

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



**TARIMSAL ESASLI BİYOKÜTLE KARIŞIMI VE BUNDAN
HAZIRLANAN AKTİF KARBONLA SULU ÇÖZELTİLERDEN
Cr(VI) GİDERİMİ**

Ayşegül ÇELİK

Yüksek Lisans Tezi

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

TEMMUZ, 2022

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

**TARIMSAL ESASLI BİYOKÜTLE KARIŞIMI VE BUNDAN
HAZIRLANAN AKTİF KARBONLA SULU ÇÖZELTİLERDEN
Cr(VI) GİDERİMİ**

Tez Yazarı
Ayşegül ÇELİK

Danışman
Prof. Dr. Mehmet ERDEM

TEMMUZ, 2022
ELAZIĞ

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Başlığı: Tarımsal Esaslı Biyokütle Karışımı ve Bundan Hazırlanan Aktif Karbonla
Sulu Çözeltilerden Cr(VI) Giderimi

Yazarı: Ayşegül ÇELİK

İlk Teslim Tarihi: 06.05.2022

Savunma Tarihi: 04.07.2022

TEZ ONAYI

Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına göre hazırlanan bu
tez aşağıda imzaları bulunan jüri üyeleri tarafından değerlendirilmiş ve akademik
dinleyicilere açık yapılan savunma sonucunda OYBİRLİĞİ ile kabul edilmiştir.

Danışman:	Prof. Dr. Mehmet ERDEM Çankırı Karatekin Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi	<i>İmza</i> Onayladım
Başkan:	Prof. Dr. Gülşad USLU ŞENEL Fırat Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi	Onayladım
Üye:	Doç. Dr. Mehtap TANYOL Munzur Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi	Onayladım

Bu tez, Enstitü Yönetim Kurulunun/...../20..... tarihli toplantısında tescillenmiştir.

İmza
Prof. Dr. Kürşat Esat ALYAMAÇ
Enstitü Müdürü

BEYAN

Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım “Tarımsal Esaslı Biyokütle Karışımı ve Bundan Hazırlanan Aktif Karbonla Sulu Çözeltilerden Cr(VI) Giderimi” Başlıklı Yüksek Lisans Tezimin içindeki bütün bilgilerin doğru olduğunu, bilgilerin üretilmesi ve sunulmasında bilimsel etik kurallarına uygun davrandığımı, kullandığım bütün kaynakları atıf yaparak belirttiğimi, maddi ve manevi desteği olan tüm kurum/kuruluş ve kişileri belirttiğimi, burada sunduğum veri ve bilgileri unvan almak amacıyla daha önce hiçbir şekilde kullanmadığımı beyan ederim.

04.07.2022

Ayşegül ÇELİK



ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim boyunca ilminden faydalandığım, insani ve ahlaki değerleriyle de örnek edindiğim, yanında çalışmaktan onur duyduğum ve ayrıca tecrübelerinden yararlanırken göstermiş olduğu hoşgörü ve sabırdan dolayı değerli hocam Prof. Dr. Mehmet Erdem'e, maddi ve manevi desteklerinden dolayı değerli eşim Baran Çelik'e, hayatım boyunca beni maddi ve manevi olarak destekleyen aileme teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışması, Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi (FÜBAP) tarafından MF.21.09 numaralı proje ile desteklenmiştir. FÜBAP'a desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Ayşegül ÇELİK

ELAZIĞ, 2022



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	iv
İÇİNDEKİLER	v
ÖZET	vii
ABSTRACT	viii
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	ix
TABLolar LİSTESİ.....	x
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1. Aktif Karbon	3
2.1.1. Aktif Karbon Özellikleri	3
2.1.2. Aktif Karbon Sınıflandırılması	4
2.1.3. Üretim Yöntemleri	6
2.1.4. Aktif Karbonların Karakterizasyonu.....	7
2.2. Adsorpsiyon	14
2.2.1. Fiziksel Adsorpsiyon	14
2.2.2. Kimyasal Adsorpsiyon	14
2.2.3. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler	15
2.2.4. Adsorpsiyon İzotermi	16
2.3. Krom	20
2.3.1. Kromun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	21
2.3.2. Kromun Bileşikleri	22
2.3.3. Kromun Fizyolojik ve Toksikolojik Özellikleri	22
2.3.4. Kromun Kullanım Alanları.....	23
2.3.5. Çevre İçin Krom Kaynakları	23
2.3.6. Sularda Cr(VI).....	24
2.3.7. Cr(VI)'nın Sulardan Uzaklaştırılması.....	24
3. AKTİF KARBON İLE CR(VI) UZAKLAŞTIRMASI ÜZERİNE YAPILAN ÇALIŞMALAR	28
4. MATERYAL VE METOT	32
4.1. Kayısı ve Şeftali Çekirdeği ile Badem Kabuğunun Temini ve Üçlü Karışımın Hazırlanması.....	32
4.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler	32
4.3. Aktif Karbon Üretimi.....	32

4.4. Karakterizasyon Testleri	33
4.4.1. Çalışmada Kullanılan Hammaddelerin Karakterizasyonu	33
4.4.2. Aktif Karbon Örneklerinin Karakterizasyonu	33
4.5. Cr(VI) Adsorpsiyon Deneyleri	35
5. BULGULAR VE TARTIŞMA	36
5.1. Adsorbentlerin Karakterizasyonu	36
5.1.1. Üçlü Karışım	36
5.1.2. Üçlü Karışımdan Elde Edilen Yeni AC	38
5.2. Cr(VI) Adsorpsiyon Sonuçları	42
5.2.1. Adsorbent Dozunun Etkisi	42
5.2.2. Çözelti pH'sının Etkisi	44
5.2.3. Sıcaklığın Etkisi	45
5.2.4. Başlangıç Cr(VI) Konsantrasyonunun Etkisi	46
5.2.5. Yabancı İyon Varlığının Etkisi	48
5.2.6. Cr(VI) Adsorpsiyon Kinetiği	49
5.2.7. Cr(VI) Adsorpsiyon İzotermi	53
5.2.8. Cr(VI) Adsorpsiyon Termodinamiği	57
6. SONUÇ VE ÖNERİLER	58
KAYNAKLAR	62
ÖZGEÇMİŞ	

ÖZET

Tarımsal Esaslı Biyokütle Karışımı ve Bundan Hazırlanan Aktif Karbonla Sulu Çözeltilerden Cr(VI) Giderimi

Ayşegül ÇELİK

Yüksek Lisans Tezi

FIRAT ÜNİVERSİTESİ
Fen Bilimleri Enstitüsü

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı
Temmuz 2022, Sayfa x+68

Uygulama kolaylığı ve çevre dostu olarak kabul edilen adsorpsiyon prosesi atıksuların ileri arıtımında en sık uygulanan arıtma yöntemlerinden biridir. Adsorpsiyon prosesi ucuz ve bol bulunan tarımsal atıklar ve bunlardan üretilen etkin adsorbentlerin kullanımıyla tercih edilen bir proses olmuştur. Bu çalışmada; Ülkemizde tarımsal faaliyetlerinin yaygınlığı nedeniyle önemli miktarlarda üretilen ve agro-endüstrilerde işlenen kayısı, badem ve şeftali çekirdeklerinin kabukları karışımından ve bu karışımın KOH ile kimyasal aktivasyon ve piroliziyle elde edilen aktif karbon (AC) olmak üzere iki adsorbent hazırlanmıştır. Her bir adsorbent; kül tayini, elementel analiz, BET yüzey alanı, gözenek hacmi, pH_{zpc}, FT-IR, Boehm titrasyonu ve SEM analizleriyle karakterize edilmiştir. Hazırlanan her bir adsorbentin adsorplama etkinliğini ortaya koymak ve ticari AC ile kıyaslamak amacıyla, her bir adsorbentle ayrı ayrı Cr(VI) adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Adsorpsiyon deneylerinde Cr(VI)'nın giderilmesi üzerine; başlangıç pH'sı, adsorbent dozu, temas süresi, sıcaklık, başlangıç Cr(VI) konsantrasyonu ve yabancı iyon varlığının etkileri incelenmiş, elde edilen sonuçlar adsorpsiyon izotermlerine, kinetik modellere uygulanmış ve elde edilen aktif karbonun Cr(VI) adsorpsiyon kapasitesi ve bazı termodinamik parametreler hesaplanmıştır.

Üçlü karışımdan doğrudan hazırlanan adsorbentin 5.32276 m²/g yüzey alanı ve 0.0048 cm³/g gözenek hacmine sahip olduğu, en iyi özelliklere sahip aktif karbonun (AC) ise üçlü karışımın KOH/üçlü karışım oranı 6/40 olacak şekilde KOH ile kimyasal aktivasyonu ve takiben piroliziyle elde edilmiştir. Elde edilen yeni AC'nin 1413 m²/g yüzey alanı ve 0.5937 cm³/g gözenek hacmine sahip olduğu belirlenmiştir. Ham karışımdan hazırlanan adsorbent, yeni AC ve ticari AC'nin sulardan 50 mg/L Cr(VI)'yı giderimi için en uygun pH, adsorbent dozu ve dengelenme süresinin; yeni AC için; pH 2, 4 g/L adsorbent dozu ve 30 dk, ticari AC için; pH 2, 5 g/L adsorbent dozu ve 90 dk, üçlü karışım için; pH 2, 20 g/L adsorbent dozu ve 60 dk olduğu belirlenmiştir. Kinetik verilerin üçlü karışımda birinci, yeni AC ve ticari AC'de ise 2. derece kinetik eşitliklere uyduğu tespit edilmiştir. Her bir adsorbent için aktivasyon enerjilerinin sırasıyla 19.499, 37.956 ve 69.24 kJ/mol olduğu hesaplanmıştır. Veriler Cr(VI) adsorpsiyonunun Langmuir izotermine uyduğunu, termodinamik parametreler ise adsorpsiyonun eksotermik davranış gösterdiği ve kendiliğinden bir mekanizmayla meydana geldiğini göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Tarımsal atık, Aktif karbon, Adsorpsiyon, Krom, Ağır metal, Atık su arıtımı.

ABSTRACT

Removal of Cr(VI) from Aquatic Solutions with Agricultural Based Biomass Mixture and Activated Carbon Prepared from Them

Ayşegül ÇELİK

Master's Thesis

FIRAT UNIVERSITY
Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Environmental Engineering
July 2022, Page x+68

Adsorption, which is considered to be easy to apply and environmentally friendly, is one of the most frequently applied treatment methods in the advanced treatment of wastewater. It has been a preferred process with the use of cheap and abundant agricultural wastes and effective adsorbents produced from them. In this study; a triple mixture of apricot and almond shells and peach stones that are produced in significant quantities due to the prevalence of agricultural activities in our country and processed in agro-indutries, and an activated carbon (AC) obtained from the triple mixture chemically activated with KOH by prolysis were prepared. Each adsorbent were characterized with ash content, elemental analysis, BET surface area, pore volume, pH_{zpc}, FT-IR, Boehm titration and SEM analysis. In order to demonstrate the adsorbing efficiency of each adsorbent and to compare them with commercial AC, Cr(VI) adsorption experiments were carried out with each adsorbent separately. Effects of initial pH, adsorbent dosage, contact time, temperature, initial Cr(VI) concentration and presence of foreign ions on Cr(VI) adsorption were investigated. The obtained results were applied to adsorption isotherms and kinetic models, and the Cr(VI) adsorption capaties and some thermodynamic parameters were calculated.

The adsorbent directly prepared from the triple mixture has a surface area of 5.32276 m²/g and a pore volume of 0.0048 cm³/g. New AC with the best properties was obtained from the triple mixture chemically activated with KOH/triple mixture ratio of 6/40 followed by pyrolysis. It was determined that the obtained new AC had a surface area of 1413 m²/g and a pore volume of 0.5937 cm³/g. The optimum pH, adsorbent dosage and equilibration time for the removal of 50 mg-Cr(VI)/L with the each adsorbent were found to be pH 2, 4 g/L adsorbent dosage and 30 min for new AC, pH 2, 5 g/L adsorbent dosage and 90 min for commercial AC, pH 2, 20 g/L adsorbent dosage and 60 min for triple mixture. It was determined that the kinetic data fit to the first order in the triple mixture and fit the second order kinetic equations for the new AC and commercial AC. The activation energies for each adsorbents were calculated to be 19.499, 37.956 and 69.24 kJ/mol, respectively. The data showed that Cr(VI) adsorption fit the Langmuir isotherm, and thermodynamic parameters showed that the adsorption is exothermic and occurre by a spontaneous mechanism.

Keywords: Agro waste, Activated carbon, Adsorption, Chromium, Heavy metal, Wastewater treatment.

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1.	Toz aktif karbon.....	4
Şekil 2.2.	Granül aktif karbon.....	5
Şekil 2.3.	Pellet aktif karbon.....	5
Şekil 2.4.	Karakteristik Adsorpsiyon İzotermi.....	16
Şekil 5.1.	Üçlü karışımın SEM görüntüsü.....	37
Şekil 5.2.	Üçlü karışımın pH_{zpc} değeri	38
Şekil 5.3.	Üçlü karışımdan sentezlenen yeni AC'nin SEM-EDX sonuçları	40
Şekil 5.4.	Üçlü karışımdan sentezlenen yeni AC'nin SEM görüntüsü.....	40
Şekil 5.5.	Üçlü karışımdan sentezlenen yeni AC'nin pH_{zpc} değeri	41
Şekil 5.6.	Üçlü karışım (a) ve üçlü karışımdan sentezlenen yeni AC'nin (b) FTIR spektrumu	42
Şekil 5.7.	Adsorbent dozunun Cr(VI) giderimi üzerine etkisi.....	43
Şekil 5.8.	Çözelti başlangıç pH'sının Cr(VI) giderimi üzerine etkisi	45
Şekil 5.9.	Ticari AC'nin pH_{zpc} değeri.....	44
Şekil 5.10.	Sıcaklığın Cr(VI) giderimi üzerine etkisi.....	46
Şekil 5.11.	Başlangıç Cr(VI) konsantrasyonunun Cr(VI) giderimi üzerine etkisi.....	47
Şekil 5.12.	Yabancı iyon varlığının Cr(VI) giderimi üzerine etkisi	49
Şekil 5.13.	Üçlü karışım ile C(VI) adsorpsiyon kinetiği.....	51
Şekil 5.14.	Üçlü karışımdan sentezlenen yeni AC ile C(VI) adsorpsiyon kinetiği	52
Şekil 5.15.	Ticari AC ile C(VI) adsorpsiyon kinetiği.....	53
Şekil 5.16.	Üçlü karışım ile Cr(VI) gideriminin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermi	54
Şekil 5.17.	Üçlü karışımdan sentezlenen yeni AC ile Cr(VI) gideriminin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermi.....	54
Şekil 5.18.	Ticari AC ile Cr(VI) gideriminin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermi	55

TABLolar LİSTESİ

Sayfa

Tablo 2.1. Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyonun Özellikleri.....	15
Tablo 2.2. Kromun fiziksel özellikleri	21
Tablo 5.1. Üçlü hammadde karışımının proximate and ultimate analizi.....	37
Tablo 5.2. Farklı oranlarda KOH ile kimyasal aktivasyona tabi tutulan üçlü karışımın piroliziyle elde edilen aktif karbonlar ve özellikleri	39
Tablo 5.3. Yeni AC'nin Boehm titrasyonu ile belirlenen yüzey fonksiyonel grupları	41
Tablo 5.4. Değişen başlangıç Cr(VI) konsantrasyonu ve sıcaklığa bağlı olarak incelenen adsorbentlerin denge adsorpsiyon kapasiteleri	48
Tablo 5.5. Üçlü karışım, yeni AC ve ticari AC üzerine Cr(VI) adsorpsiyonunun Langmuir ve Freundlich sabitleri	55
Tablo 5.6. Üçlü karışımdan sentezlenen yeni AC'nin Cr(VI) adsorpsiyon kapasitesinin farklı biyokütlelerden elde edilen AC'lerle kıyaslanması.....	56
Tablo 5.7. Üçlü karışım, yeni AC ve ticari AC üzerine Cr(VI) adsorpsiyonuna ilişkin bazı termodinamik parametreler	57

1. GİRİŞ

Tarımsal üretimin ve buna bağlı agro-endüstrinin yoğun olduğu ülkelerde gerek tarımsal ürünlerin üretilmesi ve gerekse de işlenmesi esnasında önemli miktarlarda katı kalıntılar açığa çıkmaktadır. Çok fazla değerlendirme imkanı bulunamayan bu artıklar sadece içermiş olduğu lignoselülozik yapıdan dolayı genellikle küçük ölçekli tesislerde enerji üretimi amacıyla yakılmaktadır. Kolay tedarikleri, ucuz ve bollukları bu tür atıkların farklı alanlarda kullanılabileceğine dair araştırmaların yapılmasına neden olmuştur. Başlıca yenilenebilir enerji üretimi (FAO, 2018), kompost eldesi (Akpınar vd., 2010), yonga veya kompozit levha üretimi (Grigoriou, 2002; Arslan, 2008), kirletici gideriminde adsorbent olarak kullanımı (Zhang vd., 2020; Solangi vd., 2021), biyobozunur polimer sentezi (Pan, 2011; Raza vd., 2020), kağıt endüstrisi (Erdönmez, 2010) ve yalıtım ve yapı malzemesi imalatında (Esin ve Yüksek, 2008) değerlendirilebilirliğine ilişkin yoğun araştırmaların yapıldığı görülmektedir.

Tarımsal artıkların son zamanlarda ayırma, saflaştırma ve arıtma işlemlerinde doğrudan adsorbent olarak kullanımına, başta aktif karbonlar olmak üzere bazı pahalı adsorbentlerin sentezinde değerlendirilmesine ilişkin araştırmaların ayrı bir önem kazandığı görülmektedir (Savova vd., 2001; Dias vd., 2007; Yahya vd., 2015). Bunlar arasında özellikle çok yaygın kullanım alanına sahip olan pahalı aktif karbonların sentezinde kullanımı proses maliyetini düşürdüğü gerekçesiyle üzerinde yoğun araştırmalar yapılmasına neden olmaktadır. Yüksek karbon içerikleri ve nispeten düşük kül içerikleri nedeniyle tarımsal artıklar ticari potansiyeli yüksek aktif karbon eldesinde kullanılmaya başlanılmıştır.

Bir tarım ülkesi olarak bilinen Ülkemizde de çok ve çeşitli türden tarımsal artıklar açığa çıkmaktadır. Özellikle geniş alanlarda ziraatı yapılan kayısı, şeftali, badem, ceviz, fındık, fıstık, vişne gibi ürünlerin sert kabuk ve çekirdeklerini içeren artıklar bu amaçla potansiyel hammadde özelliği taşımaktadırlar. Bu atıklar ilgili endüstrilerden temin edilerek yakılmak üzere düşükte olsa ticari bir değerle satılmaktadır. İlgili işletmelerden toplanan artıklar genellikle ayrı ayrı veya birlikte istiflenmekte ve piyasaya arz edilmektedir. Bunlar arasında badem, kayısı ve şeftali çekirdekleri kabuğu en fazla pazar bulan ürünlerdendir. Tarım ve Orman Bakanlığı 2020 Bitkisel Üretim Verileri raporuna göre Ülkemizde 833.398 ton kayısı, 892.048 ton şeftali ve 159.187 ton badem üretilmekte ve bunlardan önemli miktarlarda kabukları açığa çıkmaktadır. Kabuklarının sertliği nedeniyle benzer proseste işlenmesi, bileşimlerinin yakınlığı ve yıla yayıldığında yıllık periyotta sürekli akışıyla hammadde temininde süreklilik arz eden bir adsorbent veya aktif karbon üretiminde önemli bir hammadde olduğu söylenebilir. Adsorbentler özellikle su ve gaz gibi akışkan fazlardaki istenmeyen bileşenlerin ayrılmasında kullanılan önemli materyallerdir. Aktif karbonlar geniş yüzey alanları, por hacimleri, yüzey özellikleri nedeniyle en etkin adsorbentlerdir. Bu nedenle saflaştırma ve ayırma işlemlerinde pahalı olmalarına rağmen yaygın kullanılan

adsorbentlerdir. Kömür ve Hindistan cevizinden genellikle fiziksel ve kimyasal aktivasyon işlemleriyle yüksek sıcaklıklarda elde edilen pahalı materyallerdir. Değerleri kullanılan hammadde ve üretim yöntemine bağlı olarak değişmektedir. Ne kadar ucuz materyallerle üretilirse o kadar maliyetinin düşeceği de bir gerçektir. Bu gerçeğe yüksek karbon içerikli lignoselülozik tarımsal atık ve artıklar potansiyel bir hammadde olarak önem arz etmektedir. Bu noktadan hareketle yapılan bu çalışmada; badem, kayısı ve şeftali çekirdekleri kabuğu karışımından kimyasal aktivasyon ve pirolizle aktif karbon sentezlenmiş, aktif karbonlara ilişkin genel özellikler dikkate alınarak karakterize edilmiş ve sular için toksik ve kanserojen olduğu bilinen Cr(VI) iyonlarının giderimindeki performansı test edilmiştir. Bazı durumlarda lignoselülozik materyaller kendilerinin de önemli adsorptif özelliklerinin olduğu ve bazı kirleticiler için seçicilik gösterdiği bilinmektedir. Bu nedenle hem badem, kayısı ve şeftali çekirdekleri kabuğu karışımından elde edilen aktif karbon ve hem de ham karışımdan hazırlanan adsorbentle Cr(VI) adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Sentezlenen aktif karbonun ticari aktif karbonlara göre de kıyaslamasını yapmak amacıyla ticari bir toz aktif karbon temin edilmiş ve aynı sistematik çalışma ticari aktif karbonla yapılarak sonuçlar kıyaslanmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Aktif Karbon

Aktif karbon, geniş yüzey alanı ve değişen gözenek boyut dağılımına sahip iç gözenekli ve geniş bir oksijenli fonksiyonel grup yelpazesine sahip olan karbon bazlı bir malzemedir (Faulconer ve Mazyck, 2017; Rivera-Ultrilla ve vd., 2011). Aktif karbon; odun, meyve kabukları ve çekirdekleri, bazı bitki yaprakları gibi doğal hammaddelerden üretildiği gibi, molekül ağırlığı yüksek karbon içerikli yapay maddelerden de üretilmektedir. Aktif karbonun üretim maliyetini düşürebilmek için karbon içeriği yüksek, kül içeriği düşük ucuz hammaddeler kullanımı yaygın bir şekilde araştırılmaktadır. Aktif karbon ve düşük kül içeriğine sahip olması istenmektedir.

2.1.1. Aktif Karbon Özellikleri

Aktif karbon %85-95 karbon içerir. Ayrıca hidrojen, oksijen, azot ve kükürt gibi diğer elementleri de içerebilmektedir. Aktif karbonun oksijen bileşimi, maddenin hazırlanışına bağlı olarak %1-20 arasında değişebilir. En yaygın olarak kullanılan aktif karbonlar 800-1500 m²/g yüzey alanına ve 0.2-0.6 cm³/g gözenek hacmine sahiptir (Bansal ve Goyal, 2005).

Aktif karbondaki grafit segmenti genellikle 6-7 katmandan oluşur ve her segmentin ortalama çapı yaklaşık 10 nanometredir. Grafit tabakası düzenli ve yoğun bir altıgen halka oluşturur ve iki bitişik tabaka arasındaki boşluk 0.3354 nm'dir. Tabaka üzerindeki iki bitişik karbon atomu arasındaki mesafe 0.142 nm'dir. Grafit için bu, ana yapı anlamına gelir. İnert bir atmosferde ve yüksek sıcaklıkta (>100°C) grafitleşme, grafit kesitinin boyutunu artırabilir (Marsh ve Rodriguez-Reinoso, 2006).

Hazırlama yöntemine ve safsızlıklara bağlı olarak, mikrokristal yapıda bazı boşluklar görünebilir. Hammaddelerin veya hazırlama sürecinin doğası gereği, düzlemsel kenar halka yapısı heterosiklik bir halkadır. Heterosiklik grup, bitişik düzlemler arasındaki adsorpsiyon, desorpsiyon ve mesafeyi etkiler. Grafit ile karşılaştırıldığında, aktif karbonun yapısı düzenli değildir. Aktivasyon işlemi sırasında, kristal yüzeyindeki karbon bağlarının düzenli yapısı bozulur. Yapının gelişimi, aktivasyon ve karbonizasyon sıcaklığının bir fonksiyonudur. Altıgen karbon halkası, biri diğeriyle doğrudan ilişkili, bir miktar moleküler kırılmaya uğramış, rastgele düzenlenmiş grafit kristallerinden oluşur. Bu nedenle, tüm yapı çok düzensizdir ve genellikle "turbo-ince tabakalı" olarak adlandırılır.

Aktif karbonun yüksek dereceli yapısal kusurları nedeniyle, düzlem katmanının köşelerindeki karbon atomları birçok reaksiyona sahip olabilir. Bu nedenle oksijen içeren organik

fonksiyonel gruplar genellikle kırık grafit halka sisteminin kenarındaki karbon yüzeyinde bulunur (Uzun, 2008).

Aktif karbonlar, karbon atomlarından meydana gelen iri kristal yapılı ve çok gözenekli maddelerdir. Aktif karbonlar kullanım alanları itibari ile günlük hayatta kullanılabilecek ürünler olduğundan insan sağlığına zararlı etkileri bulunmamaktadır. Aktif karbon, zengin gözenek yapısı, geniş özgül yüzey alanı, basit üretim süreci, düşük hazırlık maliyeti ve geniş hammadde kaynağı nedeniyle su arıtımında yaygın olarak kullanılmaktadır. Aktif karbon adsorplama yöntemiyle giderilebilen kirletici maddelerin arıtımında kullanılır.

Adsorpsiyon ile giderilecek olan kirletici maddelerin adsorbent yüzeyine tutunması için seçilecek aktif karbon yüzeyi farklılık gösterir. Aktif karbonun geniş yüzey alanı ve gözenekli içyapısı özelliğinden, aktif karbonun çeşidine göre kirleticilerin alıcı ortamlardan giderimi sağlanır. Kirletici maddelerin karakteristik özellikleri bilinmeden hangi giderim yöntemi uygulanabilir sağlıklı bir yaklaşım olmayacağı gibi aktif karbonun karakteristik özelliğinden biri olan gözenek boyutu bilinmeden aktif karbon ile yapılacak adsorplama doğru bir yöntem olmayabilir. Aktif karbon maddesinin türü ve gözenek boyutu giderim verimini önemli ölçüde etkilemektedir.

2.1.2. Aktif Karbon Sınıflandırılması

Toz Aktif Karbon: Genellikle 0.18 mm'den küçük gözenek çapına sahiptirler. Baca gazı temizliğinde büyük gözenek hacmine sahip toz aktif karbonlar kullanılmaktadır (Şamdan, 2013). İnce toz halindeki aktif karbonların yarıçapı ortalama 15-25 mikrometre arasındadır (Şekil 2.1). Atıksu ve içme suyundan kirletici gideriminde kullanılan toz aktif karbonlar yeniden kullanıma uygun değildirlir. Solüsyon safhasında adsorbent olarak kullanılırlar. Kullanım kolaylığından dolayı çözeltiye direk ilave edilerek kısa bekleme süresi ile uygulanabilirler. Uygulama alanından filtrasyon ayırma işlemi ile tutulan maddeler ortamdan uzaklaştırılır. Geniş yüzey alanına sahip toz aktif karbonlar tıbbi uygulamalar, renk giderme, içecek endüstrisi gibi birçok kullanım alanına sahiptir (Altın, 2010).



Şekil 2.1. Toz aktif karbon

Tanecikli (Granüler) Aktif Karbon: Buhar aktivasyon yöntemi ile 0.2-5 mm aralığında şekil olarak düzensiz (Şekil 2.2) parçacıklardan oluşan granül aktif karbonlar, çok farklı kapasite ve boyutlarda üretilirler. Sıvı ve gaz adsorpsiyonu uygulamalarında kullanılırlar. Difüzyon hızı yüksektir. Toz aktif karbonlara göre büyük tanecik boyutuna sahip granül aktif karbonlar sıvı ve gaz safhalarında adsorbent olarak kullanılabilirler. Adsorplanacak gaz aktif karbon yatağından geçirilir. Kullanılan aktif karbon yatağı yüksekliğine göre parçacıkların boyutu seçilir. Uygulama süresi tanecik boyutlarını etkiler. Toz aktif karbonlar gibi içme suyu ve içecek endüstrisinde de kullanılabilirler. Bu aktif karbonlar sulardan renk giderimi ve su saflaştırma da kullanılmaktadırlar (Aydın, 2013).



Şekil 2.2. Granül aktif karbon

Pellet (Silindirik) Aktif Karbon: Pellet ya da silindirik olarak adlandırılan aktif karbonlar 0.8-5 mm arasında çaplarına göre sınıflandırılırlar. Düşük toz içeriğine sahip pellet aktif karbonlar basınçla sıkıştırılmış yüksek mekanik dayanıklılığından dolayı gaz adsorpsiyonlarında kullanılır (Küçükgül, 2004). Silindirik yapıdaki aktif karbonlar (Şekil 2.3) gaz fazında adsorbent olarak diğer aktif karbonlara göre basınç düşüşü daha azdır. Gaz adsorpsiyonunda en önemli aktif karbon olmasının sebebi düşük toz içeriği, düşük basınç kaybı oluşturmaması ve yüksek mekanik gerilmeye sahip olmasıdır. Bu aktif karbonlar endüstride çözücü geri kazanım ve gazların arıtımında yaygın kullanılmaktadır (Uzun, 2008).



Şekil 2.3. Pellet aktif karbon

2.1.3. Üretim Yöntemleri

Yapısında karbon bulunan maddeler aktif karbon eldesinde kullanılabilir (Gerhartz, 1986). Aktif karbonun üretim maliyetini düşürebilmek için karbon içeriği yüksek, bol ve ucuz hammaddelerden faydalanılmaktadır. Aktif karbon; odun, meyve çekirdekleri ve kabukları, bazı bitki yaprakları gibi doğal hammaddelerden üretildiği gibi molekül ağırlığı yüksek olan karbon içerikli yapay maddelerden de üretilir. Aktif karbon üretiminde hammadde seçiminde hammaddenin ulaşılabilir olması, kolay elde edilebilmesi, ucuz olmasına dikkat edilmektedir.

Aktif karbonlar yüksek karbon içeren maddelerden elde edildiğinden karbon içermeyen kısımların yapıdan giderilmesi ve aynı zamanda karbon içeren kısmının bir bölümünün de oksidasyon ile yapıdan ayrılmasıyla yeni bağlar ve yüksek gözenekli yapılar meydana gelir. Aktif karbonların üretimi fiziksel ve kimyasal aktivasyon yöntemleriyle yapılır. Genel olarak üretim süreci aşağıdaki adımları içermektedir:

- Hammadde seçimi ve hammaddenin boyutlandırılması,
- Yapı içerisinde bulunan fazla suların giderilmesi,
- Organik maddelerin inert ortamda ısıtılarak karbon içeriğinin yükseltilmesi (karbonizasyon),
- Fiziksel ve kimyasal aktivasyonlarla büyük gözenek boyutlarının eldesi ve yüzey kimyasının iyileştirilmesi.

Fiziksel aktivasyon, hammaddelerin 800-1000°C'ye ısıtıldığı ve aktive edildiği bir işlemdir. Yüksek sıcaklıklarda gerçekleştiği için termal aktivasyon olarak da adlandırılır (Varol, 2007).

Karbon içeren hammaddeler termal olarak kararsızdır ve oksijensiz bir gaz atmosferinde yüksek sıcaklıklarda ısıtıldıklarında, termal olarak ayrışır ve sıvı, katı ve gaz ürünlere ayrılırlar. Genellikle bu işlem piroliz olarak tanımlanır. Ekzotermik yanma işleminin aksine, piroliz endotermik bir işlemdir. Fiziksel aktivasyon iki aşamada gerçekleştirilir, yani karbonize yapı, ham maddelerin pirolizi veya karbonizasyonu ile aktive edilir. Karbonizasyon işleminde hammadde yapısındaki hidrojen ve oksijen gibi elementler uzaklaştırılarak gizli gözenek yapısına sahip bir karbon iskeleti elde edilir. Aktivasyon sürecinde, karbon, uçucu maddeler üretmek için karbonize maddenin oksitleyici ortamında kısmen oksitlenir. Maddelerin ortamdan uzaklaştırılmasıyla geniş yüzey alanı ve geniş gözenek hacmine sahip bir yapı elde edilir. Fiziksel aktivasyon işleminde genellikle doğrudan ısıtmalı döner fırınlar kullanılmaktadır. Son yıllarda aktif karbon üretimi için akışkan yataklı sistemler de kullanılmaya başlanmıştır. Genellikle buhar, karbondioksit fiziksel aktivasyonlarda kullanılan maddelerdir. Bunlarla birlikte bazı gazlar, amonyak, SO₂ gibi bazı maddelerde bu amaçla kullanılabilirler (Aygün, 2002).

Uygun boyuttaki hammadde ile kimyasal bir maddenin belli sıcaklıkta reaksiyona girmesi kimyasal aktivasyon olarak tanımlanabilmektedir. Kimyasal aktivasyon işlemlerinde; asitler, bazlar ve tuzlar kullanılabilir. Turba ve benzeri malzemelerin çinko klorür, potasyum hidroksit,

sodyum hidroksit, fosforik asit, potasyum karbonat vb. susuz bir baz çözeltisi ile emprenye edilmesi işlemiyle elde edilir (Gerhartz, 1986).

Kimyasal aktivasyon uygulamaları farklılık gösterir. Uygun boyutlu hammaddeler ve kimyasallar 773-1173 K sıcaklıkta reaksiyona girer. Doğru sıcaklıkta maddeleri karbonize etmenin yanı sıra oluşabilen kimyasal maddeler, reaksiyon sonucu oluşabilir. Bu amaçla, karbonizasyondan önce hammaddeler ve kimyasal aktivatör belirli oranlarda katı veya çözelti haline getirilir. Koşullara bağlı olarak, karışım karbonizasyondan önce kimyasallar ve hammaddelerle karıştırılabilir. İyi bir temas sağlamak için bir süre bekletilir. Daha sonra kimyasal yöntem kullanılır. Aktifleştirilen karışım 400-1000°C arasında uygun bir sıcaklıkta karbonize edilir. Elde edilen ürün soğutulur, yıkanır ve aktivasyon kimyasallarından ayrılması için kurutulur. Aktif karbon üretimi döner fırınlarda, çok odacıklı fırınlarda, dikey şaftlı veya akışkan yataklı fırınlarda yapılabilmektedir (Gerhartz, 1986).

2.1.4. Aktif Karbonların Karakterizasyonu

Aktif karbonlar ayırma proseslerinde kullanılan en etkin adsorbentlerdir. Bu nedenle yüzey özelliklerine ilişkin fiziksel ve fizikokimyasal özellikleri aktif karbonların sınıflandırılması ve kullanılmasında önemli bir yere sahiptir. Aktif karbonlar; yüzey alanı (özellikle BET-yüzey alanı), toplam gözenek hacmi, por çapı, karbon başta olmak üzere elementel bileşimi, kül içeriği, nem içeriği, iyot sayısı, metilen mavisi sayısı, Boehm titrasyonu ve FTIR analizleriyle belirlenen yüzey fonksiyonel grupları, su ve asitte çözünen madde içeriği, sulu ortam pH değeri, yüzey yük yoğunluğunun sıfır olduğu pH değeri (pH_{zpc}), mekanik dayanımı ve yüzey morfolojik yapısı (SEM görüntüsü) gibi özellikleriyle karakterize edilirler.

BET N₂ Adsorpsiyon-Desorpsiyon Testleri: Aktif karbonun yüzey alanı, en önemli fiziksel özelliklerinden biridir. Yüzey alanı BET (Brunauer-Emmet-Teller) metodu ile belirlenir. Bu metotta adsorban olarak azot veya helyum kullanılır. BET, katı bir yüzey üzerinde gazın tek katmanlı fiziksel adsorpsiyonudur. Yüzey alanı hakkında birçok bilgi vermek için gazın katı bir yüzey üzerindeki fiziksel adsorpsiyon özellikleri kullanılır. BET yöntemini kullanarak, numunenin aktif yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenekliliği hakkında çok fazla bilgi elde edilebilir. Sonuç olarak, yüzey alanı ne kadar büyük olursa, adsorpsiyon merkezlerinin sayısı da o kadar büyük olur (Müller ve Mehnert, 1997).

Üretim yöntemi ve kullanılan aktivatör türü, yüksek yüzey alanı ve gözenek oluşumunda oldukça etkilidir. Aktif karbonların BET yüzey alanı genellikle 400-1500 m²/g arasındadır. Elde edilen aktif karbonun yüzey alanı hammaddenin cinsine göre değişmektedir (Gürdal ve Yalçın, 1992).

BET ve DFT (Density Functional Theory) ile aktif karbon analiziyle; BET yüzey alanı, Langmuir yüzey alanı, iç ve dış yüzey alanı, gözenek boyutu, gözenek hacmi (küçük-orta-büyük hacim), izoterm tipi, gözenek boyut dağılımı gibi yüzey özellikleri belirlenir (Gürdal ve Yalçın, 1992).

Gazın yoğunlaşma noktasına yakın bir sıcaklıkta adsorbe edilmesiyle elde edilen izotermde, çoğu adsorbanın iki farklı bölgesi vardır. İzoterm, yüksek basınçta dışbükey ve düşük basınçta içbükeydir. Bazı araştırmacılar, açıklama olarak yüksek basınç altındaki dışbükey alanları kılcal yoğunlaşmaya tercih ederken, diğerleri çok katmanlı adsorpsiyon olarak tercih etmektedir. Çoklu katmanların oluşumu, adsorbanın üst katmanının adsorban dipollerinin oluşumuna neden olduğu varsayımıyla açıklanır ve bu durum ikinci ve sonraki katmanlarda devam eder. Brunauer, Emmet ve Teller çok katmanlı adsorpsiyon buharın yoğunlaşmasında etki eden kuvvetlerin buharın yoğunlaşması için etkili olduğuna inanmakta ve adsorban yüzey ile temas halinde olan ilk katmanın adsorban-adsorban etkileşimine dayandığını varsaymaktadırlar. Bu nedenle ikinci ve sonraki katmanlarda moleküller sıvılarla aynı özelliklere sahiptir. Brunauer, Emmet ve Teller, genellikle BET olarak bilinen çok katmanlı bir adsorpsiyon denklemi oluşturmak için Lagmuir'in tek katmanlı adsorpsiyon yöntemini kullanmışlardır. Bu denklem, tutarlı entalpi ve nanometre değerleri elde ettiği ve gerçek izoterm şeklini yansıttığı için adsorpsiyon araştırmalarında önemli bir rol oynar (Bansal ve Goyal, 2005).

Fenol İndisi: Fenol indisi aktif karbonların adsorpsiyon kapasitesinin bir göstergesi olarak kullanılır. Toz haline getirilen aktif karbon 150°C' de kurutularak tartıma getirilir. Sabit tartıma getirilen 0.3 g aktif karbon 100 ml 0.1 g/L fenol çözeltisiyle 24 saat çalkalanarak adsorplanmamış fenol derişimi spektrofotometreyle belirlenir. Fenol indisi, kuru aktif karbonun gramına karşılık gelen adsorplanan mg cinsinden fenol miktarı olarak belirlenir (Güzel, 1991). Fenol adsorpsiyon kapasitesi bir adsorpsiyon izotermi aracılığıyla ölçülür.

Uçucu Madde Tayini: Maddenin oksijensiz bir ortamda ısıtılması sonucu oluşan karbon içeren gazlar, karbondioksit ve su buharları ve diğer gazların toplamı uçucu maddenin değerini verir. Taşkömürü ve kok kömürünün uçucu içeriğini belirlemek için kullanılan uluslararası standartlar aktif karbon için de geçerlidir. Uçucu maddelerin yüzdesi, nem içeriğine göre ayarlanmış numunenin ağırlık kaybından hesaplanır. Granüler aktif karbon toz (<0,1 mm) halinde ezilir ve numune 7 dakika 900°C'de ısıtılır. 1.000±0.010 g numune tartılır ve her krozeye konur, krozenin ağzı kapatılır ve 900±10°C'de 7 dakika fırına verilir. Kroze fırından çıkarılır, soğutulur ve tartılır (ISO 562-1981).

$$V_d = 100 \frac{100(B-F) - M_c(B-G)}{(B-G)(100 - M_c)} \quad (2.1)$$

formülüyle hesaplanır.

Burada;

V_d ; Kuru esaslı uçucu madde içeriği, g,

B; kroze, kap ve numunenin ısıtmadan önceki ağırlığı, g,

F; kroze, kap ve numunenin ısıtmadan sonraki ağırlığı, g,

G; boş kroze ve kapağının ağırlığı ve

M_c ; ağırlıkça % nem

Kül İçeriği: Bu yöntemle aktif karbonun toplam içeriğindeki toplam kül miktarının belirlenmesini sağlamaktadır. Yeterli oranlarda aktif karbon örneği 150°C’de ağırlığı sabitleninceye kadar kurutulur ve 1 saat süreyle 650±25°C’de fırında yakılır. Oluşan kül, tartım sabit değere geldiğinde tamamlanmış olarak incelenir (ASTM D 2866-70, 1916).

Kroze kül (mufla) fırınında 650+/-25 °C’de 1 saat yakılır. Kroze desikatöre yerleştirilir. Oda sıcaklığına soğutulur ve (0,1 mg en yakın hassasiyetle) tartılır. Tahmini kül miktarı 0,1 g olacak şekilde kurutulmuş aktif karbon tartılır. Kroze 650+/-25 °C’de fırına yerleştirilir, kül oluşumu aktif karbonun tipine ve partikül boyutuna bağlı olarak 3 ila 16 saat arasında sürecektir. Sabit ağırlığa ulaşıldığında kül oluşumu tamamlanmış sayılır. Kroze desikatöre koyulur ve oda sıcaklığına soğumaya bırakılır. Soğuyunca (0,1 mg hassasiyetle) tartılır ve Eşitlik 2.2 ile hesaplanır (CEFIC, 1986).

$$\% \text{ Kül} = 100 \frac{(F-G)}{(B-G)} \quad (2.2)$$

Eşitlikteki;

G: g cinsinden boş kroze kütlesi

B: g olarak kroze kütlesi + kurutulmuş numune

F: kroze kütlesi + g cinsinden küllü numune

Nem İçeriği: Bu yöntemle aktif karbon içeriği % nem olarak belirlenmektedir. Örnekler önceden kurutulan krozelere alınır, 150°C’de 3 saat boyunca bir fırında kurutulur. Başlangıç ve son tartım değerleri dikkate alınarak nem içeriği aşağıdaki formülle hesaplanır (ASTM D 2867-70, 1916).

$$\% \text{ Nem} = 100 \frac{(B-A)}{(B-C)} \quad (2.3)$$

Eşitlikte;

B; kapak + kroze + numunenin başlangıç ağırlığı, g

A; kapak + kroze + numunenin kurutma sonrası ağırlığı, g,

C; kapak + kroze ağırlığı

İyot Sayısı: Su arıtımında sıkça kullanılan aktif karbonların yüzey alanı ve porozitesi gibi fiziksel özelliklerini belirlemede kullanılan parametrelerden biridir. İyot sayısı değeri 1 g aktif

karbonun 0,02 N konsantrasyonundaki iyot çözeltisinde dengedeki adsorpladığı iyot miktarı olup, bu değer 500 mg/g karbondan yüksek olması gerektiği AWWA standardına göre belirlenmiştir (APHA, AWWA, WPRC, 1989). Kolay ve hızlı uygulanabilen ve ucuz olan bu test yöntemi aktif karbonun adsorplama kapasitesinin bir ölçüsüdür. İyot sayısının ≥ 900 mg/g olduğu aktif karbonların daha kaliteli olduğu ifade edilmektedir. Testte toz haline getirilen aktif karbon 150°C’de kurutularak tartım sabit değere getirilir. Kurutularak sabit tartıma getirilen aktif karbona 100 ml 0.02 N iyot çözeltisi eklenerek çalkalanır ve 50 ml’lik numuneye 0.10 N sodyum tiyosülfat çözeltisi eklenerek renk dönüşümü gözlenene kadar (sarı renk kaybolana kadar) titre edilir. Bunun sonucunda g başına adsorplanmış gram iyot miktarı Eşitlik 2.4 ile hesaplanır (ASTM B 600-78, 1978).

$$I_n = A \frac{X}{M} \quad (2.4)$$

Eşitlikte;

I_n : İyot sayısı,

X: aktif karbon tarafından adsorplanan, mg

$X = (12,693N_1) - (279,246N_2V)$

N_1 : iyot çözeltisi normalitesi

N_2 : sodyum tiyosülfat çözeltisi normalitesi,

V: sodyum tiyosülfat çözeltisi hacmi, ml,

M: aktif karbon ağırlığı, g

Metilen Mavisi Sayısı: Adsorpsiyon kapasitesini gösteren hızlı metotlardan biri olan metilen mavisi değeri, aktif karbonların kıyaslanmasında kullanılır. Standardize olmayan (ASTM ya da EN tarafından) metilen mavisi indeksi için farklı test yöntemleri bulunmaktadır. Metilen mavisi değeri, 0.1 g aktif karbon (kuru baz) ile rengi giderilmiş standart metilen mavisi miktarı olarak tanımlanır. Granüler aktif karbon toz halinde (<0.1 mm) ezilir ve daha sonra 150°C’de sabit ağırlığa gelinceye kadar kurutulur. 0.1 g karbon numunesini cam tıpalı şişede 25 ml metilen mavisi test solüsyonu ile tamamen temas ettirilir, renk kaybolana kadar çalkalamaya devam edilir. Ardından 5 ml metilen mavisi test solüsyonunu eklenir ve renk giderilene kadar çalkalanır. 5 dakika içinde renk değişir değişmez 1 ml’lik kısımlar şeklinde metilen mavisi test çözeltisi eklemeye devam edilir. Numune sayesinde rengi giderilmiş bütün test çözeltisinin toplam hacmi kaydedilir. Sonuçları doğrulamak için test tekrarlanır ve yalnızca rengi giderilen metilen mavisi test çözeltisinin hacmi aktif karbonun metilen mavisi değeridir (CEFIC, 1986).

Boehm Titrasyonu: Sıvı çözeltilerden istenen madde giderimi aktif karbonun sahip olduğu fonksiyonel gruplarla, kararlı yüzey bileşikleri oluşturmaya bağlıdır. Bu analiz yöntemi yüzey fonksiyonel grupların miktarlarını belirlemede kullanılır. Giderilmek istenen maddeleri tutabilme kapasitesi yüzey fonksiyonel grupların özelliklerine göre değişir. Bu grupların belirlenmesi için

uygulanen yöntemler nötralizasyon, metilasyon, farklı spektrometrik yöntemler ve titrasyondur. Aktif karbonların yüzey kimyası, asidik ve bazik yüzeyler olmak üzere 2'ye ayrılır. Asidik yüzey gruplarını karboksilikler, laktanlar ve fenolik gruplar oluştururken, bazik yüzey gruplarını hidroksil gruplar meydana getirir. Boehm titrasyon yöntemi kullanılarak bu asidik yüzey oksitleri farklı bazlarla nötrale edilerek belirlenir (Boehm, 2002). NaOH'nin karboksil, laktan ve fenolik grupları, Na₂CO₃'ün karboksil ve lakton grupları, NaHCO₃'ün sadece karboksil gruplarını nötrale ettiği dikkate alınarak asidik grup miktarları belirlenir. Boehm analizinde hammaddeler ve aktif karbon numuneleri hazırlanan alkali çözeltilerin içinde, 25°C'de 48 saat süreyle su banyosunda karıştırılır, ardından solüsyondaki partiküllerin dibe çökmesi için numune 6 saat bekletilir. 6 saat sonunda numune süzülür ve HCl ile titre edilir. Bu nedenle, örneklerin oluşturdukları gruplar (meq/g) şeklinde belirlenir (Zhao vd., 2005).

FTIR Analizi: Bu yöntemin esası, iyonik bağlar üzerine düşürülerek kızılötesi ışınların, denge noktası etrafındaki mekanik salınımı ve bir merkeze bağlı olarak dairesel hareketleriyle emilerek içine nüfuz etmesine dayanır. Bu analizle maddenin yapısındaki bağları, oluşan bağ durumlarını, aromatik ve alifatik gibi özellikleri tayin edilebilmektedir. Hemen her alanda uygulanabilen bu analiz çok sayıda özellikler barındıran alt yapısından dolayı bazı organik ve inorganik maddeleri de analizleyebilmektedir. IR spektrumun da 3600-1200 cm⁻¹ arasında kalan bölge moleküllerin karakteristik kimyasal tepkimelerinden sorumlu belli atom gruplarını içeren bölge, 1200-600 cm⁻¹ arasında kalan bölge ise bünyesinde küçük farklılıklar oluşan parmak izi bölgesi olarak bilinmektedir (Gündoğdu, 2010).

FTIR analizi, aktif karbonların yüzey yapısını ve yüzey kimyasının belirlenmesinde çok kullanılan yöntemlerdendir. Karbonil, karboksil ve hidroksil grupları aktif karbonlarda adsorpsiyon kapasitesini önemli ölçüde etkiler. Fonksiyonel grupların tespiti FTIR spektroskopisinde incelenen dalga boylarının aralıkları esas alınarak ölçülmektedir (Bansal ve Goyal, 2005).

Suda Çözünür Madde İçeriği: Bu analiz yöntemiyle, suda çözülebilen maddelerin suyla ekstrakte edilmesi sonucu maddelerin saflık oranları ile ilgili tahminler yapılabilmektedir. Su ekstraktı hazırlanır ve buhar banyosunda kuruyana kadar buharlaştırılır. Tortu, sabit bir ağırlığa ulaşana kadar 150°C'de bir fırında kurutulur. Granüler aktif karbon, toz halinde (<0.1 mm) ezilir ve daha sonra 150°C'de sabit ağırlığa kadar kurutulur. 10.0 g kuru toz aktif karbon tartılır ve buna 100 ml su eklenir. Elde edilen bu numune iyice karıştırılır ve 1 saat elektrikli ocakta kaynatılır. Karbon kek içindeki su vakumlanır ve süzüntü oda sıcaklığına soğutulur. Daha sonra 250 ml'lik ölçülü şişelere aktarılır ve menüsküs çizgisine kadar doldurulur, karıştırılır. Ayrı bir kurutma kabı tartılır ve 50 ml su ekstraktı eklenir. Laboratuvar davlumbazında buhar banyosu ile kuruyana kadar buharlaştırılır. Kap, 3 saat boyunca fırında tutulur ve ardından soğutulur. Sabit bir ağırlığa

ulaşana kadar kurutulur ve tartılır. Tüm tartımlar dikkate alınarak Eşitlik 2.5 kullanılarak suda çözünen madde miktarı hesaplanır (CEFIC, 1986).

$$\% W_s = 100 \frac{(B-G)}{2} \quad (2.5)$$

Eşitlikteki;

W_s : Suda çözünürlük, %

B: kap+suda çözünebilen ağırlığı,

G: boş kabın ağırlığı, g

Asitte Çözünür Madde İçeriği: Bu analiz yöntemiyle, asitte çözülebilen maddelerin hidroklorik asit ile ekstrakte edilmesi sonucu maddelerin saflık oranları ile ilgili tahminler yapılabilir. Yöntemde; hidroklorik asit özütü hazırlanır ve buhar küvetinde kuruyana kadar kalır. Kalıntı 150°C'deki bir fırında sabit ağırlığa ulaşana kadar kurutulur. Bunun için; aktif karbon toz (<0,1 mm) haline gelecek şekilde ezilir ve ardından 150°C'de kurutulur. 10.0 g kuru toz aktif karbon tartılarak üzerine 100 ml su eklenerek iyice karıştırılır. Hidroklorik asit eklenerek kondansatöre bağlanır. Elektriksel ocakta bir saat kaynatılır. Karbon keki içindeki su vakumla tamamen uzaklaştırılır ve süzüntü oda sıcaklığına soğutulur. Daha sonra 250 ml'lik ölçülü şişeye dökülerek menüsküs çizgisine kadar doldurulur ve karıştırılır. Aynı bir kurutma kabı tartılarak 50 ml hidroklorik asit özütü eklenir. Laboratuvar davlumbazda, buhar banyosu ile kuruyana kadar buharlaştırılır. Kap, 3 saat boyunca fırında tutulur ve ardından soğutulur. Sabit tartıma kadar kurutulur, tartılır ve Eşitlik 2.6 yardımıyla asitte çözünen madde miktarı bulunur (CEFIC, 1986).

$$\% A_s = 100 \frac{(B-G)}{2} \quad (2.6)$$

Eşitlikte;

A_s : Asitte çözülebilen madde, %

B: kap+asitte çözünebilen ağırlığı, g

G: boş kabın ağırlığı, g.

pH Değeri: Sulu ekosistemlerde kirletici maddelerin adsorpsiyonunda ortam pH'sı, kirletici maddelerin yapısını ve adsorban yüzey niteliklerini önemli ölçüde etkilemektedir. pH aktif karbon yüzeyinde tutunmuş olan madde miktarını etkileyen önemli faktörlerdendir. Çünkü adsorbentlerin üzerinde meydana gelen adsorpsiyon durumlarında adsorbent yüzey yükü, çözeltinin (+) ve (-) yük değişim adsorpsiyonunu etkiler. Aktif karbonun yüzeyindeki ve yapısındaki birçok madde çözeltilerin pH'ını etkiler. Bu nedenle aktif karbonların pH'sı ölçülür. Ölçümde 4.0 g aktif karbon tartılıp 250 ml'lik behere koyulur ve 100 ml kaynar su ilave edilerek 5 dakika kaynatılır ve soğutularak aktif karbonla suyun ayrılması sağlanır. Oda sıcaklığında soğutulan numunenin pH'sı ölçülerek kaydedilir (CEFIC, 1986).

Nötral Yük Noktasında pH (pH_{zpc}) Tayini: pH_{zpc} değeri; dsorbent net yüzey yükünün sıfır olduğu noktadaki pH değerini verir. Ortam pH değerinin pH_{zpc} değerinin üzerinde olması yüzeyin negatif olarak, bu değer altında olması durumunda ise yüzeyin pozitif olarak yüklenmesi anlamına gelir. Aktif karbonun yüzey yükünün sıfır olduğu pH değerini belirlemek için 50'şer ml 0.01 M NaCl çözeltileri alınır. Ardından, HCl veya NaOH çözeltileri kullanılarak başlangıç pH'ları 2 ile 12 arasına ayarlanır. Her bir çözeltiye 0,15 gram aktif karbon eklenir. Karışım 48 saat çalkalandıktan sonra, son pH'sı ölçülür ve başlangıç pH'ına karşı pH farkı (ΔpH) grafiğe geçirilir. ΔpH eğrisinin pH eksenini kestiği pH değeri, incelenen aktif karbonun pH_{zpc} 'si olarak kabul edilir (Lopez-Ramon ve diğerleri, 1999).

Mekanik Dayanım Testi: Mekanik mukavemet, granüler aktif karbonun çoklu teorik uygulamasında etkili bir unsurdur. Mekanik mukavemet ölçümü, gerçek koşullar altında aşınma direncini gösterir. Gerçek gereksinimlere göre, akışkan yatakta titreşim, şok ve dönme hareketi veya hareketi kullanan birçok farklı test yöntemi vardır. Bu deneylerde parçacık boyutu dağılımındaki değişiklik veya oluşan ince toz miktarı belirlenir. Genel olarak yapılan deneyler şunlardır:

1. Bilyalı-değirmen sertliği; bilyalı değirmen, mikron düzeyinde malzeme elde etmek için en etkili ve uygun makinelerden biridir. Önerilen koşullar altında aktif karbon belirli bir sürede yatay bir silindirde çelik veya seramik bilyelerle öğütülür.
2. Aşınma kuvveti; partiküllerin temas yüzeyinden ayrılmasına neden olan mekanik etkiler nedeniyle malzemede istenmeyen değişikliklere neden olan bir olaydır. Aktif karbon, önerilen zamanda belirli bir boyutta yatay dönen silindirik bir elek içinde bir demir çubukla öğütülür.
3. Çarpma sertliği; Düşme mesafesi ve ağırlık ile darbe enerjisi hesaplanabilir. Çarpma etkisi kritik olarak, cisimlerin birbirlerinin bağlı hızlarına bağlıdır. Aktif karbon partikülleri kontrollü şartlarda numune üzerine bir ağırlık düşürülerek parçalanır.
4. Ball-pan sertliği; granüle edilmiş aktif karbonların bozunma direncini belirler. Aktif karbon numunesinin sertliği, öğütülmüş numunenin elenmesiyle ölçülen bozunma direnci ile belirlenir. Aktif karbon, bilinen çap ve sayıda çelik bilyeler içeren bir kapta belirli bir süre çalkalanır.
5. T-şekilli çelik sertliği; aktif karbon, belirtilen hız ve zamanda T-şekilli karıştırıcı ile silindirik bir kapta öğütülür.
6. Ezme kuvveti; bu kuvvet yüksek basınç veya yük altında dinamik gerilmeye maruz kalan parçaların yorulma mukavemetini artırır, gerilme ve aşınmaya bağlı olarak oluşabilecek çatlak ve kırılmaları önler veya azaltır. Aktif karbon partiküllerini (kırık partiküller hariç) basınç altında ezmektir.

7. Darbe sertliği (akışkan yatak); aktif karbon, darbe plakası tarafından sağlanan hava basıncının üzerinde dikey bir silindirde standart süre boyunca karıştırılır (ASTM D 3802, 1979).

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM): Aktif karbon yüzeyindeki porların şekli, yapısı ve dağılımların görüntülenmesi için kullanılır. SEM odaklanmış bir elektron demetiyle numune yüzeyini tarayarak görüntü elde eden bir mikroskoptur. SEM’le aktif karbonlar ve üretim esnasındaki aşamalardan alınan numunelerin yüzey oluşum ve gelişimleri gözlemlenebilmektedir (Marsh ve Rodriguez- Reinoso, 2006).

2.2. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, genellikle fazlar arası yüzeylerde meydana gelen, çözelti ortamındaki atom, iyon veya moleküllerin katı yüzeyine transferine dayanan bir ayırma işlemidir (Treybal, 1981; Sarıkaya, 1993).

2.2.1. Fiziksel Adsorpsiyon

Adsorplanan madde ile katı adsorbent arasındaki moleküller arası çekim nedeniyle kendiliğinden oluşan tersine çevrilebilir bir olaydır. Örneğin, gaz ve katı arasındaki moleküller arası çekim, gazın kendisinin moleküller arası çekiminden daha büyük olduğunda, gaz katı yüzey üzerinde yoğunlaşacak ve adsorbe olacaktır. Fiziksel adsorpsiyonda etkili kuvvet Van der Waals kuvveti olduğu için bağ zayıf ve tersinirdir. Adsorpsiyon işlemi sırasında açığa çıkan ısı, gaz yoğunlaşmasının gizli ısısından biraz daha fazladır. Adsorplanan madde, katının kristal kafesine nüfuz etmez, çözünmez, ancak katı yüzeyini tamamen kaplar. Bununla birlikte, adsorbe edilen malzeme katıyı ıslatma özelliğine sahipse ve katının gözenekliliği büyükse, katının kristal kafesine girebilir. Fiziksel adsorpsiyon çok tabakalıdır. Adsorplanan gazın desorpsiyonu, gaz basıncının düşürülmesi veya sıcaklığın artırılmasıyla gerçekleştirilebilir. Fiziksel adsorpsiyonun bu özelliği, sıvıların adsorpsiyonunda da ortaya çıkar (Treybal, 1981; Ruthven, 1984).

2.2.2. Kimyasal Adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon, adsorbe edilen moleküller ile adsorbanın molekülleri veya atomları arasında genellikle kovalent bağlar olmak üzere kimyasal bağların oluşumu yoluyla gerçekleşir. Kimyasal bağın uzunluğu değişebilir ve geleneksel anlamda bir bileşik oluşturmayabilir.

Kimyasal adsorpsiyon üreten kuvvet, fiziksel adsorpsiyon üreten kuvvetten daha büyüktür. Adsorpsiyon esnasında oluşan ısı, kimyasal reaksiyonun ısısıdır ve aktivasyon enerjisi yüksektir. Çoğu durumda, kimyasal adsorpsiyon katının tüm yüzeyinde değil, katı yüzeyindeki aktif

merkezlerde meydana gelir. Adsorpsiyon tek tabakalıdır ve geri döndürülemez. Kimyasal adsorpsiyon, karbon monoksitin tungsten tarafından adsorpsiyonu ve oksijenin gümüş, altın, platin ve karbon tarafından adsorpsiyonu ile gösterilebilir. Birtakım yöntemler, düşük sıcaklıklarda fiziksel adsorpsiyon ve yüksek sıcaklıklarda kimyasal adsorpsiyon sergiler. Hidrojenin nikel üzerine adsorpsiyonu ile ilgili durum budur (Berkem ve Baykut, 1980; Treybal, 1981). Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun özellikleri ve aralarındaki farklar Tablo 2.1’de özetlenmiştir.

Tablo 2.1. Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyonun Özellikleri (Ruthven, 1984).

Fiziksel adsorpsiyon	Kimyasal adsorpsiyon
Adsorpsiyon olayında meydana gelen ısı, gizli buharlaşma ısı enerjisinden iki ve üç kat daha düşüktür	Adsorpsiyon olayında meydana gelen gizli buharlaşma ısı enerjisinin ortalama üç katıdır
Seçici değildir	Yüksek derecede seçicidir.
Tek veya çok katmanlı olabilir	Tek katmanlıdır
Adsorplanan maddeler dissosiasyona uğramaz	Adsorplanan maddeler dissosiyeye olabilir
Sıcaklık aralığı düşüktür	Sıcaklık değeri büyük aralıklarda olabilir
Hızlı, aktiflenmiş ve reversibldir	Aktiflenmiş, yavaş ve irreversibldir
Adsorbentte polarizasyon meydana gelse bile elektron transferi meydana gelmez.	Elektron transferiyle yüzey ve adsorbent arasında kimyasal bağlar oluşur

2.2.3. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Adsorpsiyon akışkan bir fazdaki atom, iyon veya moleküllerin katı bir yüzeye transfer işlemi olduğundan, adsorbentin özellikleri ve miktarı, adsorplanan moleküllerin özellikleri, pH ve sıcaklık gibi faktörler bu taşınımı önemli oranda etkiler.

Adsorbanın yüzey yüküne göre hidronyum iyonları ve hidroksit iyonları adsorbe edilir ve çözeltideki diğer iyonların adsorpsiyonunu engeller. Asidik pH değerlerinde pozitif yüklü adsorban yüzey olasılığı arttığından, yüzey negatif yüklü iyonları adsorbe etmeye daha uygun hale gelir. Yüksek pH değerlerinde ise pozitif yüklü iyonların adsorpsiyonunun artması beklenir.

Adsorplanan malzemenin miktarı, adsorbanın spesifik yüzey alanı ile doğru orantılıdır. Gözenekli ve ince yapıli adsorbanların daha geniş yüzey alanı, adsorpsiyonu artırır. Adsorbanın yüzey yükü de adsorpsiyonu büyük ölçüde etkiler. Adsorbanların adsorpsiyon kapasitesinin artırılması, genellikle onları güçlü asitler veya bazlarla aktive ederek elde edilir. Aktivasyon yoluyla, pozitif veya negatif yüklü iyonları adsorbe etmek için yüzey daha aktif hale gelir.

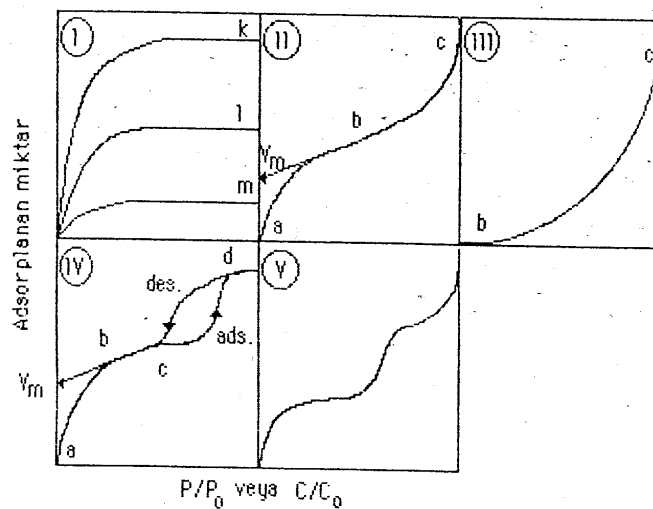
Sıcaklığın adsorpsiyon üzerindeki etkisi, adsorpsiyon işleminin ısı alan veya ısı veren reaksiyon olmasına bağlıdır. Fiziksel adsorpsiyon çoğunlukla ısı veren bir olaydır ve bu bir çeşit

adsorpsiyon prosesinde sıcaklığın yükselmesiyle adsorplanan madde miktarı azaltmaktadır. Tam tersine kimyasal adsorpsiyonda sıcaklık adsorplanan madde miktarını artırabilmektedir.

Adsorplanan materyalin moleküler hacmi, solventin afinitesi ve polaritesi de adsorpsiyon verimini önemli ölçüde etkiler. Mikro gözenekli katının gözenekleri, adsorbe edilen maddenin moleküllerini kabul edemeyecek kadar küçükse, adsorpsiyon verimi düşecektir. Özellikle sulu bir çözeltiden adsorbe edildiğinde, adsorbanın hidrofilikliği ve hidrofobikliği, adsorpsiyon üzerinde negatif veya pozitif bir etkiye sahiptir. Polaritenin adsorpsiyondaki rolü, "aynı türün uyumluluğu" ilkesine dayanmaktadır. Örneğin, polar olmayan çözücülerden gelen polar çözünenler, polar adsorbanlar tarafından daha kolay adsorbe edilir.

2.2.4. Adsorpsiyon İzotermi

Sıcaklığın sabitlendiği ortamlarda adsorbanla tutulan madde miktarı basıncın dengede olduğu veya konsantrasyonun dengelenmiş olduğu durumlardaki ilişki adsorpsiyon izotermi ile açıklanır. Deneysel yollarla belirlenen izoterm tipleri Şekil 2.4'de şematik olarak gösterilmiştir. En çok buhar fazında adsorpsiyon ile oluşturulan izotermlerden bir kısmı çözeltilerdeki adsorpsiyonlarda da açıklanabilir. Şekilde, P/P_0 , bağıl denge basıncını temsil eder ve C/C_0 , bağıl denge konsantrasyonunu temsil eder. P/P_0 yerine denge basıncı P ve C/C_0 yerine denge konsantrasyonu C kullanılması aynı izotermi oluşturur. Geliştirilen adsorpsiyon izotermlerinin hem fiziksel hem de kimyasal adsorpsiyona uygulanması mümkün değildir (Ruthven, 1984; Sarıkaya 1993).



Şekil 2.4. Karakteristik Adsorpsiyon İzotermi (Sarıkaya, 1993).

Monomoleküler yani tek tabakalı olan kimyasal adsorpsiyon izotermi I nolu izotermdeki k ve m eğrilerine benzemektedir. Başka yönden bakıldığında, k eğrisini çok küçük gözeneklere sahip katı maddelerdeki adsorpsiyon izotermi, m eğrisi ise çok büyük gözeneklere sahip katı maddelerdeki adsorpsiyon izotermi ifade etmektedir. Çok büyük ve çok küçük gözeneklere sahip yüzeyler tek moleküllü şekilde dağıtıldığında adsorpsiyon işlemi gerçekleşmiş olacaktır. Çok küçük ve çok büyük gözeneklere sahip katı maddelerdeki adsorpsiyon izotermi, form olarak birbirini andırır fakat aralarındaki yükseklik farkları tamamen ayrıdır. Çözüldüğüden adsorpsiyondaki izoterm k, l ve m eğrilerden birine benzer şekilde oluşmaktadır (Sarıkaya, 1993).

İlk katmanda oluşan adsorpsiyon ısısı, II numaralı izoterm eğrisi ile tanımlanması için daha düşük yoğunlaşma ısısı ve düşük kılcal – yoğunlaşmanın olduğu izoterm gerektirir. İzoterm için bir katmanlı adsorpsiyonu ab kısmını, kılcal yoğunlaşma ve fazla katmanlı adsorpsiyonu b kısmını göstermektedir. II nolu izoterm en önemli özelliği, izoterm b parçasından sonra gelen doğrusal kısmın bağlantısından V_m bir katman kapasitesinin ve bunun yanı sıra adsorban yüzey alanının bulunabilmesidir (Adamson, 1967; Berkem ve Baykut, 1980).

III nolu izotermde, adsorpsiyon ısısı adsorplanan maddenin yoğunlaşma ısısına eşit veya daha küçüktür. Tutunma kabiliyeti çok az olan katı maddelerdeki adsorpsiyon izotermi bu modelle açıklanabilir (Adamson, 1967).

İlk katmanda oluşan adsorpsiyon ısısı, IV numaralı izoterm eğrisi ile tanımlanması için daha yüksek yoğunlaşma ısısı ve yüksek kılcal yoğunlaşmanın olduğu izoterm gereklidir. Verilen grafikte tutunma ve salınma eğrilerinin çeşitli yollardan geçmesine "adsorpsiyon histerezisi" denir. Böylece, küçük ağızlardan dolan gözeneklerin büyük ağızlardan deşarj edilmesiyle tanımlanabilmektedir. İzoterm eğrisi boyunca ab aralığında bir katmanlı adsorpsiyon, bc aralığında fazla katmanlı adsorpsiyon ve cd aralığı boyunca ise kılcal yoğunlaşma meydana gelmektedir (Adamson, 1967; Treybal, 1981; Sarıkaya, 1993).

V nolu izoterm tipi basamaklı olup, küçük gözeneklerle birlikte ortak orta gözeneklere sahip katı maddelerdeki adsorpsiyon V nolu izotermi yansıtmaktadır (Sarıkaya, 1993).

Adsorpsiyon kinetiği, adsorpsiyon dengeleme kapasitesi ve adsorpsiyon termodinamiği dikkate alınarak başka metotlarla üretilebilir (Gerd, 1976). Freundlich, Langmuir ve Brunauer-Emmett-Teller (BET) olarak bilinen modeller adsorpsiyon izotermelerini matematiksel olarak destekleyen başlıca kullanılan izotermidir.

Freundlich İzotermi: Tip I izotermde, belirli bir miktar adsorban tarafından adsorbe edilen maddenin miktarı (x/m) basınç veya konsantrasyon arttıkça hızla artar ve daha sonra adsorbe edilen moleküller katı yüzeyi doldururken yavaşlar. x/m 'nin basınç veya konsantrasyonla değişimi, Freundlich denklemi olarak adlandırılan aşağıdaki denklemle temsil edilir.

$$(x/m) = k_f P^{1/n} \quad (2.7)$$

$$(x/m) = k_f C^{1/n} \quad (2.8)$$

Burada; x adsorban miktarı, m kullanılan adsorbanın kütlesi, P adsorbe edilen gazın kısmi basıncı, C çözeltideki denge konsantrasyonu, k_f ve $1/n$ sabit olup aşağıdaki gibi belirlenebilir. (2.8) denkleminin logaritması alınır;

$$\ln(x/m) = \ln k_f + 1/n \ln C \quad (2.9)$$

eşitliği elde edilir. $\ln C$ ile $\ln(x/m)$ arasında çizilen grafik bir doğru verir. Bu doğrunun eğimi $1/n$ 'yi ve kayması $\ln k_f$ 'yi verir. Freundlich izotermi, fiziksel ve kimyasal adsorpsiyona uygulanabilir (Berkem ve Baykut, 1980; Sarıkaya, 1993).

Langmuir İzotermi: Langmuir teorisinde, adsorpsiyonda rol oynayan kuvvetlerin kimyasal birleşmeye yol açan kuvvetlere benzediği ileri sürülmektedir. Teoriye göre, bir kristal yüzeyinin bazı bölgelerinde valens kalıntıları olduğu ve adsorplanan atomların veya moleküllerin bu alanlara bağlı olduğu kabul edilir. Yüzeydeki bu aktif merkezler sadece bir atom veya molekölü kabul edebildiğinden, adsorpsiyon tabakası tek tabaka olarak kabul edilir. Başka bir deyişle, adsorbanın gramı başına adsorbe edilen madde miktarı, adsorbanın yüzeyinin bir tek tabaka ile kaplandığı sınıra ulaşır. Freundlich izotermi bu sonucu açıklayamaz. Bu durumu açıklamak için teorik düşüncelere dayanarak, Owen Langmuir, Langmuir izotermi adı verilen bir ilişki keşfetti. Langmuir şu hususları kabul etmiştir (Adamson 1967; Berkem ve Baykut, 1980; Ruthven, 1984);

1. Adsorpsiyon katmanı monomoleküler bir katmandır.
2. Adsorpsiyon dengesi dinamiktir. Başka bir deyişle, dt zaman aralığında adsorbe edilen gaz miktarı, katı yüzeyden ayrılan gaz miktarına eşittir.
3. Adsorpsiyon hızı, gaz basıncı ve katının kaplanmamış yüzeyi ile orantılıyken, desorpsiyon hızı, daha önce tek tabaka tarafından kaplanmış yüzey ile orantılıdır.
4. Adsorplanmış moleküller dissosiyasyon değildir.

Bu şartlarda adsorpsiyondaki dengelenme adsorpsiyon hızı ile desorpsiyon hızının birbirine eşitlendiği varsayılarak tanımlanabilir. θ ile kaplanan yüzey kesrini ifade etmek için;

$$\text{Adsorpsiyon hızı, } r_a = k_a P (1 - \theta) \quad (2.10)$$

$$\text{Desorpsiyon hızı, } r_d = k_d \theta \quad (2.11)$$

$$\text{Denge halinde } r_a = r_d \quad (2.12)$$

olduğundan,

$$\theta / (1 - \theta) = (k_a/k_d) P = bP \quad (2.13)$$

Bu ifade de, b adsorpsiyondaki dengelenme sabiti olarak tanımlanır. q, birim gram için adsorbanın bir katmandaki kapasitesi q/q_s şeklinde ifade edilebilir. Böylece (2.13) nolu eşitlik tekrardan yazılırsa;

$$= (q/q_s) = bP/(1+bP) \quad (2.14)$$

veya

$$q = q_s P / [(1/b) + P] \quad (2.15)$$

denklemini elde edilir. Çok düşük basınçlarda 1/b >> P olduğundan son eşitlik

$$q = q_s b P = C'P \quad (2.16)$$

şeklinde yazılabilir ve Langmuir eşitliği Henry izotermi haline gelir. Yüksek basınçlarda 1/b << P olduğundan, (2.16) eşitliği q = q_c olarak yazılabilir (Gerd, 1975; Ruthven 1984).

Denge sabitini sıcaklığa bağlayan ifade VantHoff eşitliği kullanılarak şu şekilde yazılabilir (Ruthven,1984).

$$b = b_0 \exp(-H_0/RT) \quad (2.17)$$

(2.15) nolu denklemde P yerine C denge konsantrasyonu, q yerine (x/m) ve q_s yerine Q° yazılır ve yeniden düzenlenirse,

$$C/(x/m) = 1/bQ^\circ + C/Q^\circ \quad (2.18)$$

eşitliği elde edilir. Q, adsorpsiyon kapasitesidir (mg/g). Son eşitlikte b ve Q sabitleri C/(x/m) ile C arasında çizilen grafikte elde edilen doğrunun eğim ve kaymasından bulunur.

Brunouer-Emmett-Teller (BET) İzotermi: Adsorbanı karakterize etmek için kullanılan önemli parametrelerden biri adsorbanın yüzey alanıdır. Brunauer-Emmett-Teller ilk kez pratik birçok katmanlı adsorpsiyon izoterm denklemini geliştirdi. BET izoterminden gözenekli katının spesifik yüzey alanı belirlenebilir. Bu, BET izotermelerinin ana uygulamasını oluşturur (Berkem ve Baykut, 1980; Gerd,1976; Ruthven, 1984).

BET izotermine başlangıç noktası aşağıdaki varsayımlara dayanmaktadır.

1. Adsorbanın yüzeyi tek tabaka ile kaplanmadan önce, çoklu çok moleküllü tabakalar oluşacaktır.
2. Adsorpsiyon dengesine ulaşıldığında, her katman dengede görünecektir.
3. Birinci katmanın adsorpsiyon ısısı E₁ sabittir. İkinci katman ve ötesi adsorpsiyon ısısı E₂, adsorban yoğunlaşma gizli ısısına eşit olarak kabul edilir.

Bu varsayımlardan hareketle BET izotermi olarak bilinen aşağıdaki eşitlik çıkarılmıştır.

$$\frac{P/P_0}{V[1-(P/P_0)]} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C P_0} P \quad (2.19)$$

Bu denklemde; V, standart koşullar altında P basıncında ve T sıcaklığında hesaplanan gaz adsorpsiyon hacmidir; P₀, adsorbe edilen maddenin T sıcaklığındaki doymuş buhar basıncıdır; V_m, standart koşullar altında yüzeyi tek bir tabaka ile kaplama ihtiyacını temsil eder. Gaz hacmi, C, aşağıdaki gibi belirlenen belirli bir sıcaklıkta bir sabittir.

$$C = \exp[(E_1 - E_2)/RT] \quad (2.20)$$

Bağıl denge basıncı P/P₀ yerine bağıl denge konsantrasyonu C/C₀ kullanılarak (Sarıkaya, 1993), çözeltilen adsorpsiyon için denklem (2.19) de kullanılabilir. P/V[1-(P/P₀)] değerinin P/P₀ değer eğrisine karşı eğimini ve yer değiştirmesini çizerek, V_m ve C sabitleri elde edilir. Tek katman kapasitesi V_m bulunduğunda, adsorbanın spesifik yüzey alanı hesaplanabilir.

2.3. Krom

Genel fiziksel özellikleri Tablo 4.1’de verilen krom, atom numarası 24 olan periyodik tablonun VI-B grubunda, ağır metal grubunda yer alan Cr sembolü ile gösterilen bir elementtir. Krom kokusuz ve tatsız bir elementtir. Krom elementi tabii olarak kayalarda, bitkilerde, toprakta, volkanik küllerde ve hayvanlarda bulunur. Dünya üzerindeki krom miktarı 100-300 µg/g aralığındadır. Krom hava, toprak ve su ortamlarında saf olarak bulunur. Toprakta saf halde 10-50 mg/kg arasında bulunur. Yumuşak sularındaki derişimi çoğunlukla 0.1-117 µg/L arasında olup denizlerdeki konsantrasyonu 0.2-50 µg/L arasında olmaktadır.

Krom, +3 ve +6 kararlı oksidasyon basamaklarında bulunur ve çok sayıda bileşik oluşturur. Cr(VI) bileşikleri suda kolayca çözünürken, Cr(III) bileşikleri suda az çözünür (EPA, 1999). Çoğunlukla kromat ya da dikromat şeklinde bulunan kromun en tehlikeli formu Cr(VI)’dır. Cr(III), genellikle oksit, hidroksit ve sülfat şeklindedir, daha kararlı yapısıyla su ve toprakta bulunan organik maddelere kuvvetli bir biçimde bağlanır. Kuvvetli oksitleyici madde olan Cr(VI), organik madde mevcut olması halinde Cr(III)’e indirgenir. Bu dönüşüm asidik ortamlarda daha hızlı olmaktadır (McSweeny ve Smith, 2006). Cr(VI)’nın yüksek seviyeleri, ortamdaki indirgeme kabiliyetinin üzerinde olup bir kirletici gibi davranır. Bunun yanı sıra, Cr(III) fazla oksijenli ortamlarda Cr(VI)’ya oksitlenerek çok zararlı forma geri dönmüş yapabilir (Volesky ve vd., 1990). Kromun fiziksel özellikleri Tablo 2.2.’de gösterilmiştir.

Tablo 2.2. Kromun fiziksel özellikleri

Parametre	Değer
Atom Numarası	24
Atom Ağırlığı	51.996
Yoğunluğu (25°C’de)	7.14 g/cm ³
Erime Noktası	1900°C
Kaynama Noktası	2462°C
Molar Hacmi	7.23 mL/mol
Özgül Isı	0.45 J/g.K
Isı İletkenliği	0.94 W/cm.K
Buharlaşma Entalpisi	339 kJ/mol
Standart Elektrot potansiyeli E°(aq)Cr/Cr(III)	0,74V
Suni Radyoaktif İzotopları	46-49, 51, 55, 56
Elektron ilgisi	64.3 kJ.mol
Atomik Yarıçap	1.17 Å
Değerliği	+3, +6
Kristal Yapısı	Hacim Merkezli Kübik
Elektrik İletkenliği (Ag 100 Kabul Edilerek)	12
Sertlik, Mohs	9
Doğal İzotopları	52 (%83,79), 53 (%9.50), 50 (%4,35), 54 (%2,36)

2.3.1. Kromun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Krom, 1797'de Fransız kimyager Louis Nicolas Vauquelin, Sibirya'da bulunan bir cevher örneğinde onu keşfetti. Krom adı, bileşikleri birçok farklı renk içerdiğinden, renk anlamına gelen Yunanca "chroma" kelimesinden gelir (Ogawa ve diğerleri, 1989). Türkçe krom sözcüğü, doğada oksitler halinde bulunan kromit ve kromitin adıdır (Ağaçayak vd. 2004). Krom, dünyada çok fazla olan elementlerdendir. Çok çeşitli şekillerde olmasıyla birlikte genellikle en stabil şekilleri, üç değerlikli Cr(III) ve altı değerlikli Cr(VI)'dır. Krom, çevrede saf halde üç değerli (+3) şekliyle Cr₂O₃ şeklinde bulunur (Muter vd. 2001). Cr(III) yeraltı sularında oldukça az çözünerek toprakta kuvvetlice tutulur. Cr(III)'ün çözünürlüğü çok az miktarlarda olması, çevrede oluşturacağı zararlı etkiyi de en aza indirir. Buna karşın Cr(VI) çok fazla çözünür bu nedenle Cr(III)'e göre oldukça fazladır. Cr(VI) kuvvetli bir yükseltgen maddedir ve organik maddenin olması durumunda Cr(III)'e indirgenebilir. Bu redüksiyon asitli topraklardaki gibi asit içeren çevrelerde daha hızlıdır (Muter ve vd., 2001).

Cr(VI), farklı endüstriyel tesislerden çevreye karışır. Yer altı kaynak suları, akarsular, göller, denizler ve farklı su kaynaklarıyla birleşerek besin ağına ulaşır. Dünya Sağlık Örgütü'ne göre, içme sularında izin verilen Cr(VI) ve toplam krom miktarı 2 mg/L'de 0.05 mg'dır (Gupta ve Rastogi 2009). Cr(VI), küçük, basit yapılı ve karmaşık yapılı, çekirdekli hücrelerin zarlarından rahatça geçebilmektedir (Badar vd. 2000, Cervantes vd. 2001).

Cr(III) proteinler ve nükleik asitlerle tepkime oluşturabilir. CrCl₃ ile yapılan faaliyetlerde, nükleik asit bileşimininde gecikme ve bu sebeple nükleik asit özünde azalma görülmüştür.

$K_2Cr_2O_7$ ile yapılan çalışmalarda da hücre bölünme zaman aralığının uzaması ve hücre bölünmesinin azaldığı gözlenmiştir.

2.3.2. Kromun Bileşikleri

Krom bileşiklerinde (II), (III) ve (VI) oksidasyon basamağına sahiptir. Krom bileşikleri bazik, hem bazik hem asidik ve asidik özelliktedirler. Krom, (V) ve (VI) yükseltgenme basamağında da bulunabilirler. Fakat bu bileşikler çoğunlukla stabil olmadıklarından daha stabil halde bulunan (III) ve (VI) yükseltgenme basamağına yükseltgenir veya indirgenir. Krom tuzları özellikle karşılaşılan krom oksitlerden meydana gelir.

2.3.3. Kromun Fizyolojik ve Toksikolojik Özellikleri

Yaşam için önemli elementlerden biri kromdur. Bazı canlıların RNA'sında kromun az oranlarda olduğu gözlenmiştir (Moore ve Ramamoorthy, 1984). Vücuda giren kromun ortalama %1'lik kısmı tutunur. Yapılan çalışmalarda Cr(VI)'nın Cr(III)'ten daha fazla tutunduğu belirlenmiştir. Tutulan Cr(VI)'nın alyuvar zarlarından geçerek molekül ağırlığı yüksek olan proteinin kısmına bağlandığı gözlenmiştir. Globine bağlanma niteliği radyoaktif krom izotopları, alyuvarlar ve plazma proteinlerinin varlığını belirleme amacıyla kullanılır. Cr(III) hücre zarlarını geçemeyerek plazma proteinlerinin beta globulin kısmıyla birleşerek deri, akciğer, kaslar ve yağlarda birikir (Casarett ve Doull, 1975; Underwood, 1971; Whol ve Goodhart, 1968).

Birçok eser elementin tersine dokudaki krom oranı yaşlanmayla birlikte azalır. Vücutta kromun eksikliği şeker hastalığına benzer belirtiler oluşturur. Fareler üzerinde yapılan deneylerde, krom eksikliğinde farelerin aortlarında kan akışını kısıtlayarak kalp kasının oksijensiz kalmasına neden olur. Cr(III)'ün bulunmaması durumunda kurşun elementinin toksisitesini artırdığı gözlemlenmiştir (Casarett ve Doull, 1975; Whol ve Goodhart, 1968). İlâveten, kromun vücuda girmesi diyabet hastalarında, yaşlılarda ve yetersiz beslenen çocuklarda glikoz toleransını düzenlemektedir (Underwood, 1971).

Besinlerle alınan kromun %80'nin idrarla, diğer kısmının ise süt, safra ve dışkı ile atıldığı belirtilmiştir (Casarett ve Doull, 1975; Underwood, 1971; Vural, 1984).

Cr(III) ve Cr(VI)'nın zararlı etkileri su organizmalarında çoğunlukla azdır. Birçok civa, kadmiyum, bakır, kurşun gibi ağır metaller kromdan daha zararlı etkilere sahiptir. Cr(VI)'nın bitkiler üzerindeki zararlı etkileri ortamın pH'sına, ortamda bulunan krom iyonlarının özelliğine, ortamda bulunan şelatlaştırıcı organik biyokimyasının türüne, katyonlara, besleyici maddelere ve diğer ağır metallerin bulunmasıyla ilişkilidir (Moore ve Ramamoorthy, 1984).

Çoğunlukla canlılar, kroma (özellikle Cr(III)) içme suları ve kimyasal barındıran havanın solunmasıyla maruz kalırlar. Cr(VI), yiyeceklerden, solunum ve dokunmayla canlılarda

organlara zarar veren ciddi bir sağlık tehlikesi oluşturur (Lu ve vd., 2017). Cr(VI) bileşikleri toksik etkisi yuğsek olan bir turedur ve kansorejen, mutajendir (Dubey ve Gopal, 2007; Cronje ve vd., 2011).

2.3.4. Kromun Kullanım Alanları

Boya pigmentlerinin yapımıyla 19. yuzyılda başlayan krom kullanımı son zamanlarda tekstil boyama ve deri işleme suturelerinde kullanılmaya başlanmıştır. Kromun metalurjik onemi 1910- 1915 yıllarında ortaya çıkmış, guğuğmızda gelişmeler guğstermektedir.

Metal kaplama, aluğminyum pasifleştirme, deri, boya, seramik, kağıt, kumaş boyama gibi sutureler ve aşındırma onleme işlemlerinde genel olarak kullanılan Cr(VI), Cr(III) tuzlarına guğre daha fazla alanlarda kullanılır. Yaygın olarak boyama enduştrisinde bazı boyarmaddelerin liflere bağlanmasını sağlayan metal tuzların, seramik ve cam enduştrisinde renk veren maddeler olarak, ateşe dayanıklı malzemelerle tuğla yapımında, katalizor yapımında ve fotoğraf enduştrisinde kullanılır (Basmacıyan, 1964; Moore ve Ramamoorthy, 1984).

Farklı kimyasalların uğretilmesinde kullanılan kromun ortalama %58'i metalurjide, %21' i ateşe dayanıklı malzemelerle tuğla yapımında ve kalan %21'i diğer kimyasal maddelerin oluşumunda kullanılır (Moore ve Ramamoorthy, 1984).

Kromun olması demirin eritilmesinde aşındırma ve oksidasyon direncini ve basıncı dayanımını artırarak genellikle kromitin elektrik ark karbotermik indirgenmesiyle uğretilen alaşımları buyuk oranda paslanmaz celik ve ısıya dayanıklı celiklerin uğretilmesinde kullanılır ve metalurjide, demir alaşımlarının yapımında kullanılır. Elde edilen bu uğrunler turbin ve fırın parçalarından petrokimya tesisleri ekipmanlarının yapımına kadar geniş bir kullanım alanına sahiptir (Basmacıyan, 1964; Moore ve Ramamoorthy, 1984).

Kromit ($\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$), noğtr olması ve yuğsek sıcaklıkta erime ozelliginden dolayi refrakter malzemelerin uğretiminde de kullanılmaktadır. Bu nedenle %30-35 Cr_2O_3 iğeriğine sahip duşuk tenorlu cevherler değerlendirilir (Basmacıyan, 1964).

2.3.5. Cevre İçin Krom Kaynakları

Krom elementi; kayalar, hayvanlar, bitkiler, toprak, volkanik kul ve gazların iğeriğinde tabi şekilde bulunur. Paslanmaz ve ozel celiklerin yapımında kullanılan demir ve krom alaşım uğretilmesiyle atmosferde başlıca enduştriyel krom kaynaklarıdır. Tabiatta saf halde oluşan Cr VI tabi krom atıklarının korozyonundan kaynaklanır. Bunun yanı sıra enduştriyel faaliyetlerle de oluşturulabilir. Doğal olarak içinde metal ve metalimsiler bulunan doğal bileşiklerin kullanışlı uğrunlere donuşturuğduğu enduştriyel işlem tesisleri, kimyasal ve ateşe dayanıklı malzemeleri işleme, cimento yapım tesisleri, otomobil fren balataları ve katalitik donuşturuğuculer, deri sepileme

işlemleri ve krom renklendirme de atmosferik krom yüküne katkıda bulunur. Örneğin; sızdırmaların olması, depolama yöntemlerin eksikliği veya eksik endüstriyel atık bertaraf yöntemleri ile çevreye yayılan kromlarda söz konusudur (EPA, 1999). Ayrışma gibi doğal yollarla oluşan kayaçlarla mikrobiyal etkileşimler de Cr(VI)'nın çevreye yayılmasını sağlar (Suganya ve Senthil Kumar, 2018; Tumolo vd., 2020). Cr(VI), üç değerlikli kromdan 300 kat daha fazla toksik olduğundan daha çok dikkate alınır. Cr(VI)'nın sularda çok düşük konsantrasyonları insan sağlığını olumsuz yönde etkiler (Miretzky ve Cirelli, 2010).

2.3.6. Sularda Cr(VI)

Amerika Birleşik Devletleri ve EPA, içme suyu için Cr(VI) için 0.05 mg/L sınır değeri önerirken endüstriyel atık su için en yüksek sınır değeri 0.10 mg/L'dir (Wang, 2010). Dünya Sağlık Örgütü'nün (WHO) tavsiyelerine göre, deşarj edilen atıksu konsantrasyonu atıksuda 0.10 mg/L, içme suyunda 0.05 mg/L olmalıdır (Gupta ve Balomajumder, 2015). Atık sudaki Cr(VI) konsantrasyonu genellikle 50-100 mg/L civarındadır (Chun ve diğerleri, 2004). Bu da içme suyundan 1000 kat daha fazladır (Qi, 2016). Doğal suyun krom içeriği kuralı, suyun sertliği veya alkaliliği ile ilgilidir (yani, su ne kadar yumuşaksa, izin verilen krom içeriği o kadar düşük olur). Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü tarafından önerilen en yüksek sulama suyu seviyesi litre başına 100 mikrogramdır. ABD EPA birincil içme suyu standardı MCL, 100 µg/L toplam kromdur.

2.3.7. Cr(VI)'nın Sulardan Uzaklaştırılması

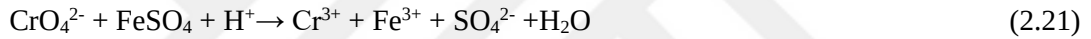
Son yıllarda endüstriyel atıksuların çevreye deşarjı nedeniyle yüzey sularındaki altı değerlikli krom içeriği artmaya başlamıştır (Dubey ve Gopal, 2007). Kimyasal çöktürme (Mohan ve Pittman, 2006), iyon değişimi (Dabrowski vd., 2004), membran ayırma, ultrafiltrasyon, elektrokoagülasyon (Akbal ve Camcı, 2011), ters ozmoz (Dubey ve Gopal, 2007), diyaliz/elektrodiyaliz (Mohammadi ve vd., 2005) ve nanomalzeme adsorpsiyonu (Rafati ve vd., 2016; Fu ve vd., 2017) gibi yöntemler atık sulardaki Cr(VI)'yı uzaklaştırmak için geliştirilmiş arıtma yöntemleridir. Yüksek kapasiteli reaktan ve enerji gereksinimleri nedeniyle bu prosesler ekonomik yönden masraflı olup toksik atık çamur oluşumuna neden olma gibi de bazı dezavantajlara sahiptir (Bai ve Abraham, 2003).

Kimyasal Çöktürme: Kireç ya da sodyum hidroksit ilave edilerek en küçük çözünme pH'sında toksik metaller hidroksitleri şeklinde çöktürülebilir. Cr(III) en düşük çözünme pH'sı 7.5 olarak belirlenmiştir. Bu değerlerin üstünde olan pH'ta çözünürlük konsantrasyonunda ciddi bir artış gözlemlenir. Sucul ekosistemlerde Cr(VI)'nın bilinen metotlarla uygun şekilde çökmesi gözlenmez. Çöktürmenin olabilmesi için anyonik yapıdaki Cr(VI)'nın Cr(III) değerliğine uygun

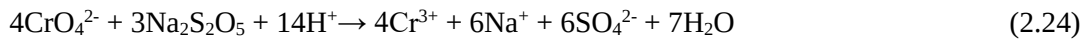
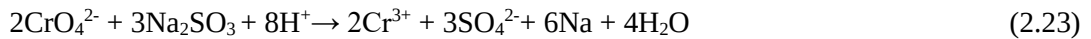
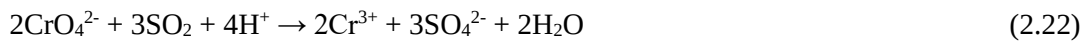
indirgeyici maddelerle indirgenmesi gerekmektedir. Fakat PbCrO_4 (kurşun kromat) ve BaCrO_4 (baryum kromat) olarak doğrudan çöktürülmesiyle alakalı bazı çalışmalar bulunmaktadır. Atıksu gideriminde uygulanan indirgeme tepkiyenleri demir (II) sülfat, alkali sülfidler ve kükürdioksitler Cr(VI) 'nın indirgenmesinde rol oynar (Eckenfelder, 1989; Şengül vd., 1986). Bu tepkiyenler ve kullanım şekilleri kısaca şöyledir:

Demir (II) sülfat: Maliyet açısından en uygun indirgen madde olan demir (II) sülfat, başlıca metalürji sanayisinde olmak üzere çok fazla sanayi faaliyetlerinin yan ürünü olarak ortaya çıkmaktadır. H_2CrO_4 (kromik asit) ve kromatların krom sülfata indirgeyen kimyasal bir madde olarak kullanılan demir (II) sülfatın tek zararlı yönü indirgemenin sonra geçerli çöktürme işleminden meydana gelen demir hidroksit $[\text{Fe}(\text{OH})_3]$ neden olduğu hacimli ve kolloidal çamurdan kaynaklanan süzme zorluğu giderim sorunlarına sebep olur (Eckenfelder, 1989; Lanoutte, 1976).

Kromun indirgenebilmesi için ortamın asidik olması gerekir. Bu amaçla genellikle sülfürik asit kullanılır. Eşitlik 4.1'de görüldüğü gibi oluşan tepkimede demir (II) sülfatta bulunan Fe^{2+} , Fe^{3+} değerliklerine yükseltgendiğinde Cr(VI) 'da Cr(III) 'e indirgenir.



Sülfidler ve Kükürtdioksit: Bisülfid, metasülfid ve bağımlı olmayan kükürtdioksit aktif indirgeyici ajanlardır. Bu bileşikler daha az çamur oluştururlar ve kolaylıkla süzülebilirler. Ayrıca biyolojik arıtmadan önce çözünmüş kloru etkili bir şekilde uzaklaştırabilir (Gloyna ve Eckenfelder 1970; Şengül, 1986). Asidik ortamda kükürt dioksit veya sülfid kullanıldığında, kükürt dioksit kükürt sülfata oksitlenirken Cr(VI) Cr(III) 'e indirgenir. Oluşan tepkimeler:



İndirgeme metotlarıyla oluşan Cr(III) ortamına sodyum hidroksit veya daha ucuz bir baz olan kalsiyum hidroksit (kireç) eklenerek krom $\text{Cr}(\text{OH})_3$ halinde çöktürülerek uzaklaştırılır.



İyon Değiştirme: Bu metot düşük atık oranlarına sahip ve kromun yeniden kullanılması arzu edildiğinde kullanılır. İyon değiştirici reçineler bu metotta uygulanan organik maddeleri tutma yönünden kabiliyetlidirler. Bu sebeple atık halde mevcut organik maddeler ilk başta giderilmelidir (Lanouette ve Paulson, 1976). İyon değiştiriciler reçine özelliğini yitirdiklerinde çoğunlukla kostik soda ile reaksiyona sokularak iyon değiştirici reçinelerden Na_2CrO_4 (sodyum

kromat) elde edilebilir. Üretilen sodyum kromattan tabii kromik asidin tekrar kullanılması için pozitif yüklü iyon değiştirici reğineden geğirilebilmektedir (Sittig, 1973).

Buharlaştırma Yöntemi: Bu yöntem, çoğunlukla yüksek metal içeriğine sahip metal kaplama atık suları veya durulama sularına geri kazanım amacıyla uygulanır. Bu sularda krom içeriği 500 mg/L'den fazladır. Yöntem kolay buharlaştırma metotlarını içermektedir. Culotta ve Swanton (1969) yaptıkları çalışmalarında kromik asit içeren kaplama atıksularından 900 mg/L'den fazla kromik asit bulunduran bir derişik elde edilmiştir (Sittig, 1973 'den). Hedef evreye deşarj edilecek suyun temiz olmasıdır. Fakat büyük derişiklerdeki çözeltilerden kromik asit eldesi için buharlaştırma tekniği kullanılabilir.

Çözücü Ekstraksiyonu: Yöntem, uygun seçici bir organik reaktantla çözeltildeki metal arasında sıvı fazda gerçekleşen bir iyon değişimidir. Metal içeren çözeltiliye bir kimyasal eklenerek kompleks yapılı metal bileşiği meydana getirilir. Kompleks yapılı metal organik bir solventle özütlenerek sulu fazdan organik faza alınır ve uzaklaştırılır. Ekstrak faz olarak da bilinen organik fazda bulunan metal asitle bağlanarak metal iyonu yeniden sulu faza alınarak elverişli metotlarla geri kazanılır (Dean vd. 1972).

Ters Osmoz: Esas olarak moleküler yapılı yarı geğirgen özelliklere sahip membranlar kullanılarak uygulanan bir ayırma ve derişim artırma yöntemidir. Yapay organik maddelerden oluşan membranlar, iyon, kolloid ve parçacıklı maddeleri sıvı ortamlardan, bir organik maddeyi diğer maddelerden, arı suyu tuz oranı yüksek sulardan, organik olmayan maddeleri organik maddelerden uzaklaştırmak için kullanılır. özünen maddeleri giderme işlemleri bütünüyle sıvı fazda uygulanması bu yöntemin önemli yararlarındandır. Bu metotla giderilmiş olan atık maddelerin esas hacminde %80-97'lik bir düşüş gözlemlenebilir (Lanoutte ve Paulson, 1976).

Adsorpsiyon: 2.2. Bölümde ayrıntı olarak anlatılmıştır.

Biyolojik arıtım: Cr(VI) içeren atıksuların giderilmesinde faydalanılan metotlardan biri de biyolojik giderim yöntemidir. Biyolojik giderimde farklı mikroorganizmalar kullanılır. Biyolojik giderim yöntemlerinde mikroorganizmalar, kirletici maddeleri enzimatik yolla zararlı olmayan ürünlere dönüştürebilir. Bu metot yalnızca çevresel koşulların mikrobiyal gelişime ve aktivite için uygun koşullar sağlandığında gerçekleşebilir. Kirletici maddeleri parçalayan mikroorganizmalar, kirletici maddelerle temasta bulunmalı ve uygun şartlarda olmalıdır (Singh ve Ward 2004). Biyolojik metotlarla ağır metal arıtımı çoğunlukla iki başlıca kategoride incelenmektedir.

1. Biyolojik olmayan biyokütle ile ağır metallerin pasif birikimi: biyosorpsiyon

Biyosorpsiyon, metal iyonlarının sulu bir ortamdan biyokütle tarafından emilmesidir. Biyosorbent yüzeyinde tutulacak çözünmüş türler, biyokütleyi çevreleyen bir solvent sıvı filminden geçmelidir. Biyosorpsiyon koşullarını elde etmek için bazı optimal koşulların geliştirilmesi gerekir. Biyosorpsiyon, metal iyonlarının türü, biyokütlenin türü ve miktarı,

konsantrasyon, sıcaklık ve çözeltinin pH'ı gibi fiziksel ve kimyasal faktörlerden etkilenir (Türk Hij Den Biyol Derg., 2012).

2. Ağır metallerin canlı biyokütle ile aktif olarak uzaklaştırılması: biyobirikim

Biyobirikim veya biyoakümülyasyon, pestisitler gibi toksinlerin veya nadir bulunan faydalı ve temel maddeler gibi bazı kimyasalların, bitkiler, hayvanlar, mantarlar veya mikroorganizmalar gibi organizmaların canlı veya cansız kısımlarında emilerek çevrede birikmesinin tanımıdır. Biyobirikim, bir organizmanın potansiyel olarak toksik maddeleri katabolik veya boşaltımsal yıkımdan daha hızlı bir oranda emdiğinde meydana gelir. Bu nedenle, çevrede ölçülen toksik madde konsantrasyonları çok yüksek olmasa bile, biyolojik yarı ömür ne kadar uzun olursa, olası kronik zehirlenme riski de o kadar yüksek olur (Bryan ve vd., 1979).



3. AKTİF KARBON İLE Cr(VI) UZAKLAŞTIRMASI ÜZERİNE YAPILAN ÇALIŞMALAR

Literatürde sulu çözeltilerden Cr(VI)'nın değişik adsorbentler kullanılarak adsorpsiyonla giderilmesi üzerine çok sayıda araştırmanın yapıldığı görülmektedir. Ancak bu tez çalışmasında, tezde elde edilen sonuçların da benzer materyallerle karşılaştırılmasını yapabilmek ve sentezlenen aktif karbonun emsalleri arasındaki adsorpsiyon kapasitesini görmek için daha çok karbon esaslı adsorbentlerle yapılan çalışmalar dikkate alınmış ve aşağıdaki literatür özeti çıkarılmıştır.

Özdemir ve ark. (2011), kayısı çekirdeğinden H₃PO₄ aktivasyonu ile elde edilen bir aktif karbonla sulu çözeltilerden Cr(VI)'nın giderilmesi üzerine yaptıkları çalışmalarında; 60 mg/L konsantrasyonundaki Cr(VI)'nın 0.01 g/50 ml adsorbent dozu varlığında, pH 2'de %97'ye varan oranlarda giderildiğini tespit etmişlerdir.

Enniya ve ark. (2018), elma kabuklarından elde edilen aktif karbonla Cr(VI) adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Çalışmada Cr(VI) giderimi üzerine pH (2-7), adsorbent dozu (0.025-0.15 g/50 ml), başlangıç Cr(VI) konsantrasyonu (10-50 mg/L) ve sıcaklık (10-40 °C) gibi parametrelerin etkisini incelemişler ve en yüksek Cr(VI) adsorpsiyonun 36.01 mg/g ile Cr(VI) konsantrasyonunun 50 mg/L, pH 2, adsorbent dozu 0.05 g/50 mL, bekleme süresi 4 saat ve sıcaklığın 28°C olduğu şartlarda elde edilebildiğini ortaya koymuşlardır (Enniya vd., 2018).

Hamadi ve ark. (2001) lastik ve talaş tozu piroliz edildikten sonra elde edilen adsorbanla atık sulardan Cr(VI) iyonunun uzaklaştırılmasını incelemişlerdir. Çalışmada temas süresi, ortam pH'sı, konsantrasyonu ve partikül büyüklüğünün etkisi araştırılmıştır. Optimum koşulların; pH 2, süre 120 dakika, konsantrasyon 60 mg/L ve partikül 0.2 mm olduğu durumda Cr(VI)'nın adsorbe edilen miktarının 26.25 mg/g olduğunu tespit edilmiştir.

Acar ve Malkoç (2004) kayın ağacından (*Fagus orientalis* L.) elde ettikleri talaş tozunu adsorban olarak kullanarak sulu çözeltilerinden Cr(VI) iyonunun uzaklaştırmayı başarmışlardır. Yapılan çalışmalarda metal konsantrasyonları UV ile ölçülmüş, kesikli çalışmalarda 25°C, partikül büyüklüğü 0.2 mm, başlangıç Cr(VI) konsantrasyonları (50,100,150,200 mg/L), sorbent miktarı 0.01-0.1 g/L, optimum temas süresinin 80 dakika olduğu, en iyi adsorpsiyonun pH 1 de gerçekleştiği gözlemlenmiştir. Maksimum adsorpsiyon verimi pH=1'de %100 elde edilmiştir. Adsorpsiyon izotermelerinin Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izotermelerine uygun olduğu gösterilmiştir.

Gupta ve ark. (2004) şeker endüstrisinde kullanılan yakıtlardan oluşan küllerin, atık sulardan Cr(VI) iyonunun uzaklaştırılmasında adsorban madde olarak kullanılabilirliğini araştırmışlardır. Yapılan çalışmada adsorpsiyon işleminde kullanılan küller, 60°C de 24 saat süre ile hidrojen peroksit ile muamele edilerek aktifleştirilmişlerdir. Kesikli sisteme göre yapılan deneyler sonucunda, 5-50 ppm konsantrasyon aralığında incelemeler yapılmış, adsorban yüzey

alanı 450 m²/g, pH 5, adsorban dozu 10 g/L olarak belirlenmiş, elde edilen adsorpsiyon izotermlerinin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermine uyduğu, bunun dışında ortamın pH değerinin artmasıyla uzaklaştırılabilen Cr(VI) miktarının azaldığı belirtilmiştir. Yapılan çalışmada 40 dakikada %98'e kadar geliştirilen adsorban tarafından krom Cr(VI)'nın emildiği gözlemlenmiştir. Ayrıca kullanılan sorbent maddesinin ekonomik bir yöntem ile elde edilebildiği ve sorpsiyon kalitesinin değişik araştırmacılar tarafından ortaya atılan sorbent maddelerle karşılaştırılabilir nitelikte olduğu vurgulanmıştır (Gupta vd., 2004).

Mahapatra ve ark. (2021), sulu çözeltiden Cr(VI) ve metilen mavisini (MB) uzaklaştırmak için doğal kauçuk atıklarının biyolojik çamurundan elde ettikleri aktif karbonu adsorbent olarak kullanmışlardır. Adsorpsiyon deneyleri; pH: 1–12, aktif karbon dozajı: 2–18 g/L, başlangıç konsantrasyonu: 50–900 mg/L, süresi: 53 saat ve sıcaklık: 20–50°C arasında değiştirilerek gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlarda aktif karbonun BET yüzey alanının 20.66 m²/g olduğu, optimal adsorban dozu 10 g/L ve Cr(VI) giderimi ve metilen mavisi giderimi sırasıyla %44.23 ve %80.29 olarak bulunmuştur (U. Mahapatra vd., 2021).

Dave ve ark., (2012) hindistan cevizi kabuklarını ve çay atıklarını adsorban olarak kullanarak sulu çözeltilerden Cr(VI) iyonunun uzaklaştırılmasını inceledikleri çalışmalarında, çalışma bulgularına göre optimum adsorbent miktarı 8 mg/L, pH 2'de hindistan cevizi kabuğunun ve çay atığının ortamdaki giderildiği krom yüzdeleri sırasıyla %82 ve %86 olarak bulunmuş, reaksiyonun birinci dereceden olduğu, hindistan cevizi kabukları ve çay atığının Cr(VI) adsorpsiyon kapasiteleri 34.25 ve 21.59 mg/g olduğu rapor edilmiştir Hindistan cevizi kabuklarının ve çay atığının Cr(VI)'nın adsorpsiyonunda kullanılabileceği görülmüştür (Dave vd., 2012).

Karakaş (2019), tarımsal atık kestane kabuklarından H₃PO₄ aktivasyonu ile elde edilen aktif karbon ile Cr(VI)'nın giderimi incelenmiştir. Bu çalışmada pH 2, 293 K sıcaklık ve 250 rpm karıştırma hızında, adsorban miktarının 0.1 g, aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesi 227.27 mg/g olduğu belirlenmiştir. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda aktif karbon ile Cr(VI) gideriminin yüksek verimle gerçekleştiği görülmüştür. Kestane iç kabuklarından H₃PO₄ etkileşimiyle üretilen aktif karbonun, sulu solüsyonlardan Cr(VI) iyonunun giderilmesinde çevreyle dost, ucuz ve basit üretilir adsorban olduğu belirlenmiştir (Karakaş, 2019).

Özdemir (2013), üzüm saplarından ZnCl₂ aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonla sulu çözeltideki Cr(VI) giderimini incelediği çalışmalarında; başlangıç pH değeri, adsorban dozajı, temas süresi, sıcaklık ve başlangıç Cr(VI) konsantrasyon etkilerini incelemiş ve elde edilen sonuçları, aktif karbon Cr(VI) adsorpsiyon kapasitesini hesaplamak için izoterm adsorpsiyona uygulamıştır. 1411 m²/g yüzey alanına sahip aktif karbonla 25°C'de, 6 g/L adsorbent varlığında pH 2.5'de 30 dk temasıyla Cr(VI)'nın %91.37 oranında giderildiği rapor edilmiştir (Özdemir, 2013).

Cherdchoo ve ark. (2019), karışık atık çay ve kahve tozunu, Cr(VI)'yı uzaklaştırmak için düşük maliyetli alternatif adsorban olarak geri kazanmaya çalışmışlardır. Cr(VI) adsorpsiyon deneyleri, optimal koşullar altında öğütülmüş atık çay ve kahve ile gerçekleştirilmiştir. Cr(VI) giderimi pH 2.0, çalkalama hızı 250 rpm, 30°C sıcaklık, 2 g/L adsorbent varlığı, 20–360 dakika aralığında bekleme süreleri, farklı başlangıç Cr(VI) konsantrasyonlarında (10-30 mg/L) incelenmiştir. Deneysel veriler maksimum adsorpsiyon kapasitesilerinin karışık atık çay için 94.34 mg/g, öğütülmüş kahve için ise 87.72 mg/g olduğunu göstermiştir. Yeniden kullanılabilirlik çalışmaları, her iki adsorbanın adsorpsiyon etkinliğinin dört çevrimden sonra %50'nin altına düştüğü rapor edilmiştir (Cherdchoo vd., 2019).

Thabede ve ark. (2020), çörek otu (*Nigella*) tohumu üzerine yapılan birkaç çalışma, malzemenin metal iyonları için iyi bir adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu göstermiştir. pH 1 ve 353 K'da Cr(VI) iyonlarının maksimum adsorpsiyon kapasitesi 17.70 mg/g olarak bulunmuştur. Cd(II) ve Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonu, yalancı ikinci derece kinetik modeli için çok uygun olduğu ifade edilmiştir (Thabede vd., 2020).

Rai ve ark. (2016), mango (*Mangifera indica*) meyvelerinin mevsimsel atık ürünleri olan mango tohumlarından hazırlanan aktif karbonun sulu çözeltide Cr(VI) adsorpsiyonunu rapor etmektedir. Elde edilen toz, H₃PO₄ ile %40 oranında aktive edildikten sonra inert bir atmosferde 1 saat boyunca 600°C'de karbonize edilmiştir. En yüksek Cr(VI) adsorpsiyonu; 35°C sıcaklıkta, pH 2.0'de, 2.5 g/100 mL biyokütle dozu ile 150 dakika sonunda 7.8 mg/g olarak bulunmuştur (Rai vd., 2016).

Wang ve ark. (2010), buğday samanının yanan tortusunu adsorban olarak kullanarak sulu çözeltilerden Cr(VI) iyonunun uzaklaştırılmasını inceledikleri çalışmalarında; pH, bekleme süresi, reaksiyon sıcaklığı, elektrolit konsantrasyonu ve Cr(VI) 'nın başlangıç konsantrasyonunun etkilerini incelemişlerdir. Kinetik çalışmaya göre, 30°C'de 100 mg/L başlangıç konsantrasyonu, 1 g/L'lik adsorban varlığında ve pH 1'de Cr(VI) adsorpsiyon kapasitesinin 21.34 mg/g olduğu bulunmuştur (Wang vd., 2010).

Ramirez ve ark. (2020), tik ağacı talaşından ZnCl₂ aktivasyonu ile elde edilen aktif karbon sulu çözeltilerden Cr(VI)'nın gideriminde etkili bir adsorban olarak kullanılmıştır. Tik atığından yapılan aktif karbonla pH 2'de en yüksek Cr(VI) giderim yüzdesine ulaşılmıştır (%100). Sulu çözeltide Cr(VI) için adsorpsiyon kapasitesinin 72.46 mg/g sahip olduğu belirlenmiştir. Kimyasal hesaplamalar ve FTIR analizine dayanarak, Cr(VI)'nın adsorpsiyonunda; i) kompleksleşme, ii) elektrostatik etkileşim ve iii) indirgeme mekanizmalarını içerdiği tespit edilmiştir (Ramirez vd., 2020).

Mishra ve ark. (2020), sentetik çözeltilerden Cr(VI) gidermek için gümüş emdirilmiş bir aktif karbon hazırlamıştır. Farklı adsorpsiyon parametrelerinin (bekleme süresi, pH, adsorban/adsorban dozu ve sıcaklık gibi) Cr(VI)'nın gümüş emdirilmiş aktif karbon adsorpsiyonu

üzerindeki etkisi incelenmiştir. Optimum koşulların; 150 dakika, 200 rpm, pH 5, Cr(VI) konsantrasyonu 10 mg/L, oda sıcaklığı, 5 g/L aktif karbon dozu olarak belirlenmiştir. Bu koşullar altında Cr(VI) gideriminin %94.1 olduğu rapor edilmiştir (Mishra vd., 2020).

Prabu ve ark. (2022), kemik atıklarıyla hazırlanan aktif karbonla sulu çözeltilerden krom iyonlarının uzaklaştırılmasını inceledikleri çalışmalarında, 60 dakika, 25 ila 150 mg/L başlangıç Cr(VI) aralığında, 5 g/L adsorban varlığı ve pH 3'te tüm Cr(VI)'nın giderildiği rapor edilmiştir (D. Prabu vd., 2022).

Zou ve ark. (2015), ayçiçeği sapından ZnCl₂ aktivasyonu ile elde edilen gözenekli aktif karbonla sulu çözeltilerden Cr(VI)'nın giderilmesi üzerine yaptıkları çalışmalarında; 0.5 g/L'de Cr(VI)'nın 1.0 g/L'lik adsorbent dozu varlığında, pH 2'de Cr(VI)'nın %59.4 oranında giderildiği tespit etmişlerdir.



4. MATERYAL VE METOT

4.1. Kayısı ve Şeftali Çekirdeği ile Badem Kabuğunun Temini ve Üçlü Karışımın Hazırlanması

Çalışmada kayısı ve şeftali çekirdeği ile badem kabuğu karışımından hazırlanan üçlü karışım ile bu üçlü karışımın kimyasal aktivasyon ve piroliziyle hazırlanan aktif karbon Cr(VI) giderimi için adsorbent olarak kullanılmıştır. Söz konusu tarımsal artıklar işlenmiş olduğu tarımsal işletmelerde yan ürün olarak açığa çıktığından buralardan satın alınarak temin edilmiştir. Her bir hammadde üzerindeki toz, kir gibi safsızlıkları uzaklaştırmak için her biri ayrı ayrı suyu duruluncaya kadar önce musluk suyuyla, daha sonra da demineralize suyla yıkanmış ve oda sıcaklığında beş gün süreyle kurutulmuştur. Kurutma işlemi tamamlandıktan sonra kalan nemin uzaklaştırılması için numuneler etüvde 80°C'de 24 saat süreyle kurutulmuştur. Kuru örnekler bıçaklı bir öğütücüde öğütülüp elenerek -30+50 mesh fraksiyonu deneylerde kullanılmak üzere hazırlanmıştır. Sınıflandırılmış olan kuru örnekler 1/1/1 oranlarında karıştırılarak iyice homojenize edilerek üçlü karışım hazırlanmıştır. Bu şekilde hazırlanan üçlü karışım hem doğrudan Cr(VI) adsorpsiyonunda hem de aktif karbon üretiminde kullanılmıştır. Hazırlanan bu karışım tez kapsamında üçlü karışım olarak zikredilecektir.

4.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Bu tez çalışmasında; karakterizasyon testleri, aktif karbon üretimi, adsorpsiyon deneyleri ve analizlerde çeşitli kimyasal maddeler kullanılmıştır. Bu amaçla; Boehm titrasyonlarında HCl, NaOH, fenoltalein indikatörü, NaHCO₃ (Merck, 10.6329), Na₂CO₃ (Merck, 10.6392), pH_{zpc} tayininde ve çözelti pH'larının ayarlanmasında HCl (Merck, 10.0317) ve NaOH (Merck, 10.6462), FTIR analizinde analiz disklerini oluşturmak için KBr (Merck, 10.4907), kimyasal aktivasyon işleminde KOH (Merck, 108813), Cr(VI) çözeltilerinin hazırlanmasında K₂CrO₄ (Merck 104952), Cr(VI) analizlerinde H₂SO₄ (Merck 1.00732) ve 1,5 difenil karbazid (Merck 259225) kimyasalları kullanılmıştır. Çalışmada hazırlanan adsorbentlerin ticari aktif karbonlara göre özelliklerini karşılaştırmak için de çalışmada Merck firmasından temin edilen 102183 katalog numaralı aktif karbon kullanılmıştır. Kullanılan aktif karbonun yüzey alanı 631.72 m²/g, gözenek hacmi 0.5037 cm³/g ve gözenek çapı 1.91197 nm olarak belirlenmiştir.

4.3. Aktif Karbon Üretimi

Bu çalışmada üçlü karışımdan KOH kimyasal aktivasyonu ile aktif karbon üretilmiştir. Kimyasal aktivasyonda; ilk olarak uygun miktardaki aktivatör içeren 100 ml hacimli çözeltiler

hazırlanmıştır ve her bir çözeltiye 40 g ham karışım ilave edilerek iyice karıştırılmıştır. Karışımlar, 24 saat süreyle inkübatörde (Gallenkamp 8920) içerisinde 25°C’de çalkalanarak kimyasal maddenin (KOH) üçlü karışıma emilimi sağlanmıştır. Karışımlar daha sonra etüvde 105 °C’de 24 saat süreyle kurutulmuştur. Kuruyan örnekler silindirik paslanmaz çelikten yapılmış piroliz reaktörüne alınarak inert ortam oluşması için saf CO₂ gazı akışı altında 700°C sıcaklıkta 60 dk süre ile kül fırınında piroliz edilmiştir.

Karbonizasyon işlemleri sonrasında kimyasal aktivasyon için kullanılan kimyasalı (KOH) uzaklaştırmak için örnekler, 100 mL 3 M HCl çözeltisi 100 ile manyetik ısıtıcıda (Wisestir marka) 30 dk süre ile kaynatılmıştır. Daha sonra, katı kısım önce sıcak distile su ile, ardından ortamdaki bütün klorürler uzaklaşınca kadar sıcak deiyonize su ile son olarak da süzütünün pH’sı nötral oluncaya kadar tekrar normal distile su ile yıkanmıştır. Bu işlemlerden sonra elde edilen ıslak örnekler 105 °C’de 24 saat süreyle etüvde kurutularak elde edilen kuru aktif karbon miktarından üretim verimi hesaplanmıştır. Etüvde kurutulmuş granül haldeki aktif karbon örnekleri kahve öğütücüsü yardımıyla 10 dk süreyle öğütülmüştür. Üretilen aktif karbon örnekleri nem almaması için ağzı kapalı bir şekilde muhafaza edilmiştir. Sentezlenen aktif karbon tezin bundan sonraki bölümlerinde “yeni AC” olarak isimlendirilmiştir.

4.4. Karakterizasyon Testleri

4.4.1. Çalışmada Kullanılan Hammaddelerin Karakterizasyonu

Çalışmada kullanılan badem kabuğu, kayısı ve şeftali çekirdeğinden hazırlanan üçlü karışım daha önce yapılan bir tez çalışması kapsamında proximate analiz, SEM (JEOL/JSM-6510 LV), FTIR (ATI Unicam Mattson 1000) ve termogravimetrik (Perkin Elmer Pyris TG) analizlerle karakterize edilmiştir (Akçakal, 2017).

4.4.2. Aktif Karbon Örneklerinin Karakterizasyonu

Deneylerde üçlü karışımdan elde edilen aktif karbonlar BET yüzey alanı, partikül boyutu, gözenek dağılımı, FTIR (Perkin Elmer Spectrum One), kül tayini, elementel analiz, Boehm titrasyonu ve SEM (JEOL/JSM-6510 LV) görüntüleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Bu işlemler ve uygulamaları aşağıda başlıklar halinde verilmiştir.

Kül Tayini: Üçlü karışımdan elde edilen aktif karbon örneklerinin ve üçlü karışımın kül içeriğini belirlemek için tüm örnekler 105 °C’de etüvde sabit tartıma gelinceye kadar kurutulmuş, porselen krozelerin darası alınarak sabit tartıma getirilmiştir. Örneklerin yaklaşık 10-15 gramı, sabit tartıma getirilmiş krozelere konularak 600°C’de 60 dk süreyle kül fırını içerisinde yakma işlemine tabi tutulmuştur. Bu işlemin sonunda krozeler desikatöre alınıp soğumaya bırakılmış ve

soğutulduktan sonra tekrar tartılmıştır. Daha sonra örnekler tekrar kül fırınına alınmış aynı sıcaklıkta iki tartım arasındaki fark sabitleninceye kadar bu işleme devam edilmiş ve kül içerikleri aşağıda verilen Eşitlik 2.2 yardımı ile hesaplanmıştır.

Elementel Analiz: Örneklerin elementel analizleri Çankırı Karatekin Üniversitesi Araştırma Merkezinde bulunan Thermo Flash 2000 marka elementel analiz cihazı ile yapılmıştır.

BET Yüzey Alanı, Toplam Gözenek Hacmi ve Por Çapı Tayinleri: Üçlü karışım ve elde edilen aktif karbonların BET yüzey alanı, toplam gözenek hacmi ve por çapı tayini, Fırat Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü laboratuvarında bulunan Micromeritics marka ASAP 2020 ile Çankırı Karatekin Üniversitesi Araştırma Merkezinde bulunan Quantachrome marka yüzey alanı tayin cihazlarında yapılmıştır.

SEM-EDX Analizleri: Örneklerin yüzey morfolojisini ve gözenek yapısını belirlemek amacıyla, Fırat Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında bulunan JEOL/JSM-6510 LV marka elektron mikroskop kullanılarak örneklerin SEM görüntüleri alınmıştır.

TGA Analizi: Örneklerin termal davranışını belirlemek amacıyla hammadde karışımı Fırat Üniversitesi Merkezi Araştırma laboratuvarında bulunan Perkin Elmer Pyris TG marka TG analizöründe termal analize tabi tutulmuştur.

FTIR Analizi: Elde edilen aktif karbonların yüzey fonksiyonel gruplarının belirlenmesi amacıyla örnekler, Fırat Üniversitesi Merkez Laboratuvarında bulunan Perkin Elmer Spectrum One marka FTIR cihazıyla analiz edilmiştir.

Nötral Yük Noktasındaki pH (pH_{zpc}) Tayini: Üçlü karışım ve üçlü karışımdan elde edilen aktif karbon örneğine pH_{zpc} tayinleri yapılmıştır. Bu tayinde 250 ml 0.1 M NaCl çözeltisi hazırlanmış ve çözeltilerden 10 ml alınıp 100 ml'lik erlenlere konulmuştur. pH 2-12 değerleri arasında olacak şekilde çözeltiler hazırlanmıştır. Bu çözeltilerdeki pH ayarlamaları 0.1 M HCl ve 0.1 M NaOH çözeltileri kullanılarak yapılmıştır. Hazırlanan bu çözeltilerin her birine 0.15 g üçlü karışım, Yeni AC ve ticari AC örneği ilave edilip 25°C de 150 rpm hızında 48 saat süreyle çalkalanmıştır. Çalkalama işlemlerinden sonra karışımlar süzülerek son pH'ları ölçülmüş, $\Delta pH = pH_{son} - pH_{başlangıç}$ hesaplanarak başlangıç pH'sına karşı grafiğe alınmıştır. $\Delta pH - pH_{başlangıç}$ eğrisinin x eksenini kestiği pH değerleri incelenen örneklerin pH_{zpc}'si olarak alınmıştır.

Boehm Titrasyonu: Yeni AC'nin yüzey fonksiyonel gruplarını belirlemek amacıyla; 0.05 N HCl, NaOH, Na₂CO₃ ve NaHCO₃ çözeltileri hazırlandı ve 50'şer ml çözeltiler alınıp üzerine 1.00 g aktif karbon ilave edilerek santrifüj tüplerine konulmuştur. Daha sonra bu örnekler 25°C'de 24 saat süreyle çalkalayıcıda çalkalanmıştır. Bu süre sonunda örnekler 10 dk boyunca 2000 rpm santrifüjlenmiş (Nüve NF 400) ve santrifüjlenen numuneler filtreden geçirildikten sonra her bir örnekten 5 ml alınmış (2 seri numune olacak şekilde) ve asidik ve bazik çözeltilerin aşırısını tayin etmek üzere NaOH ve HCl çözeltisi ile titre edilmiştir. Titrasyonda NaOH

karboksilik, laktonik ve fenolik tüm asidik grupları, Na_2CO_3 karboksilik ve laktonik grupları, NaHCO_3 yalnızca karboksilik grupları, HCl ise tüm bazik grupları nötralize eder. Bu nedenle sarfiyatlardaki miktarlar nötralizasyon ilişkisi dikkate alınarak yüzey fonksiyonel grupları hesaplanmıştır.

4.5. Cr(VI) Adsorpsiyon Deneyleri

Üçlü karışım ve üçlü karışımdan KOH kimyasal aktivasyonu-piroliz işlemleriyle elde edilen yeni AC kullanılarak sulu ortamlardan Cr(VI) iyonlarının giderilmesinin amaçlandığı bu çalışmada, Cr(VI) adsorpsiyonu üzerine etkin olan adsorbent dozu, temas süresi, çözelti pH'sı, başlangıç Cr(VI) konsantrasyonu, sıcaklık ve yabancı iyon varlığı gibi parametrelerin etkileri incelenmiştir. Elde edilen verilerle adsorpsiyon kinetiği ile izotermi ortaya koyulmuş ve adsorpsiyon prosesine ait bazı termodinamik parametreler hesaplanmıştır. Aynı sistematik deneyler $631.72 \text{ m}^2/\text{g}$ yüzey alanı, $0.403 \text{ cm}^3/\text{g}$ toplam gözenek hacmi ve 1.9119 nm por çapına sahip ticari aktif karbonla da yürütülmüş ve elde edilen sonuçlarla yeni aktif karbon ile üçlü karışımın Cr(VI) adsorpsiyonundaki performansları ticari aktif karbonla karşılaştırılmıştır.

Adsorpsiyon deneyleri uygun miktarda Cr(VI) çözeltisi ile adsorbenti içeren, termostatlı ve çalkalamalı su banyosu (GFL 1083) içerisine daldırılmış 250 ml hacmindeki erlenlerde yapılmıştır. Her bir deney sonrasında karışımlar mavi bant filtre kağıdından süzölmüş ve süzöntülerde son pH ölçümleri (Orion 5star marka pH-metre) yapılmıştır.

Çözeltilerdeki Cr(VI) analizi Difenil Karbazit Yöntemiyle yapılmıştır (APPA-AWWA-WPCF, 1989). Yöntem, Cr(VI) 'nın asidik ortamda 1.5-difenil karbazit ile oluşturduğu renkli kompleksin spektrofotometrik ölçümüne dayanmaktadır. Bunun için, 0.5 g difenil karbazitin 100 ml asetonda çözöndürölmesiyle elde edilen 1.5-difenil karbazit çözeltisi ve $6 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ çözeltisi reaktif olarak kullanılmıştır. Cr(VI) çözeltilerinin analizinde, 2 ml $6 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ ve 1 ml difenil karbazit çözeltisi 50 ml 'lik bir balon jöjeye konulmuştur. Bunun üzerine tayin edilecek çözeltiden uygun miktar alınarak 50 ml 'ye saf suyla tamamlandı. Bu şekilde elde edilen renkli kompleksin analizi, Secomam S 500i marka spektrofotometre kullanılarak 540 nm dalga boyunda absorbansının belirlenmesiyle gerçekleştirilmiştir. $0.1\text{-}1.0 \text{ mg-Cr(VI)/L}$ lineer aralığındaki standartların okunan absorbans değeri ile konsantrasyonları arasında lineer ilişki kurulmuş ve bilinmeyen örneğin absorbansı bu ilişkiden yararlanarak konsantrasyon değeri dörnüştürölmüştür.

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada kayısı ve şeftali çekirdeği ile badem kabuğunun 1/1/1 oranında karıştırılmasıyla hazırlanan üçlü tarımsal atık karışımı ve bu karışımın KOH aktivasyonu ve takiben piroliziyle sentezlenen yeni aktif karbonla sulu çözeltilerden Cr(VI)'nın giderilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla önce her iki adsorbent uygun yöntemle hazırlanmış ve bazı karakterizasyon testlerine tabi tutulmuştur. Daha sonra her iki adsorbentle Cr(VI) giderimi üzerine etkin olan adsorbent dozu, temas süresi, çözelti pH'sı, başlangıç Cr(VI) konsantrasyonu, sıcaklık ve yabancı iyon varlığı gibi parametrelerin etkileri incelenmiştir. Her iki adsorbentin uygulanabilirliğini ortaya koymak amacıyla aynı sistematik deneyler ticari bir aktif karbonla da yapılmış ve elde edilen adsorpsiyon kapasiteleri karşılaştırılmıştır. Her bir adsorbent için elde edilen veriler kinetik ve izoterm eşitliklerine uygulanarak Cr(VI) giderim mekanizması tespit edilmiş, adsorbentlerin adsorpsiyon kapasiteleri ve bazı termodinamik parametreler hesaplanmıştır. Yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlar aşağıda alt başlıklar halinde verilmiştir.

5.1. Adsorbentlerin Karakterizasyonu

5.1.1. Üçlü Karışım

Kayısı ve şeftali çekirdeği ile badem kabuğunun 1/1/1 oranında karıştırılmasıyla hazırlanan üçlü tarımsal atık karışımının lignoselülozik yapısından dolayı önemli oranda karbon (%51.08) içerdiği tespit edilmiştir. Tarımsal atıklar bir başka deyişle biyokütleler lignoselülozik içerikleri ve nispeten gözenekli yapıları nedeniyle hem alternatif adsorbent hem de yüksek karbon içerikleri nedeniyle aktif karbon üretimi için alternatif hammadde kaynağı olarak pek çok araştırmaya konu olmuştur. Hazırlanan üçlü karışım yüksek karbon ve düşük kül içeriği (Tablo 5.1) nedeniyle aktif karbon eldesi için iyi bir kaynak özelliğine sahip görünmektedir. Ancak aktif karbon sentezinde uygulanan kimyasal aktivasyon ve piroliz işlemlerinden dolayı üretim prosesi nispeten maliyetlidir. Bu nedenle kendisinin adsorpsiyon için yeterli/elverişli olmadığı durumlarda aktif karbon üretilmesi için değerlendirilmesi mühendislik açısından daha avantajlı olacaktır. Bu durumu göz önüne alarak üçlü karışımın iyi bir adsorbent olmasında etkin olacak BET yüzey alanı, gözenek hacmi ve ortalama por çapı ve pH_{zpc} değerleri belirlenmiştir.

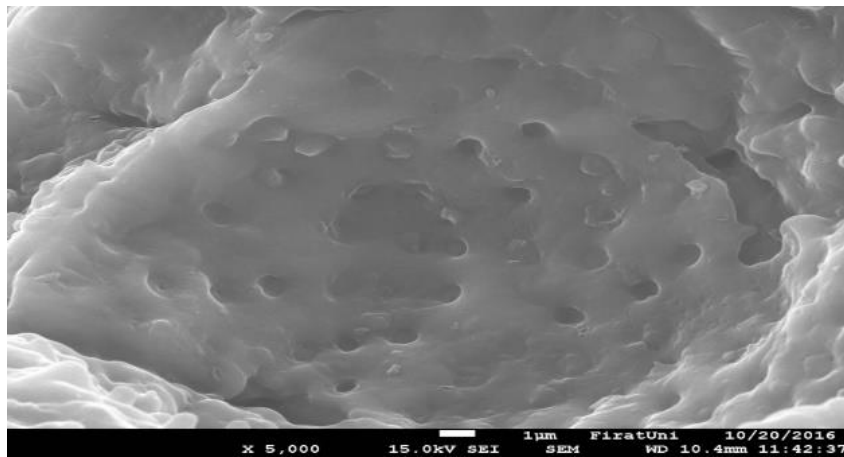
Yapılan BET-yüzey alanı ölçümlerinde üçlü karışım yüzey alanının $5.32276 \text{ m}^2/\text{g}$ olduğu tespit edilmiştir. Bu değerin iyi bir adsorbent için oldukça düşük olduğu söylenebilir. Aynı ölçümlerde yapılan gözenek hacminin $0.0048 \text{ cm}^3/\text{g}$ ve por çaplarının da ortalama 1.9058 nm olduğu bulunmuştur. Örneğe ait SEM görüntüleri de üçlü karışımın kısmen pürüzlü bir yüzeye

sahip olduğunu ancak por, çatlak ve kanallaşmaların olmadığını göstermektedir (Şekil 5.1). Adsorbentlerde yüzey yük yoğunluğu ve yüzey fonksiyonel grupları da adsorpsiyon proseslerinde önemli etkiye sahiptir. Bu özellikleri belirlemek için genellikle adsorbentlere pH_{zpc} testi ve Boehm titrasyonları uygulanmaktadır. Şekil 5.2 üçlü karışımın pH_{zpc} değerini tespit etmek amacıyla yapılan testin sonuçlarını göstermektedir. Yönteme göre $\Delta pH-pH$ eğrisinin x eksenini kestiği nokta, adsorbentin yüzey yükünün sıfır olduğu pH değerini yani pH_{zpc} değerini vermektedir. Şekilden 5.2’den de görüldüğü gibi üçlü karışımın pH_{zpc} değeri 7.8 olup, yüzey bu pH’nın altında pozitif, üzerinde ise negatif yüklenmiştir. Cr(VI)’nın sulu çözeltide anyonik CrO_4^{2-} veya $Cr_2O_7^{2-}$ yapısında olduğu dikkate alındığında, etkin Cr(VI) giderimi için yüzey yükünün pozitif olduğu pH’ların yani 7.8’in altındaki değerlerin daha uygun olacağı söylenebilir.

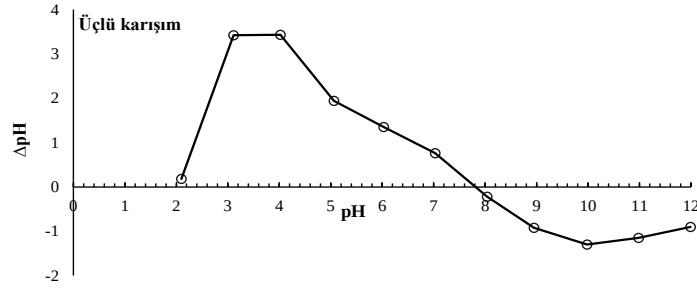
Tablo 5.1. Üçlü hammadde karışımının proximate and ultimate analizi

Proximate analiz	% , (km)
Kül	0.60
Nem	4.30
Uçucu madde	77.92
Sabit karbon	17.18
Ultimate analiz	% , (km)
C	51.08
H	6.11
N	0.63
S	0.15
O*	42.03

km: kuru madde *: farktan



Şekil 5.1. Üçlü karışımın SEM görüntüsü



Şekil 5.2. Üçlü karışımın pH_{zpc} değeri

5.1.2. Üçlü Karışımdan Elde Edilen Yeni AC

Lignoselülozik yapıllı biyokütlelerden aktif karbon sentezinde kimyasal aktivasyon ve piroliz işlemleri yaygın olarak uygulanan üretim yöntemleridir. Yöntemde makromoleküllerin degradasyonu meydana gelen ve etkin yüzey alanının küçülmesine neden olan katran yapısını bozarak daha gözenekli aktif karbonlar elde etmek için KOH, K_2CO_3 , NaOH, Na_2CO_3 , $AlCl_3$, $ZnCl_2$, H_3PO_4 and H_2SO_4 gibi bazı tuzlar, asit ve bazlar kimyasal aktivatör olarak kullanılmaktadır (Mohan and Pittman, 2006). Bunlar arasında özellikle KOH ve $ZnCl_2$ ile kimyasal olarak aktive edilen hammaddelerden oldukça büyük yüzey alanlı aktif karbonların elde edildiği bilinmektedir. $ZnCl_2$ kimyasal aktivasyonu aynı biyokütle karışımından $2073 \text{ m}^2/\text{g}$ yüzey alanlı aktif karbon elde edilmiştir (Akçakal vd., 2018). Bu çalışmada da üçlü karışımdan ticari aktif karbon özelliklerine haiz bir aktif karbon elde edebilmek için KOH kimyasal aktivasyonu uygulanmıştır. Özellikle ticari uygulamalarda $500\text{-}1500 \text{ m}^2/\text{g}$ arasında yüzey alanı ve $0.2\text{-}0.6 \text{ cm}^3/\text{g}$ arası gözenek hacmine sahip olan aktif karbonlar tercih edildiği (Bansal ve Goyal, 2005) dikkate alınarak, en büyük yüzey alanlı aktif karbonun elde edilme şartları optimize edilmeye çalışılmıştır. Bu amaçla; KOH/üçlü karışım oranı 1/40-40/40 arasında olacak şekilde uygun miktardaki üçlü karışım alınmış ve gerekli miktardaki KOH'i içeren çözeltiyle karıştırılarak 24 saat süreyle aktive edilmiştir. Aktive edilen örnekler 105°C 'de 24 saat süreyle kurutulmuş ve CO_2 atmosferinde 700°C 'de 60 dk süreyle piroliz edilmiştir. Tablo 5.2 farklı KOH/üçlü karışım oranlarında elde edilen aktif karbonların özelliklerini göstermektedir.

Tablo 5.2'den görüldüğü gibi KOH aktivasyonu ile KOH/üçlü karışım oranı 2/40 ve üzeri oranlarda aktive edilen örneklerden ticari aktif karbon özelliklerine haiz aktif karbonlar elde edilebilmiştir. 2/40 gibi çok düşük oranında dahi $567 \text{ m}^2/\text{g}$ yüzey alanı ve $0.303 \text{ cm}^3/\text{g}$ gözenek hacmine sahip aktif karbon elde edilirken, KOH/üçlü karışım oranı artışına bağlı olarak yüzey alanı ve gözenek hacimlerinde önemli artışların olduğu tespit edilmiştir. Artışların 6/40 oranının üzerinde fazla değişmediği ve hemen hemen sabit kaldığı da görülmektedir. Por çaplarının da KOH/üçlü karışım oranından fazla etkilenmediği belirlenmiştir. Verimler ise sıcaklık artışına bağlı olarak bir düşüş göstermiştir. Bu durumun yüksek KOH/üçlü karışım oranlarında piroliz

esnasında karışımın köpürerek reaktör çeperlerine aşırı yapışmasına bağlanmıştır. En tatminkar yüzey alanı, gözenek hacmi ve verime sahip aktif karbon 1413.76 m²/g yüzey alanı ve 0.5937 cm³/g gözenek hacmiyle KOH/üçlü karışım oranı 6/40 şartlarında elde edilmiştir. Bu şartlarda üçlü karışımdan %14.51 oranında aktif karbon elde edilebilmiştir. Çalışmada bu aktif karbon esas alınmış, “yeni AC” olarak adlandırılmış, elementel analiz, SEM-EDX, pH_{zpc}, Boehm titrasyonu ve FTIR analizleriyle karakterize edilerek Cr(VI) adsorpsiyon deneylerinde kullanılmıştır.

Tablo 5.2. Farklı oranlarda KOH ile kimyasal aktivasyona tabi tutulan üçlü karışımın piroliziyle elde edilen aktif karbonlar ve özellikleri

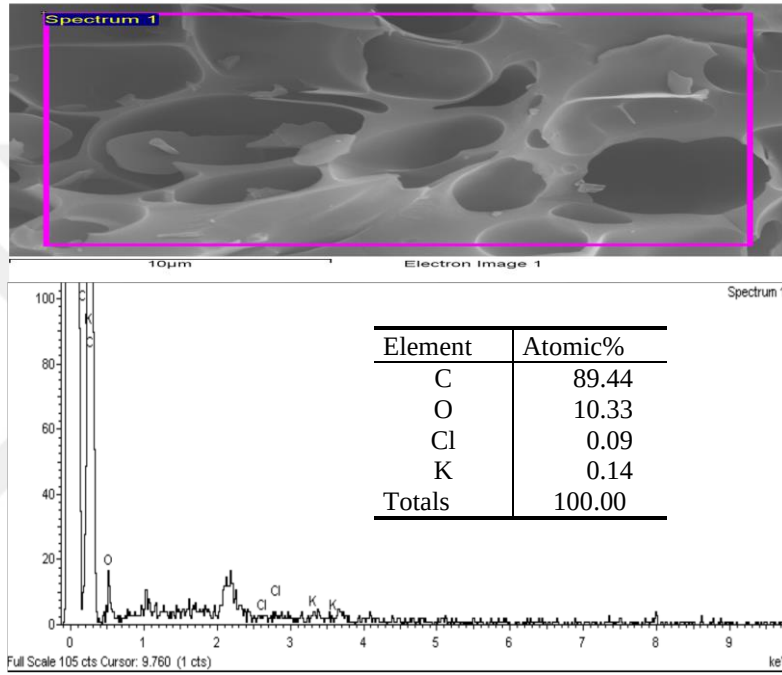
KOH/üçlü karışım	BET-Yüzey alanı, m ² /g	Toplam Gözenek Hacmi, cm ³ /g	Por Çapı, nm	Verim, %
1/40	249.09	0.2693	1.9628	25.12
2/40	567.10	0.3030	2.2700	23.84
4/40	747.02	0.4143	2.0190	19.62
5/40	1203.88	0.5333	1.9663	15.66
6/40	1413.76	0.5937	1.9628	14.51
8/40	1418.12	0.5918	2.0110	14.06
10/40	1413.57	0.5979	2.0628	13.72
20/40	1422.00	0.6244	2.1608	12.82
40/40	1411.75	0.7354	2.0927	12.12

Yapılan elementel analiz sonuçlarına göre yeni AC %91.9 C, %0.03 H, %0.02 N ve %8.05 O içermektedir. SEM-EDX analizleri de yeni AC'nin %89.44 oranında karbon içerdiğini ve elementel bileşimlerin yakın olduğunu göstermiştir (Şekil 5.3). EDX analiziyle kullanılan kimyasalların etkisiyle yapıda çok düşük miktarda da olsa klor ve potasyumun kaldığı tespit edilmiştir. Yaklaşık %51 oranında karbon içeren üçlü karışımdan %90 gibi yüksek oranda karbon içeriğine sahip bir aktif karbonun elde edilmesi, kimyasal aktivasyon ve pirolizle lignoselülozik yapıdaki makromoleküllerin çok iyi parçalandığını yani prosesin büyük bir başarıyla uygulandığını göstermektedir.

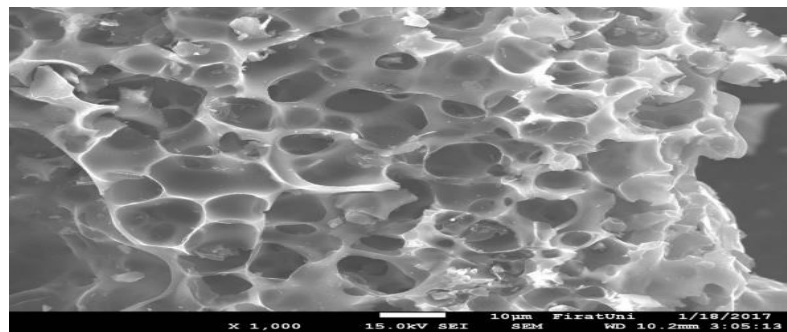
Şekil 5.3'de yeni AC'ye ait SEM görüntüleri ile Şekil 5.1'de üçlü karışıma ait verilen SEM görüntüsü karşılaştırıldığında, aktivasyonla gözenekli bir yapının oluştuğu, farklı çaplarda por ve kanalların meydana geldiği görülmektedir. Bu durum ile elementel analiz sonuçları kimyasal aktivasyon ve pirolizle makromoleküllerin parçalandığını, bu esnada azot ve hidrojenli bileşenlerin gazlaştığı ve yapıdan ayrılırken por ve kanalların oluşmasına neden olduğunu göstermektedir. 5.32276 m²/g yüzey alanı ve 0.0048 cm³/g gözenek hacimli üçlü karışımın uygulanan prosesle 1413.76 m²/g yüzey alanı ve 0.5937 cm³/g toplam gözenek hacimli bir ürüne dönüşmesi de bu durumu doğrulamaktadır (Tablo 5.2).

Sentezlenen yeni AC'nin yüzey fonksiyonel grupları Boehm titrasyonu ve FTIR analizleriyle belirlenmiştir. Tablo 5.3 yeni AC'nin Boehm titrasyonu ile belirlenen yüzey

fonksiyonel gruplarını ve mmol/g cinsinden miktarlarını göstermektedir. Tablo 5.3'den de görüldüğü gibi yeni AC toplamda 0.21 mmol/g toplam asidik, 0.135 mmol/g ise toplam bazik gruplardan oluşan yüzey fonksiyonel gruplarına sahiptir. Miktarlar yüzeyde daha fazla asidik grupların varlığını göstermektedir. 6.8 olarak belirlenen pH_{zpc} değeri kısmen de olsa asidik yüzey fonksiyonel grupların baskın olduğunu göstermektedir (Şekil 5.4). Bunu doğrulamak ve yüzeydeki fonksiyonel grupları farklı bir şekilde tespit etmek için FTIR analizi de yapılmıştır. Şekil 5.5 yeni AC ve üçlü karışımın FTIR spektrumunu göstermektedir.



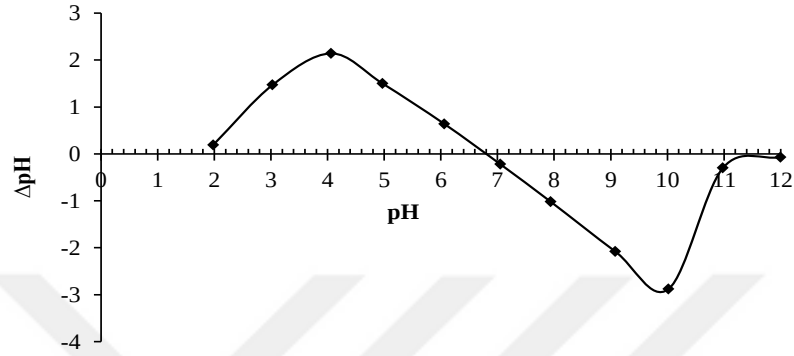
Şekil 5.3. Üçlü karışımdan sentezlenen yeni AC'nin SEM-EDX sonuçları



Şekil 5.4. Üçlü karışımdan sentezlenen yeni AC'nin SEM görüntüsü

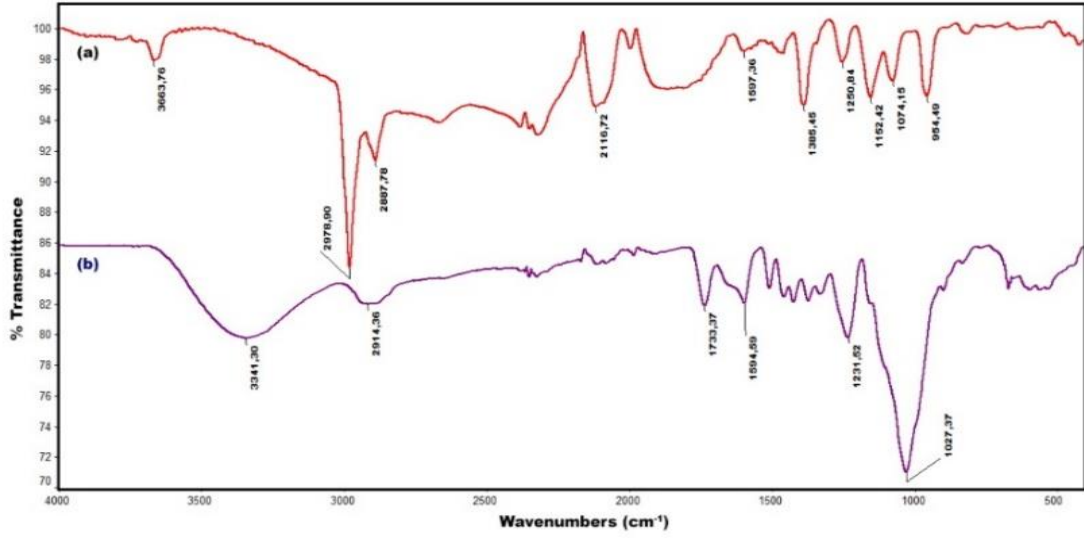
Tablo 5.3. Yeni AC'nin Boehm titrasyonu ile belirlenen yüzey fonksiyonel grupları

Yüzey fonksiyonel gruplar, mmol/g				
Fenolik	Laktonik	Karboksilik	Toplam	
			Asidik	Bazık
0.115	0.06	0.035	0.21	0.135



Şekil 5.5. Üçlü karışımdan sentezlenen yeni AC'nin pH_{zpc} değeri

Şekil 5.6(a) 'da badem kabuğu, şeftali ve kayısı çekirdeklerinden oluşan lignosellülozik karışıma ait kompleks FTIR spektrumu görülmektedir. Spektrumlar karşılaştırma yapılabilmesi için % Transmittance değerleri korunarak kaydırılmıştır. 3341 cm^{-1} civarında görülen geniş pik O-H gerilme pikleridir ve lignin ile hemiselüloz yapısında bulunan alkol, fenol ve karboksilik grupları ile ilişkilendirilebilir. 2914 cm^{-1} 'de hidrokarbon bileşenlerine ait C-H gerilme piki görülmektedir. 1733 cm^{-1} 'de C=O gerilme ve 1594 cm^{-1} 'de C=C gerilme pikleri görülmektedir. 1027 cm^{-1} civarındaki kuvvetli ve geniş pik lignine ait aromatik C-H deformasyon ile lignin, selüloz ve hemiselüloz yapılarına ait primer alkoldeki C-O deformasyonu ve non-konjuge C=O bağının gerilim titreşimleri ve bunların örtüşmeleri ile ilişkilendirilebilir (Siipola vd., 2018; Zhang vd., 2018). Şekil 5.6(b)'de ise üçlü karışımın pirolizi ile elde edilmiş aktif karbon yapısına ait spektrum verilmiştir. Karışımda bulunan geniş hidroksil pikinin yerini 3363 cm^{-1} 'deki serbest hidroksil grubuna ait O-H gerilme pikine bıraktığı görülmektedir. Ayrıca 1027 cm^{-1} 'deki pik bu spektrumda görülmemektedir. Bu iki durum alkol ve karboksilik gruplara ait hidroksil grupları ile C-O ve C=O gruplarının piroliz ve sonrasında aktivasyon sonucu dönüşümleri ile ilişkilendirilebilir (Zhang vd., 2019).



Şekil 5.6. Üçlü karışım (a) ve üçlü karışımından sentezlenen yeni AC'nin (b) FTIR pektrumu

5.2. Cr(VI) Adsorpsiyon Sonuçları

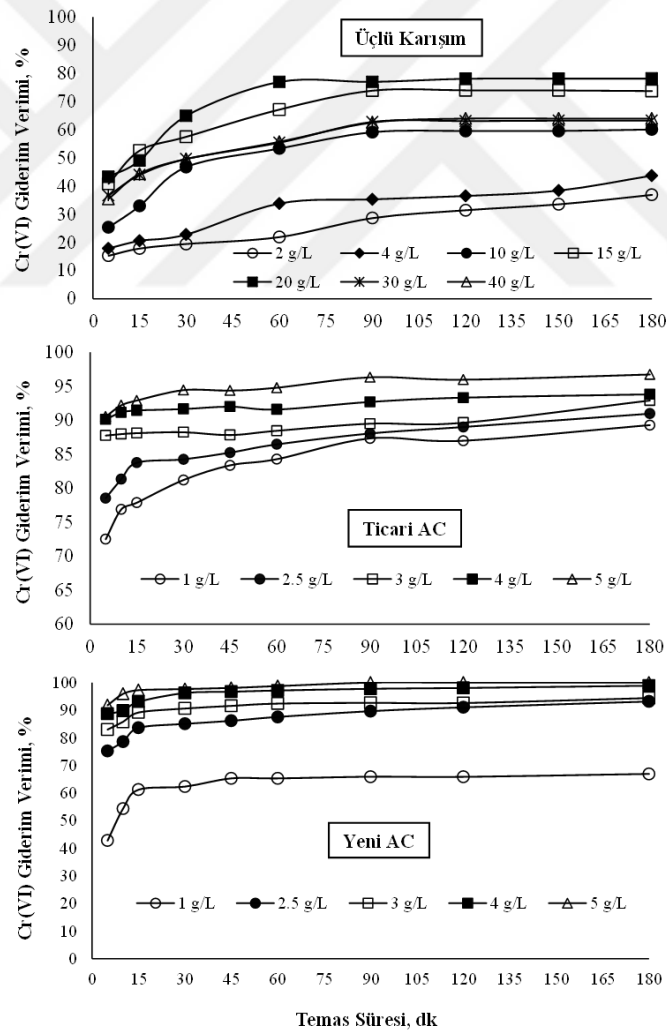
Üçlü karışım ve üçlü karışımından sentezlenen yeni AC'nin sulu ortamlardan Cr(VI) iyonlarını giderme performanslarını incelemek ve elde edilen sonuçları ticari bir aktif karbonla kıyaslayarak uygulanabilirliklerini ortaya koymak için her üç adsorbentle sistematik adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Deneylerde aksi belirtilmedikçe 50 mg/L konsantrasyonunda Cr(VI) çözeltileriyle çalışılmış ve Cr(VI)'nın giderimi üzerine adsorbent dozu, temas süresi, çözelti pH'sı, sıcaklık, başlangıç Cr(VI) konsantrasyonu ve yabancı iyon varlığının etkileri incelenmiştir. Elde edilen veriler adsorpsiyon kinetiği ve izotermlerine uygulanmış, adsorpsiyon hız ifadeleri türetilmiş, aktivasyon enerjisi belirlenerek adsorpsiyon mekanizması ortaya koyulmuş, adsorbentlerin adsorpsiyon kapasiteleri ve bazı termodinamik paramaterler hesaplanmıştır. Elde edilen bulgular aşağıda alt başlıklar halinde verilmiştir.

5.2.1. Adsorbent Dozunun Etkisi

Üçlü karışım ve elde edilen yeni AC'nin sulu ortamlardan Cr(VI) iyonlarını giderimi üzerine adsorbent dozunun etkisi; 25°C sıcaklıkta 50 mg/L konsantrasyonunda Cr(VI) içeren çözeltilerde farklı üçlü karışım (2-40 g/L arası), yeni AC (1-5 g/L) ve ticari AC (1-5 g/L) dozlarında temas süresine bağlı olarak incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 5.7'de verilmiştir.

Şekilden de görüldüğü gibi üçlü karışım hariç artan adsorbent dozuna bağlı olarak Cr(VI) giderim verimleri ciddi bir artış göstermiştir. Her bir adsorbent için ortamdaki Cr(VI)'nın etkin giderimi için farklılıklar gösterdiği, artış oranının yeni AC > ticari AC >> üçlü karışım sırasında azaldığı görülmektedir. 4 g/L yeni AC dozunda ortamdaki Cr(VI)'nın %98'i, 5 g/L ticari AC varlığında %94.78'i giderilirken, üçlü karışım dozu artışına bağlı olarak belirli doza kadar artan

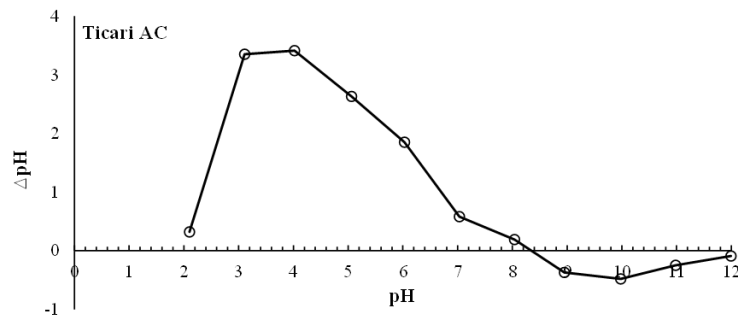
ancak daha sonra azalan bir giderim verimi gözlenmiş ve 20 g/L gibi oldukça yüksek dozda bile üçlü karışımla sadece %76.95 oranında giderim verimi elde edilebilmiştir. Yeni AC, ticari AC ve üçlü karışımın sırasıyla 1413.76 m²/g, 631.72 m²/g ve 5 m²/g olan yüzey alanları dikkate alındığında, bu durumun adsorpsiyonda önemli rol oynayan geniş yüzey alanıyla ilişkili olduğu söylenebilir. En yüksek yüzey alanlı yeni AC ile en düşük dozla en yüksek Cr(VI) giderim verimi elde edilirken adsorpsiyonun daha hızlı gerçekleştiği ve sistemin diğer adsorbentlere göre daha kısa sürede dengeye vardığı tespit edilmiştir. Her iki aktif karbon üzerine ortamdaki Cr(VI)'nın önemli kısmının ilk dakikalarda tutunduğu yani adsorpsiyonun çok hızlı gerçekleştiği görülmektedir (Şekil 5.7). Bu durum incelenen aktif karbon yüzeyine Cr(VI) adsorpsiyonunun bir bakıma fiziksel kuvvetler etkisiyle gerçekleştiğini göstermektedir. Sonuç olarak; 50 mg/L Cr(VI) giderimi için en uygun doz ve dengelenme süresinin yeni AC için; 4 g/L adsorbent dozu ve 30 dk, ticari AC için; 5 g/L adsorbent dozu ve 90 dk, üçlü karışım için; 20 g/L adsorbent dozu ve 60 dk olduğu söylenebilir.



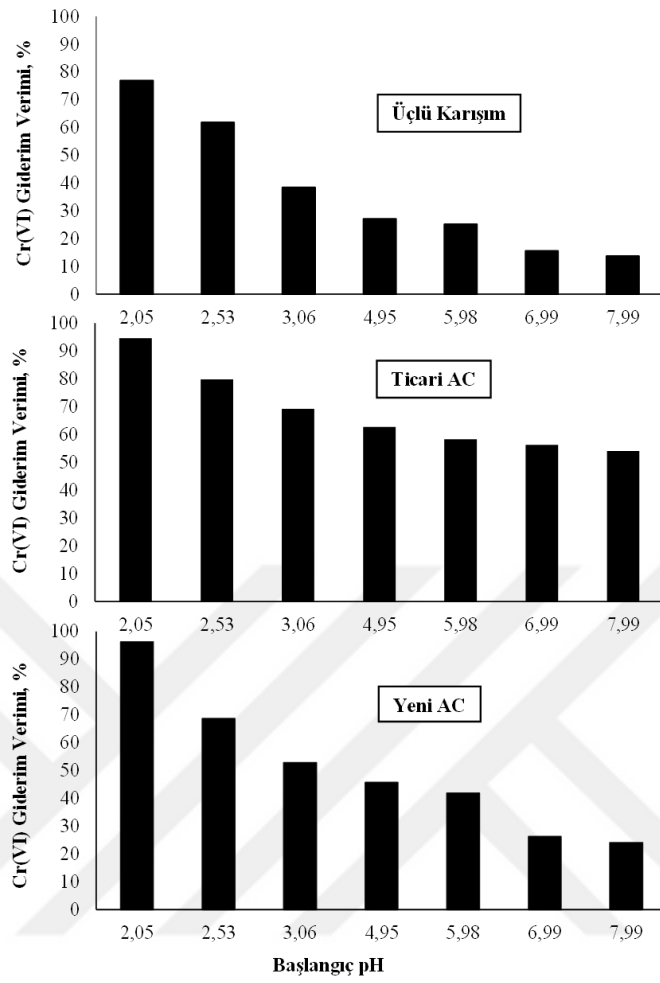
Şekil 5.7. Adsorbent dozunun Cr(VI) giderimi üzerine etkisi [Başlangıç Cr(VI) kon.:50 mg/L, çözelti pH'sı: 2.05; sıcaklık:25°C]

5.2.2. Çözelti pH'sının Etkisi

Her üç adsorbent için adsorbent dozu ve temas süresi optimize edildikten sonra, çözelti pH'sı 2 ile 8 arasında olan 50 mg/L konsantrasyonunda çözeltiler hazırlanmış ve optimum adsorbent dozu ve temas süresinde çözelti pH'sının Cr(VI) giderimi üzerine etkisi incelenmiştir. Sırasıyla Şekil 5.2, 5.4 ve 5.8'den görüldüğü gibi pH_{zpc} 7.8 olan üçlü karışım, 6.8 olan yeni AC ve 8.36 olan ticari AC değerleri, anyonik Cr(VI) adsorpsiyonunun 8'in altındaki pH'larda daha etkin olacağını işaret etmektedir. Bu nedenle Cr(VI) giderimi üzerine pH'nın etkisi başlangıç pH'sı 2-8 arasında değişen Cr(VI) çözeltilerinde incelenmiştir. Çözelti başlangıç pH'sının Cr (VI) giderimi üzerine etkisi Şekil 5.9'da verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi başlangıç pH'sındaki artışa bağlı olarak Cr(VI) giderim verimleri önemli oranda azalmaktadır. Bu durumun hem Cr(VI)'nın anyonik yapısı ve hem de adsorbentlerin yüzey yükleriyle ilişkili olduğu söylenebilir. Anyonik bir türün adsorpsiyonunda yüzey yükünün pozitif olduğu asidik ortamlar her zaman giderim/tutunma eğilimini artıracak bir etki gösterirken tam tersi durumda ise azaltacaktır. Bu durum giderim verimlerinde kendini net bir şekilde göstermektedir. Özellikle adsorbentlerin pH_{zpc} değerleri dikkate alındığında üçlü karışımın pH 8'in, yeni AC'nin pH 6.8'in, ticari AC'nin ise 8.36'nın altında yüzeylerinin pozitif yüklendiği söylenebilir. Ancak düşük pH'larda ortamdaki H^+ fazlaşması ve yüzeylere tutunması nedeniyle adsorbent yüzeylerinde kısmi pozitiflik artmakta ve bu da daha fazla Cr(VI) adsorpsiyonuna neden olmaktadır. Adsorpsiyon daha çok düşük konsantrasyonlardaki kirleticiler için uygulanan bir ileri arıtma yöntemi olarak kabul edilmektedir. Bu nedenle ortamdaki kirleticinin adsorpsiyonla en etkin bir şekilde giderilmesi arzu edilir. Cr(VI) için en etkin giderim pH'sının 2.05 olduğu görülmektedir. Bu nedenle söz konusu adsorbentler için en uygun pH 2.05 olarak kabul edilmiş ve diğer parametreler bu pH'daki Cr(VI) çözeltileriyle yürütülmüştür.



Şekil 5.8. Ticari AC'nin pH_{zpc} değeri

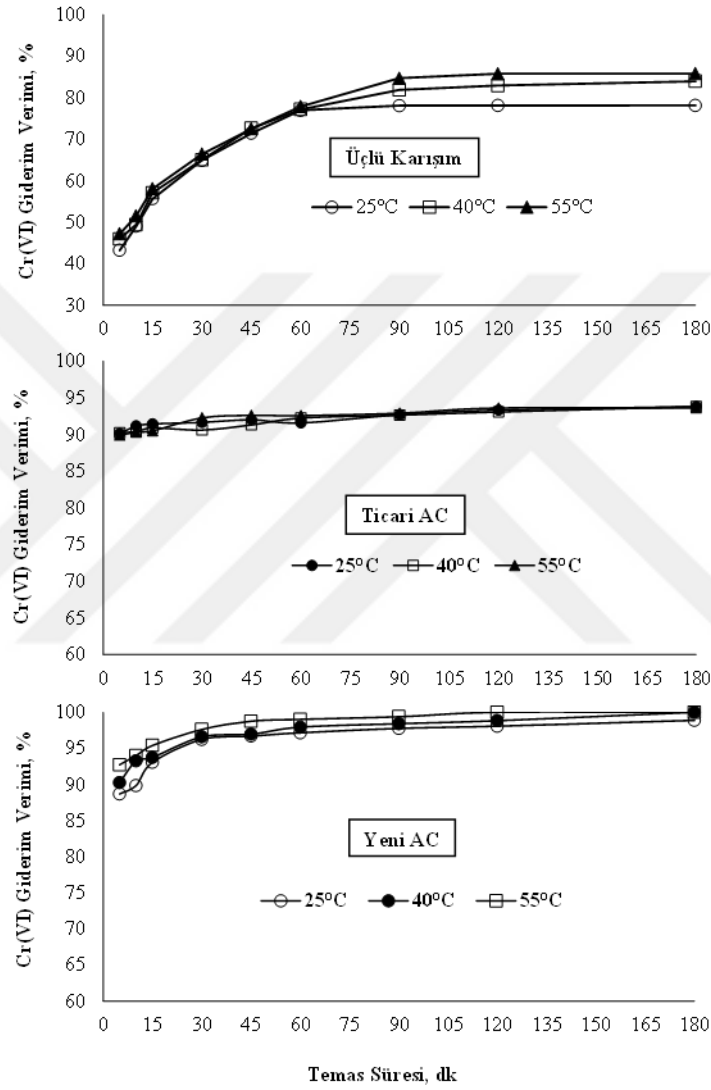


Şekil 5.9. Çözelti başlangıç pH'sının Cr(VI) giderimi üzerine etkisi [Başlangıç Cr(VI) kon.:50 mg/L, yeni AC için 4 g/L doz ve 30 dk temas süresi; ticari AC için 5 g/L doz ve 90 dk temas süresi; üçlü karışım için 20 g/L doz ve 60 dk temas süresi; sıcaklık:25°C]

5.2.3. Sıcaklığın Etkisi

Her üç adsorbentle Cr(VI) giderimi üzerine sıcaklığın etkisi her bir adsorbent için optimize edilen koşullar sabit tutularak 25, 40 ve 55°C sıcaklıklarda temas süresine bağlı olarak incelenmiştir. Adsorpsiyon; adsorplanan madde ile adsorbent yüzeyindeki aktif merkezlerin fiziksel veya kimyasal etkileşimleriyle gerçekleşen bir ayırma işlemidir. Bu etkileşimle adsorplanacak maddenin yüzeye transferinde ve yüzeye bağlanmasında sıcaklık transfer mekanizmasının fiziksel kuvvetlerle mi yoksa kimyasal bir reaksiyon sonucu olarak mı bağlandığını gösteren önemli bir parametredir. Sıcaklık aynı zamanda moleküllerin kinetik enerjisini de artıracığından tutunma hızı yani süresini de etkileyecektir. Bu nedenle sıcaklığın etkisi temas süresine bağlı olarak incelenmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 5.10'da verilmiştir. İncelenen sıcaklık aralığında, sıcaklık artışının Cr(VI) giderimi üzerine önemli bir etkiye sahip olmadığı tespit edilmiştir. Hemen hemen tüm sıcaklıklarda giderim verimleri ve dengeye gelme

sürelerinde anlamlı bir değişikliğin olmadığı görülmektedir (Şekil 5.10). Bu durum Cr(VI) adsorpsiyonunun her üç adsorbent üzerine olan tutunmasının fiziksel çekim kuvvetlerinden ileri geldiğini işaret etmektedir. İncelenen sıcaklıklarda optimum sıcaklık olarak 25 °C olarak seçilmiştir.

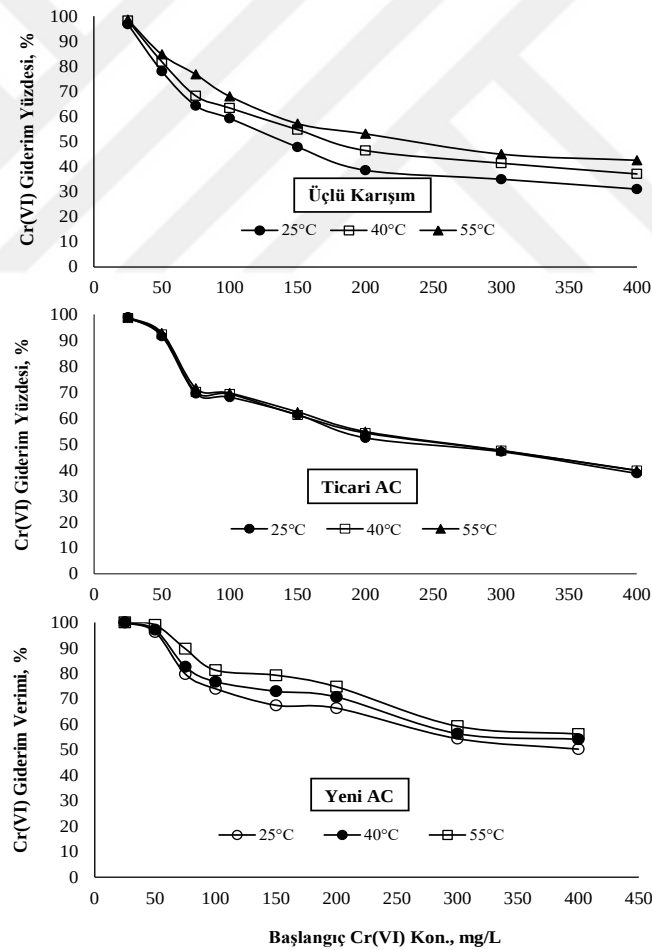


Şekil 5.10. Sıcaklığın Cr(VI) giderimi üzerine etkisi [Başlangıç Cr(VI) kon.:50 mg/L, özelti pH'sı:2.05, yeni AC:4 g/L, ticari AC:5 g/L, üçlü karışım:20 g/L]

5.2.4. Başlangıç Cr(VI) Konsantrasyonunun Etkisi

Üçlü karışım, yeni AC ve ticari AC ile sulu ortamlardan Cr(VI) adsorpsiyon kinetiği ve izotermelerini inceleyerek giderim mekanizmasını belirlemek ve adsorpsiyon kapasitelerini ortaya

koymak için farklı konsantrasyonlarda Cr(VI) çözeltileriyle sıcaklığa bağlı deneyler yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 5.11’de verilmiştir. Her üç adsorbent için başlangıç Cr(VI) konsantrasyonundaki artışa bağlı olarak giderim verimlerinin azaldığı ancak birim adsorbent başına giderilen Cr(VI) miktarının arttığı tespit edilmiştir (Tablo 5.4). Ortamda artan Cr(VI) varlığına karşın sabit adsorbent miktarına bağlı aktif merkez sayılarının sabitliği mevcut Cr(VI) için yetersiz kalmaktadır. Bu da giderim verimlerinin düşük kalmasına neden olmaktadır. Ancak her bir adsorbent için aktif merkezlerin dolması doygunluk noktasına erişmenin bir göstergesidir. Giderim verimleri ve q_e değerleri karşılaştırıldığında yeni AC’nin Cr(VI) için daha iyi bir adsorbent olduğu ve üçlü karışımın kimyasal aktivasyon ve pirolizle aktif karbona dönüştürülmesiyle de daha etkin bir adsorbentin elde edildiği söylenebilir (Tablo 5.4). Sıcaklık değişimlerinin ticari aktif karbonla Cr(VI) giderimini değiştirmedığı, üçlü karışım ve yeni AC varlığında ise sıcaklık artışının düşük oranda da olsa giderim verimlerini artırdığı belirlenmiştir.



Şekil 5.11. Başlangıç Cr(VI) konsantrasyonunun Cr(VI) giderimi üzerine etkisi [Başlangıç çözelti pH'sı:2.05, yeni AC:4 g/L, ticari AC:5 g/L, üçlü karışım:20 g/L]

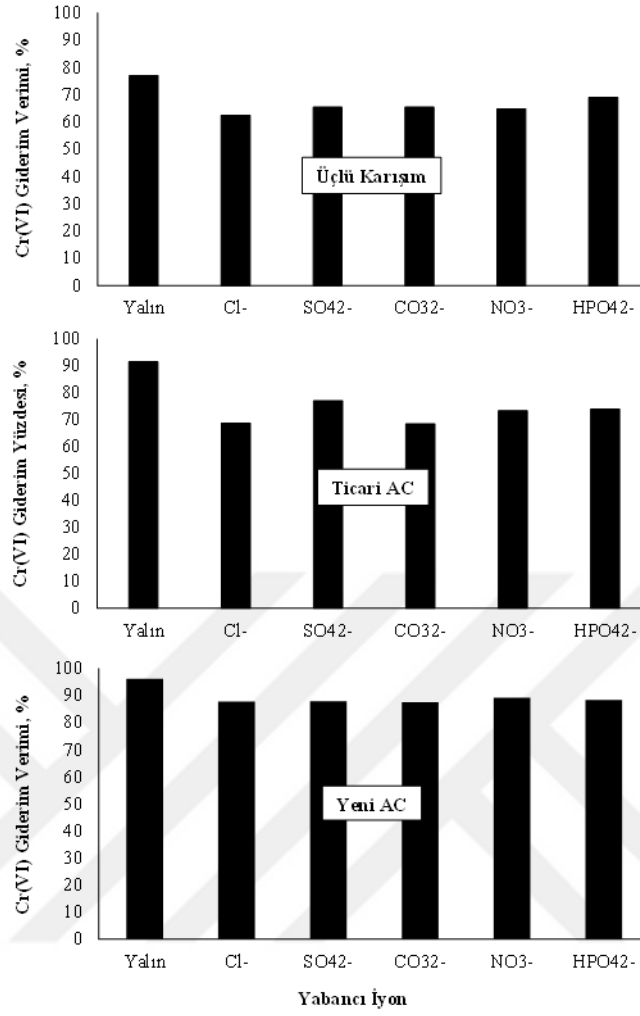
Tablo 5.4. Değişen başlangıç Cr(VI) konsantrasyonu ve sıcaklığa bağlı olarak incelenen adsorbentlerin denge adsorpsiyon kapasiteleri

Co, mg/L	q_e , mg-Cr(VI)/g adsorbent								
	Üçlü karışım			Yeni AC			Ticari AC		
	25°C	40°C	55°C	25°C	40°C	55°C	25°C	40°C	55°C
25	1.21	1.23	1.23	6.25	6.25	6.25	6.19	6.16	6.19
50	1.95	2.05	2.12	12.00	12.14	12.38	11.50	11.54	11.61
75	2.41	2.56	2.88	14.95	15.49	16.81	13.03	13.15	13.41
100	2.96	3.17	3.40	18.49	19.18	20.31	17.03	17.33	17.43
150	3.59	4.11	4.29	25.30	27.36	29.73	23.00	22.95	23.40
200	3.86	4.64	5.31	33.18	35.36	37.37	26.20	27.15	27.41
300	5.25	6.20	6.74	40.78	42.27	44.44	35.30	35.60	35.70
400	6.21	7.42	8.51	48.75	54.13	56.17	38.70	39.80	39.90

5.2.5. Yabancı İyon Varlığının Etkisi

Atıksular genelde kirletici özellikleri birbirinden farklı olan çok değişik bileşenlerden oluşmaktadır. Bu bileşenler içerisinde toksik özellikleri yüksek olanlar tercihli olarak giderilmek istenmektedir. Ancak bu giderimleri sırasında kendisiyle benzer özelliklerde olan türler asıl kirleticinin giderimi üzerinde olumsuz etkiler gösterebilmektedirler. Adsorpsiyon proseslerinde özellikle benzer yapıları olan türler arasında yarışmalı bir adsorpsiyon meydana gelebilmekte bu da asıl kirleticinin uzaklaştırılma etkinliğinin düşmesine neden olabilmektedir. Cr(VI) içeren atıksularda da kendisi gibi anyonik yapıya sahip klorür, sülfat, karbonat, nitrat ve fosfat gibi farklı değerliklere sahip yabancı iyonlar bulunmaktadır. Bu iyonların varlığında yukarıda ifade edildiği gibi yarışmalı bir adsorpsiyon meydana gelerek Cr(VI)'nın giderim verimi düşebilir. Gerçek atıksu ortamlarında meydana gelebilecek bu olayın etkisini gözlemleyebilmek için her birinde 50 mg/L konsantrasyonuna sahip Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , NO_3^- ve HPO_4^{2-} içeren Cr(VI) çözeltileri hazırlanmış ve her bir adsorbent için optimum şartlarda deneyler yapılmıştır. Şekil 5.12 her bir adsorbent için yabancı iyon varlığında Cr(VI) giderim verimlerinin değişimini göstermektedir.

Şekilden de görüldüğü gibi yalın ortam yani sadece Cr(VI)'nın bulunduğu ortamlara göre yabancı iyonların varlığı Cr(VI) giderim verimlerini bir miktar düşürmüştür. İncelenen türler arasında en fazla etkinin klorür içeren ortamlarda %22 oranında ticari AC'de olduğu belirlenmiştir. Bu etki üçlü karışımda %14, yeni AC'de ise %9 oranında olmuştur. Üç adsorbent karşılaştırıldığında yabancı iyon etkisinin en düşük yeni AC'de olduğu görülebilir. Adsorpsiyon kapasitesinin yüksekliği yanında yabancı iyon varlığından da etkilenmemesi yeni AC'nin ticari aktif karbona göre daha performanslı olduğu anlamına gelmektedir.



Şekil 5.12. Yabancı iyon varlığının Cr(VI) giderimi üzerine etkisi [Başlangıç Cr(VI) kon.:50 mg/L, çözelti pH'sı:2.05, yeni AC için 4 g/L doz ve 30 dk temas süresi; ticari AC için 5 g/L doz ve 90 dk temas süresi; üçlü karışım için 20 g/L doz ve 60 dk temas süresi; sıcaklık:25°C]

5.2.6. Cr(VI) Adsorpsiyon Kinetiği

İncelenen adsorbentlerin Cr(VI) adsorpsiyon kinetiğini ortaya koymak amacıyla farklı sıcaklıklarda süreye bağlı olarak yapılan deneylerden elde edilen veriler birinci (Eşitlik 5.1) ve ikinci mertebeden (Eşitlik 5.2) kinetik modellere uygulanmıştır. Şekil 5.13 üçlü karışıma, Şekil 5.14 yeni AC'ye, Şekil 5.15 ise ticari AC'ye ait kinetik modellerin grafiklerini, model denklemlerini, modellere uygunluğun göstergesi olan regresyon katsayılarını (R^2) ve en uygun modelden elde edilen hız sabitleriyle çizilen Arrhenius grafiklerini göstermektedir.

$$\ln(q_e - q) = \ln q_e - k_{ad} t \quad (5.1)$$

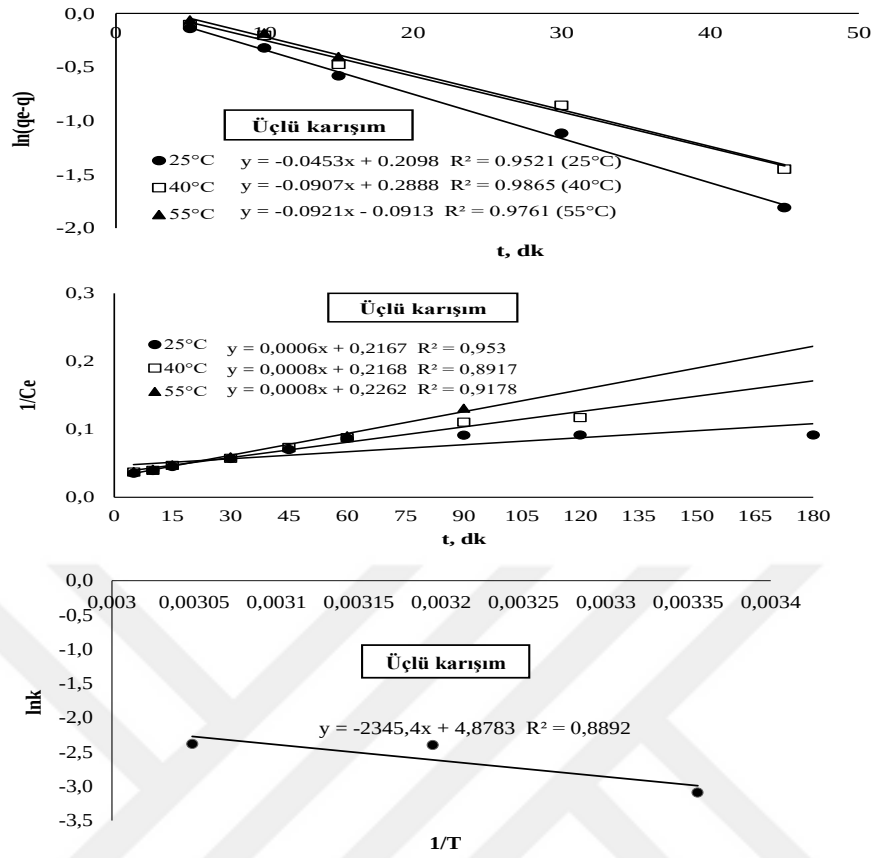
$$\frac{1}{C_e} = \frac{1}{C_0} + k_{ad}t \quad (5.2)$$

Eşitliklerdeki; q_e : denge anında birim gram adsorbent başına adsorplanan Cr(VI) miktarı (mg/g), q : herhangi bir andaki birim gram adsorbent başına adsorplanan Cr(VI) miktarı (mg/g), k_{ad} : adsorpsiyon hız sabiti, t : temas süresi (dk), C_0 : başlangıç Cr(VI) konsantrasyonu (mg/L) ve C_e : denge anındaki Cr(VI) konsantrasyonunu (mg/L) temsil etmektedir.

Şekil 5.13'te üçlü karışımla Cr(VI)'nın adsorpsiyonuna ilişkin verilen kinetik model grafiklerinin regresyon katsayıları karşılaştırıldığına, birinci mertebeden kinetik modelin üçlü karışımla Cr(VI) giderimi için daha uygun olduğu anlaşılmaktadır. Bu nedenle üçlü karışımla Cr(VI) gideriminin birinci mertebe kinetikle cerayan ettiği ve 25, 40 ve 55°C'deki hız sabitlerinin sırasıyla 0.0453, 0.0907 ve 0.091 dk⁻¹ olduğu belirlenmiştir. Kinetik veriler adsorpsiyonun ne tür bir mekanizma üzerinden yürüdüğünü tespit etmede de önemli bir göstergedir. Yüzeye tutunmanın ne tür kuvvetlerin etkisiyle gerçekleştiği prosesin aktivasyon enerjisine bakılarak kararlaştırılır. Cr(VI)'nın da üçlü karışım yüzeyine nasıl adsorplandığını belirlemek için reaksiyon hız sabiti değerleri kullanılarak Arrhenius eşitliği yardımıyla prosesin aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır. Bu amaçla lineer şekli Eşitlik 5.3'de verilen Arrhenius eşitliği gereğince $\ln k$ 'ya karşı $1/T$ 'ler grafiğe geçirilmiş ve doğrunun eğiminden aktivasyon enerjisi 19.499 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Literatürde aktivasyon enerjisi 5-40 kJ/mol aralığında olan proseslerin fiziksel çekim kuvvetlerinin etkisiyle meydana geldiği, daha yüksek aktivasyon enerjisine (40-800 kJ/mol) sahip proseslerin ise kimyasal etkileşimlerin yani kimyasal reaksiyonlarla meydana geldiği ifade edilmektedir (Nollet vd., 2003). Hesaplanan aktivasyon enerjisiyle kıyaslandığında üçlü karışımla Cr(VI) gideriminin fiziksel adsorpsiyon mekanizmaları üzerinden gerçekleştiği söylenebilir.

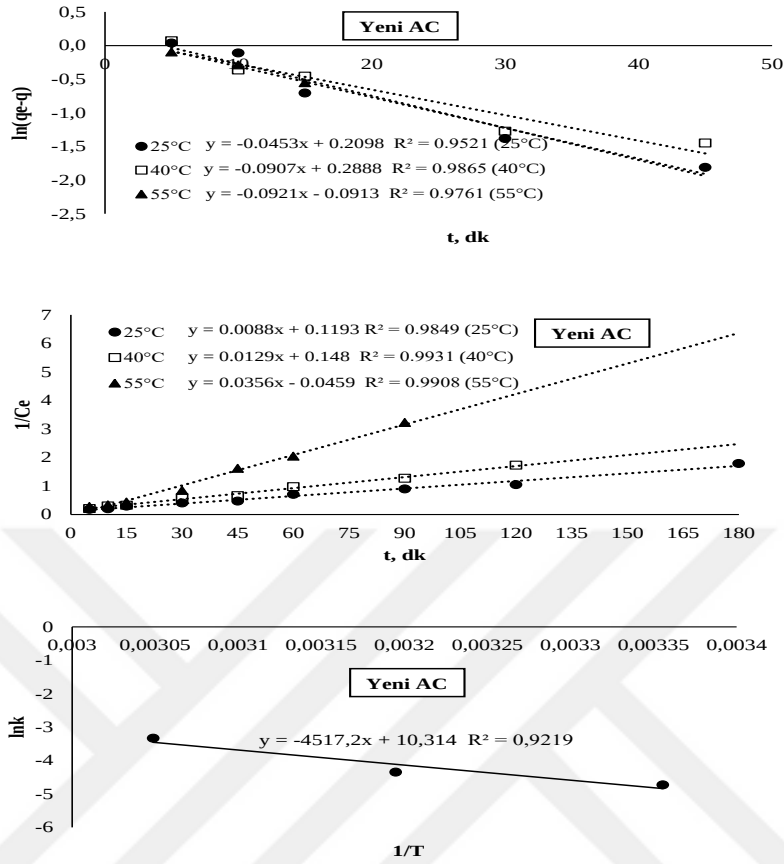
$$\ln k = \ln A - E_A/RT \quad (5.3)$$

Şekil 5.14 üçlü karışımdan sentezlenen yeni AC ile Cr(VI) gideriminin kinetik modellere uyumunun sonuçlarını göstermektedir. Şekildeki modellere ait doğruların yakın olan R² değerleri adsorpsiyon verilerinin hemen hemen her iki kinetik modele uygun olduğunu göstermektedir.



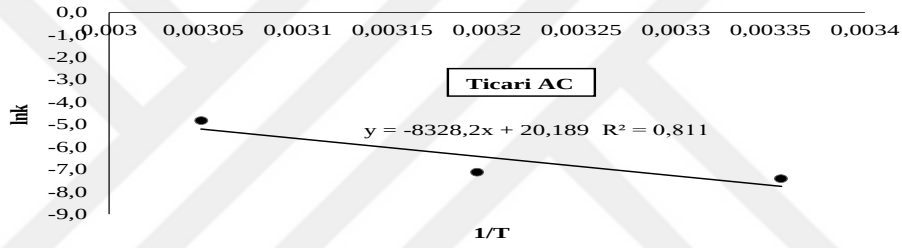
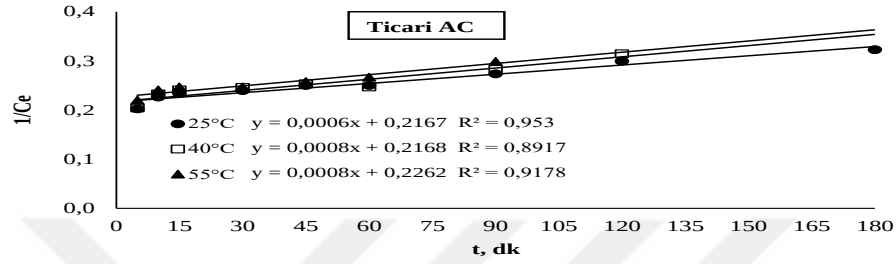
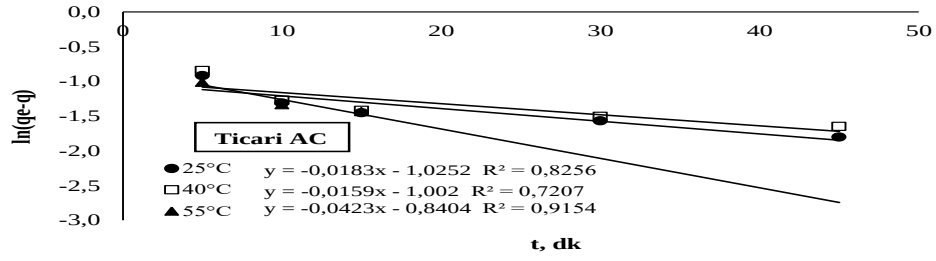
Şekil 5.13. Üçlü karışım ile C(VI) adsorpsiyon kinetiği

Ancak ikinci mertebe kinetik modele ilişkin 1'e daha yakın olan R^2 değerlerine bağlı olarak yeni AC'nin Cr(VI) giderme verilerinin ikinci merteben kinetikle daha iyi ifade edilebileceği söylenebilir. Bu modele ait doğruların eğiminden incelenen 25, 40 ve 55°C sıcaklıkları için hız sabiti değerlerinin sıcaklıkla arttığı ve sırasıyla 0.0088, 0.0129 ve 0.0356 g.mg/dk olduğu bulunmuştur. Bulunan hız sabiti değerlerinin Arrhenius eşitliğine (Eşitlik 5.3) uygulanmasıyla yeni AC ile Cr(VI) adsorpsiyonunun aktivasyon enerjisinin 37.556 kJ/mol olduğu hesaplanmıştır. Fiziksel adsorpsiyon için verilmiş olan 5-40 kJ/mol aralığında olan aktivasyon enerjisi değerine bağlı olarak adsorpsiyonda yine fiziksel kuvvetlerin etkin olduğu söylenebilir.



Şekil 5.14. Üçlü karışımdan sentezlenen yeni AC ile C(VI) adsorpsiyon kinetiği

Gerek üçlü karışımın ve gerekse de üçlü karışımdan elde edilen yeni AC'nin gerçek uygulamalarda kullanılabilirliğini ortaya koymak için halihazırda ticari amaçla kullanılan ticari AC ile kıyaslanabilmesi amacıyla aynı sistematik deneylerin uygulanmış olduğu ticari AC için de kinetik uyumluluk incelenmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 5.15'te verilmiştir. Yüksek olan R^2 değerleri adsorpsiyon verilerinin ikinci merteben kinetikle ifade edilebileceğini göstermektedir. Modele ait doğruların eğiminden incelenen 25, 40 ve 55°C sıcaklıkları için hız sabiti değerlerinin sıcaklıkla fazla değişmediğini göstermektedir. Bulunan hız sabiti değerlerinin Arrhenius eşitliğine (Eşitlik 5.3) uygulanmasıyla ticari AC ile Cr(VI) adsorpsiyonunun aktivasyon enerjisinin 69.24 kJ/mol olduğu hesaplanmıştır. Fiziksel adsorpsiyon için verilmiş olan 5-40 kJ/mol aralığından büyük olan aktivasyon enerjisi değerine bağlı olarak, adsorpsiyonda kimyasal kuvvetlerin etkin olduğu yani ticari AC ile Cr(VI) giderimin bir kimyasal adsorpsiyon olduğu söylenebilir.

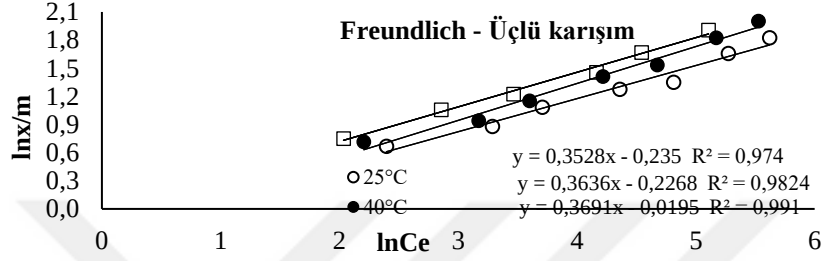
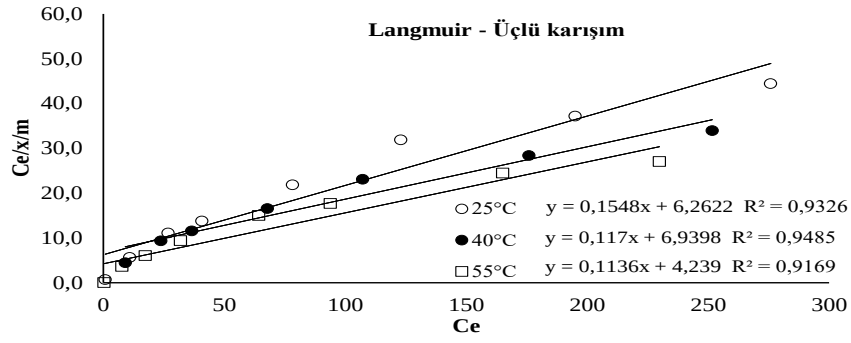


Şekil 5.15. Ticari AC ile C(VI) adsorpsiyon kinetiği

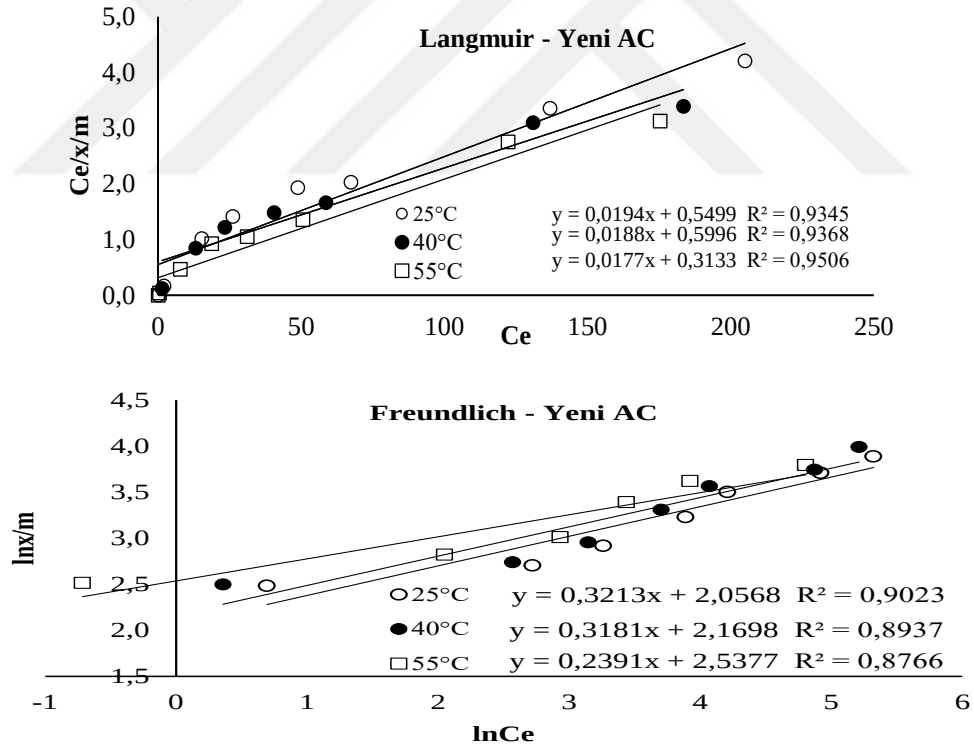
5.2.7. Cr(VI) Adsorpsiyon İzotermeleri

Başlangıç konsantrasyonları 25-400 mg/L arasında değişen Cr(VI) çözeltileriyle her bir adsorbent için optimize edilen koşullarda 25, 40 ve 55°C sıcaklıklarında deneyler yapılmış ve elde edilen veriler Eşitlik 2.9 ve 2.18'de lineer şekilleri verilen Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izotermine uygulanmıştır. Üçlü karışım, yeni AC ve ticari AC için izoterm grafikleri, uygunluğun göstergesi olan regresyon katsayıları ve izoterm eşitlikleri sırasıyla Şekil 5.16, 5.17 ve 5.18'de verilmiştir.

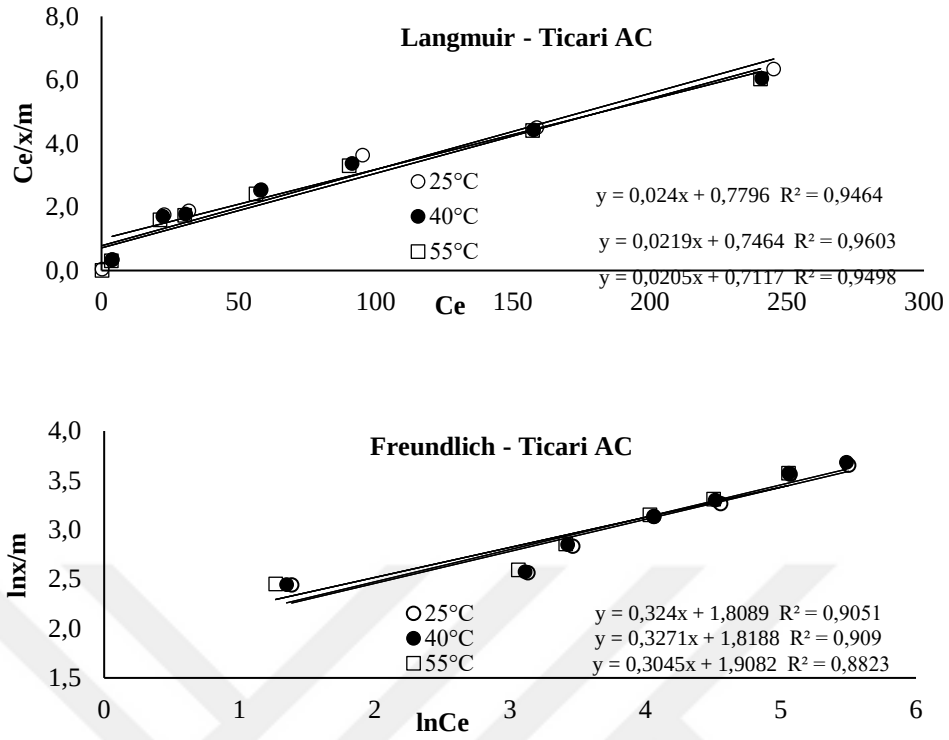
Şekil 5.16, 5.17 ve 5.18'deki R^2 değerleri, incelenen sıcaklıklarda üçlü karışım yüzeyine olan Cr(VI) adsorpsiyonunun hem Freundlich hem de Langmuir adsorpsiyon izotermine, yeni AC ve ticari AC yüzeyine olan adsorpsiyonun ise Langmuir adsorpsiyon izotermine iyi uyduğunu göstermektedir. Her bir adsorbent için farklı sıcaklıklarda elde edilen verilerden çizilen izoterm doğrularının eğim ve kaymalarından Langmuir ve Freundlich sabitleri hesaplanarak Tablo 5.5'de verilmiştir. Tablodan görüldüğü gibi her üç adsorbentle Cr(VI) adsorpsiyon kapasiteleri artan



Şekil 5.16. Üçlü karışım ile Cr(VI) gideriminin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermeleri



Şekil 5.17. Üçlü karışımdan sentezlenen yeni AC ile Cr(VI) gideriminin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermeleri



Şekil 5.18. Ticari AC ile Cr(VI) gideriminin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermi

Tablo 5.5. Üçlü karışım, yeni AC ve ticari AC üzerine Cr(VI) adsorpsiyonunun Langmuir ve Freundlich sabitleri

Sıcaklık (°C)	Üçlü karışım					Yeni AC		Ticari AC	
	K_f	$1/n$	n	b (l/mg)	Q° (mg/g)	b (l/mg)	Q° (mg/g)	b (l/mg)	Q° (mg/g)
25	0.790	0.3528	2.834	0.0247	6.46	0.0352	51.55	0.0308	41.67
40	0.797	0.3636	2.750	0.0168	8.547	0.0313	53.19	0.0293	45.66
55	0.980	0.3691	2.709	0.0267	8.803	0.0565	56.49	0.0288	48.78

Sıcaklıkla kısmen de olsa bir artış göstermektedir. Her üç adsorbent için adsorpsiyon kapasiteleri kıyaslandığında üçlü karışımdan sentezlenen yeni AC'nin en yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu görülmektedir. Aktif karbonların uygulanabilirliğinin önemli bir göstergesi olan adsorpsiyon kapasitesinin ticari AC'den daha yüksek olması sentezlenen yeni AC'nin doğrudan uygulanabilir nitelikte olduğu söylenebilir.

Literatürde değişik biyokütlelerden elde edilen aktif karbonlarla kıyaslandığında üçlü karışımdan sentezlenen yeni AC'nin Cr(VI) adsorpsiyon kapasitesinin yine pekçok AC'den daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu tespit edilmiştir (Tablo 5.6).

Tablo 5.6. Üçlü karışımdan sentezlenen yeni AC'nin Cr(VI) adsorpsiyon kapasitesinin farklı biyokütlelerden elde edilen AC'lerle kıyaslanması

AC'nin elde edildiği materyal	Adsorpsiyon kapasitesi, mg/g	Referans
Şeftali+badem+kayısı çekirdeği	51.55	<i>Bu çalışma</i>
Kauçuk yaprağı	19.2	Nag, vd., 2016
Mısır sapları	89.5	Zhao vd., 2020
Hindistan cevizi özü	201.4	Suksabye, vd., 2008
Sarmaşık	314.4	Ajmani, vd., 2020
Meşe palamudu	33	Niazi, vd., 2018
Fıstık kabuğu	16.26	Othman, vd., 2012
Pirinç kabuğu	12	Sugashini, vd., 2015
Şeftali çekirdeği	143	Duranğlu, vd., 2010
Hindistan cevizi kabuğu	9.53	Mohan, vd., 2005
Elma kabukları	36.01	Enniya, vd., 2018
Hindistan cevizi kabuğu	10.88	Babel, vd., 2004
Longan tohumu (Ejderha meyvesi)	35.02	Yang, vd., 2015
Zeytin küspesi	126.67	Demiral, vd., 2008
Pirinç kabuğu	9.97	Sinha, vd., 2022
Ham mısır koçanı	25.94	Van, vd., 2019
Okaliptüs talaşı	45.88	Zhang, vd., 2018
Mango çekirdeği	7.8	Rai, vd., 2016
Pamuk sapı	20.05	F. Ma, vd., 2019
Ananas kabuğu	7.44	Wang, vd., 2016
Palm kabuğu	20.5	Owlad, vd., 2010
Demirhindi ağacı	28.02	Acharya, vd., 2009
Elma ağacı kabuğu	26.68	Doke, vd., 2017

Adsorpsiyon izoterm verileri sadece adsorbentlerin adsorpsiyon kapasitesi değil aynı zamanda adsorpsiyonun uygulanabilir olup olmadığı hakkında da bilgi vermektedir. Özellikle Langmuir izoterminden elde edilen ve Eşitlik 5.4'de verilen boyutsuz ayırma faktörü (R_L) adsorpsiyonun şekli ve uygulanabilirliğinin değerlendirilmesinde yaygın kullanılmaktadır.

$$R_L = 1/(1+bC_0) \quad (5.4)$$

Burada; b; Langmuir sabiti, C_0 başlangıç Cr(VI) konsantrasyonunu ifade etmektedir. $R_L > 1$ olduğu durumlarda adsorpsiyon elverişsiz, $R_L < 1$ olması durumu adsorpsiyonun uygun olduğunu ifade eder. $R_L = 0$ olması ise adsorpsiyonun tersinmez olduğunu ifade eder. Adsorpsiyon sisteminin tavsiye edilebilirliği, o sisteminin tersinmez olması ile ilişkilidir. R_L değerinin sıfır değerine yaklaşması, tamamen ideal tersinmez durumu göstermektedir (Babel ve Kurniawan, 2004; Mohan vd., 2005). Tablo 5.5'deki Langmuir sabitleri kullanılarak üçlü karışım, yeni AC ve ticari AC'ye için 25°C'deki ayırma faktörlerinin sırasıyla 0.447, 0.362 ve 0.393 olduğu hesaplanabilir. 1'den küçük olan değerler adsorpsiyonun tüm adsorbentler için uygulanabilir

olduğunu, yeni AC için bulunan değerin ticari AC için hesaplanan değerden düşük olması ise yeni AC'nin Cr(VI) için daha uygun olduğunu göstermektedir.

5.2.8. Cr(VI) Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorplanan maddenin adsorpsiyondaki davranışına ait entalpi değişimi (ΔH), Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG) ve entropi değişimi (ΔS) gibi önemli termodinamik büyüklükler Langmuir adsorpsiyon izoterminden aşağıdaki eşitlikler kullanılarak hesaplanabilmektedir (Liu vd., 2001).

$$\ln b = \ln b_0 - \Delta H/RT \quad (5.5)$$

$$\ln(1/b) = \Delta G/RT \quad (5.6)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (5.7)$$

Burada; b; Langmuir sabiti (l/mg), R; ideal gaz sabiti (8.314 J/mol.K), T; mutlak sıcaklık (K).

Her bir adsorbent için elde edilen Langmuir sabitleri kullanılarak hesaplanan $\ln(1/b)$ değerleri $1/T$ 'ye karşı grafiğe geçirilmiş ve elde edilen doğruların eğimlerinden üçlü karışım, yeni AC ve ticari AC için ΔH değerlerinin sırasıyla -1.968, -12.636 ve -1.831 kJ/mol olduğu bulunmuştur. Negatif ΔH değerleri Cr(VI) adsorpsiyonunun eksotermik davranış gösterdiğini ifade etmektedir. Farklı sıcaklıklardaki b değerlerinin Eşitlik 5.6'da yerine yazılmasıyla bulunan ΔG değerleri ile Eşitlik 5.7'den hesaplanan ΔS değerleri Tablo 5.7'de her bir adsorbent için ayrı ayrı verilmiştir. Negatif ΔG değerleri adsorpsiyonun kendiliğinden irreversible bir mekanizmayla meydana geldiğini göstermektedir. Pozitif ve sıcaklıkla değişmeyen ΔS değerleri ise adsorbent-çözelti ara yüzeyinde rastlantısallığın arttığını ifade etmektedir (Liu vd., 2001; Goswami ve Ghosh, 2005).

Tablo 5.7. Üçlü karışım, yeni AC ve ticari AC üzerine Cr(VI) adsorpsiyonuna ilişkin bazı termodinamik parametreler

Sıcaklık, °C	Üçlü karışım		Yeni AC		Ticari AC	
	$-\Delta G$, kJ/mol	ΔS , kJ/mol	$-\Delta G$, kJ/mol	ΔS , kJ/mol	$-\Delta G$, kJ/mol	ΔS , kJ/mol
25	17.734	0.0529	18.611	0.020	18.279	0.055
40	18.658	0.0533	18.787	0.019	19.069	0.055
55	19.740	0.0541	21.775	0.028	19.937	0.055

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Tarımsal atıklar lignoselülozik içerikleri ve nispeten gözenekli yapıları nedeniyle hem alternatif adsorbent olarak hem de yüksek karbon içerikleri nedeniyle aktif karbon üretimi için alternatif hammadde kaynağı olarak pek çok araştırmaya konu olmuştur. Bu çalışmada da kayısı ve şeftali çekirdeği ile badem kabuğu üçlü karışımından hazırlanan bir adsorbent ile yine üçlü karışımın KOH ile kimyasal aktivasyon ve piroliziyle sentezlenen yeni bir aktif karbon karakterize edilmiş sulu ortamlardan Cr(VI) iyonlarını giderme performanslarını incelemek ve elde edilen sonuçları ticari bir aktif karbonla kıyaslayarak uygulanabilirliklerini ortaya koymak için her üç adsorbentle sistematik adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Yapılan çalışmadan aşağıdaki genel sonuçlar elde edilmiştir;

1. Kayısı ve şeftali çekirdeği ile badem kabuğunun 1/1/1 oranında karıştırılmasıyla %51.48 karbon içeren, 5.32276 m²/g yüzey alanlı, pH_{zpc} değeri 7.8 olan bir adsorbent elde edilmiştir.
2. Üçlü karışımın KOH kimyasal aktivasyon ve piroliziyle en iyi aktif karbonun KOH/Üçlü karışım: 6/40 olacak şekilde karışımın KOH çözeltisi ile 25°C'de 24 saat aktivasyonu ve takibinde CO₂ atmosferinde 700°C'de 60 dk süreyle piroliziyle elde edilmiştir. Bu şartlarda elde edilen aktif karbonun 1413.76 m²/g yüzey alanı, 0.5937 cm³/g gözenek hacmine ve %89.44 karbona sahip olduğu belirlenmiştir. Boehm titrasyonu ve FTIR analizleriyle yeni aktif karbonun asidik yüzey fonksiyonel gruplara sahip ve pH_{zpc} değerinin 6.8 olduğu belirlenmiştir.
3. Üçlü karışım ve elde edilen yeni AC'nin sulu ortamlardan Cr(VI) iyonlarını giderme kapasitelerini belirlemek ve ticari aktif karbonlarla da kıyaslamak için her bir adsorbentle ayrı ayrı Cr(VI) adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Deneylerde 50 mg/L konsantrasyonundaki Cr(VI)'nın giderimi üzerine; adsorbent dozu, pH, temas süresi, sıcaklık, yabancı iyon varlığı ve başlangıç Cr(VI) konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar adsorpsiyon izotermelerine ve kinetik modellere uygulanmış ve bazı termodinamik parametreler hesaplanarak adsorpsiyon mekanizması ortaya koyulmuştur. Sonuçlar her üç adsorbent için karşılaştırılmalı olarak aşağıda verilmiştir;
 - a) Üçlü karışım hariç artan adsorbent dozuna bağlı olarak Cr(VI) giderim verimleri ciddi bir artış göstermiştir. Her bir adsorbent için ortamdaki Cr(VI)'nın etkin giderimi için farklılıklar gösterdiği, artış oranının yeni AC > ticari AC >> üçlü karışım sırasında azaldığı görülmektedir. 4 g/L yeni AC dozunda ortamdaki Cr(VI)'nın %98'i, 5 g/L ticari AC varlığında %94.78'i giderilirken, üçlü karışım dozu artışına bağlı olarak belirli doza kadar artan ancak daha sonra azalan bir giderim verimi

- gözlenmiş ve 20 g/L gibi oldukça yüksek dozda bile üçlü karışımla sadece %76.95 oranında giderim verimi elde edilebilmiştir.
- b) Her bir adsorbentle Cr(VI) gideriminin pH'ya önemli oranda bağlı olduğu belirlenmiştir. Anyonik Cr(VI) iyonlarının giderimi için yüzey yüklerinin pozitif olduğu asidik bölgelerin daha avantajlı olduğu tespit edilmiştir. En yüksek Cr(VI) gider verimleri pH'sının 2.05 olduğu şartlarda elde edilmiştir.
- c) 25, 40 ve 55°C'de yapılan deneylerle Cr(VI) giderim verimi üzerine sıcaklığın etkisi incelenmiştir. İncelenen sıcaklık aralığında, sıcaklık artışının Cr(VI) giderimi üzerine önemli bir etkiye sahip olmadığı tespit edilmiştir. Hemen hemen tüm sıcaklıklarda giderim verimleri ve dengeye gelme sürelerinde anlamlı bir değişikliğin olmadığı belirlenmiştir. Bu durum Cr(VI) adsorpsiyonunun her üç adsorbent üzerine olan tutunmasının fiziksel çekim kuvvetlerinden ileri geldiğini işaret etmektedir.
- d) Üçlü karışım, yeni AC ve ticari AC ile sulu ortamlardan Cr(VI) adsorpsiyon kinetiği ve izotermelerini inceleyerek giderim mekanizmasını belirlemek ve adsorpsiyon kapasitelerini ortaya koymak için 25-400 mg/L arasında değişen farklı konsantrasyonlarındaki Cr(VI) çözeltileriyle sıcaklığa bağlı deneyler yapılmıştır. Her üç adsorbent için başlangıç Cr(VI) konsantrasyonundaki artışa bağlı olarak giderim verimlerinin azaldığı ancak birim adsorbent başına giderilen Cr(VI) miktarının arttığı tespit edilmiştir.
- e) Adsorpsiyon proseslerinde özellikle benzer yapılı olan türler arasında yarışmalı bir adsorpsiyon meydana gelebilmekte bu da asıl kirleticinin uzaklaştırılma etkinliğinin düşmesine neden olabilmektedir. Cr(VI) içeren atıksularda da kendisi gibi anyonik yapıya sahip klorür, sülfat, karbonat, nitrat ve fosfat gibi farklı değerliklere sahip yabancı iyonlar bulunabilmektedir. Bu iyonların varlığında yarışmalı bir adsorpsiyon meydana gelerek Cr(VI)'nın giderim verimi düşebilir. Gerçek atıksu ortamlarında meydana gelebilecek bu olayın etkisini gözlemleyebilmek için her birinde 50 mg/L konsantrasyonuna sahip 50 mg/L derişiminde Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , NO_3^- ve HPO_4^{2-} içeren Cr(VI) çözeltileri hazırlandı ve her bir adsorbent için optimum şartlarda deneyler yapıldı. Yalın ortam yani sadece Cr(VI)'nın bulunduğu ortamlara göre yabancı iyonların varlığı Cr(VI) giderim verimlerini bir miktar düşürmüştür. İncelenen türler arasında en fazla etkinin klorür içeren ortamlarda %22 oranında ticari AC'de olduğu belirlenmiştir. Bu etki üçlü karışımda %14, yeni AC'de ise %9 oranında olmuştur. Üç adsorbent karşılaştırıldığında yabancı iyon etkisinin en düşük yeni AC'de olduğu belirlenmiştir.
- f) İncelenen adsorbentlerin Cr(VI) adsorpsiyon kinetiğini ortaya koymak amacıyla farklı sıcaklıklarda süreye bağlı olarak yapılan deneylerden elde edilen veriler birinci

ve ikinci mertebeden kinetik modellere uygulanmıştır. Üçlü karışımla Cr(VI) gideriminin birinci mertebe kinetikle cerayan ettiği ve 25, 40 ve 55°C'deki hız sabitlerinin sırasıyla 0.0453, 0.0907 ve 0.091 dk⁻¹ olduğu belirlenmiştir. Hız sabiti değerlerinden Arrhenius eşitliği ile hesaplanan aktivasyon enerjisinin 19.499 kJ/mol olduğu ve adsorpsiyonun fiziksel çekim kuvvetlerinin etkisiyle gerçekleştiği belirlenmiştir.

Yeni AC'nin Cr(VI) giderme verilerinin ise ikinci merteben kinetikle daha iyi ifade edildiği, 25, 40 ve 55°C sıcaklıkları için hız sabiti değerlerinin sıcaklıkla arttığı ve sırasıyla 0.0088, 0.0129 ve 0.0356 g.mg/dk olduğu bulunmuştur. Bulunan hız sabiti değerlerinin Arrhenius eşitliğine uygulanmasıyla yeni AC ile Cr(VI) adsorpsiyonunun aktivasyon enerjisinin 37.556 kJ/mol olduğu hesaplanmıştır. Fiziksel adsorpsiyon için verilmiş olan 5-40 kJ/mol aralığında olan aktivasyon enerjisi değerine bağlı olarak adsorpsiyonda yine fiziksel kuvvetlerin etkin olduğu tespit edilmiştir

Ticari AC için ise hız sabiti değerlerinin sıcaklıkla fazla değişmediği, aktivasyon enerjisinin 69.24 kJ/mol olduğu hesaplanmıştır. Fiziksel adsorpsiyon için verilmiş olan 5-40 kJ/mol aralığından büyük olan aktivasyon enerjisi değerine bağlı olarak, adsorpsiyonda kimyasal kuvvetlerin etkin olduğu görülmüştür.

- g) İncelenen sıcaklıklarda tüm adsorbentlerin yüzeyine olan Cr(VI) adsorpsiyonunun Langmuir adsorpsiyon izotermine iyi uyduğu, 25°C'deki adsorpsiyon kapasitelerinin yeni AC (51.55 mg/g) > ticari AC (41.67 mg/g) > üçlü karışım (6.46 mg/g) sırasında azaldığı belirlenmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasiteleri elde edilen yeni aktif karbonun yüzey alanı, por hacmi, karbon yüzdesi ve adsorpsiyon kapasitelerine bağlı olarak gerçek uygulamalarda ticarilerle yarışır özellikte olduğu söylenebilir.
- h) Üçlü karışım, yeni AC ve ticari AC için ΔH değerlerinin sırasıyla -1.968, -12.636 ve -1.831 kJ/mol olduğu bulunmuştur. Negatif ΔH değerleri Cr(VI) adsorpsiyonunun eksotermik davranış gösterdiğini ifade etmektedir. Hesaplanan negatif ΔG değerleri adsorpsiyonun kendiliğinden irreversible bir mekanizmayla meydana geldiğini göstermektedir. Pozitif ve sıcaklıkla değişmeyen ΔS değerleri ise adsorbent-çözelti ara yüzeyinde rastlantısallığın arttığını göstermektedir.

Sonuç olarak; hazırlanan üçlü karışımın doğrudan kullanımı yerine yüksek karbon ve düşük kül içeriğinden dolayı aktif karbon eldesinde iyi bir kaynak özelliğine sahip olduğu söylenebilir. Yaklaşık %51 oranında karbon içeren üçlü karışımdan yaklaşık %90 gibi yüksek oranda karbon içeriğine sahip büyük yüzey alanlı bir aktif karbonun elde edilmesi, prosesin büyük bir başarıyla uygulandığını göstermektedir. Ticari aktif karbona göre yüksek Cr(VI) adsorpsiyon kapasitesi yeni aktif karbonun gerçek uygulamalar için de uygun olacağının bir

göstergesidir. Ancak adsorbentler geniş yüzey alanları ve yüzey fonksiyonel grupları sayesinde seçicilik gösterebilmektedir. Cr(VI) için etkin olan yeni AC'nin anyonik yapılı bir kirleticisi için denenmesinin yanı sıra yapılacak yeni çalışmalarla katyonik ve moleküler yapılı kirleticiler için de test edilmesi gerekir.



KAYNAKLAR

- Acar, F. N., Malkoc, E. (2004). The removal of chromium (VI) from aqueous solutions by “*Fagus orientalis*” L. *Bioresource technology*, 94(1), 13-15.
- Acharya, j., Sahu, J. N., Sahoo, B. K., Mohanty, C. R., Meikap, B. C. (2009). Removal of chromium (VI) from wastewater with activated carbon developed from tamarind wood activated with zinc chloride. *Chemical Eng. J.*, 150, p. 25 – 39.
- Adamson, A.W. (1967). *Physical chemistry of surface*, 2th Ed., Jhon Wileyand Sons, New York.
- Ağaçayak, T., Zedef, V., Aydoğan, S. (2004). "Enrichment of Topraktepe-Beyşehir (Konya) chromites with high field intense wet magnetic seperation".
- Ajmani, A., Patra, C., Subbiah, S., Narayanasamy, S. (2020). Packed bed column studies of hexavalent chromium adsorption with zinc chloride activated carbon synthesized from *Phanera vahlii* fruit biomass. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol. 8, no 4, 103825.
- Akbal F., Çamcı S. (2011). Elektrokoagülasyon ile metal kaplama atık sularından bakır, krom ve nikel giderimi, *Desalination*, s. 214-222.
- Akçakal, Ö. (2017). Badem kabuğu ile kayısı ve şeftali çekirdeğinden hazırlanan lignoselülozik karışımdan kimyasal aktivasyonla aktif karbon eldesi, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- Akpınar Ç., Ortaş İ., Demirbas A., Şimşek M., Yüksel A. (2010). "İki farklı yetiştirme ortamında değişik kompost uygulamalarının üçgül bitkisinin gelişimi, besin elementleri alımı ve mikoriza İnfsiyonu üzerine etkileri", *Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, s.659-665.
- AL-Othman, Z. A., Ali, R., Naushad, M. (2012). Removal of hexavalent chromium from aqueous media with activated carbon prepared from peanut shell: Adsorption kinetics, equilibrium and thermodynamic studies. *Chemical Eng. J.*, 184, p. 238 – 247.
- Altın, M. (2010). Aktif karbonlu filtre ile EN779 standardına ait F8 sınıfı malzemenin toz tutma kapasitesinin karşılaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Mustafa Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Hatay.
- APHA, (1989). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, Part 3, Determination of Metals. 17th, American Public Health Association, Washington DC, 164
- Arslan, M. B. (2008). “Orman ve tarımsal atıklardan üretilen kompozit levhalarda yüzey kimyasal özelliklerinin araştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı.
- ASTM B 600-78, (1978). Powdered activated carbon quotations with permission B600-78-AWWA standard for made from activated carbon. Copyright©, the American Water Works Association.
- ASTM D 2866-70, (1916). Activated carbon total ash content citations annual book of ASTM reproduced with permission from the standards book. Copyright©, ASTM, Race Street, Philadelphia, P.A. 19103.
- ASTM D 2867-70, (1916). Moisture quotations in activated carbon annual book of ASTM standards made with permission from the book. Copyright©, ASTM, Race Street, Philadelphia, P.A. 19103.
- ASTM D 3802, (1979). Standard test method for hardness of activated carbon ball-pan ICUMSA, AWWA standard for granulated activated carbon: B 604 -74, section 4.6 Abrasion resistance 4.6.2 Mixing abrasion test 4.6.3 Ro-Tap abrasion test sugar analysis schneider F. p. 221 Wear hardness.
- Aydın, Ş. C. (2013). Kabak çekirdeği kabuğundan kimyasal aktivasyonla aktif karbon üretimi, boya ve ağır metal gideriminde değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Mustafa Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Hatay.
- Aygün, A. (2002). Yerli doğal hammaddelerden aktif karbon üretimi ve adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü., İstanbul.

- Babel, S., Kurniawan, T. A. (2004). Cr(VI) removal from synthetic wastewater using coconut shell charcoal and commercial activated carbon modified with oxidizing agents and/or chitosan, *Chemosphere*, 54, 951–967.
- Badar, U., Ahmed, N., Beswick, A. J., Pattanapitpaisal P. (2000). Reduction of chromate by microorganisms isolated from metal-contaminated areas of Karachi, *Biotechnology. LE Macaskie Pakistan, Lett.*, 23, p. 829.
- Bai, R.S., Abraham, T. E. (2003). Chromium (VI) adsorption-desorption studies using inert mushroom biomass, *Bioresour. Technol.*, 87.
- Bansal, R. C., Goyal, M. (2005). *Activated carbon adsorption*, CRC Press Taylor & Francis Group, USA.
- Basmacıyan, Ş.G.K. (1964). *Krom Kimyası ve Teknolojisi, Türkiye Kimya Cemiyeti Yayınları*, No. 3, Kutulmuş Matbaası, İstanbul.
- Berkem, A. R., Baykut, S. (1980). *Fizikokimya*, 787-819, İstanbul Üniversitesi Yayınları, No: 2735, Fatih Yayınevi Matbaası, İstanbul.
- Bryan, G. W., Waldichuk, M., Pentreath R. J., Darracott, A. (1979). Bioaccumulation of marine pollutants and discussion, *Philosophical Proceedings of The Royal Society of London. B Series, Biological Sciences*.
- Boehm, H.P. (2002). Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment, *Carbon*, 40, 145-149.
- Casarett, L. J., Doull, J. (1975). *Toxicology, The Basic Science of Poisons*, Mc Millan Publishing Corporation, New York.
- CEFIC, (1986). *Conseil Europeen des Federations de l'Industrie Chimique European Council of Chemical Manufacturers Federations Test Methods For Activated Carbon*, April 86.
- Cervantes, C., Campos-García, J., Devars, S., Gutierrez-Corona, F., Loza-Tavera H., Torres-Guzman J. C., Moreno-Sanche, R. (2001). Interactions of chromium with microorganisms and plants, *FEMS (Fed. Eur. Microbiol. Soc.) Mikrobiol. Rev.*, 25, s. 335 – 347.
- Cherdchoo, W., Nithettham, S., Charoenpanich, J. (2019). Removal of Cr(VI) from synthetic wastewater by adsorption onto coffee ground and mixed waste tea. *Bioengineering Program, Faculty of Engineering, University of Burapha, Bangsaen, Chon Buri 20131, Tayland Chemosphere*, vol. 221, p. 758-767.
- Chun, L., Chen, H.Z., Li, Z.H. (2004). Adsorptive removal of Cr(VI) by Fe-modified steam exploded wheat straw. *Process Biochem*, 39: 541–545.
- Cronje, K. J., Chetty, K., Carsky, M., Sahu, J.N., Meikap, B.C. (2011). Optimization of chromium (VI) sorption potential using developed activated carbon from sugarcane bagasse with chemical activation by zinc chloride, *Desalination*, 275, 276-284.
- Culotta, J.M., Swanton N. F. (1969). Case histories of plating waste recovery systems, presented at 56 th Annual Conf. Amer. Electroplaters Soc. 1 Detroit.
- Dabrowski, A., Hubicki Z., Podkościelny, P., Robens, E. (2004). Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method, *Chemosphere*, s. 91-106.
- Dave, P. N., Pandey, N., Thomas, H. (2012). Adsorption of Cr(VI) from aqueous solutions on tea waste and coconut husk.
- Dean, J. G., Basqui, F. L., Lanouette, K. H. (1972), Removing heavy metals from wastewater, *Environmental Science and Technology*, (6): 518-522.
- Demiral, H., Demiral, İ., Tümsük, F., Karabacakoglu, B. (2008). *Kimya Müh. J.*, 144, s. 188.
- Dias J. M., Alvim-Ferraz M. C., Almeida M. F., Rivera-Utrilla J., Sánchez-Polo M. (2007). Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: a review, *J. Environ Manage*, 85 (4):833-846.
- Doke, M., Khan, E. M. (2017). Equilibrium, kinetic and diffusion mechanism of Cr (VI) adsorption on activated carbon obtained from wood apple peel. *Arabic. J. Chem.*, 10, p. S252- S260.

- Dubey, S.P., Gopal, K. (2007). Adsorption of chromium(VI) on low cost adsorbent derived from agricultural waste material: A comparative study, *Journal of Hazardous Materials*, 145(3), p.465–470.
- Duranglı, D., Trochimczuk, A. W., Beker, U. (2010). Comparison of activated carbons based on peach stone and acrylonitrile-divinylbenzene copolymer as chromium (VI) sorbents. *Chemical Eng. J.*, 165, p. 56 – 63.
- Eckenfelder, W. W. (1989), *Industrial water pollution control*, 2nd Edition, 98-103, McGraw –Hill, NewYork.
- EPA, (1999). Toxics Release Inventory, Public Data Release. U.S. Environmental Protection Agency Office of Environmental Information (2810), Washington, D.C. 20460.
- Enniya, I., Rghioui, L., Jourani A. (2018). Adsorption of hexavalent chromium in aqueous solution on activated carbon prepared from apple peels. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, vol. 7.
- Erdönmez, İ. (2010). “Kanola sapından modifiye kraft yöntemi ile kağıt hamuru ve kağıt üretimi üzerine bir araştırma”, Yüksek Lisans Tezi, Düzce Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Orman Endüstrisi Mühendisliği Anabilim Dalı.
- Esin, T., Yüksek, İ. (2008), “A study on ecological properties of building materials used in traditional buildings (In Turkey) facilities, vol. 26, no. 5/6, p. 229-241.
- FAO, (2018), “Food and Agriculture Organization of the United Nations”, <http://www.fao.org/faostat/en/#data/EE> (erişim tarihi: 07.03.2018).
- Faulconer, E. K., Mazyck, D. W. (2017). Influence of activated carbon surface oxygen functionality on elemental mercury adsorption from aqueous solution, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 5, p. 2879 – 2885.
- Fu, D., He, Z., Su, S., Xu, B., Liu, Y., Zhao, Y. (2017). Production of graphene oxide-carbon nanotube aerogel decorated with α -FeOOH and its application in adsorption of arsenic species 505, p. 105 – 114.
- Gerd, (1975). Thermodynamic quantities for the dissociation of the ammonium ion and for the ionization of aqueous ammonia over a wide temperature range, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, p. 507-514.
- Gerd, (1976) Relative internal and translational energy accommodation of molecular gases on solid surfaces, *Colloid and Interface Science*, p. 253.
- Gerhartz, W(Ed.). (1986). *Ullmann’s encyclopedia of industrial chemistry*, Vol.A5., 124-140, VCH, Almanya.
- Gloyna, E. F., Eckenfelder, W. W. (1970). Water quality improvement by physical and chemical processes; *Water Resources Symposium No. 3*.
- Goswami, S., Ghosh, U. C. (2005). Studies on adsorption behaviour of Cr(VI) onto synthetic hydrous stannic oxide, *Water SA*, 31, 4, 597-602.
- Grigoriou, A. H. (2002). Straw-wood composites bonded with various adhesive systems. *Wood Science and Technology* 34, 355-365.
- Gupta, A., Balomajumder, C. (2015). Simultaneous removal of Cr(VI) and phenol from binary solution using *Bacillus* sp. immobilized onto tea waste biomass, *J.Water Process Eng.*, 1– 10.
- Gupta, V. K., Rastogi, A. (2009). Biosorption of hexavalent chromium by raw and acid-treated green alga *Oedogonium hatei* from aqueous solutions, *Journal of Hazardous Materials* 163; 396–402.
- Gupta, V. K., Ali, I. (2004). Removal of lead and chromium from wastewater using bagasse fly ash—a sugar industry waste, *Journal of colloid and interface science*, 271(2), 321-328.
- Gündoğdu, A. (2010). Fabrika çay atıklarından aktif karbon üretimi, karakterizasyonu ve adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Ana Bilim Dalı, Trabzon.

- Gürdal, G., Yalçın, M. N. (1992). Kömürde gaz birikmesini kontrol eden parametreler genel bakış, Türkiye 8. Kömür Kongresi Bildiriler Kitabı, TMMOB MMO Zonguldak, s. 307-318.
- Güzel, F. (1991). Fındık ve badem kabuklarından çeşitli hazırlama koşullarında aktif karbon üretimi ve bunların adsorpsiyon karakteristiklerinin belirlenmesi, Doktora Tezi, Dicle Ü. Fen Bil. Ens., 178 s.
- Hamadi, N. K., Chen, X. D., Farid, M. M., Lu, M. G. (2001). Adsorption kinetics for the removal of chromium (VI) from aqueous solution by adsorbents derived from used tyres and sawdust, Chemical Engineering Journal, 84(2), 95-105.
- ISO 562, (1981). Determination of volatile matter content of hard coal and coke. ISO Central Secretariat, Case Postale 56, CH-1211: Geneva 20.
- Karakaş, M. (2019). Sulu çözeltilerden adsorpsiyon yöntemi ile Cr(VI) giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Kumar, S., Varadarajan, P. R., Porkodi, K. V., Subbhuraam, C. V. (2005). Adsorption of methylene blue onto jute fiber carbon: kinetics and equilibrium studies. J. Colloid Interfaces Sci., 284.
- Küçükgül, E. Y. (2004). Ticari aktif karbon üretimi ve özelliklerinin belirlenmesi, Dokuz Eylül Üni. Müh. Fak., Fen ve Mühendislik Dergisi, 6, 41-56.
- Lanouette, K.H., Paulson, E.G. (1976). Treatment of heavy metals in wastewater pollution engineering, 8:10, 55-57.
- Liu, M., Zhang, H., Zhang, X., Deng, Y., Liu W., Zhan, H. (2001). Removal and recovery of chromium (III) from aqueous Solutions by spheroidal cellulose adsorbent, Water Environment Research, 73,3, 322-328.
- Lopez-Ramon, M. V., Stoeckli, F., Moreno-Castilla, C., Carrasco-Marin, F. (1999). On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques, Carbon, 37, 1215-1221.
- Lu, W., Li, J., Sheng, Y., Zhang, X., You, J., Chen, L. (2017). One-pot synthesis of magnetic iron oxide nanoparticle-multiwalled carbon nanotube composites for enhanced removal of Cr(VI) from aqueous solution, J. Colloid Interface Sci., 505: 1134–1146.
- Ma, F., Zhao, B., Diao, J. (2019). Synthesis of magnetic biochar from cotton straw for removal of Cr (VI) from aqueous solution. Water Science. Technology., 79, p. 2106-2115.
- Mahapatra, U., Chatterjee, A., Das, C., Kumar, A. (2021). Adsorptive removal of hexavalent chromium and methylene blue from simulated solution by activated carbon synthesized from natural rubber industry biosludge, Department of Chemical Engineering, National Institute of Technology Agartala, Tripura 799046, India, Environmental Technology & Innovation, Vol. 22, 101427.
- Marsh, H., Rodriguez-Reinoso, F. (2006). Activated carbon, Elsevier Science & Technology Books.
- McSweeney, J. D., Rowell, R. M., Min, S. H. (2006). Effect of citric acid modification of aspen wood on sorption of copper ion. Journal of Natural Fibers, 3(1), 43-58.
- Mishra, S. P., Ghosh, M. R. (2020). Use of silver impregnated activated carbon (SAC) for Cr(VI) removal, Bhubaneswar, 751 030, India, Journal of Environmental Chemical Engineering, Vol. 8, No. 1, 103641.
- Miretzky, P., Cirelli, A. F. (2010). Cr (VI) and Cr (III) removal from aqueous solution by raw and modified lignocellulosic materials: a review, Journal of Hazardous Materials, 180 (1-3), 1-19.
- Mohammadi, T., Moheb, A., Sadrzadeh, M., Razmi, A. (2005). Modeling of metal ion removal from wastewater by electrodialysis, Separation and Purification Technology, p. 73-82.
- Mohan, D., Pittman, C.U. (2006). Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water, J. Hazard. Mater., 137(2), 762-811.
- Mohan, D., Singh, K. P., Singh, V. K. (2005). Removal of hexavalent chromium from aqueous solution using low-cost activated carbons derived from agricultural waste materials and activated carbon fabric cloth, Industrial & Engineering Chemistry Research, 44, 1027-1042.
- Moore, J.M., Ramamoorthy, S. (1984). Heavy metals in naturel waters, 58- 76, Springer- Verlag Corporation, New York.

- Muter, O., Lubinya, I., Miller, D., Grigorjeva, L., Ventiya, E., Rapoport, A. (2001). Cr(VI) sorption by inact and dehydrated *Candida utilis* cells in the presence of the other metals, *Process Biochemistry*, 38; 123-131.
- Müller, R.H., Mehnert, W. (1997). Particle and surface characterisation methods, Medharm Scientific Publishers.
- Nag, S., Mondal, A., Mishra, U., Bar, N., Das, S. K. (2016). Removal of chromium (VI) from aqueous solutions using rubber leaf powder: batch and column studies *Desalin. Water Treatment*, 57, p. 16927-16942.
- Niazi, L., Lashanizadegan, A., Sharififard, H. (2018). Chestnut oak bark activated carbon: preparation, characterization and application for Cr (VI) removal from dilute aqueous solutions. *J. Clean. Product*, 185, p. 554 – 561.
- Nollet, H., Roels M., Lutgen P., Van der Meeren P., Verstraete W. (2003). “Removal of PCBs from wastewater using fly ash”, *Chemosphere*, 53, 655-665.
- Ogawa, M., Kuroda, K., Kato, C. (1989). Preparation of mont- morillonite-organic intercalation compounds by solid-solid reactions, *Chem Lett* 1659-1662.
- Owlad, M., Aroua, M. K., Daud, W. M. A. W. (2010). Hexavalent chromium adsorption on palm shell activated carbon impregnated with polyethyleneimine, *Bioresor. Technology.*, 101, p. 5098 – 5103.
- Özdemir, E., Duranoğlu, D., Beker, Ü., Avcı, A. Ö. (2011). Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Davutpaşa Yerleşkesi, Esenler 34210, Kimya Mühendisliği Dergisi, C. 172, s. 207-218.
- Özdemir, I. (2013). Şarap endüstrisi artığı üzüm saplarından aktif karbon eldesi ve karakterizasyonu / Şarap üretim kalıntısı üzüm sapından aktif karbon hazırlama ve karakterizasyonu, Fırat Üniversitesi / Fen Bilimleri Enstitüsü / Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı, 334583.
- Pan, H. (2011). Synthesis of polymers from organic solvent liquefied biomass: A review, renewable and sustainable energy reviews, Vol. 15, No. 7, p 3454-3463.
- Prabu, D., Kumar, S. S., Rathi, B. S., Sathish, S., Anand, K. V., Kumar, J. A., Mohammed, U. B., Silambarasan, S. (2022). Department of chemical engineering, Sri Sivasubramaniya Nadar Engineering College, Chennai, 603 110, India, *Environmental Research*, Vol. 203, 111813.
- Qi, W.F., Zhao, X.Y., Zheng, M., Ji, Z. Y., Zhang, X. (2016). Adsorption behavior and mechanism of Cr(VI) using Sakura waste from aqueous solution. *Appl. Surf. Sci.*, 360-B: 470–476.
- Rafati, L., Ehrampoush, M. H., Rafati, A. A., Mokhtari, M., Mahvi, A. H. (2016). Modeling of adsorption kinetic and equilibrium isotherms of naproxen onto functionalized nano-clay composite adsorbent, *Journal of Molecular Liquids*, 224, 832-841.
- Rai, M. K., Shahi, G., Meena, V., Meena, R., Chakraborty, S., Singh, R. S., Rai, B. N. (2016). Department of chemical engineering and technology, IIT (BHU), Varanasi 221005, India, *Resource Efficient Technologies*, Vol 2, Add. 1, p. S63-S70.
- Ramirez, A., Ocampo, R., Giraldo, S., Padilla, E., Flórez, E., Acelas, N. (2020). Group of Materials with Impact (Mat&mpac), Department of Basic Sciences, University of Medellín, Medellín, Colombia, Department of Chemical Sciences, Autonomous University San Luis Potosí (UASLP), San Luis Potosí, Mexico, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol. 8, no. 2, 103702.
- Raza, S., Zhang, J., Ali, I., Li, X., Liu, C. (2020). Recent trends in the development of biomass-based polymers from renewable resources and their environmental applications, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, Vol. 115, p. 293-303.
- Rivera-Utrilla, J., Sánchez-Polo, M., Gómez-Serrano, V., Álvarez, P. M., Alvim-Ferraz, M. C. M., Dias, J. M. (2011). Activated carbon modifications to enhance its water treatment applications, An overview, *Journal of Hazardous Materials.*, 187, p. 1 – 23.
- Ruthven, D.M. (1984). Principles of adsorption and adsorption processes, John Wiley and Sons, New York
- Sarıkaya, Y. (1993). *Fizikokimya*, 633-653, Gazi Büro Kitapevi, Ankara.

- Savova, D., Apak, E., Ekinci, E., Yardim, F., Petrov, N., Budinova, T., Razvigorova, M., Minkova, V. (2001). Biomass conversion to carbon adsorbents and gas. *Biomass Bioenerg* 21 (2):133-142.
- Senthil Kumar, P., Sivaranjane, R., Sundar Rajan, P., Saravanan, A. (2018). Carbon sphere: Synthesis, characterization and elimination of toxic Cr(VI) ions from aquatic system. *J. Ind. Eng. Chem.*, 60.
- Sittig, M. (1973). *Pollutant Removal Handbook*, 116-135, Noyes Data Corporation, England.
- Siipola, V., Tamminen, T., Källi, A., Lahti, R., Romar, H., Rasa, K., Keskinen, R., Hyväluoma, J.; Hannula, M., Wikberg, H. (2018). Effects of biomass type, carbonization process, and activation method on the properties of bio-based activated carbons, *BioRes.* 13(3), 5976-6002.
- Singh, A., Ward, O. P. (2004). *Applied bioremediation and phytoremediation*. Springer Science Business Media, Vol. 1.
- Singh, R., Kumar, A., Kirrolia, A., Kumar, R., Yadav, N., Bishnoi, N. R., Lohchab, R. K. (2011). Removal of sulphate, COD and Cr(VI) in simulated and real wastewater by sulphate reducing bacteria enrichment in small bioreactor and FTIR study. *Biioresour. Technol.*, 102.
- Sinha, R., Kumar, R., Abhishek, K., Shang, J., Bhattacharya, S., Sengupta, S., Kumar, N., Singh, R. K., Mallick, Kar, M., Sharma, P. (2022). One-step synthesis of activated magnetic biochar from rice husk for hexavalent chromium adsorption: Equilibrium mechanism, kinetic and thermodynamic analysis *Groundwater for Sustainable Development*, Vol. 18, 100796.
- Solangi, N.H., Kumar, J., Mazari, S.A., Ahmed, S., Fatima, N., Mubarak, N. M. (2021). Development of fruit waste derived bio-adsorbents for wastewater treatment: A review, *Journal of Hazardous Materials* Vol. 416, 125848.
- Suganya, S., Kumar, P. S. (2018). Influence of ultrasonic waves on preparation of active carbon from coffee waste for the reclamation of effluents containing Cr(VI) ions. *J. Ind. Eng. Chem.*, 60.
- Sugashini, S., Begüm, K. M. M. S. (2015). Preparation of activated carbon from carbonized rice husk by ozone activation for Cr (VI) removal, *New Carbon Mater.*, s. 252 – 261.
- Suksabye, P., Thiravetyan, P., Nakbanpote, W. (2008). Column study of chromium (VI) adsorption from the electroplating industry with coconut coir extract. *J. Danger. Anne.*, p. 56-62.
- Şamdan, C.A. (2013). Kabak çekirdeği kabuğundan kimyasal aktivasyonla aktif karbon üretimi. Boya ve ağır metal gideriminde değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Bölümü.
- Şengül, F., Türkman, A., Filibeli, A. (1986). A case study on chromium wastes treatment, environmental management for developing countries, *Preprints of the Third Symp. Envitek, İstanbul*.
- Thabede, P. M., Shooto, N. D., Xaba, T., Naidoo, E. B. (2020). Applied chemistry and nano science laboratory, department of chemistry, Vaal University of Technology, PO Box X021, Vanderbijlpark 1900, South Africa, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol. 8, no. 4, 104045.
- Treybal, R.E. (1981). *Mass Transfer Operation*, 3th Ed. Mc Graw-Hill, Singapore.
- Tumolo, M., Ancona, V., De Paola, D., Losacco, D., Campanale, C., Massarelli, C., Uricchio, V. F. (2020). Chromium pollution in European water, sources, health risk and remediation strategies: an overview. *int. J. Environ. pic. Publ. Health*.
- Türk Hijyen ve Biyoloji Dergisi, (2012). (Ed. Doç. Dr. Hasan Irmak), Sağlık Bakanlığı Halk Sağlığı Genel Müdürlüğü, Türk Hijyen ve Deneysel Biyoloji Dergisi <https://www.turkhijyen.org>.
- Underwood, E.J. (1971). *Trace elements in human and animal nutrition*, 3th. Ed., 253- 264, Academic Press, New York.
- Uzun, I. (2008). Kavak ağacı artıklarından aktif karbon üretimi, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Temel İşlemler ve Termodinamik Bilim Dalı.
- Varol, E. A. (2007). Farklı biyokütlelere değişik ısı işlemler uygulanması ve elde edilen ürünün özelliklerinin belirlenmesi, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskişehir.

- Van, H. T., Nguyen, L. H., Mac, D.-H., Vu, T. T., Ha, L., Nguyen, X. (2019). Removal of Cr(vi) from aqueous solution using magnetically modified biochar from raw corncob. *New J. Chem.*, 43 (47), p. 18663-18672.
- Volesky, B. (1990). *Biosorption of heavy metals*, CRC Press Bocca Raton, USA.
- Vural, N. (1984). *Toksikoloji*, Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Yayınları, No:56,345.
- Wang, X.S., Chen, L.F., Li, F.Y., Chen, K.L., Wan, W.Y., Tang, Y.J. (2010). Removal of Cr(VI) with wheat-residue derived black carbon: reaction mechanism and adsorption performance, *J. Hazard. Mater.* 175:816-822.
- Wang, C., Gu, L., Liu, X., Zhang, X., Cao, L., Hu, X. (2016). The sorption behavior of Cr (VI) on pineapple peel-derived biochar and the effect of coexisting flea, *int. Biodeter. Biodegr.*, 111, p. 78 – 84.
- Whol, M.G., Goodhart, R.S. (1968). *Modern nutrition in health and disease, dietot heraphy*, 4nd edition, Lea and Febiger, Philadelphia.
- Yahya M.A., Al-Qodah Z., Ngah C.Z. (2015). Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: a review, *Renew Sust Energ Rev* 46:218-235.
- Yang, J., Yu, M., Chen, W. (2015). Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution with activated carbon prepared from longan seed: Kinetics, equilibrium and thermodynamics *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 21, p. 414-422.
- Zou, Z., Tang, Y., Jiang, C., Zhang, J. (2015). Efficient adsorption of Cr(VI) on sunflower seed hull derived porous carbon. *Metal Research Institute, Chinese Academy of Sciences*, 72 Wenhua Way, Shenyang 110016, Chinese, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol. 3, no. 2, p. 898-905
- Zhang, X., Chunhui, Z., Qixuan, L., Banggui, C., Xinxin, L., Feng, P., Junli, R. (2019). Preparation of lignocellulose-based activated carbon paper as a manganese dioxide carrier for adsorption and in-situ catalytic degradation of formaldehyde, *Frontiers in Chemistry*, 7.
- Zhang, L., Tu, I., Liang, Y., Chen, Q., Li, Z., Li, C., Wang, Z., Li, W. (2018). Coconut-based activated carbon fibers for efficient adsorption of various organic dyes, *RSC Adv.*, 8(74).
- Zhang, X., Zhang, L., Li, A. (2018). Biochar from eucalyptus sawdust produced by combining hydrothermal carbonization and low concentration KOH modification for hexavalent chromium removal. *J. Environment. Manage*, 206, p. 989 – 998.
- Zhang, W., Duo, H., Li, S., An, Y., Chen, Z., Liu, Z., Ren, Y., Wang, S., Zhang, X., Wang, X. (2020). An overview of the recent advances in functionalization biomass adsorbents for toxic metals removal, *Colloid and Interface Science Communications*, Vol. 38, 100308.
- Zhao, N., Wei, N., Li, J., Qiao, Z., Cui, J., He, F. (2005). Surface properties of chemically modified activated carbons for adsorption rate of Cr (VI), *Chemical Engineering Journal*, 115, 133-138.
- Zhao, J., Yu, L., Anne, H., Zhou, F., Yang, K., Wu, G. (2020). Corn stalk-based activated carbon synthesized by a novel activation method for high-performance adsorption of hexavalent chromium in aqueous solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 578, p. 650-659.

ÖZGEÇMİŞ

Ayşegül ÇELİK

[Redacted]	
[Redacted]	[Redacted]
[Redacted]	[Redacted]
[Redacted]	[Redacted]
[Redacted]	[Redacted]
[Redacted]	[Redacted]
[Redacted]	[Redacted]
[Redacted]	[Redacted]
[Redacted]	
[Redacted]	[Redacted]
[Redacted]	[Redacted]
[Redacted]	
[Redacted]	[Redacted]
[Redacted]	[Redacted]
[Redacted]	
[Redacted]	[Redacted]
[Redacted]	[Redacted]
[Redacted]	
[Redacted]	[Redacted]