanmıştır. Cr(VI)’nın regrasyon katsayısı (R^2) değerleri 1’e daha yakın bulunmuş ve yalancı ikinci derece kinetik modelinde hesaplanan q_e değerleri ile deneylerden elde edilen q_e değerleri birbirine daha yakın sonuçlar verdiği için yalancı ikinci derece kinetik modeli daha uygun olduğu görülmüştür (Çizelge 4.63).



Şekil 4.133. (AKK) üzerine Cr(VI) adsorpsiyonu sonuçlarının farklı konsantrasyonlarda yalancı birinci ve yalancı ikinci dereceden hız eşitliğine uygulanabilirliği **a)** Cr(VI)-yalancı birinci derece **b)** Cr(VI)-yalancı ikinci derece

Çizelge 4.63. (AKK) üzerine Cr(VI) adsorpsiyonunun farklı konsantrasyonlarda elde edilen kinetik parametreleri

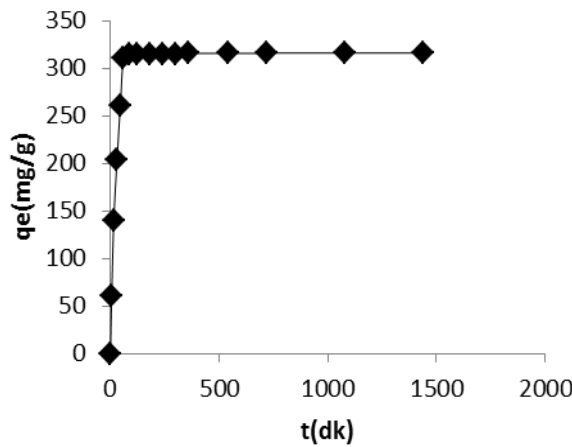
Metal	C_0	qe_{dny}	Yalancı 1. derece model			Yalancı 2. derece model		
			k_1	qe_{hsp}	R^2	k_2	qe_{hsp}	R^2
Cr(VI)	150	65.38	0.030	63.04	0.990	0.0006	74.62	0.993
Cr(VI)	300	128.90	0.029	95.76	0.984	0.0003	151.51	0.993
Cr(VI)	600	142.50	0.029	106.23	0.993	0.0005	153.84	0.999

4.22. Cr(VI) Adsorpsiyonu- SİTRİK ASİTLE MODİFİYE EDİLMİŞ AT KESTANESİ KABUĞU

4.22.1. (AKK-SA) adsorpsiyon çalışmaları

4.22.1.1. Temas süresinin etkisi

Sitrik asit ile modifiye edilen at kestanesi kabuğu (AKK-SA) üzerine Cr(VI) adsorpsiyonunda, hangi temas süresinde sistemin dengeye ulaşıldığını belirleyebilmek için farklı temas sürelerine bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesinin değişimi Şekil 4.134’de gösterilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi Cr(VI) adsorpsiyonu süresinin artmasına bağlı olarak adsorplama kapasitesi 60 dakika içerisinde hızlı bir şekilde artmıştır. 60. dakikadan sonra süre uzasa bile etkin adsorplama kapasitelerinde artışların önemsenmeyecek kadar az olduğu ve sistemin dengeye geldiği görülmüştür. (AKK-SA)’nın Cr(VI) iyonları için yapılan çalışmada dengeye ulaştığı süre 60 dakika olarak alınmış ve çalışmanın diğer kısımlarında bu temas süreleri uygulanmıştır.

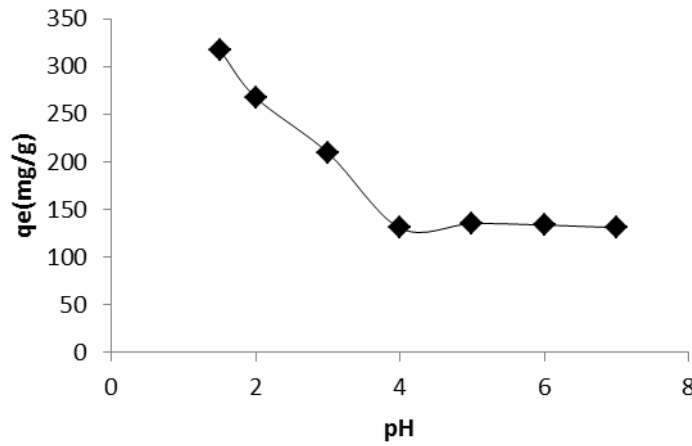


Şekil 4.134. (AKK-SA) ile Cr(VI) iyonu zamanla adsorpsiyonu

4.22.1.2. pH etkisi

Sulu çözeltilerden Cr(VI) iyonlarının (AKK-SA) ile adsorpsiyonunda, farklı pH değerlerinde hazırlanan çözeltiler ile adsorpsiyon çalışmaları yapılarak (AKK-SA)’nın Cr(VI) adsorpsiyon kapasiteleri hesaplanmıştır. (AKK-SA) ile sulu çözeltilerden Cr(VI) iyonlarının adsorplanmasında kompleks oluşum, elektrostatik etkileşim ve iyon değişimi gibi mekanizmaların etkili olduğu düşünülmektedir. Yapılan çalışmalarda pH

değişimin önemli olduğu gözükmemektedir. Şekil 4.135’de (AKK-SA)’nın pH değişimiyle Cr(VI) iyonları denge ulaşıldığında adsorpsiyon etkin kapasitesi değerleri verilmiştir. (AKK)’nın yapısında bulunan $-\text{COOH}$ fonksiyonel grupları adsorpsiyon mekanizmasında etkin rol oynamaktadır. Sitrik asitle modifikasyon işlemi ile $-\text{COOH}$ fonksiyonel grup sayıları arttırılarak adsorpsiyon kapasitesinde artış sağlanmıştır. (AKK-SA) ile Cr(VI)’nın adsorpsiyonunda, pH 1.5’de adsorpsiyon en fazla olduğu görülmüştür. pH 2 civarında adsorpsiyonun fazla olduğu ancak pH 2-3 aralığında azalış gözlenmiştir. ortam pH’ının artması ile Cr(VI) iyonları adsorpsiyonunun azalmaktadır. Çünkü adsorpsiyon ortamında H^+ iyon miktarının fazla olması Cr(VI) iyon adsorpsiyonu arttırırken, OH^- iyon miktarının fazla olması ise aksine adsorpsiyonu azaltmaktadır(Chand ve ark., 2009).Yüksek pH değerlerinde ($\text{pH} > 4$) Cr(VI) iyonları (AKK-SA) ile anyonik olarak tutunduğu için pH değeri 4’ün üzerinde olduğu durumlarda Cr(VI) adsorpsiyonunun düşük olduğu gözlemlenmiştir. Optimum pH değeri olarak 1.5 kabul edilmiştir.

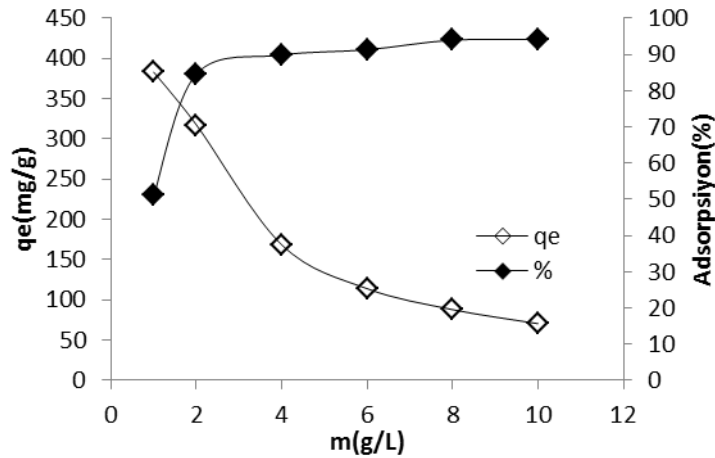


Şekil 4.135. (AKK-SA) için Cr(VI) iyonu adsorplanma kapasitelerinin pH ile değişimi

Altun ve Pehlivan, (2012) yılında yaptıkları çalışmada sitrik asitle modifiye ettikleri ceviz kabuğu ile Cr(VI) adsorpsiyonunda maksimum kapasitenin sonuçlarımıza benzer olarak pH 2’de olduğunu tespit etmişlerdir.

4.22.1.3. Adsorban miktarı etkisi

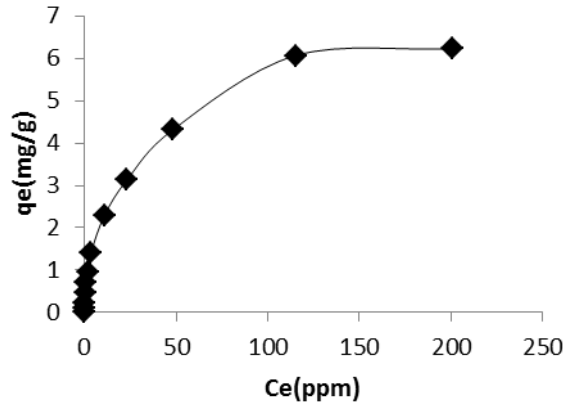
Cr(VI) iyonlarının (AKK-SA) üzerine adsorpsiyonunda optimum adsorban miktarının bulunması için 1.0-10.0 g/L arasında farklı adsorban dozlarında yapılan adsorpsiyon deneyleri ile Cr(VI) iyonları tutma miktarı incelenmiştir. Elde edilen verilere göre Şekil 4.136'da değişen adsorban miktarına karşı adsorpsiyon kapasiteleri ve % adsorpsiyon değerleri grafiklendirilmiştir. (AKK-SA) miktarının 1 g/L'den 2 g/L'ye arttırılması durumunda adsorpsiyon kapasitesinde bir miktar azalma olmuş, 2 g/L'den 4 g/L'ye arttırılması durumunda ise Cr(VI) adsorpsiyon kapasitesinin daha hızlı azaldığı gözlemlenmiştir. Adsorban miktarının 4 g/L üzerinde olduğu durumlarda ise adsorpsiyon kapasitesi azalarak devam etmektedir. Buna karşılık (AKK-SA) miktarının arttırılmasıyla % adsorpsiyonun belli bir değere kadar arttığı ve daha sonra yaklaşık sabit kaldığı ve adsorban miktarının artması % adsorpsiyonun fazla etkilemediği görülmüştür. Denge çalışmalarında optimum değer olarak 2 g/L bulunmuştur. Çalışmaların devamında kullanılacak adsorban miktarları 2 g/L olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.136. (AKK-SA) için Cr(VI) iyonu adsorplanma kapasite ve % adsorpsiyon değerlerinin adsorban dozu ile değişimi

4.22.1.4. Metal konsantrasyonu değişimi etkisi

(AKK-SA) üzerine Cr(VI) iyonları adsorpsiyonunda farklı başlangıç konsantrasyonlardaki Cr(VI) çözeltileri ile (AKK-SA) ile muamele edilerek ile Cr(VI) arasındaki denge çalışmaları tamamlanmıştır. Şekil 4.137; farklı başlangıç konsantrasyonları değiştirilerek dengeye gelme durumunda çözeltide kalan konsantrasyonlar (C_e) ve adsorbanın birim kütlesi başına adsorplanan Cr(VI) miktarı (q_e) değişimi grafiklendirilmiştir. Başlangıç metal iyon miktarının artmasıyla adsorpsiyonda önce hızlı bir artış görülmekte, sonra sabit değerlerde (plato çizgisi) kalmıştır. (AKK-SA)'nın sınırlı sayıda aktif fonksiyonel grupları vardır ve sabit adsorban dozunda metal konsantrasyonu artışıyla adsorban yüzeyleri doymun hale gelebilmektedir. Böylece sabit adsorban dozuna karşılık değişen konsantrasyonlar için farklı maksimum adsorpsiyon değerlerine ulaşılır ve daha fazla metal ilave etmek adsorpsiyon değerini fazla artırmaz.



Şekil 4.137. (AKK-SA) için farklı başlangıç Cr(VI) iyonu konsantrasyonu ile adsorpsiyon kapasitesinin değişimi

4.22.2. Adsorpsiyon modellemesi

4.22.2.1. İzoterm modelleme

Stok Cr(VI) çözeltilerinin farklı oranlarda seyreltilerek hazırlanan çözeltileri (AKK-SA) ile adsorpsiyon çalışmalarında adsorplama kapasiteleri hesaplanmıştır (Çizelge 4.64). Bu çalışmaların sonucunda dengeye ulaşıldığında adsorplanan ve çözelti ortamında kalan Cr(VI) iyonları ölçülerek Freundlich, Langmuir, Scarthard ve D-R adsorpsiyon izotermlerine uyumluluğu incelenmiş, sonuçlar Çizelge 4.64

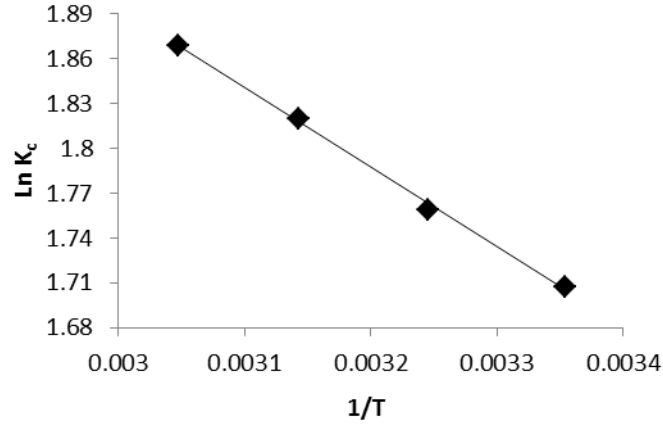
verilmiştir. Deneysel verilerin Freundlich izotermine ne kadar uyduğunu tespit etmek amacıyla eşitlik 1.6.'ya göre izotermi çizilmiştir. Freundlich eşitliğindeki K_f ve n değerleri hesaplanmıştır. n değeri 1.99 olarak bulunmuş olup bu değer 1-10 arasında olduğu için adsorpsiyonun verimli olduğu söylenebilir. Dubinin-Radushkevich (D-R) İzotermi için eşitlik 1.7. kullanılarak adsorpsiyon izotermi çizilmiş, adsorpsiyon enerjisi E_{ad} değeri 11.18 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Ortalama adsorpsiyon enerjisi (E_{ad}) değerinin 8-16 kJ/mol aralığında olması; adsorpsiyonun, kimyasal adsorpsiyon ile ilgili olabileceği ve adsorpsiyonun iyon değiştirme şeklinde olabileceğini kuvvetlendirmektedir. Cr(VI) iyonları adsorpsiyonunda Scatchard eğrisi için eşitlik 1.10. kullanılır ve Q_s , K_s sabit değerler elde edilerek Çizelge 4.10'da gösterilmiştir. Bu izotermde Cr(VI) için R^2 değeri 0.84, maksimum kapasitesi 314.20 mg/g olarak bulunmuş olup Langmuir izotermi desteklediği sonucu çıkarılmıştır. Denge eğrisinin Langmuir izotermine uygunluğu araştırılmış ve eşitlik 1.3. kullanılarak Langmuir denkleminde q_m ve b katsayılar hesaplanıp Çizelge 4.64'de verilmiştir. Sonuç olarak çizilen izoterm karşılaştırıldığında Cr(VI) için Langmuir izotermi korelasyon katsayısı (R^2) değerinin 1'e çok yakın olması (R^2 ; 0.99) ve R_L değerleri 0.016 olması Langmuir izotermine daha uygun olduğunu göstermiştir. Langmuir izotermine göre q_m değeri 333.30 mg/g olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 4.64. Cr(VI) iyonunun (AKK-SA) ile gideriminde izoterm sabitleri

Metal	Freundlich İzotermi			Langmuir İzotermi			Scatchard İzotermi			D-R İzotermi			
	K_f	n	R^2	q_m	b	R^2	Q_s	K_s	R^2	X_m	K	E	R^2
Cr(VI)	31.09	1.99	0.929	333.30	0.08	0.992	314.20	0.08	0.836	13.78	0.004	11.18	0.938

4.22.2.2. Termodinamik modelleme

(AKK-SA) ile Cr(VI) giderim termodinamik özelliklerini tespit etmek için farklı sıcaklıklarda (25 °C, 35 °C, 45 °C ve 55 °C) yapılan deneylerden elde edilen verileri kullanılarak Şekil 4.138'de çizilmiştir. Bu grafiklerden yararlanılarak ΔH° , ΔS° ve ΔG° değerleri hesaplanmış ve sonuçları Çizelge 4.65'de verilmiştir.



Şekil 4.138. (AKK-SA) ile Cr(VI) iyonunun sıcaklığa karşı dağılım katsayıları değişimi

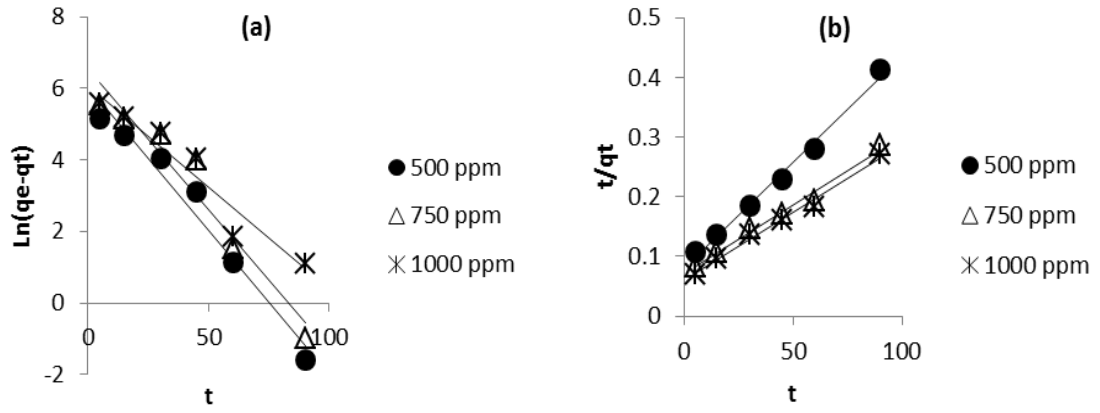
(AKK-SA) ile Cr(VI) uzaklaştırılması için ΔH° ve ΔS° değerleri pozitif; ΔG° değerleri negatif olup reaksiyon kendiliğinden (spontane) olmaktadır. ΔS° değerlerinin pozitif çıkması adsorpsiyonla entropinin (düzensizliğin) arttığına işarettir. ΔH° değerlerinin pozitif olması ile metal iyonlarının adsorpsiyonun endotermik olup sıcaklığın artmasıyla beraber metal iyonlarının hareketliliği arttığı anlaşılmaktadır.

Çizelge 4.65. (AKK-SA) üzerinde Cr(VI) iyonu adsorpsiyonu için termodinamik parametreler

Metal	ΔS° (J. K ⁻¹ .mol ⁻¹)	ΔH° (J.mol ⁻¹)	ΔG° (J.mol ⁻¹)			
			T=298.15 K	T=308.15 K	T=318.15 K	T=328.15 K
Cr(VI)	29.07256	4426.152	-4241.83	-4532.56	-4823.28	-5114.01

4.22.2.3. Kinetik modelleme

Kinetik çalışmaları için farklı konsantrasyonlarda (500, 750 ve 1000 ppm) yapılan (AKK-SA)-Cr(VI) denge çalışmaları sonucu elde edilen veriler Şekil 4.139'da yalancı birinci ve yalancı ikinci derece kinetik modelleri uygulanmıştır. Cr(VI)'nın regresyon katsayısı (R^2) değerleri 1'e daha yakın bulunmuş ve yalancı ikinci derece kinetik modelinde hesaplanan q_e değerleri ile deneylerden elde edilen q_e değerleri birbirine daha yakın sonuçlar verdiği için yalancı ikinci derece kinetik modeli daha uygun olduğu görülmüştür (Çizelge 4.66).



Şekil 4.139. (AKK-SA) üzerine Cr(VI) adsorpsiyonu sonuçlarının farklı konsantrasyonlarda yalancı birinci ve yalancı ikinci dereceden hız eşitliğine uygulanabilirliği **a)** Cr(VI)-yalancı birinci derece **b)** Cr(VI)-yalancı ikinci derece

Çizelge 4.66. (AKK-SA) üzerine Cr(VI) adsorpsiyonunun farklı konsantrasyonlarda elde edilen kinetik parametreleri

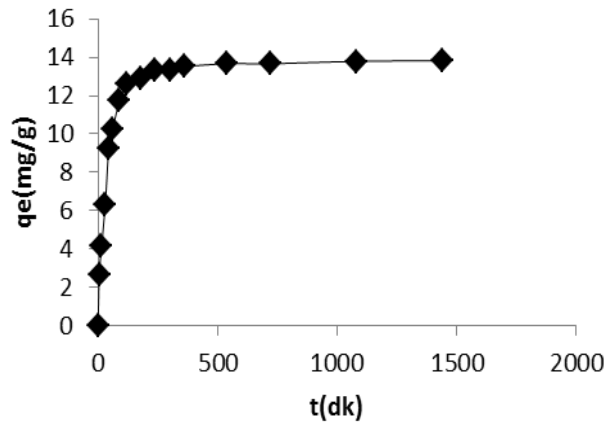
Metal	C_0	qe_{dny}	Yalancı 1. derece model			Yalancı 2. derece model		
			k_1	qe_{hsp}	R^2	$k_2 * 10^{-3}$	qe_{hsp}	R^2
Cr(VI)	500	217.68	0.081	420.31	0.967	0.151	285.71	0.991
Cr(VI)	750	315.24	0.079	707.82	0.939	0.074	434.78	0.986
Cr(VI)	1000	335.71	0.057	442.52	0.933	0.087	438.79	0.987

4.23. Cr(VI) Adsorpsiyonu- KAYISI ÇEKİRDEĞİ KABUĞU

4.23.1. Kayısı çekirdeği kabuğu adsorpsiyon çalışmaları

4.23.1.1. Temas süresinin etkisi

Şekil 4.140'ta kayısı çekirdeği kabuğu (KÇK) üzerine Cr(VI) iyonları adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi gösterilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi Cr(VI) adsorpsiyonu süresinin artmasıyla Cr(VI) adsorplama kapasitesi ilk 60 dakika içerisinde hızlı bir artış göstermiştir. 60-240 dakikalar arasında ise adsorplama kapasitesindeki artış yavaşlamıştır. 240. dakikadan sonra süre uzasa bile etkin adsorplama kapasitelerinde artışların önemsenmeyecek kadar az olduğu ve sistemin dengeye geldiği görülmüştür. (KÇK)'nin Cr(VI) iyonları için yapılan çalışmada dengeye ulaştığı süre 240 dakika olarak alınmış ve çalışmanın diğer kısımlarında bu temas süreleri uygulanmıştır.

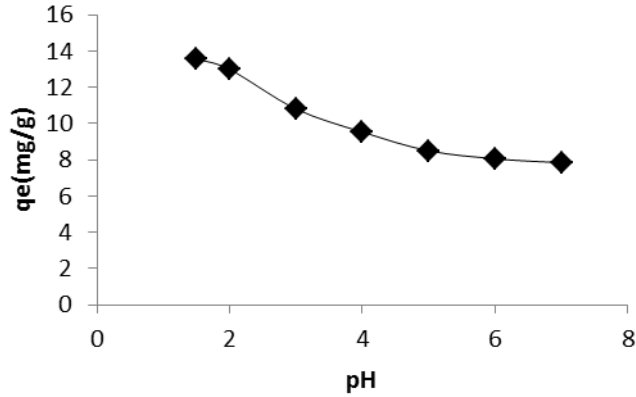


Şekil 4.140. (KÇK) ile Cr(VI) iyonu zamanla adsorpsiyonu

4.23.1.2. pH etkisi

pH adsorpsiyonu etki eden en önemli parametrelerdendir. Sulu çözeltilerden Cr(VI) iyonlarının (KÇK) ile adsorpsiyonunda, farklı pH değerlerinde hazırlanan çözeltiler ile adsorpsiyon çalışmaları yapılarak (KÇK)'nin Cr(VI) adsorpsiyon kapasiteleri hesaplanmıştır. (KÇK) ile Cr(VI) iyonlarının maksimum adsorpsiyonunda kompleks oluşum, elektrostatik etkileşim, iyon değişimi ve yüzey adsorpsiyonu gibi

mekanizmaların etkili olduğu düşünülmektedir. Yapılan çalışmalarda pH değişimin önemli olduğu görülmektedir.



Şekil 4.141. (KÇK) için Cr(VI) iyonu adsorplanma kapasitelerinin pH ile değişimi

Şekil 4.141’de (KÇK)’nin pH değişimiyle Cr(VI) iyonları denge ulaşıldığında adsorpsiyon etkin kapasitesi değerleri verilmiştir. pH değerinin değişmesiyle Cr(VI) iyon türleri de değişmektedir. Bu türler; H_2CrO_4 , $HCrO_4^-$, $Cr_2O_7^{2-}$ ve CrO_4^{2-} olarak verilmektedir. pH 2 civarında $HCrO_4^-$ formu daha baskındır. (KÇK) yüzeyi düşük pH değerlerinde (pH 2) pozitif yüklenmekte ve negatif yüklü $HCrO_4^-$ iyonların tutulmasını arttırmaktadır. pH değerinin artırılması (pH>4) (KÇK) ile Cr(VI) adsorpsiyonunda önemli derecede azalmaya neden olmuştur. pH 1.5-2.5 değerleri aralığında Cr(VI)’nın (KÇK) matrisine adsorpsiyonu yüksek olduğu görülmüş optimum pH değeri 2 olarak kabul edilmiştir. Asidik çözeltilerde biyomalzemelerle Cr(VI) tutma mekanizmasını “adsorpsiyon-indirgeme” reaksiyonu ile açıklanmaktadır. Cr(VI) iyonlarının bir kısmı asidik şartlarda Cr(III) indirgenebilmektedir. Cr(VI) iyonları (KÇK) ile direk veya dolaylı indirgenme mekanizmasıyla sulu çözeltilerden giderimi şu şekilde açıklanabilir(Park ve ark. 2006):

a) Direk indirgeme mekanizması;

Cr(VI) iyonlarının Cr(III)’e sulu fazda indirgenmesi adsorban üzerindeki elektron verici gruplarla temas anında Cr(VI)’nın Cr(III)’e indirgenmesiyle meydana gelir. Çünkü biyomalzemenin elektron verici grubu daha düşük indirgenme potansiyeline sahiptir. İndirgenmiş olan Cr(III) iyonları sulu çözelti

ortamında kalır veya bir miktarı adsorban yüzeyindeki fonksiyonel gruplarla kompleks oluşturabilir.

b) Dolaylı (indirek) indirgenme mekanizması;

Dolaylı indirgenme mekanizması üç adımda olur;

- Anyonik Cr(VI)'nın adsorban yüzeyindeki (karboksil, amino grupları gibi) pozitif yüklü grupları ile bağ yapmasıdır.
- Cr(VI)'nın adsorbanda bulunan elektron verici gruplar ile Cr(III)'e indirgenmesidir.
- Adsorban yüzeyinde bulunan pozitif yüklü fonksiyonel gruplar veya fonksiyonel gruplarla kompleksleşmiş olan Cr(III) iyonları ile oluşan pozitif yüklü Cr(III) iyonlarının birbirini itmesiyle sulu çözelti içine geçmesi şeklinde olur.

Amino ve karboksilik gruplar dolaylı indirgemedede rol oynar. Biyosorbent yüzeyine Cr(VI) iyonları yapışır. Adsorbantaki fenolik karboksilik gruplar elektron verici gruplar olarak rol alır (Park ve Tavlarides, 2008). Eğer adsorban yüzeyindeki elektron verici gruplar az ise Cr(VI) adsorban yüzeyinde kalır. Cr(VI) giderim hızı konsantrasyon artmasıyla ve adsorban dozajının artmasıyla bir miktar artarmaktadır. Redoks reaksiyonu endotermik tabiatlı olması nedeniyle çözelti sıcaklığının artması genel olarak Cr(VI) giderim hızını az da olsa artırmıştır. Adsorpsiyon olayında direk ve indirek mekanizma oluşumu Cr(VI) iyonu konsantrasyonuna, adsorban çeşidine, pH ve sıcaklığa gibi birçok etkene bağlıdır. Bunların en önemlilerinden biri pH etkisidir. Çünkü her iki mekanizmadaki reaksiyonlarda protonlar iştirak eder. Düşük pH'larda amino ve karboksilik gruplar protonasyonu sonucu adsorban yüzeyi pozitif yüklü olduğu için Cr(VI) anyonik türlerin sulu çözeltilerden giderilme hızı artmıştır. (KÇK) yapısında bulunan lignin hemiselüloz gibi gruplar genellikle elektron verici gruplar bulundurduğundan Cr(VI)'nın Cr(III)'e indirgenmesi gerçekleşir. pH 2-4 aralığında;



Cr(VI) iyonlarının indirgenmesi esnasında H^+ iyonunun tüketimi çözelti pH'sının az da olsa artmasına yol açar (Eşitlik 4.36. ve 4.37.). Cr(VI)'nın Cr(III)'e indirgenmesine

rağmen düşük pH değerlerinde Gupta ve Rastogia (2008) yaptıkları çalışmalar sonucu uzaklaştırılan Cr(VI) miktarının toplam Cr miktarı sonuçları arasında çok değişiklik olmadığını rapor etmişlerdir. Tez çalışmalarında Cr(VI) iyonlarının 1-5difenilkarbazit ile kompleksleri oluşturulup 540nm de ölçüm alınmış, ortamda indirgenmiş olan Cr(III) iyonları yüksek sıcaklıklarda KMnO_4 ile Cr(VI)'ya yükseltgendikten sonra yine 1-5difenilkarbazit ile kompleksleş oluşumu sağlanıp ölçüm alındığında çalışmalarımızda Cr(III)'e dönüşümün çok az olduğu tesbit edilmiştir. İndirgenmiş Cr(III) iyonları ise düşük pH değerlerinde yüzeyin protonasyonu sonucu tutulma çok az olmakta veya tamamen çözeltiye itilmektedir. Bu da adsorpsiyon mekanizmasında pH'nın çok etkili olmasına rağmen tek başına yeterli olmadığını göstermektedir. Sorpsiyon mekanizmasında birçok mekanizma bir arada düşünülerek son mekanizmayı çıkartılır. Biyokütle adsorpsiyon prosesinde birçok mekanizmadan söz edilebilir. Bunlar yüzeyde çökme, kompleksleşme, şelat oluşumu, polisakkarit ağdaki boşuklara girme, kapilerde birikim, gözenek adsorpsiyonu örnek verilebilir (Farooq ve ark., 2010). Cr(VI) iyonları düşük pH değerlerinde protonasyona uğrayan (KÇK) yüzeyinde tutulmaktadır(Eşitilik 4.38.).

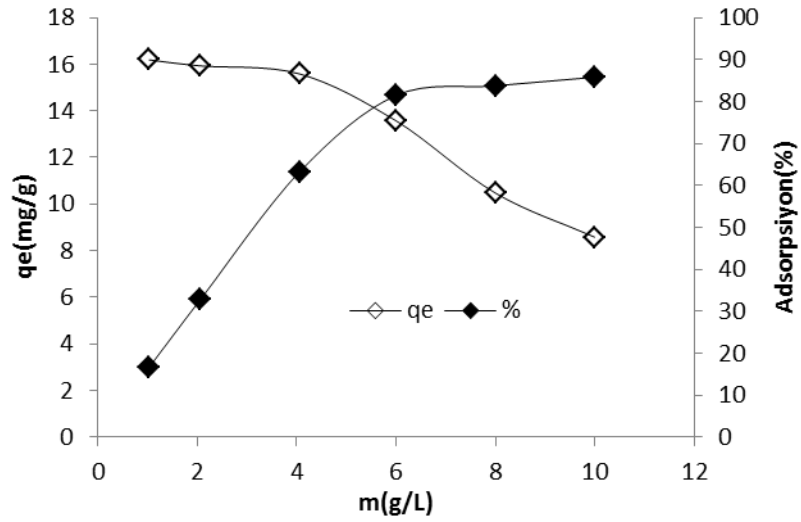


Bizim çalışmamıza benzer olarak (Dakiky ve ark., 2002) yapılarında birçok fonksiyonel grup bulunduran zeytin atığı, yün, bıçkı tozu, çam yaprağı, kaktüs yaprağı, turba, badem kabuklarını doğal adsorban olarak kullanarak sulu çözeltilerden Cr(VI) iyonlarının giderimi çalışmaları yapmışlardır. Elde ettikleri sonuçlarda bizim sonuçlarda optimum pH değerini tüm adsorbanlar için 2 civarında olduğunu rapor etmişlerdir. Anandkumar ve Mandal, (2009), Bael meyve kabuklarını sulu çözeltilerden Cr(VI) gidermek için kullanmışlar maksimum adsorpsiyon kapasitesinin pH 2'de olduğunu bulmuşlardır.

4.23.1.3. Adsorban miktarı etkisi

Sulu ortamdan (KÇK) ile Cr(VI) iyonların adsorpsiyonla uzaklaştırılmasında (KÇK) miktarının etkisi 1.0-10.0 g/L arasında (KÇK) dozunun değiştirilmesi deneyleri ile araştırılmıştır. Elde edilen verilere göre Şekil 4.142'de değişen adsorban miktarına karşı adsorpsiyon kapasiteleri ve % adsorpsiyon değerleri grafiklendirilmiştir. (KÇK)

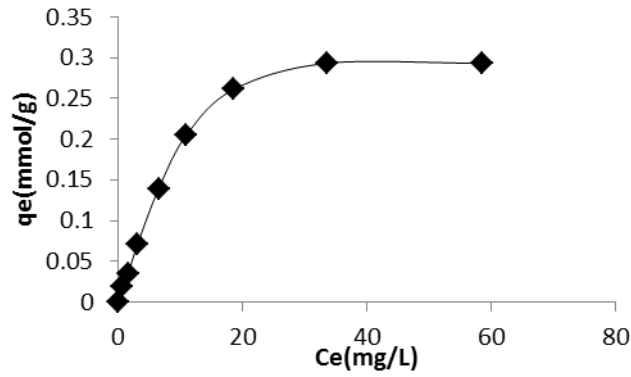
miktarının 1 g/L'den 6 g/L'ye arttırılması durumunda adsorpsiyon kapasitesinde azalma olmuş, 6 g/L'den 8 g/L'ye arttırılması durumunda ise Cr(VI) adsorpsiyon kapasitesinin daha hızlı azaldığı gözlemlenmiştir. Adsorban miktarının 8 g/L üzerinde olduğu durumlarda ise adsorpsiyon kapasitesi yavaşlayarak azalarak devam etmektedir. Buna karşılık (KÇK) miktarının arttırılmasıyla % adsorpsiyonun belli bir değere kadar arttığı ve daha sonra yaklaşık sabit kaldığı ve adsorban miktarının artması % adsorpsiyonun fazla etkilemediği görülmüştür. Denge çalışmalarında optimum değer olarak 6 g/L bulunmuştur. Çalışmaların devamında kullanılacak adsorban miktarları 6 g/L olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.142. (KÇK) için Cr(VI) iyonu adsorplanma kapasite ve % adsorpsiyon değerlerinin adsorban dozu ile değişimi

4.23.1.4. Metal konsantrasyonu değişimi etkisi

Farklı derişimlerdeki Cr(VI) çözeltileri (KÇK) ile adsorpsiyonu çalışmaları sonuçları Şekil 4.143'de verilmiştir. Burada farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki çözeltilerinin dengedeki hallerinde çözeltide kalan konsantrasyonları (C_e) ve (KÇK)'nin birim kütlesi başına adsorplanan Cr(VI) miktarı (q_e) değişimi grafiklendirilmiştir. Başlangıç metal iyon miktarının artmasıyla adsorpsiyonda önce hızlı bir artış görülmekte, sonra sabit değerlerde (plato çizgisi) kalmıştır. (KÇK) 'nin sınırlı sayıda aktif fonksiyonel grupları vardır ve sabit adsorban dozunda metal konsantrasyonu artışıyla adsorban yüzeyleri doygun hale gelebilmektedir. Böylece sabit adsorban dozuna karşılık değişen konsantrasyonlar için farklı maksimum adsorpsiyon değerlerine ulaşılır ve daha fazla metal ilave etmek adsorpsiyon değerini fazla artırmaz.



Şekil 4.143. (KÇK) için farklı başlangıç Cr(VI) iyonu konsantrasyonu ile adsorpsiyon kapasitesinin değişimi

4.23.2. Adsorpsiyon modellemesi

4.23.2.1. İzoterm modelleme

Farklı konsantrasyonlardaki Cr(VI) çözeltileri (KÇK) ile kesikli kap çalışmaları yapılmıştır. Adsorpsiyon prosesi çözeltide kalan Cr(VI) iyonlarının derişimi ile (KÇK) tarafından adsorplanan Cr(VI) iyonları arasında denge oluşana kadar devam eder. Dengeye ulaşıldıktan sonra herbir konsantrasyon için adsorpsiyon miktarı bulunmuştur. Deneylerde elde edilen sonuçlardan dengeye erişildiğinde adsorplanan ve çözelti ortamında kalan metal iyonları UV-vis. ile belirlenmiştir. Elde edilen veriler Freundlich, Langmuir, Scarthard ve D-R adsorpsiyon izotermine uyumluluğu analiz edilmiştir ve sonuçlar Çizelge 4.67 verilmiştir. Deneysel verilerin Freundlich izotermine ne kadar uyduğunu tespit etmek amacıyla eşitlik 1.6.'ya göre izotermi çizilmiştir. Freundlich eşitliğindeki K_f ve n değerleri hesaplanmıştır. n değeri 1.55 olarak bulunmuş olup bu değer 1-10 arasında olduğu için adsorpsiyonun verimli olduğu söylenebilir. Dubinin-Radushkevich (D-R) İzotermi için eşitlik 1.7. kullanılarak adsorpsiyon izotermi çizilmiş, adsorpsiyon enerjisi E_{ad} değeri 13.87 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Ortalama adsorpsiyon enerjisi (E_{ad}) değerinin 8-16 kJ/mol aralığında olması; adsorpsiyonun, kimyasal adsorpsiyon ile de ilgili olabileceği ve adsorpsiyonun iyon değiştirme şeklinde olabileceğini kuvvetlendirmektedir. Scatchard İzotermi için eşitlik 1.10. kullanılarak çizilen izotermi elde edilen veriler Langmuir izotermi desteklemektedir. Cr(VI) iyonları adsorpsiyonunda Scatchard eğrisi için eşitlik 1.10. kullanılır ve Q_s , K_s sabit değerler elde edilerek Çizelge 4.10'da gösterilmiştir. Bu izotermde Cr(VI) için R^2

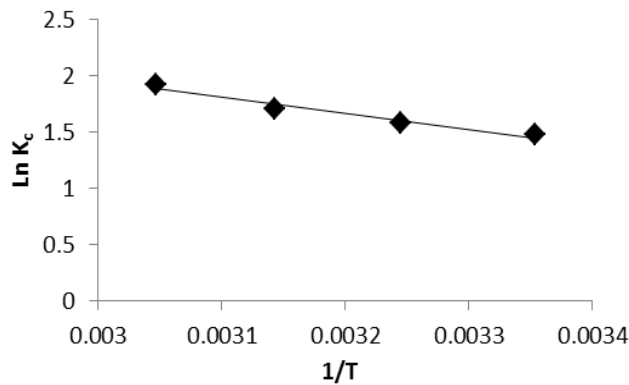
değeri 0.88, maksimum kapasitesi 19.92 mg/g olarak bulunmuş olup Langmuir izotermi desteklediği sonucu çıkarılmıştır. Denge eğrisinin Langmuir izotermine uygunluğu araştırılmış ve eşitlik 1.3. kullanılarak Langmuir denkleminde q_m ve b katsayılar hesaplanıp Çizelge 4.67’de verilmiştir. Sonuç olarak çizilen izotermier karşılaştırıldığında Cr(VI) için Langmuir izotermi korelasyon katsayısı (R^2) değerinin 1’e çok yakın olması (R^2 ; 0.99) ve R_L değerleri 0.084 olması Langmuir izotermine uygun olduğunu göstermiştir. Langmuir izotermine göre q_m değeri 17.86 mg/g olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 4.67. Cr(VI) iyonunun (KÇK) ile gideriminde izoterm sabitleri

Metal	Freundlich			Langmuir İzotermi			Scatchard İzotermi			D–R İzotermi			
	K_f	n	R^2	q_m	b	R^2	Q_s	K_s	R^2	X_m	K	E	R^2
Cr(VI)	1.91	1.55	0.883	17.86	0.11	0.997	19.92	0.08	0.875	0.63	0.0026	13.87	0.836

4.23.2.2. Termodinamik modelleme

(KÇK) ile Cr(VI) giderim termodinamik özelliklerini tespit etmek için farklı sıcaklıklarda (25 °C, 35 °C, 45 °C ve 55 °C) yapılan deneylerden elde edilen verileri kullanılarak Şekil 4.144’de çizilmiştir. Bu grafiklerden yararlanılarak ΔH° , ΔS° ve ΔG° değerleri hesaplanmış ve sonuçları Çizelge 4.68’de verilmiştir.



Şekil 4.144. (KÇK) ile Cr(VI) iyonunun sıcaklığa karşı dağılma katsayıları değişimi

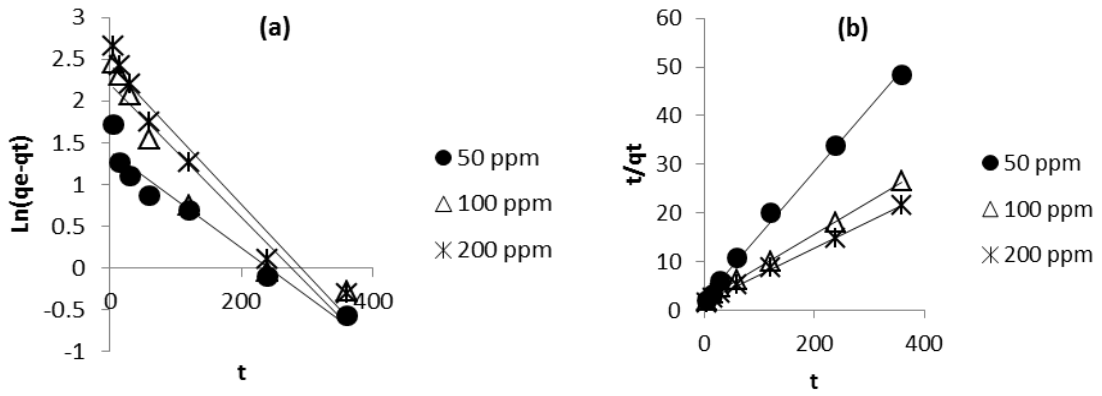
(KÇK) ile Cr(VI) uzaklaştırılması için ΔH° ve ΔS° değerleri pozitif; ΔG° değerleri negatif olup reaksiyon kendiliğinden (spontane) olmaktadır. ΔS° değerlerinin pozitif çıkması adsorpsiyonla entropinin (düzensizliğin) arttığına işaretler. ΔH° değerlerinin pozitif olması ile metal iyonlarının adsorpsiyonun endotermik olup sıcaklığın artmasıyla beraber metal iyonlarının hareketliliği arttığı anlaşılmaktadır.

Çizelge 4.68. (KÇK) üzerinde Cr(VI) iyonu adsorpsiyonu için termodinamik parametreler

Metal	ΔS° (J. K ⁻¹ mol ⁻¹)	ΔH° (J.mol ⁻¹)	ΔG° (J.mol ⁻¹)			
			T=298.15 K	T=308.15 K	T=318.15 K	T=328.15 K
Cr(VI)	51.72588	11808.35	-3613.72	-4130.98	-4648.23	-5165.49

4.23.2.3. Kinetik modelleme

Adsorpsiyon hızı ve temas süresi ile ilgili çalışmalarda kinetik modellemeler yapılarak (KÇK)-Cr(VI) adsorpsiyon kinetiği incelenmiştir. Şekil 4.145’de farklı konsantrasyonlarda (50, 100 ve 200 ppm) elde edilen verilere (KÇK) için yalancı birinci ve yalancı ikinci derece kinetik modelleri uygulanmıştır. Cr(VI)’nın regrasyon katsayısı (R^2) değerleri 1’e daha yakın bulunmuş ve yalancı ikinci derece kinetik modelinde hesaplanan q_e değerleri ile deneylerden elde edilen q_e değerleri birbirine daha yakın sonuçlar verdiği için yalancı ikinci derece kinetik modeli daha uygun olduğu görülmüştür (Çizelge 4.69).



Şekil 4.145. (KÇK) üzerine Cr(VI) adsorpsiyonu sonuçlarının farklı konsantrasyonlarda yalancı birinci ve yalancı ikinci dereceden hız eşitliğine uygulanabilirliği **a)** Cr(VI)-yalancı birinci derece **b)** Cr(VI)-yalancı ikinci derece

Çizelge 4.69. (KÇK) üzerine Cr(VI) adsorpsiyonunun farklı konsantrasyonlarda elde edilen kinetik parametreleri

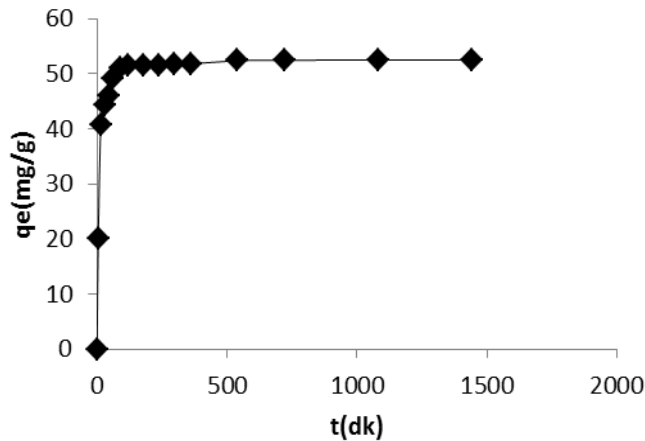
Metal	C_0	$q_{e_{dny}}$	Yalancı 1. derece model			Yalancı 2. derece model		
			k_1	$q_{e_{hsp}}$	R^2	k_2	$q_{e_{hsp}}$	R^2
Cr(VI)	50	8.01	0.006	4.03	0.946	0.0075	7.66	0.996
Cr(VI)	100	14.25	0.008	9.07	0.911	0.0021	14.84	0.998
Cr(VI)	200	17.41	0.008	11.48	0.960	0.0018	18.08	0.999

4.24. Cr(VI) Adsorpsiyonu- KAYISI ÇEKİRDEĞİ KABUĞU AKTİF KARBON

4.24.1. (KÇAK) adsorpsiyon çalışmaları

4.24.1.1. Temas süresinin etkisi

Cr(VI) iyonunun kayısı çekirdeği kabuğundan üretilen aktif karbon (KÇAK) ile adsorpsiyonuna sabit metal konsantrasyonunda farklı temas süreleri belirlenerek yapılan adsorpsiyon deneyleri ile araştırılmıştır. Temas süresinin değiştirilmesine bağlı olarak (KÇAK)'nin Cr(VI) adsorplama kapasitesinde meydana gelen değişim Şekil 4.146'da gösterilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi Cr(VI) adsorpsiyonu süresinin artmasına bağlı olarak adsorplama kapasitesi ilk 30 dakika içerisinde hızlı bir şekilde artmıştır. 30-60 dakikalar arasında ise adsorplama kapasitesindeki artış yavaşlamıştır. 60. dakikadan sonra süre uzasa bile etkin adsorplama kapasitelerinde artışların önemsenmeyecek kadar az olduğu ve sistemin dengeye geldiği görülmüştür. (KÇAK)'nin Cr(VI) iyonları için yapılan çalışmada dengeye ulaştığı süre 60 dakika olarak alınmış ve çalışmanın diğer kısımlarında bu temas süreleri uygulanmıştır.

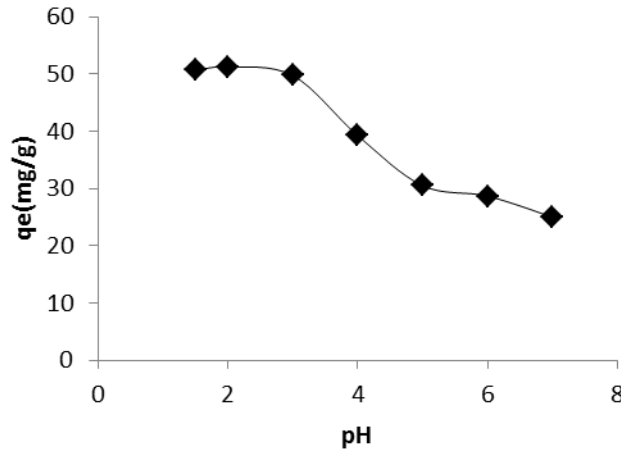


Şekil 4.146. (KÇAK) ile Cr(VI) iyonu zamanla adsorpsiyonu

4.24.1.2. pH etkisi

Sulu çözeltilerden Cr(VI) iyonlarının (KÇAK) ile adsorpsiyonunda, farklı pH değerlerinde hazırlanan çözeltiler ile adsorpsiyon çalışmaları yapılarak (KÇAK)'nin Cr(VI) adsorpsiyon kapasiteleri hesaplanmıştır. Cr(VI) iyonlarının gideriminde kompleks oluşum, elektrostatik etkileşim, iyon değişimi ve yüzey adsorpsiyonu gibi

mekanizmaların etkili olabileceği düşünülmektedir. Yapılan çalışmalarda pH değişimin önemli olduğu görülmektedir.

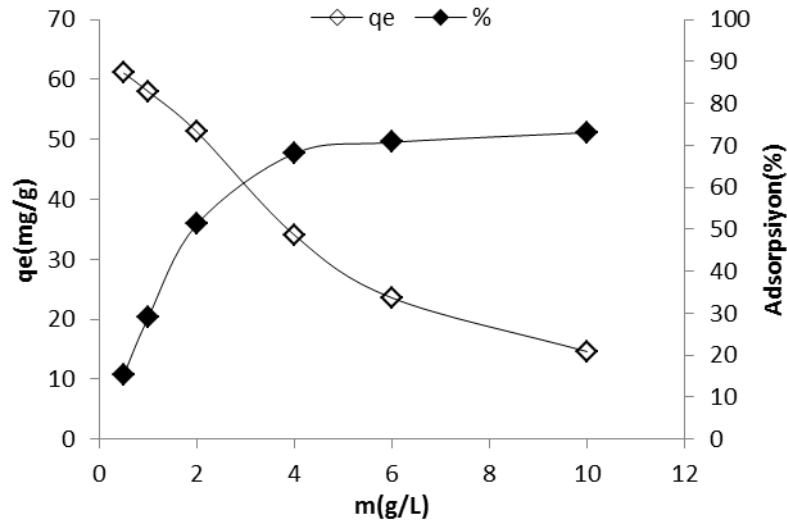


Şekil 4.147. (KÇAK) için Cr(VI) iyonu adsorplanma kapasitelerinin pH ile değişimi

Şekil 4.147’de (KÇAK)’nin pH değişimiyle Cr(VI) iyonları denge ulaşıldığında adsorpsiyon etkin kapasitesi değerleri verilmiştir. (KÇAK) ile Cr(VI)’nın adsorpsiyonunda, pH 1.5-3.0 arasında adsorpsiyon fazla bir değişiklik olmamıştır. Düşük pH değerlerinde çözelti ortamında H^+ iyonları çok miktarda bulunmaktadır. Bu durumda ortamda bulunan çok sayıdaki H^+ iyonları (KÇAK) yüzeyindeki gruplarla etkileşerek yüzey protonasyona uğrar ve $HCrO_4^-$ iyonlarını çekim uygulamaktadır. pH’nın 3.0’dan 5.0’a yükseltilmesi ile Cr(VI) adsorpsiyonunda hızlı bir azalışa neden olmuştur. pH 1.5-4.0 değerleri aralığında Cr(VI)’nın (KÇAK) matriksine adsorpsiyonu artmakta olup optimum pH değeri 2 olarak kabul edilmiştir. Ortam pH değeri 5.0’ın üzerinde olduğu durumda ise Cr(VI) adsorpsiyonunun düşük olduğu görülmektedir. pH değerinin artması ortamda OH^- iyonları miktarını arttıracaktır ve anyonik formda olan Cr(VI) iyonları ile ortamdaki OH^- iyonları rekabete girerek Cr(VI)’nın yüzeye tutulmayı azaltmaktadır. Bizim çalışmalarımıza benzer sonuçları bulan Selvi ve ark., (2001), yaptıkları çalışmada hindistan cevizi ağacından aktif karbon hazırlamış ve Cr(VI) iyonları adsorpsiyonu için pH’ın önemli bir parametre olduğunu, maksimum adsorpsiyonun asidik pH değerlerinde gerçekleştiğini gözlemlemişlerdir.

4.24.1.3. Adsorban miktarı etkisi

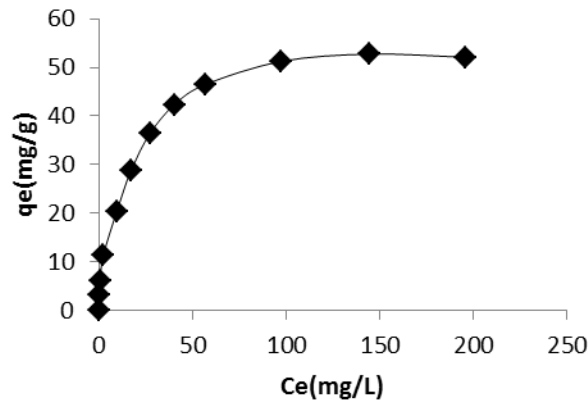
0.5-10.0 g/L arasında farklı (KÇAK) miktarlarında yapılan adsorpsiyon deneyleri ile Cr(VI) iyonları tutma miktarı incelenmiştir. Sonuçlara göre Şekil 4.148'de değişen (KÇAK) dozuna karşı adsorpsiyon kapasiteleri ve % adsorpsiyon değerleri grafiklendirilmiştir. (KÇAK) miktarının 0.5 g/L'den 2 g/L'ye arttırılması durumunda adsorpsiyon kapasitesinde bir miktar azalma olmuş, 2 g/L'den 4 g/L'ye arttırılması durumunda ise Cr(VI) adsorpsiyon kapasitesinin daha hızlı azaldığı gözlemlenmiştir. Adsorban miktarının 4 g/L üzerinde olduğu durumlarda ise adsorpsiyon kapasitesi azalarak devam etmektedir. Buna karşılık (KÇAK) miktarının arttırılmasıyla % adsorpsiyonun belli bir değere kadar arttığı ve daha sonra yaklaşık sabit kaldığı ve adsorban miktarının artması % adsorpsiyonun fazla etkilemediği görülmüştür. Denge çalışmalarında optimum değer olarak 2 g/L bulunmuştur. Çalışmaların devamında kullanılacak adsorban miktarları 2 g/L olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.148. (KÇAK) için Cr(VI) iyonu adsorplanma kapasite ve % adsorpsiyon değerlerinin adsorban dozu ile değişimi

4.24.1.4. Metal konsantrasyonu değişimi etkisi

(KÇAK) yüzeyine sulu çözeltilerden Cr(VI) adsorpsiyonu farklı başlangıç Cr(VI) konsantrasyonlarında incelenmiştir. Şekil 4.149; farklı başlangıç konsantrasyonları değiştirilerek dengeye gelme durumunda çözeltide kalan konsantrasyonlar (C_e) ve adsorbanın birim kütlesi başına adsorplanan Cr(VI) miktarı (q_e) değişimi grafiklendirilmiştir. Başlangıç metal iyon miktarının artmasıyla adsorpsiyonda önce hızlı bir artış görülmekte, sonra sabit değerlerde (plato çizgisi) kalmıştır. (KÇAK) 'nin sınırlı sayıda aktif fonksiyonel grupları vardır ve sabit adsorban dozunda metal konsantrasyonu artışıyla adsorban yüzeyleri doymuş hale gelebilmektedir. Böylece sabit adsorban dozuna karşılık değişen konsantrasyonlar için farklı maksimum adsorpsiyon değerlerine ulaşılır ve daha fazla metal ilave etmek adsorpsiyon değerini fazla artırmaz.



Şekil 4.149. (KÇAK) için farklı başlangıç Cr(VI) iyonu konsantrasyonu ile adsorpsiyon kapasitesinin değişimi

4.24.2. Adsorpsiyon modellemesi

4.24.2.1. İzoterm modelleme

(KÇAK) ile Cr(VI) arasındaki adsorpsiyon çalışmalarında farklı Cr(VI) başlangıç konsantrasyonları hazırlanarak kesikli kap çalışmaları yapılmıştır. Bu çalışmaların sonucunda dengeye ulaşıldığında adsorplanan ve çözelti ortamında kalan Cr(VI) iyonları ölçülerek Freundlich, Langmuir, Scarthard ve D-R adsorpsiyon izotermine uyumluluğu incelenmiş, sonuçlar Çizelge 4.70 verilmiştir. Deneysel verilerin Freundlich izotermine ne kadar uyduğunu tespit etmek amacıyla eşitlik 1.6.'ya

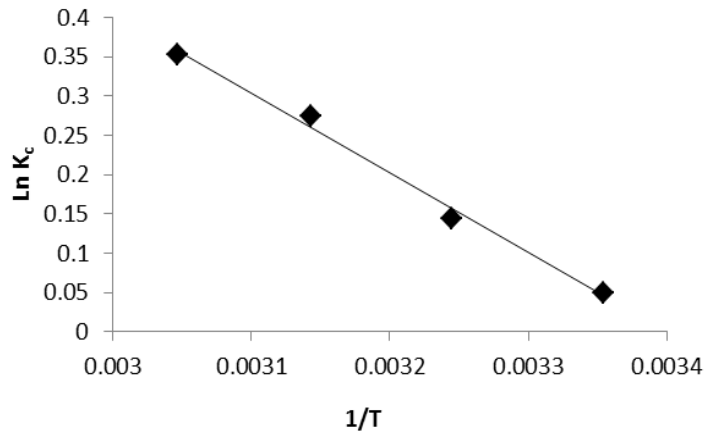
göre izotermi çizilmiştir. Freundlich eşitliğindeki K_f ve n değerleri hesaplanmıştır. n değeri 2.34 olarak bulunmuş olup bu değer 1-10 arasında olduğu için adsorpsiyonun verimli olduğu söylenilebilir. Dubinin-Radushkevich (D-R) İzotermi için eşitlik 1.7. kullanılarak adsorpsiyon izotermi çizilmiş, adsorpsiyon enerjisi E_{ad} değeri 17.15 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Ortalama adsorpsiyon enerjisi (E_{ad}) değerinin 16 kJ/mol'den yüksek olması; adsorpsiyonun daha çok kimyasal adsorpsiyonla gerçekleştiğini kuvvetlendirmektedir. Cr(VI) iyonları adsorpsiyonunda Scatchard eğrisi için eşitlik 1.10. kullanılır ve Q_s , K_s sabit değerler elde edilerek Çizelge 4.10'da gösterilmiştir. Bu izotermde Cr(VI) için R^2 değeri 0.95, maksimum kapasitesi 57.54 mg/g olarak bulunmuş olup Langmuir izotermi desteklediği sonucu çıkarılmıştır. Denge eğrisinin Langmuir izotermine uygunluğu araştırılmış ve eşitlik 1.3. kullanılarak Langmuir denkleminde q_m ve b katsayılar hesaplanıp Çizelge 4.70'de verilmiştir. Sonuç olarak çizilen izoterm karşılaştırıldığında Cr(VI) için Langmuir izotermi korelasyon katsayısı (R^2) değerinin 1'e çok yakın olması (R^2 ; 0.99) ve R_L değerleri 0.085 olması Langmuir izotermine daha uygun olduğunu göstermiştir. Langmuir izotermine göre q_m değeri 55.56 mg/g olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 4.70. Cr(VI) iyonunun (KÇAK) ile gideriminde izoterm sabitleri

Metal	Freundlich İzotermi			Langmuir İzotermi			Scatchard İzotermi			D-R İzotermi			
	K_f	n	R^2	q_m	b	R^2	Q_s	K_s	R^2	X_m	K	E	R^2
Cr(VI)	7.42	2.34	0.971	55.56	0.05	0.996	57.54	0.07	0.946	1.45	0.0017	17.15	0.894

4.24.2.2. Termodinamik modelleme

(KÇAK) ile Cr(VI) iyonları adsorpsiyonunda termodinamik parametreler (ΔH° , ΔS° ve ΔG°) hesaplanabilmesi için farklı sıcaklıklarda (25 °C, 35 °C, 45 °C ve 55 °C) denge adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Şekil 4.150'de çizilen grafiklerden ΔH° , ΔS° ve ΔG° değerleri hesaplanmış ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4.71'de verilmiştir.



Şekil 4.150. (KÇAK) ile Cr(VI) iyonunun sıcaklığa karşı dağılma katsayıları değişimi

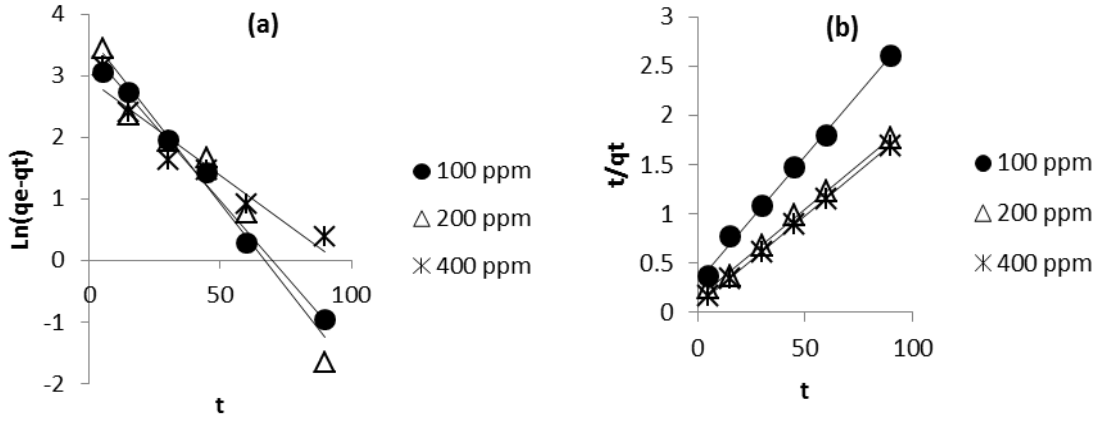
(KÇAK) ile Cr(VI) uzaklaştırılması için ΔH° ve ΔS° değerleri pozitif; ΔG° değerleri negatif olup reaksiyon kendiliğinden (spontane) olmaktadır. ΔS° değerlerinin pozitif çıkması adsorpsiyonla entropinin (düzensizliğin) arttığına işaretler. ΔH° değerlerinin pozitif olması ile metal iyonlarının adsorpsiyonun endotermik olup sıcaklığın artmasıyla beraber metal iyonlarının hareketliliği arttığı anlaşılmaktadır.

Çizelge 4.71. (KÇAK) üzerinde Cr(VI) iyonu adsorpsiyonu için termodinamik parametreler

Metal	ΔS° (J. K ⁻¹ .mol ⁻¹)	ΔH° (J.mol ⁻¹)	ΔG° (J.mol ⁻¹)			
			T=298.15 K	T=308.15 K	T=318.15 K	T=328.15 K
Cr(VI)	28.79146	8466.115	-118.06	-405.975	-693.889	-981.804

4.24.2.3. Kinetik modelleme

Kinetik parametrelerin belirlenmesi için Şekil 4.151’de Cr(VI) iyonu başlangıç konsantrasyon değiştirilerek (100, 200 ve 400 ppm) yapılan kinetik çalışmalarından elde edilen veriler yalancı birinci ve yalancı ikinci derece kinetik modeller uygulanmıştır. Cr(VI)’nın regresyon katsayısı (R^2) değerleri 1’e daha yakın bulunmuş ve yalancı ikinci derece kinetik modelinde hesaplanan q_e değerleri ile deneylerden elde edilen q_e değerleri birbirine daha yakın sonuçlar verdiği için yalancı ikinci derece kinetik modeli daha uygun olduğu görülmüştür (Çizelge 4.72).



Şekil 4.151. (KÇAK) üzerine Cr(VI) adsorpsiyonu sonuçlarının farklı konsantrasyonlarda yalancı birinci ve yalancı ikinci dereceden hız eşitliğine uygulanabilirliği **a)** Cr(VI)-yalancı birinci derece **b)** Cr(VI)-yalancı ikinci derece

Çizelge 4.72. (KÇAK) üzerine Cr(VI) adsorpsiyonunun farklı konsantrasyonlarda elde edilen kinetik parametreleri

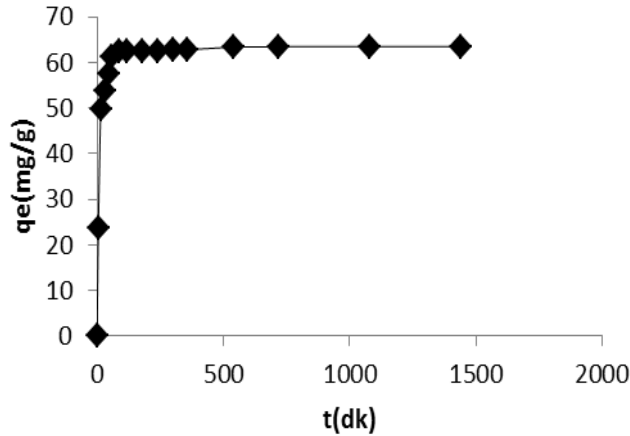
Metal	C_0	qe_{dny}	Yalancı 1. derece model			Yalancı 2. derece model		
			k_1	qe_{hsp}	R^2	k_2	qe_{hsp}	R^2
Cr(VI)	100	34.86	0.049	29.82	0.991	0.0022	39.22	0.996
Cr(VI)	200	51.24	0.054	38.14	0.949	0.0031	54.95	0.996
Cr(VI)	400	54.60	0.031	18.47	0.923	0.0045	55.56	0.999

4.25. Cr(VI) Adsorpsiyonu- Fe₃O₄ DOPLANMIŞ KAYISI ÇEKİRDEĞİ KABUĞU AKTİF KARBON

4.25.1. (*m*-KÇAK) adsorpsiyon çalışmaları

4.25.1.1. Temas süresinin etkisi

Adsorpsiyon işlemlerinde dengeye ulaşma süresinin kısa olması prosesin ekonomik uygulanabilir olmasını gösteren önemli bir parametredir. Cr(VI) iyonunun manyetik kayısı çekirdeği kabuğu aktif karbon (*m*-KÇAK) üzerine adsorpsiyonunda temas süresinin etkisi araştırılmıştır. Farklı temas sürelerine karşı (*m*-KÇAK)'nın Cr(VI) adsorplama kapasitesindeki değişim Şekil 4.152'de gösterilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi Cr(VI) adsorpsiyonu süresinin artmasına bağlı olarak adsorplama kapasitesi ilk 30 dakika içerisinde hızlı bir şekilde artmıştır. 30-60 dakikalar arasında ise adsorplama kapasitesindeki artış yavaşlamıştır. 60. dakikadan sonra süre uzasa bile etkin adsorplama kapasitelerinde artışların önemsenmeyecek kadar az olduğu ve sistemin dengeye geldiği görülmüştür. (*m*-KÇAK)'nin Cr(VI) iyonları için yapılan çalışmada dengeye ulaştığı süre 60 dakika olarak alınmış ve çalışmanın diğer kısımlarında bu temas süreleri uygulanmıştır.

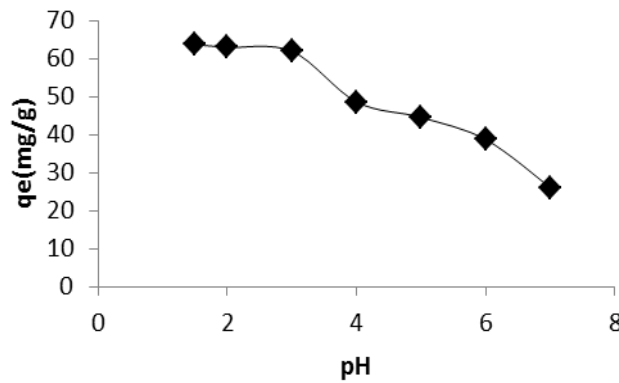


Şekil 4.152. (*m*-KÇAK) ile Cr(VI) iyonu zamanla adsorpsiyonu

Bayazit ve Kerkez'in, 2014, ticari olarak satın aldıkları MWCNT ve aktif karbonu manyetik hale getirdikten sonra sulu çözeltilerden Cr(VI) adsorpsiyon çalışmalarında zamanın adsorpsiyon prosesine etkisini incelemişler ve optimum süreyi her iki manyetik malzeme içinde 60 dakika olarak kabul etmişlerdir.

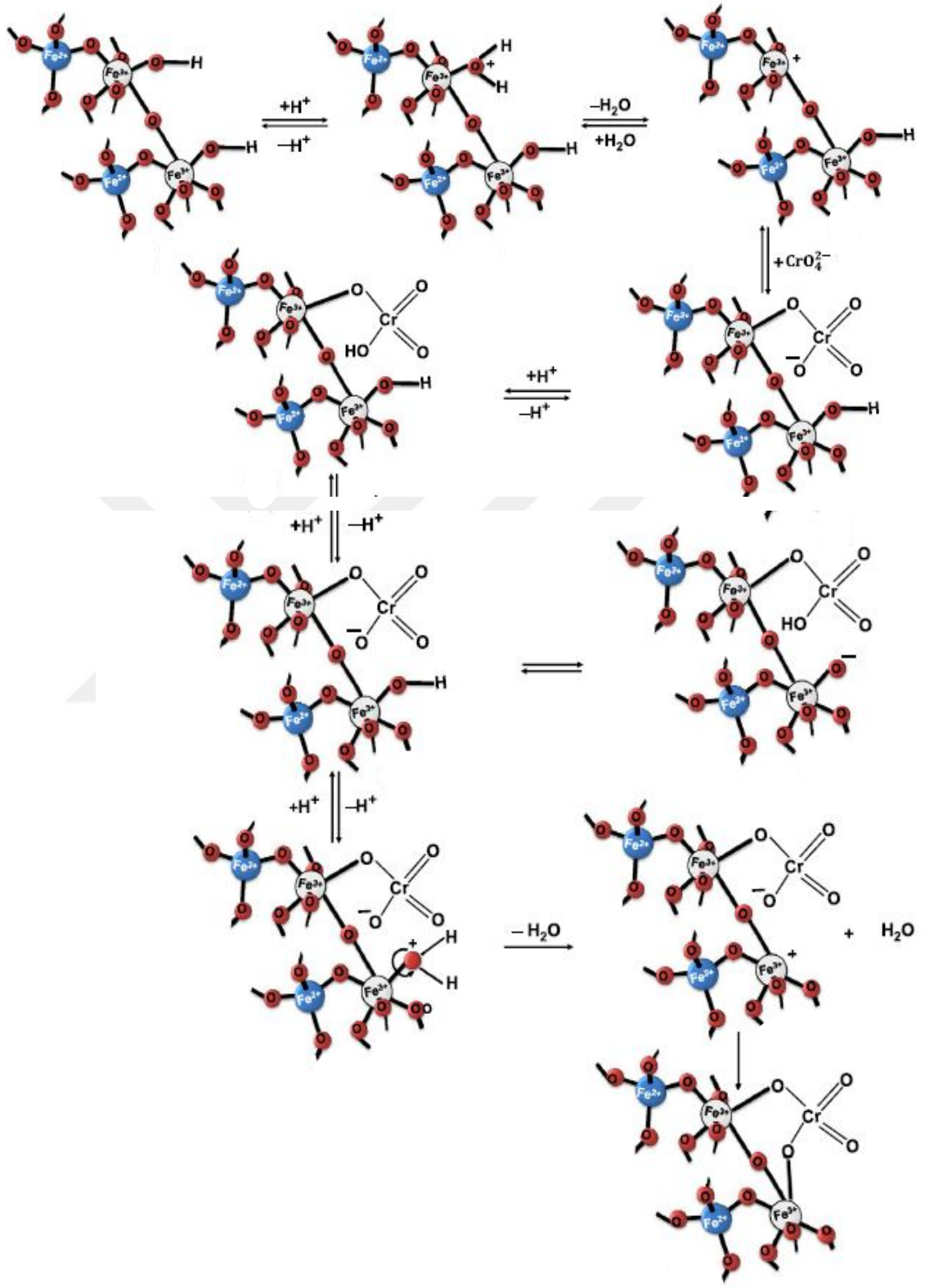
4.25.1.2. pH etkisi

Sulu çözeltilerden Cr(VI) iyonlarının (*m*-KÇAK) ile adsorpsiyonunda, farklı pH değerlerinde hazırlanan çözeltiler ile adsorpsiyon çalışmaları yapılarak (*m*-KÇAK)'nin Cr(VI) adsorpsiyon kapasiteleri hesaplanmıştır. Yapılan çalışmalarda pH değişimin önemli olduğu gözükmemektedir. Şekil 4.153'de (*m*-KÇAK)'nin pH değişimiyle Cr(VI) iyonları denge ulaşıldığında adsorpsiyon etkin kapasitesi değerleri verilmiştir.



Şekil 4.153. (*m*-KÇAK) için Cr(VI) iyonu adsorplanma kapasitelerinin pH ile değişimi

Şekil 4.153'den çıkarılan sonuçlarda; her iki metal için pH 2.0 civarında metal iyonların adsorplanma kapasitesi düşüktür. (*m*-KÇAK) ile Cr(VI) çalışmalarında pH etkisini şu şekilde açıklayabiliriz; kromu yüksek miktarda tutma aralığı 1.5-3.5 arasında olurken maksimum pH noktası 2 olarak grafikte gözükmemektedir. pH 3'den sonra kapasitede düşme başlamıştır. Cr(VI) için maksimum tutma pH düşük olduğu durumlarda gözlemlenmiştir. Magnetit Fe^{2+} ve Fe^{3+} iyonlarını ihtiva etmektedir magnetit materyal olarak sınıflandırılır (Rajput ve ark., 2016). Yüksek miktarda pH 2 de olmasının nedeni aktif karbon yüzeyinin magnetitten dolayı $FeOH_2^+$ grupları bulundurmasıdır. Burada bir Cr(VI) iyonları ile pozitif yüklenmiş yüzey arasında elektrostatik etkileşim söz konusudur. Buna benzer sonuçlar daha önceden (Pehlivan ve Altun, 2008)'de verilmiştir. Bunu takiben asidik şartlarda doplanmış demir tarafından Cr(VI) türlerinin bir kısmının Cr(III)'e indirgemesi gerçekleşebilir (Koby, 2004). Şekil 4.154.'de görüldüğü gibi aktif karbon yüzeyinde bulunan magnetit iskeleti Fe^{2+} ve Fe^{3+} kısımlarından oluşur. CrO_4^{2-} iyonları için adsorpsiyonu Fe^{2+} ve Fe^{3+} kısımlarının her ikisinin kontrolündedir. Cr(VI) iyonları Fe-O-Cr şeklinde adsorban yüzeyi ile her iki taraftan şelat bağları oluşturmaktadır (Rajput ve ark., 2016)

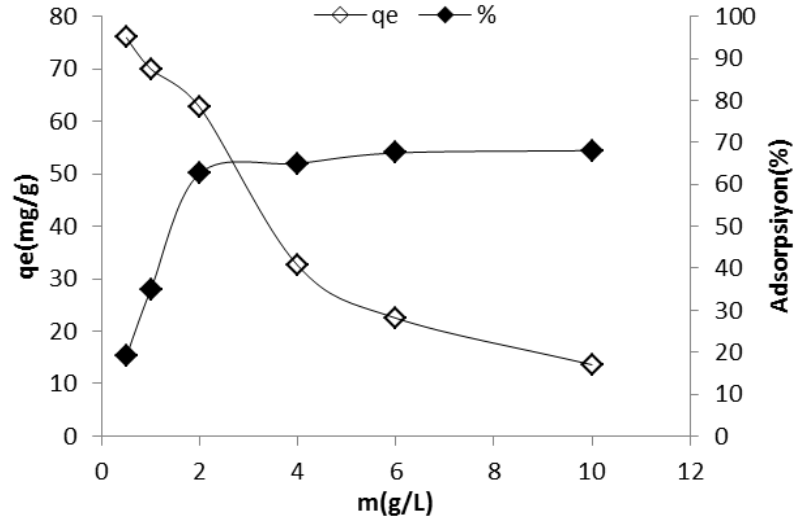


Şekil 4.154. (*m*-KÇAK) yüzeyindeki magnetit kısımlarda Cr(VI) adsorpsiyonu (Rajput ve ark., 2016)

pH 3.5 üstüne çıkılınca yüzeyde bulunan FeOH_2^+ kısımlarının FeO^- formuna dönüşümü artar burada anyonik krom türleri ile yüzey arasındaki elektrostatik etkileşim düşmeye başlar. Bununla birlikte elektrostatik itme artma yönündedir ve böylelikle Cr(VI) iyonları yüksek pH'larda çok az tutulmaktadır. Diğer taraftan pH artırıldığı zaman çözeltideki OH^- iyonları konsantrasyonu artacağı için bunlar Cr(VI) iyonları ile rekabete girecektir. Böylelikle Cr(VI) iyonları ve aktif karbon yüzeyindeki negatif yüklü gruplarla itme olacaktır ve adsorpsiyon azalacaktır. Bu nedenle pH değeri 4'ün üzerinde olduğu zaman Cr(VI) adsorpsiyonu azalmıştır. Verilen sonuçlara bakıldığında (*m-KÇAK*) ile Cr(VI) gideriminde optimum pH değeri 3 olarak kabul edilmiştir

4.25.1.3. Adsorban miktarı etkisi

(*m-KÇAK*) dozunun Cr(VI) adsorpsiyonuna etkisini incelemek amacıyla 1.0-10.0 g/L arasında değiştirilerek miktarlarda (*m-KÇAK*) alınmış ve bir seri Cr(VI) adsorpsiyonu deneyleri yapılmıştır. Şekil 4.155'de değişen (*m-KÇAK*) miktarına karşı adsorpsiyon kapasiteleri ve % adsorpsiyon değerleri grafiklendirilmiştir. (*m-KÇAK*) miktarının 1 g/L'den 2 g/L'ye arttırılması durumunda adsorpsiyon kapasitesinde bir miktar azalma olmuş, 2 g/L'den 4 g/L'ye arttırılması durumunda ise Cr(VI) adsorpsiyon kapasitesinin daha hızlı azaldığı gözlemlenmiştir. Adsorban miktarının 4 g/L üzerinde olduğu durumlarda ise adsorpsiyon kapasitesi azalarak devam etmektedir. Buna karşılık (*m-KÇAK*) miktarının arttırılmasıyla % adsorpsiyonun belli bir değere kadar arttığı ve daha sonra yaklaşık sabit kaldığı ve adsorban miktarının artması % adsorpsiyonun fazla etkilemediği görülmüştür. Denge çalışmalarında optimum değer olarak 2 g/L bulunmuştur. Çalışmaların devamında kullanılacak adsorban miktarları 2 g/L olarak belirlenmiştir.

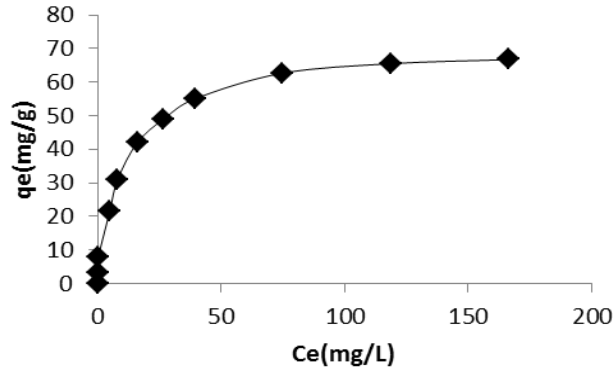


Şekil 4.155. (*m*-KÇAK) için Cr(VI) iyonu adsorplanma kapasite ve % adsorpsiyon değerlerinin adsorban dozu ile değişimi

4.25.1.4. Metal konsantrasyonu değişimi etkisi

Cr(VI)'den farklı konsantrasyonlardan alınarak hazırlanan çözeltiler (*m*-KÇAK) ile muamele edilerek ile Cr(VI) arasındaki denge çalışmaları yapılmıştır. Sonuçlardan Şekil 4.156; farklı başlangıç konsantrasyonları değiştirilerek dengeye gelme durumunda çözeltilde kalan konsantrasyonlar (C_e) ve adsorbanın birim kütlesi başına adsorplanan Cr(VI) miktarı (q_e) değişimi grafiklendirilmiştir.

Başlangıç metal iyon miktarının artmasıyla adsorpsiyonda önce hızlı bir artış görülmekte, sonra sabit değerlerde (plato çizgisi) kalmıştır. (*m*-KÇAK) 'nin sınırlı sayıda aktif fonksiyonel grupları vardır ve sabit adsorban dozunda metal konsantrasyonu artışıyla adsorban yüzeyleri doygun hale gelebilmektedir. Böylece sabit adsorban dozuna karşılık değişen konsantrasyonlar için farklı maksimum adsorpsiyon değerlerine ulaşılır ve daha fazla metal ilave etmek adsorpsiyon değerini fazla artırmaz.



Şekil 4.156. (*m*-KÇAK) için farklı başlangıç Cr(VI) iyonu konsantrasyonu ile adsorpsiyon kapasitesinin değişimi

4.25.2. Adsorpsiyon modellemesi

4.25.2.1. İzoterm modelleme

Stok Cr(VI) çözeltisinden farklı konsantrasyonlarda hazırlanan bir seri numunenin (*m*-KÇAK) ile adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Dengeye ulaşıldıktan sonra çözelti ortamında kalan metal miktarları UV-vis. ile ölçülmüştür. Elde edilen veriler kullanılarak adsorpsiyon prosesinin Freundlich, Langmuir, Scatchard ve D-R adsorpsiyon izotermine uyumluluğu analiz edilmiştir. Sonuçlar Çizelge 4.73 verilmiştir. Deneysel verilerin Freundlich izotermine ne kadar uyduğunu tespit etmek amacıyla eşitlik 1.6.'ya göre izotermi çizilmiştir. Freundlich eşitliğindeki K_f ve n değerleri hesaplanmıştır. n değeri 2.36 olarak bulunmuş olup bu değer 1-10 arasında olduğu için adsorpsiyonun verimli olduğu ve $R^2 \geq 0.95$ olduğu için Freundlich izotermine uymaktadır. Dubinin-Radushkevich (D-R) İzotermi için eşitlik 1.7. kullanılarak adsorpsiyon izotermi çizilmiş, adsorpsiyon enerjisi E_{ad} değeri 15.43 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Ortalama adsorpsiyon enerjisi (E_{ad}) değerinin 16 kJ/mol'den yüksek olması; adsorpsiyonun daha çok kimyasal adsorpsiyonla gerçekleştiğini kuvvetlendirmektedir. Cr(VI) iyonları adsorpsiyonunda Scatchard eğrisi için eşitlik 1.10. kullanılır ve Q_s , K_s sabit değerler elde edilerek Çizelge 4.10'da gösterilmiştir. Bu izotermde Cr(VI) için R^2 değeri 0.99, maksimum kapasitesi 71.13 mg/g olarak bulunmuş olup Langmuir izotermine desteklediği sonucu çıkarılmıştır. Denge eğrisinin Langmuir izotermine uygunluğu araştırılmış ve eşitlik 1.3. kullanılarak Langmuir denkleminde q_m ve b katsayılar hesaplanıp Çizelge 4.73'de verilmiştir. Sonuç olarak çizilen izoterm karşılaştırıldığında Cr(VI) için Langmuir izotermi korelasyon katsayısı (R^2) değerinin 1'e çok yakın olması (R^2 ; 0.99) ve R_L değerleri 0.039 olması

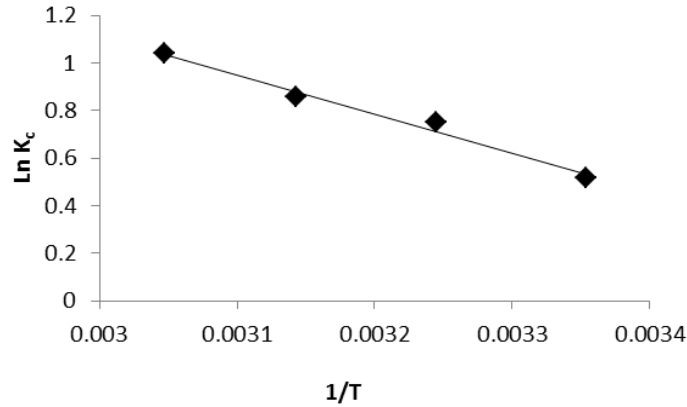
Langmuir izotermine daha uygun olduğunu göstermiştir. Langmuir izotermine göre q_m değeri 69.44 mg/g olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 4.73. Cr(VI) iyonunun (*m*-KÇAK) ile gideriminde izoterm sabitleri

Metal	Freundlich İzotermi			Langmuir İzotermi			Scatchard İzotermi			D-R İzotermi			
	K_f	n	R^2	q_m	b	R^2	Q_s	K_s	R^2	X_m	K	E	R^2
Cr(VI)	10.39	2.36	0.959	69.44	0.12	0.997	71.13	0.09	0.995	2.00	0.0021	15.43	0.957

4.25.2.2. Termodinamik modelleme

(*m*-KÇAK) ile Cr(VI) giderim termodinamik özelliklerini tespit etmek için farklı sıcaklıklarda (25 °C, 35 °C, 45 °C ve 55 °C) yapılan deneylerden elde edilen verileri kullanarak Şekil 4.157’de çizilmiştir. Bu grafiklerden yararlanılarak ΔH° , ΔS° ve ΔG° değerleri hesaplanmış ve sonuçları Çizelge 4.74’de verilmiştir.



Şekil 4.157. (*m*-KÇAK) ile Cr(VI) iyonunun sıcaklığa karşı dağılım katsayıları değişimi

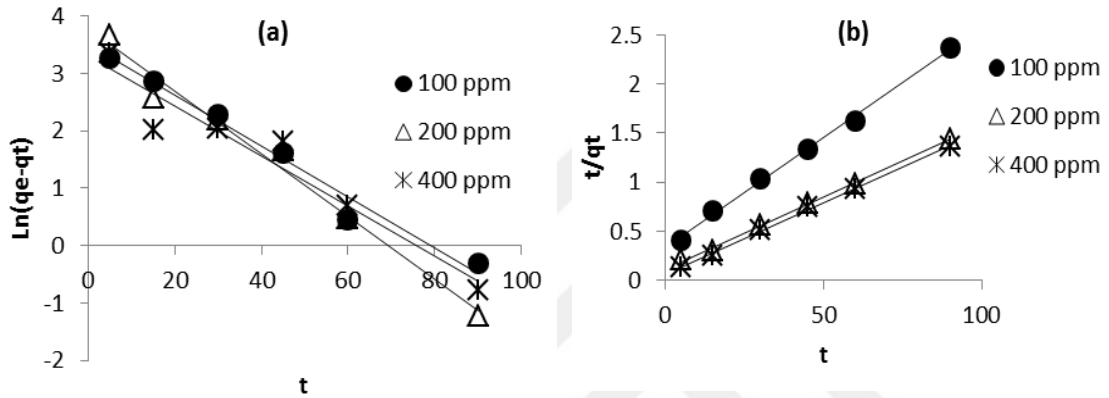
(*m*-KÇAK) ile Cr(VI) uzaklaştırılması için ΔH° ve ΔS° değerleri pozitif; ΔG° değerleri negatif olup reaksiyon kendiliğinden (spontane) olmaktadır. ΔS° değerlerinin pozitif çıkması adsorpsiyonla entropinin (düzensizliğin) arttığına işaret eder. ΔH° değerlerinin pozitif olması ile metal iyonlarının adsorpsiyonun endotermik olup sıcaklığın artmasıyla beraber metal iyonlarının hareketliliği arttığı anlaşılmaktadır.

Çizelge 4.74. (*m*-KÇAK) üzerinde Cr(VI) iyonu adsorpsiyonu için termodinamik parametreler

Metal	ΔS°	ΔH°	ΔG° (J.mol ⁻¹)			
	(J. K ⁻¹ .mol ⁻¹)	(J.mol ⁻¹)	T=298.15 K	T=308.15 K	T=318.15 K	T=328.15 K
Cr(VI)	50.16	13624.19	-1330.35	-1831.93	-2333.5	-2835.08

4.25.2.3. Kinetik modelleme

Kinetik çalışmaları için farklı konsantrasyonlarda (100, 200 ve 400 ppm) yapılan çalışmalar sonucu elde edilen veriler Şekil 4.158’de yalancı birinci ve yalancı ikinci derece kinetik modelleri uygulanmıştır. Cr(VI)’nın regresyon katsayısı (R^2) değerleri 1’e daha yakın bulunmuş ve yalancı ikinci derece kinetik modelinde hesaplanan q_e değerleri ile deneylerden elde edilen q_e değerleri birbirine daha yakın sonuçlar verdiği için yalancı ikinci derece kinetik modeli daha uygun olduğu görülmüştür (Çizelge 4.75).



Şekil 4.158. (*m*-KÇAK) üzerine Cr(VI) adsorpsiyonu sonuçlarının farklı konsantrasyonlarda yalancı birinci ve yalancı ikinci dereceden hız eşitliğine uygulanabilirliği a) Cr(VI)-yalancı birinci derece b) Cr(VI)-yalancı ikinci derece

Çizelge 4.75. (*m*-KÇAK) üzerine Cr(VI) adsorpsiyonunun farklı konsantrasyonlarda elde edilen kinetik parametreleri

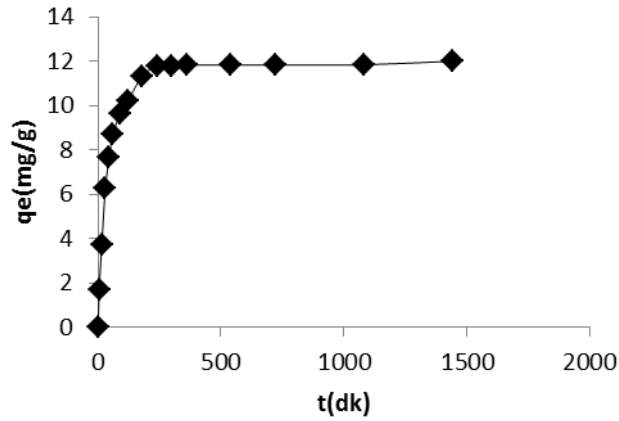
Metal	C_0	$q_{e_{dny}}$	Yalancı 1. derece model			Yalancı 2. derece model		
			k_1	$q_{e_{hsp}}$	R^2	k_2	$q_{e_{hsp}}$	R^2
Cr(VI)	100	38.63	0.044	33.28	0.980	0.0015	44.64	0.997
Cr(VI)	200	62.67	0.055	43.73	0.980	0.0019	68.03	0.998
Cr(VI)	400	66.74	0.044	27.07	0.927	0.0036	68.97	0.998

4.26. Cr(VI) Adsorpsiyonu- ERİK ÇEKİRDEĞİ KABUĞU

4.26.1. Erik çekirdeği kabuğu adsorpsiyon çalışmaları

4.26.1.1. Temas süresinin etkisi

Şekil 4.159'da Cr(VI)'nın (EÇK) ile gideriminde temas süresine bağlı olarak Cr(VI) adsorpsiyon kapasitesinde meydana gelen değişim görülmektedir. Cr(VI) adsorpsiyonu süresinin artmasına bağlı olarak adsorplama kapasitesi ilk 60 dakika içerisinde hızlı bir şekilde artmıştır. 60-240 dakikalar arasında ise adsorplama kapasitesindeki artış yavaşlamıştır. 240. dakikadan sonra süre uzasa bile etkin adsorplama kapasitelerinde artışların önemsenmeyecek kadar az olduğu ve sistemin dengeye geldiği görülmüştür. (EÇK)'nin Cr(VI) iyonları için yapılan çalışmada dengeye ulaştığı süre 240 dakika olarak alınmış ve çalışmanın diğer kısımlarında bu temas süreleri uygulanmıştır.

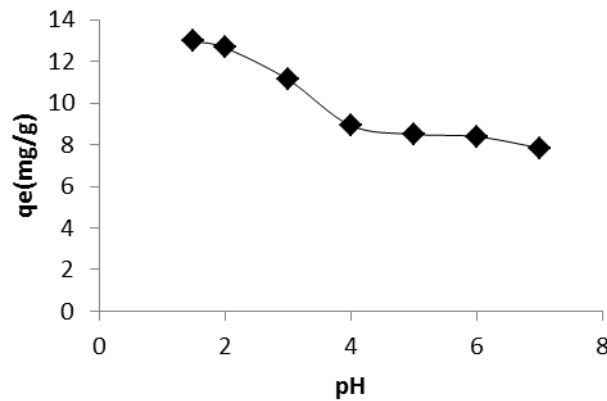


Şekil 4.159. (EÇK) ile Cr(VI) iyonu zamanla adsorpsiyonu

4.26.1.2. pH etkisi

Cr(VI) iyonlarının (EÇK) ile adsorpsiyonunda, farklı pH değerlerinde hazırlanan çözeltiler ile adsorpsiyon çalışmaları yapılarak (EÇK)'nin Cr(VI) adsorpsiyon kapasiteleri hesaplanmıştır. (EÇK) ile Cr(VI) iyonlarının gideriminde kompleks oluşum, elektrostatik etkileşim, iyon değişimi ve yüzey adsorpsiyonu gibi mekanizmaların etkili olduğu düşünülmektedir. Yapılan çalışmalarda pH değişimin önemli olduğu gözükmemektedir. Şekil 4.160'da (EÇK)'nin pH değişimiyle Cr(VI) iyonları denge ulaşıldığında adsorpsiyon etkin kapasitesi değerleri verilmiştir. (EÇK) ile Cr(VI)'nın

adsorpsiyonunda, pH 2.0 civarında Cr(VI) adsorplama kapasitesinin maksimum olduğunu görmekteyiz. Bunun sebebi, (EÇK) yüzey yükünün ortam pH'ından etkilenmesidir. Kuvvetli asidik ortamlarda (EÇK) yüzeyinde bulunan belirli fonksiyonel gruplar protonasyona uğrarlar. Böylece biyokütle yüzeyi pozitif yüklü polimatriks olarak davranarak negatif yüklü iyonları çeker. Düşük pH değerlerinde Cr(VI)'nın daha çok HCrO_4^- ve CrO_4^{2-} anyonik türleri hakimdir. Bu sebeple düşük pH değerlerinde kromat iyonlarının tutunduğu yada pozitif iyonlarının tutunmadığı söylenebilir. Yüksek pH değerlerinde ise Cr(VI) adsorpsiyon kapasitesi çok azdır. pH'nın artması ile ($\text{pH} > 4$) (EÇK) yüzeyindeki fonksiyonel grupların protonasyonu azalır ve negatif yüklü gibi davranmaya başlar. Bunun sonucu olarak da yüzeye pozitif iyonları bağlar (Farooq ve ark., 2010). Cr(VI) iyonlarının uzaklaştırılmasında düşük pH'larda az da olsa bir miktar Cr(VI) iyonları Cr(III)'e indirgenmiştir. (EÇK) ile Cr(VI)'nın adsorpsiyonunda, pH 2 civarında arasında adsorpsiyon artmakta ve pH 3 civarında azalma başlamıştır. pH değeri 4'ün üzerinde olduğu zaman Cr(VI) adsorpsiyonunun azaldığı gözlemlenmiştir.

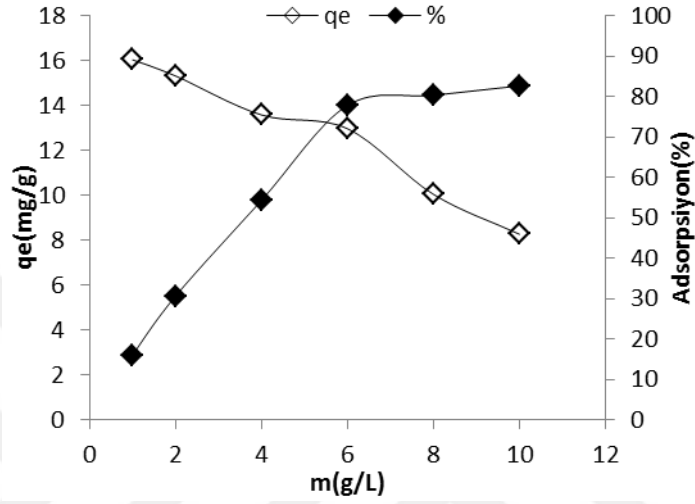


Şekil 4.160. (EÇK) için Cr(VI) iyonu adsorplanma kapasitelerinin pH ile değişimi

4.26.1.3. Adsorban miktarı etkisi

(EÇK)'nin dozunun Cr(VI) adsorpsiyonuna etkisi 1.0-10.0 g/L arasında farklı dozlar kullanılarak incelenmiştir. Sonuçlardan Şekil 4.161'de değişen (EÇK) dozuna karşı Cr(VI) adsorplama kapasiteleri ve % adsorpsiyon değerleri grafiklendirilmiştir. (EÇK) miktarının 1 g/L'den 6 g/L'ye arttırılması durumunda adsorpsiyon kapasitesinde bir miktar azalma olmuş, 6 g/L'den 8 g/L'ye arttırılması durumunda ise Cr(VI) adsorpsiyon kapasitesinin daha hızlı azaldığı gözlemlenmiştir. Adsorban miktarının 8 g/L üzerinde olduğu durumlarda ise adsorpsiyon kapasitesi azalarak devam etmektedir.

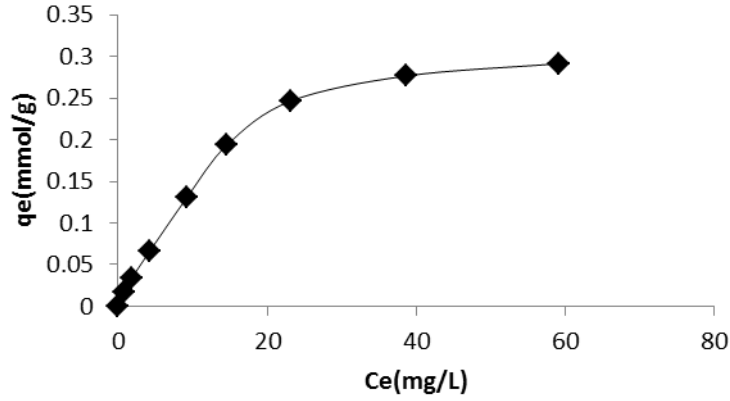
Buna karşılık (EÇK) miktarının arttırılmasıyla % adsorpsiyonun belli bir değere kadar arttığı ve daha sonra yaklaşık sabit kaldığı ve adsorban miktarının artması % adsorpsiyonun fazla etkilemediği görülmüştür. Denge çalışmalarında optimum değer olarak 6 g/L bulunmuştur. Çalışmaların devamında kullanılacak adsorban miktarları 6 g/L olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.161. (EÇK) için Cr(VI) iyonu adsorplanma kapasite ve % adsorpsiyon değerlerinin adsorban dozu ile değişimi

4.26.1.4. Metal konsantrasyonu değişimi etkisi

(EÇK)'nin Cr(VI) adsorpsiyonuna konsantrasyon etkisini belirleyebilmek için (EÇK) ile farklı başlangıç konsantrasyonlarda Cr(VI) çözeltileri ile muamele edilmiştir. Şekil 4.162; farklı başlangıç konsantrasyonları değiştirilerek dengeye gelme durumunda çözeltilerde kalan konsantrasyonlar (C_e) ve adsorbanın birim kütlesi başına adsorplanan Cr(VI) miktarı (q_e) değişimi grafiklendirilmiştir. Başlangıç metal iyon miktarının artmasıyla adsorpsiyonda önce hızlı bir artış görülmekte, sonra sabit değerlerde (plato çizgisi) kalmıştır. (EÇK) 'nin sınırlı sayıda aktif fonksiyonel grupları vardır ve sabit adsorban dozunda metal konsantrasyonu artışıyla adsorban yüzeyleri doygun hale gelebilmektedir. Böylece sabit adsorban dozuna karşılık değişen konsantrasyonlar için farklı maksimum adsorpsiyon değerlerine ulaşılır ve daha fazla metal ilave etmek adsorpsiyon değerini fazla artırmaz.



Şekil 4.162. (EÇK) için farklı başlangıç Cr(VI) iyonu konsantrasyonu ile adsorpsiyon kapasitesinin değişimi

4.26.2. Adsorpsiyon modellemesi

4.26.2.1. İzoterm modelleme

(EÇK) ile Cr(VI) arasındaki adsorpsiyon çalışmalarında farklı Cr(VI) başlangıç konsantrasyonları alınarak kesikli kap çalışmalarında, adsorplama kapasiteleri hesaplanmıştır. Bu çalışmaların sonucunda dengeye ulaşıldığında adsorplanan ve çözelti ortamında kalan Cr(VI) iyonları ölçülerek Freundlich, Langmuir, Scatchard ve D-R adsorpsiyon izotermine uyumluluğu incelenmiş, sonuçlar Çizelge 4.76 verilmiştir. Deneysel verilerin Freundlich izotermine ne kadar uyduğunu tespit etmek amacıyla eşitlik 1.6.'ya göre izotermi çizilmiştir. Freundlich eşitliğindeki K_f ve n değerleri hesaplanmıştır. n değeri 1.78 olarak bulunmuş olup bu değer 1-10 arasında olduğu için adsorpsiyonun verimli olduğu söylenilebilir. Dubinin-Radushkevich (D-R) İzotermi için eşitlik 1.7. kullanılarak adsorpsiyon izotermi çizilmiş, adsorpsiyon enerjisi E_{ad} değeri 12.91 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Ortalama adsorpsiyon enerjisi (E_{ad}) değerinin 8-16 kJ/mol aralığında olması; adsorpsiyonun, kimyasal adsorpsiyon ile ilgili olabileceği ve adsorpsiyonun iyon değiştirme şeklinde olabileceğini kuvvetlendirmektedir. Scatchard İzotermi için eşitlik 1.10. kullanılarak çizilen izotermi elde edilen veriler Langmuir izotermine desteklemektedir. Cr(VI) iyonları adsorpsiyonunda Scatchard eğrisi için eşitlik 1.10. kullanılır ve Q_s , K_s sabit değerler elde edilerek Çizelge 4.10'da gösterilmiştir. Bu izotermde Cr(VI) için R^2 değeri 0.91, maksimum kapasitesi 19.97 mg/g olarak bulunmuş olup Langmuir izotermine desteklediği sonucu çıkarılmıştır. Denge eğrisinin Langmuir izotermine uygunluğu

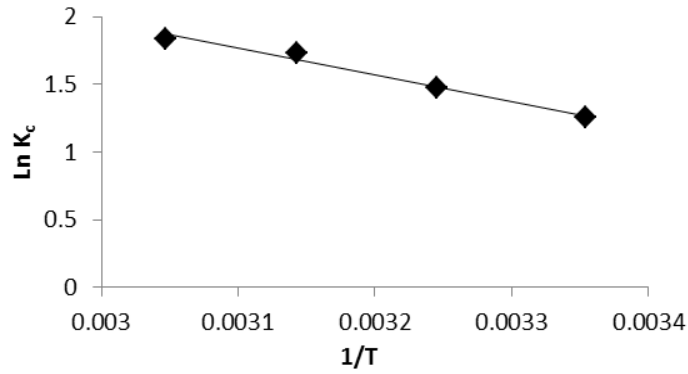
araştırılmış ve eşitlik 1.3. kullanılarak Langmuir denkleminde q_m ve b katsayılar hesaplanıp Çizelge 4.76'da verilmiştir. Sonuç olarak çizilen izotermier karşılaştırıldığında Cr(VI) için Langmuir izotermi korelasyon katsayısı (R^2) değerinin 1'e çok yakın olması (R^2 ; 0.99) ve R_L değerleri 0.112 olması Langmuir izotermine uygun olduğunu göstermiştir. Langmuir izotermine göre q_m değeri 17.30 mg/g olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 4.76. Cr(VI) iyonunun (EÇK) ile gideriminde izoterm sabitleri

Metal	Freundlich İzotermi			Langmuir İzotermi			Scatchard İzotermi			D-R İzotermi			
	K_f	n	R^2	q_m	b	R^2	Q_s	K_s	R^2	X_m	K	E	R^2
Cr(VI)	1.49	1.78	0.901	17.30	0.08	0.995	19.97	0.06	0.913	0.64	0.0030	12.91	0.816

4.26.2.2. Termodinamik modelleme

(EÇK) ile Cr(VI) giderim termodinamik özelliklerini tespit etmek için farklı sıcaklıklarda (25 °C, 35 °C, 45 °C ve 55 °C) yapılan deneylerden elde edilen verileri kullanılarak Şekil 4.163'de çizilmiştir. Bu grafiklerden yararlanılarak ΔH° , ΔS° ve ΔG° değerleri hesaplanmış ve sonuçları Çizelge 4.77'de verilmiştir.



Şekil 4.163. (EÇK) ile Cr(VI) iyonunun sıcaklığa karşı dağılım katsayıları değişimi

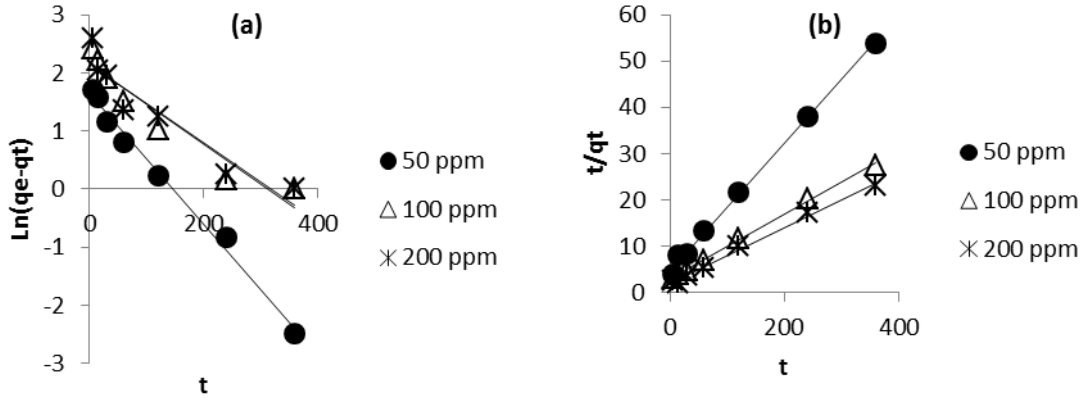
(EÇK) ile Cr(VI) uzaklaştırılması için ΔH° ve ΔS° değerleri pozitif, ΔG° değerleri negatif olup reaksiyon kendiliğinden (spontane) olmaktadır. ΔS° değerlerinin pozitif çıkması adsorpsiyonla entropinin (düzensizliğin) arttığına işaretler. ΔH° değerlerinin pozitif olması ile metal iyonlarının adsorpsiyonun endotermik olup sıcaklığın artmasıyla beraber metal iyonlarının hareketliliği arttığı anlaşılmaktadır.

Çizelge 4.77. (EÇK) üzerinde Cr(VI) iyonu adsorpsiyonu için termodinamik parametreler

Metal	ΔS° (J. K ⁻¹ mol ⁻¹)	ΔH° (J.mol ⁻¹)	ΔG° (J.mol ⁻¹)			
			T=298.15 K	T=308.15 K	T=318.15 K	T=328.15 K
Cr(VI)	65.67	16425.93	-3152.44	-3809.11	-4465.77	-5122.43

4.26.2.3. Kinetik modelleme

Adsorpsiyon temas süresi ile ilgili çalışmalarda kinetik modellemeler yapılarak (EÇK)-Cr(VI) adsorpsiyon kinetiği incelenmiştir. Şekil 4.164’de farklı konsantrasyonlarda (50, 100 ve 200 ppm) elde edilen verilere (EÇK) için yalancı birinci ve yalancı ikinci derece kinetik modelleri uygulanmıştır. Cr(VI)’nın regresyon katsayısı (R^2) değerleri 1’e daha yakın bulunmuş ve yalancı ikinci derece kinetik modelinde hesaplanan q_e değerleri ile deneylerden elde edilen q_e değerleri birbirine daha yakın sonuçlar verdiği için yalancı ikinci derece kinetik modeli daha uygun olduğu görülmüştür (Çizelge 4.78)



Şekil 4.164. (EÇK) üzerine Cr(VI) adsorpsiyonu sonuçlarının farklı konsantrasyonlarda yalancı birinci ve yalancı ikinci dereceden hız eşitliğine uygulanabilirliği **a)** Cr(VI)-yalancı birinci derece **b)** Cr(VI)-yalancı ikinci derece

Çizelge 4.78. (EÇK) üzerine Cr(VI) adsorpsiyonunun farklı konsantrasyonlarda elde edilen kinetik parametreleri

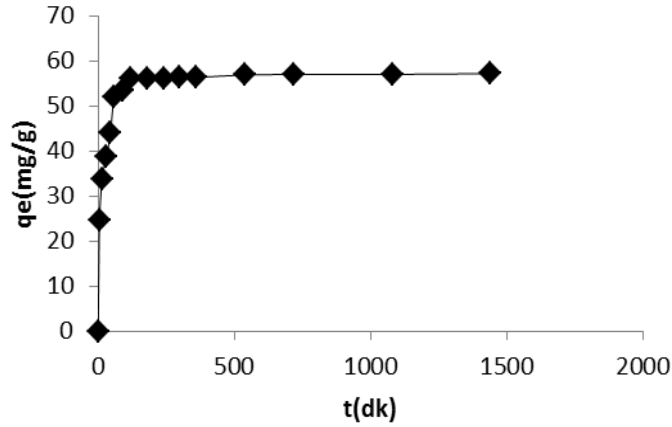
Metal	C_0	qe_{dny}	Yalancı 1. derece model			Yalancı 2. derece model		
			k_1	qe_{hsp}	R^2	k_2	qe_{hsp}	R^2
Cr(VI)	50	6.76	0.011	5.11	0.989	0.0041	7.26	0.992
Cr(VI)	100	12.98	0.007	8.45	0.912	0.0017	14.31	0.997
Cr(VI)	200	15.34	0.006	8.52	0.901	0.0019	16.56	0.997

4.27. Cr(VI) Adsorpsiyonu- ERİK ÇEKİRDEĞİ KABUĞU AKTİF KARBON

4.27.1. (EÇAK) adsorpsiyon çalışmaları

4.27.1.1. Temas süresinin etkisi

Cr(VI) iyonunun erik çekirdeği kabuğundan üretilen aktif karbon (EÇAK) üzerine adsorpsiyonu dengeye ulaşması için gereken temas süresinin bulunması için bir dizi adsorpsiyon deneyi yapılmıştır. Farklı temas sürelerine bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesinin değişimi Şekil 4.165’de verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi Cr(VI) adsorpsiyonu süresinin artmasına bağlı olarak adsorplama kapasitesi ilk 30 dakika içerisinde hızlı bir şekilde artmıştır. 30-60 dakikalar arasında ise adsorplama kapasitesindeki artış yavaşlamıştır. 60. dakikadan sonra süre uzasa bile etkin adsorplama kapasitelerinde artışların önemsenmeyecek kadar az olduğu ve sistemin dengeye geldiği görülmüştür. (EÇAK)’nin Cr(VI) iyonları için yapılan çalışmada dengeye ulaştığı süre 60 dakika olarak alınmış ve çalışmanın diğer kısımlarında bu temas süreleri uygulanmıştır.

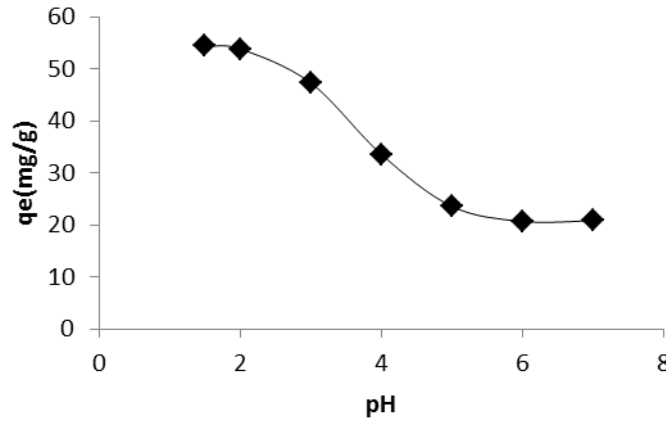


Şekil 4.165. (EÇAK) ile Cr(VI) iyonu zamanla adsorpsiyonu

4.27.1.2. pH etkisi

Cr(VI) iyonlarının (EÇAK) ile adsorpsiyonunda, farklı pH değerlerinde hazırlanan çözeltiler ile adsorpsiyon çalışmaları yapılarak (EÇAK)’nin Cr(VI) adsorpsiyon kapasiteleri hesaplanmıştır. (EÇAK) ile Cr(VI) iyonlarının adsorplanmasında kompleks oluşum, elektrostatik etkileşim ve iyon değişimi gibi

mekanizmaların etkili olduğu düşünülmektedir. Yapılan çalışmalarda pH değişimin önemli olduğu gözükmemektedir.



Şekil 4.166. (EÇAK) için Cr(VI) iyonu adsorplanma kapasitelerinin pH ile değişimi

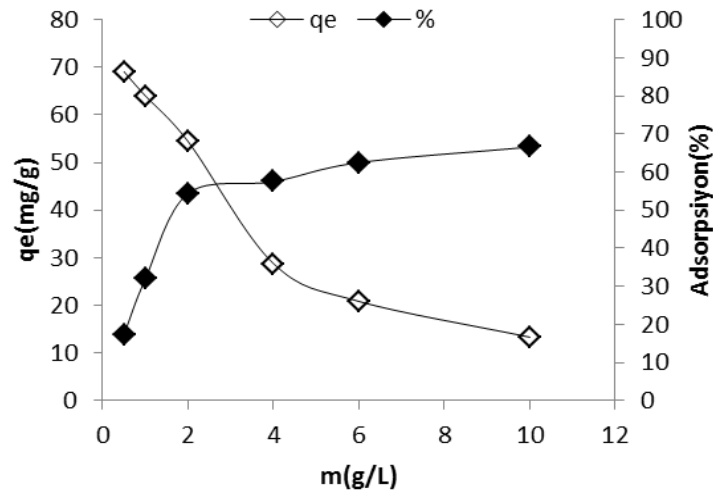
Şekil 4.166'da (EÇAK)'nin pH değişimiyle Cr(VI) iyonları denge ulaşıldığında adsorpsiyon etkin kapasitesi değerleri verilmiştir. pH 1.5-2.0 arasında adsorpsiyon fazla bir değişiklik olmamıştır. Düşük pH değerlerinde çözelti ortamında H^+ iyonları çok miktarda bulunmaktadır. Bu durumda ortamda bulunan çok sayıdaki H^+ iyonları (EÇAK) yüzeyindeki gruplarla etkileşerek yüzey protonasyona uğrar ve dikromat iyonları difüzyonuna olan engelin etkisini azalmış olur. Bu nedenledir ki asitlik arttıkça Cr(VI) iyonları adsorpsiyonu artmıştır. pH'nın 2.0'dan 5.0'a yükseltilmesi ile Cr(VI) adsorpsiyonunda hızlı bir azalışa neden olmuştur. Ortam pH değeri 5.0'ın üzerinde olduğu durumda ise Cr(VI) adsorpsiyonunun düşük olduğu görülmektedir. pH değerinin artması yüzeyin daha çok negatif yüklerin hakim olmasına neden olacağı için anyonik formda olan Cr(VI) iyonlarının giderimini azaltmaktadır (Li ve ark., 2009). Yapılan çalışma sonucu (EÇAK) ile sulu çözeltilerden Cr(VI) iyon gideriminde optimum pH değeri 2.0 olarak kabul edilmiştir.

Bizim sonuçlarımıza benzer olarak, Demiral ve ark., (2008) zeytin küspesi kullanarak hazırladıkları aktif karbonu Cr(VI) adsorpsiyonunda adsorban olarak kullanmışlardır. Yaptıkları çalışmada maksimum Cr(VI) adsorpsiyonunu pH 2'de olduğunu bulmuşlardır. Diğer bir çalışma ise Doke ve Khan, (2012) yılında elma ağacı kabuklarından hazırladıkları aktif karbonu kullanarak sulu çözeltilerden Cr(VI) iyonlarının uzaklaştırılmasını araştırmışlardır. Aktivasyon işleminde H_2SO_4 muamele

edilmiş elma ağacı kabukları 600 °C sıcaklığında 2 saat tutulmuştur. Optimum pH değeri pH 1.8 olarak bulunmuştur.

4.27.1.3. Adsorban miktarı etkisi

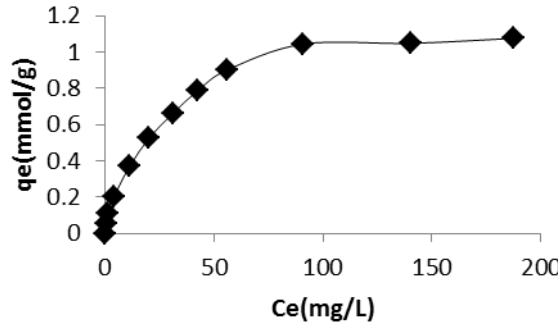
Şekil 4.167’de (EÇAK) üzerine Cr(VI) iyonları adsorpsiyonuna adsorban dozunun etkisi gösterilmiştir. 0.5-10.0 g/L arasında farklı adsorban dozlarında yapılan adsorpsiyon deneyleri adsorpsiyon kapasiteleri ve % adsorpsiyon değerleri hesaplanmış ve grafiklendirilmiştir. Sonuçlarda (EÇAK) miktarının 0.5 g/L’den 2 g/L’ye arttırılması durumunda adsorpsiyon kapasitesinde bir miktar azalma olmuş, 2 g/L’den 4 g/L’ye arttırılması durumunda ise Cr(VI) adsorpsiyon kapasitesinin daha da azaldığı gözlemlenmiştir. Adsorban miktarının 4 g/L üzerinde olduğu durumlarda ise adsorpsiyon kapasitesi azalarak devam etmektedir. Buna karşılık (EÇAK) miktarının arttırılmasıyla % adsorpsiyonun belli bir değere kadar arttığı ve daha sonra yaklaşık sabit kaldığı ve adsorban miktarının artması % adsorpsiyonun fazla etkilemediği görülmüştür. Denge çalışmalarında optimum değer olarak 2 g/L bulunmuştur. Çalışmaların devamında kullanılacak adsorban miktarları 2 g/L olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.167. (EÇAK) için Cr(VI) iyonu adsorplanma kapasite ve % adsorpsiyon değerlerinin adsorban dozu ile değişimi

4.27.1.4. Metal konsantrasyonu değişimi etkisi

Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan Cr(VI) çözeltilerinin (EÇAK) ile adsorpsiyonu deneyleri yapılmıştır. Yapılan denge çalışmaları sonuçları Şekil 4.168’de grafiklendirilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi (EÇAK)’nin adsorban olarak kullanıldığı adsorpsiyon deneylerinde Cr(VI) konsantrasyonunun arttırılması ile adsorplanan Cr(VI) miktarı başlangıçta artmakta daha sonra metal adsorplayan bölgelerin dolması nedeniyle sabit kalmaktadır. Böylece sabit adsorban dozuna karşılık değişen konsantrasyonlar için farklı maksimum adsorpsiyon değerlerine ulaşılır ve daha fazla metal ilave etmek adsorpsiyon değerini fazla arttırmaz.



Şekil 4.168. (EÇAK) için farklı başlangıç Cr(VI) iyonu konsantrasyonu ile adsorpsiyon kapasitesinin değişimi

4.27.2. Adsorpsiyon modellemesi

4.27.2.1. İzoterm modelleme

Farklı konsantrasyonlardaki Cr(VI) çözeltilerinin (EÇAK) ile adsorpsiyonu için kesikli kap çalışmaları yapılmış ve konsantrasyon için adsorpsiyon miktarları bulunmuştur(Çizelge 4.79). Bu çalışmaların sonucunda dengeye ulaşıldığında adsorplanan ve çözelti ortamında kalan Cr(VI) iyonları ölçülerek Freundlich, Langmuir, Scarthard ve D-R adsorpsiyon izotermine uyumluluğu incelenmiş, sonuçlar Çizelge 4.79 verilmiştir. Deneysel verilerin Freundlich izotermine ne kadar uyduğunu tespit etmek amacıyla eşitlik 1.6.’ya göre izotermi çizilmiştir. Freundlich eşitliğindeki K_f ve n değerleri hesaplanmıştır. n değeri 1.83 olarak bulunmuş olup bu değer 1-10 arasında olduğu için adsorpsiyonun verimli olduğu ve $R^2 \geq 0.95$ olduğu için Freundlich izotermine uymaktadır. Dubinin-Radushkevich (D-R) İzotermi için eşitlik 1.7. kullanılarak

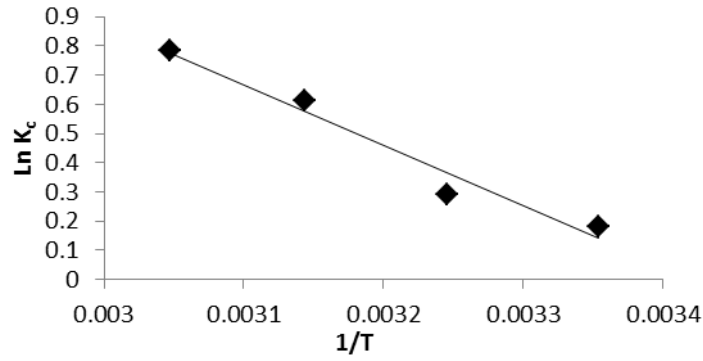
adsorpsiyon izotermi çizilmiş, adsorpsiyon enerjisi E_{ad} değeri 13.86 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Ortalama adsorpsiyon enerjisi (E_{ad}) değerinin 8-16 kJ/mol aralığında olması; adsorpsiyonun, kimyasal adsorpsiyon ile de ilgili olabileceği ve adsorpsiyonun iyon değiştirme şeklinde olabileceğini kuvvetlendirmektedir. Scatchard İzotermi için eşitlik 1.10. kullanılarak çizilen izotermlden elde edilen veriler Langmuir izotermi desteklemektedir. Cr(VI) iyonları adsorpsiyonunda Scatchard eğrisi için eşitlik 1.10. kullanılır ve Q_s , K_s sabit değerler elde edilerek Çizelge 4.10'da gösterilmiştir. Bu izotermde Cr(VI) için maksimum kapasitesi 58.36 mg/g olarak bulunmuş olup Langmuir izotermi desteklediği sonucu çıkarılmıştır. Denge eğrisinin Langmuir izotermine uygunluğu araştırılmış ve eşitlik 1.3. kullanılarak Langmuir denkleminde q_m ve b katsayılar hesaplanıp Çizelge 4.79'da verilmiştir. Sonuç olarak çizilen izoterm karşılaştırıldığında Cr(VI) için Langmuir izotermi korelasyon katsayısı (R^2) değerinin 1'e çok yakın olması (R^2 ; 0.99) ve R_L değeri 0.093 olması Langmuir izotermine daha uygun olduğunu göstermiştir. Langmuir izotermine göre q_m değeri 62.50 mg/g olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 4.79. Cr(VI) iyonunun (EÇAK) ile gideriminde izoterm sabitleri

Metal	Freundlich İzotermi			Langmuir İzotermi			Scatchard İzotermi			D-R İzotermi			
	K_f	n	R^2	q_m	b	R^2	Q_s	K_s	R^2	X_m	K	E	R^2
Cr(VI)	4.52	1.83	0.959	62.50	0.045	0.995	58.36	0.06	0.844	1.83	0.0026	13.86	0.867

4.27.2.2. Termodinamik modelleme

(EÇAK) ile Cr(VI) giderim termodinamik özelliklerini tespit etmek için farklı sıcaklıklarda (25 °C, 35 °C, 45 °C ve 55 °C) yapılan deneylerden elde edilen verileri kullanarak Şekil 4.169'da çizilmiştir. Bu grafiklerden yararlanılarak ΔH° , ΔS° ve ΔG° değerleri hesaplanmış ve sonuçları Çizelge 4.80'de verilmiştir.



Şekil 4.169. (EÇAK) ile Cr(VI) iyonunun sıcaklığa karşı dağılma katsayıları değişimi

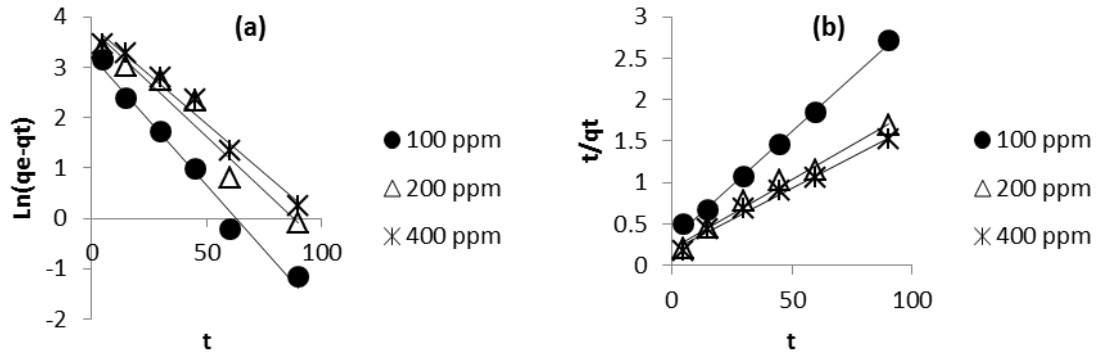
(EÇAK) ile Cr(VI) uzaklaştırılması için ΔH° ve ΔS° değerleri pozitif; ΔG° değerleri negatif olup reaksiyon kendiliğinden (spontane) olmaktadır. ΔS° değerlerinin pozitif çıkması adsorpsiyonla entropinin (düzensizliğin) arttığına işaretler. ΔH° değerlerinin pozitif olması ile metal iyonlarının adsorpsiyonun endotermik olup sıcaklığın artmasıyla beraber metal iyonlarının hareketliliği arttığı anlaşılmaktadır.

Çizelge 4.80. (EÇAK) üzerinde Cr(VI) iyonu adsorpsiyonu için termodinamik parametreler

Metal	ΔS° (J. K ⁻¹ .mol ⁻¹)	ΔH° (J.mol ⁻¹)	ΔG° (J.mol ⁻¹)			
			T=298.15 K	T=308.15 K	T=318.15 K	T=328.15 K
Cr(VI)	59.26948	17320.92	-350.274	-942.969	-1535.66	-2128.36

4.27.2.3. Kinetik modelleme

Şekil 4.170’de Cr(VI) iyonları başlangıç konsantrasyon değiştirilerek (100, 200 ve 400 ppm) yapılan kinetik çalışmalarından elde edilen veriler yalancı birinci ve yalancı ikinci derece kinetik modeller uygulanmıştır. Cr(VI)’nın regresyon katsayısı (R^2) değerleri 1’e daha yakın bulunmuş ve yalancı ikinci derece kinetik modelinde hesaplanan q_e değerleri ile deneylerden elde edilen q_e değerleri birbirine daha yakın sonuçlar verdiği için yalancı ikinci derece kinetik modeli daha uygun olduğu görülmüştür (Çizelge 4.81).



Şekil 4.170. (EÇAK) üzerine Cr(VI) adsorpsiyonu sonuçlarının farklı konsantrasyonlarda yalancı birinci ve yalancı ikinci dereceden hız eşitliğine uygulanabilirliği **a)** Cr(VI)-yalancı birinci derece **b)** Cr(VI)-yalancı ikinci derece

Çizelge 4.81. (EÇAK) üzerine Cr(VI) adsorpsiyonunun farklı konsantrasyonlarda elde edilen kinetik parametreleri

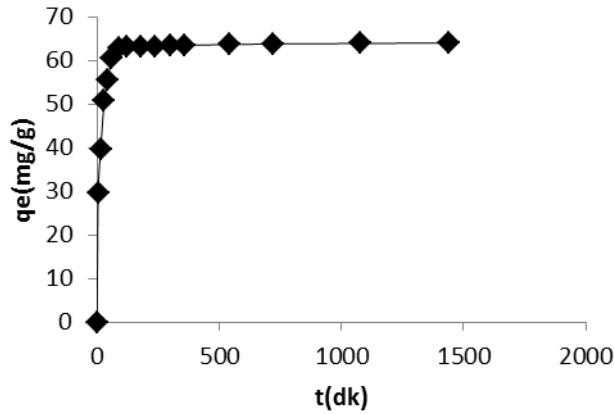
Metal	C_0	$q_{e_{dny}}$	Yalancı 1. derece model			Yalancı 2. derece model		
			k_1	$q_{e_{hsp}}$	R^2	k_2	$q_{e_{hsp}}$	R^2
Cr(VI)	100	33.37	0.051	25.55	0.982	0.0023	38.02	0.997
Cr(VI)	200	54.28	0.043	44.00	0.946	0.0015	59.17	0.991
Cr(VI)	400	60.42	0.039	51.08	0.978	0.0013	65.79	0.995

4.28. Cr(VI) Adsorpsiyonu- Fe₃O₄ DOPLANMIŞ ERİK ÇEKİRDEĞİ KABUĞU AKTİF KARBONU

4.28.1. (*m*-EÇAK) adsorpsiyon çalışmaları

4.28.1.1. Temas süresinin etkisi

Manyetik erik çekirdeği kabuğu aktif karbon (*m*-EÇAK) ile Cr(VI) iyonu adsorpsiyonuna temas süresinin etkisini incelemek amacıyla farklı temas sürelerinde bir dizi adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlardan temas sürelerine karşı adsorpsiyon kapasitesindeki değişim Şekil 4.171’de verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi Cr(VI) adsorpsiyonu süresinin artmasına bağlı olarak adsorplama kapasitesi ilk 30 dakika içerisinde hızlı bir şekilde artmıştır. 30-60 dakikalar arasında ise adsorplama kapasitesindeki artış yavaşlamıştır. 60. dakikadan sonra süre uzasa bile etkin adsorplama kapasitelerinde artışların önemsenmeyecek kadar az olduğu ve sistemin dengeye geldiği görülmüştür. (*m*-EÇAK)’nin Cr(VI) iyonları için yapılan çalışmada dengeye ulaştığı süre 60 dakika olarak alınmış ve çalışmanın diğer kısımlarında bu temas süreleri uygulanmıştır.

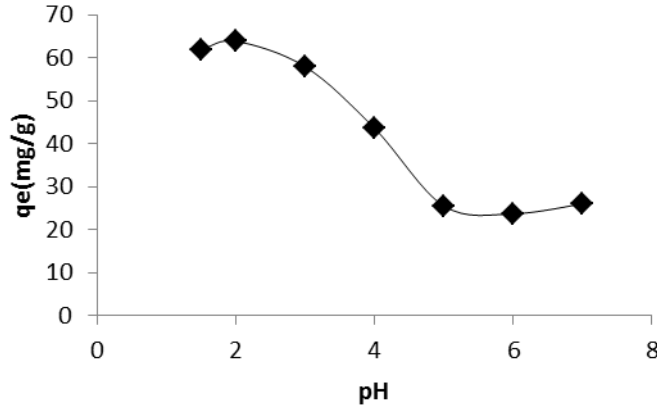


Şekil 4.171. (*m*-EÇAK) ile Cr(VI) iyonu zamanla adsorpsiyonu

4.28.1.2. pH etkisi

Sulu çözeltilerden Cr(VI) iyonlarının (*m*-EÇAK) ile adsorpsiyonunda, farklı pH değerlerinde hazırlanan çözeltiler ile adsorpsiyon çalışmaları yapılarak (*m*-EÇAK)’nin Cr(VI) adsorpsiyon kapasiteleri hesaplanmıştır. (*m*-EÇAK) ile sulu çözeltilerden Cr(VI)

iyonlarının maksimum adsorplanmasında kompleks oluşum, elektrostatik etkileşim ve iyon değişimi gibi mekanizmaların etkili olduğu düşünülmektedir. Fe_3O_4 ile aktif karbon bağlanması Bölüm 4.25.1.2. de anlatıldığı gibi gerçekleşmiştir. Yapılan çalışmalarda pH değişimin önemli olduğu gözükmemektedir. Şekil 4.172’de (*m*-EÇAK)’nin pH değişimiyle Cr(VI) iyonları denge ulaşıldığında adsorpsiyon etkin kapasitesi değerleri verilmiştir.

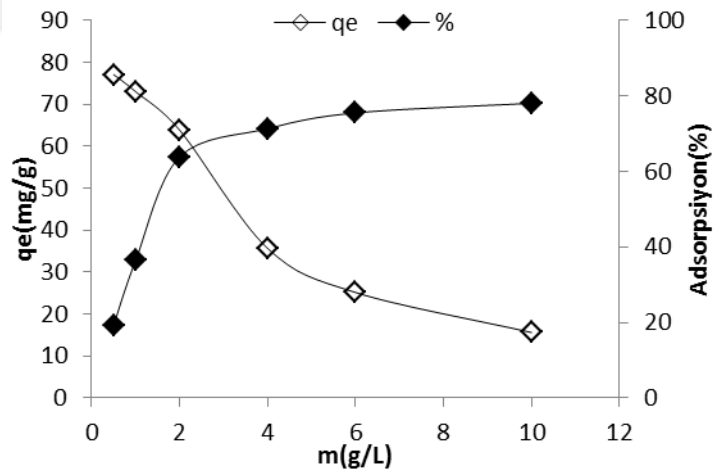


Şekil 4.172. (*m*-EÇAK) için Cr(VI) iyonu adsorplanma kapasitelerinin pH ile değişimi

(*m*-EÇAK) ile Cr(VI)’nın adsorpsiyonunda, pH 2 civarında adsorpsiyon fazla olduğu görülmüştür. Aktif karbon üzerinde bulunan H^+ iyonlarının çok olması ve magnetitin protonlanmasıyla oluşan pozitif yüzeyler ile Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonu artmaktadır. Diğer taraftan Cr(VI) adsorpsiyonu Şekil 4.172’de görüldüğü gibi pH’ın artmasıyla azalmıştır. Düşük pH’larda manyetik taneciklerin yüzeyi pozitif yüklüdür ve bunların adsorplama kabiliyeti daha fazladır. pH artırıldığı zaman çözeltideki OH^- iyonları konsantrasyonu artacağı için bunlar Cr(VI) iyonları ile rekabete girecektir. Böylelikle Cr(VI) nın adsorbanın yüzeyine yapışmasını engelleyecektir (Yuan ve ark., 2009). Sonuç olarak Cr(VI) iyonları ve aktif karbon yüzeyindeki negatif yüklü gruplarla itme olacaktır ve adsorpsiyon azalacaktır (Wen ve ark., 2011). Bunlara ek olarak Bölüm 4.25.1.2’de anlatıldığı gibi Fe_3O_4 doplanmış aktif karbonun Cr(VI) iyonları adsorpsiyonuna çözelti pH’sının etkisi büyüktür. Şekil 4.172’de de görüldüğü gibi pH değeri 4’ün üzerinde olduğu zaman Cr(VI) adsorpsiyonunun azalmıştır. (*m*-EÇAK) ile Cr(VI) giderimi çalışmalarında optimum pH değeri 2 olarak kabul edilmiştir.

4.28.1.3. Adsorban miktarı etkisi

Cr(VI) iyonlarının (*m*-EÇAK) ile adsorpsiyonunda, 0.5-10.0 g/L arasında değiştirilen (*m*-EÇAK) miktarları ile adsorpsiyon çalışmaları yapılarak Cr(VI) adsorpsiyon kapasiteleri hesaplanmıştır. Elde edilen verilere göre Şekil 4.173'de değişen adsorban miktarına karşı adsorpsiyon kapasiteleri ve % adsorpsiyon değerleri grafiklendirilmiştir. (*m*-EÇAK) miktarının 0.5 g/L'den 2 g/L'ye arttırılması durumunda adsorpsiyon kapasitesinde bir miktar azalma olmuş, 2 g/L'den 4 g/L'ye arttırılması durumunda ise Cr(VI) adsorpsiyon kapasitesinin daha hızlı azaldığı gözlemlenmiştir. Adsorban miktarının 4 g/L üzerinde olduğu durumlarda ise adsorpsiyon kapasitesi azalarak devam etmektedir. Buna karşılık (*m*-EÇAK) miktarının arttırılmasıyla % adsorpsiyonun belli bir değere kadar arttığı ve daha sonra yaklaşık sabit kaldığı ve adsorban miktarının artması % adsorpsiyonun fazla etkilemediği görülmüştür. Denge çalışmalarında optimum değer olarak 2 g/L bulunmuştur. Çalışmaların devamında kullanılacak adsorban miktarları 2 g/L olarak belirlenmiştir.

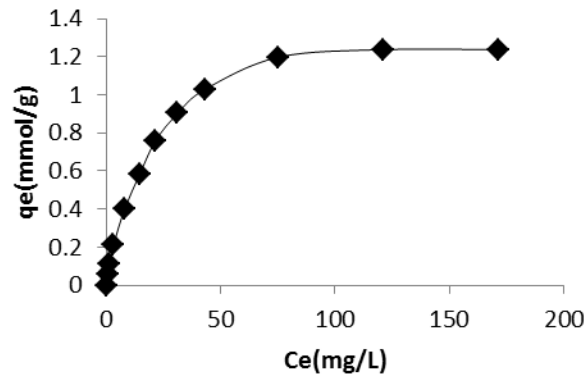


Şekil 4.173. (*m*-EÇAK) için Cr(VI) iyonu adsorplanma kapasite ve % adsorpsiyon değerlerinin adsorban dozu ile değişimi

4.28.1.4. Metal konsantrasyonu değişimi etkisi

Cr(VI) stok çözeltisinden farklı konsantrasyonlarında hazırlanılan çözeltiler ile (*m*-EÇAK) muamele edilerek denge çalışmaları tamamlanmıştır. Şekil 4.174; farklı başlangıç konsantrasyonları değiştirilerek dengeye gelme durumunda çözeltide kalan konsantrasyonlar (C_e) ve adsorbanın birim kütlesi başına adsorplanan Cr(VI) miktarı

(qe) değişimi grafiklendirilmiştir. Başlangıç metal iyon miktarının artmasıyla adsorpsiyonda önce hızlı bir artış görülmekte, sonra sabit değerlerde (plato çizgisi) kalmıştır. (*m*-EÇAK) 'nin sınırlı sayıda aktif fonksiyonel grupları vardır ve sabit adsorban dozunda metal konsantrasyonu artışıyla adsorban yüzeyleri doygun hale gelebilmektedir. Böylece sabit adsorban dozuna karşılık değişen konsantrasyonlar için farklı maksimum adsorpsiyon değerlerine ulaşılır ve daha fazla metal ilave etmek adsorpsiyon değerini fazla artırmaz.



Şekil 4.174. (*m*-EÇAK) için farklı başlangıç Cr(VI) iyonu konsantrasyonu ile adsorpsiyon kapasitesinin değişimi

4.28.2. Adsorpsiyon modellemesi

4.28.2.1. İzoterm modelleme

(*m*-EÇAK) ile Cr(VI) arasındaki adsorpsiyon çalışmalarında farklı Cr(VI) başlangıç konsantrasyonları alınarak kesikli kap çalışmalarında, adsorplama kapasiteleri hesaplanmıştır (Çizelge 4.82). Bu çalışmaların sonucunda dengeye ulaşıldığında adsorplanan ve çözelti ortamında kalan Cr(VI) iyonları ölçülerek Freundlich, Langmuir, Scarthard ve D-R adsorpsiyon izotermine uyumluluğu incelenmiş, sonuçlar Çizelge 4.82 verilmiştir. Deneysel verilerin Freundlich izotermine ne kadar uyduğunu tespit etmek amacıyla eşitlik 1.6.'ya göre izotermi çizilmiştir. Freundlich eşitliğindeki K_f ve n değerleri hesaplanmıştır. n değeri 1.82 olarak bulunmuş olup bu değer 1-10 arasında olduğu için adsorpsiyonun verimli olduğu ve $R^2 \geq 0.95$ olduğu için Freundlich izotermine uymaktadır. Dubinin-Radushkevich (D-R) İzotermi için eşitlik 1.7. kullanılarak adsorpsiyon izotermi çizilmiş, adsorpsiyon enerjisi E_{ad} değeri 14.74 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Ortalama adsorpsiyon enerjisi (E_{ad}) değerinin 8-16 kJ/mol

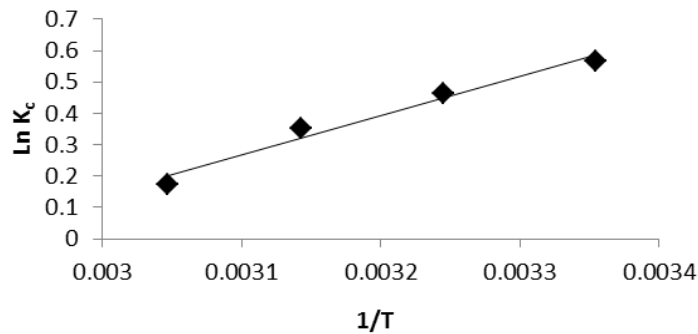
aralığında olması; adsorpsiyonun, kimyasal adsorpsiyon ile de ilgili olabileceği ve adsorpsiyonun iyon değiştirme şeklinde olabileceğini kuvvetlendirmektedir. Scatchard İzotermi için eşitlik 1.10. kullanılarak çizilen izotermlden elde edilen veriler Langmuir izotermi desteklemektedir. Cr(VI) iyonları adsorpsiyonunda Scatchard eğrisi için eşitlik 1.10. kullanılır ve Q_s , K_s sabit değerler elde edilerek Çizelge 4.10'da gösterilmiştir. Bu izotermde Cr(VI) için maksimum kapasitesi 68.26 mg/g olarak bulunmuş olup Langmuir izotermi desteklediği sonucu çıkarılmıştır. Denge eğrisinin Langmuir izotermine uygunluğu araştırılmış ve eşitli 1.3. kullanılarak Langmuir denkleminde q_m ve b katsayılar hesaplanıp Çizelge 4.82'de verilmiştir. Sonuç olarak çizilen izoterm karşılaştırıldığında Cr(VI) için Langmuir izotermi korelasyon katsayısı (R^2) değerinin 1'e çok yakın olması (R^2 ; 0.99) ve R_L değerleri 0.072 olması Langmuir izotermine daha uygun olduğunu göstermiştir. Langmuir izotermine göre q_m değeri 71.43 mg/g olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 4.82. Cr(VI) iyonunun (*m*-EÇAK) ile gideriminde izoterm sabitleri

Metal	Freundlich İzotermi			Langmuir İzotermi			Scatchard İzotermi			D-R İzotermi			
	K_f	n	R^2	q_m	b	R^2	Q_s	K_s	R^2	X_m	K	E	R^2
Cr(VI)	5.76	1.82	0.956	71.43	0.06	0.997	68.26	0.07	0.899	2.06	0.0023	14.74	0.889

4.28.2.2. Termodinamik modelleme

(*m*-EÇAK) ile Cr(VI) giderim termodinamik özelliklerini tespit etmek için farklı sıcaklıklarda (25 °C, 35 °C, 45 °C ve 55 °C) yapılan deneylerden elde edilen verileri kullanarak Şekil 4.175'de çizilmiştir. Bu grafiklerden yararlanılarak ΔH° , ΔS° ve ΔG° değerleri hesaplanmış ve sonuçları Çizelge 4.83'de verilmiştir.



Şekil 4.175. (*m*-EÇAK) ile Cr(VI) iyonunun sıcaklığa karşı dağılma katsayıları değişimi

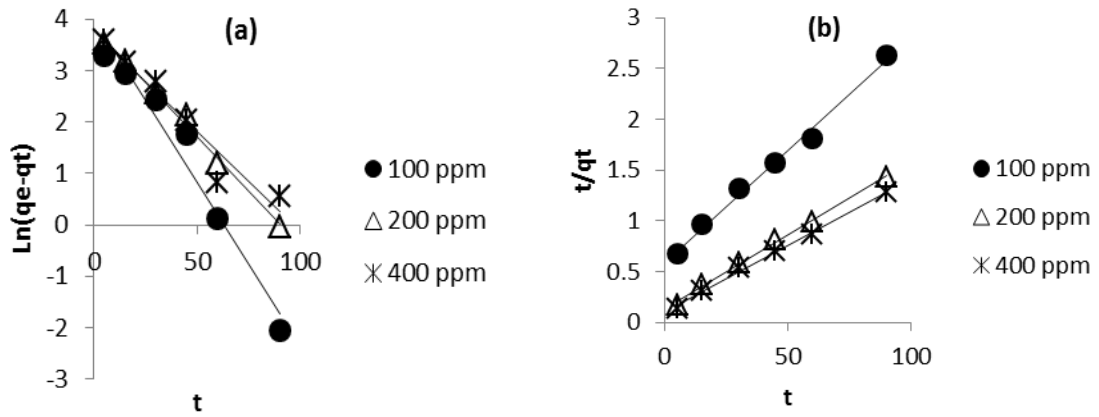
(*m*-EÇAK) ile Cr(VI) uzaklaştırılması için ΔH° , ΔS° ve ΔG° değerleri negatif olmaktadır. ΔS° değerlerinin negatif çıkması adsorpsiyonla entropinin azaldığına işaretler. ΔH° değerlerinin negatif olması metal iyonlarının adsorpsiyonun ekzotermik olup sıcaklığın artmasıyla beraber metal iyonlarının hareketliliği azaldığı anlaşılmaktadır. ΔG° değerinin negatif olması ise adsorpsiyonun normal şartlarda kendiliğinden gerçekleşebildiğini göstermektedir.

Çizelge 4.83. (*m*-EÇAK) üzerinde Cr(VI) iyonu adsorpsiyonu için termodinamik parametreler

Metal	ΔS° (J. K ⁻¹ mol ⁻¹)	ΔH° (J.mol ⁻¹)	ΔG° (J.mol ⁻¹)			
			T=298.15 K	T=308.15 K	T=318.15 K	T=328.15 K
Cr(VI)	-30.39	-10523	-1460.85	-1156.91	-852.96	-549.02

4.28.2.3. Kinetik modelleme

Kinetik değerlerin bulunması için (*m*-EÇAK)-Cr(VI) denge çalışmalarında araştırılmıştır. Şekil 4.176'da farklı konsantrasyonlarda (100, 200 ve 400 ppm) elde edilen verilere (*m*-EÇAK) için yalancı birinci ve yalancı ikinci derece kinetik modelleri uygulanmıştır. Cr(VI)'nın regrasyon katsayısı (R^2) değerleri 1'e daha yakın bulunmuş ve yalancı ikinci derece kinetik modelinde hesaplanan q_e değerleri ile deneylerden elde edilen q_e değerleri birbirine daha yakın sonuçlar verdiği için yalancı ikinci derece kinetik modeli daha uygun olduğu görülmüştür (Çizelge 4.84).



Şekil 4.176. (*m*-EÇAK) üzerine Cr(VI) adsorpsiyonu sonuçlarının farklı konsantrasyonlarda yalancı birinci ve yalancı ikinci dereceden hız eşitliğine uygulanabilirliği **a)** Cr(VI)-yalancı birinci derece **b)** Cr(VI)-yalancı ikinci derece

Çizelge 4.84. (*m*-EÇAK) üzerine Cr(VI) adsorpsiyonunun farklı konsantrasyonlarda elde edilen kinetik parametreleri

Metal	C_o	qe_{dny}	Yalancı 1. derece model			Yalancı 2. derece model		
			k_1	qe_{hsp}	R^2	k_2	qe_{hsp}	R^2
Cr(VI)	100	34.34	0.064	56.09	0.963	0.0008	45.45	0.992
Cr(VI)	200	63.84	0.043	45.98	0.993	0.0015	68.97	0.997
Cr(VI)	400	70.48	0.039	42.17	0.936	0.0016	75.34	0.988

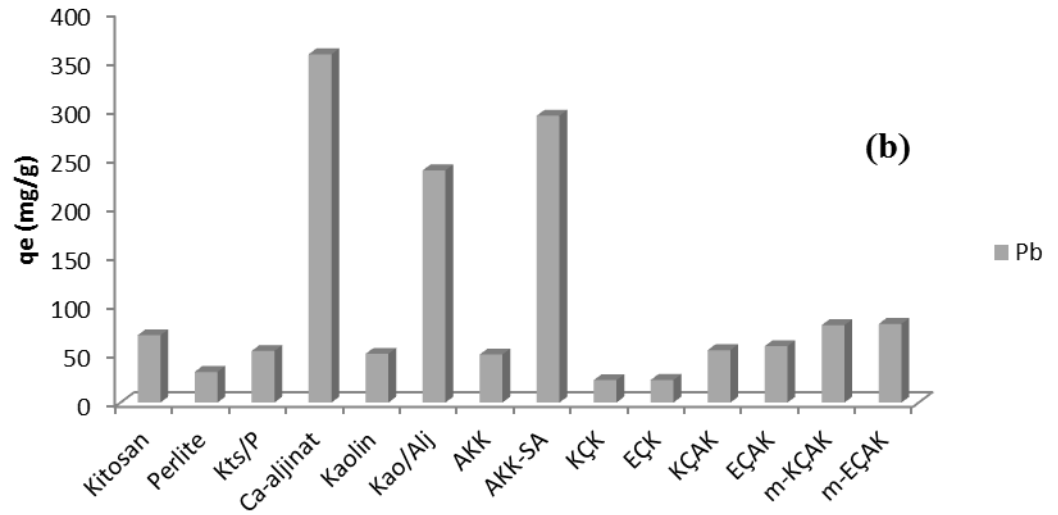
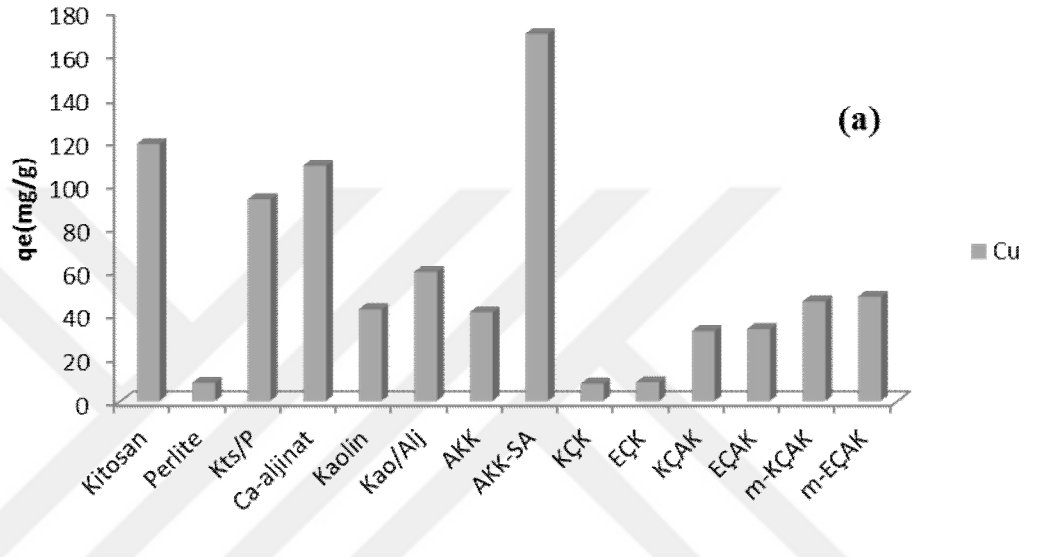
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

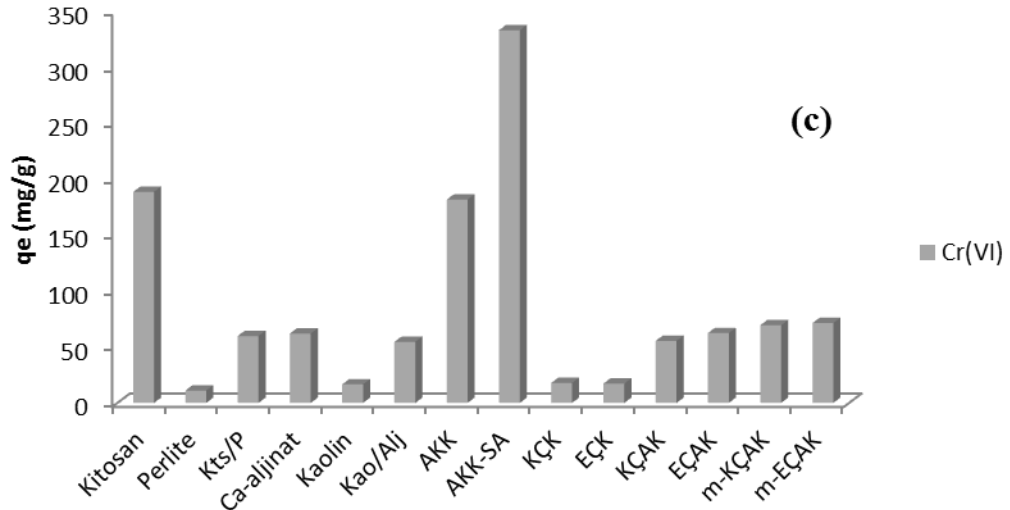
Bu çalışmada, sulu çözeltilerden Cu(II), Pb(II) ve Cr(VI)'nin uzaklaştırılmasında kitosan, perlit, (Kts/P), Ca-aljinat, kaolin, (Kao/Alj), (AKK), (AKK-SA), (KÇK), (KÇAK), (*m*-KÇAK), (EÇK), (EÇAK) ve (*m*-EÇAK) adsorban olarak kullanılmıştır. Adsorpsiyona etki eden parametrelerden; başlangıç metal iyonu konsantrasyonu, pH, adsorban madde miktarı ve zamanın değişimi incelenmiştir. Ayrıca adsorpsiyon mekanizmasını aydınlatmak için termodinamik ve kinetik parametreleri ile birlikte Langmuir, Freundlich, D-R ve Scatchard izoterm modelleri uygulanmıştır. Ticari olarak satın alınan kitosan ve perlit tek başlarına ve aynı zamanda kitosanla oksalik asit varlığında damlatma yöntemiyle elde edilmiş (Kts/P) kompoziti her biri adsorban olarak kullanılmıştır. Ca-aljinat doğal polimerleri ise ticari olarak satın alınan Na-aljinattan sentezlenmiştir. Na-aljinat yapısında birçok fonksiyonel grup taşıdığı için adsorpsiyon işleminin gerçekleştirilebilmesi ve kolay modifiye edilebilmesi sebebiyle çıkış maddesi olarak seçilmiştir. Cu(II), Pb(II) ve Cr(VI) adsorpsiyonu için, aljinatın yapısındaki guluronat monomerleri ile divalent katyon Ca(II) iyonlarının çapraz bağlanmasıyla kolay bir metotla uygun morfolojik yapıda ve fiziksel kararlılıkta yumurta kabuğu modeli olarak adlandırılan yapıda adsorban olarak kullanılmak üzere Ca-aljinat boncukları elde edilmiştir. Doğal kil olan kaolin de ticari olarak satın alınmış ve ham halde adsorban olarak kullanılmıştır. Metal tutma kapasitesini yükseltmek için aljinat ile polimer blendler hazırlanmıştır. Hazırlanan (Kao/Alj) blendleri CaCl₂ banyosunda boncuk haline getirilmiş ve oluşturulan kompozit boncuklar adsorban olarak kullanılmıştır. Diğer taraftan atık olarak kabul edilen ucuz ve kolay elde edilebilen (KÇK), (EÇK) ve (AKK) doğal adsorban olarak kullanılmıştır. (KÇK), (EÇK) ve (AKK) yapıları selüloz, lignin, hemiselüloz ve ekstraktif maddelerini içermektedir. Bileşenlerinden kaynaklanan başlıca; OH grupları, karbonil ve aromatik C=C grupları, ketonlar, COOH grupları gibi gruplar bulunmaktadır. Bu fonksiyonel gruplar ve adsorbanların gözenekli olması ile Cu(II), Pb(II), Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonu gerçekleşmektedir. Fakat yapılan çalışmalar ile yapılarındaki ekstraktif maddelerin çözeltiliye renk verdiği görülmüştür. Çözeltiyi renklendirmesinin önüne geçmek için ayrıca bu adsorbanların Cu(II), Pb(II), Cr(VI) metal adsorpsiyonu için daha seçimli hale gelmeleri ve adsorban stabilitelerini arttırmak için (KÇK) ve (EÇK) aktif karbon haline getirilmiş daha sonra bu aktif karbonlardan manyetik kompozit malzemeler hazırlanmıştır; (AKK) ise sitrik asit ile modifiye edilmiştir. Sitrik asitin

kolay bulunması, ucuz olması ve toksik olmaması çalışmamızda bir avantajdır. Kullanılan adsorbanların morfolojik yapılarını incelemek amacıyla SEM mikrografları alınmıştır. Adsorbanların yapısal analizleri için FTIR spektrumları incelenmiştir. Sulu çözeltilerden kesikli sistem kullanılarak Cu(II), Pb(II) ve Cr(VI)'nın uzaklaştırılmasına yönelik gerçekleştirilen bu tez çalışmasından, aşağıdaki vargılara ulaşılmıştır.

- Çalışılan adsorbanlardan, sentezlenen aktif karbonların Fe_3O_4 ile doplanması; (Kts/P), (Kao/Alj) kompozit haline getirilmesi onların adsorpsiyon, iyon değiştirme, şelatlaşma kabiliyetini artırmıştır. Benzer olay üretilen aktif karbonlar ve kimyasal modifikasyona tabi tutulmuş (AKK-SA)'nın içinde geçerli olup bunun yanında gözeneklerinin de artırılmasıyla fiziksel adsorpsiyon kapasitesini de arttırmıştır.
- Adsorpsiyon çalışmalarına başlangıç metal konsantrasyonunun etkisini incelemek için farklı konsantrasyonlarda metal çözeltileri ile yapılan çalışmalarda 25 °C de her bir derişim için maksimum metal tutma kapasiteleri incelenmiştir. Cu(II), Pb(II) ve Cr(VI) iyonları adsorpsiyonun sonuçları (Şekil 4.4, 4.10, 4.17, 4.24, 4.30, 4.36, 4.42, 4.49, 4.55, 4.61, 4.69, 4.75, 4.82, 4.88, 4.94, 4.100, 4.106, 4.113, 4.119, 4.125, 4.131, 4.137, 4.143, 4.149, 4.156, 4.162, 4.168, 4.174) karşılaştırıldığında tüm adsorbanlar üzerinde çözelti derişimi arttıkça birim adsorban başına adsorplanan metal miktarının arttığı belli bir noktadan sonra derişimin azaldığı görülmüştür. Ayrıca Cu(II) ve Cr(VI) uzaklaştırılması için hazırlanan adsorbanlar içerisinde en yüksek metal tutma kapasitesi (AKK-SA)'ya, Pb(II) uzaklaştırılmasında Ca-aljinata ait olduğu görülmüştür (Şekil 5.1.). Cu(II) adsorpsiyonuna diğer parametrelerin etkilerinin incelenmesinde kitosan için 200 ppm, perlit 150 ppm, (Kts/P) 200 ppm, Ca-aljinat 200 ppm, kaolin 200 ppm, (Kao/Alj) 200 ppm, (AKK) 200 ppm, (AKK-SA) 200 ppm, (KÇK) 50 ppm, (KÇAK) 100 ppm, (m-KÇAK) 100 ppm, (EÇK) 50 ppm, (EÇAK) 100 ppm, (m-EÇAK) 100 ppm değeri ile çalışılmasının uygun olacağına karar verilmiştir. Pb(II) adsorpsiyonuna diğer parametrelerin etkilerinin incelenmesinde kitosan için 200 ppm, perlit 150 ppm, (Kts/P) 200 ppm, Ca-aljinat 400 ppm, kaolin 400 ppm, (Kao/Alj) 400 ppm, (AKK) 300 ppm, (AKK-SA) 350 ppm, (KÇK) 150 ppm, (KÇAK) 150 ppm, (m-KÇAK) 200 ppm, (EÇK) 150 ppm, (EÇAK) 150 ppm, m-(EÇAK) 200 ppm değeri ile

çalışılmasının uygun olacağına karar verilmiştir. Cr(VI) için ise; adsorpsiyonuna diğer parametrelerin etkilerinin incelenmesinde kitosan için 400 ppm, perlit 100 ppm, (Kts/P) 250 ppm, Ca-aljinat 200 ppm, kaolin 150 ppm, (Kao/Alj) 300 ppm, (AKK) 300 ppm, (AKK-SA) 750 ppm, (KÇK) 100 ppm, (KÇAK) 200 ppm, (*m*-KÇAK) 200 ppm, (EÇK) 100 ppm, (EÇAK) 200 ppm, (*m*-EÇAK) 200 ppm değeri ile çalışılmasının uygun olacağına karar verilmiştir.





Şekil 5.1. Adsorbanların a) Cu(II) b) Pb(II) c) Cr(VI) metal iyonlarının kapasite kıyası

- Adsorpsiyon çalışmalarına uygulanan Langmuir, Freundlich, Scatchard ve D-R izotermelerinde çoğunlukla yüksek R^2 değerleri (>0.95) elde edilmiştir. Freundlich izoterminin yüksek R^2 değerleri (>0.95) bulunması; sistemde fiziksel adsorpsiyonun da gerçekleştiğini göstermektedir. Diğer taraftan izoterm çalışmalarında sonuçlar daha çok Langmuir izotermine uygun davranış sergilemiştir. R_L değerlerinin $1 > R_L > 0$ arasında olması tercih edilen bir adsorpsiyon olduğunu göstermektedir. Scatchard izotermi Langmuir izotermini desteklemektedir. Adsorpsiyon verilerinden adsorpsiyon proseslerinin daha çok kompleksleşme, elektrostatik etkileşim, iyon değişimi ve fiziksel adsorpsiyon biri veya birkaçının etkin olduğu söylenilebilir.
- Cu(II), Pb(II) ve Cr(VI) uzaklaştırılmasında kullanılan adsorbanların metal tutma kapasiteleri belirli bir süre içinde bir plato değerine kadar artmış, plato değerinden sonra zaman geçtikçe kapasitedeki değişimin yavaşlayarak sabitlendiği gözlemlenmiştir. Her üç metal için plato değerine ulaşmak için geçen sürenin en uzun olduğu adsorbanlar hiçbir işlem görmemiş perlit, kaolin, (KÇK) ve (EÇK) için bulunmuştur. Sentezlenmiş ve modifiye edilmiş yeni kompozit adsorbanların ise çoğunun platoya ulaşma süreleri kısalmıştır. Çalışılan adsorbanlar içinden en kısa sürenin ise; kitosan, (AKK-SA), (KÇAK), (m-KÇAK), (EÇAK) ve (m-EÇAK)'ye ait olduğu görülmüştür.

- Farklı pH değerlerinde yapılan adsorpsiyon çalışmalarında metal uzaklaştırılması adsorban türüne göre değiştiği görülmüştür. Çalışılan bütün adsorbanlara bakıldığında; Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının düşük pH değerlerinde adsorpsiyonunun düşük olduğu ve yüksek pH değerlerinde ise tüm adsorbanlar için adsorpsiyonun arttığı görülmüştür. Cr(VI) iyonu için ise aksine genel itibariyle düşük pH değerlerinde adsorpsiyon fazla ve daha yüksek pH değerlerinde ise adsorpsiyon düşüktür. Tüm adsorpsiyon deneyleri sırasında metal iyonlarının hidroksitleri halinde çökme pH'larının altındaki pH değerlerinde çalışılmasına dikkat edilmiştir.
- Denge adsorpsiyon çalışmalarında herbir adsorban için metal gideriminde, adsorban dozunun etkisi incelenirken; adsorban dozunun artırılması ile genel olarak metal tutma kapasitesi belli bir değere kadar azalmış aynı zamanda % adsorpsiyon yine bu değere kadar artmış bundan sonra ise dozun artırılması ile değerler fazla değişmediği gözlemlenmiştir. Sentezlenmiş ve modifiye edilmiş yeni kompozit adsorbanların neredeyse tamamında adsorban dozunun düşük miktarları ile plato değere ulaşılmıştır. Optimum adsorban dozu olarak belirlenen miktarların en düşük olduğu adsorbanlar Cu(II) uzaklaştırılmasında aljinat ve (AKK-SA) (1 g/L); Pb(II) uzaklaştırılmasında aljinat, (Kao/Alj) ve (AKK-SA) (1 g/L); Cr(VI) uzaklaştırılmasında ise aljinat, (Kao/Alj), kitosan, (AKK), (AKK-SA), (KÇAK), (*m*-KÇAK), (EÇAK), (*m*-EÇAK) (2 g/L) olarak bulunmuştur. Diğer taraftan kaolin, perlit, (KÇK) ve (EÇK) her üç metal uzaklaştırılmasında yüksek dozları optimum olarak alınmıştır.
- Başlangıç Cr(VI), Cu(II) ve Pb(II) adsorpsiyonu genel olarak tüm çalışılan adsorbanlarda hızlıdır. Dengeye yaklaştıkça daha yavaş bir adsorpsiyon olmaktadır. Dengeye erişme süresi başlangıç metal kütle konsantrasyonuna bağlıdır. Çok düşük konsantrasyonlarda başlangıç durumlarda adsorban üzerinde bulunan aktif gruplar boş olduğundan dolayı adsorpsiyon daha hızlı olmaktadır. Çözünen Cr(VI), Cu(II) ve Pb(II) iyonları konsantrasyon granyantı daha hızlı olacağından dengeye hızlı bir yaklaşım olmuştur. Cr(VI), Cu(II) ve Pb(II) iyon konsantrasyonunun artmasıyla metal iyonları miktarı artmıştır. Cr(VI), Cu(II) ve Pb(II) iyonları kütle konsantrasyonu yüksek olduğu zaman adsorban yüzeyinde bulunan aktif kısımlara doğru ağır metal sürüklenme hızı artmaktadır.

Adsorpsiyon prosesinin mekanizmasını kontrol etmek amacıyla ham adsorbanlar ve elde edilmiş yeni kompozit adsorbanların Cr(VI), Cu(II) ve Pb(II) adsorpsiyonu için yalancı birinci ve ikinci derece reaksiyon kinetik değerleri incelenmiştir. Adsorbanların farklı derişimlerde kinetik çalışmaları yapılmış, model data uygulamalarında elde edilen korelasyon katsayıları incelendiğinde ve hesaplanan kapasite ile deneysel kapasite kıyaslandığında sonuçlardan kullanılan neredeyse tüm adsorbanların yalancı ikinci derece kinetik modeline daha uygun olduğu görülmüştür. Sadece kaolinin Cr(VI) uzaklaştırılmasında sistemin birinci derece kinetik modeline daha uygun olduğu görülmüştür. Yalancı ikinci derece kinetik modele göre reaksiyon hızını kontrol eden basamağın kimyasal sorpsiyon olduğunu söyleyebiliriz. Buna rağmen adsorpsiyonun başlangıç hızının yüksek olmasından dolayı ilk kısmının adsorpsiyon yüzeyinde oluşacak fiziksel adsorpsiyon olacağı düşünülebilir. Dolayısı ile adsorpsiyon prosesinde birden fazla mekanizmaların olduğu söylenebilir.

- Termodinamik hesaplamalar sonucu çalışılan adsorbanlarla Cu(II), Pb(II) ve Cr(VI) metallerinin adsorpsiyonu genel olarak normal sıcaklıklarda kendiliğinden gerçekleştiği görülmüştür. Aljinat, kaolin, (Kao/Alj), kitosan, perlit, (AKK), (AKK-SA), (KÇAK), (*m*-KÇAK), (EÇAK), (*m*-EÇAK) adsorbanları ile Cu(II) adsorpsiyonu; kaolin, (Kao/Alj), kitosan, (Kts/P), (AKK), (AKK-SA), (KÇK), (KÇAK), (*m*-KÇAK), (EÇK), (EÇAK), (*m*-EÇAK) adsorbanları ile Pb(II) adsorpsiyonu; aljinat, (Kao/Alj), kitosan, perlit, (Kts/P), (AKK), (AKK-SA), (KÇK), (KÇAK), (*m*-KÇAK), (EÇK), (EÇAK) adsorbanları ile Cr(VI) adsorpsiyonu termodinamik çalışmalarında entalpi değişimleri pozitif olduğu için sistem endotermik, (Kts/P), (KÇK), (EÇK) adsorbanları ile Cu(II) adsorpsiyonu; aljinat, perlit ile Pb(II) adsorpsiyonu; kaolin, (*m*-EÇAK) ile Cr(VI) adsorpsiyonu termodinamik çalışmalarında entalpi değişimleri negatif çıktığı için sistemin ekzotermik olduğu söylenmiştir. Gibbs serbest enerjisindeki değişiminin (ΔG°); aljinat, kitosan, (Kts/P), (AKK), (AKK-SA), (KÇK), (KÇAK), (*m*-KÇAK), (EÇK), (EÇAK), (*m*-EÇAK) adsorbanları ile her üç metalin adsorpsiyonu; (Kao/Alj) ile Cu(II) ve Pb(II) adsorpsiyonu; perlit ile Pb(II) adsorpsiyonu termodinamik çalışmalarında negatif çıkması adsorpsiyonun normal sıcaklıklarda kendiliğinden gerçekleşebildiğini göstermektedir. Kaolinin Cr(VI) metali termodinamik çalışmalarında düşük sıcaklıklarda ΔG° değerinin

negatif olması sıcaklık artışı ile pozitif değerler alması adsorpsiyonun düşük sıcaklıklarda daha istemli olduğuna işaret etmektedir. Kaolin'in Cu(II) ve Pb(II) metali, perlit'in Cu(II) ve Cr(VI) metali, (Kao/Alj) ise Cr(VI) metali termodinamik çalışmalarında ise; ΔG° değerlerinin sıcaklık arttırıldıkça negatif değerler alması ve ΔS° değerlerinin pozitif olması prosesin kısmen istemli olduğunu göstermektedir.

- Yapılan çalışmada kullanılan tüm adsorbanların adsorpsiyon işlemi öncesi ve sonrası çekilen SEM görüntüleri Şekil 3.44-Şekil 3.71 aralığında gösterilmiştir. Hiçbir işlem görmemiş adsorbanların SEM görüntüleri gözenekli yapıya sahip olduklarını göstermektedir. Gözenekli yapının modifikasyon işlemleri veya yeni oluşturulan kompozit adsorbanlarla genellikle arttığı görülmüştür.
- Boehm titrasyon metodu (Boehm, 1994) adsorban yüzeylerin asitlik analizi olup, Cu(II), Pb(II) ve Cr(VI) iyonları adsorpsiyonunda çözelti pH'sı etkisi hakkında başlangıçta bir görüşe sahip olmamıza yardımcı olmuştur.
- Küçük boyutlarda kaolin tozları sulu çözeltilerde ışığı geçirmeyerek adsorpsiyondan sonra suda bulanıklık oluşturur ve geleneksel ayırma metoduyla kaolini sudan ayırmak oldukça zordur. Kalsiyum aljinatla kompozit haline getirildikten sonra mikro boyuttaki kaolin tozları kalsiyum aljinat üzerinde sabitleşecek kaolin/ kalsiyum aljinat kompoziti sulu çözeltiyi trasparan yaparak adsorpsiyon süresinden sonra filtrasyonla kolayca ayrılabilir hale getirilmiştir.
- (EÇAK) ve (KÇAK) üretiminde farklı şartlarda üretilen aktif karbonların İS tespit edilmiştir. İyot moleküllerinin adsorplama kapasiteleri üzerine karbonizasyon sıcaklığı, aktif karbonun fosforik asit oranı, emdirme sıcaklığı etkisi incelenmiş ve en uygun aktif karbonlar (EÇAK/3) ve (KÇAK/5) olduğu belirlenmiştir. BET yüzey alanları ise (EÇAK/3)'ün yüzey alanı $560.92 \text{ m}^2/\text{g}$, (KÇAK/5)'in $498.35 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak bulunmuştur.
- Fe_3O_4 doplanmış aktif karbonlarda pH'a bağlı olarak aktif karbon yüzeyinde bulunan Fe-OH gruplarının protonlanması veya protonların gitmesi Cr(VI), Cu(II) ve Pb(II) iyonları adsorpsiyonunda etkili olmuştur. Bununla birlikte aktif

karbon yüzeyinde bulunan fonksiyonel grupları ağır metaller ile kompleksler ve koordinasyon bağları yaparak şelat oluştururlar. Diğer taraftan yüzey alanları manyetikleştirme işlemi ile aktif karbon yüzey alanını azaltmasına rağmen Cr(VI), Cu(II) ve Pb(II) için Langmuir adsorpsiyon izoterm parametreleri aktif karbonunkinden daha fazladır. Bu da yine metal adsorpsiyonu için karbon yüzey alanından daha çok fonksiyonel grupların daha etkili olduğunu göstermiştir.

- (AKK) sitrik asitle modifikasyonundan önce ve sonrasında karboksil grubu tayini hesaplanmıştır. Yüksek miktardaki serbest karboksil gruplar sitrik asitle modifikasyona uğran (AKK)'nın modifikasyon sonrası yapısında karboksil grup sayısı artmıştır. FTIR analizinde -COO- gerilmesini ait pikler görülmüştür. Adsorbanımızda bulunan karboksilik gruplar çözeltide bulunan Cr(VI), Cu(II) ve Pb(II) iyonlarını tutumunda görev aldıkları için (AKK)'nın sitrik asitle kimyasal modifikasyonu ile üretilen (AKK-SA)'nın her üç metal için de adsorpsiyon kapasitesi (AKK)'nın kapasitesine kıyasla artmıştır.
- Çalışmada kullanılan tüm adsorbanların ham halleri ve modifiye edilmiş veya yeni kompozit adsorban haline getirilmiş hallerinin FTIR spekturumları alınarak yapılarında bulunan O-H, C-O, C-OH, C-O-O-H, C=O, Fe-O gibi fonksiyonel gruplar incelenmiştir. Sonuçlar birçok literatür çalışmasıyla uygunluk göstermiştir.

Adsorbanların doplama, modifikasyon, kompozit haline getirme işleminden sonra elde edilen ürünlerin gelecek için yapılacak planlamaları aşağıdaki sıralanmıştır;

- Kimyasal modifiye edilen, doplanan, kompozit elde edilen adsorbanların sentetik boyaların giderimi, zararlı zirai ilaçların giderimi ve diğer organik kirliliklerin adsorpsiyonu veya UV-bozunma çalışmaları düşünülebilir.
- Ağır metal adsorpsiyon kapasitesi yüksek yeni kompozit adsorbanların polianilin, epoksi, PVA gibi kimyasallarla üretilmesi ve bu kimyasalların etkisinin incelenebilir.

- Diğer bitkisel atık ve yan ürünlerin (kiraz çekirdeği, vişne sapı, portakal kabuğu, pirinç kabuğu, akasya ağaç kabuğu, talaş, bıçkı tozu gibi) benzer metotlarla kompozitlerinin oluşturulması ve adsorban olarak kullanılması planlanabilir.
- Kimyasal modifikasyonda daha başka teknikler kullanılarak (migrodalga, buhar biriktirme gibi) uygulanması tasarlanabilir.
- Tabi adsorbanlar ile çok duvarlı karbon nanotüp veya tek duvarlı karbon nanotüp ile kompozit adsorbanlar yapılarak farklı toksik metaller ile (Sb, Be, Ge gibi) adsorplanmasında kullanılması araştırılabilir.
- Demir oksit, titanyum oksit gibi nano partüküllerin sentezlediğimiz adsorbanlarla birlikte kullanımı ile kapasitesi daha da yükseltilecek adsorban malzemelerin hazırlanması planlanabilir.
- Deniz suyundan uranyum, toryum gibi nükleer metallerin kazanılması gibi çalışmalar araştırılabilir.
- As(V), As(III) gibi sularda çok toksik olan anyonların giderilmesi yapılacak yeni adsorbanlarla atık sulardan giderilmesi çalışılabilir.
- Civa ve metil civa gibi çok toksik metallerin atık sulardan kazanılması çalışmaları araştırılabilir.
- Sularda bulunan nükleik asit bazları ve nükleositler (adenin, guanin, stozin, üridin, stidin) gibi ve benzeri maddelerin kolan adsorpsiyon çalışmalarıyla izolasyon çalışmaları tasarlanabilir.

KAYNAKLAR

- Abollino, O., Aceto, M., Malandrino, M., Sarzanini, C. ve Mentasti, E., 2003, Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite. Effect of pH and organic substances, *Water Research*, 37 (7), 1619-1627.
- Acar, F. N. ve Malkoc, E., 2004, The removal of chromium(VI) from aqueous solutions by *Fagus orientalis* L, *Bioresour Technol*, 94 (1), 13-15.
- Adamczuk, A. ve Kołodyńska, D., 2015, Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies on removal of chromium, copper, zinc and arsenic from aqueous solutions onto fly ash coated by chitosan, *Chemical Engineering Journal*, 274, 200-212.
- Adebowale, K. O., Unuabonah, I. E. ve Olu-Owolabi, B. I., 2005, Adsorption of some heavy metal ions on sulfate- and phosphate-modified kaolin, *Applied Clay Science*, 29 (2), 145-148.
- Aguilar, C., García, R., Soto-Garrido, G. ve Arriagada, R., 2003, Catalytic wet air oxidation of aqueous ammonia with activated carbon, *Applied Catalysis B: Environmental*, 46 (2), 229-237.
- Akar, T. ve Tunalı, S., 2006, Biosorption characteristics of *Aspergillus flavus* biomass for removal of Pb(II) and Cu(II) ions from an aqueous solution, *Bioresour Technol*, 97 (15), 1780-1787.
- Al-Othman, Z. A., Ali, R. ve Naushad, M., 2012, Hexavalent chromium removal from aqueous medium by activated carbon prepared from peanut shell: Adsorption kinetics, equilibrium and thermodynamic studies, *Chemical Engineering Journal*, 184, 238-247.
- Alexandra L. F., Michael Jourdes ve Teissedre, P.-L., 2015, Polysaccharides and lignin from oak wood used in cooperage: Composition, interest, assays: A review, *Carbohydrate Research*, 417 94-102.
- Ali, A., Muda Muhammad, M., T., Sijam, K., Siddiqui, Y., 2010, Potential of chitosan coating in delaying the postharvest anthracnose (*colletotrichum gloeosporioides* penz.) of eksotika II papaya, *International Journal of Food Science & Technology*, 45 (10), 2134-2140.
- Alkan, M., Kalay, B., Dogan, M. ve Demirbas, O., 2008, Removal of copper ions from aqueous solutions by kaolinite and batch design, *J Hazard Mater*, 153 (1-2), 867-876.
- Altun, T. ve Pehlivan, E., 2012, Removal of Cr(VI) from aqueous solutions by modified walnut shells, *Food Chemistry*, 132 (2), 693-700.
- Alvarez-Ayuso, E., Garcia-Sanchez, A. ve Querol, X., 2003, Purification of metal electroplating waste waters using zeolites, *Water Res*, 37 (20), 4855-4862.
- Amuda, O. S., Adelowo, F. E. ve Ologunde, M. O., 2009, Kinetics and equilibrium studies of adsorption of chromium(VI) ion from industrial wastewater using *Chrysophyllum albidum* (Sapotaceae) seed shells, *Colloids Surf B Biointerfaces*, 68 (2), 184-192.
- Anandkumar, J. ve Mandal, B., 2009, Removal of Cr(VI) from aqueous solution using Bael fruit (*Aegle marmelos correa*) shell as an adsorbent, *J Hazard Mater*, 168 (2-3), 633-640.
- Andriamanantoanina, H. ve Rinaudo, M., 2010, Characterization of the alginates from five madagascan brown algae, *Carbohydrate Polymers*, 82 (3), 555-560.
- Annadurai, G., Ling, L. Y. ve Lee, J. F., 2008, Adsorption of reactive dye from an aqueous solution by chitosan: isotherm, kinetic and thermodynamic analysis, *J Hazard Mater*, 152 (1), 337-346.
- Apak E., jagtoyen M., Ekinci E. ve F., D., 1996, Yeniköy ağaçlı kömüründen kimyasal ve termal yöntemlerle aktif karbon üretimi, *UKMK-2, Bildiri kitabı*.
- Aref A. AL-Shameri, L. X. R., 2009, Characterization and Evaluation of Algaof Kaolin Deposits of Yemen for Industrial Application, *American J. of Engineering and Applied Sciences*, 2 (2), 292-296,.

- Argun, M. E., Dursun, S., Ozdemir, C. ve Karatas, M., 2007, Heavy metal adsorption by modified oak sawdust: thermodynamics and kinetics, *J Hazard Mater*, 141 (1), 77-85.
- Arica, M. Y., Bayramoglu, G., Yilmaz, M., Bektas, S. ve Genc, O., 2004, Biosorption of Hg^{2+} , Cd^{2+} , and Zn^{2+} by Ca-alginate and immobilized wood-rotting fungus *Funalia trogii*, *J Hazard Mater*, 109 (1-3), 191-199.
- Arslanoğlu, Ö. N., 2009, Karbon nanotüplerin adsorpsiyon işlemlerinde kullanılabilirliğinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.
- Atalay, E. D., 2007, Modifiye edilmiş talaşla ağır metal uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, *Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Isparta.
- Atar, N. ve Olgun, A., 2009, Removal of basic and acid dyes from aqueous solutions by a waste containing boron impurity, *Desalination*, 249 (1), 109-115.
- Athanasekou, C. P., Papageorgiou, S. K., Kaselouri, V., Katsaros, F. K., Kakizis, N. K., Sapalidis, A. A. ve Kanellopoulos, N. K., 2009, Development of hybrid alginate/ceramic membranes for Cd^{2+} removal, *Microporous and Mesoporous Materials*, 120 (1-2), 154-164.
- Augst, A. D., Kong, H. J. ve Mooney, D. J., 2006, Alginate hydrogels as biomaterials, *Macromol Biosci*, 6 (8), 623-633.
- Aydın, Y. A. ve Aksoy, N. D., 2009, Adsorption of chromium on chitosan: Optimization, kinetics and thermodynamics, *Chemical Engineering Journal*, 151 (1-3), 188-194.
- Bajpai, S. K. ve Sharma, S., 2004, Investigation of swelling/degradation behaviour of alginate beads crosslinked with Ca^{2+} and Ba^{2+} ions, *Reactive and Functional Polymers*, 59 (2), 129-140.
- Banerjee, A., Nayak, D. ve Lahiri, S., 2007, A new method of synthesis of iron doped calcium alginate beads and determination of iron content by radiometric method, *Biochemical Engineering Journal*, 33 (3), 260-262.
- Baral, S. S., Das, S. N., Chaudhury, G. R., Swamy, Y. V. ve Rath, P., 2008, Adsorption of Cr(VI) using thermally activated weed *Salvinia cucullata*, *Chemical Engineering Journal*, 139 (2), 245-255.
- Baran, A., Bicak, E., Baysal, S. H. ve Onal, S., 2007, Comparative studies on the adsorption of Cr(VI) ions on to various sorbents, *Bioresour Technol*, 98 (3), 661-665.
- Bayazit, Ş. S. ve Kerkez, Ö., 2014, Hexavalent chromium adsorption on superparamagnetic multi-wall carbon nanotubes and activated carbon composites, *Chemical Engineering Research and Design*, 92 (11), 2725-2733.
- Becker, T., Scklaak, M. ve Strasdent, H., 2000, Adsorption of Nickel (II), Zinc (II) and Cadmium (II) by new chitosan derivatives, *Reactive & Functional Polymers*, 44, 289-298.
- Bhattacharyya, K. G. ve Gupta, S. S., 2006, Kaolinite, montmorillonite, and their modified derivatives as adsorbents for removal of Cu(II) from aqueous solution, *Separation and Purification Technology*, 50 (3), 388-397.
- Bhattacharyya, K. G. ve Gupta, S. S., 2008, Influence of acid activation on adsorption of Ni(II) and Cu(II) on kaolinite and montmorillonite: Kinetic and thermodynamic study, *Chemical Engineering Journal*, 136 (1), 1-13.
- Borah, D., Satokawa, S., Kato, S. ve Kojima, T., 2008, Surface-modified carbon black for As(V) removal, *J Colloid Interface Sci*, 319 (1), 53-62.
- Bu, H., Kjøniksen, A.-L. ve Nyström, B., 2005, Effects of pH on dynamics and rheology during association and gelation via the Ugi reaction of aqueous alginate, *European Polymer Journal*, 41 (8), 1708-1717.
- Budinova, T., Ekinci, E., Yardim, F., Grimm, A., Björnbom, E., Minkova, V. ve Goranova, M., 2006, Characterization and application of activated carbon produced by H_3PO_4 and water vapor activation, *Fuel Processing Technology*, 87 (10), 899-905.
- Canbaz, E. G. ve Güngör, N., 2009, Kil/kitosan ve organokil/kitosan nanokompozitlerinin üretimi ve karakterizasyonu, *itüdergisi*, 7 (1), 45-53.

- Caner, N., Sarı, A. ve Tüzen, M., 2015, Adsorption Characteristics of Mercury(II) Ions from Aqueous Solution onto Chitosan-Coated Diatomite, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54 (30), 7524-7533.
- Cataldo, S., Muratore, N., Orecchio, S. ve Pettignano, A., 2015, Enhancement of adsorption ability of calcium alginate gel beads towards Pd(II) ion. A kinetic and equilibrium study on hybrid Laponite and Montmorillonite–alginate gel beads, *Applied Clay Science*, 118, 162-170.
- Cazetta, A. L., Pezoti, O., Bedin, K. C., Silva, T. L., Paesano Junior, A., Asefa, T. ve Almeida, V. C., 2016, Magnetic Activated Carbon Derived from Biomass Waste by Concurrent Synthesis: Efficient Adsorbent for Toxic Dyes, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 4 (3), 1058-1068.
- Chantawong, V., Harvey, N. W. ve Bashkin, V. N., 2001, Comparison of heavy metal adsorptions by thai kaolin and ballclay, *Asian Journal of Energy & Environmental*, 1, 33-48.
- Chatterjee, S., Lee, M. W. ve Woo, S. H., 2010, Adsorption of congo red by chitosan hydrogel beads impregnated with carbon nanotubes, *Bioresour Technol*, 101 (6), 1800-1806.
- Chen, C., Liu, H., Chen, T., Chen, D. ve Frost, R. L., 2015, An insight into the removal of Pb(II), Cu(II), Co(II), Cd(II), Zn(II), Ag(I), Hg(I), Cr(VI) by Na(I)-montmorillonite and Ca(II)-montmorillonite, *Applied Clay Science*, 118, 239-247.
- Cheng, H., Liu, Q., Yang, J., Ma, S. ve Frost, R. L., 2012, The thermal behavior of kaolinite intercalation complexes-A review, *Thermochimica Acta*, 545, 1-13.
- Chiew, C. S. C., Yeoh, H. K., Pasbakhsh, P., Krishnaiah, K., Poh, P. E., Tey, B. T. ve Chan, E. S., 2016, Halloysite/alginate nanocomposite beads: Kinetics, equilibrium and mechanism for lead adsorption, *Applied Clay Science*, 119, 301-310.
- Chu, K. H. ve Hashim, M. A., 2000, <Adsorption of copper(II) and EDTA-chelated.pdf>, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 75, 1054-1060.
- Çalışır, S., H., H., M. Özcan ve Aslan, D., 2005, Some nutritional and technological properties of wild plum (*Prunus* spp.) fruits in Turkey, *Journal of Food Engineering*, 66, 233-237.
- Çevik T., Top S., Sekman E., Yazıcı R., M.S., B., , D., A., , Varank, G. ve Akkaya, E., 2008, Nikelin bentonitle adsorpsiyonunun izoterm, kinetik ve termodinamik analizi, *Fatih üniversitesi*, İstanbul.
- Dabrowski, A., Podkościelny, P., Hubicki, Z. ve Barczak, M., 2005, Adsorption of phenolic compounds by activated carbon--a critical review, *Chemosphere*, 58 (8), 1049-1070.
- Dakiky, M., Khamis, M., Manassra, A. ve Mer'eb, M., 2002, <Selective adsorption of chromium VI in industrial.pdf>, *Advances In Environmental Research*, 6, 533-540.
- Dave, P. N., Pandey, N. ve Thomas, H., 2012, Adsorption of Cr(VI) from aqueous solutions on tea waste and coconut husk *Indian Journal of Chemical Technology*, 19, 111-117.
- Demiral, H., Demiral, İ., Tümsük, F. ve Karabacakoğlu, B., 2008, Adsorption of chromium(VI) from aqueous solution by activated carbon derived from olive bagasse and applicability of different adsorption models, *Chemical Engineering Journal*, 144 (2), 188-196.
- Dhakal, R. P., Ghimire, K. N., Inoue, K., Yano, M. ve Makino, K., 2005, Acidic polysaccharide gels for selective adsorption of lead (II) ion, *Separation and Purification Technology*, 42 (3), 219-225.
- Doğan, M., 2001, Sulu ortamda perlit'in yüzey yükünün ve adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi, Doktora Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*.
- Doke, K. M. ve Khan, E. M., 2012, Equilibrium, kinetic and diffusion mechanism of Cr(VI) adsorption onto activated carbon derived from wood apple shell, *Arabian Journal of Chemistry*.
- DPT, 2001, DPT- 8. Beş Yıllık Kalkınma Planı, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Ankara.
- Draget, K. I. ve Taylor, C., 2011, Chemical, physical and biological properties of alginates and their biomedical implications, *Food Hydrocolloids*, 25 (2), 251-256.

- Dubinin, M. M. ve Radushkevich, L. V., 1947, Equation of the characteristic curve of activated charcoal, *proceedings of the Academy of Sciences, Physical Chemistry Section*, 55, 331-333.
- Duman, G., Onal, Y., Okutucu, Ç., Öncü, S. ve Yanik, J., 2009, Production of activated carbon from pine cone and evaluation of its physical, chemical, and adsorption properties, *Energy Fuels*, 23 (4), 2197–2204.
- Dursun, A. Y., 2006, A comparative study on determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of biosorption of copper(II) and lead(II) ions onto pretreated *Aspergillus niger*, *Biochemical Engineering Journal*, 28 (2), 187-195.
- Faller, P., 2009, Copper and zinc binding to amyloid-beta: coordination, dynamics, aggregation, reactivity and metal-ion transfer, *Chembiochem*, 10 (18), 2837-2845.
- Farooq, U., Kozinski, J. A., Khan, M. A. ve Athar, M., 2010, Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents--a review of the recent literature, *Bioresour Technol*, 101 (14), 5043-5053.
- Feng, N., Guo, X. ve Liang, S., 2009, Adsorption study of copper (II) by chemically modified orange peel, *J Hazard Mater*, 164 (2-3), 1286-1292.
- Futalan, C. M., Kan, C.-C., Dalida, M. L., Hsien, K.-J., Pascua, C. ve Wan, M.-W., 2011, Comparative and competitive adsorption of copper, lead, and nickel using chitosan immobilized on bentonite, *Carbohydrate Polymers*, 83 (2), 528-536.
- Gardea-Torresdey, J. L., Tiemann, K. J., Armendariz, V. B.-O., L., Chianelli, R. R., Rios, J., Parsons, J. G. ve Gamez, G., 2000, Characterization of Cr(VI) binding and reduction to Cr(III) by the agricultural byproducts of Avena monida (Oat) biomass, *Journal of Hazardous Materials*, 80, 175-188.
- Garg, U. K., Kaur, M. P., Garg, V. K. ve Sud, D., 2008, Removal of nickel(II) from aqueous solution by adsorption on agricultural waste biomass using a response surface methodological approach, *Bioresour Technol*, 99 (5), 1325-1331.
- Gedam, A. H., Dongre, R. S. ve Bansiwale, A. K., 2015, Synthesis and characterization of graphite doped chitosan composite for batch adsorption of lead (II) ions from aqueous solution, *ADVANCED MATERIALS Letters*, 6 (1), 59-67
- Ghassabzadeh, H., Mohadespour, A., Torab-Mostaedi, M., Zaheri, P., Maragheh, M. G. ve Taheri, H., 2010a, Adsorption of Ag, Cu and Hg from aqueous solutions using expanded perlite, *J Hazard Mater*, 177 (1-3), 950-955.
- Ghassabzadeh, H., Torab-Mostaedi, M., Mohadespour, A., Maragheh, M. G., Ahmadi, S. J. ve Zaheri, P., 2010b, Characterizations of Co (II) and Pb (II) removal process from aqueous solutions using expanded perlite, *Desalination*, 261 (1-2), 73-79.
- Gode, F., 2007, Heavy metal removal from aqueous solutions by adsorption using montmorillonite, *Asian journal of chemistry*, 19 (3), 2211-2224.
- Gombotz, W. R. ve Wee, S. F., 2012, Protein release from alginate matrices, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 64, 194-205.
- Googerdchian, F., Moheb, A. ve Emadi, R., 2012, Lead sorption properties of nanohydroxyapatite–alginate composite adsorbents, *Chemical Engineering Journal*, 200-202, 471-479.
- Gopalakannan, V., Periyasamy, S. ve Viswanathan, N., 2016, One pot eco-friendly synthesis of highly dispersed alumina supported alginate biocomposite for efficient chromium(VI) removal, *Journal of Water Process Engineering*, 10, 113-119.
- Gotoh, T., Matsushima, K. ve Kikuchi, K.-I., 2004, Adsorption of Cu and Mn on covalently cross-linked alginate gel beads, *Chemosphere*, 55 (1), 57-64.
- Gu, H., Xu, K., Yang, Z., Chang, C. K. ve Xu, B., 2005, Synthesis and cellular uptake of porphyrin decorated iron oxide nanoparticles-a potential candidate for bimodal anticancer therapy, *Chem Commun (Camb)* (34), 4270-4272.

- Guillaume, M. ve Padioleau, F., 1994, Veinotonic effect, vascular protection, antiinflammatory and free radical scavenging properties of horse chestnut extract, *Arzneimittel-Forschung*, 44, 25-35.
- Gupta, S. S. ve Bhattacharyya, K. G., 2005, Interaction of metal ions with clays: I. A case study with Pb(II), *Applied Clay Science*, 30 (3-4), 199-208.
- Gupta, V. K. ve Rastogi, A., 2008, Sorption and desorption studies of chromium(VI) from nonviable cyanobacterium *Nostoc muscorum* biomass, *J Hazard Mater*, 154 (1-3), 347-354.
- Gurses, A., Dogar, C., Karaca, S., Acikyildiz, M. ve Bayrak, R., 2006, Production of granular activated carbon from waste *Rosa canina* sp. seeds and its adsorption characteristics for dye, *J Hazard Mater*, 131 (1-3), 254-259.
- Hameed, B. H., Ahmad, A. A. ve Aziz, N., 2007, Isotherms, kinetics and thermodynamics of acid dye adsorption on activated palm ash, *Chemical Engineering Journal*, 133 (1-3), 195-203.
- Hameed, B. H., Krishni, R. R. ve Sata, S. A., 2009, A novel agricultural waste adsorbent for the removal of cationic dye from aqueous solutions, *J Hazard Mater*, 162 (1), 305-311.
- Hasan, S., Ghosh, T. K., Viswanath, D. S. ve Boddu, V. M., 2008, Dispersion of chitosan on perlite for enhancement of copper(II) adsorption capacity, *J Hazard Mater*, 152 (2), 826-837.
- Ho, Y. S. ve McKay, G., 1999, The Sorption of Lead(II) Ions on Peat, *Wat. Res. Vol*, 33 (2), 578-584.
- Hu, J., Chen, G. ve Lo, I. M., 2005, Removal and recovery of Cr(VI) from wastewater by maghemite nanoparticles, *Water Res*, 39 (18), 4528-4536.
- Huang, X., Xiao, Y. ve Lang, M., 2012, Micelles/sodium-alginate composite gel beads: A new matrix for oral drug delivery of indomethacin, *Carbohydrate Polymers*, 87 (1), 790-798.
- Ibañez, J. P. ve Umetsu, Y., 2002, Potential of protonated alginate beads for heavy metals uptake, *Hydrometallurgy*, 64, 89-99.
- İmamoglu, M. ve Tekir, O., 2008, Removal of copper (II) and lead (II) ions from aqueous solutions by adsorption on activated carbon from a new precursor hazelnut husks *Desalination*, 228, 108-113.
- Jagtoyen, M., Derbyshire, F., 1993, Some considerations of the origins of porosity in carbons from chemically activated wood, *Carbon*, 31 (7), 1185-1192.
- Jagtoyen, M. ve Derbyshire, F., 1998, Activated carbons from yellow poplar and white oak by H₃PO₄ activation, *Carbon*, 36 (7-8), 1085-1097.
- Janyasuthiwong, S., Phiri, S. M., Kijjanapanich, P., Rene, E. R., Esposito, G. ve Lens, P. N., 2015, Copper, lead and zinc removal from metal-contaminated wastewater by adsorption onto agricultural wastes, *Environ Technol*, 36 (24), 3071-3083.
- Jejurikar, A., Lawrie, G., Martin, D. ve Grondahl, L., 2011, A novel strategy for preparing mechanically robust ionically cross-linked alginate hydrogels, *Biomed Mater*, 6 (2), 025010.
- Jeon, C., Nah, I. W. ve Hwang, K.-Y., 2007, Adsorption of heavy metals using magnetically modified alginate acid, *Hydrometallurgy*, 86 (3-4), 140-146.
- Jiang, M. Q., Wang, Q. P., Jin, X. Y. ve Chen, Z. L., 2009, Removal of Pb(II) from aqueous solution using modified and unmodified kaolinite clay, *J Hazard Mater*, 170 (1), 332-339.
- Kadokawa, J.-i., Saitou, S. ve Shoda, S.-i., 2005, Preparation of alginate-polymethacrylate hybrid material by radical polymerization of cationic methacrylate monomer in the presence of sodium alginate, *Carbohydrate Polymers*, 60 (2), 253-258.
- Kakavandi, B., Kalantary, R. R., Jafari, A. J., Nasser, S., Ameri, A., Esrafil, A. ve Azari, A., 2015, Pb(II) Adsorption Onto a Magnetic Composite of Activated Carbon and Superparamagnetic Fe₃O₄ Nanoparticles: Experimental and Modeling Study, *CLEAN - Soil, Air, Water*, 43 (8), 1157-1166.

- Kalyani, S., Priya, J. A., Rao, P. S. ve Krishnaiah, A., 2005, Removal of Copper and Nickel from Aqueous Solutions Using Chitosan Coated on Perlite as Biosorbent, *Separation Science and Technology*, 40 (7), 1483-1495.
- Kamiński, W. ve Modrzejewska, Z., 1997, Application of Chitosan Membranes in Separation of Heavy Metal Ions, *Separation Science and Technology*, 32 (16), 2659-2668.
- Kang, A. J., Baghdadi, M. ve & Pardakhti, A., 2016, Removal of cadmium and lead from aqueous solutions by magnetic acid-treated activated carbon nanocomposite, *Desalination and Water Treatment*, 57 (40), 18782-18798.
- Karakaya, G., Seferoğlu, H., Kankaya, A. ve Tekintaş, F., 2006, Farklı anaçlara aşılı santa rosa ve ozark premier erik çeşitlerinin aydın ekolojisindeki gelişme durumları, *Adnan Menderes Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 3, 85-93.
- Karami, H., 2013, Heavy metal removal from water by magnetite nanorods, *Chemical Engineering Journal*, 219, 209-216.
- Karthik, R. ve Meenakshi, S., 2014, Facile synthesis of cross linked-chitosan-grafted-polyaniline composite and its Cr(VI) uptake studies, *Int J Biol Macromol*, 67, 210-219.
- Kayacan, O., 2007, Investigation of the phase transition at the nematic liquid crystal–wall interface within nonextensivity, *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 383 (2), 391-400.
- Kimbrough, D. E., Cohen, Y., Winer, A.M., Creelman, L., Mabuni, C. A., 1999, Critical assessment of chromium in the environment, *Crit. Rev. Env. Sci. Technol*, 29, 1-46.
- Kobyas, M., 2004, Removal of Cr(VI) from aqueous solutions by adsorption onto hazelnut shell activated carbon: kinetic and equilibrium studies, *Bioresource Technology*, 91 (3), 317-321.
- Koç, B. ve Özkan, M., 2011, Gıda endüstrisinde kitosanın kullanımı, *Gıda Dergisi*, 36, 161-168.
- Kula, İ., Uğurlu, M., Karaoğlu, H. ve Çelik, A., 2008, Adsorption of Cd(II) ions from aqueous solutions using activated carbon prepared from olive stone by ZnCl₂ activation, *Bioresource Technology*, 99 (3), 492–501.
- Kyzas, G. Z., Kostoglou, M. ve Lazaridis, N. K., 2009, Copper and chromium(VI) removal by chitosan derivatives—Equilibrium and kinetic studies, *Chemical Engineering Journal*, 152 (2-3), 440-448.
- Laine, C., 2005, Structures of hemicelluloses and pectins in wood and pulp, Ph.D. Thesis, *Helsinki University of Technology*, Espoo, Finland.
- Laus, R. ve de Favere, V. T., 2011, Competitive adsorption of Cu(II) and Cd(II) ions by chitosan crosslinked with epichlorohydrin-triphosphate, *Bioresour Technol*, 102 (19), 8769-8776.
- Lee, D., Powers, K. ve Baney, R., 2004, Physicochemical properties and blood compatibility of acylated chitosan nanoparticles, *Carbohydrate Polymers*, 58 (4), 371-377.
- Li, S., Xu, S., Liu, S., Yang, C. ve Lu, Q., 2004, Fast pyrolysis of biomass in free-fall reactor for hydrogen-rich gas, *Fuel Processing Technology*, 85, 1201-1211.
- Li, Q., Zhai, J., Zhang, W., Wang, M. ve Zhou, J., 2007, Kinetic studies of adsorption of Pb(II), Cr(III) and Cu(II) from aqueous solution by sawdust and modified peanut husk, *J Hazard Mater*, 141 (1), 163-167.
- Li, W., Zhang, L., Peng, J., Li, N., Zhang, S. ve Guo, S., 2008, Tobacco stems as a low cost adsorbent for the removal of Pb(II) from wastewater: Equilibrium and kinetic studies, *Industrial Crops and Products*, 28 (3), 294-302.
- Li, Y., Gao, B., Wu, T., Sun, D., Li, X., Wang, B. ve Lu, F., 2009, Hexavalent chromium removal from aqueous solution by adsorption on aluminum magnesium mixed hydroxide, *Water Res*, 43 (12), 3067-3075.
- Li, Y., Xia, B., Zhao, Q., Liu, F., Zhang, P., Du, Q., Wang, D., Li, D., Wang, Z. ve Xia, Y., 2011, Removal of copper ions from aqueous solution by calcium alginate immobilized kaolin, *Journal of Environmental Sciences*, 23 (3), 404-411.

- Liou, T.-H., 2010, Development of mesoporous structure and high adsorption capacity of biomass-based activated carbon by phosphoric acid and zinc chloride activation, *Chemical Engineering Journal*, 158 (2), 129-142.
- Lo, S.-F., Wang, S.-Y., Tsai, M.-J. ve Lin, L.-D., 2012, Adsorption capacity and removal efficiency of heavy metal ions by Moso and Ma bamboo activated carbons, *Chemical Engineering Research and Design*, 90 (9), 1397-1406.
- Madejová, J., 2003, Review ftr techniques in clay mineral studies, *Vibrational Spectroscopy*, 31 (1), 1-10.
- Malakootian, M., Jaafarzadeh, N.-a. ve Hossaini, H., 2011, Efficiency of perlite as a low cost adsorbent applied to removal of Pb and Cd from paint industry effluent, *Desalination and Water Treatment*, 26 (1-3), 243-249.
- Malik, P. K., 2004, Dye removal from wastewater using activated carbon developed from sawdust: adsorption equilibrium and kinetics, *J Hazard Mater*, 113 (1-3), 81-88.
- Malkoç, E., 2005, Farklı adsorbent türleri ile atıksulardan metal katyonlarının giderimi ve modellenmesi, Doktora Tezi, *Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü* Erzurum.
- Martinez, A. T., Camarero, S., Gutierrez, A., Bocchin, P. ve Galletti, G. C., 2001, Studies on wheat lignin degradation by *Pleurotus* species using analytical pyrolysis, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 401-411.
- Mathialagan, T. ve Viraraghavan, T., 2003, Adsorption of cadmium from aqueous solutions by vermiculite, *Separation Science and Technology*, 38 (1), 57-76.
- Matłok, M., Petrus, R. ve Warchoń, J. K., 2015, Equilibrium Study of Heavy Metals Adsorption on Kaolin, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54 (27), 6975-6984.
- Mehrasbi, M. R., Farahmandkia, Z., Taghibeigloo, B. ve Taromi, A., 2008, Adsorption of Lead and Cadmium from Aqueous Solution by Using Almond Shells, *Water, Air, and Soil Pollution*, 199 (1-4), 343-351.
- Meng, S. ve Liu, Y., 2013, Alginate block fractions and their effects on membrane fouling, *Water Res*, 47 (17), 6618-6627.
- Miretzky, P. ve Cirelli, A. F., 2010, Cr(VI) and Cr(III) removal from aqueous solution by raw and modified lignocellulosic materials: a review, *J Hazard Mater*, 180 (1-3), 1-19.
- Mishra, P. C. ve Patel, R. K., 2009, Removal of lead and zinc ions from water by low cost adsorbents, *J Hazard Mater*, 168 (1), 319-325.
- Modrzejewska, Z. ve Kaminski, W., 1999, Separation of Cr(VI) on Chitosan Membranes, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38, 4946-4950.
- Mohanty, A. K., Wibowo, A., Misra, M. ve Drzal, L. T., 2004, Effect of process engineering on the performance of natural fiber reinforced cellulose acetate biocomposites, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 35 (3), 363-370.
- Monvisade, P. ve Siriphannon, P., 2009, Chitosan intercalated montmorillonite: Preparation, characterization and cationic dye adsorption, *Applied Clay Science*, 42 (3-4), 427-431.
- Naseem R ve S.S., T., 2001, Removal of Pb(II) from aqueous/acidic solutions by using bentonite as an adsorbent., *Water Res.*, 35 (16), 3982-3986.
- Ngah, W. S. W. ve Fatinathan, S., 2008, Adsorption of Cu(II) ions in aqueous solution using chitosan beads, chitosan-GLA beads and chitosan-alginate beads, *Chemical Engineering Journal*, 143 (1-3), 62-72.
- Ngah, W. S. ve Fatinathan, S., 2010, Adsorption characterization of Pb(II) and Cu(II) ions onto chitosan-tripolyphosphate beads: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies, *J Environ Manage*, 91 (4), 958-969.
- Nomanbhay, S. M. ve Palanisany, K., 2005, Removal of heavy metal from industrial waste water using chitosan coated oil palm shell charcoal, *Elect. J. Biotechnol*, 8 (1), 43-53.
- Onal, S., Baysal, S. H. ve Ozdemir, G., 2007, Studies on the applicability of alginate-entrapped *Chryseomonas luteola* TEM 05 for heavy metal biosorption, *J Hazard Mater*, 146 (1-2), 417-420.

- Onyango, M. S., Kojima, Y., Aoyi, O., Bernardo, E. C. ve Matsuda, H., 2004, Adsorption equilibrium modeling and solution chemistry dependence of fluoride removal from water by trivalent-cation-exchanged zeolite F-9, *J Colloid Interface Sci*, 279 (2), 341-350.
- Özçimen, D. ve Ersoy-Meriçboyu, A., 2008, A study on the carbonization of grapeseed and chestnut shell, *Fuel Processing Technology*, 89 (11), 1041–1046.
- Öztürk, D. ve Şahan, T., 2015, Design and Optimization of Cu(II) Adsorption Conditions from Aqueous Solutions by Low-Cost Adsorbent Pumice with Response Surface Methodology, *Polish Journal of Environmental Studies*, 24, 1749-1756.
- Pandey, A. K., Pandey, S. D. ve Misra, V., 2002, Removal of toxic metals from leachates from hazardous solid wastes and reduction of toxicity to microtox by the use of calcium alginate beads containing humic acid, *Ecotoxicol Environ Saf*, 52 (2), 92-96.
- Papageorgiou, S. K., Katsaros, F. K., Kouvelos, E. P., Nolan, J. W., Le Deit, H. ve Kanellopoulos, N. K., 2006, Heavy metal sorption by calcium alginate beads from *Laminaria digitata*, *J Hazard Mater*, 137 (3), 1765-1772.
- Park, S. J. ve Jang, Y. S., 2002, Pore structure and surface properties of chemically modified activated carbons for adsorption mechanism and rate of Cr(VI), *J Colloid Interface Sci*, 249 (2), 458-463.
- Park, H. J. ve Tavlarides, L. L., 2008, Adsorption of Chromium(VI) from Aqueous Solutions Using an Imidazole, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47, 3401-3409.
- Pathak, T. S., Yun, J.-H., Lee, S.-J., Baek, D.-J. ve Paeng, K.-J., 2009, Effect of cross-linker and cross-linker concentration on porosity, surface morphology and thermal behavior of metal alginates prepared from algae (*Undaria pinnatifida*), *Carbohydrate Polymers*, 78 (4), 717-724.
- Pavan, F. A., Lima, I. S., Lima, E. C., Airolidi, C. ve Gushikem, Y., 2006, Use of Ponkan mandarin peels as biosorbent for toxic metals uptake from aqueous solutions, *J Hazard Mater*, 137 (1), 527-533.
- Pearson, R. G., 1968, <Hard and Soft Acids and Bases,.pdf>, *J. Chem. Educ*, 45 (9), 581.
- Pehlivan, E. ve Altun, T., 2008, Biosorption of chromium(VI) ion from aqueous solutions using walnut, hazelnut and almond shell, *J Hazard Mater*, 155 (1-2), 378-384.
- Pehlivan, E., Altun, T. ve Parlayici, S., 2009, Utilization of barley straws as biosorbents for Cu²⁺ and Pb²⁺ ions, *J Hazard Mater*, 164 (2-3), 982-986.
- Prabu, 2012, In Vitro Antimicrobial and Antioxidant Activity of Chitosan Isolated from *Podophthalmus Vigil*, *Journal of Applied Pharmaceutical Science*.
- Qi, L., Xu, Z., Jiang, X., Hu, C. ve Zou, X., 2004, Preparation and antibacterial activity of chitosan nanoparticles, *Carbohydr Res*, 339 (16), 2693-2700.
- Rafatullah, M., Sulaiman, O., Hashim, R. ve Ahmad, A., 2009, Adsorption of copper (II), chromium (III), nickel (II) and lead (II) ions from aqueous solutions by meranti sawdust, *J Hazard Mater*, 170 (2-3), 969-977.
- Raj, V., Jain, A. ve Chaudhary, J., 2012, *Prunus Armeniaca* (Apricot): An overview, *Journal of Pharmacy Research*, 5, 3964-3966.
- Rajput, S., Pittman, C. U., Jr. ve Mohan, D., 2016, Magnetic magnetite (Fe₃O₄) nanoparticle synthesis and applications for lead (Pb²⁺) and chromium (Cr⁶⁺) removal from water, *J Colloid Interface Sci*, 468, 334-346.
- Rinaudo, M., 2008, Main properties and current applications of some polysaccharides as biomaterials, *Polymer International*, 57 (3), 397-430.
- Rioux, L. E., Turgeon, S. L. ve Beaulieu, M., 2007, Characterization of polysaccharides extracted from brown seaweeds, *Carbohydrate Polymers*, 69 (3), 530-537.
- Roger, S., Talbot, D. ve Bee, A., 2006, Preparation and effect of Ca²⁺ on water solubility, particle release and swelling properties of magnetic alginate films, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 305 (1), 221-227.

- Rojas, G., Silva, J., Flores, J. A., Rodriguez, A., Ly, M. ve Maldonado, H., 2005, Adsorption of chromium onto cross-linked chitosan, *Separation and Purification Technology*, 44 (1), 31-36.
- Saadat, S. ve Karimi-Jashni, A., 2011, Optimization of Pb(II) adsorption onto modified walnut shells using factorial design and simplex methodologies, *Chemical Engineering Journal*, 173 (3), 743-749.
- Saha, R., Mukherjee, K., Saha, I., Ghosh, A., Ghosh, S. K. ve Saha, B., 2013, Removal of hexavalent chromium from water by adsorption on mosambi (Citrus limetta) peel, *Res Chem Intermed*, 39, 2245-2257.
- Sajomsang, W., 2010, Synthetic methods and applications of chitosan containing pyridylmethyl moiety and its quaternized derivatives: A review, *Carbohydrate Polymers*, 80 (3), 631-647.
- Santos Yabe, M. J. ve De Oliveira, E., 2003, Heavy metals removal in industrial effluents by sequential adsorbent treatment, *Advances In Environmental Research*, 7 (2), 263-272.
- Sari, A. ve Tuzen, M., 2014, Cd(II) adsorption from aqueous solution by raw and modified kaolinite, *Applied Clay Science*, 88-89, 63-72.
- Savcı, S., 2005, Basic blue 41 boyar maddesinin canlı ve inaktif sucul bitki myriophyllum spicatum tarafından adsorblanabilirliğinin incelenmesi, Yüksek lisans tezi, *Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*.
- Schmuhl, R., Krieg H.M. ve Keizer K., 2001, Adsorption of Cu(II) and Cr(VI) ions by chitosan: Kinetics and equilibrium studies.
- Selvi, K., Pattabhi, S. ve Kadirvelu, K., 2001, Removal of Cr(VI) from aqueous solution by adsorption onto activated carbon, *Bioresource Technology*, 80 (1), 87-89.
- Sen, G., Singh, R. P. ve Pal, S., 2010, Microwave-initiated synthesis of polyacrylamide grafted sodium alginate: Synthesis and characterization, *Journal of Applied Polymer Science*, 115 (1), 63-71.
- Shabani, K. S., Ardejani, F. D., Badii, K. ve Olya, M. E., 2013, Preparation and characterization of novel nano-mineral for the removal of several heavy metals from aqueous solution: batch and continuous systems, *Arabian Journal of Chemistry*.
- Shah, I., Adnan, R., Wan Ngah, W. S. ve Mohamed, N., 2015, Iron impregnated activated carbon as an efficient adsorbent for the removal of methylene blue: regeneration and kinetics studies, *PLoS One*, 10 (4), e0122603.
- Shi, R., Zhang, Z., Liu, Q., Han, Y., Zhang, L., Chen, D. ve Tian, W., 2007, Characterization of citric acid/glycerol co-plasticized thermoplastic starch prepared by melt blending, *Carbohydrate Polymers*, 69 (4), 748-755.
- Siddaramaiah, Swamy, T. M. M., Ramaraj, B. ve Lee, J. H., 2008, Sodium alginate and its blends with starch: Thermal and morphological properties, *Journal of Applied Polymer Science*, 109 (6), 4075-4081.
- Silber, A., Bar-Yosef, B., Suryano, S. ve Levkovitch, I., 2012, Zinc adsorption by perlite: Effects of pH, ionic strength, temperature, and pre-use as growth substrate, *Geoderma*, 170, 159-167.
- Suárez-García, F., Martínez-Alonso, A. ve Tascón, J. M. D., 2002, Pyrolysis of apple pulp: effect of operation conditions and chemical additives, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 62 (1), 93-109.
- Sun, K. ve Jiang, J. c., 2010, Preparation and characterization of activated carbon from rubber-seed shell by physical activation with steam, *Biomass and Bioenergy*, 34 (4), 539-544.
- Sureshkumar, V., Kiruba Daniel, S. C. G., Ruckmani, K. ve Sivakumar, M., 2015, Fabrication of chitosan-magnetite nanocomposite strip for chromium removal, *Applied Nanoscience*, 6 (2), 277-285.
- Şener, S., Gedikoğlu, İ., Bilgin, N., Güngör, H., Üstün, H., 1994, Çeşitli etkenlerle kirlenen sulama sularının toprak özelliklerine ve bitki verimine etkisi, *T.C. Başkanlığı Köy Hizmetleri Genel Müdürlüğü APK Daire Başkanlığı*.

- T.Y., T., 2005, Bazı doğal kil minerallerinin aktivasyonunun ağır metal iyonu tutma kapasitesine etkisi, *İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.
- Tan, W. S. ve Ting, A. S., 2014, Alginate-immobilized bentonite clay: adsorption efficacy and reusability for Cu(II) removal from aqueous solution, *Bioresour Technol*, 160, 115-118.
- Tiwaril, A. ve Shukla, S. K., 2009, Chitosan-g-polyaniline: a creatine amidinohydrolase immobilization matrix for creatine biosensor *Express Polymer Letters*, 3 (9), 553-559
- Torres, M. R., Sousa, A. P., Silva Filho, E. A., Melo, D. F., Feitosa, J. P., de Paula, R. C. ve Lima, M. G., 2007, Extraction and physicochemical characterization of Sargassum vulgare alginate from Brazil, *Carbohydr Res*, 342 (14), 2067-2074.
- Turan, N. G. ve Ergun, O. N., 2009, Removal of Cu(II) from leachate using natural zeolite as a landfill liner material, *J Hazard Mater*, 167 (1-3), 696-700.
- Türkmen, M., 2001, Removal of heavy metals from waste waters by use of natural zeolites, M.S. Thesis, *Izmir Institute of Technology*.
- Tüzün, C., 2002, Karbonhidratların yapıları, *Ankara*, Palme Yayıncılık.
- Uchimiya, M., Klasson, K. T., Wartelle, L. H. ve Lima, I. M., 2011, Influence of soil properties on heavy metal sequestration by biochar amendment: 2. Copper desorption isotherms, *Chemosphere*, 82 (10), 1438-1447.
- Uddin, M. T., Islam, M. A., Mahmud, S. ve Rukanuzzaman, M., 2009, Adsorptive removal of methylene blue by tea waste, *J Hazard Mater*, 164 (1), 53-60.
- Ummartyotin, S. ve Manuspiya, H., 2015, A critical review on cellulose: From fundamental to an approach on sensor technology, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 41, 402-412.
- Vaghetti, J. C., Lima, E. C., Royer, B., da Cunha, B. M., Cardoso, N. F., Brasil, J. L. ve Dias, S. L., 2009, Pecan nutshell as biosorbent to remove Cu(II), Mn(II) and Pb(II) from aqueous solutions, *J Hazard Mater*, 162 (1), 270-280.
- Vazquez, G., Calvo, M., Sonia Freire, M., Gonzalez-Alvarez, J. ve Antorrena, G., 2009, Chestnut shell as heavy metal adsorbent: optimization study of lead, copper and zinc cations removal, *J Hazard Mater*, 172 (2-3), 1402-1414.
- Vázquez, G., Sonia Freire, M., González-Alvarez, J. ve Antorrena, G., 2009, Equilibrium and kinetic modelling of the adsorption of Cd²⁺ ions onto chestnut shell, *Desalination*, 249 (2), 855-860.
- Veglio, F. ve Beolchini, F., 1997, Removal of metals by biosorption: a review, *Hydrometallurgy*, 44 (3), 301-316.
- Venkateswarlu, S., Rao, Y. S., Balaji, T., Prathima, B. ve Jyothi, N. V. V., 2013, Biogenic synthesis of Fe₃O₄ magnetic nanoparticles using plantain peel extract, *Materials Letters*, 100, 241-244.
- Villaescusa, I., Fiol, N., Martinez, M., Miralles, N., Poch, J. ve Serarols, J., 2004, Removal of copper and nickel ions from aqueous solutions by grape stalks wastes, *Water Res*, 38 (4), 992-1002.
- Wang, J. ve Chen, C., 2014, Chitosan-based biosorbents: Modification and application for biosorption of heavy metal and radionuclides, *Bioresour Technology*, 160, 129-141.
- Wang, X. S., Huang, J., Hu, H. Q., Wang, J. ve Qin, Y., 2007, Determination of kinetic and equilibrium parameters of the batch adsorption of Ni(II) from aqueous solutions by Namordenite, *J Hazard Mater*, 142 (1-2), 468-476.
- Wang, Y., Luo, M., Xu, F. ve Zhang, W., 2015, Conversion of Volcanic Tephra to Zeolites for Calcium Ion Cross-Linked Alginate-Zeolite Composites for Enhanced Aqueous Removal of Cu(II) Ions, *Water, Air, & Soil Pollution*, 226 (9).
- Wen, Y., Tang, Z., Chen, Y. ve Gu, Y., 2011, Adsorption of Cr(VI) from aqueous solutions using chitosan-coated fly ash composite as biosorbent, *Chemical Engineering Journal*, 175, 110-116.
- WHO, 2008, Guidelines for Drinking-water Quality. Third edition incorporating the first and second addenda, *WHO Library Cataloguing*, 1.

- Wilson, K., Yang, H., Seo, C. W. ve Marshall, W. E., 2006, Select metal adsorption by activated carbon made from peanut shells, *Bioresour Technol*, 97 (18), 2266-2270.
- Wing, R. E., 1996, Corn fiber citrate: preparation and ion-exchange properties *Industrial Crops and Products*, 5 (4), 301-305.
- Wong, K. K., Lee, C. K., Low, K. S. ve Haron, M. J., 2003, Removal of Cu and Pb by tartaric acid modified rice husk from aqueous solutions., *Chemosphere*, 50 (1), 23-28.
- Xiao, D.-l., Li, H., He, H., Lin, R. ve Zuo, P.-l., 2014, Adsorption performance of carboxylated multi-wall carbon nanotube-Fe₃O₄ magnetic hybrids for Cu(II) in water, *New Carbon Materials*, 29 (1), 15-25.
- Yang, J., Yu, M. ve Chen, W., 2015, Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution by activated carbon prepared from longan seed: Kinetics, equilibrium and thermodynamics, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21, 414-422.
- Yao, Z. Y., Qi, J. H. ve Wang, L. H., 2010, Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the biosorption of Cu(II) onto chestnut shell, *J Hazard Mater*, 174 (1-3), 137-143.
- Yılmaz, N., 2007, Doğal kil minarali bentonit ile boyar maddelerin adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, *Cumhuriyet Üniversitesi*, Sivas.
- Yılmaz, E., Sezgin, M. ve Yılmaz, M., 2010, Enantioselective hydrolysis of racemic naproxen methyl ester with sol-gel encapsulated lipase in the presence of sporopollenin, *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 62 (2), 162-168.
- Yoon, J., Oh, D. X., Jo, C., Lee, J. ve Hwang, D. S., 2014, Improvement of desolvation and resilience of alginate binders for Si-based anodes in a lithium ion battery by calcium-mediated cross-linking, *Phys Chem Chem Phys*, 16 (46), 25628-25635.
- Youssef, A. M., Radwan, N. R. E., Abdel-Gawad, I. ve Singer, G. A. A., 2005, Textural properties of activated carbons from apricot stones, *Colloid and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 252, 143-151.
- Yuan, P., Fan, M., Yang, D., He, H., Liu, D., Yuan, A., Zhu, J. ve Chen, T., 2009, Montmorillonite-supported magnetite nanoparticles for the removal of hexavalent chromium [Cr(VI)] from aqueous solutions, *J Hazard Mater*, 166 (2-3), 821-829.
- Zactiti, E. M. ve Kieckbusch, T. G., 2006, Potassium sorbate permeability in biodegradable alginate films: Effect of the antimicrobial agent concentration and crosslinking degree, *Journal of Food Engineering*, 77 (3), 462-467.
- Zafarani, H. R., Bahrololoom, M. E., Noubactep, C. ve Tashkhourian, J., 2014, Green walnut shell as a new material for removal of Cr(VI) ions from aqueous solutions, *Desalination and Water Treatment*, 55 (2), 431-439.
- Zhao, Y., Qi, W., Chen, G., Ji, M. ve Zhang, Z., 2015, Behavior of Cr(VI) removal from wastewater by adsorption onto HCl activated Akadama clay, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 50, 190-197.
- Zhong, Z.-Y., Yang, Q., Li, X.-M., Luo, K., Liu, Y. ve Zeng, G.-M., 2012, Preparation of peanut hull-based activated carbon by microwave-induced phosphoric acid activation and its application in Remazol Brilliant Blue R adsorption, *Industrial Crops and Products*, 37 (1), 178-185.
- Zhou, Z., Lin, S., Yue, T. ve Lee, T.-C., 2014, Adsorption of food dyes from aqueous solution by glutaraldehyde cross-linked magnetic chitosan nanoparticles, *Journal of Food Engineering*, 126, 133-141.
- Zhou, L., Huang, B., Huang, D., Niu, C., Zeng, G., Ruan, M. ve Zhang, X., 2015, A feasible strategy for promoting activated sludge hydrolysis by using ironporphyrin modified Fe₃O₄ nanoparticles as an efficient biomimic catalyst, *Chemical Engineering Journal*, 280, 248-255.
- Zhu, B., Fan, T. ve Zhang, D., 2008, Adsorption of copper ions from aqueous solution by citric acid modified soybean straw, *J Hazard Mater*, 153 (1-2), 300-308.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Şerife PARLAYICI
Uyruğu : T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi : Çumra / 1985
Telefon : 0332 23 20 64
Faks : -
e-mail : serifeparlayici@gmail.com

EĞİTİM

Derece	Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Üniversite	: Selçuk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü	2007
Yüksek Lisans	: Selçuk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü	2010
Doktora	: Selçuk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü	2016

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
2010	Selçuk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü	Araştırma Görevlisi

Yabancı Diller : İngilizce

TEZLER

Şerife Parlayıcı, "Buğday Sapı Ve Antep Fıstığı Kabuğunun Modifiye Edilerek Yeni Adsorbanların Hazırlanması Ve Sulu Çözeltilerden Cr(VI) İyonlarının Uzaklaştırılması", Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans, 2007 – 2010.

Şerife Parlayıcı, "Bazı Ağır Metal İyonlarının Uzaklaştırılmasında Kullanılacak Yeni Tabii Ve Sentetik Kompozit Asorbanların Geliştirilmesi", Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora, 2010 – 2016.

Uluslararası Dergilerde Yayınlanan Makaleler

Parlayıcı, S., Yar, A., Avcı, A., Pehlivan, E., 2016, Removal of hexavalent chromium using polyacrylonitrile/titanium dioxide nanofiber membrane, *Desalination and Water Treatment*, 1–7.

Parlayıcı, S., Eskizeybek, V., Avcı, A., Pehlivan, E., 2015, Removal of chromium (VI) using activated carbon-supported functionalized carbon nanotubes, *Nanostruct Chem.*, 5:255–263.

Parlayıcı, Ş., Pehlivan, E., 2015, Natural biosorbents (garlic stem and horse chesnut shell) for removal of chromium(VI) from aqueous solutions, *Environ Monit Assess* 187:763.

Altun, T., **Parlayıcı, S.**, & Pehlivan, E., 2015, Hexavalent chromium removal using agricultural waste “rye husk”, *Desalination and Water Treatment*, 1–9.

Parlayıcı, Ş., Pehlivan, E., 2012, Removal of hexavalent chromium using modified pistachio Shell, *Advances in Environmental Research*, 1, 167-179.

Pehlivan, E., Altun, T., **Parlayıcı, Ş.**, 2012, Modified barley straw as a potential biosorbent for removal of copper ions from aqueous solution, *Food Chemistry*, 135, 2229-2234.

Pehlivan, E., Altun, T., **Parlayıcı, S.**, 2009, Utilization of barley straws as biosorbents for Cu^{2+} and Pb^{2+} ions, *Journal of Hazardous Materials*, 164, 982-986.

Pehlivan, E., Özkan, A.M., Dinç, S., **Parlayıcı, S.**, 2009, Adsorption of Cu^{2+} and Pb^{2+} ion on dolomite powder, *Journal of Hazardous Materials*, 167, 1044-1049.