



T.C.
KONYA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



**ZİRAİ ATIK KÖMÜRÜNDEN ELDE EDİLEN
FARKLI NANOKOMPOZİTLERİ
KULLANARAK SULU ÇÖZELTİLERDEN
Cr(VI) GİDERİMİNİN İNCELENMESİ**

Hüseyin ECEVİT

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Aralık-2018
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Hüseyin ECEVİT tarafından hazırlanan “Zirai Atık Kömüründen Elde Edilen Farklı Nanokompozitleri Kullanarak Sulu Çözeltilerden Cr(VI) Gideriminin İncelenmesi” adlı tez çalışması 25/12/2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği / ~~oy çokluğu~~ ile Konya Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan

Prof. Dr. İlkey Hilal GÜBBÜK

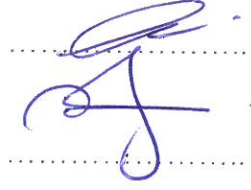
Danışman

Dr. Öğr. Üyesi Türkan ALTUN

Üye

Doç. Dr. Serpil EDEBALI

İmza



Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Yakup KARA
LEE Müdürü

Bu tez çalışması BAP tarafından 18101015 nolu proje ile desteklenmiştir.

TEZ BİLDİRİMİ

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

DECLARATION PAGE

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



HÜSEYİN ECEVİT

Tarih: 25.12.2018

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ZİRAİ ATIK KÖMÜRÜNDEN ELDE EDİLEN FARKLI NANOKOMPOZİTLERİ KULLANARAK SULU ÇÖZELTİLERDEN Cr(VI) GİDERİMİNİN İNCELENMESİ

Hüseyin ECEVİT

Konya Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Türkan ALTUN

2018, 74 Sayfa

Jüri

Dr. Öğr. Üyesi Türkan ALTUN
Prof. Dr. İlkay Hilal GÜBBÜK
Doç. Dr. Serpil EDEBALI

Ağır metallerin oluşturduğu su kirliliği, endüstriyel atıkların çevreye verdikleri zararların arasında önemli bir yer teşkil etmektedir. Atık sulardaki ağır metal kirliliğinin en önemli sebeplerinden birisi de, oldukça toksik bir iyon olan Cr(VI)'nın sulardaki varlığıdır. Bu tez çalışmasında hedeflenen; atık suların yüksek oranda Cr(VI) adsorpsiyonu kapasitesine sahip, doğal, ucuz ve kolay bulunabilen bir adsorban sentezini gerçekleştirmektir. Bu amaçla, vişne çekirdeği kabuğundan kömür (pirolitik çar) sentezlenmiştir. Sentezlenen vişne çekirdeği kabuğu pirolitik çarı (VÇKÇ) kullanılarak kompozit boncuklar elde edilmiş, sonrasında pirolitik çarın ve kompozit boncukların Cr(VI) adsorpsiyonunda kullanılabilirliği araştırılmıştır. Kompozit olarak vişne çekirdeği kabuğu pirolitik çarı/kitosan kompoziti (K-VÇKÇ) ve vişne çekirdeği kabuğu pirolitik çarı/kitosan/Fe₂O₃ nanokompoziti (Fe-K-VÇKÇ) hazırlanmıştır.

Adsorbanların karakterizasyonları elementel analiz, FT-IR, SEM/EDX ve BET analizleri ile gerçekleştirilmiştir. Kesikli adsorpsiyon deneyleri ile adsorpsiyona etki eden; adsorban miktarı, konsantrasyon, pH, temas süresi, sıcaklık parametreleri optimize edilmiştir. Buna göre VÇKÇ, K-VÇKÇ ve Fe-K-VÇKÇ adsorbanları ile 55 mg/L'lik Cr(VI) çözeltisinden Cr(VI) adsorpsiyonu için optimum adsorban miktarları sırasıyla 5 g/L, 1,5 g/L ve 3 g/L olarak belirlenmiştir. Optimum temas süresi tüm adsorbanlar için 120 dk, optimum pH VÇKÇ için 1,56, K-VÇKÇ ve Fe-K-VÇKÇ için 2'dir. Sıcaklık artışının adsorpsiyonu artırıcı yönde etkilediği; ancak bu artışın düşük düzeyde olduğu görülmüştür.

Denge adsorpsiyon verileri kullanılarak Langmuir, Freundlich, Scatchard, Dubinin-Radushkevich ve Temkin izotermi çizilmiş, bu izotermilerden adsorpsiyon parametreleri hesaplanmıştır. Adsorpsiyon Langmuir izotermine daha uyumlu bulunmuştur. Langmuir izotermi ile hesaplanan maksimum adsorpsiyon kapasiteleri VÇKÇ için 14,455 mg/g, K-VÇKÇ için 86,3 mg/g ve Fe-K-VÇKÇ için 47,576 mg/g'dir. Ayrıca kinetik hesaplamalar sonucunda adsorpsiyonun yalancı-ikinci mertebeden kinetik model ile uyumlu olduğu, termodinamik parametrelerin hesaplanması sonucunda da adsorpsiyonun istemli gerçekleştiği ve endotermik doğada olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Cr(VI), vişne çekirdeği kabuğu, kitosan, Fe₂O₃, kompozit, çar

ABSTRACT

MS THESIS

INVESTIGATION OF Cr(VI) REMOVAL FROM AQUEOUS SOLUTIONS USING DIFFERENT NANOCOMPOSITES FROM AGRICULTURAL WASTE CHARCOAL

Hüseyin ECEVİT

THE GRADUATE EDUCATION SCHOOL OF KONYA TECHNICAL UNIVERSITY
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE
IN CHEMICAL ENGINEERING

Advisor: Asst. Prof. Dr. Türkan ALTUN
2018, 74 Pages

Jury

Asst. Prof. Dr. Türkan ALTUN
Prof. Dr. İlkay Hilal GÜBBÜK
Assoc. Prof. Dr. Serpil EDEBALI

Water pollution caused by heavy metals constitutes an important place among the harms caused by industrial wastes to the environment. One of the most important causes of heavy metal pollution in wastewater is the presence of Cr (VI), a highly toxic ion, in the water. The aim of this thesis study is to synthesize an adsorbent that is natural, cheap, easy-to-find and has high Cr (VI) adsorption capacity from waste water. For this purpose, pyrolytic charcoal has been synthesized from the shell of cherry kernel. Composite beads were obtained using the synthesized cherry kernel shell pyrolytic charcoal (CKSC) and then the availability of pyrolytic charcoal and composite beads in Cr(VI) adsorption was investigated. Cherry kernel shell pyrolytic charcoal/chitosan composite (C-CKSC) and cherry kernel shell pyrolytic charcoal/chitosan/Fe₂O₃ nanocomposite (Fe-C-CKSC) were prepared as composite.

Characterizations of the synthesized adsorbents were performed by SEM/EDX, BET, FTIR and elemental analysis. Adsorbent dosage, concentration, pH, contact time and temperature parameters affecting the adsorption were optimized as a result of batch adsorption experiments. The optimum adsorbent dosages for Cr(VI) adsorption from 55 mg/L Cr(VI) solution were found to be 5 g/L for CKSC, 1.5 g/L for C-CKSC and 3 g/L for Fe-C-CKSC. Adsorption reached equilibrium at a contact time of 120 minutes for all adsorbents. The optimum initial pH values were found to be 1.56 for CKSC and 2 for C-CKSC and Fe-C-CKSC. With the increase in temperature, adsorption increased slightly.

Langmuir, Freundlich, Scatchard, Dubinin-Radushkevich and Temkin isotherm models were applied with equilibrium data and the adsorption parameters were calculated. The adsorption equilibrium data fitted well with Langmuir isotherm model. The maximum adsorption capacities from this isotherm model were calculated as 14.455 mg/g for CKSC, 86.298 mg/g for C-CKSC and 47,576 mg/g for Fe-C-CKSC. As a result of calculations on the adsorption kinetics, adsorption was found to be consistent with the pseudo second order kinetic model. Thermodynamic calculations have shown that the adsorption is spontaneous and has endothermic nature.

Keywords: Adsorption, Cr(VI), cherry kernel shell, chitosan, Fe₂O₃, composite, charcoal

ÖNSÖZ

Yüksek lisans öğrenimim ve tez çalışmalarım süresince, bilgi ve tecrübelerini bana aktaran, tez konumun belirlenmesinde ve çalışmaların yürütülmesinde, gerekli koşullarının sağlanmasında, her konuda destek olan ve danışmanlığımı yapan hocam Sayın Dr. Öğr. Üyesi Türkan ALTUN'a ilgi ve alakalarından dolayı teşekkür ederim.

Kimya mühendisliği alanındaki gelişmelere katkı sağlayabilmek adına yapmış olduğum bu çalışmayı tamamlamamda gösterdikleri manevi destekleri için aileme teşekkür ederim.

Yüksek lisans tez çalışmalarım süresince sağladıkları maddi destekten dolayı Konya Teknik Üniversitesi BAP Koordinatörlüğüne teşekkür ederim.

Hüseyin ECEVİT
KONYA-2018



İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT	v
ÖNSÖZ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ŞEKİL LİSTESİ	x
ÇİZELGE LİSTESİ	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR	xiii
1. GİRİŞ	1
1.1. Su Kirliliği ve Atık Sular	2
1.2. Ağır Metaller	2
1.3. Atık Sularda Cr(VI) Kirliliği	3
1.4. Adsorpsiyon.....	4
1.4.1. Adsorpsiyon çeşitleri.....	5
1.4.2. Adsorpsiyonu etkileyen faktörler.....	7
1.4.3. Atık su arıtımında adsorpsiyon yönteminin önemi	9
1.4.4. Adsorpsiyon dengesi ve adsorpsiyon izotermi	10
1.4.5. Adsorpsiyon kinetiği	14
1.4.6. Adsorpsiyon termodinamiği	16
1.5. Vişne Çekirdeği	17
1.6. Pirolitik Çar	18
1.7. Kitosan	19
1.8. Fe ₂ O ₃ Nanopartikülleri.....	21
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	22
3. MATERYAL VE YÖNTEM	27
3.1. Kullanılan Adsorban ve Kimyasal Maddeler	27
3.2. Kullanılan Cihazlar	28

3.3. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Kimyasalların Hazırlanması	28
3.4. Vişne Çekirdeği Kabuğu Pirolitik Çarı-Kitosan Kompozit Boncuklarının (K-VÇKÇ) Hazırlanması	29
3.4.1. Boncukların çapraz bağlanması	30
3.5. Vişne Çekirdeği Kabuğu Pirolitik Çarı-Kitosan-Fe ₂ O ₃ Nanopartikülü Kompozit Boncuklarının (Fe-K-VÇKÇ) Hazırlanması	30
3.5.1. Boncukların çapraz bağlanması	31
3.6. Adsorbanların Fiziksel ve Kimyasal Yapı Analizleri	31
3.6.1. Elementel analiz	32
3.6.2. FTIR analizi	32
3.6.3. SEM analizi	37
3.6.4. EDX analizi	40
3.6.5. Yüzey özellikleri analizi	42
3.7. Hazırlanan Adsorbanların Cr(VI) Adsorpsiyonu Çalışmaları	44
3.7.1. Adsorban miktarının adsorpsiyona etkisi	44
3.7.2. Başlangıç Cr(VI) konsantrasyonunun adsorpsiyona etkisi	45
3.7.3. Temas süresinin adsorpsiyona etkisi	45
3.7.4. Çözelti pH'sının adsorpsiyona etkisi	45
3.7.5. Sıcaklığın adsorpsiyona etkisi	45
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA	46
4.1. Adsorpsiyon Parametrelerinin Değerlendirilmesi	46
4.1.1. Adsorban miktarının Cr(VI) adsorpsiyonuna etkisinin incelenmesi	46
4.1.2. Başlangıç Cr(VI) konsantrasyonunun adsorpsiyona etkisinin incelenmesi ve adsorpsiyon izoterm modellerinin uygulanması	48
4.1.3. Temas süresinin Cr(VI) adsorpsiyonuna etkisinin ve adsorpsiyon kinetiğinin incelenmesi	54
4.1.4. Çözelti pH'sının Cr(VI) adsorpsiyonuna etkisinin incelenmesi	58

4.1.5. Sıcaklığın Cr(VI) adsorpsiyonuna etkisinin incelenmesi ve termodinamik parametrelerin hesaplanması	59
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	62
5.1. Sonuçlar.....	62
5.2. Öneriler	64
KAYNAKLAR.....	65
ÖZGEÇMİŞ.....	74



ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon.....	6
Şekil 1.2. Vişne çekirdeği fotoğrafı	18
Şekil 1.3. Pirolitik çar.....	18
Şekil 1.4. Kitinin ve kitosanın yapıları.....	19
Şekil 1.5. Kitosanın glutaraldehit ile çapraz bağlanması	20
Şekil 3.1. Piroliz düzeneği.....	27
Şekil 3.2. Vişne çekirdeği kabuğundan pirolitik çarı elde edilme şeması.....	27
Şekil 3.3. K-VÇKÇ boncukların hazırlanma aşamaları	29
Şekil 3.4. Fe-K-VÇKÇ boncuklarının hazırlanma aşamaları	30
Şekil 3.5. Manyetik karıştırıcının etrafına toplanan Fe-K-VÇKÇ boncukları.....	31
Şekil 3.6. VÇKÇ ve K-VÇKÇ adsorbanlarının FTIR analizleri.....	34
Şekil 3.7. VÇKÇ ve Fe-K-VÇKÇ adsorbanlarının FTIR analizleri	34
Şekil 3.8. VÇKÇ adsorbanının adsorpsiyon öncesi ve sonrasındaki FTIR analizleri.....	35
Şekil 3.9. K-VÇKÇ adsorbanının adsorpsiyon öncesi ve sonrasındaki FTIR analizleri.....	35
Şekil 3.10. Fe-K-VÇKÇ adsorbanının adsorpsiyon öncesi ve sonrasındaki FTIR analizleri...36	
Şekil 3.11. SEM görüntüleri; (a),(b) ve (c): adsorpsiyon öncesi VÇKÇ, (d): adsorpsiyon sonrası VÇKÇ	37
Şekil 3.12. SEM görüntüleri; (a): VÇKÇ, (b) ve (c): K-VÇKÇ, (d): adsorpsiyon sonrası K-VÇKÇ	38
Şekil 3.13. SEM görüntüleri (a): VÇKÇ, (b) ve (c): Fe-K-VÇKÇ, (d): adsorpsiyon sonrası Fe-K-VÇKÇ	39
Şekil 3.14. VÇKÇ için; (a) adsorpsiyon öncesi EDX spektrumu, (b) adsorpsiyon sonrası EDX spektrumu, (c) adsorpsiyon sonrasında elementlerin yüzey üzerindeki dağılım haritası, (d) adsorpsiyon sonrasında Cr iyonlarının yüzey üzerindeki dağılım haritası.....	40
Şekil 3.15. K-VÇKÇ için; (a) adsorpsiyon öncesi EDX spektrumu, (b) adsorpsiyon sonrası EDX spektrumu, (c) adsorpsiyon sonrasında elementlerin yüzey üzerindeki dağılım haritası, (d) adsorpsiyon sonrasında Cr iyonlarının yüzey üzerindeki dağılım haritası	41

Şekil 3.16. Fe-K-VÇKÇ için; (a) adsorpsiyon öncesi EDX spektrumu, (b) adsorpsiyon sonrası EDX spektrumu, (c) adsorpsiyon sonrasında elementlerin yüzey üzerindeki dağılım haritası, (d) adsorpsiyon sonrasında Cr iyonlarının yüzey üzerindeki dağılım haritası	41
Şekil 3.17. (a) VÇKÇ, (b) K-VÇKÇ ve (c) Fe-K-VÇKÇ adsorbanları için gözenek boyut dağılımı grafikleri.....	43
Şekil 3.18. Adsorpsiyon aşamaları: (a) adsorban üzerine Cr(VI) çözeltisi ilave edilmesi, (b) temas süresi boyunca karışan karışımın temas süresi sonundaki görüntüsü, (c) adsorbanın uzaklaştırılmış olduğu çözelti	44
Şekil 4.1. (a) VÇKÇ, (b) K-VÇKÇ, (c) Fe-K-VÇKÇ için adsorban miktarına karşılık adsorpsiyon grafikleri.....	47
Şekil 4.2. (a) VÇKÇ, (b) K-VÇKÇ, (c) Fe-K-VÇKÇ adsorbanları için, adsorpsiyonun başlangıç Cr(VI) derişimi ile değişimi	48
Şekil 4.3. VÇKÇ adsorbanı için izoterm grafikleri: (a) Freundlich, (b) Langmuir, (c) Scatchard, (d) D-R, (e) Temkin izotermeleri.....	50
Şekil 4.4. K-VÇKÇ adsorbanı için izoterm grafikleri: (a) Freundlich, (b) Langmuir, (c) Scatchard, (d) D-R, (e) Temkin izotermeleri.....	51
Şekil 4.5. Fe-K-VÇKÇ adsorbanı için izoterm grafikleri: (a) Freundlich, (b) Langmuir, (c) Scatchard, (d) D-R, (e) Temkin izotermeleri.....	52
Şekil 4.6. VÇKÇ, K-VÇKÇ ve Fe-K-VÇKÇ için temas süresine karşılık adsorpsiyon grafiği	55
Şekil 4.7. VÇKÇ için kinetik model grafikleri.....	56
Şekil 4.8. K-VÇKÇ için kinetik model grafikleri	56
Şekil 4.9. Fe-K-VÇKÇ için kinetik model grafikleri.....	57
Şekil 4.10. VÇKÇ, K-VÇKÇ ve Fe-K-VÇKÇ için pH değişimine karşılık adsorpsiyon grafikleri.....	58
Şekil 4.11. VÇKÇ, K-VÇKÇ ve Fe-K-VÇKÇ için sıcaklığa karşı $\log K_D$ ve adsorpsiyon yüzdesinin değişimi grafikleri.....	60

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 3.1. Adsorbanların elementel analiz sonuçları	32
Çizelge 3.2. Adsorbanların yüzey özellikleri.....	42
Çizelge 4.1. 55 mg/L başlangıç Cr(VI) derişiminde adsorpsiyon sonuçları	49
Çizelge 4.2. Adsorpsiyon verilerinden yararlanarak bulunan izoterm parametreleri	53
Çizelge 4.3. Bazı adsorbanların Cr(VI) adsorpsiyon kapasiteleri.....	54
Çizelge 4.4. Kinetik model sabitleri.....	57
Çizelge 4.5. Termodinamik parametreler	61



SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

C_0	: Adsorbatın başlangıçtaki konsantrasyonu
C_e	: Adsorbatın konsantrasyonu
q	: Birim adsorban miktarı başına tutulan adsorbat miktarı
q_e	: Deneysel olarak belirlenen birim adsorban miktarı başına tutulan adsorbat miktarı
q_t	: Herhangi bir t anında birim adsorban kütlesi başına adsorplanan madde miktarı
T	: Sıcaklık
R	: Evrensel gaz sabiti
T	: Zaman
R^2	: Korelasyon sabiti
A_s	: Yüzeyde tam bir tek tabaka oluşturmak için adsorbanın birim kütlesinde adsorplanan madde miktarı
K_b	: Adsorpsiyon entalpisi ile ilgili Langmuir izoterm sabiti
K_F	: Freundlich izoterm sabiti, adsorpsiyon kapasitesi
n	: Freundlich izoterm sabiti, heterojenlik faktörü
Q_s	: Scatchard izoterm sabiti, maksimum adsorpsiyon kapasitesi
K_s	: Scatchard izotermi bağlanma sabiti
ϵ	: D-R izoterm sabiti, Polanyi potansiyeli
X_m	: D-R izoterm sabiti, maksimum adsorpsiyon kapasitesi
K	: D-R izotermi adsorpsiyon enerjisi sabiti
E	: Adsorpsiyon enerjisi
A_T	: Temkin izoterm sabiti
b	: Adsorpsiyon ısısı ile alakalı Temkin izoterm sabiti
k_{ad}	: Yalancı birinci mertebeden kinetik model hız sabiti
k_2	: Yalancı ikinci mertebeden kinetik model hız sabiti
h	: Adsorpsiyon başlangıç hızı
ΔG	: Gibbs serbest enerjisi değişimi
ΔH	: Entalpi değişimi
ΔS	: Entropi değişimi
K_D	: Termodinamik denge sabiti
S	: Yüzey alanı
V	: Hacim
D_p	: Gözenek çapı

Kısaltmalar

VÇKÇ	: Vişne çekirdeği kabuğu pirolitik çarı
K-VÇKÇ	: Kitosan-vişne çekirdeği kabuğu pirolitik çarı kompoziti
Fe-K-VÇKÇ	: Fe ₂ O ₃ -kitosan vişne çekirdeği kabuğu pirolitik çarı nanokompoziti
D-R	: Dubinin Radushkevich
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
EDX	: Enerji yayımlı X-Işını
BET	: Brauner-Emmett-Teller
FTIR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
UV	: Ultraviyole (morötesi)
TÜİK	: Türkiye İstatistik Kurumu
WHO	: World Health Organization (Dünya Sağlık Örgütü)

1. GİRİŞ

İklim değişikliklerine bağlı olarak dünyadaki su kaynaklarının azalması, su kaynakları bakımından zengin olan bölgelerde de nüfus artışı dolayısıyla su kirliliğinin artması günümüzün önemli çevre problemlerindedir. 2015 yılında yayımlanan Birleşmiş Milletler Dünya Su Gelişim Raporu'nda 2050 yılında 7 milyar insanın su kıtlığı ile mücadele edeceği belirtilmiştir (Özby ve Kavaklı, 2008; UN-Water, 2015). Dolayısıyla iklim değişikliği ve su kirliliğinin, dünyadaki canlı yaşamının sürdürülebilirliğine yönelik çok önemli bir tehdit olduğu aşikardır. Sulardaki kirliliklerin giderilmesi yönünde, verimliliği arttıracak ve maliyeti azaltacak bilimsel ve teknik ilerlemeler bu tehdidin bertaraf edilmesi için oldukça gereklidir.

Nüfus artışı ve iklim değişikliğinin yanı sıra sanayileşme de dünyadaki su probleminin önemli bir nedenidir. Ancak sanayileşme tüm ülkeler için vazgeçilmez bir ihtiyaçtır ve dünyada sanayi faaliyetleri gün geçtikçe artmaktadır. Sanayi faaliyetlerindeki sürekli artışın sonucu olarak sanayi süreçleri nedeniyle meydana gelen atıklarda da sürekli bir artış meydana gelmektedir. Oluşan bu atıklar hava, su ve toprak kirliliği gibi ciddi çevre sorunlarına neden olmaktadır. Bu atıkların giderilmesi ya da bertaraf edilmesi ise işletmeler için ekonomik anlamda yük oluşturmaktadır. Bu nedenle atıkların değerlendirilmesi ve giderilmesinin yanı sıra bu işlemlerin maliyetlerinin azaltılması yönünde yapılacak olan çalışmalar da büyük bir önem arz etmektedir (Güneş, 2016).

Ağır metallerin oluşturduğu su kirliliği, sanayi atıklarının çevreye verdiği zararları arasında önemli bir yer teşkil etmektedir. Sanayi üretimi süreçleri sonucunda oluşan ağır metal içerikli atık sular birçok çevre probleminin kaynağını oluşturmaktadır (İmdat, 2014). Ayrıca sulardaki yüksek miktardaki ağır metal derişimi, sadece insan yaşamı için değil bütün canlıların yaşamı için de büyük bir tehdittir.

Türkiye'de 2016 yılında imalat sanayi işyerleri, termik santraller, organize sanayi bölgeleri ve maden işletmeleri tarafından alıcı ortama deşarj edilen atık su miktarı, soğutma suyu hariç olmak üzere, toplam yaklaşık 640 milyon m³'tür. Bu miktarın içerisinde arıtılarak deşarj edilen atık su oranı ise %61,7'dir (TÜİK, 2018). Yani 2016 yılında yaklaşık 245 milyon m³ atık su arıtılmadan alıcı ortama deşarj edilmiştir. Bu miktarlar ve oranlar, atık su arıtımı süreçlerinde ve bu süreçlerin maliyetlerinde yapılacak iyileştirmelerin ne kadar büyük bir öneme sahip olduğunu ortaya koymaktadır.

1.1. Su Kirliliği ve Atık Sular

Su kirliliği; su kaynaklarından faydalanmayı büyük oranda engelleyen organik, inorganik, biyolojik ve radyoaktif özelliğe sahip herhangi bir maddenin suya karışması ve suyun nitelik ve yapısında değişikliklere sebep olması olarak tanımlanabilir (Sezer, 2010).

Sanayi tesislerinden deşarj edilip yeterli ölçüde arıtma işleminden geçirilmeyen ağır metal, tuz, pestisit ve deterjan gibi maddeleri içeren atık sular ile yeterli ölçüde soğutma işleminden geçirilmeyen sıcak suların deşarj edilerek doğaya karışması sonucunda oluşan kimyasal değişiklikler ve suya karışan organik maddelerin (kanalizasyon, evsel atıklar, gübre vb.) oluşturduğu değişiklikler suların kirlenmesinin nedenlerindedir (Sezer, 2010).

Su kirliliği, kullanılabilir su miktarının azalmasında önemli bir etkidir. 2023 yılına kadar Türkiye nüfusunun 84 milyonu geçmesi beklenmektedir. Türkiye’de şu anda kişi başına yıllık kullanılabilir su miktarı 1500 m³ civarındadır. Buna göre Türkiye su azlığı yaşamakta olan ülkeler arasındadır ve nüfusun artışıyla su fakiri olma yolundadır (Duman, 2017).

Su kirliliğinin önlenmesi için atık suların deşarj edilmeden önce kontrol edilmesi ve kirliliklerinin çevreye zarar vermeyecek şekilde giderilmesi gerekmektedir. Hukuki olarak, atık suların nitelik ve niceliklerinin kontrolü, kirliliğin azaltılması ve arıtılması, verilen atık su deşarj standartlarına uyulup uyulmadığı hususunun uygun aralıklarla ve düzenli bir biçimde gözlenmesi ve belgelenmesi kirletenin sorumluluk ve yükümlülüğündedir (Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, 2004).

1.2. Ağır Metaller

Ağır metaller, yüksek molekül ağırlığına ve sudan en az beş kat daha yüksek yoğunluğa sahip olan yer kabuğunda doğal olarak bulunan elementlerdir. Ağır metaller; maddenin miktarı, kimyasal yapısı ve maddeye maruz kalma şekline göre, ayrıca maruz kalan kişinin yaş, cinsiyet, genetik ve beslenme durumlarına bağlı olarak toksik etkiler gösterebilmektedir. Özellikle krom, arsenik, kadmiyum, kurşun ve civa metalleri yüksek derecedeki toksisiteleri sebebiyle halk sağlığı açısından öncelikli metaller arasındadır. Bu metaller, düşük konsantrasyonlarda maruz kalınması halinde bile, çoklu organ hasarlarına sebep olan toksik maddeler olarak kabul edilir. Bu metaller ayrıca insanlar için kanserojen olduğu bilinen veya kabul edilen maddeler olarak sınıflandırılmıştır (Tchounwou ve ark., 2012).

Doğada bulunan ağır metaller canlıların bünyelerinde biyolojik olarak birikme eğilimi gösterir ve zehirli etkileri bulunmaktadır. Dolayısıyla ağır metaller, canlı yaşamı açısından büyük bir tehdit unsuru haline gelmektedir. Ag, Cu, As, Be, Cd, Cr, Pb, Mn, Hg, Se, Ni, V, Zn gibi eser miktarları bile toksik etki yapabilen ağır metaller bu etkilerine rağmen endüstriyel proseslerde kullanılmaktadır. Bu nedenle ağır metaller, deşarj edilmeden önce evsel ve endüstriyel atık sularından uzaklaştırılmalıdır (Horsfall ve Spiff, 2005; Alacabey, 2006; İmdat, 2014).

1.3. Atık Sularda Cr(VI) Kirliliği

Sulu çözeltilerinde genellikle Cr(III) ve Cr(VI) formlarında bulunan krom, ağır metallerin arasında toksisite bakımından öne çıkmaktadır ve sularda belirli sınır değerlerden daha yüksek miktarda bulunduğu canlı yaşamına büyük zararlar vermektedir. Krom ve türevleri; elektrokaplama, deri tabaklama, metal kaplama, nükleer santraller, boyama, fotoğraf ve tekstil endüstrilerinde yaygın olarak kullanılmaktadır ve bu prosesler sonucunda sulu ortamlara geçmektedir. Çözeltilerde bulunan Cr(VI)'nın, kanserojenik ve mutojenik etkilerine bakıldığında Cr(III) formuna göre 500 kat daha toksik olduğu gözlemlenmiştir. Su ve çözeltilerde çözülmüş olan kromun, kabul edilebilir limitlere indirilmesinde uygulanan başlıca teknikler; yumaklaştırma, iyon değiştirme, adsorpsiyon, kimyasal redoks tepkimeleri, mikro filtrasyon, membran teknolojileri, evaporasyon, ters osmoz ve doğrudan çöktürmedir. Bunlar arasında iyon değiştirme ve adsorpsiyon teknikleri diğer yöntemlere kıyasla daha ekonomik yöntemler olmasından ve özellikle düşük derişimlerdeki ağır metallerin gideriminde daha etkili olmasından dolayı çözeltilerden krom ve diğer ağır metallerin giderilmesinde kullanılan en yaygın teknikler arasındadır (Dantas ve ark., 2001; İmdat, 2014; Şengül, 2016).

Dünya Sağlık Örgütü tarafından yayımlanan yönergede içme suyundaki Cr(III) ve Cr(VI)'nın insan sağlığına olan etkileri ortaya konmuştur. Buna göre, bir yetişkinin günlük 0,5 – 2 µg Cr(III)'e ihtiyaç duyduğu belirtilmiştir. Bunun yanında, özellikle Cr(VI)'ya maruz kalmak ile kişilerde akut, mutojenik ve kanserojenik etkilerin görülmesi arasında ilişkiler bulunduğu ortaya konmuştur. Ayrıca Uluslararası Kanser Araştırma Ajansı kanserojenlik açısından Cr(VI)'yı Grup 1 (insanlar için kanserojen), metalik krom ile Cr(III)'ü ise Grup 3 (insanlar için kanserojen değil) olarak sınıflandırmıştır. Kromun sağlığa olan etkileri ile ilgili elde edilmiş olan veriler göstermektedir ki; sulardaki Cr(VI) derişiminin maksimum 0,05

mg/L olması durumunda sağlık açısından önemli risklerin meydana gelme olasılığı düşüktür (WHO, 2003).

Yönetmeliklere göre de; içme veya kullanma sularındaki toplam krom miktarı en fazla 0,05 mg/L olmalıdır (İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik, 2005). Küçük ve büyük organize sanayi bölgeleri ve sektör belirlemesi yapılamayan diğer sanayiler için atık suların alıcı ortama deşarj standartlarına göre toplam krom miktarı en fazla 1 mg/L, Cr(VI) miktarı ise 0,5 mg/L olmalıdır. Bunun yanında otomotiv, maden, demir-elik vb. sanayileri için de atık suların alıcı ortama deşarj standartlarına göre toplam krom miktarı 1 ila 2 mg/L, Cr(VI) miktarı ise 0,05 ila 0,5 mg/L değerlerine sahip olmalıdır. Bu sınır deşişimleri sektöre göre verilen aralıklarda değerismektedir (Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, 2004).

1.4. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, sıvı veya gaz fazda bulunan bazı iyon ya da moleküllerin, katı bir fazın yüzeyinde ve gözeneklerinde yoğunlaşması ve zenginleşmesi işleminin tanımıdır. Biriken maddeye adsorbat, adsorptan katıya da adsorban denilmektedir. Adsorpsiyon işleminin, çözümlenen bazı bileşenlerin ayrılmasında kullanılan diğer yöntemlere kıyasla genel olarak daha düşük maliyetli bir işlemdir (Yıldız, 2008).

Adsorpsiyon; havadaki ve sudaki kirlilikleri gidermede çok kullanılan bir yöntemdir. Adsorpsiyon üzerine ilk spesifik araştırmayı ise 1814 yılında T. De Saussure yapmış, adsorpsiyon terimi ise 1881 yılında Kayser tarafından ileri sürülmüştür (Şengül, 2016).

Tüm katılar az ya da çok adsorplama yeteneğine sahiptirler. Adsorblama yeteneği yüksek olan bazı doğal katılar; doğal kabuklar, tarımsal atıklar, kömürler, killer, zeolitler ve çeşitli metal filizleri şeklinde; yapay katılar ise aktif karbon, pirolitik arlar, yapay zeolitler, silika jeller, metal oksitleri, katalizörler ve bazı özel seramikler olarak sayılabilir (Kabasakal, 2001).

İdeal bir adsorbanın özellikleri şunlardır:

- Hareketli fazda çözünmemelidir.
- Sistemdeki maddelerle kimyasal reaksiyona girmemelidir.
- Partikülleri eşit büyüklükte olmalıdır.
- Hareketli faza bağlı olarak aktivitesi istenen düzeyde olmalıdır. Eğer adsorban çok aktif ise (yani çok az su ihtiva ediyorsa veya kuvvetli adsorbansa) maddenin sürüklenmesi

çok yavaş olur, yani madde adsorban yüzeyine sıkıca tutunur. Az aktif adsorbanlarda ise tutunma hemen hemen hiç olmaz (Parlayıcı, 2010).

Adsorplama gücü yüksek olan katılar genellikle gözenekli bir yapıya sahiptirler. Katıların içinde ve yüzeyinde bulunan boşluk, oyuk, kanal ve çatlaklara genel olarak gözenek adı verilir. Katının bir gramında bulunan gözeneklerin toplam hacmine özgül gözenek hacmi, bu gözeneklerin sahip olduğu duvarların toplam yüzeyine ise özgül yüzey alanı denir. Gözenekler küçüldükçe duvar sayısı artacağından özgül yüzey alanı da artacaktır. Bir başka deyişle, özgül yüzey alanının büyüklüğü özgül gözenek hacminin büyüklüğünden çok gözeneklerin büyüklüğüne bağlıdır. Gözeneklerin büyüklük dağılımına adsorplayıcının gözenek boyut dağılımı denir. Bir katının adsorplama performansı, bu katının doğasının yanı sıra özgül yüzey alanı, özgül gözenek hacmi ve gözenek boyut dağılımına bağlı olarak değişmektedir (Sarıkaya, 2008).

1.4.1. Adsorpsiyon çeşitleri

Adsorpsiyon işlemi, süreç üzerinde baskın olan mekanizmaya göre fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon olmak üzere iki ana başlığa ayrılabilir.

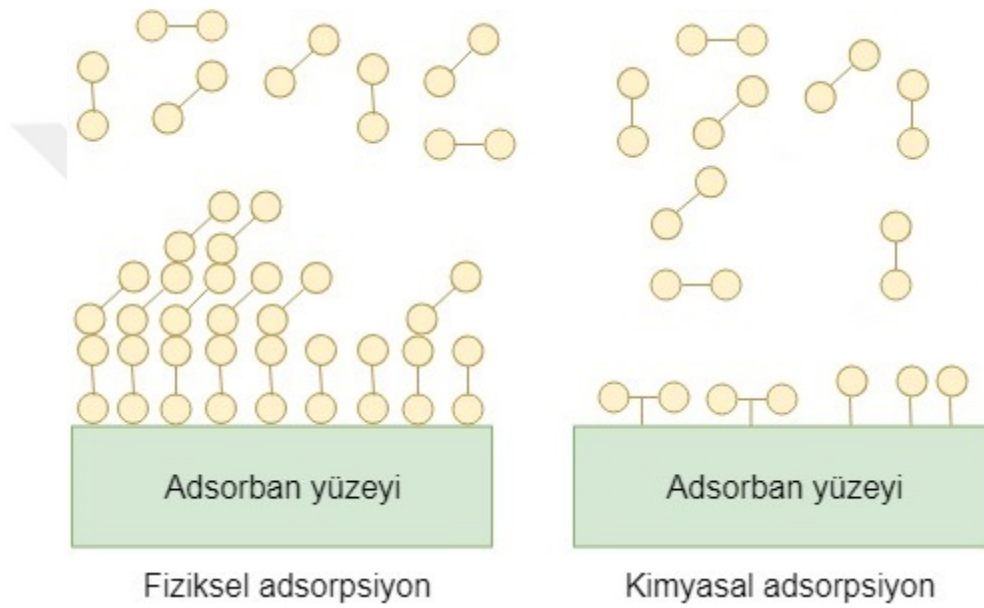
1.4.1.1. Fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyonda tutunan ile tutan bileşenler arasında, dispersiyon veya dipolar etkileşimde olduğu gibi, bir Van der Waals etkileşimi vardır. Van der Waals etkileşimleri uzaktan etkili olmasının yanında zayıf etkileşimlerdir. Fiziksel adsorpsiyon sırasında salınan enerji, taneciğin yoğunlaşma entalpisi ile aynı mertebededir. Böyle küçük enerjiler örgü titreşimleri halinde adsorplanabilirler. Yüzeye bağlanma, molekülün yüzey boyunca çarpıp zıplayarak enerjisini kaybetmesi ve sonuçta tutunma olayının gerçekleşmesi ile meydana gelir (Atkins, 1998). Bu yüzden fiziksel adsorpsiyonda sıcaklık artışı, moleküllerin enerjisini arttıracığından, tutunmayı azaltan bir etkiye neden olur. Bu da adsorpsiyon doğasının ekzotermik (ısı salan) olduğunu göstermektedir (Acharya ve ark., 2009).

Fiziksel adsorpsiyonda adsorbanla adsorbat arasındaki zayıf Van der Waals kuvvetleri sebebiyle adsorbat, çözeltideki konsantrasyonunun azalması sonucu, adsorbandan ayrılabilir. Bu sebeple fiziksel adsorpsiyon tersinirdir (Özgen, 2011). Fiziksel adsorpsiyonda adsorbat molekülleri adsorban yüzeyinde çok tabakalı şekilde adsorplanırlar (Moral, 2006).

1.4.1.2. Kimyasal adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyonda moleküller ve atomlar genellikle kovalent bağ oluşturarak yüzeye yapışırlar ve yüzeyde koordinasyon sayılarını maksimuma çıkaracak yerler bulmaya çalışırlar. Kimyasal adsorpsiyonun bazı hallerinde adsorplanan madde molekülleri ayrışır (disosiyasyon olur) ve yüzeye atomlar veya radikaller olarak bağlanırlar. Örneğin, hidrojen platin üzerinde adsorplandığı zaman hidrojen atomlarına ayrışır. Platin bu sebeple hidrojenleme tepkimeleri için etkin bir katalizördür (Atkins, 1998; Mortimer, 2000).



Şekil 1.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyonda sıcaklık artışı, bağ oluşturmak için gerekli olan çarpışma sayısının artmasını sağlayacağı için, tutunmayı arttırıcı bir etkiye neden olur. Bu da adsorpsiyon doğasının endotermik (ısı alan) olduğunu göstermektedir (Acharya ve ark., 2009).

Kimyasal adsorpsiyonda adsorbat ile adsorban arasında bir denge hali yoktur. Bu nedenle kimyasal adsorpsiyon tersinmez, yani geri dönüşümsüzdür. Kimyasal adsorpsiyonda adsorbat, adsorban yüzeyine yalnızca tek tabakalı şekilde adsorplanır (Özgen, 2011).

1.4.2. Adsorpsiyonu etkileyen faktörler

Adsorpsiyon; adsorbanın yüzey alanı, çözünen maddenin cinsi ve özellikleri, ortam pH'sı, sıcaklık, yabancı bileşenlerin varlığı ve adsorban cinsi gibi parametrelerden etkilenmektedir (Gündüzoğlu, 2008).

1.4.2.1. Yüzey alanı ve gözeneklilik

Adsorpsiyon yüzeyde gerçekleşen bir olaydır. Bu yüzden spesifik yüzey alanı, adsorpsiyonu doğrudan etkileyen bir parametredir. Spesifik yüzey alanı ise; toplam yüzeyin, adsorpsiyona uygun olan kısmı olarak tanımlanabilir (Gündüzoğlu, 2008).

Spesifik yüzey alanının yüksek olması adsorpsiyonu artırır. Dolayısıyla daha iyi öğütülmüş ve daha gözenekli katılar daha iyi adsorpsiyon gerçekleştirir (Buminoğlu, 2014).

Katılardaki gözenekler IUPAC tarafından boyutlarına göre 3 başlıkta sınıflandırılmıştır. Çapı 2 nm'nin altındaki gözenekler mikro gözenek, çapı 2 nm ile 50 nm arasında olan gözenekler mezo gözenek ve çapı 50 nm'den büyük olan gözenekler ise makro gözenek olarak adlandırılmaktadır (Gündüzoğlu, 2008).

1.4.2.2. Çözünen maddenin cinsi ve özellikleri

Lundelis kuralına göre çözünen maddenin çözünürlüğü ile genel olarak adsorpsiyon hızı arasında ters bir ilişki vardır. Çözünürlük artışı çözücü ile çözünen arasındaki bağı kuvvetlendirir, bu sebeple adsorpsiyon derecesi azalır. İstisnalar olmasına rağmen çoğu sistem için bu kural geçerlidir (Gündüzoğlu, 2008).

Çoğunlukla herhangi bir organik bileşiğin zincir uzunluğu arttıkça sudaki çözünürlüğü azalır. Çünkü karbon sayısı arttıkça bileşik hidrokarbona daha çok benzer, bu sayede de çözünenin hidrofobik özelliği artar. Hidrofobik maddeler ise tercihli olarak adsorplanır (Gündüzoğlu, 2008).

İyonlaşma ise adsorpsiyon ile genel olarak ters orantılı bir parametredir. Yüklü türler için adsorpsiyon asgari düzeyde iken nötral türler için ise adsorpsiyon azami düzeydedir. Genel olarak polar bir çözünen, apolar bir çözücüden, polar bir adsorban tarafından verimli bir şekilde adsorplanabilir. Ancak polar bir çözücüden apolar bir adsorban ile adsorpsiyonu verimsizdir (Gündüzoğlu, 2008).

1.4.2.3. Adsorbatın başlangıç derişimi

Adsorbatın derişimi arttıkça birim adsorban miktarı başına düşen adsorbat miktarı da artacaktır. Bu da adsorplanan madde miktarını arttırırken adsorbatın giderim oranını azaltır.

1.4.2.4. Ortam pH'sı

pH, çözeltideki bileşenlerin iyonlaşma derecesini etkilemek suretiyle adsorpsiyonu da etkilemektedir. Hidrojen ve hidroksit iyonları, sıvı adsorpsiyonu işlemlerinde adsorbanlarla etkileşim halinde olduğundan, diğer iyonların adsorpsiyonunu etkilemektedir. Bu sebeple adsorpsiyon, çözeltinin pH'sından etkilenmektedir. Doğal bileşikler (asetik asit, fenol molekülleri, vb.), bu bileşiklerin iyonik formlarına kıyasla (asetat iyonu, fenolat iyonu, vb.) sıvı fazda daha güçlü adsorplamaya eğilimli olmaktadır (Erkut, 2008).

1.4.2.5. Sıcaklık

Adsorpsiyon reaksiyonları genellikle ekzotermik reaksiyonlardır. Bu sebeple sıcaklık düştükçe dengedeki adsorpsiyon kapasitesinin arttığı görülmektedir. Öte yandan, çoğunlukla adsorpsiyon kinetiği, difüzyonla kütle aktarımı ile kontrol edildiği için, sıcaklık artışı dengeye ulaşma hızını çoğunlukla arttırır (Erkut, 2008).

1.4.2.6. Yabancı bileşenlerin varlığı

Suda, atık suda veya çözeltide bulunan adsorplanması istenen maddenin haricindeki organik veya inorganik diğer bileşenler adsorpsiyon üzerinde güçlü bir etkiye sahiptir. Bu etki adsorpsiyon işlemine diğer bileşenlerin müdahil olarak adsorpsiyonu engellemeleri şeklinde veya adsorpsiyonu arttırmaları şeklinde olabilir. Veya farklı bileşenlerin bağımsız farklı etkileri olabilir (Buminoğlu, 2014).

1.4.2.7. Temas süresi

Temas süresi, ortalama adsorpsiyon hızını etkileyen önemli bir parametredir. Adsorban, çevresini saran sıvı filmdeki maddeyi hızla adsorplar. İlk temas anında adsorbanın kapasitesi yüksek olduğu ve adsorbanı çevreleyen sıvı filmdeki adsorbat miktarı yüksek

olduğu için adsorpsiyon hızı maksimumdur. Temas süresi ilerledikçe adsorpsiyon hızında düşüş gözlemlenir. Adsorpsiyon işlemlerine ait optimum sürelerin bulunması, özellikle endüstriyel uygulamalar için oldukça önemlidir (Dumanlı, 2011).

1.4.3. Atık su arıtımında adsorpsiyon yönteminin önemi

Atık sulardaki ağır metallerin adsorpsiyon yoluyla uzaklaştırılması, kullanılan adsorbanın cinsine bağlı olarak, diğer ayırma yöntemlerine oranla daha ekonomik ve etkin bir yöntem olarak karşımıza çıkmaktadır. Adsorpsiyon proseslerinin ekonomik olabilmesi, bol miktarlarda bulunan, kolay elde edilebilen ve üretim maliyetleri düşük olan adsorbanların kullanılması ile mümkün olabilmektedir. Bu nedenle, sentetik adsorbanlara alternatif oluşturarak adsorpsiyon faaliyetlerini daha geniş uygulama alanlarında daha ekonomik gerçekleştirebilecek adsorbanların geliştirilmesi konusunda çalışmalar da yapılmaktadır. Özellikle endüstriyel ve tarımsal bazı atıkların adsorban olarak değerlendirilmeleri ile hem atık yönetimi alanında mevcut sorunlara çözüm bulunmakta hem de daha düşük maliyetli adsorbanlar elde edilebilmektedir (Elmas, 2014).

Adsorpsiyon işleminde gözenekli her katı maddenin adsorban olarak kullanılabilmesi için;

- Ekonomik olması,
- Fazla miktarlarda bulunabilmesi,
- Kolay ve ucuz yöntemlerle elde edilebilmesi,
- Fiziksel olarak sağlam olup işlemde geçirilerek tekrar tekrar kullanılabilmesi,
- Adsorpsiyon ortamlarında kararlı yapıda olup, ortam çözücüsü ile kimyasal reaksiyona girmemesi,
- Giderilmesi istenen sıvı ve gazlara karşı adsorpsiyon kapasitesinin yüksek olması,
- Ortamdan uzaklaştırılmak istenen ya da geri kazanımı istenen moleküllere karşı yüksek seçicilikte olması gerekmektedir (Guadalupe, 2008; Elmas, 2014).

Günümüzde birçok araştırmacı; ticari reçinelere oranla daha ucuz olmaları, biyolojik olarak indirgenebilmeleri ve yenilenebilir kaynaklardan gelmeleri vb. gibi birçok avantajları bulunan ve doğal iyon değiştirici kapasiteleri olduğu bilinen tarımsal atık veya yan ürünlerin ağır metal gideriminde kullanılabilmesini belirtmektedirler. Tarımsal atıklar/yan ürünler ve yüksek yapılı bitkilere ait atıklar, ekonomik değerleri bulunmayan, kolaylıkla bol miktarda elde edilebilen materyallerdir. Lignoselülozik yapıları nedeni ile adsorban olarak

kullanıldıklarında ağır metalleri adsorplama yeteneklerinin yüksek olduğu bilinmektedir (Şengül, 2016).

Adsorpsiyon işlemlerinde tarımsal atık olarak bitki yaprakları, ağaç kabukları, çeşitli meyve ve sebze kabukları ile çekirdekleri öğütülerek adsorban olarak kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra bu malzemelerin adsorpsiyon kapasitesinin artırılması için piroliz işleminden geçirilerek pirolitik çar haline getirilmesi ve bu şekilde adsorban olarak kullanılması da yaygınlaşmakta olan bir yöntemdir. Pirolitik çar oluşturmak sayesinde malzemenin içerisindeki karbon oranı ve gözenekliliği artırılmak suretiyle adsorpsiyon kapasitesi artırılmaktadır.

Bu çalışmada da vişne çekirdeğinden elde edilmiş olan pirolitik çar ile çeşitli kompozitler elde edilmiş ve bu kompozitlerin adsorban olarak kullanılması halinde sentetik atık suların Cr(VI) adsorpsiyonundaki verimliliği araştırılmıştır.

1.4.4. Adsorpsiyon dengesi ve adsorpsiyon izotermi

Adsorpsiyon bir denge prosesidir ve çözültide kalan adsorbat derişimi ile katı yüzeye tutulan adsorbat derişimi arasında dinamik bir dengeye ulaşmaya kadar sürer. Dengenin bu durumunda adsorbatın katı ve sıvı fazlarındaki miktarları arasında belirli bir dağılımı vardır. Adsorpsiyon dengesini belirtmek için sabit sıcaklıkta dengedeki çözültide kalan adsorbat derişimine karşı, adsorbanın birim ağırlığında adsorplanan adsorbat miktarı grafiğe geçirilir. Bu şekilde elde edilen bu eğriler adsorpsiyon izotermi olarak adlandırılır (Altun, 2009).

Adsorpsiyon izotermi, bir yüzeye adsorbe olan adsorplanacak madde için denge şartlarını gösterir. Adsorpsiyon izotermi adsorpsiyon sistemlerinin tasarımı için oldukça önemlidir. Genel olarak adsorpsiyon izotermi adsorbanın, adsorplanacak madde ile nasıl etkileştiğini tarif eder ve bu yüzden de adsorbanların optimizasyonu için gereklidir. Bir adsorpsiyon en iyi şekilde izotermiyle anlaşılabilir. Ancak izotermiyle adsorpsiyon hızı hakkında bilgi edinilemez. Bir adsorplayıcının yüzey alanı ve gözenekliliğini anlama açısından adsorpsiyon izotermiyle yararlanır. Adsorban tarafından tutulan maddenin miktarı, tutulan maddenin konsantrasyonunun (C) ve sıcaklığın (T) birer fonksiyonudur (Ünlü, 2004; Avcı, 2017).

Zaman içerisinde birçok araştırmacı, farklı izoterm denklemleri ortaya koymuşlardır. Bir adsorpsiyonun hangi izotermle daha iyi açıklandığının bulunması için deneysel olarak elde edilen veriler tüm izoterm denklemlerine uygulanıp grafiğe dökülür. Verilerin doğrusal bir grafik oluşturduğu (korelasyon katsayısı R^2 'nin 0,95'ten büyük olduğu) izoterm çeşidi o

adsorpsiyon için en uygun olanıdır (Alacabey, 2006; Kayacan, 2007). Bu çalışmada Langmuir, Freundlich, Scatchard, Dubinin-Radushkevich ve Temkin izotermi adsorpsiyon mekanizmasının aydınlatılmasında kullanılacaktır.

1.4.4.1. Langmuir izotermi

Yüzey kimyası alanındaki çalışmalarından dolayı 1932 yılında Nobel Kimya Ödülü'nü kazanan Amerikalı bilim adamı Irving Langmuir (1881-1957) tarafından 1916 yılında kimyasal adsorpsiyon için türetilmiştir. Langmuir, yüzeydeki kimyasal adsorplanmanın tek moleküllü tabaka halinde olduğu, adsorban yüzeyinin homojen olduğu, yüzeye tutunan moleküller arasında herhangi bir etkileşimin olmadığı ve yüzeyde dinamik denge hali olduğu varsayımları ile bu izotermi türetmiştir (Sarıkaya, 2008; Orbak, 2009).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{A_s} + \frac{1}{A_s K_b} \quad (1.1)$$

Denklemden; q_e , birim adsorban kütlesi başına adsorplanan madde miktarını, C_e , adsorplanmadan çözeltide kalan adsorbat madde derişimini, A_s , yüzeyde tam bir tek tabaka oluşturmak için adsorbanın birim kütlesinde adsorplanan madde miktarını, K_b , adsorpsiyon entalpisi ile ilgili sabiti ifade etmektedir (Altun, 2009).

Eşitlik 1.1'deki $\frac{C_e}{q_e}$ 'ye karşılık C_e doğrusal grafiği çizilirse; bu doğrunun eğimi $\frac{1}{A_s}$, y eksenini kesim noktası ise $\frac{1}{A_s K_b}$ değerlerini verir (Altun, 2009).

1.4.4.2. Freundlich izotermi

Temiz ve homojen olmayan katı yüzeylerindeki adsorpsiyonlar için adsorpsiyonun çok tabakalı gerçekleştiği varsayımı ile Alman fizikokimyacı Herbert Max Finlay Freundlich (1880-1941) tarafından Eşitlik 1.2'deki bağıntı ortaya konmuştur (Babel ve Kurniawan, 2004; Nameni ve ark., 2008; Sarıkaya, 2008).

$$n = ac^b \quad (1.2)$$

Bu denklemin logaritmasının alınarak grafiğe geçirilmesi ile elde edilen doğrunun y eksenini kesim noktasından ve eğiminden sırasıyla a ve b sabitleri bulunabilir. Freundlich eşitliğinin çözümlere uygulanması Eşitlik 1.3'teki bağıntı ile verilir (Atalay, 2007; Parlayıcı, 2010).

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (1.3)$$

Burada; q_e , birim adsorban kütlesi başına adsorplanan madde miktarını, C_e , adsorplanmadan çözümlerde kalan adsorbat madde derişimini, K_F adsorpsiyon kapasitesi ile ilgili sabittir, n ise heterojenlik faktörü olarak ifade edilen izoterm sabitidir (Gübbük, 2006; Orbak, 2009).

Çözümlerden adsorpsiyonda kullanılan bu eşitlikte derişim yerine basınç alınarak gaz ya da buhar fazından adsorpsiyon işlemleri için de bu eşitliğin kullanımı sağlanabilir (Atalay, 2007).

Eşitlik 1.3'te her iki tarafın logaritmasının alınması ile bu ifade doğrusallaştırılmış olur. Buna göre Eşitlik 1.3'ün doğrusallaştırılmış hali Eşitlik 1.4'te gösterilmiştir.

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (1.4)$$

Eşitlik 1.4'te $\log q_e$ 'ye karşılık $\log C_e$ 'nin grafiği çizildiğinde elde edilen doğrunun eğimi $\frac{1}{n}$ değerini, doğrunun y eksenini kestiği nokta ise $\log K_F$ değerini vermektedir.

Freundlich izoterminde, adsorplanan madde miktarı basınç veya derişimle hızlı bir şekilde artış gösterir. Sonrasında adsorban yüzeyinin adsorplanan maddenin molekülleri ile doyması nedeniyle bu artış yavaşlar. (Orbak, 2009).

1.4.4.3. Scatchard izotermi

Scatchard analizi ile, adsorplanan maddenin karakteristik özelliklerinin ve çeşitli parametrelerinin incelenmesi açısından Langmuir ve Freundlich izotermine kıyasla daha güvenilir sonuçlar elde edilebilmektedir. Scatchard grafiğindeki eğrilerin doğrusal olması, söz konusu adsorpsiyon işleminin Langmuir modeline daha çok uyduğunu gösterir. Yani, bir adsorpsiyon prosesi için elde edilmiş olan Scatchard eğrisi, Langmuir ve Freundlich

modellerinin uygunluğu hakkında fikir verebilir. Scatchard izoterm denklemi Eşitlik 1.5'teki bağıntı ile ifade edilir (Edebali, 2010):

$$\frac{q_e}{C_e} = Q_s K_s - q_e K_s \quad (1.5)$$

Burada; q_e , birim adsorban kütlesi başına adsorplanan madde miktarını, C_e , adsorplanmadan çözültide kalan adsorbat madde derişimini, Q_s maksimum adsorpsiyon kapasitesini, K_s ise bağlanma sabitini ifade etmektedir (Edebali, 2010).

Eşitlik 1.5 kullanılarak çizilen $\frac{q_e}{C_e}$ 'ye karşılık q_e grafiğinde doğrunun eğimi K_s değerini, y eksenini kestiği nokta ise $Q_s K_s$ değerini verecektir (Altun, 2009).

1.4.4.4. Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermi

D-R izotermi, Dubinin ve Radushkevich tarafından önerilmiş bir modeldir. Langmuir ve Freundlich izoterm analizleri, adsorbsiyon sürecinin fiziksel veya kimyasal özelliği ile ilgili bilgi vermemektedir; buna karşın D-R analizindeki adsorpsiyon enerjisi verisi bu gözlemin kolaylıkla yapılabilmesine imkan sağlamaktadır. Ayrıca aynı tür gözenekli adsorban yapısını referans almaları bakımından D-R izoterm analizi ile Langmuir analizi benzerlik göstermektedir. D-R izotermi Eşitlik 1.6 ile ifade edilmektedir (Babbs ve Griffin, 1989; Yavuz, 2017).

$$\ln q_e = \ln X_m - K\varepsilon^2 \quad (1.6)$$

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (1.7)$$

$$E = (2K)^{-1/2} \quad (1.8)$$

Burada: ε , polanyi potansiyelini; q_e , birim adsorban kütlesi başına adsorplanan madde miktarını; X_m , adsorbanın maksimum adsorpsiyon kapasitesini; C_e , adsorplanmadan çözültide kalan adsorbat madde derişimini; K , D-R izotermi adsorpsiyon enerjisi sabitini; R , evrensel gaz sabitini (8,314 J/mol K); T , sıcaklığı; E , adsorpsiyon enerjisini ifade etmektedir.

Eşitlik 1.6 kullanılarak çizilen $\ln q_e$ 'ye karşılık ε^2 grafiğindeki doğrunun eğiminden K değeri, y eksenini kestiği noktadan da $\ln X_m$ değeri bulunabilir. D-R izotermi ile bulunan K değeri kullanılarak ortalama adsorpsiyon enerjisi (E) değeri, Eşitlik 1.8'den hesaplanabilir.

Hesaplanan ortalama adsorpsiyon enerjisi (E) değeri; adsorpsiyon işleminin fiziksel veya kimyasal olması ile ilgili fikir verir. Hesaplanan E değerinin; 16 kJ/mol'den büyük olması adsorpsiyon prosesi üzerinde partikül difüzyonunun, 8–16 kJ/mol aralığında yer alması kompleks oluşumu ve iyon değişiminin, 8 kJ/mol'den düşük olması durumunda ise fiziksel sorpsiyonun önemli rol oynadığı anlaşılmaktadır (Altun, 2009; El Nemr, 2009; Jain ve ark., 2009).

1.4.4.5. Temkin izotermi

Temkin izoterm modeli; adsorbanın kaplanması ile adsorpsiyon ısısının logaritmik değil lineer olarak azaldığını varsayar. Bu varsayımına göre, adsorban katmanlarında bulunan tüm moleküllerin adsorpsiyon ısı, adsorban/adsorbat etkileşimlerinden dolayı, lineer olarak azalmaktadır (Wang ve Qin, 2005; Vijayaraghavan ve ark., 2006). Temkin izoterm denklemi Eşitlik 1.9'da, bu denklemin doğrusallaştırılmış hali ise Eşitlik 1.10'da gösterilmiştir (El Nemr, 2009).

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(A_T C_e) \quad (1.9)$$

$$q_e = B_T \ln A_T + B_T \ln C_e \quad (1.10)$$

Bu eşitliklerde; C_e adsorplanmadan çözültide kalan adsorbat madde derişimini (mmol/L), q_e birim adsorban kütlesi başına adsorplanan madde miktarını (mg/g), $B_T = (RT)/b$, b adsorpsiyon ısı ile alakalı Temkin sabitini (J/mol), A_T Temkin izoterm sabitini (L/g), R evrensel gaz sabitini (8,314 J/mol K) ve T sıcaklığı (K) ifade eder.

Eşitlik 1.10'a göre $\ln C_e$ değerlerine karşılık q_e değerleri grafiğe geçirilirse elde edilen doğrunun eğiminden $B_T = (RT)/b$ değeri ve y eksenini kesim noktasından da $B_T \ln A_T$ değeri elde edilir.

1.4.5. Adsorpsiyon kinetiği

Adsorpsiyon mekanizması, adsorpsiyon prosesinin verimliliğinin belirlenmesi için oldukça önemli bir veridir ve adsorpsiyon mekanizması hakkında bilgi sahibi olmak adsorpsiyon prosesinin hızı ve verimliliği açısından oldukça önemlidir. Adsorpsiyon kinetiği çalışması, adsorpsiyon mekanizması hakkında bilgi verir ve çözünen maddenin tutunma

oranını ortaya koyar. Sulu ortamlardan çeşitli adsorbanlarla ağır metal ve organik kirliliklerin gideriminde; yalancı birinci mertebeden kinetik model (Lagergren kinetik modeli) ve yalancı ikinci mertebeden kinetik model yaygın olarak kullanılan kinetik modelleridir (Hamadi ve ark., 2001; Aydın ve Baysal, 2006; Kar, 2010).

Adsorpsiyon işleminin hangi kinetik modele uygun olduğu, kinetik model ifadelerinin doğrusallaştırılarak grafikleri çizdirildiğinde korelasyon katsayı değerlerinin (R^2) büyüklüğüne göre belirlenir. Ayrıca kinetik model denklemlerinden hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi (q) değerlerinin deneysel olarak bulunan adsorpsiyon kapasitesi (q_e) değerlerine yakınlığı, kinetik modelin adsorpsiyon kinetik mekanizmasını açıklamadaki uygunluğunun ölçüsüdür.

1.4.5.1. Yalancı birinci mertebeden kinetik model (Lagergren kinetik modeli)

Lagergren (1898) tarafından önerilmiş olan birinci mertebeden kinetik modelinin ifadesi eşitlik 1.11’de görülmektedir.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_{ad}(q - q_t) \quad (1.11)$$

Burada; q , denge anında birim adsorban kütlesi başına adsorplanan madde miktarını; q_t , herhangi bir t anında birim adsorban kütlesi başına adsorplanan madde miktarını ve k_{ad} , hız sabitini ifade etmektedir. 1.11 eşitliği $t=0$ ’dan $t=t$ ’ye, $q_t = 0$ ’dan $q_t = q_t$ ’ye sınır şartları için integre edilirse hız kanunu, Eşitlik 1.12’de verildiği gibi lineer bir denklem haline gelir.

$$\log(q - q_t) = \log q - \left(\frac{k_{ad}t}{2,303}\right) \quad (1.12)$$

Eşitlik 1.12’ye göre zamana karşılık $\log(q - q_t)$ değerleri grafiğe geçirilirse elde edilen doğrusal grafiğin; eğimi $(-k_{ad}/2,303)$ değerini, y eksenini kesim noktası ise $\log q$ değerini verir.

1.4.5.2. Yalancı ikinci mertebeden kinetik model

Adsorpsiyon kinetiğinin tanımlanmasında yaygın olarak kullanılan bir diğer kinetik modeldir ve Eşitlik 1.13’te gösterilmiştir.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q - q_t)^2 \quad (1.13)$$

Burada sınır koşulları $t = 0$ 'dan $t = t$ 'ye ve $q_t = 0$ 'dan $q_t = q_t$ 'ye alınarak integrale Eşitlik 1.14 elde edilir. Bu bağıntı lineer şekilde Denklem 1.15'teki gibi yazılabilir.

$$\frac{1}{(q - q_t)} = \frac{1}{q} + k_2 t \quad (1.14)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{h} + \left(\frac{1}{q}\right) t \quad (1.15)$$

$$h = k_2 q^2 \quad (1.16)$$

Bu eşitlikte h , sorpsiyon başlangıç hızını ifade eder. Eşitlik 1.15'e göre zamana karşılık t/q_t değerleri grafiğe geçirilirse elde edilen doğrusal grafiğin; eğimi $1/q$ değerini, y eksenini kesim noktası ise $1/h$ değerini verir.

1.4.6. Adsorpsiyon termodinamiği

Adsorpsiyonun termodinamik olarak incelenmesi için, adsorpsiyon sırasındaki entalpi değişimi, entropi değişimi, Gibbs serbest enerjisi değişimi ve termodinamik denge sabiti belirlenir (Güneş, 2016).

Reaksiyonun istemliliği adsorpsiyon işlemi gerçekleşirken Gibbs serbest enerjisi'nin (G) azalması veya artmasına göre tayin edilir. Gibbs serbest enerjisinin adsorpsiyon işlemi sırasında azalması (ΔG 'nin negatif olması) adsorpsiyonun istemli olduğunu, yani kendiliğinden gerçekleştiğini belirtir (Liang ve ark., 2010; Güneş, 2016).

Entropi değişimi adsorbanın çekiciliğini ve adsorban ile adsorbat arasındaki ara yüzeydeki düzensizliği hakkında bilgi verir (Kar, 2010).

Entalpi değişiminin pozitif olması adsorpsiyonun ısı alan (endotermik) olduğuna, negatif olması ısı salan (ekzotermik) olduğuna işaret eder. Ayrıca sıcaklık artışı ile adsorpsiyonun artması sistemin ısı alan olduğunun, azalması ise sistemin ısı salan olduğunun bir diğer göstergesidir (Li ve ark., 2005).

Adsorpsiyonun termodinamik parametreleri ise şu şekilde hesaplanabilir:

$$K_D = \frac{q_{\text{adsorban}} \text{ (mmol)}}{C_e \text{ (mmol)}} \quad (1.17)$$

$$\Delta G = -RT \ln K_D \quad (1.18)$$

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad (1.19)$$

Burada; K_D termodinamik denge sabitini, q_{adsorban} adsorplanan madde miktarını, C_e adsorpsiyon sonunda çözültide kalan madde miktarını, ΔG serbest enerji değişimini (J/mol), R ideal gaz sabitini (8,314 J/mol.K), T sıcaklığı, ΔH entalpi değişimini (J/mol), ΔS ise entropi değişimini (J/mol.K) ifade eder.

Eşitlik 1.18'deki ΔG ifadesi Eşitlik 1.19'da yerine yazılarak düzenlenirse Eşitlik 1.20'deki ifade elde edilir.

$$\log K_D = \frac{0,434}{R} \Delta S - \frac{0,434}{RT} \Delta H \quad (1.20)$$

Eşitlik 1.20'ye göre eğer $\log K_D$ 'ye karşılık $1/T$ grafiği çizilirse elde edilen doğrusal grafiğin eğimi $\frac{-0,434 \times \Delta H}{R}$ değerini, doğrunun y eksenini kesim noktası ise $\frac{0,434 \times \Delta S}{R}$ değerini verir. Bu şekilde adsorpsiyonun entalpi, entropi ve serbest enerji değişimleri hesaplanabilir.

1.5. Vişne Çekirdeği

Vişne çekirdeği; vişne meyvesinde bulunan, ekonomik değeri olmayan ve bol miktarda bulunan bir tarımsal atıktır. Türkiye'de 2017 yılında toplam vişne üretimi 181.874 ton'dur (TÜİK, 2017). Ağırlığının %14,6'sını çekirdeğinin oluşturduğu vişne meyvesi, çoğunlukla konservelenmiş, dondurulmuş ya da vişne suyu olarak işlenerek kullanılmaktadır. Bu ürünlerin üretimi sırasında ise yüksek miktarlarda atık olarak vişne çekirdeği ortaya çıkmaktadır (Yılmaz ve Gokmen, 2013). Ekonomik değeri olmayan vişne çekirdeğinin; kimyasal hammadde, biyokütle kaynağı veya adsorban vb. olarak kullanılabilirliği, bu atıkların da katma değere dönüşmesini sağlayacaktır.



Şekil 1.2. Vişne çekirdeği fotoğrafı

1.6. Pirolitik Çar

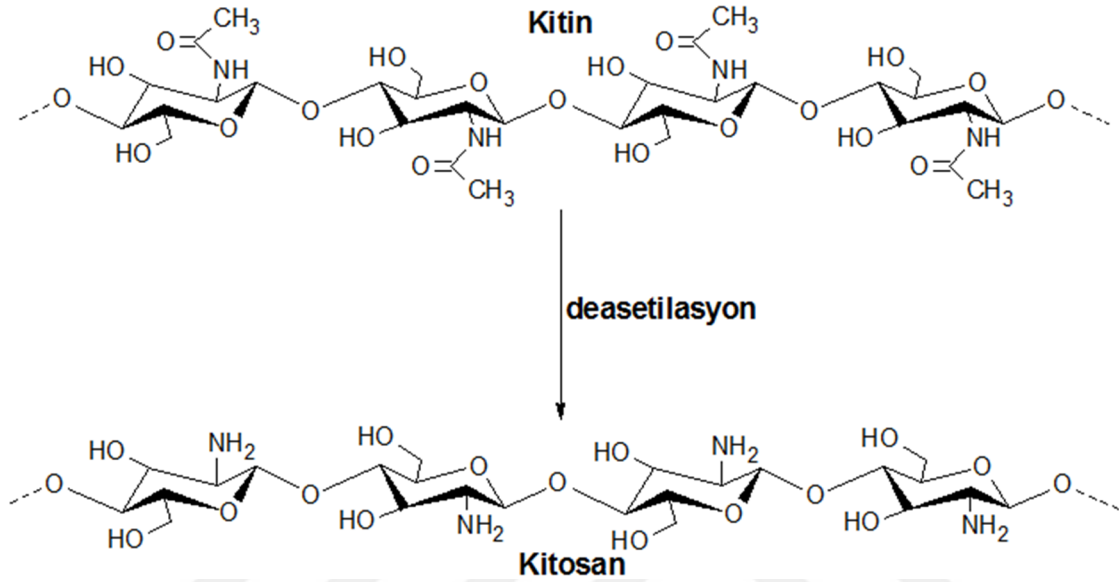
Pirolitik çar, biyolojik kökenli maddelerin fiziksel olarak aktivasyonu ile üretilir. Aktif karbon üretiminde kullanılan kimyasal aktivasyonun aksine fiziksel aktivasyonda hammadde, herhangi bir kimyasal katkı maddesi ile muamele edilmez. Yalnızca karbonizasyon ve kısmi gazlaştırma işlemlerine tabi tutulur. Bu işlemlerle 400 ila 1000°C'lik sıcaklıklara ulaşılır. Bu proses sonucunda hammaddenin; içerisindeki uçucu madde içeriği uzaklaştırılmış, karbon oranı, yüzey alanı ve gözenekliliği artırılmış olur. Bu sayede aktifleştirilmiş olan madde, su ya da hava ile soğutulur (Kar, 2010; Sezer, 2010).



Şekil 1.3. Pirolitik çar

1.7. Kitosan

Kitosan doğal bir biyopolimer olan kitinin deasetile edilmesi ile elde edilen bir kopolimerdir. Kitin ise selülozdan sonra doğada en fazla bulunan biyopolimerdir (Yang ve ark., 2012; Kutlu, 2015). Kitinin ve kitosanın yapıları Şekil 1.4'te gösterilmiştir.



Şekil 1.4. Kitinin ve kitosanın yapıları

Yengeç ve karides gibi kabuklu deniz canlılarının kabuklarında %20 ila %30 oranlarında bulunan kitinin yapısındaki azot oranı, kitine metal tutma özelliği kazandırmaktadır (Kutlu, 2015).

Kitin yapısından asetil gruplarının, deasetilasyon işlemi ile ayrılmasıyla oluşan kitosan, yapısında reaktif amino gruplarını içerir. Düşük pH'larda kitosanın yapısında bulunan serbest amin grupları kolayca protonlanır. Böylece protonlanan amin grupları anyonik boyalar ve metal anyonları ile elektrostatik etkileşime neden olur. Bu nedenle kitosan, atık sulardan anyonik boyalar ile metal anyonların adsorpsiyonunda yüksek performans göstermektedir (Şahin, 2007; Kutlu, 2015).

Kitini çözmek için dimetilasetamid ve lityum klorür gibi toksik özelliğe sahip olan çözücüler kullanılırken kitosan, seyreltik asetik asit ile rahatlıkla çözülebilir. Ayrıca kitosanın pek çok kimyasal tepkime için aktif kısım olan serbest amin gruplarını içermesi kitosanın kitine göre avantajlıdır (Şahin, 2007; Kutlu, 2015).

Kitosanın toksik olmaması, biyoyumlu ve biyobozunur olması, çözmek için zararlı anyonik çözücülere ihtiyaç duyulmaması, yenilenebilir ve bol miktarda olması, katyonik bir

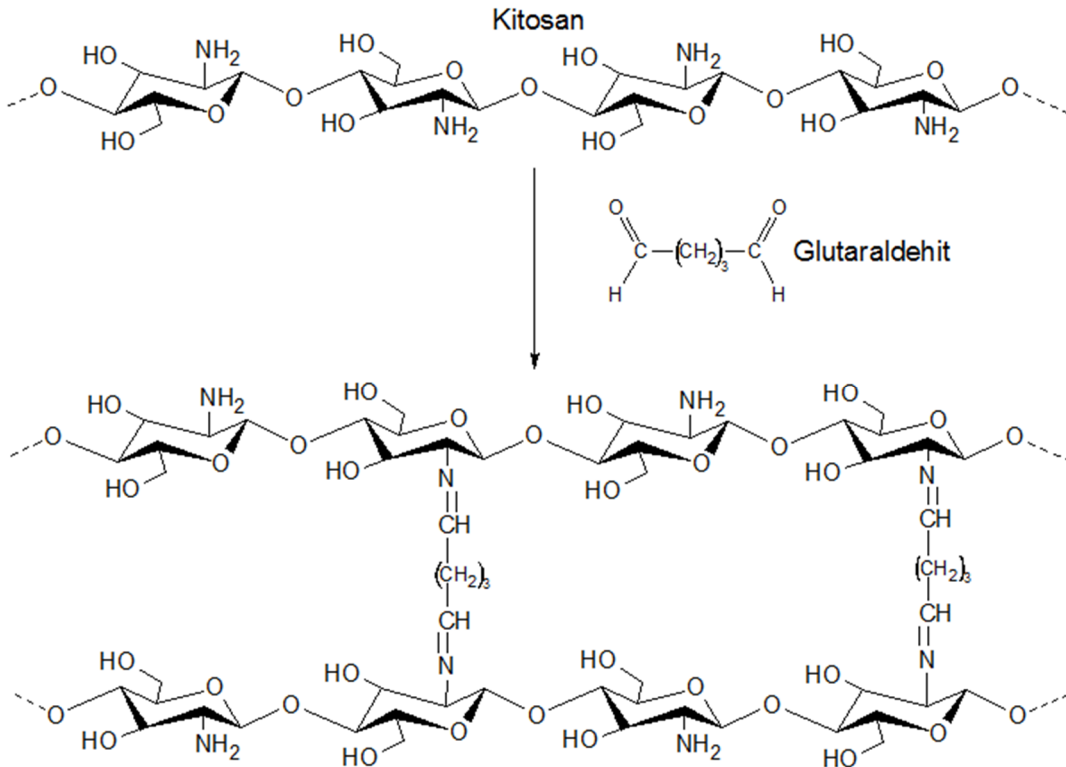
polimer olmasından dolayı negatif yüklü yüzeyler ile kolaylıkla etkileşmesi gibi özellikleri sebebiyle kitosan pek çok uygulamada yaygın olarak kullanılmaktadır (Fernandes ve ark., 2008; Kutlu, 2015).

Ancak; kitosanın kullanım alanı, bu olumlu özelliklerinin yanında mekanik dayanıklılığının zayıf olması sebebiyle sınırlanmaktadır. Kitosanın bazı modifikasyonlar ile fiziksel ve kimyasal özelliklerinin geliştirilmesi ve bu sayede kullanım alanlarının artırılıp performansının iyileştirilmesi amaçlanır. Bu amaçla; organik ve inorganik katkı maddelerinin eklenerek kompozit oluşturulması etkili bir yöntemdir (Kutlu, 2015).

Kompozit oluşturmak için killer, grafen ve karbon nanotüp gibi karbon içerikli maddeler veya metal nanoparçacıkları kullanılan katkı maddelerine örnektir (Kutlu, 2015).

Kitosan matrisli kompozitler; biyosensörler ve elektrokimyasal sensörler, adsorpsiyon uygulamaları, enzimatik uygulamalar, polimerler ve kaplama gibi birçok alanda kullanılmaktadır.

Glutaraldehit, kitosanın çapraz bağlanması için kullanılır. Kitosanda bulunan amin grubu ile glutaraldehitteki aldehit grubu arasındaki Schiff baz tepkimesi sonucu çapraz bağlanma meydana gelir (Kutlu, 2015). Çapraz bağlanma tepkimesi Şekil 1.5'te gösterilmiştir.



Şekil 1.5. Kitosanın glutaraldehit ile çapraz bağlanması

Adsorpsiyon uygulamalarında tarımsal atıklar gibi doğal malzemelerin, ham haliyle veya modifiye edilerek kullanımı önemli bir yöntemdir. Ancak bu malzemelerin düşük maliyet avantajına karşılık adsorpsiyon özellikleri her uygulama için yeterli olmamaktadır. Bu sebeple, bu malzemeler kitosan matrisli kompozitlerde katkı maddesi olarak kullanılarak kompozitin dayanımı artırılırken aynı zamanda da yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip adsorbanlar elde edilebilir. Ayrıca; özellikle boncuk yapıları kompozit adsorbanlar kolon çalışmalarında kullanıldığında tıkanma gibi problemlerle daha az karşılaşıldığından endüstriyel uygulamalar için genel olarak daha elverişlidirler.

1.8. Fe₂O₃ Nanopartikülleri

Son zamanlarda manyetik materyallerin adsorban olarak kullanımı üzerine ilgi artmaktadır. Manyetik parçacıkların boyar maddeler ve ağır metallerin adsorpsiyonunda gösterdiği yüksek performans bu ilginin sebebidir. Manyetik adsorbanların, harici bir manyetik alan sayesinde kolaylıkla geri kazanılabilmesi de bu materyallerin avantajlarından. Bu amaçla kullanılan manyetik materyaller arasında Fe₂O₃ ve Fe₃O₄ nanopartikülleri öne çıkmaktadır (Rocher ve ark., 2010; Jiang ve ark., 2013).

Atık su arıtımında adsorban olarak kullanımında Fe₂O₃ nanopartikülleri, ucuz olması ve toksik olmaması sebebiyle oldukça caziptir (Liu ve ark., 2011). Fe₂O₃ nanopartikülleri birçok ağır metalin ve boyar maddenin adsorpsiyonunda yüksek performans göstermektedir. Tek başına adsorban olarak kullanılabildiği gibi kitosan, kil, aljinat, pirolitik çar, aktif karbon vb. materyaller ile nanokompozit veya nanokompozit boncuk haline getirilerek de adsorban olarak kullanılmaktadır (Ngomsik ve ark., 2009; Tran ve ark., 2010; Liu ve ark., 2011; Cho ve ark., 2012; Jiang ve ark., 2013; Ravi ve Jabasingh, 2018).

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Nitayaphat ve Jintakosol (2015) gümüş(I) iyonunun etkili bir şekilde giderimi için düşük maliyetli bir adsorban olarak kitosan/bambu çarı kompozit boncuklarını elde etmişlerdir. En yüksek adsorpsiyon veriminin ağırlıkça %50 kitosan içeren kompozit boncuklar ile elde edildiği belirtilmiştir. Kesikli adsorpsiyon deneyleri sonucunda denge temas süresi 180 dk, optimum pH ve adsorban miktarı ise sırasıyla 6 ve 0,4 g/L olarak bulunmuştur. Bu şartlar altında %100 Ag^+ giderimi sağlanmıştır. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi 52,91 mg/g olarak belirlenmiştir.

Pap ve ark. (2016) Pb^{2+} , Cd^{2+} ve Ni^{2+} giderimi için vişne ve kiraz çekirdeklerinden hazırlanmış olan çevre dostu aktif karbonun adsorpsiyon potansiyelinin değerlendirilmesi üzerine çalışmışlardır. Aktif karbonun karakterizasyonu; elementel analiz, FTIR, SEM, EDX, ve BET yöntemleri ile gerçekleştirilmiştir. BET yüzey alanı $657,1 m^2/g$ 'a karşılık gelmektedir. Kesikli adsorpsiyon denemeleri sonucunda optimum şartlar belirlenmiş olup bu şartlar altında adsorpsiyon yüzdeleri Pb^{2+} için %94,48, Cd^{2+} için %90,61 ve Ni^{2+} için %43,99 olarak bulunmuştur.

Dertli ve ark. (2004) vişne çekirdeğinden çar elde etmiş ve bu çarı nitrik asitle muamele ederek aktif karbon sentezlemişlerdir. Çalışmada aktif karbon sentez şartlarının Cr(VI) giderimine olan etkilerini araştırmışlardır. Vişne çekirdeğinin karbonizasyondan sonra nitrik asitle muamele edilmesinin adsorpsiyonu arttırmasının yanı sıra, muamele süresinin de 12 saate kadar uzatılmasının adsorpsiyon performansını olumlu yönde etkilediği belirtilmiştir.

Nomanbhay ve Palanisamy (2005) kitosan kaplı yağ palmyesi kabuğu çarı ile ağır metallerin giderimi üzerinde çalışmışlardır. Adsorbanın hazırlanması aşamasında kitosan kaplaması yapılmadan önce, yağ palmyesi kabuğu sülfürik asit kullanılarak oksitlenmiştir. Elde edilen adsorban ile belirlenen optimum şartlarda yapılan adsorpsiyon deneyleri sonucunda %92 oranında krom giderimi yüzdesi elde edilmiştir.

Babel ve Kurniawan (2004) oksitleme ajanı modifiyeli ve/veya kitosan kaplı Hindistan cevizi kabuğu çarı ve ticari aktif karbon adsorbanları için Cr(VI) giderimi performanslarını araştırmışlardır. Oksitleme ajanı olarak nitrik asit ve sülfürik asit kullanılmıştır. Adsorpsiyon denemeleri sonucunda nitrik asit modifiyesi ile adsorpsiyon verimi en yüksek değer elde edilmiştir. Bundan sonra kitosan kaplı ve sülfürik asit modifiyeli adsorbanlar ve sonrasında da sadece sülfürik asit modifiyeli adsorbanlar en yüksek verim değerlerini vermişlerdir.

Sargin ve ark. (2015) biyobozunur polen ile kitosanı asetik asit çözeltisinde karıştırarak metanol ve NaOH içeren çözeltiye damlatmak suretiyle kompozit boncuklarını

oluşturmuşlar ve bu kompozit boncukların Cd(II), Cr(III), Cu(II) ve Zn(II) metal iyonlarının gideriminde verimli bir şekilde kullanılabilceğini belirtmişlerdir.

Huang ve ark. (2009) çapraz bağlı manyetik kitosan boncukları ile Cr(VI)'nın adsorpsiyonu denemelerinde çözelti pH'ının 4, adsorpsiyon süresinin 60 dk olduğu durumun adsorpsiyon için optimum şartlar olduğunu belirlemişlerdir. Adsorbana manyetik özellik kazandırmak için Fe₂(SO₄)₃ ve Fe(NO₃)₃ kullanılmıştır. Çalışmaya göre adsorpsiyon işleminin Langmuir modeline ve yalancı 1. mertebeden kinetik modeline uygun olduğu belirlenmiştir. Optimum şartlarda Cr(VI)'nın giderimi 69,4 mg/g olarak bulunmuştur.

Thanh ve ark. (2011) γ -Fe₂O₃ ve α -MnO₂ nanomalzemelerini içeren perlit ile oluşturulmuş nanokompozit adsorbanların As(V) giderimi performansını araştırmışlardır. Elde edilen kompozit adsorbanlar TEM, SEM ve BET-N₂ yöntemleri ile karakterize edilmiştir. BET yüzey alanları saf perlitte kıyaslandığı zaman γ -Fe₂O₃ içerikli nanokompozit için 4 kat, α -MnO₂ içeren nanokompozit için ise 7,1 kat artmıştır. Her iki kompozit için de As(V) adsorpsiyonu için en uygun izoterm Langmuir izotermi olarak bulunmuş ve adsorpsiyon kapasiteleri γ -Fe₂O₃ içerikli nanokompozit için 4,64 mg/g, α -MnO₂ içeren nanokompozit için ise 7,09 mg/g olarak bulunmuştur. Yalnız perlitin adsorpsiyon kapasitesi ise 0,0025 mg/g'dır.

Karaer ve Kaya (2016) metilen mavisi ve reaktif mavi4 adsorpsiyonu için manyetik özellik kazandırılmış kitosan/çar kompozit adsorbanlarının denemesini, bu adsorbanların karakterizasyonunu, adsorpsiyon işleminin kinetik ve termodinamik hesaplamalarını ortaya koymuşlardır. Kompozit adsorbanın hazırlanması için kitosan, Fe(II) (FeCl₃), Fe(III) (FeSO₄) ve çarı asetik asit içerisinde karıştırılarak NaOH çözeltisine damlatmışlar ve kompozit boncukları oluşturmuşlardır. Optimum şartların belirlendiği kesikli adsorpsiyon deneyleri sonucunda, bu şartlar altında metilen mavisi için 318 K'de 500 mg/g ve reaktif mavi4 için 298 K'de 250 mg/g olarak maksimum adsorpsiyon kapasitesini bulmuşlardır.

Edebali (2016) ise yaptığı çalışmada γ -Fe₂O₃ ve α -MnO₂ ile perlit nanokompozit adsorbanlarının Cr(VI) giderimi performansını araştırmıştır. Nanokompozit adsorbanlar SEM ve FT-IR yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Çalışma sonucunda Cr(VI) giderimi için perlitin oldukça düşük olan adsorpsiyon kapasitesine karşılık γ -Fe₂O₃ ve α -MnO₂ ile oluşturulan yapılarda adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 8,64 ve 7,6 mg/g olarak belirlenmiştir. Sonuç olarak Cr(VI) giderimi için makroskopik partikül ilaveleri uygun sonuçlar vermektedir.

Kolodynska ve ark. (2017) demir modifiyeli biyoçar nanokompozitlerinin ağır metal adsorpsiyonu performansını araştırmışlardır. Demir modifiyesi ile adsorbana manyetik özellik kazandırılmıştır. Nanokompozitin elde edilmesi için sıfır değerlikli demir kullanılmıştır.

Sentezlenen nanokompozit ile Cd(II), Co(II), Zn(II), ve Pb(II) metal iyonlarının adsorpsiyon özellikleri ve optimum şartları araştırılmıştır. Nanokompozitler FTIR, SEM, XRD, XPS ve TGA yöntemleri ile karakterize edilmiştir.

Ben Tahar ve ark. (2018) Cr(VI) gideriminde manyetit türevi nanopartiküllerin sentezi ve Cr(VI) adsorpsiyonunda uygulanması üzerine çalışmışlardır. Nanopartiküller $FeCl_2 \cdot H_2O$ kullanılarak sentezlenmiştir. Adsorbanın manyetik özelliği sayesinde Cr(VI) için optimum şartlarda %100'lük bir adsorpsiyon yüzdesi elde edilmiştir.

Ravi ve Jabasingh (2018) yaptıkları çalışmada %90 deasetile edilmiş kitosan ile kaplı manyetik adsorban (Fe_3O_4 -Kitosan) Cr(VI) giderimi performansını ve optimum adsorpsiyon parametrelerini araştırmışlardır. Yapılan çalışmalar sonucunda optimum şartlar; 149,53 mg/L başlangıç derişimi, 5,32 pH, 80 dakika temas süresi, 303 K sıcaklık olarak belirlenmiştir. Bu şartlar altında Cr(VI) giderimi yüzdesi %96,3 olarak bulunmuştur.

Liu ve ark. (2011) α - Fe_2O_3 emdirilmiş kitosan boncukları sentezleyerek sulu çözeltilerden As(III) adsorpsiyonunda kullanımı için optimum şartları belirlemiş ve adsorbanın karakterizasyonlarını yapmışlar. Çalışmada optimum şartlar altında elde edilen maksimum adsorpsiyon kapasitesi 6,18 mg/g ve Langmuir eşitliğinden hesaplanan maksimum adsorpsiyon kapasitesi 9,355 mg/g olarak bulunmuştur. Adsorpsiyonun kinetiği ikinci mertebeden kinetik model ile uyumlu olarak bulunmuştur. Çalışmaya göre kitosan, metal adsorpsiyonunda geniş kullanım alanına sahip olmasına rağmen As(III) giderimi için düşük sorpsiyon kapasitesi göstermektedir. Buna karşın α - Fe_2O_3 ise hem As(III) hem de As(V) için oldukça etkili bir adsorbandır. Sonuç olarak α - Fe_2O_3 emdirilmiş kitosan boncukları ile As(III) iyonları başarılı bir şekilde tutulmuştur.

Tran ve ark. (2010) Kitosan/manyetit (Fe_3O_4) nanokompozit kompozit boncuklarını, sulu çözeltilerden Pb(II) ve Ni(II) iyonlarının uzaklaştırılmasında kullanılmak üzere hazırlamışlar. Çalışmada, elde edilen nanokompozitlerin manyetik yapıları sayesinde, manyetik alan uygulanarak kolaylıkla sudan uzaklaştırılabileceği belirtilmiştir.

Chen ve Wang (2012) nükleer radyoaktif atıklarda bulunan ve ana fizyon ürünlerinden biri olan radyonüklid Sr^{2+} iyonlarının sulu çözeltilerden giderimi için manyetik kitosan boncuklarını sentezlemiş ve adsorpsiyon özelliklerini araştırmışlardır. Çalışmada manyetik kitosanın hazırlanmasında Fe(II) ve Fe(III) kullanılmıştır.

Gupta ve ark. (2012) sıfır değerlikli demir ve kitosan mikrokürelerinin toplam inorganik arsenik gideriminde kullanımını araştırmışlar. Çalışmada; demir ile inorganik arsenik türleri arasında birleşme eğilimi olduğunun bilindiği ve bu yüzden arsenik gideriminde demir yüklü reçine, kum ve aktif karbonun kullanıldığı belirtilmiştir. Çalışma

sonucunda sentezlenen adsorbanın arsenik gideriminde yüksek potansiyelinin olduğu belirtilmiştir.

Jiang ve ark. (2013) sudan Cr(VI) giderimi için γ -Fe₂O₃ nanopartikülleri ile kitosan boncuklarını hazırlamışlar. Manyetik özelliği sayesinde sudan kolaylıkla ayrılabilen bu boncuklar ile Cr(VI) adsorpsiyonu için optimum koşulların belirlendiği çalışma sonucunda maksimum adsorpsiyon kapasitesi 106,5 mg/g olarak bulunmuştur.

Janik ve ark. (2018) tarafından yapılan çalışmada Cr(VI) gideriminde adsorban olarak bir, iki veya üç azot molekülü içeren amino silanlarla modifiye edilmiş grafen oksit denenerek adsorpsiyon yüzdeleri ve kapasiteleri araştırılmıştır. Çalışmalar sonucunda grafen oksit bazlı adsorbanların Cr(III) varlığında ve pH'nın 3,5 olduğu durumda Cr(VI) için yüksek derecede seçici olduğu görülmüştür. En iyi sonucu veren adsorban için Cr(VI) adsorpsiyon yüzdesinin %99,7±2,2 ve maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 13,3 mg/g olduğu belirlenmiştir.

Zhou ve ark. (2009) Hg(II), Cu(II) ve Ni(II) adsorpsiyonunda tiyoüre modifiyeli manyetik kitosan boncuklarının performansını araştırmış ve denge karakterizasyonları ile adsorpsiyonun kinetik çalışmasını ortaya koymuştur. Adsorbana manyetik özellik kazandırmak için Fe₃O₄ sentezlenerek kullanılmıştır. Kullanılan adsorbanın metal iyonlarının adsorplanmasında oldukça iyi performans gösterdiği raporlanmıştır.

Padmavathy ve ark. (2017) yaptıkları çalışmada kitosan/halloysit kili nanokompozit filmlerinin atık sudan Cr(VI) adsorpsiyonu performansını araştırmışlardır. Elde edilen sonuçlar nanokompozitlerin performansının, aynı şartlarda saf kitosanın adsorpsiyon performansından daha iyi olduğunu göstermiştir. Adsorpsiyonun optimum pH değeri 3,0 olarak elde edilmiştir. Adsorpsiyon işleminde optimum adsorban dozu 1,7 g/L, optimum adsorpsiyon süresi ise 70 dakika olarak belirlenmiştir. Bu şartlarda yapılan adsorpsiyon ile %92'lik bir verim ve 37,5 mg/g'lık bir adsorpsiyon kapasitesi elde edilmiştir.

Deng ve ark. (2018) kömürlü güç santrallerinde üretilen kömür uçucu külünün mikrodalga destekli alkali modifiyesi ile birlikte Cr(VI) adsorpsiyonu performansını ve optimum adsorpsiyon şartlarını araştırmıştır. Sonuçlara göre modifiye edilmiş uçucu kömür külünün Cr(VI) adsorpsiyonu Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izotermi ile uyum içerisindedir. Çalışma sonucunda modifiye edilmiş külün adsorpsiyon kapasitesinin asidik şartlarda oldukça yüksek olduğu görülmüştür.

Dinari ve Haghghi (2018) Cr(VI) giderimi için aromatik poliamid ile yüzey modifiyeli ZnO nanopartiküllerinden ultrason destekli nanokompozit sentezini gerçekleştirmişlerdir. ZnO yüzey modifiyesi için s-triazin silan bağlama ajanı kullanılmıştır. Farklı oranlarda poliamit ve ZnO içeren nanokompozitler FT-IR, XRD, FE-SEM, TEM ve

TGA yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Buna göre saf poliamit ile %72'lik bir adsorpsiyon yüzdesi elde edilmesine karşılık %15'lik modifiye edilmiş ZnO ilavesi ile adsorpsiyon yüzdesi %91 olarak elde edilmiştir.

Çankaya ve Sökmen (2016) kitosan biyopolimeri ile organokil haline dönüştürülen sodyum montmorillonit (Na^+MMT) tipi killerden biyonanokompozit hazırlama tekniklerini incelemişlerdir. Yapılan araştırma sonucunda biyopolimer-kil nanokompozitlerinin atık suların temizlenmesi, biyomedikal ve yiyecek paketleme vb. alanlarında kullanım alanı bulabileceği belirtilmiştir.

Sharma ve ark. (2017) kitosan ve poli(aljinik asit) nanohidrojelinin üretimi, karakterizasyonu ve Cr(VI) iyonunun sulu çözeltiden adsorpsiyonunu araştırmışlardır. Sentezlenen hidrojel FT-IR, SEM ve TEM yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Adsorpsiyon deneyleri ile optimum şartlar belirlenmiştir. Optimum şartlar altında hidrojellerin adsorpsiyon yüzdesi %92 olarak bulunmuştur.

Nithya ve ark. (2016) glutaraldehit ile çapraz bağlı kitosan-g-poli(bütül akrilat)/silika jel nanokompozitinin Cr(VI) gideriminde kullanımını araştırmışlardır. Nanokompozit sol-gel metodu ile elde edilmiştir. Nanokompozit adsorban FTIR, XRD, DLS, SEM, BET izotermi yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Adsorpsiyon deneyleri sonucunda optimum şartlar belirlenmiş ve bu şartlar altında %98'lik Cr(VI) giderimi yüzdesi elde edilmiştir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Adsorban ve Kimyasal Maddeler

Yapılan laboratuvar çalışmalarında vişne çekirdeğinin kırılıp içindeki yağlı çekirdek ayrıldıktan sonra kalan kabuğunun azot gazı atmosferinde 500°C sıcaklık, 10°C/dk ısıtma hızı ve 30 dakika alıkonma süresi şartlarında piroliz işleminden geçirilmesi ile elde edilen pirolitik çar; ham hali ile ve bazı kompozit boncukları oluşturularak adsorban olarak kullanılmıştır.

Piroliz düzeneği ve pirolitik çar elde edilme şeması Şekil 3.1 ve 3.2’de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Piroliz düzeneği



Şekil 3.2. Vişne çekirdeği kabuğundan pirolitik çarı elde edilme şeması

Boncuk adsorbanlar, pirolitik çarın sadece kitosanla ve kitosan-Fe₂O₃ nanopartiküllerinin karışımı ile kompozitlerinin oluşturulması yoluyla elde edilmiştir. Pirolitik çarı öğütülerek parçacık boyutu 125 µm altına indirilmiş ve bu şekilde kullanılmıştır.

Çalışmada kullanılan kimyasal maddelerden: Fe_2O_3 nanopartikülleri Inframat (Amerika Birleşik Devletleri); kitosan ve glutaraldehit Sigma Aldrich (Amerika Birleşik Devletleri); potasyum dikromat, etanol, hidroklorik asit, asetik asit ve sodyum hidroksit Merck (Almanya) firmasından temin edilmiştir.

3.2. Kullanılan Cihazlar

- Hassas terazi (Sartorius CP224S)
- pH metre (GLP 22)
- Çalkalayıcı (GFL 3033)
- Çoklu Manyetik karıştırıcı (IKA RO 15)
- UV/VIS spektrometre (UV-1700, Shimadzu)
- Öğütücü (Retsch RM 100)
- Elek seti (Retsch AS 200)
- IR Spektrometre (Nicolet 380)
- Taramalı elektron mikroskobu (SEM) (Hitachi – SU 1510)
- Elementel analiz cihazı (LECO, CHNS-932)
- BET yüzey alanı tayin cihazı (Quantachrome – Quadrasorb Evo 4)

Elementel analiz Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarı'nda yaptırılmıştır. FTIR analizleri Konya Teknik Üniversitesi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi'nde, SEM ve BET analizleri ise Necmettin Erbakan Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde yaptırılmıştır.

3.3. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Kimyasalların Hazırlanması

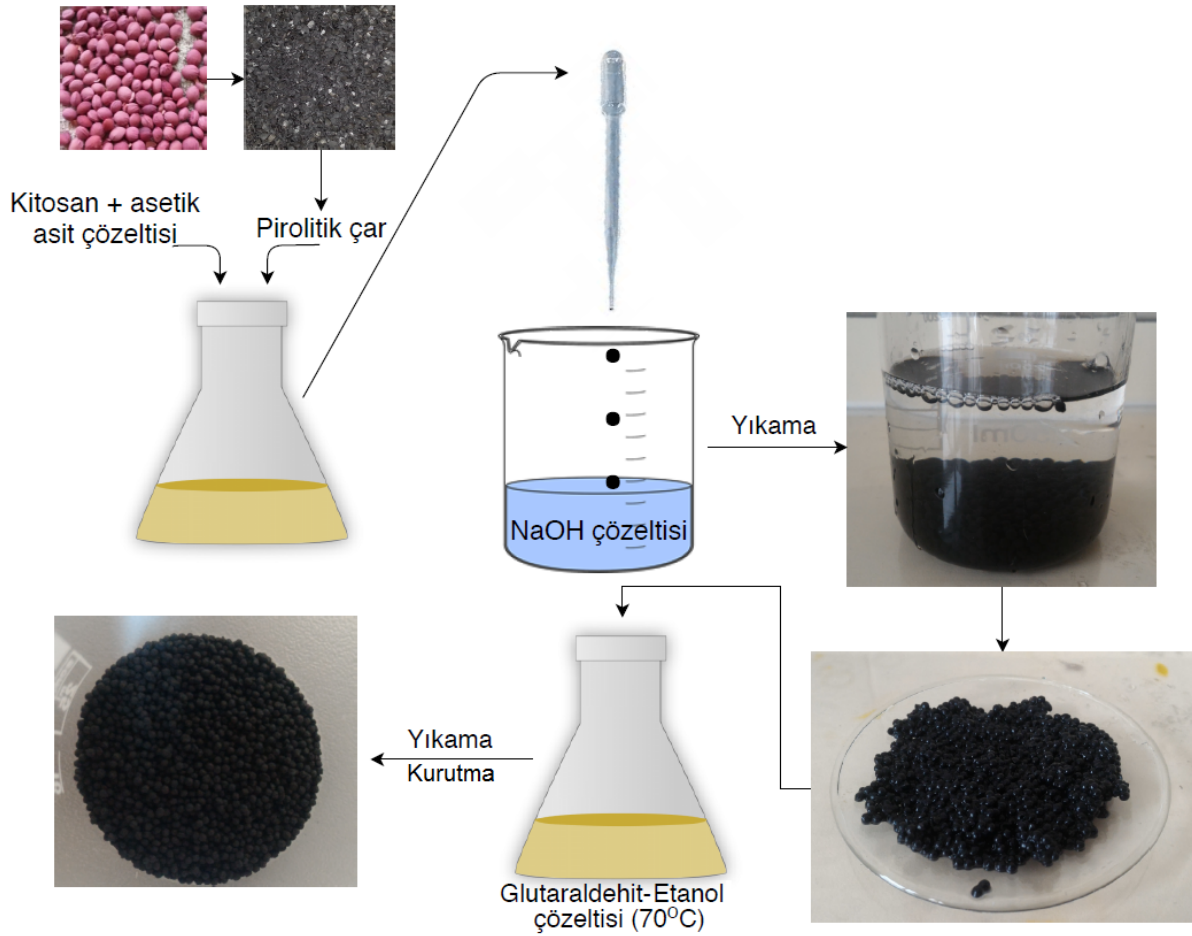
Deneysel çalışmalarda 260 mg/L'lik Cr^{6+} stok çözeltisi hazırlanmıştır. Stok çözeltinin hazırlanması için 0,7355 g $K_2Cr_2O_7$ ultra saf suda çözdürülüp 1 L'ye tamamlanmıştır. Daha sonra elde edilen bu stok çözelti farklı oranlarda seyreltilerek 10, 25, 55, 75, 100, 125, 150, 175, 200 mg/L'lik çözeltiler elde edilmiştir. pH ayarlamalarında 0,1 M HCl ve 0,1 M NaOH çözeltisi kullanılmıştır.

Vişne çekirdeği kabuğundan elde edilmiş olan pirolitik çar (VÇKÇ) öğütücüde öğütülerek parçacık boyutu küçültülmüş, yüzey alanı artırılmıştır. Daha sonra öğütülen

pirolitik çar 125 µm çapındaki elekten elenerek elek altına geçen ve parçacık çapı 125 µm'den düşük olan kısım çalışmalarda kullanılmıştır.

3.4. Vişne Çekirdeği Kabuğu Pirolitik Çarı-Kitosan Kompozit Boncuklarının (K-VÇKÇ) Hazırlanması

Pirolitik çar-kitosan kompozit boncuklarının hazırlanmasında Sargin ve ark. (2015) yaptıkları çalışmada kullandıkları yöntem temel alınmıştır. Boncukların hazırlanma aşamaları Şekil 3.3'te şema halinde gösterilmiştir.



Şekil 3.3. K-VÇKÇ boncukların hazırlanma aşamaları

Bu doğrultuda; 3 g kitosan 150 mL %3'lük asetik asit çözeltisine eklenerek 24 saat karıştırıldı. Bu karışıma 1,5 g pirolitik çar ilave edilerek 2 saat daha karıştırıldı. Elde edilen sıvı karışım 30 g NaOH'in 250 mL suda çözülmesiyle elde edilen çözeltiliye damlatılarak

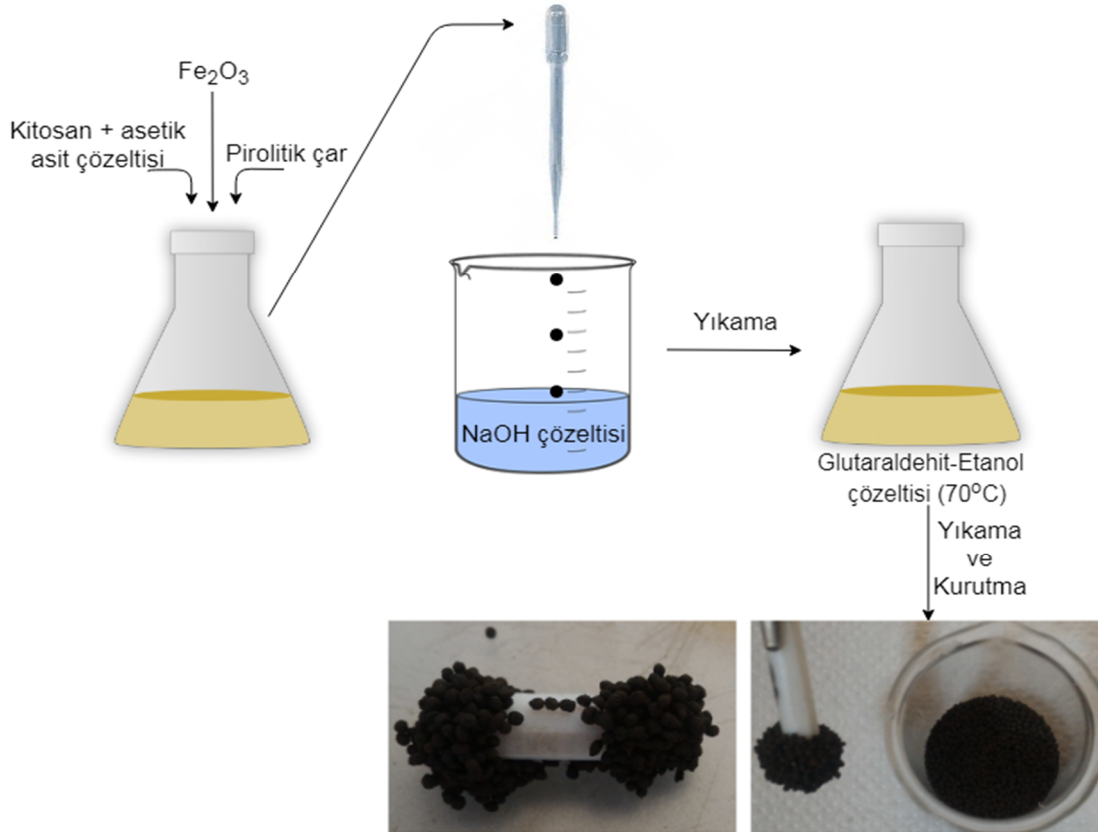
boncuk oluşumu sağlandı. Boncuklar, sertleşmeleri için bir gece çözelti içerisinde bekletildi ve sonra çözülden ayrılarak pH'sı 7 olana kadar yıkandı.

3.4.1. Boncukların çapraz bağlanması

Yıkanan boncuklar 30 mL etanol ve 0,3 mL glutaraldehit içeren çözelti içerisinde 70°C'de 5 saat karıştırılarak boncukların glutaraldehit ile çapraz bağlanması sağlandı. Daha sonra boncuklar süzülüp etkileşmemiş glutaraldehitin uzaklaştırılması için etanol ile, pH'sı 7 olana kadar çeşme suyu ile ve en son olarak da ultra saf su ile yıkandı ve kurutuldu.

3.5. Vişne Çekirdeği Kabuğu Pirolitik Çarı-Kitosan-Fe₂O₃ Nanopartikülü Kompozit Boncuklarının (Fe-K-VÇKÇ) Hazırlanması

Pirolitik çar-kitosan-Fe₂O₃ nanopartikülleri ile kompozit boncuklarının hazırlanmasında Karaer ve Kaya'nın (2016) yaptıkları çalışmada uyguladıkları yöntem temel alınmıştır. Boncukların hazırlanma aşamaları Şekil 3.4'te şema halinde gösterilmiştir.



Şekil 3.4. Fe-K-VÇKÇ boncuklarının hazırlanma aşamaları

Bu doğrultuda; 3 g kitosan 90 mL %3'lük asetik asit çözeltisinde 12 saat karıştırıldı. 4,8 g Fe₂O₃ nanopartikülü 10 mL asetik asit ile çözdürülüp karışıma ilave edildi 2 saat daha karıştırıldı. Daha sonra 3 g pirolitik çar 100 mL %3'lük asetik asit ile karıştırılarak bu karışıma ilave edilerek 3 saat daha karıştırıldı. Elde edilen karışım 30 g NaOH'in 250 mL suda çözdürülmesiyle elde edilen çözeltiye damlatılarak boncuk oluşumu sağlandı. Boncuklar sertleşmeleri için bir gece çözelti içerisinde bekletildi ve sonra çözeltiden ayrılarak pH'sı 7 olana kadar yıkandı.

3.5.1. Boncukların çapraz bağlanması

Yıkanan boncuklar 30 mL etanol ve 0,3 mL glutaraldehit içeren çözelti içerisinde 70°C'de 5 saat karıştırılarak boncukların glutaraldehit ile çapraz bağlanması sağlandı. Daha sonra boncuklar süzülüp etkileşmemiş glutaraldehitin uzaklaştırılması için etanol ile, pH'sı 7 olana kadar çeşme suyu ile ve en son olarak da ultra saf su ile yıkandı ve kurutuldu.

Bu şekilde hazırlanan demir içerikli kompozit boncuklar (Fe-K-VÇKÇ) manyetik özelliğe sahiptir. Şekil 3.5'teki fotoğrafta boncuk adsorbanın manyetik özelliğinin olduğu gösterilmiştir.



Şekil 3.5. Manyetik karıştırıcının etrafına toplanan Fe-K-VÇKÇ boncukları

3.6. Adsorbanların Fiziksel ve Kimyasal Yapı Analizleri

VÇKÇ, K-VÇKÇ ve Fe-K-VÇKÇ adsorbanlarının fiziksel ve kimyasal yapılarını aydınlatmak amacıyla elementel analiz, FTIR analizi, SEM analizi ve BET (Brunauer-Emmet-Teller) yüzey alanı analizi yapılmıştır.

3.6.1. Elementel analiz

Adsorbanların fiziksel ve kimyasal özellikleri belirlenerek Çizelge 3.1’de gösterilmiştir. Analiz sonucuna göre pirolitik çarın kitosanla kompozitinin oluşturulması sonrası yapıdaki karbon oranı %85,20’den %51,66’ya düşmüş, oksijen oranı ise %10,45’ten %36,94’e yükselmiştir. Bunun yanı sıra azot ve hidrojen oranları da artmıştır. Bu veriler, kitosanla kompozit oluşturulmasından sonra yapıda hidroksil, amin vb. fonksiyonel grupların arttığına işaret etmektedir. Pirolitik çarın kitosan ve Fe₂O₃ ile kompozitinin oluşturulması sonucunda ise yalnız kitosanlı kompozite göre karbon, hidrojen ve azot oranlarında düşüş olduğu görülmektedir. Bunun yanı sıra Fe₂O₃ varlığından dolayı malzemede demir ve oksijen oranlarında artış olmuştur. Yapıdaki demir ve oksijen oranlarının toplamı %56,91’dir. Diğer adsorbanlarda ise demir bulunmamaktadır.

Çizelge 3.1. Adsorbanların elementel analiz sonuçları

Numune	%C	%H	%N	%O (+%Fe)	C/O
VÇKÇ	85,20	2,93	1,42	10,45	8,15
K-VÇKÇ	51,66	6,24	5,16	36,94	1,40
Fe-K-VÇKÇ	37,41	3,26	2,42	56,91*	

* Bu değer yapıdaki oksijen ve demir oranının toplamını ifade etmektedir.

3.6.2. FTIR analizi

VÇKÇ, K-VÇKÇ ve Fe-K-VÇKÇ adsorbanları için FTIR analizleri Şekil 3.6, 3.7, 3.8, 3.9 ve 3.10’da gösterilmiştir. Yapılan analizler sonucunda tüm adsorbanlar için 3200-3750 aralığındaki bant O-H ve N-H gerilme titreşimlerinden kaynaklanır (Huang ve ark., 2009; Vanamudan ve Pamidimukkala, 2015; Pap ve ark., 2016). 2850-3021 cm⁻¹ aralığındaki bant alifatik C-H gerilmesinden kaynaklanır (Vanamudan ve Pamidimukkala, 2015). 2000-2200 cm⁻¹ aralığındaki bant alkinlerin –C ≡ C – üçlü bağından kaynaklanmaktadır (Kolodynska ve ark., 2017). 1540-1570 cm⁻¹ aralığındaki C=C titreşim bandı aromatik yapıların varlığına işaret eder (Kar, 2010). 1403 cm⁻¹ civarlarında görülen bant –CH, –CH₂ ve –CH₃ fonksiyonel gruplarının deformasyon gerilmesine işaret etmektedir (Pap ve ark., 2016). 730-875 cm⁻¹ aralığındaki bant C-H eğilmesine aittir (Guo ve Lua, 2000).

K-VÇKÇ ve Fe-K-VÇKÇ grafiklerinde görülen 1617-1637 cm⁻¹ aralığındaki bant aromatik halka yapılarının N-H eğilmesine aittir (Altun ve Parlayıcı, 2017). 1360-1375 cm⁻¹ aralığındaki bant alkol grubundaki –CH titreşimlerine aittir (Chen ve Wang, 2012). 1125-1141 cm⁻¹ aralığındaki kitosanın karakteristik bandı glikozidik (C-O-C) bağlarının gerilme

titreşimi sebebiyle oluşmuştur (Kutlu, 2015; Ravi ve Jabasingh, 2018). 1041-1051 cm^{-1} aralığındaki bant kitosan yapısındaki CH-OH bağlarının gerilme titreşimine aittir (Huang ve ark., 2009; Kutlu, 2015). 1022-1024 cm^{-1} aralığındaki bant ise amino gruplarının C-N bağlarının gerilme titreşimlerine aittir (Kutlu, 2015; Parlayıcı ve Altun, 2017). Bu sonuçlar VÇKÇ adsorbanının kitosan ile kompozitinin oluşturulması sonrası yapısında hidroksil, amin vb. fonksiyonel gruplarda artışın meydana geldiğini göstermektedir.

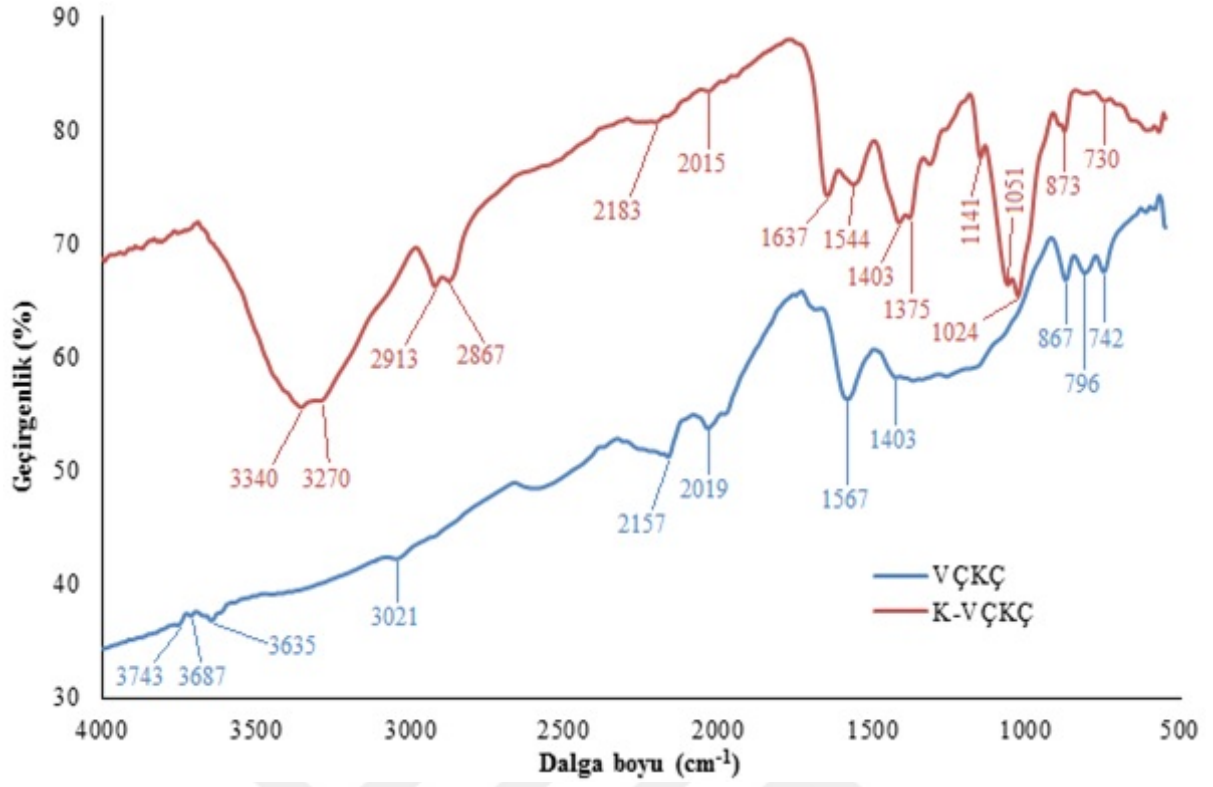
Ayrıca Fe-K-VÇKÇ için 580-665 cm^{-1} bandı yapıdaki Fe-O bağ gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır (Tran ve ark., 2010; Karaer ve Kaya, 2016).

Cr(VI) adsorpsiyonu sonrasında yapılan FTIR analizlerinde adsorbanların ham hallerinde bulunan bazı bantlarda kaymalar gözlemlenmiş, bazı bantların şiddetlerinde artış veya düşüşler olmuştur. VÇKÇ için 3000 cm^{-1} ve üzerindeki bantların, 1500-2200 cm^{-1} aralığındaki bantların ve 867 cm^{-1} 'in altındaki bantların şiddetlerinde düşüşler görülmektedir. Bunun yanında 1100-1400 cm^{-1} aralığında bant şiddetlerinin arttığı görülmektedir.

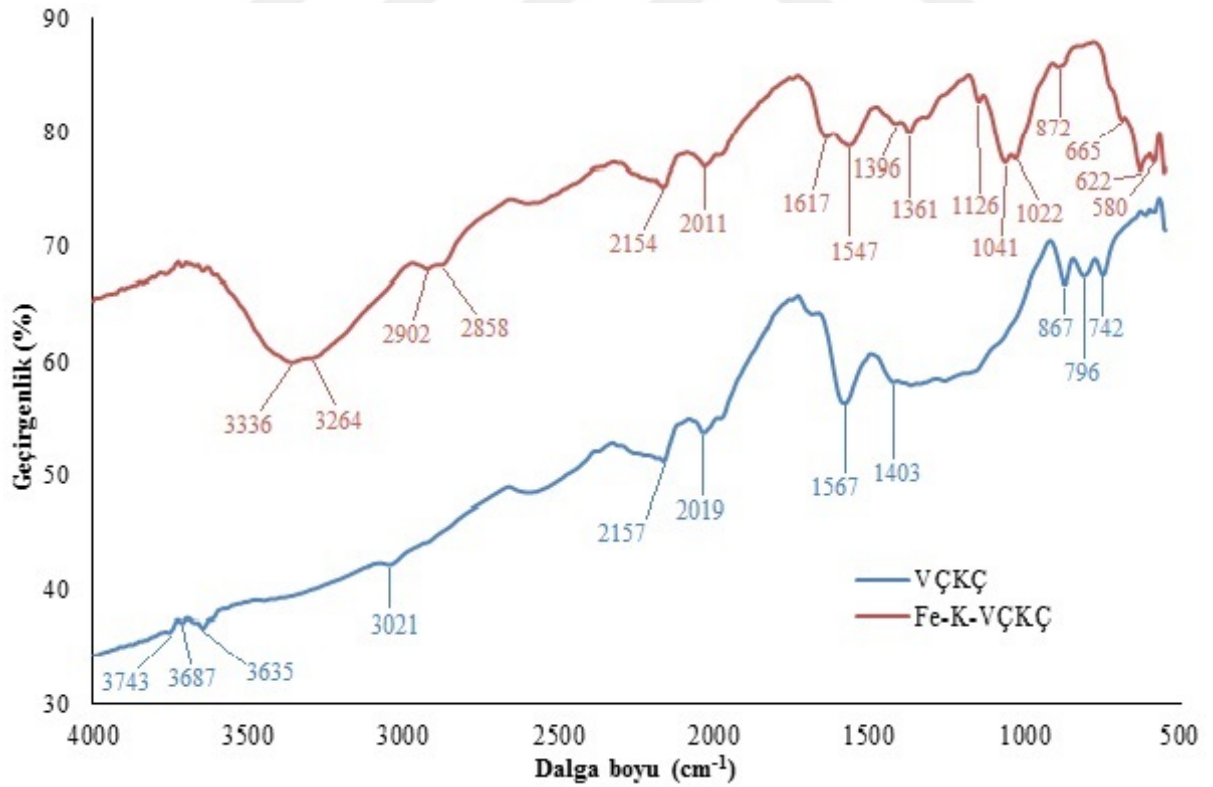
K-VÇKÇ için 3200-3400 cm^{-1} aralığında görülen bant adsorpsiyon sonrasında oluşmamıştır. 2875-2900 cm^{-1} aralığında, 1300-1650 cm^{-1} aralığında, 1020-1060 cm^{-1} aralığında bantların şiddetlerinde düşüşler görülmektedir. Bunun yanında 1100-1300 aralığında da bantların şiddetlerinde artışlar görülmektedir. 2913, 1637, 1544 ve 1403 cm^{-1} 'deki bantların şiddetleri azalarak sırasıyla 2893, 1616, 1529 ve 1380 cm^{-1} 'e kaymıştır. 2183 cm^{-1} 'deki bant ise şiddeti artarak 2150 cm^{-1} 'e kaymıştır.

Fe-K-VÇKÇ için 1361 cm^{-1} 'de görülen bant 1373 cm^{-1} 'e kaymıştır. Yine adsorpsiyon sonrası; 1396 cm^{-1} 'deki bant 1385 cm^{-1} 'e şiddeti artarak kaymış; 1309 cm^{-1} 'de bant oluşmuş 872 cm^{-1} 'deki bant 912 ve 879 cm^{-1} 'deki bantlara dönüşmüş ve şiddeti artmış; Fe-O bağına işaret eden 622 cm^{-1} 'deki bant şiddeti azalarak 646 cm^{-1} 'e kaymış ve 580 cm^{-1} 'deki bant ise oluşmamıştır.

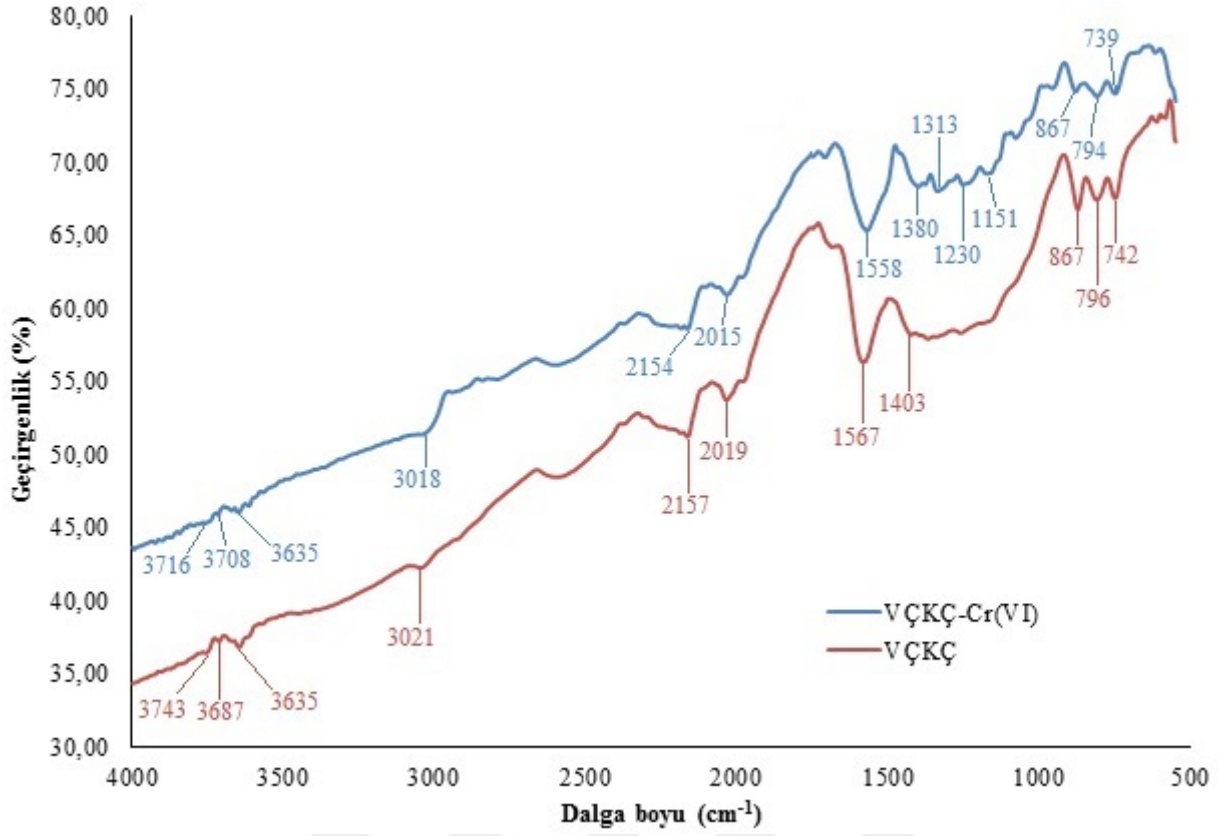
Adsorpsiyon sonrasında C-H, C-N, O-H, C-O, CH-OH, N-H ve Fe-O yapılarına işaret eden bantlarda meydana gelen bu değişimler Cr(VI)'nın yüzeye tutunmasında bu grupların etkili olduklarına işaret etmektedir (Sharma ve ark., 2017).



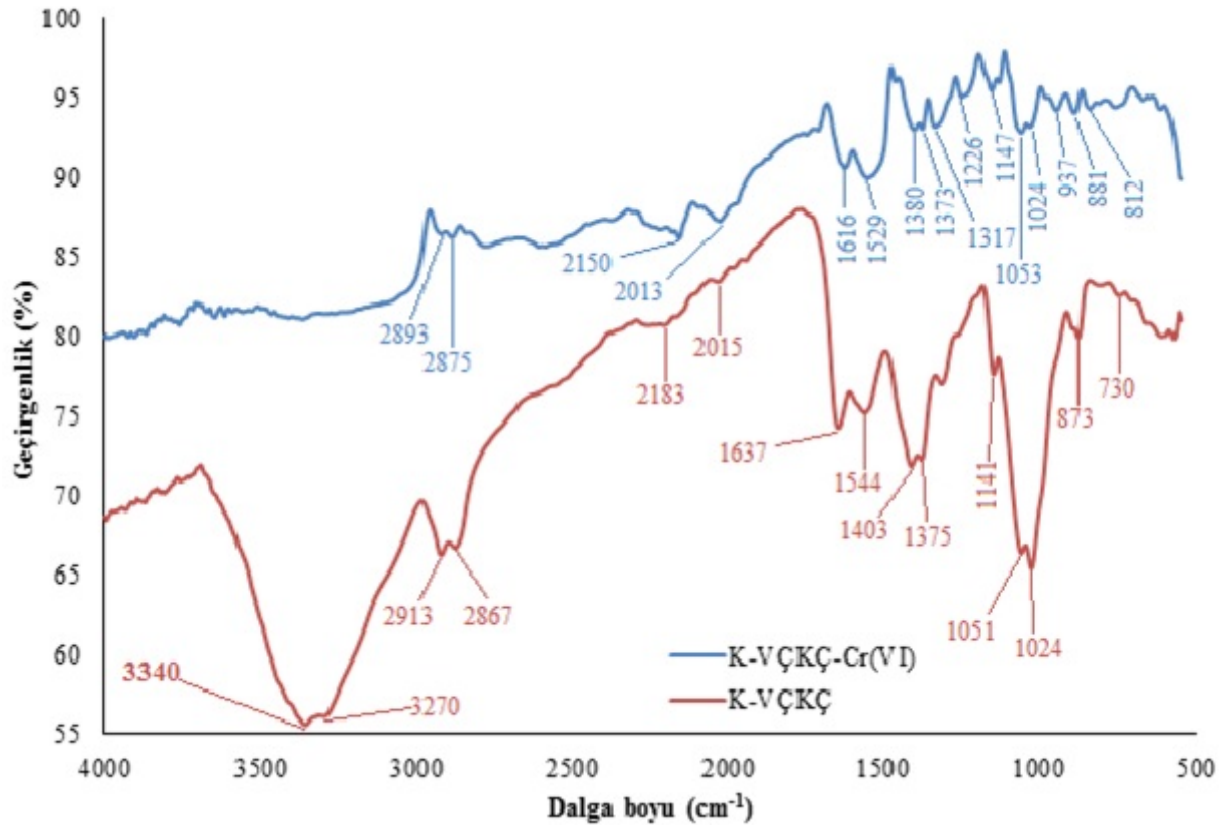
Şekil 3.6. VÇKÇ ve K-VÇKÇ adsorbanlarının FTIR analizleri



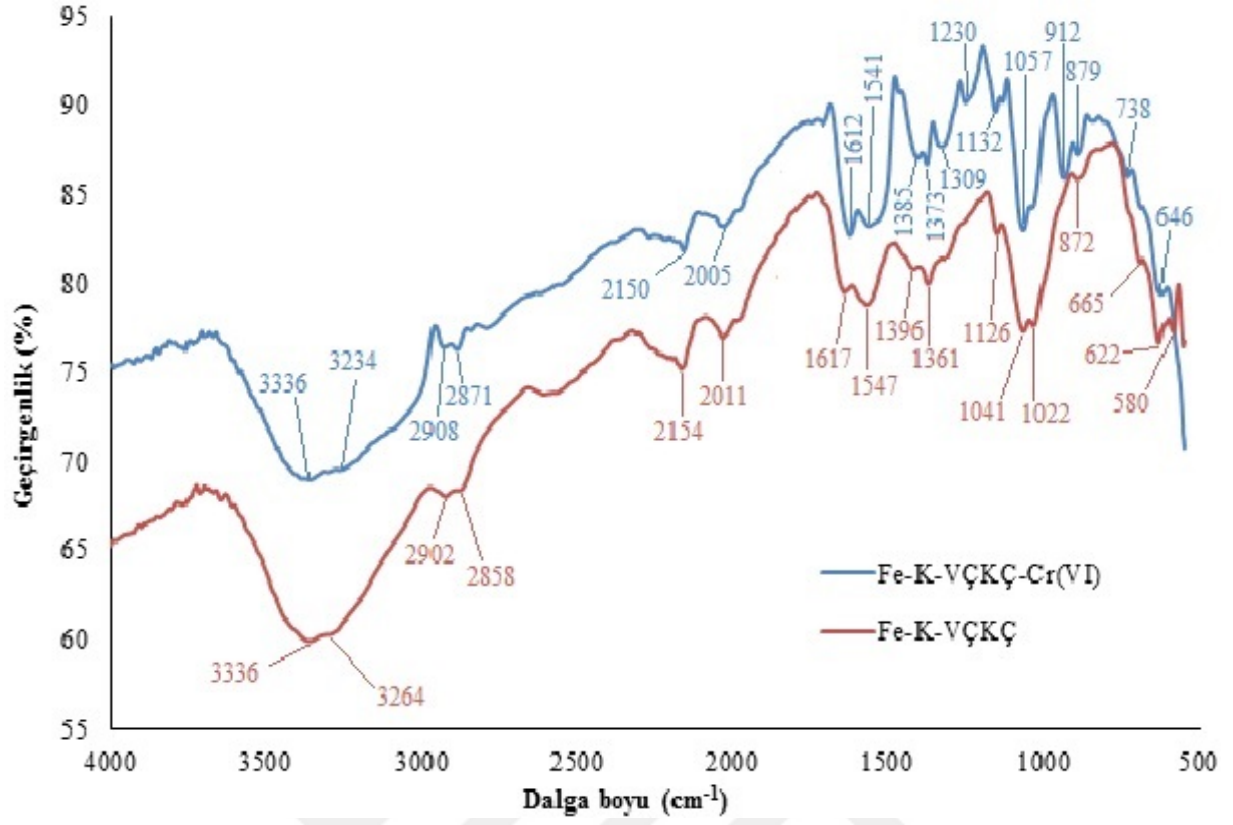
Şekil 3.7. VÇKÇ ve Fe-K-VÇKÇ adsorbanlarının FTIR analizleri



Şekil 3.8. VÇKÇ adsorbanının adsorpsiyon öncesi ve sonrasındaki FTIR analizleri



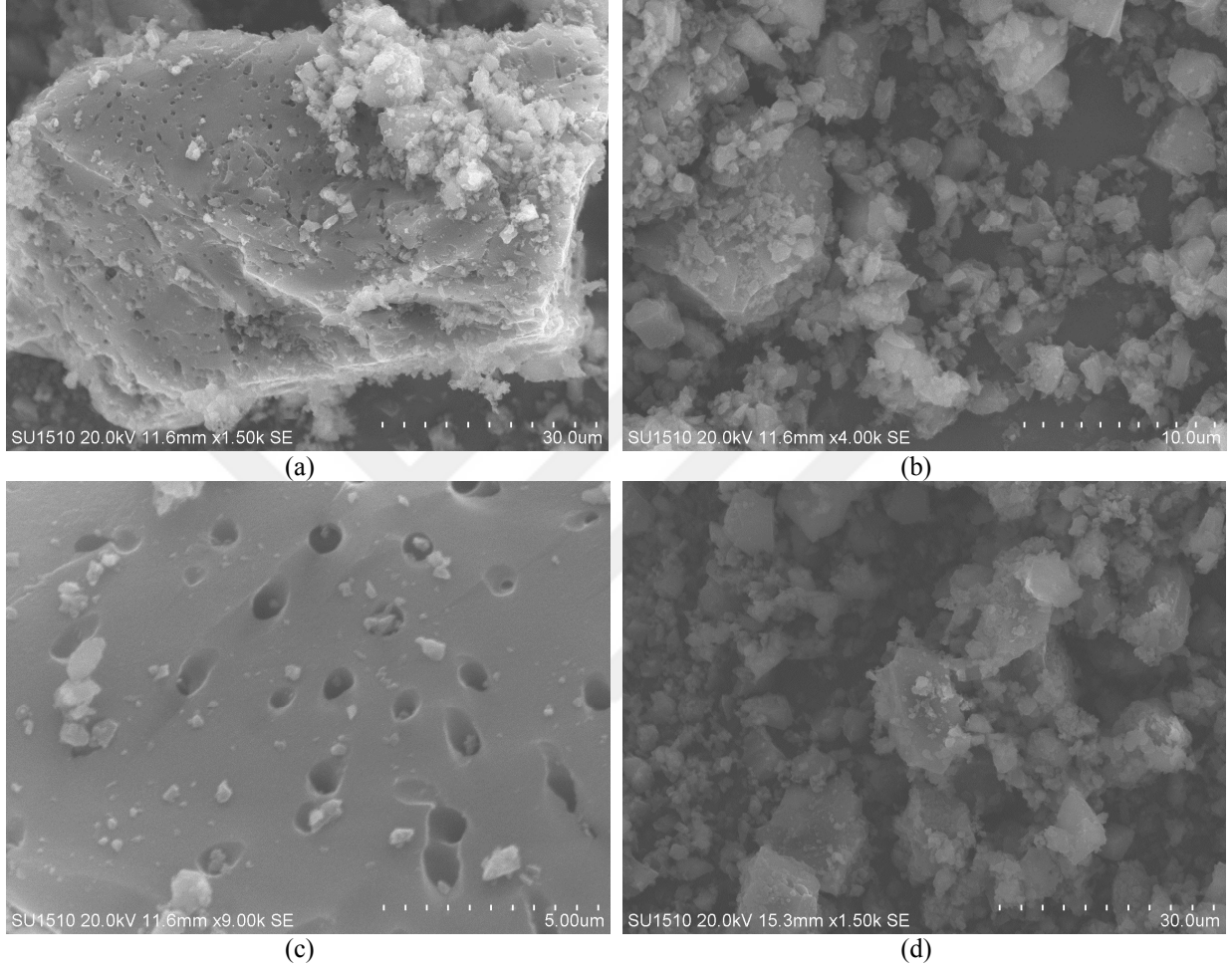
Şekil 3.9. K-VÇKÇ adsorbanının adsorpsiyon öncesi ve sonrasındaki FTIR analizleri



Şekil 3.10. Fe-K-VÇKÇ adsorbanının adsorpsiyon öncesi ve sonrasındaki FTIR analizleri

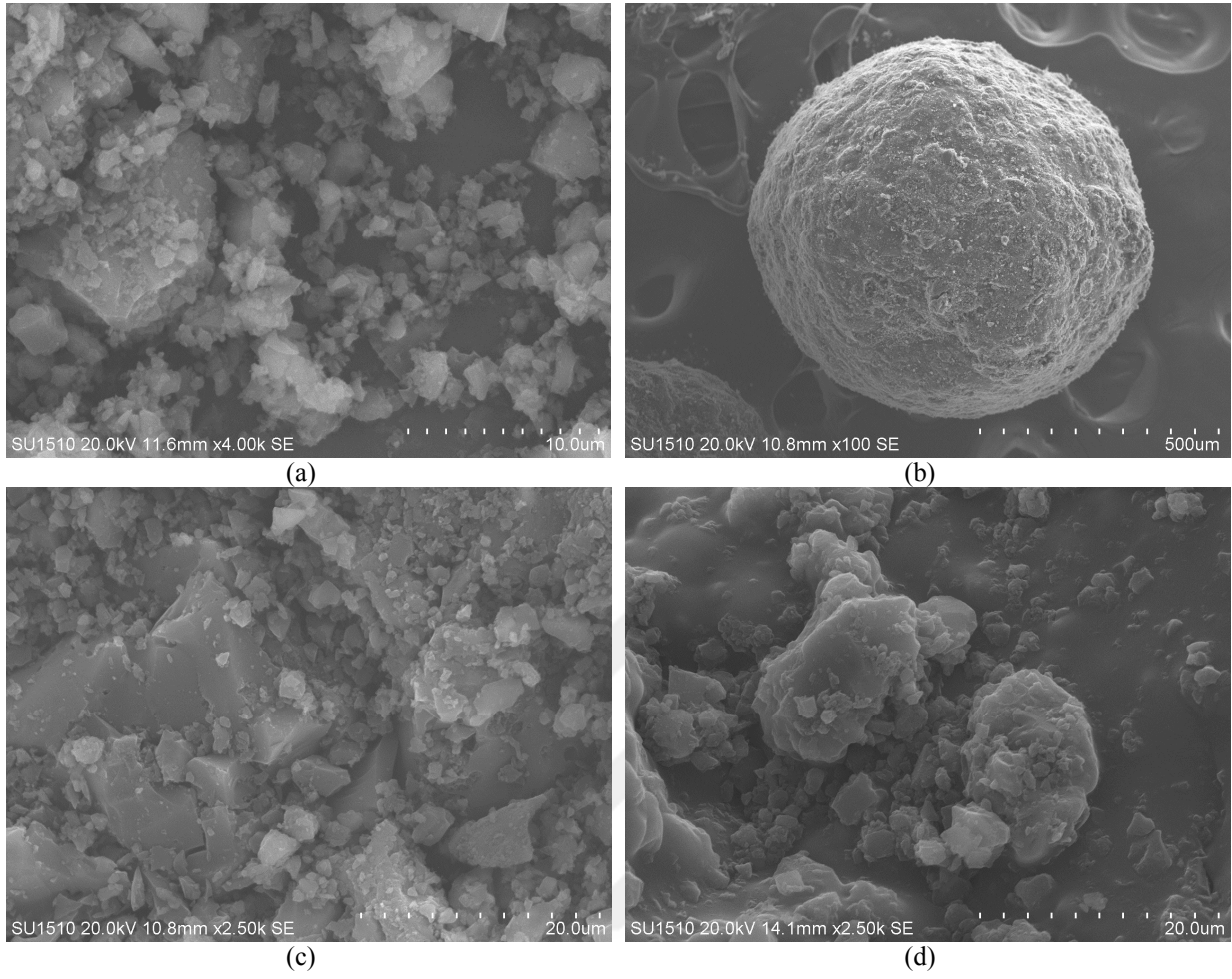
3.6.3. SEM analizi

SEM görüntüleri, VÇKÇ, K-VÇKÇ ve Fe-K-VÇKÇ adsorbanlarının yüzey morfolojisini aydınlatmak için çekilmiş ve Şekil 3.11, 3.12 ve 3.13'te verilmiştir.



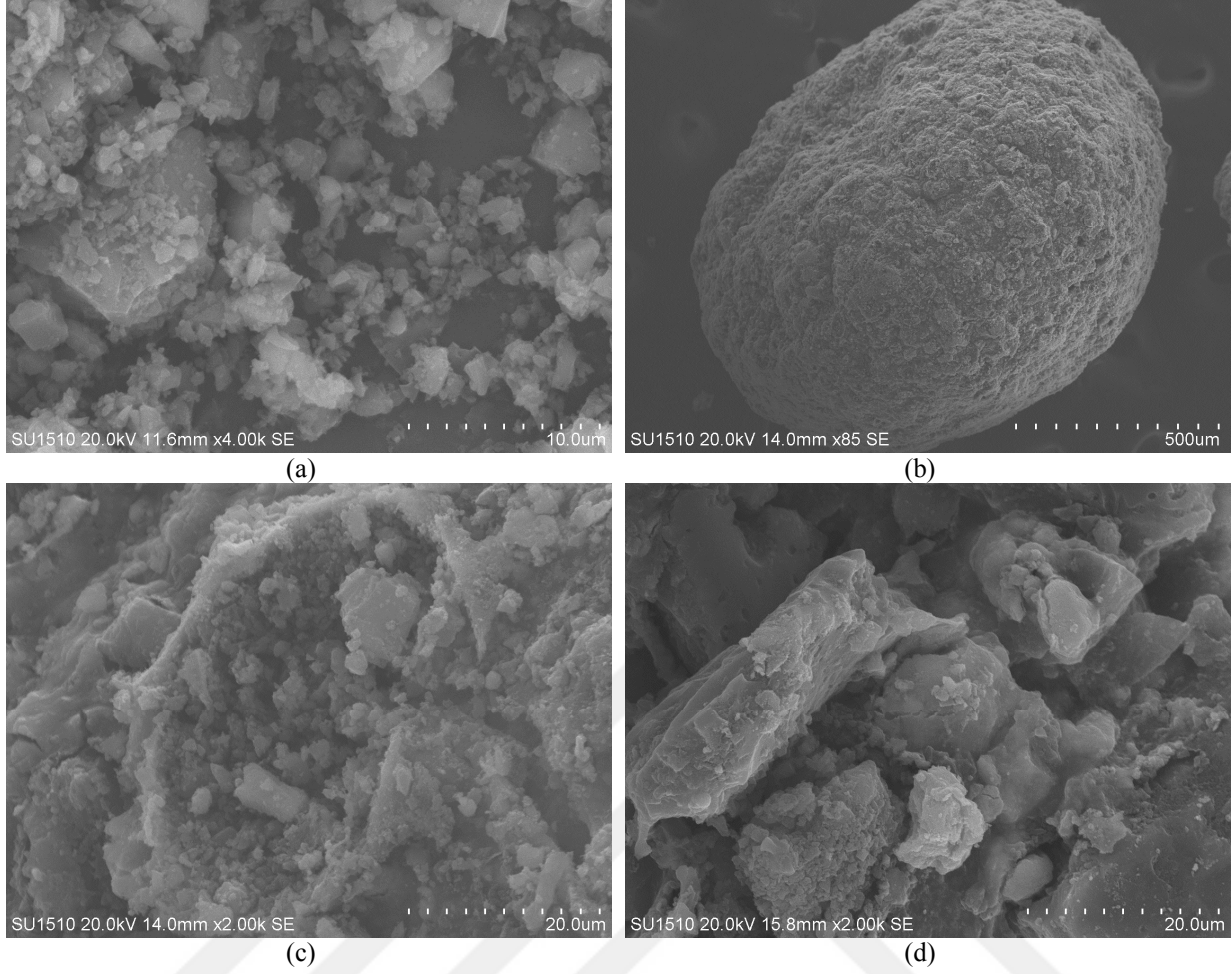
Şekil 3.11. SEM görüntüleri; (a),(b) ve (c): adsorpsiyon öncesi VÇKÇ, (d): adsorpsiyon sonrası VÇKÇ

Şekil 3.11'de VÇKÇ için adsorpsiyondan önce ve sonraki SEM görüntüleri incelendiği zaman; adsorpsiyondan önce daha düz olan adsorban yüzeyinin Cr(VI) adsorpsiyonundan sonra dolduğu ve yüzeyde parçacıklı yapı oluştuğu görülmüştür.



Şekil 3.12. SEM görüntüleri; (a): VÇKÇ, (b) ve (c): K-VÇKÇ, (d): adsorpsiyon sonrası K-VÇKÇ

Şekil 3.12'deki K-VÇKÇ adsorbanının SEM görüntülerinde yüzeyin homojen olduğu görülmektedir. Bu da kitosanın yüzeyde homojen dağıldığını göstermektedir.



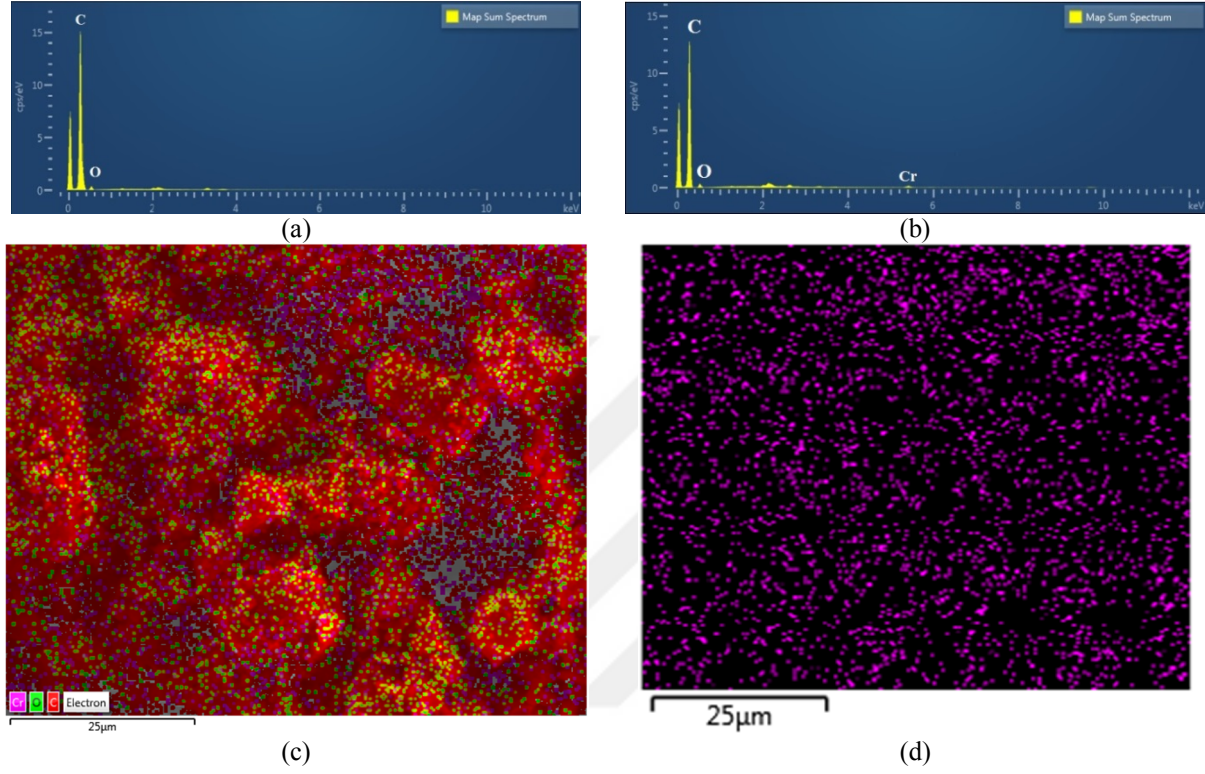
Şekil 3.13. SEM görüntüleri (a): VÇKÇ, (b) ve (c): Fe-K-VÇKÇ, (d): adsorpsiyon sonrası Fe-K-VÇKÇ

Şekil 3.13'te Fe-K-VÇKÇ adsorbanının SEM görüntülerine göre, Fe_2O_3 ilavesi ile adsorban yüzeyinde düzensizliğin ve dolayısıyla adsorbanın yüzey alanının artmış olduğu görülmektedir. Yapıda homojenlikten herhangi bir sapmanın olmaması kitosanın ve demir moleküllerinin homojen dağıldığını göstermektedir. Ayrıca K-VÇKÇ ve Fe-K-VÇKÇ adsorbanları için adsorpsiyon sonrasında yüzeylerinde bazı değişikliklerin olduğu Şekil 3.12 ve 3.13'te görülmektedir.

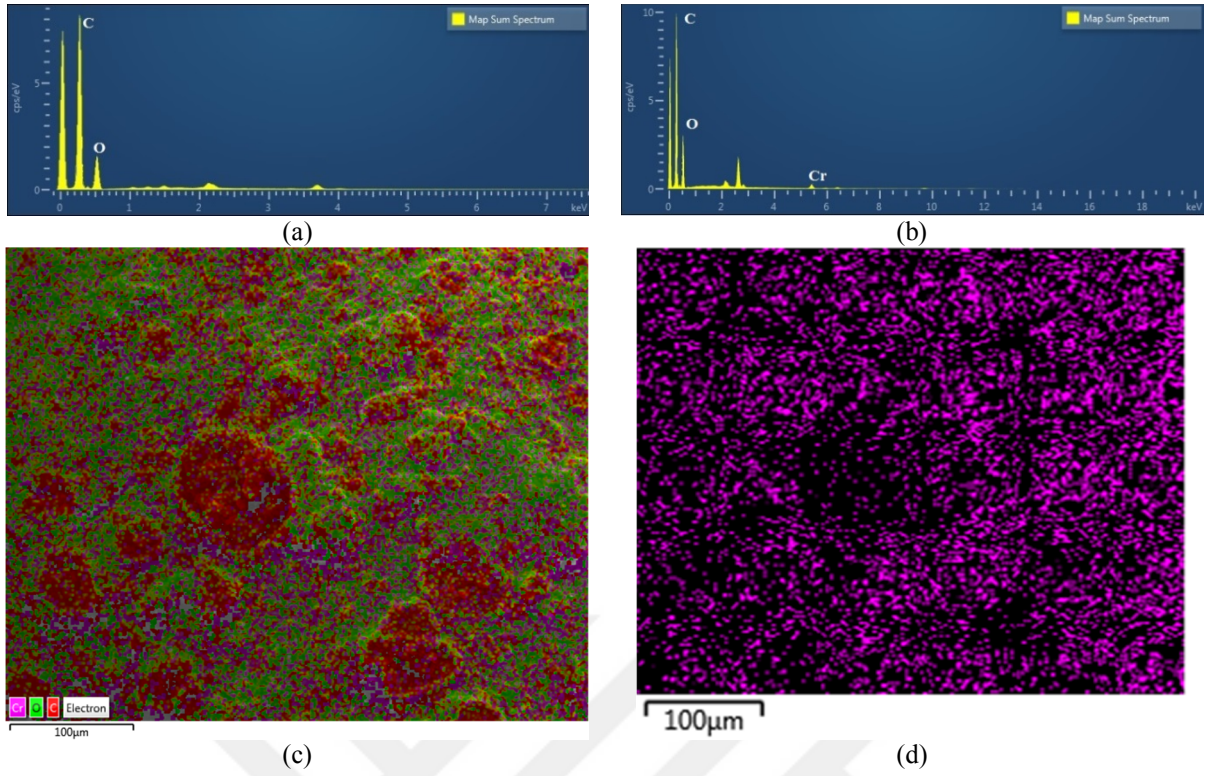
K-VÇKÇ ve Fe-K-VÇKÇ adsorbanlarının SEM görüntüleri incelendiğinde; Cr(VI) yüklemeye önce yüzeylerde daha küçük parçacıklar varken, Cr(VI) yüklemesinin ardından yüzeylerde daha iri parçacıkların oluştuğu ve yüzeydeki boşlukların dolduğu görülmektedir. Bu da adsorbanların yüzeylerinde Cr(VI) adsorpsiyonunun gerçekleştiğini desteklemektedir.

3.6.4. EDX analizi

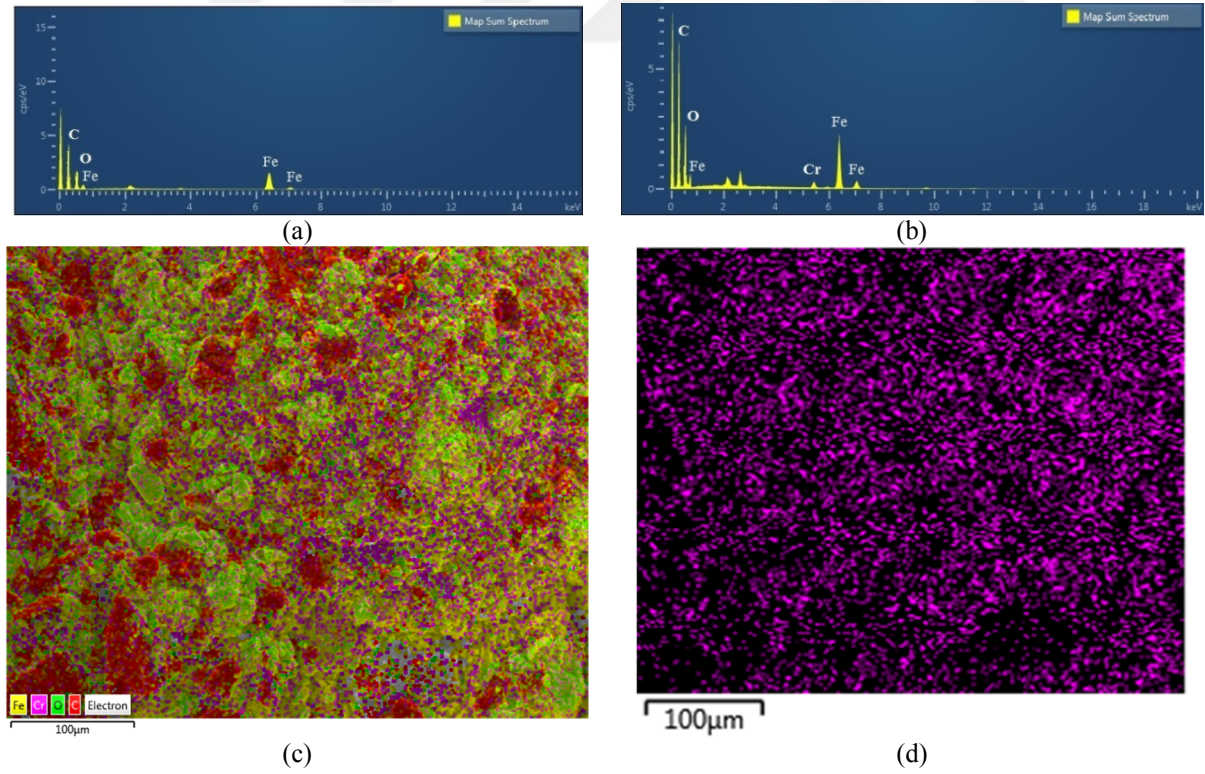
VÇKÇ, K-VÇKÇ ve Fe-K-VÇKÇ adsorbanlarının EDX analizi sonuçları sırasıyla Şekil 3.14, 3.15 ve 3.16’da verilmiştir.



Şekil 3.14. VÇKÇ için; (a) adsorpsiyon öncesi EDX spektrumu, (b) adsorpsiyon sonrası EDX spektrumu, (c) adsorpsiyon sonrasında elementlerin yüzey üzerindeki dağılım haritası, (d) adsorpsiyon sonrasında Cr iyonlarının yüzey üzerindeki dağılım haritası



Şekil 3.15. K-VÇKÇ için; (a) adsorpsiyon öncesi EDX spektrumu, (b) adsorpsiyon sonrası EDX spektrumu, (c) adsorpsiyon sonrasında elementlerin yüzey üzerindeki dağılım haritası, (d) adsorpsiyon sonrasında Cr iyonlarının yüzey üzerindeki dağılım haritası



Şekil 3.16. Fe-K-VÇKÇ için; (a) adsorpsiyon öncesi EDX spektrumu, (b) adsorpsiyon sonrası EDX spektrumu, (c) adsorpsiyon sonrasında elementlerin yüzey üzerindeki dağılım haritası, (d) adsorpsiyon sonrasında Cr iyonlarının yüzey üzerindeki dağılım haritası

EDX analizi ile; tüm adsorbanların yapılarındaki karbon ve oksijenin varlığı, Fe-K-VÇKÇ adsorbanının yapısında da demirin varlığı teyit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar elementel analiz sonuçları ile de uyumludur. Adsorpsiyon sonrasındaki numunelerin analizinde; yapıda krom bulunmuş olması, kromun adsorbanlara tutunduğunu göstermektedir. Ayrıca harita verilerinden, kromun adsorban yüzeyine homojen bir şekilde dağıldığı da görülebilmektedir.

3.6.5. Yüzey özellikleri analizi

Adsorbanların yüzey özellikleri Quantachrome – Quadrasorb Evo 4 cihazı ile 77 K sıcaklıkta azot gazı adsorpsiyonu sonuçlarından tayin edilmiştir. VÇKÇ, K-VÇKÇ ve Fe-K-VÇKÇ adsorbanlarının yüzey alanı, gözenek alanı, gözenek hacimleri ve ortalama gözenek çapları Çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Adsorbanların yüzey özellikleri

Adsorban	S_{bet} (m^2/g)	S_{mikro} (m^2/g)	V_{toplam} (cm^3/g)	V_{mikro} (cm^3/g)	V_{mezo} (cm^3/g)	D_p (nm)	% S_{mikro}	% V_{mikro}
VÇKÇ	224,148	217,49	0,11308	0,10147	0,01161	2,02	97,03	89,73
K-VÇKÇ	7,353	0,598	0,01324	0,00058	0,01266	7,20	8,13	4,39
Fe-K-VÇKÇ	31,286	8,285	0,11307	0,00456	0,10851	14,46	26,48	4,03

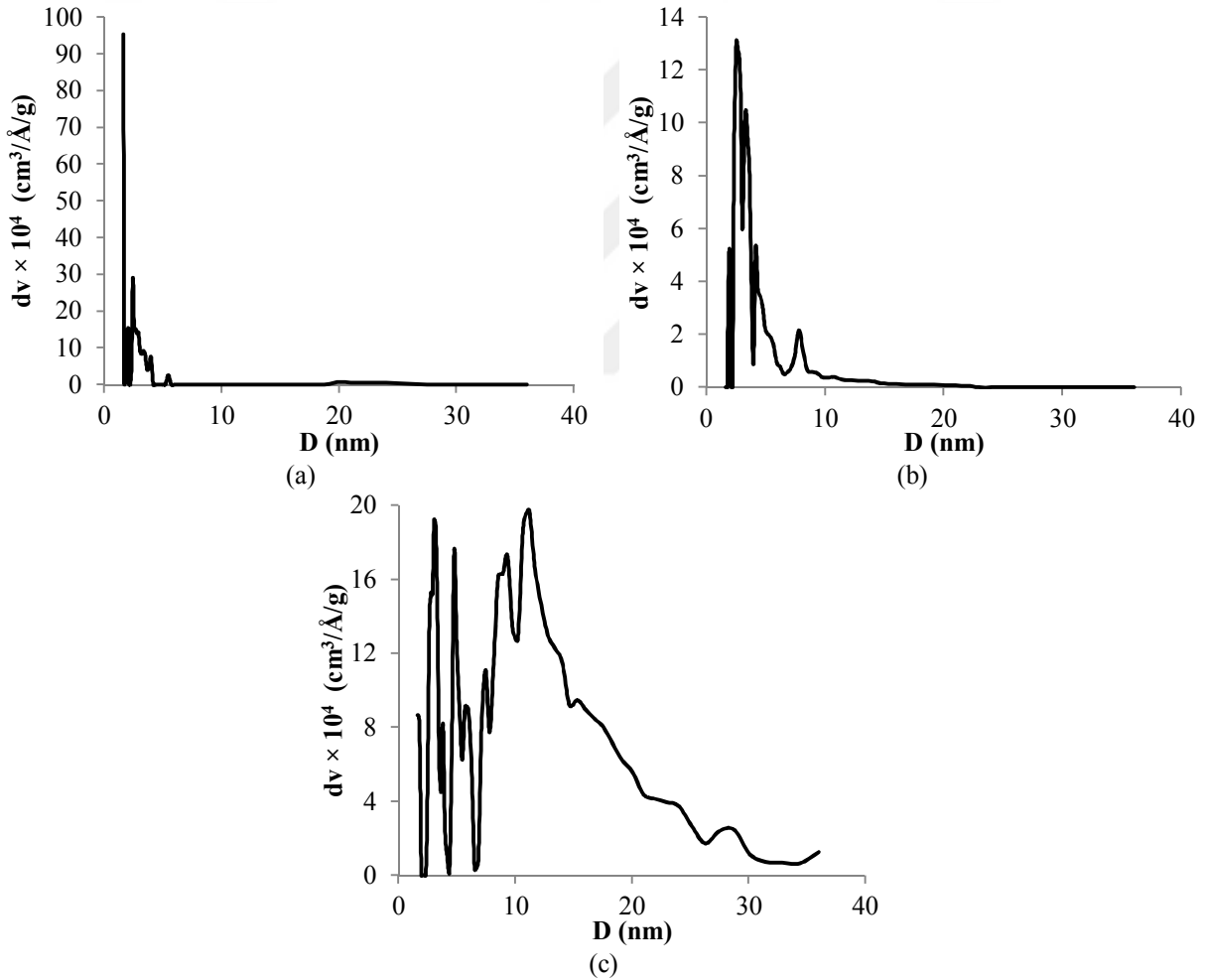
Burada S_{bet} adsorbanın toplam yüzey alanını, S_{mikro} mikro gözeneklerin yüzey alanını, V_{toplam} toplam hacmi, V_{mikro} mikro gözenek hacmini, V_{mezo} mezo gözenek hacmini, D_p ortalama gözenek çapını ifade etmektedir. Yüzey alanları, toplam ve mikro gözenek hacimleri cihaz yazılımı tarafından hesaplanmıştır. Mezo gözenek hacimleri toplam gözenek hacminden mikro gözenek hacminin çıkarılması ile bulunmuştur. Ortalama gözenek çapı Eşitlik 3.1 ile hesaplanmıştır.

$$D_p = \frac{4 \times V_{toplam}}{S_{bet}} \quad (3.1)$$

Salam ve ark. (2011) çoklu duvarlı karbon nanotüp yüzey alanını 82,4 m^2/g , bu malzemenin kitosanla oluşturulan kompozitinin ise yüzey alanını 135,4 m^2/g olarak bulmuşlardır. Afkhami ve Moosavi (2010) γ - Fe_2O_3 nanopartiküllerinin yüzey alanını 81,61 m^2/g olarak bulmuşlardır. Wang ve Wang (2007) kitosan ve montmorillonit kilinden elde edilen kompozitlerde yüzey alanının kitosan/montmorillonit oranı arttıkça azaldığını (1:5 için

55,5 m²/g, 5:1 için 22,3 m²/g), gözenek çapının ise kitosan/montmorillonit oranı arttıkça arttığını (1:5 için 7,4 nm, 5:1 için 11,8 nm) gözlemlemişlerdir. Vanamudan ve Pamidimukkala (2015) kitosan ile nanokilden elde ettikleri nanokompozitlerin adsorpsiyon performansını inceledikleri çalışmada kitosanın yüzey alanını 7,336 m²/g olarak bulmuşlardır. Pap ve ark. (2016) vişne çekirdeklerinden fosforik asit ile aktifleştirmek suretiyle elde ettikleri aktif karbonun yüzey alanını 657,1 m²/g olarak bulmuşlardır. Karaer ve Kaya (2016) Fe(II) ve Fe(III) kullanarak manyetikleştirilmiş kitosan ile aktif karbon kompozitinin yüzey alanını 123,838 m²/g olarak bulmuşlardır. Çalışmada kompozit sentezi ve kompozitin kurutulması 60°C sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.

Adsorbanların gözenek boyut dağılımı grafikleri Şekil 3.17'de verilmiştir.



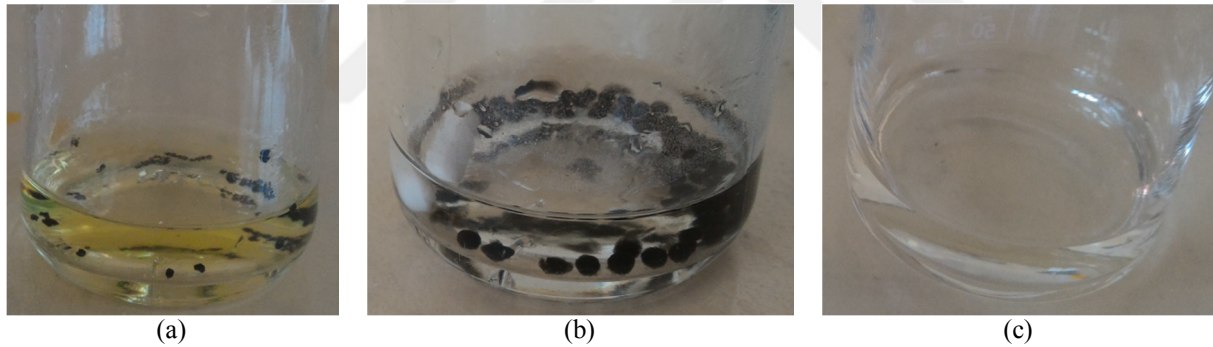
Şekil 3.17. (a) VÇKÇ, (b) K-VÇKÇ ve (c) Fe-K-VÇKÇ adsorbanları için gözenek boyut dağılımı grafikleri

Gözenek boyut dağılımı grafikleri incelendiğinde VÇKÇ adsorbanının en büyük pikinin 1,6 nm gözenek çapında olduğu görülmektedir. Daha sonra 5,4 nm gözenek çapına kadar pikler göstermektedir. Buradan VÇKÇ adsorbanının gözeneklerinin, çoğunlukla 1,6

nm'den düşük çaplara sahip olduğu anlaşılmaktadır. K-VÇKÇ adsorbanında 2-4,5 nm gözenek çapı aralığında pikler yoğunlaşmıştır. Piklerin büyüklüğü ve miktarı diğer adsorbanlara kıyasla daha düşüktür. Bu da gözenek hacminin daha düşük olduğuna işaret eder. Fe-K-VÇKÇ adsorbanında ise her gözenek boyutunda pikler görülmektedir. Buradan bu adsorbanda mikro gözenek oranının daha düşük olduğu anlaşılabilir.

3.7. Hazırlanan Adsorbanların Cr(VI) Adsorpsiyonu Çalışmaları

Adsorpsiyon parametrelerinin etkilerinin belirlenmesi için kesikli adsorpsiyon denemeleri yapılmıştır. Bu denemelerde sırasıyla adsorban miktarı, başlangıç Cr(VI) konsantrasyonu, adsorban ile çözeltinin temas süresi, çözelti pH'sı ve çözelti sıcaklığının adsorpsiyona olan etkileri araştırılmıştır. Her bir parametrenin denenmesinde bir önceki deneyde elde edilen optimum değerler kullanılmıştır. Deneyler adsorban ve çözelti karışımlarının çoklu manyetik karıştırıcı veya çalkalayıcıda 200 rpm devirde karıştırılması ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.18. Adsorpsiyon aşamaları: (a) adsorban üzerine Cr(VI) çözeltisi ilave edilmesi, (b) temas süresi boyunca karışan karışımın temas süresi sonundaki görüntüsü, (c) adsorbanın uzaklaştırılmış olduğu çözelti

3.7.1. Adsorban miktarının adsorpsiyona etkisi

pH'sı 2'ye ayarlanmış 55 mg/L'lik Cr(VI) çözeltisi; tartılan 0,01 g, 0,02 g, 0,04 g, 0,06 g, 0,08 g, 0,1 g, ve 0,2 g VÇKÇ; tartılan 0,0025 g, 0,005 g, 0,01 g, 0,02 g, 0,03 g, 0,04 g, 0,05 g ve 0,06 g K-VÇKÇ ile Fe-K-VÇKÇ boncuklarının üzerine 10'ar mL ilave edildi. Oda sıcaklığında 2 saat karıştırılan karışımlar 2 saatin sonunda süzülerek süzüntülerin içerdikleri Cr(VI) konsantrasyonları UV- visible spektrometre ile ölçüldü.

3.7.2. Başlangıç Cr(VI) konsantrasyonunun adsorpsiyona etkisi

260 mg/L'lik Cr(VI) stok çözeltisinden ultra saf su ile seyreltmeler yapılarak elde edilen 10, 25, 55, 75, 100, 125, 150, 175, 200 mg/L'lik çözeltiler, pH'ları 2'ye ayarlanarak, ayrı ayrı; tartılan 0,05 g VÇKÇ, 0,015 g K-VÇKÇ ve 0,03 g Fe-K-VÇKÇ'nin üzerine ilave edildi. Karışımlar 2 saat karıştırıldıktan sonra süzüldü ve süzüntülerdeki Cr(VI) konsantrasyonları UV- visible spektrometre ile ölçüldü.

3.7.3. Temas süresinin adsorpsiyona etkisi

Atıksu ile adsorbanın optimum temas süresinin bulunması için; pH'sı 2'ye ayarlanmış 55 mg/L'lik Cr(VI) çözeltisi tartılan 0,05 g VÇKÇ, 0,015 g K-VÇKÇ ve 0,03 g Fe-K-VÇKÇ üzerine ilave edildi. Her bir karışımdan 10 dk, 20 dk, 30 dk, 45 dk, 60 dk, 120 dk ve 240 dk'lık karıştırma süreleri için toplamda 7'şer adet hazırlanarak her biri belirtilen karıştırma süresi için karıştırılıp bu sürenin sonunda süzüldü. Süzüntülerdeki Cr(VI) konsantrasyonları UV- visible spektrometre ile ölçüldü.

3.7.4. Çözelti pH'sının adsorpsiyona etkisi

Optimum çözelti pH'sının belirlenebilmesi için; pH'ları 1,56, 2,02, 2,97, 4,04, 4,93, 5,93 ve 6,81'e ayarlanmış olan 55 mg/L'lik Cr(VI) çözeltileri ayrı ayrı; tartılan 0,05 g VÇKÇ, 0,015 g K-VÇKÇ ve 0,03 g Fe-K-VÇKÇ boncuklarının üzerine ilave edildi. Çözeltilerin pH'ları 0,1 M HCl ve 0,1 M NaOH çözeltileri ile ayarlanmıştır. Karışımlar 2 saat karıştırıldıktan sonra süzüldü ve süzüntülerdeki Cr(VI) konsantrasyonları UV- visible spektrometre ile ölçüldü.

3.7.5. Sıcaklığın adsorpsiyona etkisi

Sıcaklığın adsorpsiyona olan etkisinin belirlenmesi için; çalkalayıcının sıcaklığı sırayla 25°C, 35°C, 45°C ve 55°C'ye ayarlanarak her sıcaklık için pH'sı 2'ye ayarlanmış olan 55 mg/L'lik Cr(VI) çözeltisi tartılan 0,05 g VÇKÇ, 0,015 g K-VÇKÇ ve 0,03 g Fe-K-VÇKÇ üzerine ilave edilerek 2'şer saat karıştırıldı. 2 saat sonunda karışımlar süzüldü ve süzüntülerdeki Cr(VI) konsantrasyonları UV- visible spektrometre ile ölçüldü.

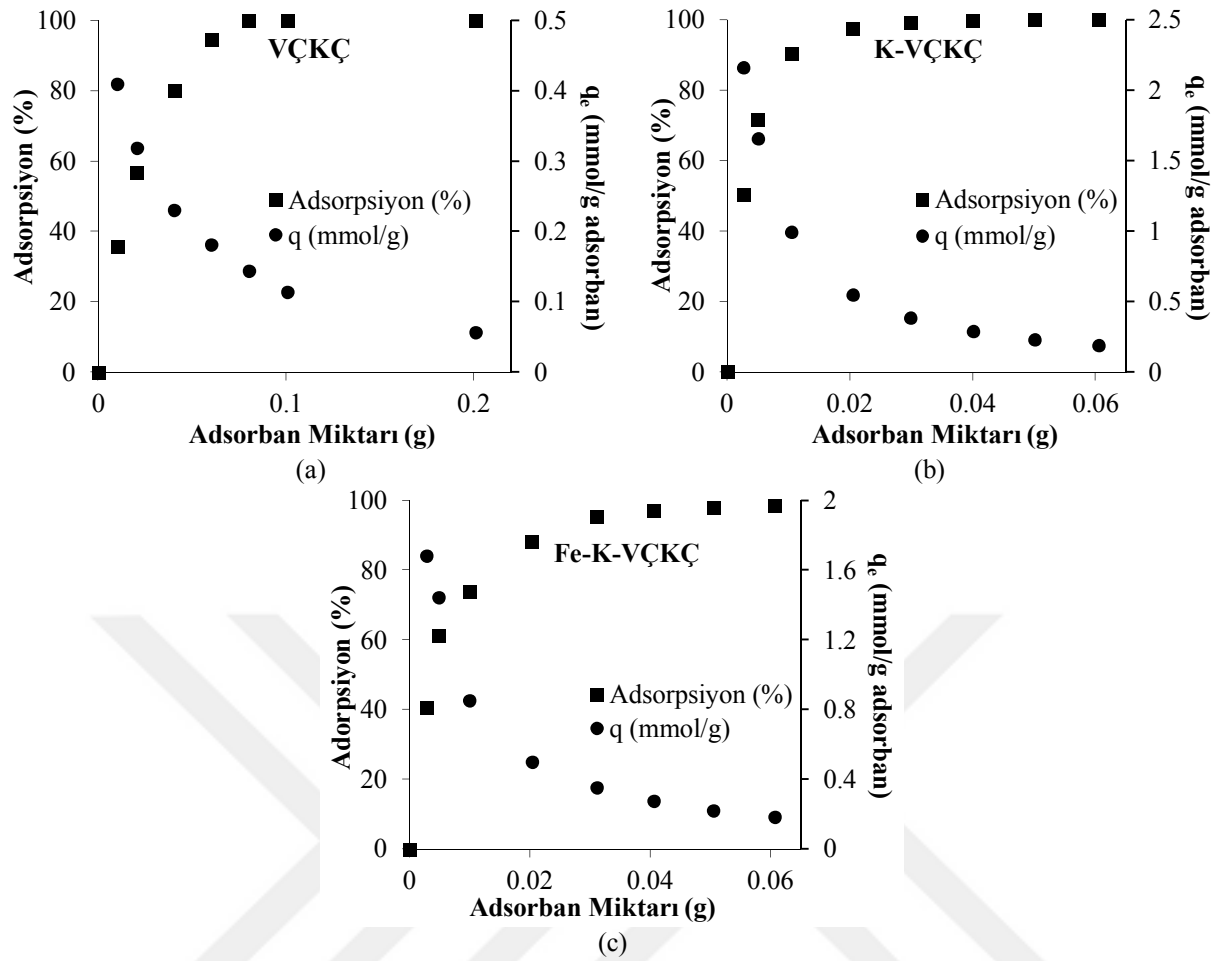
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1. Adsorpsiyon Parametrelerinin Değerlendirilmesi

4.1.1. Adsorban miktarının Cr(VI) adsorpsiyonuna etkisinin incelenmesi

VÇKÇ, K-VÇKÇ ve Fe-K-VÇKÇ için adsorban miktarına karşılık adsorpsiyon yüzdesi ve birim adsorban kütlesi başına tutulan madde miktarı (q_e) grafikleri Şekil 4.1'de verilmiştir.

Grafikler incelendiğinde adsorban miktarının artırılması ile adsorpsiyon yüzdesinin belirli bir adsorban miktarına kadar arttığı, bir noktadan sonra adsorban miktarının artırılmasının adsorpsiyon yüzdesini etkilemediği görülmektedir. Bunun yanında birim adsorban kütlesi başına tutulan madde miktarının (q_e) ise adsorban miktarı arttıkça düştüğü görülmektedir. Başta adsorban miktarının artırılması ile adsorban yüzeyindeki aktif bölge sayısının artmasından dolayı adsorpsiyon artmış, bunun yanı sıra her birim adsorban kütlesi başına düşen Cr(VI) miktarı azaldığı için q_e düşmüştür. Ancak adsorban miktarı arttıkça çözeltideki Cr(VI) iyonlarının son konsantrasyonu da düştüğünden belli bir adsorban miktarından daha fazlasının adsorpsiyon yüzdesine bir etkisi olmamıştır (Moussavi ve Mahmoudi, 2009).

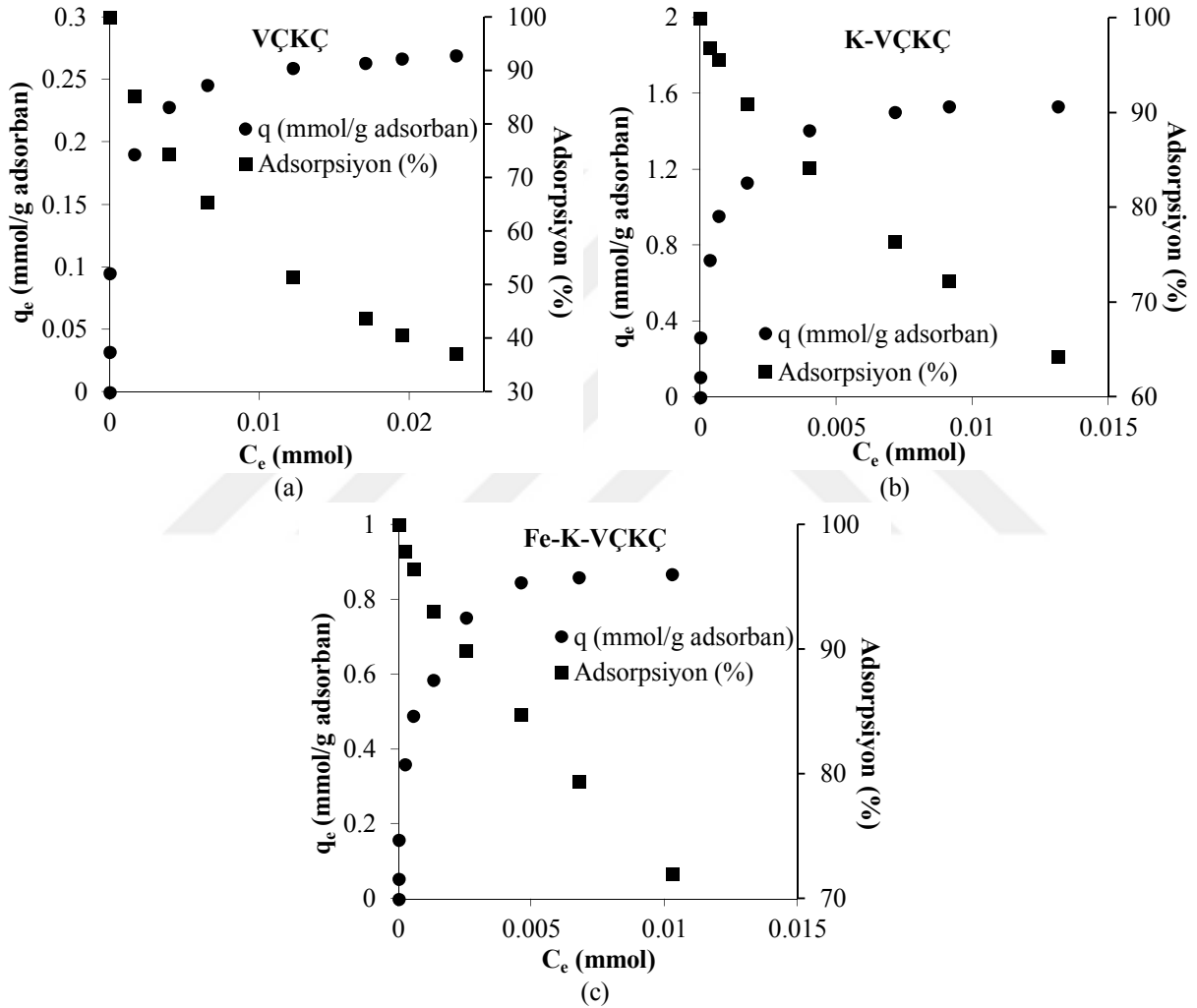


Şekil 4.1. (a) VÇKÇ, (b) K-VÇKÇ, (c) Fe-K-VÇKÇ için adsorban miktarına karşılık adsorpsiyon grafikleri

Adsorban miktarının dengeye ulaşması çözeltideki Cr(VI) iyonlarının varlığına bağlıdır. Grafiklerden görüleceği üzere aynı şartlar altında VÇKÇ için 5 g/L, K-VÇKÇ için 1,5 g/L ve Fe-K-VÇKÇ için 3 g/L optimum adsorban miktarlarıdır. Benzer çalışmalar literatürde de mevcuttur. Babel ve Kurniawan (2004) hammadde olarak hindistan cevizi kabuğu ve oksitleyici olarak nitrik asit kullanarak elde edilmiş aktif karbon için optimum adsorban miktarını 12 g/L, nitrik asit ile muamele edilmiş ticari aktif karbon için 2 g/L olarak belirlemişlerdir. Ben Tahar ve ark. (2018) manyetit içerikli nanopartikül adsorbantı için 3 g/L, Altun ve Parlayıcı (2017) sepiyolit/kitosan kompozit adsorbantı için 4 g/L, Yavuz (2017) kitosan modifiyeli zeytin çekirdeği için 1,6 g/L ve Edebali ve Tutar Kahraman (2016) da gümüş nanotanecek yüklü aktif karbon için 1,6 g/L olarak optimum adsorban miktarlarını belirlemişlerdir.

4.1.2. Başlangıç Cr(VI) konsantrasyonunun adsorpsiyona etkisinin incelenmesi ve adsorpsiyon izoterm modellerinin uygulanması

Değişik konsantrasyonlardaki Cr(VI) çözeltilerinin belirlenen optimum adsorban miktarındaki VÇKÇ, K-VÇKÇ, ve Fe-K-VÇKÇ ile karıştırılması ile elde edilen Cr(VI) adsorpsiyon yüzdeleri ve birim adsorban kütlesi başına tutulan madde miktarlarının değişimleri Şekil 4.2’de verilmiştir.



Şekil 4.2. (a) VÇKÇ, (b) K-VÇKÇ, (c) Fe-K-VÇKÇ adsorbanları için, adsorpsiyonun başlangıç Cr(VI) derişimi ile değişimi

Deneyler sonucunda başlangıç Cr(VI) derişimi arttırıldıkça adsorbanın birim kütlesi başına adsorplama miktarı artarken Cr(VI) adsorpsiyon yüzdesi azalmaktadır. Cr(VI) başlangıç konsantrasyonu arttıkça birim adsorban kütlesi başına düşen Cr(VI) miktarı arttığı için her adsorban biriminin adsorpladığı Cr(VI) miktarı da artmıştır. Ancak adsorban miktarının sabit kalmasından dolayı konsantrasyon arttıkça her bir Cr(VI) molekülü başına

düşen adsorban miktarı azaldığı için adsorpsiyon yüzdesi azalmıştır. Bu sonuçlardan hareketle sistem tasarımı yapılırken en uygun giderim verimi ile adsorban performansı arasında optimum bir seçim yapılması gereklidir.

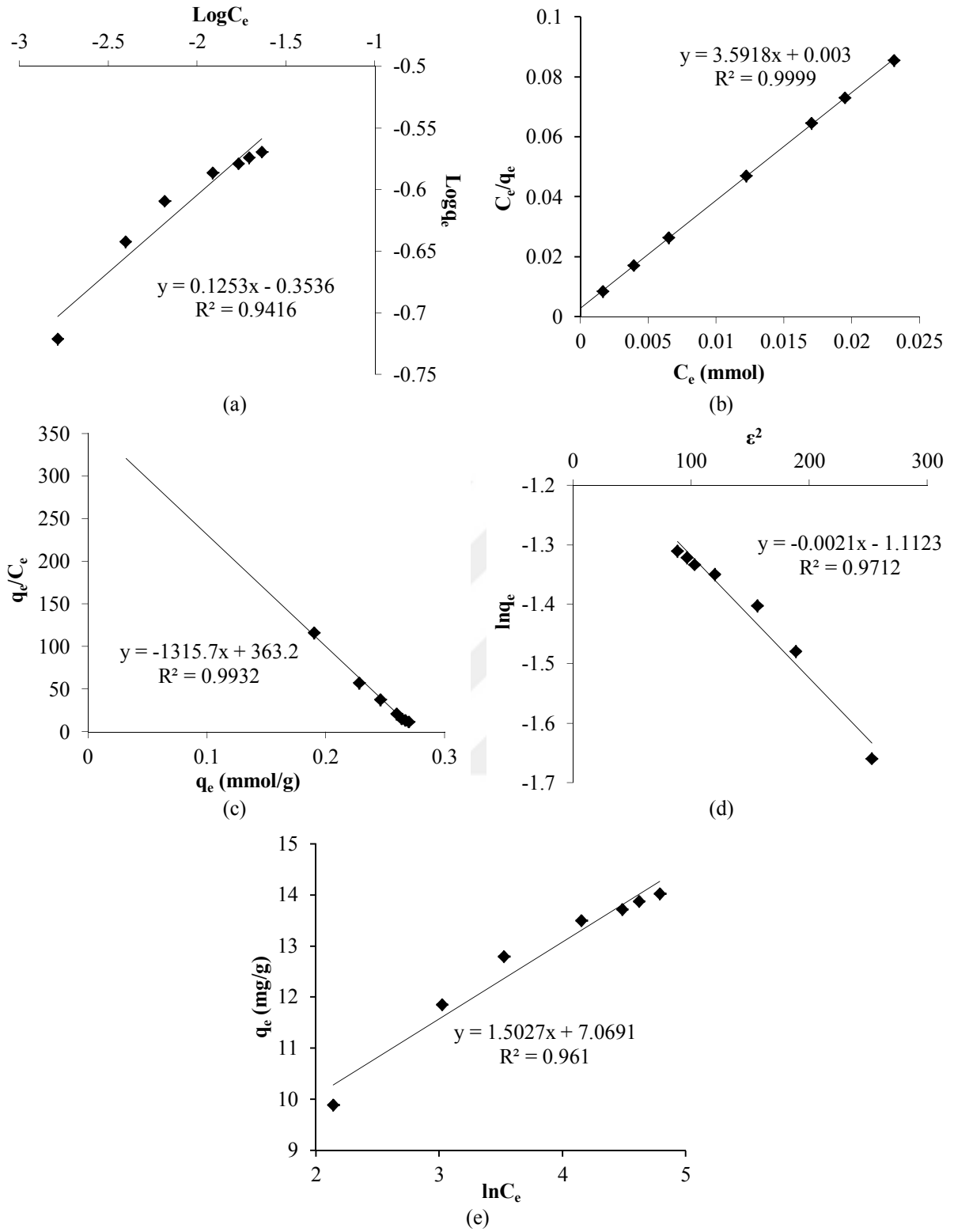
55 mg/L'lik başlangıç Cr(VI) derişimi bu çalışma sonucunda en uygun sonuçların alındığı başlangıç derişimi olmuştur. Bu başlangıç derişimindeki adsorpsiyon sonuçları Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. 55 mg/L başlangıç Cr(VI) derişiminde adsorpsiyon sonuçları

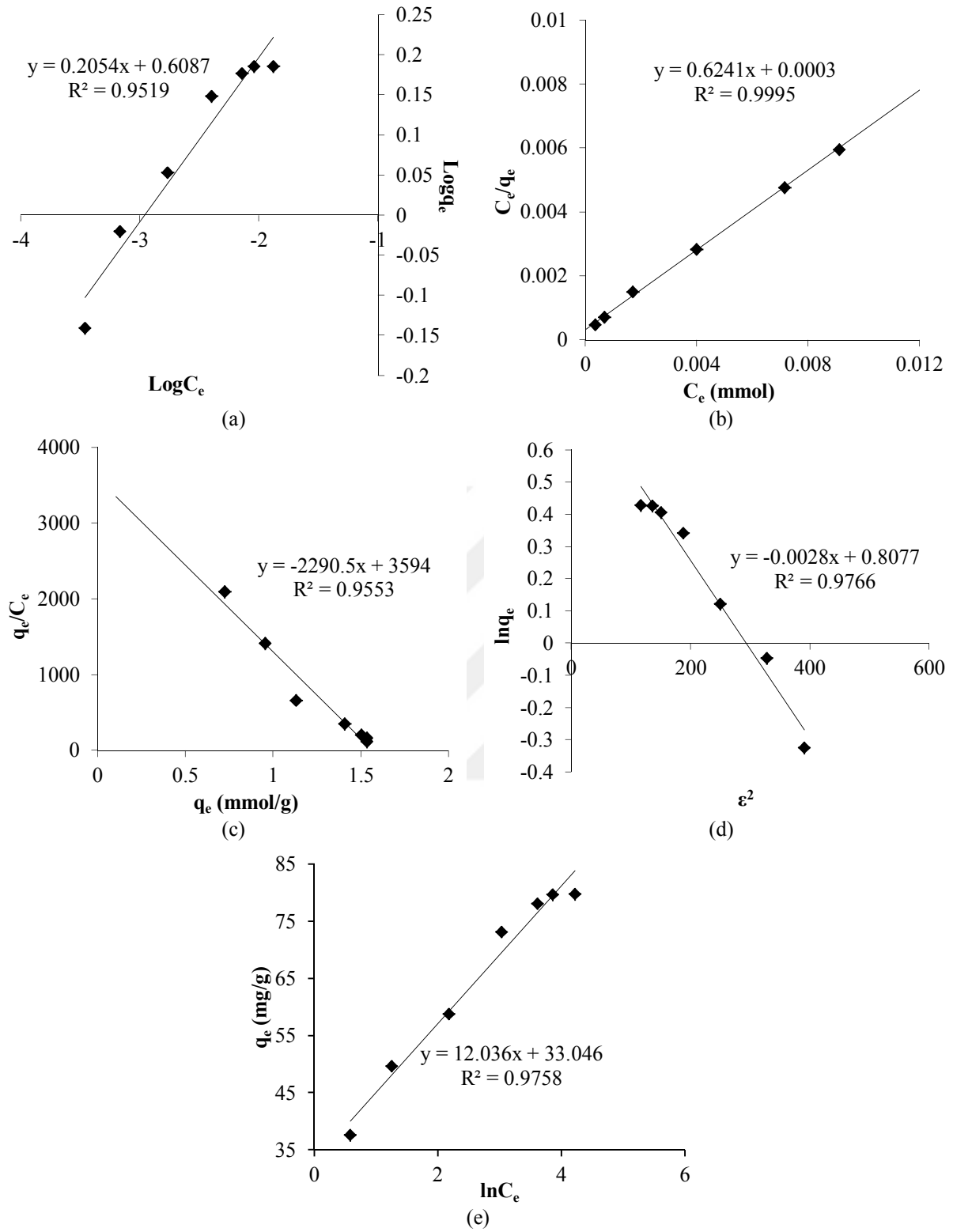
C_0 (mg/L)	VÇKÇ			K-VÇKÇ			Fe-K-VÇKÇ		
	C_e (mg/L)	q_e (mmol/g adsorban)	Adsorpsiyon (%)	C_e (mg/L)	q_e (mmol/g adsorban)	Adsorpsiyon (%)	C_e (mg/L)	q_e (mmol/g adsorban)	Adsorpsiyon (%)
55	20,48	0,23	74,40	3,51	0,95	95,62	2,82	0,49	96,48

Bu sonuçlara bakılarak vişne çekirdeği kabuğu pirolitik çarından; kitosan ile kompozit oluşturulması sonucunda birim adsorban kütlesi başına tutulan Cr(VI) miktarının yaklaşık 3 kat arttığı, Fe₂O₃ ve kitosan ile kompozitinin oluşturulması sonucunda ise birim adsorban kütlesi başına tutulan Cr(VI) miktarının yaklaşık 2 kat arttığı görülmektedir.

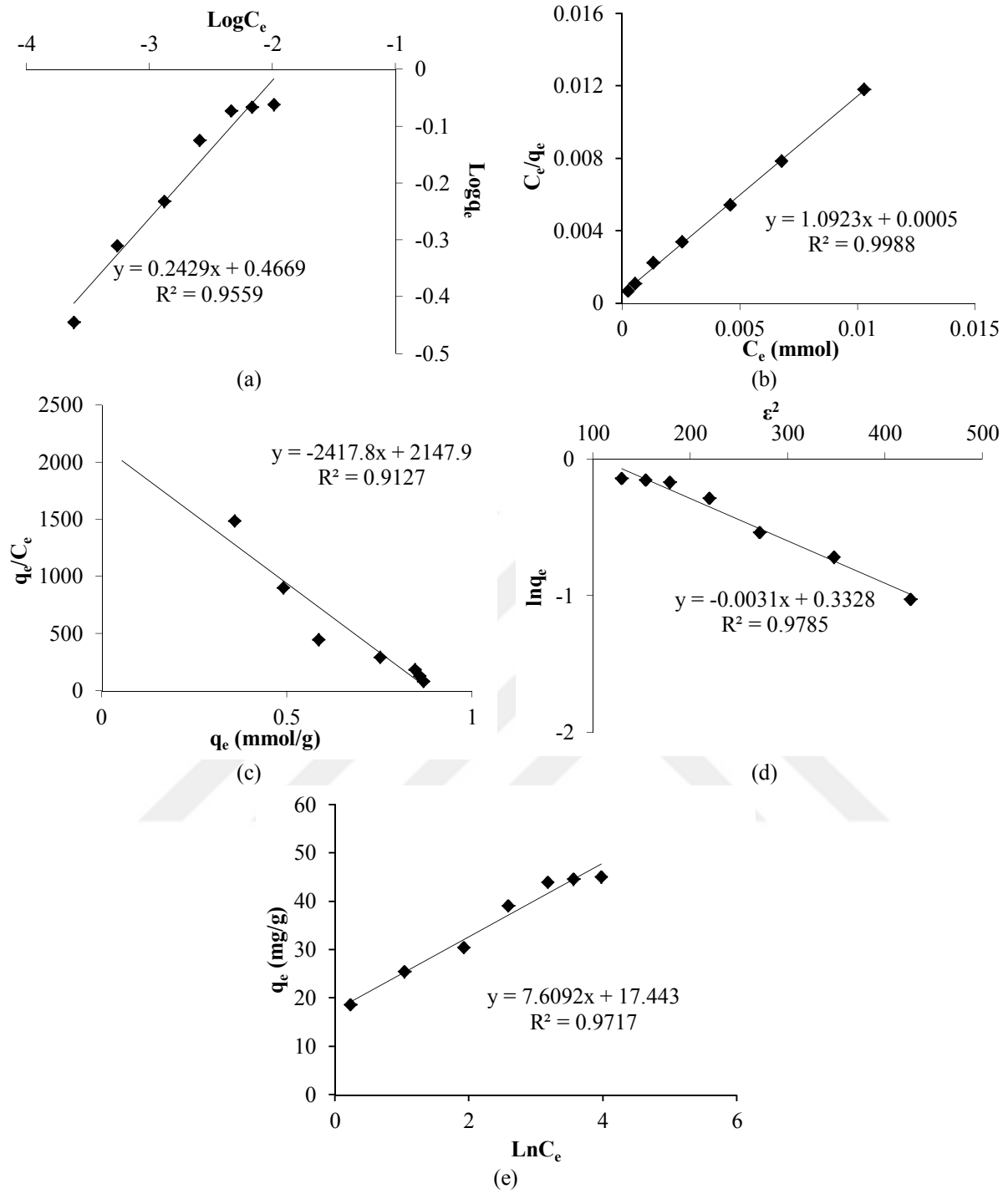
Adsorpsiyon çalışmaları sonucunda elde edilen değerler Langmuir, Freundlich, Scatchard, Dubinin-Radushkevich ve Temkin izotermlerine uygulanmıştır. VÇKÇ, K-VÇKÇ, Fe-K-VÇKÇ adsorbanları için izoterm grafikleri sırasıyla Şekil 4.3, 4.4 ve 4.5'te; izoterm parametreleri Çizelge 4.2'te verilmiştir.



Şekil 4.3. VÇKÇ adsorbani için izoterm grafikleri: (a) Freundlich, (b) Langmuir, (c) Scatchard, (d) D-R, (e) Temkin izotermi



Şekil 4.4. K-VÇKÇ adsorbanı için izoterm grafikleri: (a) Freundlich, (b) Langmuir, (c) Scatchard, (d) D-R, (e) Temkin izotermi



Şekil 4.5. Fe-K-VÇKÇ adsorbani için izoterm grafikleri: (a) Freundlich, (b) Langmuir, (c) Scatchard, (d) D-R, (e) Temkin izotermi

Çizelge 4.2. Adsorpsiyon verilerinden yararlanarak bulunan izoterm parametreleri

İzoterm parametreleri		VÇKÇ	K-VÇKÇ	Fe-K-VÇKÇ
Freundlich	K_F	0,443	4,062	2,93
	n	7,981	4,869	4,117
	R^2	0,942	0,9519	0,9559
Langmuir	K_b	1199	2080,7	2185,8
	A_s (mmol/g)	0,278	1,602	0,915
	R^2	0,9999	0,9995	0,9988
Scatchard	K_s	1315,7	2290,5	2417,8
	Q_s (mmol/g)	0,276	1,569	0,888
	R^2	0,9932	0,9553	0,9127
Dubinin-Radushkevich	X_m	0,329	0,8077	1,395
	K	0,0021	0,0028	0,0031
	E (kJ/mol)	15,430	13,363	12,700
Temkin	R^2	0,9712	0,9766	0,9785
	b (J/mol)	1649,6	206,0	325,8
	A_T (L/g)	110,4	15,6	9,9
	R^2	0,9610	0,9578	0,9717

R^2 değerleri korelasyon sabitini ifade eder ve elde edilen grafiğin doğrusallığının ölçüsüdür. R^2 değerininin 1'e yaklaşması grafiğin doğrusallığa yaklaştığına işaret eder. Adsorpsiyon mekanizmasını aydınlatmak amacıyla kullanılacak olan adsorpsiyon izotermelerinin sisteme olan uygunluğu grafiğin doğrusallığına göre belirlenmektedir. Adsorpsiyon izoterm grafiklerine göre adsorpsiyonun, R^2 değerinin en yüksek olduğu ve en doğrusal grafiğin elde edildiği Langmuir izotermine uygun olduğu, genellikle adsorpsiyon mekanizmasının tek tabakalı ve adsorban yüzeyinin homojen olduğu söylenebilir (Nameni ve ark., 2008).

Freundlich izotermi için R^2 değerlerinin 0,94'ten daha büyük değerlerde bulunması denemelerde fiziksel adsorpsiyonun da meydana geldiğine işaret etmektedir. Scatchard izotermi için elde edilen 0,91'in üzerindeki R^2 değerleri adsorpsiyonun Langmuir izotermine uygunluğunu desteklemektedir. Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterminden hesaplanan adsorpsiyon enerjisi (E) değerleri, adsorpsiyon mekanizmasının kimyasal olduğuna işaret etmektedir. D-R izotermi için R^2 değerlerinin 0,97'nin üzerinde bulunmuş olması, adsorpsiyonlarda etkili olan mekanizmaların bu modelle belirlenebileceğine işaret etmektedir. Temkin izoterm modeli için R^2 değerlerinin 0,95'ten daha büyük olarak elde edilmiş olması adsorban katmanlarında bulunan tüm moleküllerin adsorpsiyon ısısının lineer olarak azaldığına işaret etmektedir.

Langmuir izotermine göre hesaplanan adsorpsiyon kapasiteleri VÇKÇ için 14,455 mg/g (0,278 mmol/g) , K-VÇKÇ için 86,3 mg/g (1,602 mmol/g) ve Fe-K-VÇKÇ için 47,576 mg/g (0,915 mmol/g)'dir. Ayrıca Langmuir modelinin uygunluğunu destekleyen Scatchard

modelinden hesaplanan maksimum adsorpsiyon kapasiteleri (Q_s) de bu değerlere yakın olarak bulunmuştur.

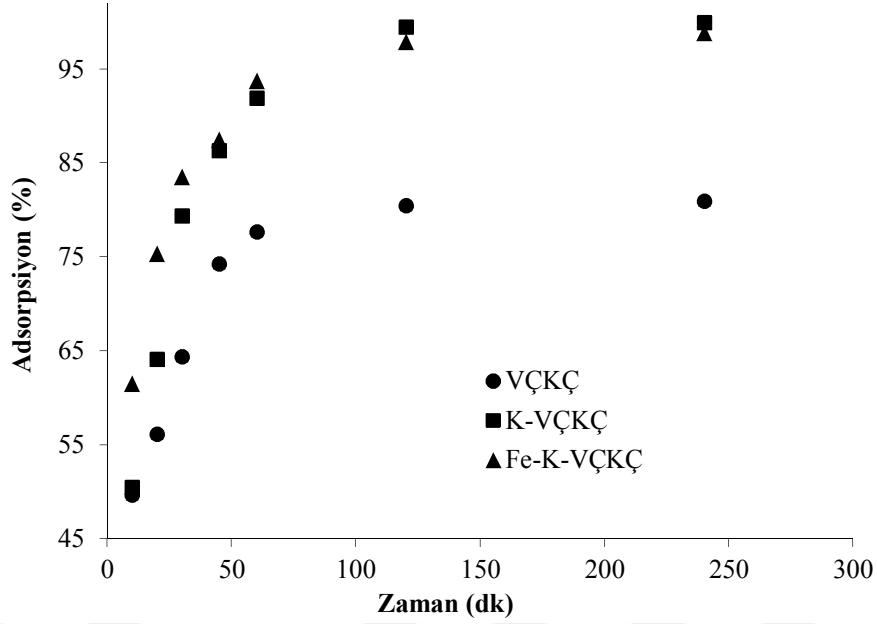
Dubinin-Radushkevich izoterm modelinden elde edilen adsorpsiyon enerjisi değerleri 12,700 ile 15,430 kJ/mol aralığındadır. Bu değerler 8-16 kJ/mol aralığında olmasından dolayı adsorpsiyon mekanizmasında kompleks oluşumu ve iyon değişiminin etkili olduğuna işaret etmektedir (Gübbük, 2006; Altun, 2009).

Çizelge 4.3. Bazı adsorbanların Cr(VI) adsorpsiyon kapasiteleri

Adsorban	Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)	Literatür
Vişne çekirdeği kabuğu pirolitik çarı	14,46	
Kitosan-vişne çekirdeği kabuğu pirolitik çarı kompoziti	86,30	Bu çalışma
Fe ₂ O ₃ - kitosan-vişne çekirdeği kabuğu pirolitik çarı kompoziti	47,58	
Hindistan cevizi ağacı kabuğu aktif karbonu	3,46	Selvi ve ark. (2001)
Yağ palmyesi kabuğu aktif karbonu	44,68	
Kitosan kaplı yağ palmyesi kabuğu aktif karbonu	52,68	Nomanbhay ve Palanisamy (2005)
Sülfürik asit ile muamele edilmiş kitosan kaplı yağ palmyesi kabuğu aktif karbonu	60,25	
Fe ₃ O ₄ -Kitosan manyetik kompoziti	90,90	Ravi ve Jabasingh (2018)
Çapraz bağlı manyetik kitosan boncukları	69,40	Huang ve ark. (2009)
Hindistan cevizi kabuğu ticari aktif karbonu	4,72	
Nitrik asit ile oksitlenmiş Hindistan cevizi kabuğu ticari aktif karbonu	10,44	
Hindistan cevizi kabuğu çarı	2,18	Babel ve Kurniawan (2004)
Kitosan kaplı sülfürik asit ile oksitlenmiş Hindistan cevizi kabuğu çarı	8,95	
Nitrik asit ile oksitlenmiş Hindistan cevizi kabuğu çarı	10,88	

4.1.3. Temas süresinin Cr(VI) adsorpsiyonuna etkisinin ve adsorpsiyon kinetiğinin incelenmesi

Denge temas süresinin bulunması için 10, 20, 30, 45, 60, 120 ve 240 dk'lık zaman dilimleri seçilmiş ve her zaman dilimi için adsorpsiyon denemeleri yapılmıştır. Temas süresine karşılık adsorpsiyon yüzdesi grafiği VÇKÇ, K-VÇKÇ ve Fe-K-VÇKÇ için Şekil 4.6'da verilmiştir.



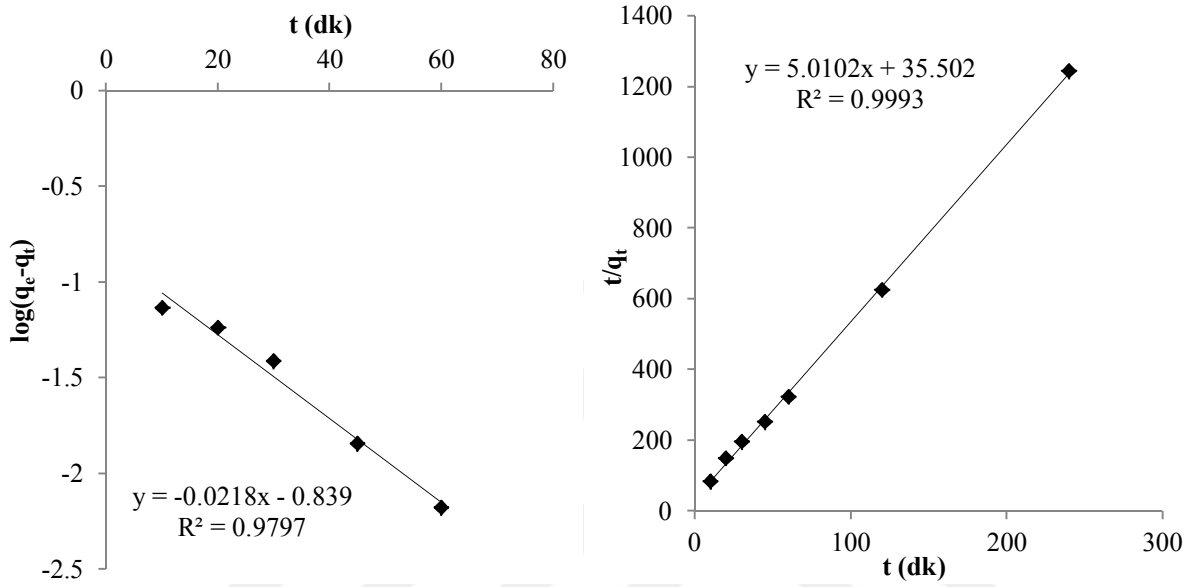
Şekil 4.6. VÇKÇ, K-VÇKÇ ve Fe-K-VÇKÇ için temas süresine karşılık adsorpsiyon grafiği

Grafiklerde görüldüğü gibi VÇKÇ, K-VÇKÇ ve Fe-K-VÇKÇ için 120 dakikadan itibaren adsorpsiyon dengeye ulaşmaktadır. Adsorpsiyonun başlangıcında adsorban yüzey alanı ve adsorpsiyon merkezlerinin henüz yüklenmemiş olması nedeniyle adsorpsiyon hızlı ilerlerken, devamında adsorban yüzeyinin yüklenmesinden dolayı adsorpsiyon hızı düşmektedir. VÇKÇ, K-VÇKÇ ve Fe-K-VÇKÇ için 120 dakika sonunda sırasıyla %80,5, %99,5 ve %97,9'luk bir giderim yüzdesine ulaşıldığı görülmektedir.

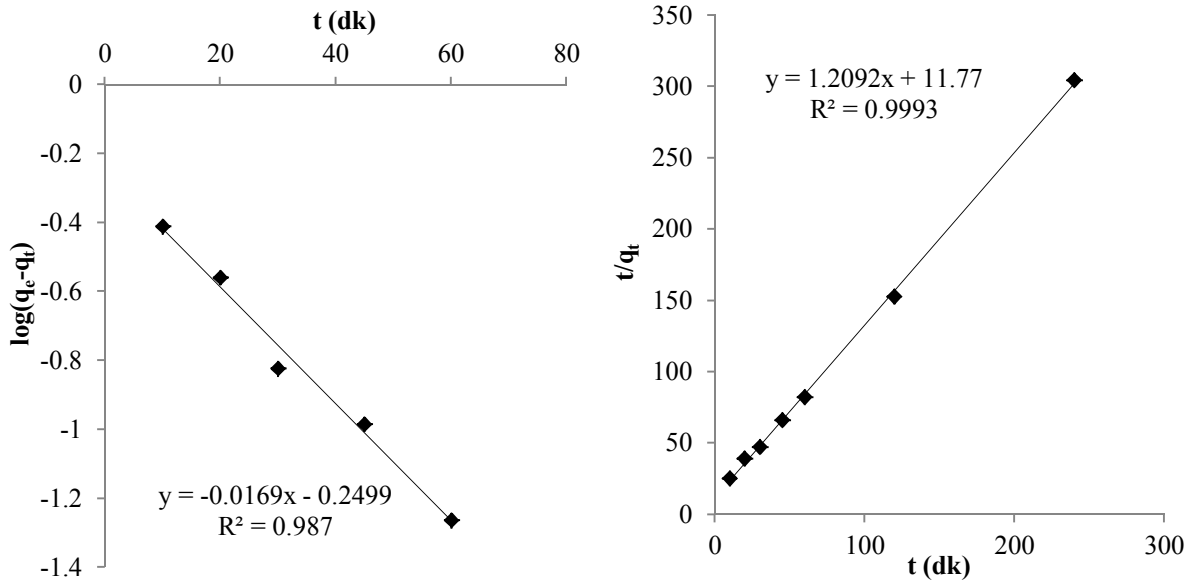
120 dakika sonunda K-VÇKÇ adsorbanının adsorpsiyon yüzdesi daha yüksek olmasına karşın 120 dakikaya kadar Fe-K-VÇKÇ adsorbanı ile daha yüksek adsorpsiyon yüzdeleri elde edilmiştir. Bu da Fe₂O₃ ilaveli kompozitin, daha düşük adsorpsiyon kapasitesine karşın daha yüksek adsorpsiyon hızına sahip olduğunu göstermektedir. Literatürde benzer çalışmalar yer almıştır. Parlayıcı ve Altun (2017) kitosan kaplı kaolin boncukları kullanılarak gerçekleştirilen Cr(VI) adsorpsiyonunun 120 dk sonunda dengeye geldiğini gözlemlemişlerdir. El Nemr (2009) nar kabuğu aktif karbonu ile Cr(VI) adsorpsiyonunun denge temas süresinin 180 dk olduğunu; Guo ve ark. (2003) ise pirinç kabuğundan elde edilen aktif karbon ile Cr(VI) adsorpsiyonunun 120 dakikalık temas süresi sonunda dengeye ulaştığını belirlemişlerdir.

VÇKÇ, K-VÇKÇ ve Fe-K-VÇKÇ adsorbanları ile Cr(VI) adsorpsiyon mekanizmasını incelemek amacıyla yalancı birinci mertebeden ve yalancı ikinci mertebeden adsorpsiyon kinetik modelleri uygulanmıştır. Yalancı birinci mertebeden kinetik modeli incelemesinde t'ye karşılık log(q_e-q_t) değerleri doğrusal grafiğe geçirilmiş, grafiğin eğimi ve y eksenini

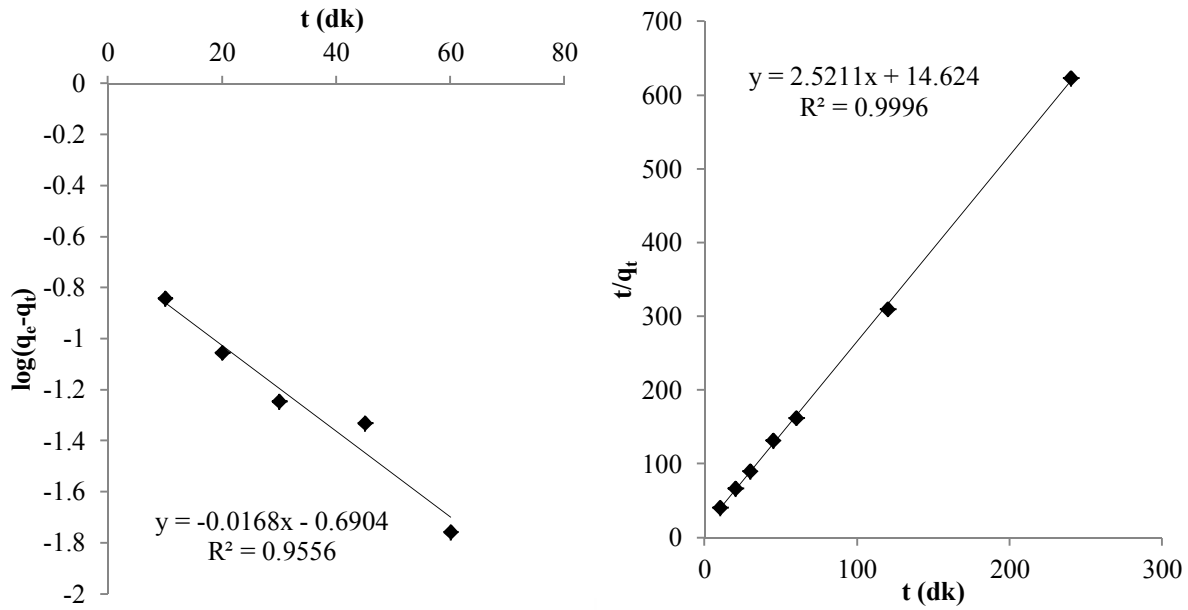
kesim noktasından yararlanarak k_{ad} ve q değerleri hesaplanmıştır. Yalancı ikinci mertebeden kinetik model incelemesinde ise t' 'ye karşılık t/q_t değerleri doğrusal grafiğe geçirilmiş, grafiğin eğimi ve y eksenini kesim noktasından yararlanarak k_2 , h ve q_{cal} değerleri hesaplanmıştır. Üç adsorban için kinetik model grafikleri sırasıyla Şekil 4.7, 4.8 ve 4.9'da verilmiştir. Hesaplanan parametreler ve korelasyon katsayıları Çizelge 4.4'te verilmiştir.



Şekil 4.7. VÇKÇ için kinetik model grafikleri



Şekil 4.8. K-VÇKÇ için kinetik model grafikleri



Şekil 4.9. Fe-K-VÇKÇ için kinetik model grafikleri

Çizelge 4.4. Kinetik model sabitleri

Adsorbanlar	Yalancı birinci mertebeden kinetik			Yalancı ikinci mertebeden kinetik			
	R^2	k_{ad}	q (mmol/g)	R^2	h	k_2	q (mmol/g)
VÇKÇ	0,9797	0,050	0,145	0,9993	0,0282	0,0707	0,200
K-VÇKÇ	0,987	0,039	0,562	0,9996	0,0789	0,1112	0,842
Fe-K-VÇKÇ	0,9556	0,039	0,204	0,9996	0,0684	0,4346	0,397

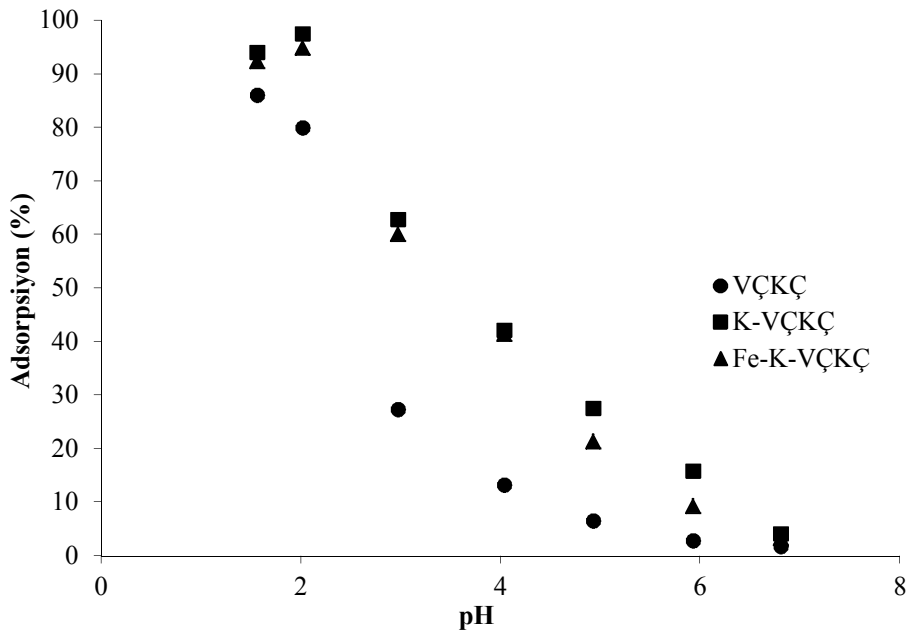
Çizelge 4.4'te kinetik modellere göre hesaplanan adsorpsiyon kapasiteleri verilmiştir. Denge temas süresi olarak belirlenen 2 saatlik karıştırma süresi sonucunda deneysel olarak bulunan adsorpsiyon kapasiteleri (q_e) ise VÇKÇ için 0,192 mmol/g, K-VÇKÇ için 0,785 mmol/g ve Fe-K-VÇKÇ için 0,388 mmol/g'dır.

Kinetik model denklemlerinin korelasyon katsayılarına (R^2) bakıldığında sistemin her iki modele de uygun olduğu görülmektedir. Ancak hem korelasyon katsayılarının 1'e daha yakın olması hem de hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi (q) değerlerinin deneysel olarak belirlenen birim adsorban kütlesi başına tutulan Cr(VI) miktarı (q_e) değerlerine daha yakın bulunması sebebiyle; sistemin yalancı ikinci mertebeden kinetik modele daha uygun olduğu söylenebilir. Adsorpsiyon verilerinin yalancı ikinci mertebeden kinetik modele uygun olması adsorpsiyonda kimyasal adsorpsiyon mekanizmasının etkili olduğuna işaret etmektedir (Acharya ve ark., 2009). Literatürde ise; Ben Tahar ve ark. (2018) manyetit içerikli nanopartikül adsorbanının, Demirbas ve ark. (2004) kızılıçık, kayısı çekirdeği ve badem kabuğundan elde edilen aktif karbonların, Acharya ve ark. (2009) demirhindi atığından hazırlanan aktif karbonun, Jiang ve ark. (2013) γ -Fe₂O₃ nanopartikülleri ve kitosan ile

hazırlanan boncukların Cr(VI) adsorpsiyonunda yalancı-ikinci mertebeden kinetik model ile uyumlu olduklarını belirlemiştir.

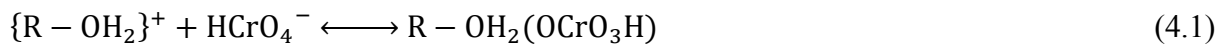
4.1.4. Çözelti pH'sının Cr(VI) adsorpsiyonuna etkisinin incelenmesi

Optimum pH'ın belirlenmesi için pH'ları 1,56, 2,02, 2,97, 4,04, 4,93, 5,93 ve 6,81'e ayarlanmış olan çözeltiler ile adsorpsiyon denemeleri gerçekleştirildi. VÇKÇ, K-VÇKÇ ve Fe-K-VÇKÇ adsorbanları için pH'ya karşılık Cr(VI) adsorpsiyon yüzdesi grafikleri Şekil 4.10'da verilmiştir.

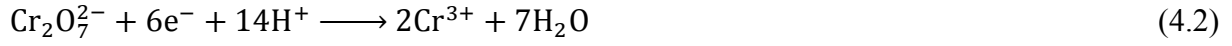


Şekil 4.10. VÇKÇ, K-VÇKÇ ve Fe-K-VÇKÇ için pH değişimine karşılık adsorpsiyon grafikleri

Adsorpsiyon çalışmalarında pH'nın, VÇKÇ için 1,56, K-VÇKÇ ve Fe-K-VÇKÇ adsorbanları için 2 olduğu durumlarda adsorpsiyonun en yüksek olduğu görülmektedir. Bunun sebebi, düşük pH'larda adsorban yüzeyindeki fonksiyonel gruplar (-COOH, -OH, -NH₂) protonlanarak pozitif yüklü gibi davranır. Metal iyonları genellikle pozitif olmasına karşın Cr(VI) sulu çözeltilerde HCrO₄⁻, CrO₄²⁻ ve Cr₂O₇²⁻ formlarında bulunur. Asidik pH'larda ise HCrO₄⁻ formu baskındır. Negatif yüklü olan bu iyonlar, protonlanarak pozitif yüklenmiş olan adsorban yüzeyi tarafından çekilir ve Eşitlik 4.1'de gösterilen tepkime ile adsorplanırlar (Altun, 2009; Parlayıcı, 2010).



Düşük pH'larda Cr(VI) iyonları az miktarda Cr(III)'e indirgenir. Eşitlik 4.2'de verilen tepkime sonucunda oluşan Cr(III) katyonları, Cr(VI)'nın negatif yüklü formlarının aksine adsorban yüzeyindeki protonlanmış fonksiyonel gruplar tarafından itilir. Bu nedenle çözeltideki krom metalinin yalnızca Cr(VI) formu düşük pH'larda tutulur (Altun, 2009).



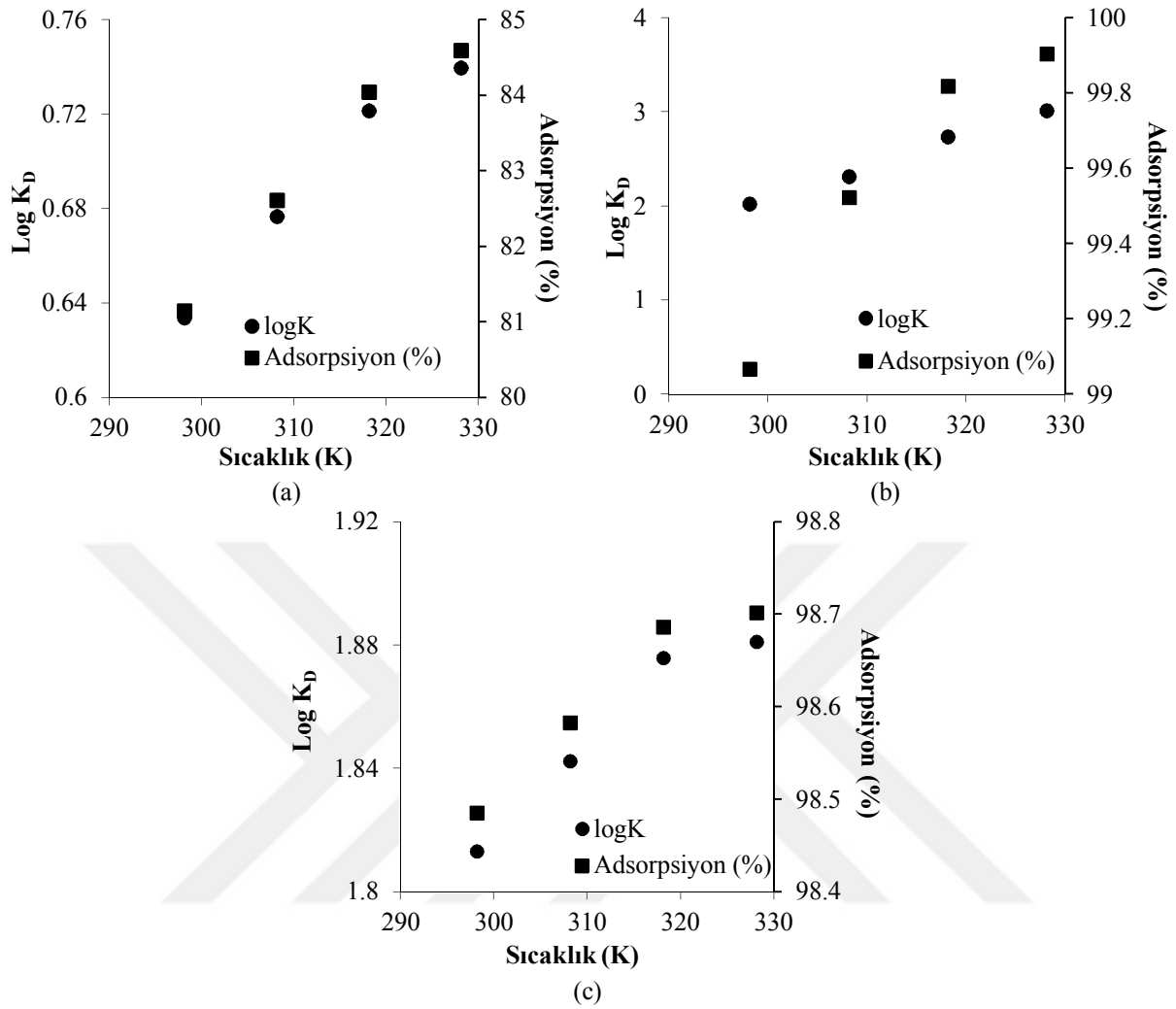
Ancak düşük pH'larda meydana gelen Cr(VI)'nın Cr(III)'e indirgenme reaksiyonu sonucunda çok az bir miktar Cr(VI) oluşmaktadır ve toplam Cr miktarı Cr(VI) miktarına hemen hemen eşit olmaktadır. Bu sebeple düşük pH'larda çözeltideki Cr(III) oluşumu adsorpsiyonun verimliliği açısından önemli değildir (Parlayıcı, 2010). Literatürde Cr(VI) adsorpsiyonuna pH'nın etkisi ile ilgili benzer çalışmalar vardır. Liu ve ark. (2012) su kestanesi kabuğundan elde edilen aktif karbonu kullanarak demir içerikli aktif karbon adsorbanının Cr(VI) gideriminde optimum çözelti pH'sının 2 olduğunu belirlemişlerdir. Selvi ve ark. (2001) hindistan cevizi kabuğundan hazırlanan aktif karbonun Cr(VI) gideriminde pH değerinin 3 olduğu durumda en yüksek performansı elde etmişlerdir. Yavuz (2017) Cr(VI) adsorpsiyonunda kitosan modifiyeli zeytin çekirdeği kullanmış ve optimum çözelti pH'sını 2 olarak bulmuş; Altun ve Parlayıcı (2017) sepiyolit/kitosan kompozit adsorbanı ile Cr(VI) adsorpsiyonunda optimum pH'nın 2 olduğunu belirlemişlerdir.

4.1.5. Sıcaklığın Cr(VI) adsorpsiyonuna etkisinin incelenmesi ve termodinamik parametrelerin hesaplanması

Adsorpsiyon yüzdesinin sıcaklıkla değişimini gözlemlemek ve termodinamik hesaplamaları yapmak için 25°C, 35°C, 45°C ve 55°C sıcaklıklarda adsorpsiyon denemeleri çalkalayıcıda yapıldı. Sıcaklığın adsorpsiyona olan etkisinin belirlenmesi için $\log K_D$ parametresinin değişimi incelenmiş ve termodinamik hesaplamalarda da bu parametre kullanılmıştır. K_D 'nin hesaplanması ise Eşitlik 4.3'te gösterilmiştir.

$$K_D = \frac{q_e}{C_e} \quad (4.3)$$

VÇKÇ, K-VÇKÇ ve Fe-K-VÇKÇ adsorbanları için sıcaklığa karşılık adsorpsiyon yüzdesi ve $\log K_D$ 'nin değişimi grafiğe geçirilerek bu grafikler Şekil 4.11'de verilmiştir.



Şekil 4.11. VÇKÇ, K-VÇKÇ ve Fe-K-VÇKÇ için sıcaklığa karşı logK_D ve adsorpsiyon yüzdesinin değişimi grafikleri

Cr(VI) iyonlarının giderimi sıcaklıkla artış göstermiştir. Bu artış adsorpsiyonun endotermik olduğunu gösterir. Sistemin endotermik oluşu adsorpsiyon sürecinde elektrostatik etkileşim, iyon değişimi ve kompleksleşme mekanizmalarının daha baskın olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyonun endotermik olması, sıcaklık artışı sebebiyle adsorban partiküllerinin ve Cr(VI) iyonlarının kinetik enerjilerinin artacağını işaret eder. Kinetik enerjilerin artışından dolayı Cr(VI) iyonları ile adsorban arasındaki çarpışma sayısının artarak bu sayede iyonların adsorban yüzeyine tutunmalarının artacağı söylenebilir (Karthikeyan ve ark., 2005; Altun, 2009; Kar, 2010).

Sıcaklık arttıkça adsorpsiyon yüzdesinin arttığı ancak bu artışın oldukça düşük düzeyde olduğu grafiklerden görülmektedir. Uygulamada sıcaklık artışının beraberinde getireceği ek maliyetler sebebiyle bu çalışmada optimum sıcaklık olarak 25°C seçilmiştir.

Adsorpsiyona ait termodinamik parametrelerin hesaplanması için birinci bölümde verilen eşitliklerden (Eşitlik 1.17, 1.18, 1.19, 1.20) yararlanılarak $1/T$ 'ye karşılık $\log K_D$ doğrusal grafikleri çizilerek grafiğin eğim ve kesim noktalarından adsorpsiyonun termodinamik parametreleri hesaplandı. Hesaplanan termodinamik parametreler Çizelge 4.5'te verilmiştir.

Çizelge 4.5. Termodinamik parametreler

Adsorban	ΔH° (J mol ⁻¹)	ΔS° (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	ΔG° (J mol ⁻¹)			
			T = 298,15 K	T = 308,15 K	T = 318,15 K	T = 328,15 K
VÇKÇ	6.801,6	35,0	-3.638,46	-3.988,6	-4.338,8	-4.689,0
K-VÇKÇ	61.762,2	252,0	-13.368,3	-15.888,2	-18.408,1	-20.928,0
Fe-K-VÇKÇ	4.471	49,8	-10.370,8	-10.868,6	-11.366,4	-11.864,3

Çizelge 4.5'e göre Gibbs serbest enerjisinin (ΔG°) negatif olması adsorpsiyonun bu sıcaklıklarda istemli olduğunun işaretidir (Naiya ve ark., 2009). Entalpi değişiminin pozitif olarak bulunması adsorpsiyonun endotermik olduğu sonucunu doğrulamaktadır (Li ve ark., 2005). Entropi değişiminin pozitif olması ise adsorpsiyon süresince adsorban ile çözelti ara yüzeyindeki düzensizliğin arttığını ifade eder (Ajmal ve ark., 2000). Ayrıca belirlenen entalpi ve entropi değişimleri Eşitlik 1.19'da yerine konulduğunda, VÇKÇ adsorbanı için $-78,9^\circ\text{C}$, K-VÇKÇ adsorbanı için -28°C , ve Fe-K-VÇKÇ adsorbanı için $-183,3^\circ\text{C}$ 'nin üzerindeki sıcaklıklarda sürecin istemli olduğu görülmektedir. Yapılmış olan çalışmalarda ise; Hu ve ark. (2003) hindistan cevizi kabuğundan hazırlanan aktif karbon üzerine Cr(VI) adsorpsiyonu çalışmış ve adsorpsiyonun sıcaklıkla az miktarda arttığını göstermişlerdir. Al-Othman ve ark. (2012) fıstık kabuğu üzerine Cr(VI) adsorpsiyonunda entalpi ve entropi değişimlerinin pozitif, serbest enerji değişiminin ise negatif olduğunu belirlemişlerdir. Kar (2010) maki bitkisi tohumlarından üretilen aktif karbon ile Cr(VI)'nın adsorplanmasında sıcaklık artışının adsorpsiyonu düşük oranda arttırdığını gözlemlemiştir. Entalpi ve entropi değişimlerinin pozitif, serbest enerji değişiminin ise negatif bulunduğu çalışmada kimyasal adsorpsiyonun gerçekleştiği belirtilmiştir. Mohan ve ark. (2005) hindistan cevizi kabuğundan ve liflerinden elde edilen, ham ve asitle modifiye edilmiş aktif karbonlarla Cr(VI) adsorpsiyonunun endotermik olduğunu belirtmişlerdir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada vişne çekirdeği kabuğundan üretilmiş olan pirolitik çarın (VÇKÇ) ve bu pirolitik çardan hazırlanan kompozitlerin sulu çözeltilerden Cr^{6+} iyonlarını adsorpsiyonu araştırılmıştır. Pirolitik çar/kitosan (K-VÇKÇ) ve pirolitik çar/kitosan/ Fe_2O_3 (Fe-K-VÇKÇ) kompozitleri bu çalışma için hazırlanarak adsorban olarak kullanılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda hazırlanan üç adsorban için adsorpsiyonu etkileyen parametreler belirlenerek optimum adsorpsiyon şartları tespit edilmiştir. Sonuç olarak bu adsorbanların Cr(VI) adsorpsiyonundaki performansları ifade edilmiştir. Ayrıca adsorpsiyon öncesinde ve sonrasında adsorbanların karakterizasyonları elementel analiz, FTIR, SEM/EDX ve BET analizleri ile yapılarak teze eklenmiştir.

5.1. Sonuçlar

VÇKÇ doğal adsorbani Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonunda iyi bir performans göstermiştir. Bu malzemenin kitosanla (K-VÇKÇ) ve Fe_2O_3 /kitosan ile (Fe-K-VÇKÇ) kompozit boncuklarının oluşturulması adsorpsiyon performansını ve hızını oldukça arttırmıştır.

Adsorpsiyon denemeleri sonucunda Fe-K-VÇKÇ adsorbani Cr(VI) gideriminde pirolitik çarın ham haline kıyasla oldukça yüksek sonuçlar vermiştir ve sulu çözeltilerden Cr(VI)'nın verimli bir şekilde giderilmesi amacıyla adsorban olarak kullanılabilceği görülmüştür. Ancak bu adsorban K-VÇKÇ adsorbani ile kıyaslandığında daha düşük performans göstermiştir. Buna karşın, tezimizin 2. bölümünde de detaylı bir şekilde ifade edildiği gibi, literatürde demir içerikli kompozit adsorbanların özellikle Cr(VI), As(III) ve As(V) başta olmak üzere birçok ağır metalin sulu çözeltilerden gideriminde oldukça etkili oldukları rapor edilmiştir.

Bu çalışma sonucunda Cr(VI) gideriminde, K-VÇKÇ adsorbani'nin kullanımı en verimli seçenek olarak görülmektedir. Ancak özellikle Cr(VI) ile beraber arsenik giderimine de ihtiyaç duyulan sistemlerin tasarımında kitosanın düşük As(III) adsorpsiyon kapasitesi dolayısıyla demir içerikli olan Fe-K-VÇKÇ adsorbani'nin kullanımı sistemin verimliliğini çok daha arttıracaktır.

Ayrıca, demirin manyetik özelliğinden dolayı adsorpsiyon işleminden sonra Fe-K-VÇKÇ adsorbani, dışarıdan bir manyetik alan uygulanarak çözeltilerden kolaylıkla ayrılabilir. Buna göre adsorbani'nin çözeltilerden ayrılması ile ilgili çeşitli zorlukların olduğu sistemlerde

demir içerikli kompozit adsorbanın kullanımının daha verimli olabileceği düşünülmektedir. Optimum adsorban miktarı, yapılan deneyler sonucunda VÇKÇ için 5 g/L, K-VÇKÇ için 1,5 g/L ve Fe-K-VÇKÇ için 3 g/L olarak bulunmuştur. Çalışmalarda adsorban miktarının arttırılmasıyla başlangıçta adsorpsiyon yüzdesinin hızlı bir şekilde arttığı daha sonra yaklaşık olarak sabit bir değerde kaldığı görülmüştür.

Cr(VI) başlangıç konsantrasyonunun etkisi belirlenmiş ve konsantrasyon değişiminin adsorpsiyon yüzdesini ne kadar etkilediği gözlemlenmiştir. Bu deneylerde elde edilen veriler Langmuir, Freundlich, Scatchard, Dubinin-Radushkevich ve Temkin adsorpsiyon izoterm modellerine uygulanmıştır. Elde edilen korelasyon katsayıları (R^2) bütün adsorbanlar için adsorpsiyonların Langmuir izotermi ile daha uyumlu olduğunu göstermiştir. Langmuir izotermi ile hesaplanan maksimum adsorpsiyon kapasiteleri ise VÇKÇ için 14,455 mg/g (0,278 mmol/g), K-VÇKÇ için 86,3 mg/g (1,602 mmol/g) ve Fe-K-VÇKÇ için 47,576 mg/g (0,915 mmol/g) olarak bulunmuştur.

D-R izotermi ile hesaplanan adsorpsiyon enerjisi değerleri 12,309 ile 15,430 kJ/mol aralığındadır. Bu değerler adsorpsiyon mekanizmasında kompleks oluşumu ve iyon değişiminin etkili olduğuna işaret etmektedir.

Denge temas süresinin bulunması için yapılan deneyler sonucunda 2 saatlik temas süresine kadar adsorpsiyon yüzdelerindeki artışların yüksek olduğu, 2 saatten sonra ise bu artışların ihmal edilebilir düzeyde olduğu görülmüştür. Bu sebeple adsorpsiyonun 2 saatte dengeye ulaştığı anlaşılmıştır. Ayrıca temas süresi çalışmasından elde edilen veriler yalancı birinci mertebeden ve yalancı ikinci mertebeden kinetik modellerine uygulanmıştır. Buna göre adsorpsiyon mekanizmasının yalancı ikinci mertebeden kinetik modele daha uygun olduğu görülmüştür. Bu sonuç da adsorpsiyon mekanizmasında kimyasal adsorpsiyonun daha etkili olduğuna işaret etmektedir.

Çözelti pH'sının da adsorpsiyonu büyük ölçüde etkilediği görülmüştür. Değişik başlangıç pH değerlerine sahip Cr(VI) çözeltileriyle yapılan adsorpsiyon denemeleri sonucunda VÇKÇ doğal adsorbanı için 1,56 ve diğer iki kompozit boncuk adsorban için 2 pH değerlerine sahip çözeltilerde en iyi sonuçların elde edildiği rapor edilmiştir.

Sıcaklığın adsorpsiyona etkisinin belirlenmesi çalışmaları sonucunda sıcaklıkla adsorpsiyon yüzdelerinin arttığı; ancak bu artışın oldukça küçük olduğu görülmüştür. Yüksek sıcaklıklarda çalışmanın beraberinde getirdiği ek maliyetler de göz önüne alındığında performanstaki bu küçük artışların önemsiz olduğu ve bu adsorbanlarla adsorpsiyon işlemi için ek ısıtmaya gerek olmadığı sonucuna varılmıştır. Ayrıca sıcaklık artışı ile adsorpsiyon kapasitesindeki artış adsorpsiyon sürecinin ısı alan (endotermik) olduğunu göstermiştir.

Sıcaklığın etkisini belirlemek için yapılan deneylerde elde edilen veriler kullanılarak termodinamik parametreler hesaplanmış ve bu hesaplamalar da sürecin ısı alan olduğu sonucunu doğrulamıştır. Adsorpsiyonun ısı alan karakterde olması da adsorpsiyonda elektrostatik etkileşim, iyon değişimi ve kompleksleşme mekanizmalarının daha baskın olduğunu göstermektedir. Termodinamik parametrelerden Gibbs serbest enerjisinin negatif değerlerde olması da adsorpsiyonun istemli olduğunu ortaya koymuştur.

Adsorbanların karakterizasyonları için yapılan FTIR, SEM ve EDX analizleri de Cr(VI)'nın adsorbanların yüzeylerine yüklendiğini göstermiştir.

5.2. Öneriler

Ağır metal giderimi süreçlerinde ticari adsorbanlar yerine ekonomik değeri olmayan ve kolay elde edilebilen birçok doğal malzeme kullanılabilir. Tarımsal atıklar, gıda endüstrisi atıkları ve yan ürünleri genel olarak ağır metallerin gideriminde iyi performanslar sergilemektedirler. Bu atıklara meyve sebze çekirdekleri, kabuklar, yapraklar örnek verilebilir. Bu maddeler ağır metal gideriminde tek başlarına kullanılabilmesi gibi çeşitli kimyasal işlemlerden, modifikasyonlardan geçirilerek ya da farklı malzemelerle kompozitleri oluşturularak da kullanılabilir.

Vişne çekirdeği de bu amaçla kullanılabilir, ekonomik değeri olmayan bir atıktır. Bu çalışmamızda vişne çekirdeği kabuğundan pirolitik çar elde edildiği takdirde Cr(VI) gideriminde etkili bir adsorban olarak kullanılabilmesi, bazı kompozitleri hazırlanırsa performansının çok daha arttırılabileceği ortaya konmuştur. Ayrıca, sadece Cr(VI) adsorpsiyonu için denemeleri yapılan bu çalışmamızın devamında, adsorbanların diğer ağır metal ve boyaların giderimindeki performansı da araştırılabilir.

Vişne çekirdeği gibi ekonomik değeri olmayan malzemelerin adsorpsiyon vb. işlemlerde kullanılabilirliğinin arttırılması ve kullanımının yaygınlaşması halinde bu malzemeler ekonomiye önemli bir katma değer sağlama potansiyeline sahiptirler.

KAYNAKLAR

- Acharya, J., Sahu, J. N., Sahoo, B. K., Mohanty, C. R. ve Meikap, B. C., 2009, Removal of chromium(VI) from wastewater by activated carbon developed from Tamarind wood activated with zinc chloride, *Chemical Engineering Journal*, 150 (1), 25-39.
- Afkhami, A. ve Moosavi, R., 2010, Adsorptive removal of Congo red, a carcinogenic textile dye, from aqueous solutions by maghemite nanoparticles, *Journal of Hazardous Materials*, 174 (1-3), 398-403.
- Ajmal, M., Rao, R. A. K., Ahmad, R. ve Ahmad, J., 2000, Adsorption studies on Citrus reticulata (fruit peel of orange): removal and recovery of Ni(II) from electroplating wastewater, *Journal of Hazardous Materials*, 79 (1-2), 117-131.
- Al-Othman, Z. A., Ali, R. ve Naushad, M., 2012, Hexavalent chromium removal from aqueous medium by activated carbon prepared from peanut shell: adsorption kinetics, equilibrium and thermodynamic studies, *Chemical Engineering Journal*, 184, 238-247.
- Alacabey, İ., 2006, Bazı Ağır Metal (Kobalt, Krom, Kadmiyum) Doğal ve Aktive Edilmiş Çaldıran Diatomiti (Çaldıran/Van) Üzerindeki Adsorpsiyon Denge Çalışmaları, Yüksek Lisans Tezi, *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Van.
- Altun, T., 2009, Düşük Maliyetli Bazı Doğal Adsorbanlar Kullanılarak Ağır Metallerin Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyonunun İncelenmesi, Doktora Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya.
- Altun, T. ve Parlayıcı, S., 2017, Sepiolit-Kitosan Kompozitlerinin Sentezi ve Bu Kompozit ile Sulu Çözeltilerden Cr(VI) Adsorpsiyonunun İncelenmesi, *Selçuk Üniversitesi Mühendislik, Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 6 (2), 242-254.
- Atalay, E. D., 2007, Modifiye Edilmiş Talaşla Ağır Metal Uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Isparta.
- Atkins, P. W., 1998, Physical Chemistry, sixth edition, Oxford Univ. Press, Tokyo, I. Baskı, Çeviri Editörleri: Yıldız, S., Yılmaz, H., Kılıç, E., Bilim Yayıncılık, 2005, p.
- Avcı, V., 2017, Elma Kabuğu (Van-Muradiye) Kullanılarak Sulu Çözeltilerden Tekstil Boyar Maddelerin Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Van.
- Aydin, H. ve Baysal, G., 2006, Adsorption of acid dyes in aqueous solutions by shells of bittim (*Pistacia khinjuk* Stocks), *Desalination*, 196 (1-3), 248-259.
- Babbs, C. F. ve Griffin, D. W., 1989, Scatchard Analysis of Methane Sulfinic Acid Production from Dimethyl-Sulfoxide - a Method to Quantify Hydroxyl Radical Formation in Physiologic Systems, *Free Radical Biology and Medicine*, 6 (5), 493-503.

- Babel, S. ve 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 (7), 951-967.
- Ben Tahar, L., Oueslati, M. H. ve Abualreish, M. J. A., 2018, Synthesis of magnetite derivatives nanoparticles and their application for the removal of chromium (VI) from aqueous solutions, *Journal of Colloid and Interface Science*, 512, 115-126.
- Buminoğlu, Z. C., 2014, Preparation of Color Removing Chitosan Composites and Assessments on Adsorption Kinetics, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.
- Chen, Y. W. ve Wang, J. L., 2012, Removal of radionuclide Sr^{2+} ions from aqueous solution using synthesized magnetic chitosan beads, *Nuclear Engineering and Design*, 242, 445-451.
- Cho, D. W., Jeon, B. H., Chon, C. M., Kim, Y., Schwartz, F. W., Lee, E. S. ve Song, H., 2012, A novel chitosan/clay/magnetite composite for adsorption of Cu(II) and As(V), *Chemical Engineering Journal*, 200, 654-662.
- Çankaya, N. ve Sökmen, Ö., 2016, Kitosan-Kil Biyolanokompozitleri, *Journal of Polytechnic*, 19 (3), 283-295.
- Dantas, T. N. D., Neto, A. A. D. ve Moura, M. C. P. D., 2001, Removal of chromium from aqueous solutions by diatomite treated with microemulsion, *Water Research*, 35 (9), 2219-2224.
- Demirbas, E., Koby, M., Senturk, E. ve Ozkan, T., 2004, Adsorption kinetics for the removal of chromium (VI) from aqueous solutions on the activated carbons prepared from agricultural wastes, *Water Sa*, 30 (4), 533-539.
- Deng, X., Qi, L. Q. ve Zhang, Y. J., 2018, Experimental Study on Adsorption of Hexavalent Chromium with Microwave-Assisted Alkali Modified Fly Ash, *Water Air and Soil Pollution*, 229 (1).
- Dertli, H., Duranoğlu, D. ve Beker, Ü., 2004, Vişne Çekirdeği Esaslı Aktif Karbonla Krom (VI) Giderimi, *Altıncı Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, İZMİR, TÜRKİYE, 7-10 Eylül 2004*.
- Dinari, M. ve Haghghi, A., 2018, Ultrasound-assisted synthesis of nanocomposites based on aromatic polyamide and modified ZnO nanoparticle for removal of toxic Cr(VI) from water, *Ultrasonics Sonochemistry*, 41, 75-84.
- Duman, H., 2017, Arıtılmış Kentsel Atıksuların Sulamada Yeniden Kullanımı; Kayseri Atıksu Arıtma Tesisi Örneği, Uzmanlık Tezi, *T.C. Orman ve Su İşleri Bakanlığı Su Yönetimi Genel Müdürlüğü*, Ankara.
- Dumanlı, A., 2011, Alunit Cevheri Üzerinde Bazı Ağır Metal İyonlarının Adsorpsiyon Davranışlarının İncelenmesi ve Modellenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.

- Edebali, S., 2010, Sulu Çözeltilerden Krom İyonunun Uzaklaştırılmasında Sorpsiyon ve Sorpsiyon-Mikrofiltrasyon Hibrit Sisteminin Uygulanması, Doktora Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya.
- Edebali, S., 2016, Kinetics Investigation Cr(VI) Removal by Modified Perlite with Fe₂O₃ and MnO₂ Nanomaterials, *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, 7 (3), 165-168.
- Edebali, S. ve Tutar Kahraman, H., 2016, "Yeşil Sentez" Yöntemiyle Üretilmiş Gümüş Nanotanecek Yüklü Aktif Karbonun Cr(VI) Giderimindeki Performansının Değerlendirilmesi, *Selçuk Üniversitesi Mühendislik, Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 4 (3), 208-215.
- El Nemr, A., 2009, Potential of pomegranate husk carbon for Cr(VI) removal from wastewater: Kinetic and isotherm studies, *Journal of Hazardous Materials*, 161 (1), 132-141.
- Elmas, A., 2014, Çinkonun Perlit ve Kitosan Modifiyeli Perlit ile Adsorpsiyonu ve Adsorpsiyon Özelliklerinin Karşılaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.
- Erkut, E., 2008, Aktif Karbon Adsorpsiyonu ile Boyarmadde Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, *Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Eskişehir.
- Fernandes, S. C., de Oliveira, I. R. W., Fatibello-Filho, O., Spinelli, A. ve Vieira, I. C., 2008, Biosensor based on laccase immobilized on microspheres of chitosan crosslinked with tripolyphosphate, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 133 (1), 202-207.
- Guadalupe, R., Reynel-Avila, H.E., Bonilla-Petriciolet, A., Cano-Rodríguez, I., Velasco-Santos, C., Martínez-Hernández, A.L., 2008, Recycling poultry feathers for Pb removal from wastewater: kinetic and equilibrium studies, *International Journal of Chemical and Biomolecular Engineering*, 1 (4), 185-193.
- Guo, Y., Qi, J., Yang, S., Yu, K., Wang, Z. ve Xu, H., 2003, Adsorption of Cr (VI) on micro- and mesoporous rice husk-based active carbon, *Materials Chemistry and Physics*, 78 (1), 132-137.
- Guo, J. ve Lua, A. C., 2000, Effect of Heating Temperature on the Properties of Chars and Activated Carbons Prepared From Oil Palm Stones, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 60 (2), 417-425.
- Gupta, A., Yunus, M. ve Sankararamkrishnan, N., 2012, Zerovalent iron encapsulated chitosan nanospheres - A novel adsorbent for the removal of total inorganic Arsenic from aqueous systems, *Chemosphere*, 86 (2), 150-155.
- Gübbük, İ. H., 2006, Tek Moleküllü Tabakaların Fonksiyonelleştirilmesi ve Uygulamaları, Doktora Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya.

- Gündüzoğlu, G., 2008, Şeker Pancarı Küspesinden Aktif Karbon Üretimi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, *Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Eskişehir.
- Güneş, S., 2016, Portakal (*Citrus sinensis* L.) Küspesinden Üretilen Aktif Karbonun Sulu Çözeltilerden Reaktif Boyar Madde Adsorpsiyonunda Kullanımı, Yüksek Lisans Tezi, *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Sakarya.
- Hamadi, N. K., Chen, X. D., Farid, M. M. ve Lu, M. G. Q., 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.
- Horsfall, M. ve Spiff, A. I., 2005, Effects of temperature on the sorption of Pb^{2+} and Cd^{2+} from aqueous solution by *Caladium bicolor* (Wild Cocoyam) biomass, *Electronic Journal of Biotechnology*, 8 (2), 162-169.
- Hu, Z., Lei, L., Li, Y. ve Ni, Y., 2003, Chromium adsorption on high-performance activated carbons from aqueous solution, *Separation and Purification Technology*, 31 (1), 13-18.
- Huang, G. L., Zhang, H. Y., Shi, J. X. ve Langrish, T. A. G., 2009, Adsorption of Chromium(VI) from Aqueous Solutions Using Cross-Linked Magnetic Chitosan Beads, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48 (5), 2646-2651.
- İmdat, S. Ş., 2014, Haşhaş Kabuğunun Sitrik Asit ile Modifiye Edilerek, Yeni Adsorban Hazırlanması ve Sulu Çözeltilerden Cr(VI) İyonunun Uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya.
- Jain, M., Garg, V. K. ve Kadirvelu, K., 2009, Chromium(VI) removal from aqueous system using *Helianthus annuus* (sunflower) stem waste, *Journal of Hazardous Materials*, 162 (1), 365-372.
- Janik, P., Zawisza, B., Talik, E. ve Sitko, R., 2018, Selective adsorption and determination of hexavalent chromium ions using graphene oxide modified with amino silanes, *Microchimica Acta*, 185 (2).
- Jiang, Y. J., Yu, X. Y., Luo, T., Jia, Y., Liu, J. H. ve Huang, X. J., 2013, gamma- Fe_2O_3 Nanoparticles Encapsulated Millimeter-Sized Magnetic Chitosan Beads for Removal of Cr(VI) from Water: Thermodynamics, Kinetics, Regeneration, and Uptake Mechanisms, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 58 (11), 3142-3149.
- Kabasakal, E., 2001, Herbisitlerden 2,4-Diklorofenoksiasetik Asit (2,4-D)'in Adsorpsiyonunun İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara.
- Kar, H., 2010, *Styrax officinalis* L. Maki Bitkisi Tohumlarından Aktif Karbon Üretimi ve Cr (VI) İyonu Sorpsiyonunun İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya.

- Karaer, H. ve Kaya, I., 2016, Synthesis, characterization of magnetic chitosan/active charcoal composite and using at the adsorption of methylene blue and reactive blue4, *Microporous and Mesoporous Materials*, 232, 26-38.
- Karthikeyan, T., Rajgopal, S. ve Miranda, L. R., 2005, Chromium(VI) adsorption from aqueous solution by Hevea Brasilinesis sawdust activated carbon, *Journal of Hazardous Materials*, 124 (1-3), 192-199.
- Kayacan, S., 2007, Kömür ve Koklarla Sulu Çözeltilerden Boyar Maddelerin Uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara.
- Kolodynska, D., Bak, J., Koziol, M. ve Pylypchuk, L. V., 2017, Investigations of Heavy Metal Ion Sorption Using Nanocomposites of Iron-Modified Biochar, *Nanoscale Research Letters*, 12.
- Kutlu, P., 2015, Modifiye Kitosan Kompozitleri Üzerinde Lakkaz İmmobilizasyonu, Karakterizasyonu ve İmmobilize Enzim ile Tekstil Boyalarının Giderim Kinetiğinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Manisa.
- Li, Y. H., Di, Z. C., Ding, J., Wu, D. H., Luan, Z. K. ve Zhu, Y. Q., 2005, Adsorption thermodynamic, kinetic and desorption studies of Pb^{2+} on carbon nanotubes, *Water Research*, 39 (4), 605-609.
- Liang, S., Guo, X., Feng, N. ve Tian, Q., 2010, Isotherms, kinetics and thermodynamic studies of adsorption of Cu^{2+} from aqueous solutions by Mg^{2+}/K^{+} type orange peel adsorbents, *Journal of Hazardous Materials*, 174 (1-3), 756-762.
- Liu, B. J., Wang, D. F., Li, H. Y., Xu, Y. ve Zhang, L., 2011, As(III) removal from aqueous solution using alpha- Fe_2O_3 impregnated chitosan beads with As(III) as imprinted ions, *Desalination*, 272 (1-3), 286-292.
- Liu, W., Zhang, J., Zhang, C. ve Ren, L., 2012, Preparation and evaluation of activated carbon-based iron-containing adsorbents for enhanced Cr (VI) removal: mechanism study, *Chemical Engineering Journal*, 189, 295-302.
- Mohan, D., Singh, K. P. ve 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 (4), 1027-1042.
- Moral, E., 2006, Farklı İyon Değiştirici Reçineler ve Doğal Adsorbanlarla Hazırlanan Katı-Faz Kolonlarla Krom Türleri Tayini, Yüksek Lisans Tezi, *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Isparta.
- Mortimer, R. G., 2000, Physical Chemistry, The Benjamin/Cummings Publishing Company, Inc., Çeviri Editörleri: Şanlı, O., Ünal, H.İ., Palme Yayıncılık, 2004.

- Moussavi, G. ve Mahmoudi, M., 2009, Removal of azo and anthraquinone reactive dyes from industrial wastewaters using MgO nanoparticles, *Journal of Hazardous Materials*, 168 (2-3), 806-812.
- Naiya, T. K., Chowdhury, P., Bhattacharya, A. K. ve Das, S. K., 2009, Saw dust and neem bark as low-cost natural biosorbent for adsorptive removal of Zn(II) and Cd(II) ions from aqueous solutions, *Chemical Engineering Journal*, 148 (1), 68-79.
- Nameni, M., Moghadam, M. R. A. ve Arami, M., 2008, Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solutions by wheat bran, *International Journal of Environmental Science and Technology*, 5 (2), 161-168.
- Ngomsik, A. F., Bee, A., Siaugue, J. M., Talbot, D., Cabuil, V. ve Cote, G., 2009, Co(II) removal by magnetic alginate beads containing Cyanex 272 (R), *Journal of Hazardous Materials*, 166 (2-3), 1043-1049.
- Nitayaphat, W. ve Jintakosol, T., 2015, Removal of silver(I) from aqueous solutions by chitosan/bamboo charcoal composite beads, *Journal of Cleaner Production*, 87, 850-855.
- Nithya, R., Gomathi, T., Sudha, P. N., Venkatesan, J., Anil, S. ve Kim, S. K., 2016, Removal of Cr(VI) from aqueous solution using chitosan-g-poly(butyl acrylate)/silica gel nanocomposite, *International Journal of Biological Macromolecules*, 87, 545-554.
- Nomanbhay, S. M. ve Palanisamy, K., 2005, Removal of heavy metal from industrial wastewater using chitosan coated oil palm shell charcoal, *Electronic Journal of Biotechnology*, 8 (1), 43-53.
- Orbak, İ., 2009, Aktif Karbon ile Çevre Kirlenici Unsurların Giderilmesi, Doktora Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.
- Özbay, İ. ve Kavaklı, M., 2008, Türkiye'de ve Diğer Ülkelerde Arıtılmış Atıksuların Geri Kazanım Uygulamalarının İncelenmesi. Çevre Sorunları Sempozyumu. Kocaeli: 1052-1065.
- Özgen, Ö., 2011, Bazı Organik ve İnorganik Maddelerin Aktif Karbon ve Mağnetik Adsorbentler Üzerinde Adsorpsiyonu, Doktora Tezi, *İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.
- Padmavathy, K. S., Murali, A., Madhu, G. ve Sahoo, D. K., 2017, Adsorption of hexavalent chromium (Cr(VI)) from wastewater using novel chitosan/halloysite clay nanocomposite films, *Indian Journal of Chemical Technology*, 24 (6), 593-600.
- Pap, S., Radonic, J., Trifunovic, S., Adamovic, D., Mihajlovic, I., Miloradov, M. V. ve Sekulic, M. T., 2016, Evaluation of the adsorption potential of eco-friendly activated carbon prepared from cherry kernels for the removal of Pb²⁺, Cd²⁺ and Ni²⁺ from aqueous wastes, *Journal of Environmental Management*, 184, 297-306.

- Parlayıcı, S., 2010, Buğday Sapı ve Antep Fıstığı Kabuğunun Modifiye Edilerek Yeni Adsorbanların Hazırlanması ve Sulu Çözeltilerden Cr(VI) İyonlarının Uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya.
- Parlayıcı, S. ve Altun, T., 2017, Kitosan Kaplı Kaolin Boncukların Sulu Çözeltilerden Krom(VI) Uzaklaştırılmasında Adsorban Olarak Kullanımı, *Selçuk Üniversitesi Mühendislik, Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 6 (1), 140-151.
- Ravi, T. ve Jabasingh, S. A., 2018, Preparation and characterization of higher degree-deacetylated chitosan-coated magnetic adsorbent for the removal of chromium(VI) from its aqueous mixture, *Journal of Applied Polymer Science*, 135 (9).
- Rocher, V., Bee, A., Siaugue, J. M. ve Cabuil, V., 2010, Dye removal from aqueous solution by magnetic alginate beads crosslinked with epichlorohydrin, *Journal of Hazardous Materials*, 178 (1-3), 434-439.
- Salam, M. A., Makki, M. S. I. ve Abdelaal, M. Y. A., 2011, Preparation and characterization of multi-walled carbon nanotubes/chitosan nanocomposite and its application for the removal of heavy metals from aqueous solution, *Journal of Alloys and Compounds*, 509 (5), 2582-2587.
- Sargin, I., Kaya, M., Arslan, G., Baran, T. ve Ceter, T., 2015, Preparation and characterisation of biodegradable pollen-chitosan microcapsules and its application in heavy metal removal, *Bioresource Technology*, 177, 1-7.
- Sarıkaya, Y., 2008, Fizikokimya, dokuzuncu baskı, Gazi Kitabevi, p.
- Selvi, K., Pattabhi, S. ve Kadirvelu, K., 2001, Removal of Cr (VI) from aqueous solution by adsorption onto activated carbon, *Bioresource Technology*, 80 (1), 87-89.
- Sezer, K., 2010, Şeker Pancarı Küspesinden Elde Edilen Aktif Karbonun Atıksulardaki 2,4-D ve Metribuzin Pestisitlerinin Adsorpsiyonunda Kullanılabilirliğinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, *Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara.
- Sharma, G., Naushad, M., Al-Muhtaseb, A. H., Kumar, A., Khan, M. R., Kalia, S., Shweta, Bala, M. ve Sharma, A., 2017, Fabrication and characterization of chitosan-crosslinked-poly(alginate acid) nanohydrogel for adsorptive removal of Cr(VI) metal ion from aqueous medium, *International Journal of Biological Macromolecules*, 95, 484-493.
- Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, 2004, T.C. Resmi Gazete, 25687, 31 Aralık 2004.
- Şahin, M., 2007, Kitosanın Schiff Baz Türevlerinin Sentezi ve Metal Komplekslerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya.
- Şengül, G., 2016, Zeytin Çekirdeği, Zeytin Yaprağı, Mısır Koçanı ve Kemik Unu Adsorbanları ile Çözeltilerdeki Cr(VI) Giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Manisa Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Manisa.
- Tchounwou, P. B., Yedjou, C. G., Patlolla, A. K. ve Sutton, D. J., 2012, Heavy Metal Toxicity and the Environment, In: *Molecular, Clinical and Environmental Toxicology*:

- Volume 3: Environmental Toxicology, Eds: Luch, A., *Basel*: Springer Basel, p. 133-164.
- Thanh, D. N., Singh, M., Ulbrich, P., Strnadova, N. ve Stepanek, F., 2011, Perlite incorporating gamma-Fe₂O₃ and alpha-MnO₂ nanomaterials: Preparation and evaluation of a new adsorbent for As(V) removal, *Separation and Purification Technology*, 82, 93-101.
- Tran, H. V., Tran, L. D. ve Nguyen, T. N., 2010, Preparation of chitosan/magnetite composite beads and their application for removal of Pb(II) and Ni(II) from aqueous solution, *Materials Science & Engineering C-Materials for Biological Applications*, 30 (2), 304-310.
- TÜİK, 2017, Kaynak: <https://biruni.tuik.gov.tr/medas/?kn=92&locale=tr>, (Erişim Tarihi: 11.07.2018).
- TÜİK, 2018, “Su kaynaklarından 17,3 milyar m³ su çekildi”, Kaynak: <http://www.tuik.gov.tr/PreHaberBultenleri.do?id=27672>, (Erişim Tarihi: 24.04.2018).
- UN-Water, 2015, The United Nations World Water Development Report 2015, *Paris/Fransa*.
- Ünlü, N., 2004, Bazı Toksik Metallerin Fonksiyonel Grup Bağlanmış Sporopollenin Üzerine Adsorpsiyonu ve Termodinamik Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya.
- Vanamudan, A. ve Pamidimukkala, P., 2015, Chitosan, nanoclay and chitosan-nanoclay composite as adsorbents for Rhodamine-6G and the resulting optical properties, *International Journal of Biological Macromolecules*, 74, 127-135.
- Vijayaraghavan, K., Padmesh, T. V. N., Palanivelu, K. ve Velan, M., 2006, Biosorption of nickel(II) ions onto *Sargassum wightii*: Application of two-parameter and three-parameter isotherm models, *Journal of Hazardous Materials*, 133 (1-3), 304-308.
- Wang, L. ve Wang, A. Q., 2007, Adsorption characteristics of Congo Red onto the chitelsan/montmorillonite nanocomposite, *Journal of Hazardous Materials*, 147 (3), 979-985.
- Wang, X. S. ve Qin, Y., 2005, Equilibrium sorption isotherms for of Cu²⁺ on rice bran, *Process Biochemistry*, 40 (2), 677-680.
- WHO, 2003, Chromium in Drinking-water, *Cenevre/İsviçre*.
- Yang, S., Luo, S., Liu, C. ve Wei, W., 2012, Direct synthesis of graphene–chitosan composite and its application as an enzymeless methyl parathion sensor, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 96, 75-79.
- Yavuz, B., 2017, Kitozan Modifiyeli Zirai Atığın Cr(VI) Giderimindeki Veriminin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya.

- Yıldız, A., 2008, Reaktif Azo Boyanın Kitosan ile Adsorpsiyon Kinetiğinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kocaeli.
- Yılmaz, C. ve Gokmen, V., 2013, Compositional characteristics of sour cherry kernel and its oil as influenced by different extraction and roasting conditions, *Industrial Crops and Products*, 49, 130-135.
- Zhou, L. M., Wang, Y. P., Liu, Z. R. ve Huang, Q. W., 2009, Characteristics of equilibrium, kinetics studies for adsorption of Hg(II), Cu(II), and Ni(II) ions by thiourea-modified magnetic chitosan microspheres, *Journal of Hazardous Materials*, 161 (2-3), 995-1002.



ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Hüseyin Ecevit
Uyruğu : T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi : İstanbul / 02.09.1993
Telefon : 0537 610 3021
e-mail : huseyin.ecevit@hotmail.com

EĞİTİM

Derece	Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	: Ümraniye Lisesi	2011
Üniversite	: Selçuk Üniversitesi	2015
Yüksek Lisans	: Konya Teknik Üniversitesi	

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
2017-2018	Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü	Üretim Sorumlusu
2018	Konya Teknik Üniversitesi	Araştırma Görevlisi

YABANCI DİLLER

İngilizce

YAYINLAR

Ecevit, H., Altun, T., Removal of Chromium (VI) From Aqueous Solutions Using Cherry Kernel Shell Charcoal and Chitosan/Cherry Kernel Shell Charcoal Composite Beads as Adsorbent, Cilicia International Symposium on Engineering and Technology, Mersin, Türkiye, 24-27 Ekim 2018.