



T.C.
KONYA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



ALİÇ ÇEKİRDEĞİ KABUĞU VE MAHLEP
ÇEKİRDEĞİ KABUĞUNDAN ELDE EDİLEN
MANYETİK BİYOÇARLAR İLE SULU
ÇÖZELTİLERDEN Cr (VI) GİDERİLMESİ

Kübra TUNA SEZER

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalını

Haziran-2022
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Kübra TUNA SEZER tarafından hazırlanan “Alıç Çekirdeği Kabuğu ve Mahlep Çekirdeği Kabuğundan Elde Edilen Manyetik Biyoçarlar ile Sulu Çözeltilerden Cr (VI) Giderilmesi” adlı tez çalışması 27/06/2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Konya Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Başkan

Prof. Dr. Ziya Erdem KOÇ

.....

Danışman

Prof. Dr. Erol PEHLİVAN

.....

Üye

Prof. Dr. Hüseyin DEVECİ

.....

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Saadettin Erhan KESEN
Enstitü Müdürü

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 materials and results that are not original to this work.

Kübra TUNA SEZER
Tarih: 27/06/2022

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ALİÇ ÇEKİRDEĞİ KABUĞU VE MAHLEP ÇEKİRDEĞİ KABUĞUNDAN ELDE EDİLEN MANYETİK BİYOÇARLAR İLE SULU ÇÖZELTİLERDEN Cr (VI) GİDERİLMESİ

Kübra TUNA SEZER

Konya Teknik Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Erol PEHLİVAN

2022, 90 Sayfa

Jüri

Prof. Dr. Ziya Erdem KOÇ

Prof. Dr. Erol PEHLİVAN

Prof. Dr. Hüseyin DEVECİ

Bu tez çalışmasında hedef, adsorpsiyon yöntemi kullanılarak sulu ortamdan Cr (VI)'yı uzaklaştırmaktır. Bu amaçla, doğal adsorban olarak seçilen alıç çekirdeği kabukları (AÇK) (*Crataegus azarolus* L.) ve mahlep çekirdeği kabukları (MÇK) (*Prunus mahaleb* L.) ham adsorbanlar olarak kullanılmıştır. Bu doğal adsorbanlar kül fırın kullanılarak biyoçar haline ve daha sonra adsorbanlar üzerine ayrı ayrı $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ muamele edilerek manyetik biyoçar elde edilmiştir. Endüstriyel atık sulardan Cr (VI) iyonunu adsorpsiyon yöntemi ile uzaklaştırmak için yeni bir manyetik biyoçar üretiminde kullanılan ham çekirdek kabukların adsorplama kapasiteleri araştırılmıştır. Adsorpsiyon tamamlandıktan sonra, UV-görünür spektrofotometre kullanılarak çözelti fazında kalan Cr (VI) ölçülerek adsorbanların yüzeyine adsorbe edilen Cr (VI) miktarı hesaplanmıştır. Ham adsorbanlar, biyoçar ve manyetik biyoçar adsorbanların yapısı ve yüzey görüntüleri FT-IR ve SEM cihazı kullanılarak incelenmiştir. Elde edilen verileri analiz etmek için Freundlich, Langmuir, Dubinin-Redushkevich (D-R), Tempkin ve Scatchard izoterm modelleri kullanılmış ve bu izotermlerden adsorpsiyon parametreleri (q_m , K_L , R_L , K_F , n , B , K_T , Q_s , K_s , X_m , K , ve E) hesaplanmıştır. Adsorpsiyon denge eğrileri çizilerek uygulanan adsorpsiyon modellerinden en uyumlusu Langmuir izoterm eğrisi olmuştur. Langmuir izoterm denklemi kullanılarak hesaplanan maksimum adsorpsiyon kapasiteleri AÇK için 7.64 mg/g, BAÇK için 11.19 mg/g, m-BAÇK için 15.7 mg/g, MÇK için 5.3 mg/g, BMÇK için 10.53 mg/g, ve m-BMÇK için 18.28 mg/g olarak hesaplanmıştır. Sulu çözeltilerden Cr (VI) iyonlarının üretilen adsorbanlara kimyasal ve elektrostatik olarak bağlandığı görülmüştür. Adsorpsiyon kinetiğini açıklayan kinetik modelini belirlemek için yalancı-birinci-derece ve yalancı-ikinci-derece kinetik modelleri adsorpsiyon denge verilerine uygulanmıştır. Adsorpsiyon kinetiği incelendiğinde, yüksek korelasyon katsayısının değerlerine bakılarak en uygun olan kinetiğin yalancı-ikinci-derece kinetik modeli olduğu görülmüştür. Sentezlenen adsorbanların arıtma tesislerinde sulu çözeltilerden Cr (VI) uzaklaştırmak için alternatif adsorban olarak kullanılabileceği görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, adsorpsiyon izotermeleri, alıç çekirdeği kabuğu, biyoçar, Cr (VI), mahlep çekirdeği kabuğu, manyetik biyoçar, kinetik.

ABSTRACT

MS THESIS

REMOVAL OF Cr (VI) FROM AQUEOUS SOLUTIONS WITH MAGNETIC BIOCHARS OBTAINED FROM HAWTHORN SEED AND MAHALEB SEED SHELL

Kübra TUNA SEZER

**Konya Technical University
Institute of Graduate Studies
Department of Chemical Engineering**

Advisor: Prof. Dr. Erol PEHLİVAN

2022, 90 Pages

**Prof. Dr. Ziya Erdem KOÇ
Prof. Dr. Erol PEHLİVAN
Prof. Dr. Hüseyin DEVECİ**

The goal of this thesis is to use adsorption to remove Cr (VI) from an aqueous medium. For this purpose, hawthorn seed pods (CRA) (*Crataegus azarolus* L.) and mahaleb seed pods (MÇK) (*Prunus mahaleb* L.) selected as natural adsorbents were used as raw adsorbents. These natural adsorbents were converted into biochar using a muffle furnace, and then the magnetic biochar was obtained by treating the adsorbents with $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ and $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ separately. The adsorption capacities of raw seed shells used in the production of a new magnetic biochar were investigated in order to remove Cr (VI) ion from industrial wastewater by adsorption method. The effects of parameters such as solution pH, amount of adsorbent, initial Cr (VI) concentration, contact time for raw, biochar and magnetic biochar states of natural adsorbents on adsorption studies were examined and optimum adsorption conditions of each adsorbent were determined. After the adsorption was completed, the amount of Cr (VI) adsorbed on the surface of the adsorbents was calculated by measuring the Cr (VI) remaining in the solution phase using an UV-visible spectrophotometer. FT-IR and SEM instruments were used to examine the structure and surface images of raw adsorbents, biochar, and magnetic biochar adsorbents. Freundlich, Langmuir, Dubinin-Redushkevich (D-R), Tempkin and Scatchard isotherm models were used to analyze the obtained adsorption data and the adsorption parameters (q_m , K_L , R_L , K_F , n , B , K_T , Q_s , K_s , X_m , K , ve E) were calculated. The Langmuir isotherm curve was the most compatible among the adsorption models applied by drawing the adsorption equilibrium curves. The maximum adsorption capacities calculated using the Langmuir isotherm equation are 7.64 mg/g for AÇK, 11.19 mg/g for BAÇK, 15.7 mg/g for m-BAÇK, 5.3 mg/g for MÇK, 10.53 mg/g for BMÇK, and 18.28 mg/g for m-BMÇK. It has been observed that Cr (VI) ions from aqueous solutions are chemically and electrostatically bound to the adsorbents produced. In order to determine the kinetic model describing the adsorption kinetics, pseudo-first and pseudo-second-order kinetic models were applied to the adsorption equilibrium data. When the adsorption kinetics were examined, it was seen that the most suitable kinetic model was the pseudo-second-order kinetic model by controlling the values of the high correlation coefficient. It has been observed that the synthesized adsorbents can be used as an alternative adsorbent to remove Cr (VI) from aqueous solutions in treatment plants.

Keywords: Adsorption, adsorption isotherms, biochar, Cr (VI), hawthorn seed shell, mahaleb seed shell, magnetic biochar, kinetic.

ÖNSÖZ

Bu Yüksek Lisans çalışması, Konya Teknik Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü Öğretim üyesi Prof. Dr. Erol PEHLİVAN'nın danışmanlığında hazırlanmıştır ve Konya Teknik Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'ne sunulmuştur.

Çalışmalarında bilgi ve birikimini benden esirgemeyen ve maddi ve manevi konularda yüksek lisans tezim için bana her türlü desteği sağlayan değerli hocam Prof. Dr. Erol PEHLİVAN'a teşekkürü borç bilirim ve saygılarımı sunarım.

Hayatım boyunca bana her konuda maddi ve manevi desteklerini, sevgi, güven, ilgilerini esirgemeyen ve en önemlisi bu günlere gelmemde hiçbir fedakarlıktan kaçınmamış olan canım babam Hasan TUNA'ya, annem Hatice TUNA'ya, ablam Özlem TUNA'ya sevgi ve minnetlerimi sunarım. Çalışmalarım boyunca beni destekleyen ve bana emeği geçen ailem babam İsmail SEZER'e ve annem Rahime SEZER'e teşekkürlerimi sunarım. Yüksek lisans tez çalışmam boyunca göstermiş oldukları sabır ve anlayıştan dolayı değerli eşim Oğuz SEZER'e ve tez sürecinde sahip olduğum sevgili kızım Zeynep SEZER'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Kübra TUNA SEZER
KONYA-2022

İÇİNDEKİLER

TEZ BİLDİRİMİ	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
ÖNSÖZ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ŞEKİLLER.....	x
Çizelgeler	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiii
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Ağır Metaller.....	2
1.1.1. Ağır metallerin kullanım alanları.....	3
1.1.2. Ağır metal atıkları.....	3
1.1.3. Ağır metal atıklarının doğaya ve insan sağlığı üzerine etkileri	3
1.1.4. Cr (VI) ve özellikleri.....	4
1.2. Ağır Metallerin Giderim Yöntemleri.....	6
1.2.1. Ağır metallerin atık sulardan arıtılmasında adsorpsiyon yönteminin önemi.	7
1.3. Adsorpsiyon Tanımı ve İzotermi.....	9
1.3.1. Adsorpsiyon	9
1.4. Adsorpsiyon Türleri.....	10
1.4.1. Fiziksel adsorpsiyon	10
1.4.2. Kimyasal adsorpsiyon.....	10
1.4.3. Elektrostatik adsorpsiyon.....	11
1.4.4. Biyolojik adsorpsiyon	11
1.5. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler.....	11
1.5.1. Temas süresi	11
1.5.2. pH değişimi.....	12
1.5.3. Adsorban miktarı ve yapısı	12
1.5.4. Çözeltilerin başlangıç konsantrasyonu.....	13
1.5.5. Sıcaklık	13
1.5.6. Karıştırma hızı	13
1.6. Adsorpsiyon İzotermi	13
1.6.1. Langmuir izoterm modeli	14
1.6.2. Freundlich izoterm modeli.....	16

1.6.3. Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modeli	18
1.6.4. Tempkin izoterm modeli.....	19
1.6.5. Scatchard izoterm modeli	20
1.7. Adsorpsiyon Kinetiği	21
1.7.1. Yalancı-birinci-mertebeden kinetik model (Lagergren kinetik model)	22
1.7.2. Yalancı-ikinci-mertebeden kinetik model	23
1.8. Adsorbanların Çeşitleri ve Özellikleri	24
1.8.1. Biyoçar.....	26
1.9. Alıç Çekirdeği ve Mahlep Çekirdeğinin Özellikleri.....	29
1.9.1. Alıç çekirdeği ve özellikleri.....	29
1.9.2. Mahlep çekirdeği ve özellikleri	31
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	34
2.1. Literatür Özetleri.....	34
2.2. Çalışmanın Amacı ve Önemi	38
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	40
3.1. Kullanılan Kimyasallar	40
3.2. Kullanılan Cihazlar	40
3.3. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Kimyasalların ve Ham Malzemelerin Hazırlanması	43
3.4. AÇK, BAÇK, MÇK ve BMÇK'nın Hazırlanması	43
3.5. m-BAÇK ve m-BMÇK'nın Hazırlanması	43
3.6. Adsorbanların Kimyasal ve Fiziksel Yapı Analizleri	45
3.6.1. FT-IR analizi.....	45
3.6.2. SEM analizi.....	53
3.6.3. Adsorban olarak kullanılan AÇK, BAÇK, m-BAÇK MÇK, BMÇK, ve m-BMÇK'nın titrasyon eğrileri	60
3.7. Hazırlanan Adsorbanlar ile Cr (VI) Adsorpsiyon Çalışmaları	64
3.7.1. Cr (VI)'nın AÇK, BAÇK, m-BAÇK MÇK, BMÇK, ve m-BMÇK adsorpsiyonuna temas süresi etkisinin incelenmesi.....	64
3.7.2. Cr (VI)'nın AÇK, BAÇK, MÇK, BMÇK, m-BAÇK ve m-BMÇK adsorpsiyonuna pH'ın etkisinin incelenmesi	65
3.7.3. Cr (VI) adsorpsiyonuna AÇK, BAÇK, m-BAÇK, MÇK, BMÇK, ve m-BMÇK adsorbanlarının miktarının etkisinin incelenmesi.....	65
3.7.4. Cr (VI)'nın AÇK, BAÇK, m-BAÇK MÇK, BMÇK, ve m-BMÇK ile adsorpsiyonuna Cr (VI) konsantrasyonu etkisinin incelenmesi	65

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....	67
4.1. Cr (VI) Adsorpsiyonuna Etki Eden Parametreler	67
4.1.1. Temas süresinin Cr (VI) adsorpsiyonuna etkisinin ve adsorpsiyon kinetiğinin incelenmesi	67
4.1.2. Çözelti pH'sının Cr (VI) adsorpsiyonuna etkisinin incelenmesi	72
4.1.3. Adsorban miktarının Cr (VI) adsorpsiyonuna etkisinin incelenmesi	74
4.1.4. Başlangıç Cr (VI) konsantrasyonunun adsorpsiyona etkisinin incelenmesi ve adsorpsiyon izoterm modellerinin uygulanması	75
4.1.5. m-BAÇK ve m-BMÇK'nın rejenerasyonu (Geri Kazanımı).....	79
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	81
5.1. Sonuçlar	81
5.2. Öneriler	83
KAYNAKLAR	84
ÖZGEÇMİŞ	Error! Bookmark not defined.

ŞEKİLLER

Şekil 1.1. Adsorplanan ve adsorbanın gösterilişi.	10
Şekil 1.2. Langmuir adsorpsiyon izotermi grafiği.....	16
Şekil 1.3. Freundlich lineer denklemi grafiği.	17
Şekil 1.4. Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modeli grafiği.	19
Şekil 1.5. Tempkin izoterm modeli grafiği.....	20
Şekil 1.6. Scatchard izoterm modeli grafiği.	21
Şekil 1.7. Yalancı-birinci-mertebeden kinetik model grafiği.	23
Şekil 1.8. Yalancı-ikinci-mertebeden kinetik model grafiği.	24
Şekil 1.9. Grafitin yapısı.....	26
Şekil 1.10. Alıç meyvesinin ağaçta görüntüsü	29
Şekil 1.11. Alıç meyvesinin çekirdeği.....	32
Şekil 1.12. Mahlep meyvesinin ağaçta görüntüsü.	33
Şekil 1.13. Mahlep meyvesinin çekirdeği.	333
Şekil 3.1. Kullanılan cihazlar.	41
Şekil 3.2. AÇK ve MÇK Ham Malzemelerinden BAÇK, m-BAÇK, BMÇK, ve m- BMÇK'nın üretim akış şeması.	46
Şekil 3. 3. FT-IR spektrumu a) AÇK adsorpsiyon öncesi, b) AÇK adsorpsiyon sonrası Cr (VI) Yüklü Hali.....	47
Şekil 3. 4. FT-IR spektrumu a) BAÇK adsorpsiyon öncesi, b) BAÇK adsorpsiyon sonrası Cr (VI) yüklü hali.	49
Şekil 3. 5. FT-IR spektrumu a) m-BAÇK Adsorpsiyon öncesi, b) m-BAÇK adsorpsiyon sonrası Cr (VI) yüklü hali.	48
Şekil 3. 6. FT-IR spektrumu a) MÇK adsorpsiyon öncesi, b) MÇK adsorpsiyon sonrası Cr (VI) yüklü hali.	49
Şekil 3. 7. FT-IR spektrumu a) BMÇK adsorpsiyon öncesi, B) BMÇK adsorpsiyon sonrası Cr (VI) yüklü hali.	51
Şekil 3. 8. FT-IR spektrumu a) m-BMÇK adsorpsiyon öncesi, b) m-BMÇK adsorpsiyon sonrası Cr (VI) yüklü hali.	52
Şekil 3. 9. SEM görüntüsü a) AÇK adsorpsiyon öncesi, b) AÇK adsorpsiyon sonrası Cr (VI) yüklü hali.	54
Şekil 3. 10. SEM görüntüsü a) BAÇK adsorpsiyon öncesi, b) BAÇK adsorpsiyon sonrası Cr (VI) yüklü hali.	55

Şekil 3. 11. SEM görüntüsü a) m-BAÇK adsorpsiyon öncesi, b) m-BAÇK adsorpsiyon sonrası Cr (VI) yüklü hali.	56
Şekil 3. 12. SEM görüntüsü a) MÇK adsorpsiyon öncesi, b) MÇK adsorpsiyon sonrası Cr (VI) yüklü hali.	57
Şekil 3. 13. SEM görüntüsü a) BMÇK adsorpsiyon öncesi, b) BMÇK adsorpsiyon sonrası Cr (VI) yüklü hali.	58
Şekil 3. 14. SEM görüntüsü a) m-BMÇK adsorpsiyon öncesi, b) m-BMÇK adsorpsiyon sonrası Cr (VI) yüklü hali.	59
Şekil 3. 15. AÇK titrasyon eğrisi (0.1 mol/L NaOH ile titrasyon yapılmıştır).	60
Şekil 3. 16. BAÇK titrasyon eğrisi (0.1 mol/L NaOH ile titrasyon yapılmıştır).	61
Şekil 3. 17. m-BAÇK titrasyon eğrisi (0.1 mol/L NaOH ile titrasyon yapılmıştır).	62
Şekil 3. 18. MÇK titrasyon eğrisi (0.1 mol/L NaOH ile titrasyon yapılmıştır).	62
Şekil 3. 19. BMÇK titrasyon eğrisi (0.1 mol/L NaOH ile titrasyon yapılmıştır).	63
Şekil 3. 20. m-BMÇK titrasyon eğrisi (0.1 mol/L NaOH ile titrasyon yapılmıştır).	64
Şekil 4.1. Alıç çekirdeği kabuğu için Cr (VI) iyonlarının temas süresine karşı % adsorpsiyon değişimi (Süre; 120 dk., Cr (VI) ; 50 ppm, pH=2).	68
Şekil 4.2. Mahlep çekirdeği kabuğu için Cr (VI) iyonlarının temas süresine karşı % adsorpsiyon değişimi. (Süre; 120 dk., Cr (VI) ; 50 ppm, pH=2).	68
Şekil 4.3. a) AÇK, b) BAÇK ve c) m-BAÇK adsorbanları ile Cr (VI) adsorpsiyonu için kinetik grafikleri.	69
Şekil 4.4. a) MÇK, b) BMÇK ve c) m-BMÇK adsorbanları ile Cr (VI) adsorpsiyonu için kinetik grafikleri.	70
Şekil 4.5. Alıç çekirdeği kabuğu için Cr (VI) iyonlarının pH'a karşı % adsorpsiyon değişimi.	73
Şekil 4.6. Mahlep çekirdeği kabuğu için Cr (VI) iyonlarının pH'a karşı % adsorpsiyon değişimi.	73
Şekil 4.7. Alıç çekirdeği kabuğu için Cr (VI) iyonlarının % adsorpsiyonuna karşılık adsorban miktarı grafiği.	79
Şekil 4.8. Mahlep çekirdeği kabuğu için Cr (VI) iyonlarının % adsorpsiyonuna karşılık adsorban miktarı grafiği.	75
Şekil 4.9. Alıç çekirdeği kabuğu için Cr (VI) adsorpsiyonuna konsantrasyonun etkisi.	76
Şekil 4.10. Mahlep çekirdeği kabuğu için Cr (VI) adsorpsiyonuna konsantrasyonun etkisi.	77
Şekil 4. 11. m-BAÇK ve m-BMÇK için Cr (VI) iyonlarının % desorpsiyonu.	80

Çizelgeler

Çizelge 1.1. Krom elementinin genel özellikleri	4
Çizelge 4.1. Cr (VI) iyonları adsorpsiyonunda kinetik parametreleri	71
Çizelge 4.2. Cr (VI) iyonları adsorpsiyonunda izoterm parametreleri	78



SİMGELER VE KISALTMALAR

C₀	: Çözeltide başlangıç metal iyonu konsantrasyonu (mmol/L veya mg/L)
C_e	: Çözeltideki denge konsantrasyonu (mmol/L veya mg/L)
q_e	: Dengede adsorbanın birim ağırlığı başına adsorplanan miktarı (mmol/g veya mg/g)
q_m	: Yüzeyde tam bir monomoleküler tabaka oluşturabilmek için gerekli adsorban miktarını gösteren sabit (mmol/g veya mg/g)
q_t	: Herhangi bir t anında birim kütle başına adsorplanan sorbent miktarı (mmol/g)
T	: Mutlak sıcaklık (K)
R	: Evrensel gaz sabiti (kJ/mol.K)
V	: Çözelti hacmi (L)
L	: Litre
mL	: Mililitre
mg	: Miligram
ppm	: Miligram/Litre
m	: Adsorban kütlesi (g)
pH	: Çözeltideki hidrojen iyonu molar derişimi
t	: Zaman (dk.)
A_s	: Yüzeyde tam bir tek tabaka oluşturmak için adsorbanın birim kütlesinde adsorplanan madde miktarı
K_F	: Sıcaklığa, adsorbana ve adsorplanan bileşene bağlı, adsorpsiyon kapasitesinin büyüklüğünü gösteren adsorpsiyon sabiti (L/g)
K	: D-R izotermi adsorpsiyon enerjisi sabiti (mol ² / kJ ²)
ε	: Polanyi potansiyeli
X_m	: D-R izoterm sabiti, maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mmol/g)
E	: Adsorpsiyon enerjisi (kJ/mol)
Q_s	: Scatchard izoterm sabiti, maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mmol/g)
K_s	: Scatchard izotermi bağlanma sabiti
B_T	: Tempkin izoterm enerji sabiti
A_T	: Tempkin izoterm sabiti (L/g)
K_L	: Adsorbanın adsorplanma kapasitesine bağlı olan sabit (L/g)

R_L	: Ayırma faktörü
b	: Adsorpsiyon ısısı ile alakalı Temkin sabitini (J/mol)
n	: Adsorpsiyon yoğunluğu şiddetini gösteren adsorpsiyon derecesi
k_{ad}	: Yalancı birinci mertebe adsorpsiyon denge hız sabiti (L/dk.)
k₂	: Yalancı ikinci mertebe adsorpsiyon denge hız sabiti (g/mmol.dk)
h	: Sorpsiyon başlangıç hızı (mmol/g.dk)

KISALTMALAR

AÇK	: Alıç Çekirdeği Kabuğu
BAÇK	: Biyoçar Alıç Çekirdeği Kabuğu
m-BAÇK	: Manyetik Biyoçar Alıç Çekirdeği Kabuğu
MÇK	: Mahlep Çekirdeği Kabuğu
BMÇK	: Biyoçar Mahlep Çekirdeği Kabuğu
m-BMÇK	: Manyetik Biyoçar Mahlep Çekirdeği Kabuğu
D-R	: Dubinin-Radushkevich
FE-SEM	: Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu
XRD	: X-Işını Kırınımı
TEM	: Transmisyon Elektron Mikroskobu
BET	: Brunauer-Emmett-Teller
FT-IR	: Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
XPS	: X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi
WHO	: World Health Organization (Dünya Sağlık Örgütü)

1. GİRİŞ

Dünya nüfusunun artışı ile daha fazla endüstriyel faaliyete ihtiyaç gün geçtikçe artmaktadır. Bir çok farklı endüstriyel üretim faaliyetleri bulunmaktadır ve bu üretimlerin her birinde farklı kimyasallar kullanılmaktadır. Kimyasalların içerisinde bulunan ağır metallerin birçoğu toksik özellik göstermesine rağmen endüstriyel olarak büyük öneme sahip olduklarından dolayı bir çok endüstride üretim aşamalarında kullanılmaktadır. Bu nedenle üretim sonucunda açığa çıkan kimyasal atık suların içerisinde bulunan zehirli ağır metallerin deşarjı atık su arıtma ünitelerine gönderilmektedir. Örneğin bu ağır metal olarak bilinen bakır, civa, kurşun, nikel, kalay, arsenik, çinko, mangan, krom, kobalt, kadmiyum gibi elementler son derece toksik ve kanserojen olduğu için, kimyasal atık su arıtma ünitelerinde ağır metal konsantrasyonlarının değerleri su standartlarının uygun gördüğü değerlerin altındaki oranlara kadar düşürülmesi gerekmektedir. Kimyasal arıtma üniteleri endüstri kuruluşları için ekonomik anlamda yük oluşturmaktadır. Bu nedenle, hem ekonomik ve hem de çevre ile dost olan yeni atık arıtma sistemleri ihtiyacı ortaya çıkmıştır.

Ağır metaller içerisinde Cr (VI) toksik olması sebebiyle temiz su kaynaklarını tehdit etmekle birlikte sulardaki canlıların ekolojik sistemi ve çevresel olarak insan yaşamını da tehlike altına almaktadır. Bu nedenle ağır metalleri endüstriyel atıksulardan uzaklaştırmak için endüstriyel uygulama alanlarında pek çok arıtma yöntemi bulunmaktadır. Bu uygulamalardan olan, kimyasal ekstraksiyon (Yao ve ark., 2019), kimyasal çöktürme (Ojovan ve ark., 2019), iyon değişimi (Cao ve ark., 2018), membran ayırma (Laqbaqbia ve ark., 2019), ters osmoz (Gaikwad ve Balomajumder, 2017), biyosorpsiyon (Xining ve ark., 2015), adsorpsiyon (Cherdchoo ve ark., 2019), Cr (VI) gibi ağır metallerin kirli su ve atık sudan uzaklaştırılması için uygulanır. Bu yöntemlerin birçoğu endüstride yüksek işletim maliyetleri ve arıtma işlemlerinin ikincil bir işleme tabii tutulması ihtiyacı sebebiyle çok tercih edilmemektedir. Yapmış olduğumuz çalışmada adsorpsiyon tekniğini tercih etmemizin sebebi, ekonomik olarak diğer işlemlere göre daha uygun olması ve iyi kalitede uzaklaştırma sağlamasından dolayıdır. Günümüzde adsorpsiyon, birçok doğal, fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtma işlemlerinde önem taşımaktadır ve en çok tercih edilen arıtma yöntemleri arasındadır. Özellikle ağır metal gideriminde yüksek verime sahip olması bakımından tercih edilmektedir.

Adsorpsiyon işlemi için çeşitli adsorbanlar bulunmaktadır, bunlar doğal olabilecekleri gibi yapayda olabilmektedirler. Örnek olarak, yumurta kabuğu tozu (Ikram ve ark., 2016), muz kabuğu (Sharma ve ark., 2016), ceviz kabuğu (Zafarani ve ark., 2015), salatalık kabuğu (Basu ve ark., 2017), palmiye kabuğu (Thangappan ve ark., 2016), fındık kabuğu (Karaçetin ve ark., 2014), sarımsak sapı ve at kestanesi kabukları (Parlayıcı ve Pehlivan, 2015) gibi malzemeler ağır metal gideriminde adsorban olarak kullanılmış ve başarılı sonuçlar elde edilmiş doğal adsorbanlardır. Adsorban olarak tercih edilen katıların maliyetlerinin düşük ve doğada bol miktarda olmaları adsorbsiyon yöntemi ile metal giderim prosesini daha uygun duruma getirmektedir.

Bu tezde, endüstriyel atık sularda ağır metalden Cr (VI)'yı uzaklaştırılmak üzere, doğal adsorban alıç çekirdeği kabukları (AÇK) ve mahlep çekirdeği kabukları (MÇK) ham malzeme olarak kullanılmıştır. Bu doğal adsorbanlar biyoçar ve manyetik biyoçar haline dönüştürülerek Cr (VI) tutma kapasiteleri bulunmuştur. Ham malzeme olan AÇK ve MÇK'nın elde edilen BAÇK, BMÇK, m-BAÇK ve m-BMÇK'nın Cr (VI) tutmasında temas süresi, adsorban miktarı, çözeltinin pH'ı ve başlangıç konsantrasyonu gibi parametrelerin etkisi araştırılmış ve optimum koşullar belirlenmiştir. Deney çalışmaları sonucundan elde edilen değerlerden adsorbsiyon izotermi çizilmiş ve tutma kinetiği incelenmiştir. Bunun için adsorpsiyon izotermi formülleri ile parametreler hesaplanmış, kinetik çalışmaları için reaksiyon merteye tayinleri yapılmış ve titrasyon eğrileri çizilmiştir.

1.1.Ağır Metaller

Üretim proseslerinde ağır metal bulunan işletmelerin, üretimleri sonucunda açığa çıkan atık suları, kimsayasal arıtma işlemlerinden geçirilmektedir. Ağır metallerin büyük bir kısmı arıtma tesisinde çamur halinde depolanmaktadır (Çaylak, 2007; Boysan, 2008; Karaçetin ve ark., 2014). Periyodik tabloda üçüncü veya yukarıdaki yüksek periyotta ağır metaller bulunur ve tüm ağır metaller çevre kirliliğine neden olurlar. Yoğunlukları 4.5 g/cm^3 değerinin ve bu değer üzerindeki metaller ağır metaller olarak tanımlanır ve bunlar kurşun, bakır, civa, krom, çinko, kadmiyum, selenyum gibi örnekler verilebilir. Ağır metallerin neredeyse tümü canlı olan organizmalara zehir etkisi oluşturur (Çaylak, 2007; Boysan, 2008).

1.1.1. Ağır metallerin kullanım alanları

Sanayileşmenin artması ile birlikte farklı endüstriyel üretim faaliyetleri bulunmaktadır ve bu üretimlerin her birinde farklı ağır metaller kullanılmaktadır (Çaylak, 2007; Boysan, 2008). Ağır metallerin kullanıldığı endüstrilere örnek olarak; cam üretimi, boya endüstrisi, deri endüstrisi, metal kaplama, seramik üretimi, pil endüstrisi, katalizör üretimi gibi ağır sanayi faaliyetleri için verilebilir (Çaylak, 2007; Boysan, 2008).

1.1.2. Ağır metal atıkları

Üretim proseslerinde kullanılmakta olan ağır metaller, yüksek oranda endüstrinin atık sular çözülmüş halde bulunabilirler. Endüstriyel üretimler sonucunda açığa çıkan atık suların içerisinde ağır metaller ihtiva etmektedir ve çevredeki akarsulara atık madde olarak arıtılmadan deşarj edilmektedir. Bu durum, atık suların doğada yaşayan her türlü canlı ekosistemine ve canlı organizmalara çok büyük oranda zarar verir. Doğaya verilen zararların etkisi düşünüldüğünde, arıtma tesislerinin dizayn işlemlerinin önemli olduğu anlaşılr (Aslan ve ark., 2007).

1.1.3. Ağır metal atıklarının doğaya ve insan sağlığı üzerine etkileri

Ekolojik sisteme ve insan biyolojisine karşı toksik olan ağır metaller günümüz endüstri ürünlerinin üretiminde oldukça önemli bir yere sahiptir (Özbolat ve Abdullah, 2016). Ağır metaller arasında dağılımı en yüksek olan kurşun ve toksik olması sebebi ile en çok zararı veren de kadmiyumdur. Bu metaller endüstri ürünlerinin üretimi için önemli uygulama alanlarına sahiptir, fakat vermiş oldukları etkiler nedeni ile kansorejen olmaktadır (Aslan ve ark., 2007). Krom metali ise, deri hastalıklarına yol açabilir ve toksik özelliği sebebiyle birçok zararları vardır (Özbolat ve Abdullah, 2016). Krom metalinin toksisitesinin biyolojik olarak göstermiş oldukları durum incelendiğinde vücudumuzda metabolizmaya etkisi açısından gerekli ve gerekli olmayan durumları vardır. Gerekli olan ağır metaller belirli bir miktara kadar canlı organizma için çok gerekli iken, gerektiğinden daha fazla olması toksik etki gösterir (Öter, 2021). Kromun havadaki derişimi 0.01 ile 0.03 mikrogram ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) arasında ve içme sularında ise 2 ppb'den az olması gerekir (Özbolat ve Abdullah, 2016).

Cr (VI) WHO'ya göre (Dünya Sağlık Örgütü) uluslararası belirtilen standartlar göz önüne alındığında insan vücudunda bulunması gereken miktarın üstündeki değerler, vücutta farklı türde kanser oluşumu gösterir. Yüzey sularında bulunmasına izin verilen Cr (VI) miktarı 0.05 mg/L ve endüstriyel atıksularda ise 0.5-270 mg/L arasında olması gerektiği belirtilmiştir (Fawell ve ark, 2004).

Birçok organizma için Cr (III) mikro besin maddesidir ve zarar verici özelliği yoktur ve hücre zarını geçemez. Cr (VI) ise, sulu ortamda yüksek derişimlerde bulunduğunda hızlı geçirgenliği nedeniyle hücre zarını geçebilir ve maruz kalındığında ülser ve deri hastalıklarına neden olur. Cr (VI)'nın, çok uzun süre insan vücuduna alınması kanserojen etkiye sebep olur. Kanser hastalığı için vücuttaki aşamaları tam olarak araştırılmamış bununla birlikte Cr (VI)'nın deoksiribonükleik asite bağlandığı bilinmektedir. Cr (VI) iyonu DNA onarılmasını değiştirebilmekte ve ayrıca plazma zarları ile etkileşime girebilmektedir (Özbolat ve Abdullah, 2016).

1.1.4. Cr (VI) ve özellikleri

Krom, 1762'de J. G. Lehman'ın keşfetmiş olduğu bir geçiş metalidir ve 1797'de Paris Politeknigi Profesörü Vaquelin incelemiş ve renginden dolayı Yunanca renk anlamına gelen “Kırma” olarak ifade etmiştir. Periyodik tabloda krom VI-B grubunda yer alan bir geçiş metalidir ve elektronik konfigürasyonu $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5$ şeklinde gösterilmektedir. Atom numarı 24 olup, atom ağırlığı 51.996'dır. Çizelge 1.1' de krom elementinin genel özellikleri verilmiştir (Özbolat ve Abdullah, 2016; Çetinkaya, 2021).

Çizelge 1.1. Krom metalinin özellikleri.

Simgesi	Cr
Atom numarası	24
Atom ağırlığı	51.996
Yoğunluğu	7.14 g/cm ³
Proton/Elektron sayısı	24
Nötron sayısı	28
Erime noktası	1857 °C
Kaynama noktası	2672 °C
Değerliği	+3, +6

Yeryüzünde en çok bulunan elementlerden biri olan krom 21. elementtir ve yer kabuğunda en çok ihtiva eden elementler sıralandığında, Al, Mg, Fe, Ti gibi elementlerden sonra 6. sıradadır (Aslan ve ark., 2007). En kararlı bilinen krom formları Cr (III) ve Cr (VI)'dır. Cr (III) ve Cr (VI) bir birinden farklı kimyasal özellikler göstermektedirler.

Cr (III) ve Cr (VI) ihtiva eden türlerin dağılımları, redoks potansiyeline, çözelti pH'sına, yükseltgeyici veya indirgeyicinin durumuna, redoks reaksiyon kinetiğine bağlıdır (Qi ve ark., 2015; Zhang ve ark., 2015). Doğal ortamda oksit ve sülfat bileşikleri halindedir ve Cr (III) oksit, hidroksit veya sülfat durumunda kararlılığı daha azdır ve organik maddelere bağlı olarak ortamda bulunurlar. Cr (VI) ise kuvvetli bir oksidanttır ve ortamda organik maddelerin olması durumunda ise Cr (III)'e indirgenmektedir. Ortamın asidik olma durumunda, bu dönüşüm hızlı olmaktadır. Ortamda fazla oksijen olması durumunda, Cr (III) halinden daha toksik olan Cr (VI)'ya dönüşür.

Cr (VI) sulu çözeltiler içerisinde pH'a ve başlangıç krom konsantrasyonuna bağlı olarak farklı formlarda bulunabilir. Bu denklemler aşağıda gösterilmiştir (Eşitlik (1.1), (1.2), (1.3) ve (1.4)) (Sengupta ve Clifford, 1986).



Cr (VI) çözeltileri $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, CrO_4^{2-} , HCrO_4^- ve HCrO_4^- iyonlarına sahip olup hızlı bir şekilde sulu ortamlarında dağılmaktadırlar (Gürü ve ark., 2008). Krom anyon formu dağılımı çözeltinin pH'ına, başlangıç Cr (VI) derişimine ve redoks potansiyeline bağlı olmaktadır. Daha az toksik form olan Cr (III), çözeltide kolayca $\text{Cr}(\text{OH})_3$ yapısında çöktürülebilir (Sengupta ve Clifford, 1986).

Endüstriyel üretim alanlarında krom metalinin kullanılmasına ihtiyaç vardır. Bu sebeple krom, bir çok üretim alanlarında kullanılmıştır. Öncelikle boya üretiminde, porselen kaplar ve yüksek ısıya mukavemeti olan tuğla üretimlerinde uygulanmıştır. Ancak 19. yüzyıldan itibaren kromun sanayide kullanım alanları yaygınlaşmıştır ve özellikle demir endüstrisinde önemli bir alana sahiptir. Kromun kimyasal bileşimi sanayideki kullanım alanlarını belirlemektedir. Yüksek dayanıklılığa sahip olması ve paslanmaması sebebiyle, krom otomotiv endüstrisi, silah sanayisinde kullanılan ferro-

krom üretiminde kullanılır. Ferrokrom ise çeliğe serlik vererek darbelere karşı dayanıklılık gösterir, aşınma ve oksitlenmeye karşı dirençlidir. Yüksek alaşımlara sahip (Al, Ti ve Cu gibi) malzemelere katılarak, ısıya ve elektriğe karşı daha dirençli hale getirilir (Aslan ve ark., 2007). Krom, kimya endüstrisinde ısı değiştiricilerin metalik kaplamasında korozyon önleyici olarak, soğutma suları pompalarının dayanıklı olması için alaşımlara katılarak, tekstil boyaları yapısında, deri tabaklama işletmelerinde, cam eşyaların kolay temizlenmesi için, ahşap malzemelerin haşaredan korunması amacı ile üretilen kimyasallar içerisinde katılarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Birçok krom kimyasalları, krom metalinden doğrudan elde edilen sodyum bikromat'tan üretilir. Krom kimyasalları paslanmayı ve kireçlenmeyi korucuğu nedeni ile uçak ve gemi sanayisinde yaygın olarak kullanılır. Ayrıca, Cr (VI) kimya sanayisinde sodyum bikromat, kromik asit ve boya hammadde üretiminde kullanılır (Çaylak, 2007; Boysan, 2008). Refraktör özellikteki krom metali, çelik üretiminde yüksek dereceli fırınlarda yaygın kullanılır. Krom, yüksek erime noktasına sahip olması (1857 °C), refraktör malzemenin asit, alkali, ısı ve elektriğe karşı direncini artırdığından, bu tür malzemelerin üretiminde kullanılır.

1.2. Ağır Metallerin Giderim Yöntemleri

Ağır metal içeren endüstriyel atık suların arıtılması; arıtıma yapılacak suyun hacmine, atık suyun debisine ve içerisinde bulunan diğer kimyasal bileşenlere, arıtma tesisinde kullanılan arıtma metoduna ve arıtma için kullanılan malzemenin kalitesine bağlıdır. Ağır metalleri endüstriyel atıksulardan uzaklaştırmak için endüstriyel uygulama alanlarında pek çok yöntem bulunmaktadır. Bu uygulamalardan olan, kimyasal ekstraksiyon (Yao ve ark., 2019), kimyasal çökeltme (Ojovan ve ark., 2019), iyon değişimi (Cao ve ark., 2018), membran ayırma (Laqbaqbia ve ark., 2019), ters osmoz (Gaikwad ve Balomajumder, 2017), biyosorpsiyon (Xining ve ark., 2015), adsorpsiyon (Cherdchoo ve ark., 2019) Cr (VI)'nın atık sudan giderilmesi için uygulanır (Çaylak, 2007; Boysan, 2008; Savlak, 2008).

Endüstriyel atık suların arıtımında fiziksel ve biyolojik arıtma gibi yöntemlerin yanında kimyasal yöntemler uygulanması önemlidir. Fiziksel arıtma sistemleri, kirlilik sebebi olan maddenin veya malzemenin fiziksel özelliklerine göre uygulanır. Bu uygulamaya örnek olarak ızgaralar, kum filtreler, çökeltme tankları verilebilir. Kimyasal arıtma sistemleri için kirliliğe neden olan maddenin kimyasal özelliklerine bağlı olarak, farklı kimyasal maddelerin eklenmesi ile yapılan arıtmadır. Örnek olarak yumaklaştırma,

çöktürme, iyon değişirme, klorlama, ve ozonlama teknikleri verilebilir. Biyolojik arıtmada, biyokimyasal reaksiyonlar sayesinde atık sulardaki çözünen organik atıkların yok edilmesi metodudur. Örnek olarak aktif çamur, biyolojik filtreler, stabilizasyon havuzları gösterilir (Çaylak, 2007; Boysan, 2008).

Ağır metal ile kirletilmiş sularda büyük miktarda ağır metal bulunması durumunda kimyasal çöktürme tekniği kullanılır. Sulu ortamda düşük konsantrasyonlarda bulunan ağır metallerin kimyasal kullanarak arındırılması zordur. Bunun yanında, kimyasal çöktürme işleminde kimyasalların maliyeti ve arıtma esnasında oluşacak çamurun bertaraf edilmesi önemli dezavantajlardır (Çaylak, 2007; Boysan, 2008).

Membran filtrasyonu ile ağır metal gideriminde, suda ihtiva eden ağır metallerin sürekli olarak arıtılması, konsantre edilmesi gerekmektedir. Özellikle ters osmoz membranlarından iyonik türler için yüksek oranda verim elde edilmektedir. Fakat uygulanması gereken osmotik basıncın çok yüksek olması ve ekonomik olarak maliyetinin yüksek olması, ters ozmozun tercih edilmemesine sebep olmaktadır (Savlak, 2008).

Kimyasal maddelerin biyokütle tarafından adsorpsiyonu veya yüzeyde birikmesine biyosorpsiyon yöntemi denir. Örnek olarak canlı olmayan bakteriler, mantarlar, mayalar ve aktif çamur biosorbent olarak kullanılmaktadır. Atık suların içerisinde yer alan kimyasal maddelerin yapısı ve biyokütlenin kimyasal özelliğine biyosorsiyonu etkiler (Çetinkaya, 2021).

1.2.1. Ağır metallerin atık sulardan arıtılmasında adsorpsiyon yönteminin önemi

Endüstriyel atık suların ağır metallerden uzaklaştırılmasında, adsorpsiyon ile ayırma yöntemi maliyeti az ve uygulama daha verimli olduğundan diğer ayırma yöntemlerine kıyasla daha çok tercih edilmektedir. Adsorpsiyon yöntemi maliyet olarak daha düşük bir yöntemdir ve yüksek verimlilik sağlamaktadır. Diğer ağır metal giderme yöntemlerinin uygulanmasında daha fazla işletim giderleri olduğundan ve ikinci bir işleme ihtiyaç olduğu için daha az kullanım alanları vardır.

Adsorpsiyon prosesi, metal adsorbent etkileşimi, adsorbanın yüzey alanı, tanecik büyüklüğü, sıcaklık, pH ve temas süresi gibi bir çok fiziko-kimyasal faktörün etkisi altındadır. Tercih edilen yöntemin performansı da tercih edilen malzemenin kimyasal yapısına ve atık suyun içermiş olduğu karakteristiğine bağlı olacaktır (Çetinkaya, 2021). Adsorpsiyon yönteminde özellikle seçilen adsorbanın yapısı çok büyük öneme sahiptir.

Seçilecek olan adsorban doğal bir adsorban ise doğada fazla miktarlarda bulunmasından dolayı ekonomik açıdan prosesin uygulanmasında daha faydalı olacaktır. Adsorpsiyon işlemleri için çeşitli adsorbanlar bulunmaktadır.

Seçilen adsorban yapay ise, adsorbana alternatif oluşturularak daha ekonomik adsorbanların üretimi sağlanır (Üçüncü, 2019). Adsorpsiyon yönteminde yeterli gözeneğe sahip olan katı maddeler adsorban olarak kullanılabilmesi için;

- Maliyeti düşük olmalı,
- Doğada fazla miktarda bulunabilmeli,
- Kolay ulaşılabilir olmalı,
- Fiziksel açıdan dirençli olup adsorpsiyon işlemleri tamamlandıktan sonra tekrar kullanılabilmeli,
- Sulu çözelti ortamında kararlı yapıda olup çözücüsü ile kimyasal reaksiyona girmemeli,
- Uzaklaştırılması istenen çözelti içerisinde toksik maddeye karşı kapasitesi yüksek olması çok önemlidir.

Günümüzde doğal adsorbanlar 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 kullanılmaktadır. 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 (Üçüncü, 2019).

Adsorpsiyon işlemlerinde tarımsal atık olarak bitki yaprakları, ağaç kabukları, çeşitli meyve ve sebze kabukları ile çekirdekleri öğütölerek adsorban olarak kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra bu malzemelerin adsorpsiyon kapasitesinin arttırılması için piroliz işlemlerinden sonra kullanılması yaygınlaşmaktadır. Pirolitik ar oluşturmak sayesinde malzemenin içerisindeki karbon oranı ve gözenekliliği arttırılmak suretiyle adsorpsiyon malzemenin kapasitesi arttırılmaktadır.

Bu çalışmada, alıç ve mahlep çekirdeklerinin kabukları ham madde olarak seçilerek, bunlardan elde edilmiş oldukça gözenekli yapıya sahip biyoarları ve elde edilen biyoçarların ayrı ayrı $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ile reaksiyona tutularak

oluşturulan manyetik biyoçarın adsorban olarak kullanılarak sulu ortamdan Cr (VI) uzaklaştırılması araştırılmıştır.

1.3. Adsorpsiyon Tanımı ve İzotermi

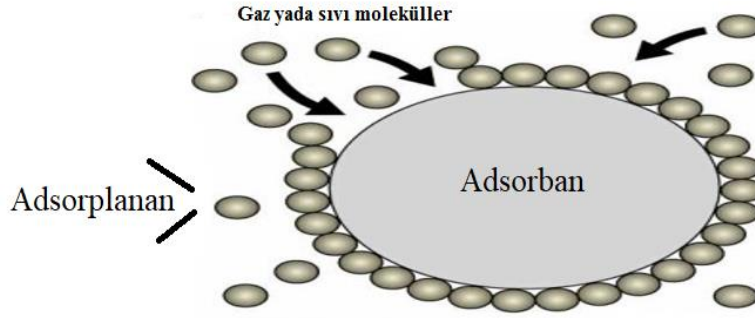
1.3.1. Adsorpsiyon

Bir katı maddenin diğer bir madde yüzeyinde veya iki faz arasındaki ara yüzeyde konsantrasyonun artması yada başka bir ifade ile moleküllerin, temas ettikleri yüzeydeki çekme kuvvetlerine bağlı olarak maddenin yüzeyinde tutunma olayına adsorpsiyon denir. Adsorpsiyon işleminde adsorplayan türlere adsorban denir. Adsorbanın yüzeyinde yer alan atomların dengeli olmayan kuvvetleri, sulu çözelti içerisindeki iyonları adsorbanın yüzeyine çekerek yüzeydeki kuvvetleri dengeye getirmeye çalışır. Adsorban yüzeyinde yer alan iyonlar çekim kuvveti tarafından denge haline gelir. Böylece adsorban yüzeyindeki atomların dengelenmemiş kuvvetleri çözeltideki maddeleri katı yüzeyine çekmekte ve yüzey kuvvetleri dengelenmiş olmaktadır. Çözeltideki maddelerin adsorban yüzeyinde adsorplanması gerçekleşir (Şekil 1.1.). Adsorbanlar bir yada birden fazla sayıda olabilir (Kılıç, 2009; Çetinkaya, 2021).

Ağır metallerin sulu çözeltilerden arıtılmasında tercih edilen adsorpsiyon yönetimi sıvı-katı adsorpsiyonudur. Sulu çözelti içerisinde serbest halde bulunan maddelerin ara yüzeyde birikimi, adsorplanan ve çözücü arasındaki çekim kuvvetine bağlıdır. Suda bulunan polar olmayan çözülmüş haldeki moleküller adsorban-sıvı arasındaki ara yüzeylere hareket ederler. Çözücünün yüzey gerilimi zayıflar ve adsorban yüzeyine tutunmaya başlar. Bu durumun incelenmesi SEM ve FT-IR analizleri ile açıklanmaktadır (Kılıç, 2009; Çetinkaya, 2021).

Adsorpsiyon prosesinde uygun adsorbent seçimi önemli bir husustur. İyi bir adsorbent:

- Zehirsiz olmalı,
- Çevre için zararsız olmalı,
- Ucuz ve kolay elde edilen olmalı,
- Adsorplanacak bileşimlerle etkileşime girebilecek fonksiyonel gruplar içeren olmalı,
- Birim kütle başına geniş yüzey alanına sahip olması olmalı,
- Suda çözünmeyen yapısı ve geri kazanılabilir olmalıdır.



Şekil 1.1. Adsorplanan ve adsorbanın gösterilişi.

1.4. Adsorpsiyon Türleri

Adsorpsiyon, adsorplayan maddenin yüzeyi ile adsorplanan kimyasal arasında gerçekleşen çekim güçlerine bağlıdır ve en etkili olanlar van der Waals etkileşmesi, elektriksel çekim, ve adsorplanan kimyasal yapısı olmaktadır. Bu çekim gücüne göre dört farklı adsorpsiyon mekanizması vardır. Adsorplanan ve adsorban arasındaki etkileşmeye göre, adsorplama yöntemleri fiziksel adsorpsiyon, kimyasal adsorpsiyon, elektrostatik adsorpsiyon ve biyolojik adsorpsiyon olarak açıklanmaktadır. (Kılıç, 2009).

1.4.1. Fiziksel adsorpsiyon

Moleküller arasındaki zayıf çekim kuvvetine sahip van der Waals kuvvetlerinin etkili gösterdiği adsorpsiyon mekanizması fiziksel adsorpsiyon olarak adlandırılmaktadır. Bağ kuvvetlerinin moleküller arasında olması sebebiyle fiziksel adsorpsiyon olarak adlandırılır. Tamamen tersinir olmakla birlikte ve adsorpsiyon hızı da düşüktür. Tanecikler fiziksel olarak adsorplandığında salınan enerjisi ve yoğunlaşma entalpisi eşit mertebededir. Yüzey boyunca sürekli olarak çarpıp zıplayan bir molekül, enerjisini giderek zayıflayacak ve işlem sonunda tutunma işlemi ile yüzeye bağlanacaktır. Fiziksel adsorpsiyon tek tabakalı veya çok tabakalı olabilir (Çetinkaya, 2021).

1.4.2. Kimyasal adsorpsiyon

Adsorbanın yüzey molekülleri ve adsorplanan arasında kimyasal reaksiyonun meydana gelmesi sonucu kimyasal adsorpsiyon oluşur. Yüzey kuvvetleri sebebi ile

oluşan bağlar kovalent bağlardır. Ayrıca tek tabakalı ve tersinmezdir. Kimyasal adsorpsiyonda sadece aktif merkez kısımlarında meydana gelir. Adsorbanın yüzeyinde moleküllerin tutunacağı aktif merkezler bittiğinde adsorpsiyon bitmektedir (De ve ark., 2020). Yüksek sıcaklıklarda, adsorpsiyon işlemi yapıldığında molekül ayrılması sağlanır ve adsorpsiyonun gerçekleştiği 200°C civarındaki sıcaklıkta aktivasyon enerjisi, kuvvetli olan kimyasal bağları kırabilecek büyüklüktedir. Kimyasal adsorpsiyon hızının düşük olması sebebi ile süreçler aktivasyon enerjisiyle gerçekleşir ve minimum sıcaklık üstündeki sıcaklıklarda reaksiyon gerçekleşir (Demarchi ve ark., 2019).

1.4.3. Elektrostatik adsorpsiyon

Adsorpsiyon yöntemi iyon değişimine dayanmakta ve adsorbanın iyonları yüzeyindeki yüklü bölgeye doğru elektrostatik çekimsel kuvvet sonucunda adsorbanın yüzeyinde iyonların birikmesidir. Eşit derişimde bulunan iki potansiyel iyonik adsorbat için iyonun yükü belirleyici faktör olmaktadır (Savlak, 2008).

1.4.4. Biyolojik adsorpsiyon

Biyolojik adsorpsiyon, adsorbat iyonlarının sulu çözeltilerden başka işlem den geçirilmemiş biyolojik materyaller ile tutulmasıdır ve biyosorpsiyon olarak adlandırılmaktadır. Endüstriyel atık sulardan ağır metallerin uzaklaştırılmasında biyokütlelerin tercih edilmesi, düşük maliyetli olması nedeni ile yeni bir alternatif kaynak sağlamaktadır (Savlak, 2008).

1.5. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

Adsorpsiyon yöntemine etkileyen faktörler adsorbanın ve adsorplanan maddenin temas süresi, çözelti pH'ı, adsorban miktarı, çözeltinin başlangıç konsantrasyonu, sıcaklık ve karıştırma hızı olarak sıralanabilir (Çetinkaya, 2021).

1.5.1. Temas süresi

Adsorbanın etrafını saran sıvı tutulacak maddeyi hızla adsorplamaktadır. Bu sebeple, adsorbat ile adsorbanın ilk temaslarında adsorpsiyon hızı yüksektir. Belirli

zaman sonundaki adsorplanan ve adsorban arasında denge kurulmaktadır. Adsorpsiyonun verimliliğinin tespit edilebilmesi için optimum temas süresinin belirlenmesi büyük öneme sahiptir. Adsorbatın ve adsorbanın türü adsorpsiyon dengesinin kurulacağı süreyi belirlemektedir (Tekir, 2006; Okumuş, 2007).

1.5.2. pH değişimi

Ağır metal adsorpsiyonunu etkileyen faktörlerden biri de hidrojen iyonu konsantrasyonudur. Adsorpsiyonun gerçekleştiği ortamın pH'ı, ortamdaki hidronyum (H_3O^+) ve hidroksil (OH^-) iyonlarının fonksiyonudur. Adsorban tarafından ortamdaki hidrojen ve hidroksil iyonları güçlü bir şekilde adsorplanmaktadır ve ortamdaki diğer iyonların adsorpsiyonunu azaltabilmektedir. Asidik ortamda pH, adsorban yüzeyinin pozitif yüklenin artması sebebiyle, yüzey negatif yüklü iyonların adsorpsiyonunda daha verimli hale gelir. Hidrojen iyonlarının asidik oranın daha fazla olduğu durumlarda adsorban yüzeyine tutunmaya çalışan metal iyonları daha fazla olmaktadır. Ortam pH değerinin artırılması ile aktif bölgelerdeki iyonik rekabet daha fazla olacağından pozitif yüklü iyonların adsorpsiyonunun daha fazla olması beklenmektedir. Ortamda pH değerinin yükselmesi ile her zaman adsorblanan madde miktarı artmaz bazı durumlarda azalmaktadır. Azalmanın sebebi ise çözelti içerisindeki adsorbe edilen iyonların ve adsorban yüzeyindeki atomların veya moleküllerin pH değişmesi sonucunda oluşan yeni iyonlarla etkileşim halinde olmasıdır. Adsorbe edilen iyonlar kompleks iyonlara dönüşür ve böylece adsorban yüzeyinde yeni oluşmuş olan iyonların etkileşimi sonucunda adsorpsiyonu hızı ve adsorplama kuvveti azaltmaktadır (Kılıç, 2009; Okumuş, 2007).

1.5.3. Adsorban miktarı ve yapısı

Çözelti içerisinde yer alan metal iyonlarının adsorpsiyonunda, adsorpsiyon kapasitesi adsorbanın yüzeyindeki fonksiyonel gruplara ve çözelti ortamının konsantrasyonuna bağlı kalmaktadır. Adsorban miktarının artması ile adsorban yüzeyinde yer alan aktif bölgeler daha çok olacağından dolayı adsorbanın yüzeyi adsorpsiyon için elverişli olacaktır. Adsorpsiyon hızı ve kapasitesi üzerinde adsorbanın sahip olduğu fonksiyonel grup ve özelliklerinin büyük etkisi bulunmaktadır. Pürüzsüz bir yüzey yapısına sahip olan adsorban ile girintili çıkıntılı bir yüzeye sahip adsorban arasında adsorpsiyon verimi çok farklıdır. Adsorbanın yüzeyinin girintili çıkıntılı olması

aynı zamanda geniş yüzey alanını ifade ettiğinden adsorpsiyon için daha çok verimlidir. Fakat bazı durumlarda büyük moleküllerin adsorpsiyon kapasitesinin verimini düşürebilmektedir (Karakaya, 2008; Okumuş, 2007).

1.5.4. Çözeltinin başlangıç konsantrasyonu

Adsorpsiyon çalışmalarında çözeltinin başlangıç metal iyon konsantrasyonu büyük etkiye sahiptir. Başlangıç metal iyon konsantrasyonunun artması ile adsorpsiyon miktarı doğru orantılıdır. Çözeltinin konsantrasyonunun artması ile adsorplanan madde miktarı da artacaktır. Adsorban yüzeyindeki gözenekler adsorplanan moleküller biriktikten sonra konsantrasyonun artması durumunda adsorpsiyon yavaşlayacaktır (Hanif ve ark., 2007).

1.5.5. Sıcaklık

Adsorpsiyon için önemli etkenlerden biride sıcaklıktır ve sıcaklığın adsorpsiyon hızı üzerinde etkisi vardır. Adsorpsiyon yöntemi genel olarak ekzotermik olmasına rağmen bazen durumlarda endotermik adsorpsiyona da rastlanır. Ekzotermik adsorpsiyon prosesinde sıcaklığın artmasıyla adsorplanan madde miktarı da azalacaktır (Tekir, 2006).

1.5.6. Karıştırma hızı

Adsorpsiyon yönteminde optimum denge koşullarının belirlenmesi söz konusu olduğundan dolayı karıştırma yapılması adsorpsiyon hızını artırmaktadır. Ağır metalin bulunmuş olduğu çözelti uygun bir şekilde karıştırıldığında adsorban ile çözelti sınır tabaka kalınlığı en aza iner ve böylece difüzyon ile taşınım daha fazla hızlandırılmış olmaktadır (Karakaya 2008).

1.6. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon yönteminde optimum denge koşullarının analiz edilerek bulunması çok önemlidir. Adsorplananın çözeltide kalan konsantrasyon ile katı yüzeyine tutunmuş olan konsantrasyonu arasında optimum dengeye erişene kadar adsorpsiyon işlemi sürmektedir. Adsorpsiyon dengesinin tespit edilmesi için sabit sıcaklıktaki ortam

koşullarında dengede olan bir çözeltideki kalan adsorplanan konsantrasyonuna karşı adsorbanın birim ağırlığında adsorplanan miktarı grafiğe geçirilir ve böylece adsorpsiyon izotermi adı verilmekte olan eğriler elde edilmektedir. Çalışmada uygun koşulları sağlayan izoterm tespit edilerek, tespit edilen izoterm ve diğer bütün izoterm modellerinin parametreleri hesaplanmaktadır. Böylece adsorpsiyon mekanizması hakkında geniş bilgi sahibi olunur (Karakaya 2008).

Adsorpsiyonu etkileyen faktörlerin herbiri deneysel yöntemler incelenerek belirlenmiş olan adsorpsiyon izotermelerini tanımlayabilmek için kullanılan eşitlikler Freundlich, Langmuir ve Brunauer-Emmet-Teller (BET) tarafından öne sürülmüştür. Ayrıca Clausius-Clapeyron, Scatchard, Temkin, Fowler, Harkins-Jura, Polonyi, Dubinin-Radushkevich (D-R), Kiselev izotermi de kullanılmaktadır. Tercihen bu tez çalışmasında 5 adsorpsiyon izoterm modeli kullanılmıştır. Bunlar ise, Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Radushkevich (D-R), Scatchard izoterm modelleridir.

Dengeye erişildiğinde sulu ortamdan alınan Cr (VI) miktarı aşağıdaki Eşitlik (1.5)'teki formül ile hesaplanır.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (1.5)$$

q_e : Dengede adsorban tarafından adsorplanan metal iyonu konsantrasyonu (mg/g)

C_0 : Çözeltide başlangıç metal iyonu konsantrasyonu (mg/L)

C_e : Dengede çözeltide kalan metal iyonu konsantrasyonu (mg/L)

m : Adsorban kütlesi (g)

V : Çözelti hacmi (L)

1.6.1. Langmuir izoterm modeli

Langmuir adsorpsiyon izoterm modeli adsorban yüzeyi üzerinde tersinir olduğu varsayımına dayanır. Dengeye ulaşıldığında tüm noktalar aynı adsorpsiyon aktivitesi ve yüzeyin her tarafında homojen adsorpsiyon enerjisine sahiptir. Langmuir izotermi yüzeyde adsorplanan moleküllerin tek tabaka halinde adsorpsiyonu mümkündür. Yüzeyde tutulmuş yani adsorplanmış moleküller arasında etkileşme olmadığı varsayımı mevcuttur. Bu sebeple adsorplanmış olan madde miktarının birim yüzeye olan adsorpsiyon hızına etkisi bulunmaz. Adsorpsiyon tek tabaka halindedir ve maksimum

adsorpsiyon kapasitesinin adsorbanın yüzeyine bağlanan moleküllerin doygun bir tabaka haline geldiği adsorpsiyondur. Desorpsiyon hızı ise, yüzeyde adsorplanmış olan adsorban madde miktarına bağlıdır. Langmuir bazı kabullerden yola çıkarak aşağıdaki eşitliği türetmiştir (Langmuir, 1918).

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (1.6)$$

Eşitlik (1.6) genellikle verilerin değerlendirilmesinde lineer denklem şekliyle kullanılır.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{q_m K_L} \quad (1.7)$$

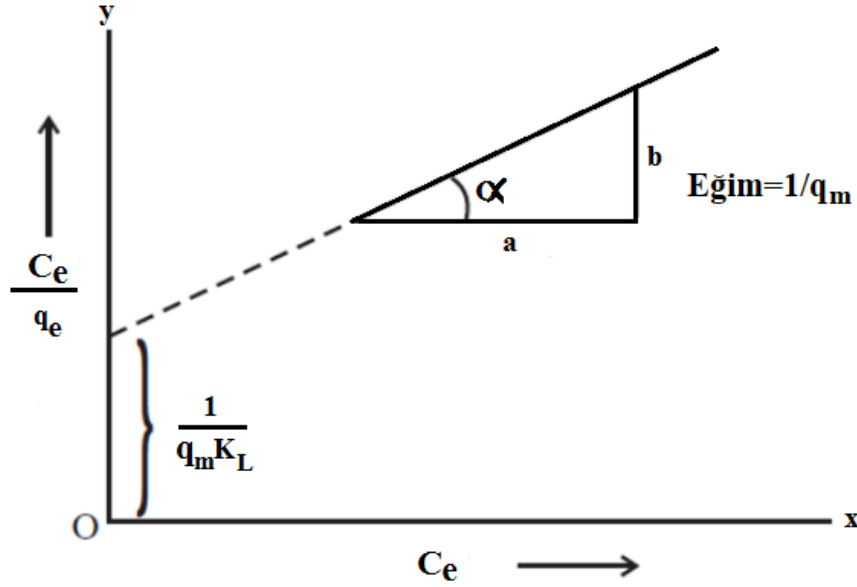
q_e : Dengede adsorban tarafından adsorplanan metal iyonu konsantrasyonu (mg/g)

C_e : Dengede çözeltide kalan metal iyonu konsantrasyonu (mg/L)

q_m : Adsorbanın maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

K_L : Adsorpsiyonun serbest enerjisi ile ilgili Langmuir adsorpsiyon denge sabiti (L/mg)

Eğer adsorpsiyon olayı Langmuir izotermine uyuyorsa Eşitlik (1.7)'de C_e/q_e değerine karşı C_e değerleri grafiği çizildiğinde Şekil 1.2'deki gibi doğru elde edilmektedir. Sabit değerler, doğrunun eğimi ve eksenini kestiği noktalar yardımı ile hesaplanmaktadır.



Şekil 1.2. Langmuir adsorpsiyon izotermi grafiği.

Langmuir izotermi için ayırma faktörü olan R_L değeri kullanılır.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (1.8)$$

Eşitlik (1.8)'deki R_L sabitinin değeri 1'den büyük ise adsorpsiyon elverişsiz, değerin 1'e eşit olmasında adsorpsiyonun lineer, 0 ile 1 arasında çıkması durumunda adsorpsiyon prosesinin istemli (kendiliğinden gerçekleşen) ve 0 olması durumunda ise prosesin tersinmez olduğu söylenebilir (Öter ve Zorer, 2020).

1.6.2. Freundlich izoterm modeli

Sınırlı bir derişim aralığında adsorplanmış madde miktarı ile derişim arasındaki ilişkiyi gösteren izoterm Freundlich modeli denir (Freundlich, 1906). Adsorpsiyonun moleküller arasında etkileşmelere dayandığı ve yüzeydeki farklı çekim gücüne sahip olan adsorpsiyonları ifade eder. Bu izoterm göre daha yüksek bağlanma gücüne sahip olan adsorbanlar öncelikle adsorplanan ile kaplanır ve bağlanma gücü giderek azalır. Freundlich'e göre adsorbanın yüzeyinde bulunan adsorplama alanları heterojen olmaktadır ve çözeltilerin adsorplanmasının açıklanması ise aşağıdaki eşitlik sayesinde mümkündür. Freundlich izotermi diğer izotermelere göre daha fazla kullanılmaktadır.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (1.9)$$

Eşitlik (1.9)'da, “ K_F ” adsorplama kapasitesidir ve “ n ” adsorplama yoğunluğunu ifade etmektedir. Freundlich izoterm denkleminde eşitliğin her iki tarafının logaritması alındığında aşağıdaki eşitlik elde edilir,

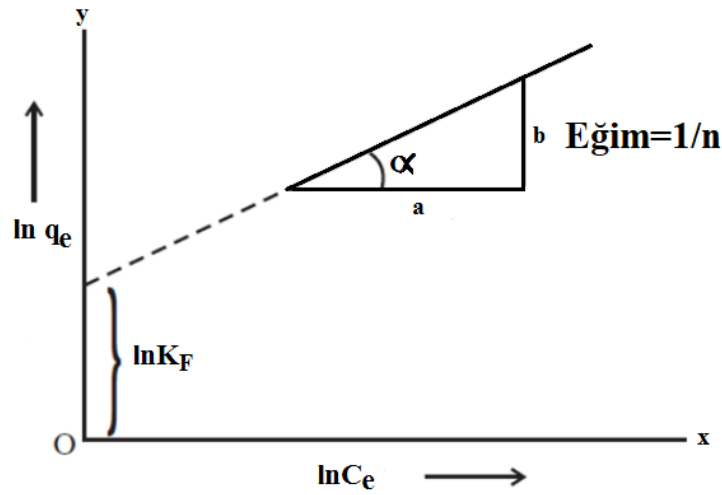
$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (1.10)$$

q_e : Dengede adsorban tarafından adsorplanan metal iyonu konsantrasyonu (mg/g)

C_e : Dengede çözeltide kalan metal iyonu konsantrasyonu (mg/L)

K_F : Adsorpsiyon kapasitesi ile ilgili sabit (L/g)

$1/n$: Materyalin heterojenliğine göre değişen adsorpsiyon yoğunluğu ile ilgili ampirik bir parametre ifadesi elde edilir.



Şekil 1.3. Freundlich lineer denklemi grafiği.

Eşitlik (1.10)'da $\ln q_e$ 'ye karşı $\ln C_e$ değerleri grafiğe aktarıldığında elde edilen değerler Freundlich izotermine uyuyor ise, Şekil 1.3'deki doğru elde edilir. Burada $1/n$ ve $\ln K_F$ sabitleri doğrunun eğimi ve eksenini kestiği noktalardan belirlenmektedir (Öter ve Zorer, 2020).

1.6.3. Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modeli

Dubinin ve Radushkevich (1947) D-R izotermi, Langmuir ve Freundlich izotermelerinin eşitliklerinden daha geneldir. Sabit bir bağlama potansiyelini yada enerjinin homojen dağıldığını ifade etmez (Hu ve Zhang, 2019). İyonik olanlar ilk önce enerji uygun alanlara bağlanırlar (Dubinin ve Radushkevich, 1947).

D-R denkleminin lineer olmayan formu aşağıdaki gibi Eşitlik (1.11), (1.12) ve (1.13)'te verilir: D-R izotermi, Dubinin ve Radushkevich tarafından önerilmiş bir modeldir. Langmuir ve Freundlich izoterm analizleri, adsorbsiyon sürecinin fiziksel veya kimyasal özellikleri hakkında bilgi verir. D-R analizindeki adsorpsiyon enerjisi gözlemin kolaylıkla yapılabilmesine imkan sağlamaktadır. Ayrıca eşit gözenekli adsorban yapısını referans almaları bakımından D-R izoterm analizi ile Langmuir analizi benzerlik göstermektedir (Öter ve Zorer, 2020).

$$\ln q_e = \ln X_m - K\varepsilon^2 \quad (1.11)$$

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (1.12)$$

$$E = (2K)^{-1/2} \quad (1.13)$$

ε : Polanyi potansiyelini

X_m : Adsorbanın maksimum adsorpsiyon kapasitesini (mmol/g)

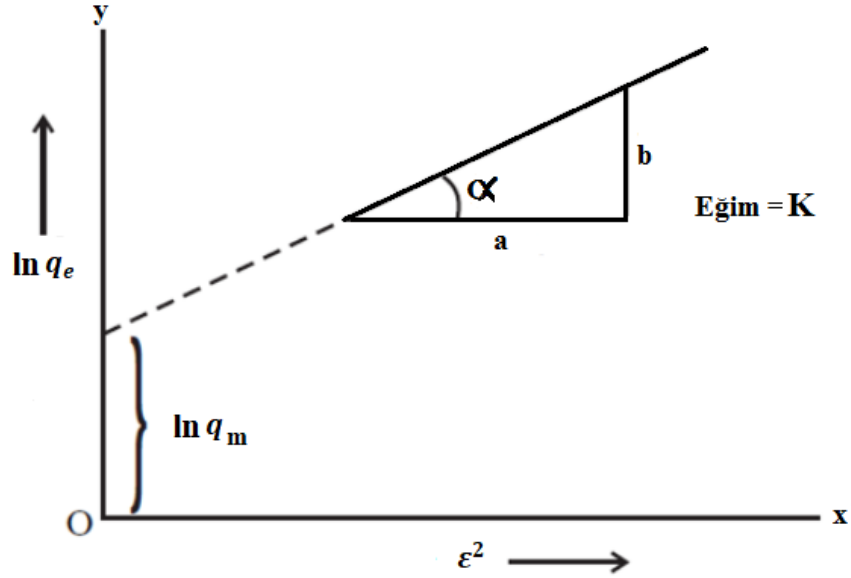
C_e : Adsorplanmadan çözeltide kalan adsorban madde derişimini (mmol/L)

K : D-R izotermi adsorpsiyon enerjisi sabitini (mol²/kJ²)

R : evrensel gaz sabitini (8.314 J/mol.K)

T : Sıcaklık (K)

E : Adsorpsiyon enerjisi (kJ /mol)



Şekil 1.4. Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modeli grafiği.

Eşitlik 1.11 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 1.13'ten hesaplanabilir (Şekil 1.4.).

Dubinin ve Radushkevich izotermi homojen bir yüzey yada sabit adsorpsiyon potansiyelini ifade etmez, ancak ortalama adsorpsiyon serbest enerjisini (E) belirtmek için kullanılır. E değeri 1 ve 16 kJ/mol aralığında ise, fiziksel adsorpsiyonu ve E değeri 16 kJ/mol'den daha fazla ise kimyasal adsorpsiyonu ifade eder. Adsorpsiyonla ilgili ayırmanın fiziksel yada kimyasal gerçekleştiği hakkında bilgi verir (Hu ve Zhang, 2019).

1.6.4. Temkin izoterm modeli

Temkin izoterm modeli; adsorbanın tutulacak toksik madde ile kaplanmasında, adsorpsiyon ısısının logaritmik değil lineer olarak azaldığını varsayar. Bu varsayıma göre, adsorban katmanlarında bulunan tüm moleküllerin adsorpsiyon ısısı, adsorban/adsorbat etkileşimlerinden dolayı, lineer olarak azalmaktadır. Temkin izoterm denklemi Eşitlik 1.14'de, bu denklemin doğrusallaştırılmış hali ise Eşitlik 1.15'de gösterilmiştir (Temkin ve Pyzhev, 1940).

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(A_T C_e) \quad (1.14)$$

$$q_e = B_T \ln A_T + B_T \ln C_e \quad (1.15)$$

$$B_T = RT/b \quad (1.16)$$

C_e : Adsorplanmadan çözeltide kalan adsorban madde derişimini (mmol/L)

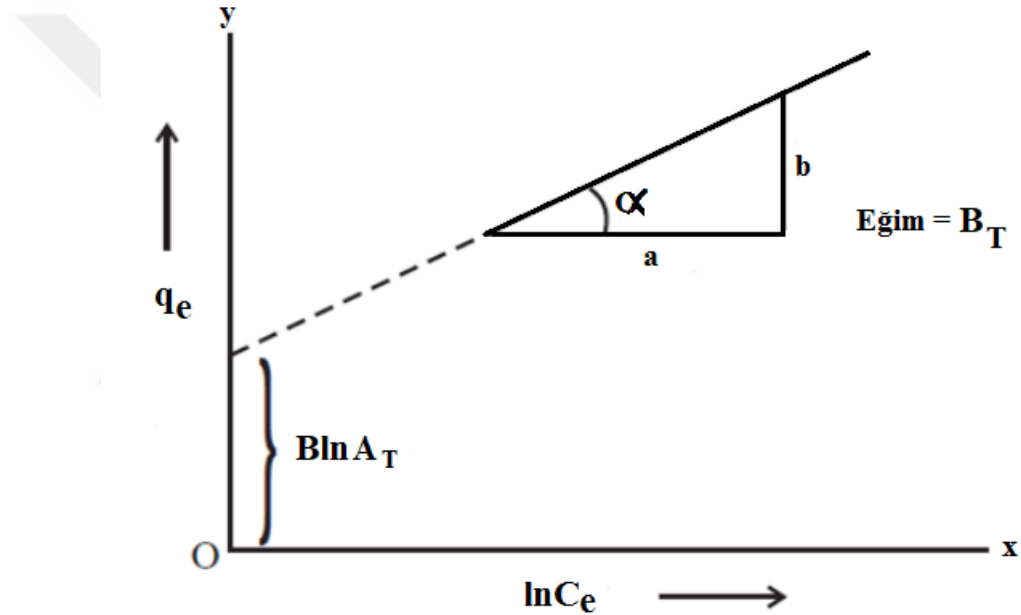
q_e : Birim adsorban kütlesi başına adsorplanan madde miktarını (mmol/g)

b : Adsorpsiyon ısısı ile alakalı Temkin sabitini (J/mol)

A_T : Temkin izoterm sabitini (L/g)

R : Evrensel gaz sabitini (8.314 J/mol.K)

T : Sıcaklığı (K)



Şekil 1.5. Temkin izoterm modeli grafiğı.

Eşitlik 1.16'ya göre $\ln C_e$ değerlerine karşılık q_e değerleri grafiğı geçirilirse elde edilen doğrunun eğiminden $B_T = RT/b$ değeri ve y eksenini kesim noktasından da $B_T \ln A_T$ değeri elde edilir (Şekil 1.5.).

1.6.5. Scatchard izoterm modeli

Scatchard analizi ile, adsorplanan maddenin özelliklerinin ve farklı parametrelerinin araştırılması yönüyle Langmuir ve Freundlich izotermlerine kıyasla daha fazla güvenilir sonuçlar elde edilebilmektedir. Scatchard grafiğındeki eğrilerin

doğrusal olması, adsorpsiyon işleminin Langmuir modeline daha fazla uyum sağladığını gösterir. Yani, bir adsorpsiyon prosesi için elde edilmiş olan Scatchard izotermi, Langmuir ve Freundlich modellerinin uygunluğu bilgi verir. Scatchard izoterm denklemi Eşitlik 1.17’de verilen bağıntı ile ifade edilir (Scatchard, 1949).

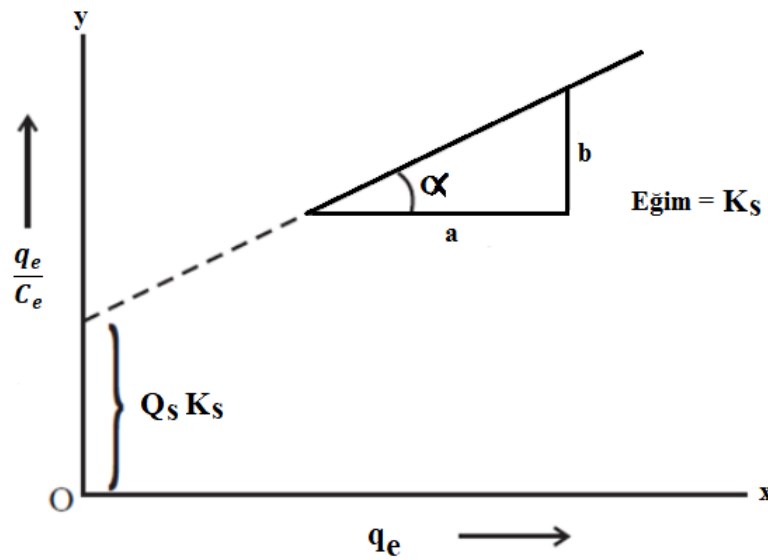
$$\frac{q_e}{C_e} = Q_s K_s + q_e K_s \quad (1.17)$$

q_e : Birim adsorban kütlesi başına adsorplanan madde miktarı (mmol/g),

C_e : Adsorplanmadan çözeltide kalan adsorban madde derişimi (mmol/L),

Q_s : Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mmol/g),

K_s : Bağlanma sabiti



Şekil 1.6. Scatchard izoterm modeli grafiği.

Eşitlik 1.17 kullanılarak çizilen 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 (Şekil 1.6.).

1.7. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon mekanizması, adsorpsiyon prosesinin verimliliğinin belirlenmesi için oldukça önemli bir veridir. Adsorpsiyon kinetiği çalışması, adsorpsiyon mekanizması hakkında bilgi verir ve çözünen maddenin tutunma oranını ortaya koyar. Sulu çözeltilerde

farklı adsorbanlarla ağır metal ve organik kirlilikleri gideriminde; yalancı birinci mertebeden kinetik model (Lagergren kinetik modeli) ve yalancı ikinci mertebeden kinetik model yaygın olarak kullanılan kinetik modelleridir.

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 maksimum adsorpsiyon kapasitesi (q) değerlerinin deneysel olarak bulunan adsorpsiyon kapasitesi (q_e) değerlerine yakınlığı, kinetik modelin adsorpsiyon kinetik mekanizmasını açıklamadaki uygunluğunun ölçüsüdür (Bujdak, 2020).

1.7.1. Yalancı-birinci-mertebeden kinetik model (Lagergren kinetik model)

Lagergren (1898) tarafından öne sürülen birinci mertebeden kinetik modelinin ifadesi Eşitlik 1.18'de görülmektedir (Sargın ve ark., 2016).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_{ad}(q - q_t) \quad (1.18)$$

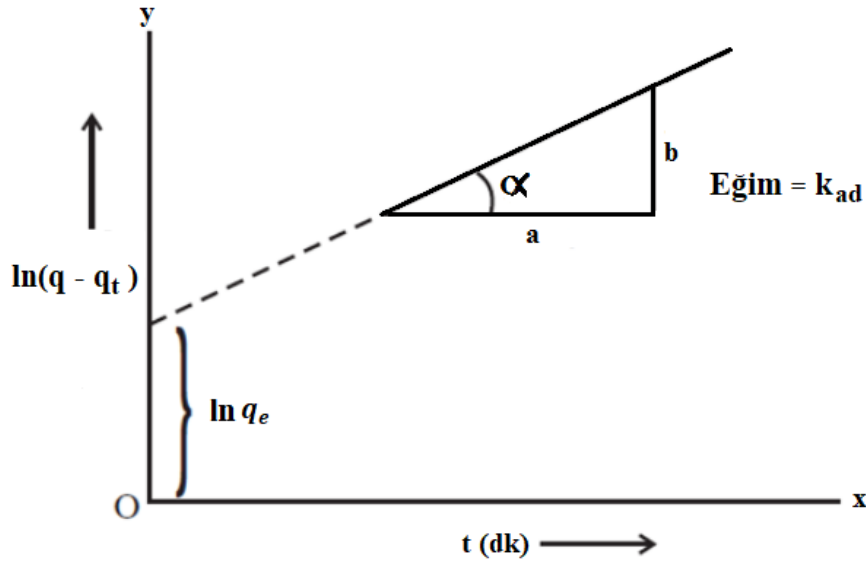
Sınır koşullar ($t=0, q_t=0$ ve $t=t, q_t=q_t$) alınarak Eşitlik 1.18.'in integrasyonu sonucu Eşitlik (1.19) elde edilir;

$$\log (q - q_t) = \log q - \left(\frac{k_{ad}t}{2.303} \right) \quad (1.19)$$

q : Denge anında birim adsorban kütlesi başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

q_t : t anında birim adsorban kütlesi başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

k_{ad} : Hız sabiti (L/dk.)



Şekil 1.7. Yalancı-birinci-mertebeden kinetik model grafiği.

Eşitlik (1.18)'de eşitliği $t=0$ 'dan $t=t'$ 'ye, $q_t = 0$ 'dan $q_t = q_t'$ 'ye sınır şartları için integre edilirse hız kanunu, Eşitlik 1.19'da görüldüğü gibi lineer haline gelir. Eşitlik 1.19'a 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 (Şekil 1.7.) verir (Bujdak, 2020).

1.7.2. Yalancı-ikinci-mertebeden kinetik model

Adsorpsiyon kinetiğinin açıklanmasında kullanılan diğer kinetik modelidir ve Eşitlik 1.20'de gösterilmiştir.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q - q_t)^2 \quad (1.20)$$

Eşitliğin sınır koşullara ($t=0$, $q_t=0$ ve $t=t$, $q_t = q_t$) göre integrasyonu sonucu aşağıdaki Eşitlik 1.21 elde edilir;

$$\frac{1}{(q - q_t)} = \frac{1}{q} + k_2 t \quad (1.21)$$

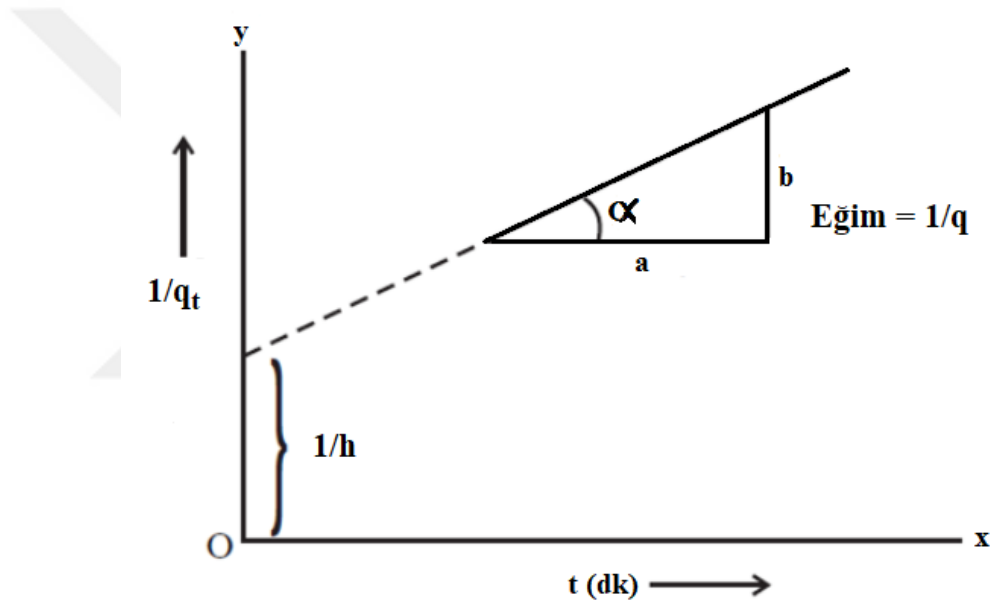
Eşitlik lineerleştirilirse;

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{h} + \left(\frac{1}{q}\right)t \quad (1.22)$$

ve Eşitlik 1.22'den Eşitlik 1.23 elde edilir;

$$h = k_2 q^2 \quad (1.23)$$

Bu bağıntı lineer şekilde (Eşitlik 1.23) ve burada h : sorpsiyon başlangıç hızı (mmol/g.dk) ve k_2 : ikinci derece hız sabiti (g/mmol.dk)'dir.



Şekil 1.8. Yalancı-ikinci-mertebeden kinetik model grafiği.

Eşitlik 1.22'ye göre zamana karşılık $1/q_t$ değerleri grafiğe geçirilirse elde edilen doğrusal grafiğin; eğimi $1/q$ değerini, y eksenini kesim noktası ise $1/h$ değerini (Şekil 1.8.)'i verir (Bujdak, 2020).

1.8. Adsorbanların Çeşitleri ve Özellikleri

Adsorpsiyon yöntemi için toksik metalleri çekme kuvveti fazla olan doğal adsorbanlar kömürler, killeri ve zeolitlerdir. Yapay adsorbanlar ise aktif karbon, moleküler elekler (yapay zeolitler), silika jeller, katalizörler ve seramiklerdir.

The International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) adsorbanlar için gözenek büyüklüğünü yarıçaplarına göre dört bölümde sınıflandırmıştır (Küçükgül, 2004).

- Makro gözenekler ($r > 25 \text{ nm}$)
- Mezo gözenekler ($1 < r < 25 \text{ nm}$)
- Mikro gözenekler ($0,4 < r < 1 \text{ nm}$)
- Submikro gözenekler ($r < 0,4 \text{ nm}$)'dir.

Bir katının adsorpsiyon için elektrostatik olarak çekim kuvveti katının yüzey alanına, katı yüzeyindeki gözenek hacmine ve katı yüzeyindeki gözenek boyut dağılımına bağlı olmaktadır. Bu özellikler ile katı malzemenin adsorpsiyon kapasitesi doğru orantılıdır. Adsorbanlar iki çeşittirler (Aslan, 2020). Bunlar;

- Doğal adsorbanlar (kitosan, kil, zeolit, selüloz)
- Yapay adsorbanlar (aktif karbon, silika jeller)

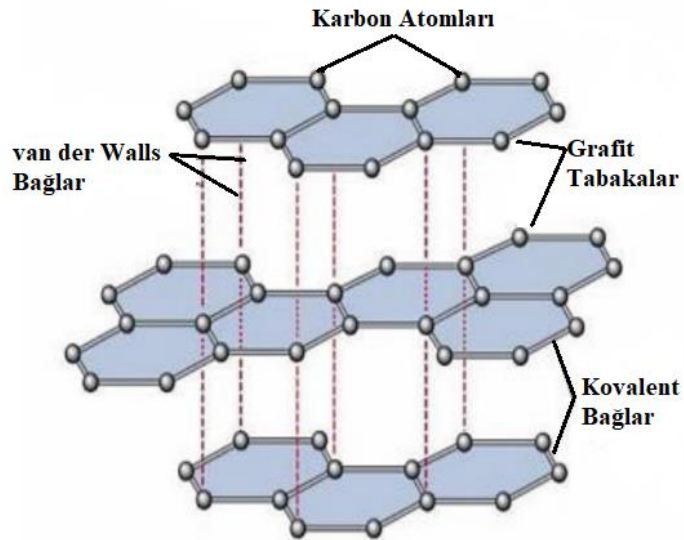
Yapay adsorbanlar ikiye ayrılır: Doğal kaynaklı adsorbanlar ve endüstriyel olarak elde edilen adsorbanlar şeklindedir (Erkut, 2008).

- Doğal Adsorbanlar;
 - Kolay elde edilebilirler.
 - Ön işlem maliyeti düşüktür ve bu sebeple daha çok tercih edilirler.
 - Çok fazla atık çıkarmazlar bu nedenle çevreye zararı daha azdır.
 - Dezavantajı ise her materyale uygulanamayışıdır.
- Yapay Adsorbanlar;
 - Fabrikalarda üretilen maddelerdir.
 - Üretimleri oldukça zordur.
 - Maliyetleri yüksektir.
 - Zehirli olabilirler.
 - Sağlığa zararlı olabilirler.
 - Avantajı istenilen özellikte oluşturulabilir ve sisteme daha kolay adapte edilebilirler.

1.8.1. Biyoçar

Biyokütle, sürdürülebilir olarak enerji gereksinimini sağlayabilecek kaynaklardan oluşan ve hem çevre dostu doğal yapısı hem de ekonomik olması nedeniyle önemli bir enerji kaynağıdır. Doğada fazla miktarda bulunan biyokütle gibi başlangıç maddelerinin fiziksel ya da kimyasal aktivasyon metodları ile yüksek sıcaklıklarda karbon içeriğinin artırılarak, geniş yüzey alanına ve girintili-çıkıntılı yapıya yani gözenekliliğe sahip katı maddeye biyoçar adı verilir ve özellikleri sebebi ile adsorban olarak çok tercih edilmektedir (Xiang ve ark., 2020). Biyokütlenin ısı dönüşümü ile biyoçar üretimi sağlanır. Bu ısı işlem dönüşümü ile ortalama 28 kJ/kg enerji yoğunluklu biyoçar elde edilir.

Biyoçar fiziksel özellikleriyle grafit benzemektedir. Grafit, karbonun hegzogonal geometrik şekline sahip bir allotropudur. Grafitte altıgen tabakalar vardır ve bu paralel altıgen tabakalar arasında zayıf van der Waals bağlarından dolayı ısı ve elektriği iyi iletir. Ancak karbon atomları arasındaki güçlü kovalent bağlardan dolayı yüksek mekanik özelliklere sahiptir. Grafitin yapısı Şekil 1.9.'da gösterilmiştir (Çuhadaroglu ve Erdal, 2018).



Şekil 1.9. Grafitin yapısı.

Bütün biyoçarlar birbirinden farklıdır ve yapıları karmaşık olduğundan kimyasal olarak aydınlatılması oldukça güçtür (Çuhadaroglu ve Erdal, 2018). Biyoçarın temel bileşenleri selüloz, hemiselüloz ve lignindir. Biyoçarın temel bileşenleri karbon, hidrojen,

oksijen ve azot olan hidrokarbon maddelerdir. Biyokömürün organik kısmının büyük çoğunluğunu karbon oluşturmaktadır, inorganik kısmı kaynak biyokütleye bağlı olarak Ca, Mg, K ve inorganik karbonatlar gibi minerallerden oluşur. Karbonik yapısı içerisinde çok yüksek miktarda olmamak ile birlikte O ve H gibi organik bileşenlerde bulunur (Xin ve ark., 2017; Günel ve Erdem, 2018).

Doğal ham maddenin sahip olduğu fiziksel ve kimyasal yapısı, üretilmiş olan biyoçarın kimyasal bileşimi üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Biyoçarın kimyasal yapısı ve gözenekliliği kaynak biyokütlenin çeşidine, yapılan ön işlem veya ısıtma işlem sonrası gerçekleştirilen (kurutma, öğütme, eleme, kimyasal aktivasyon vb.), modifikasyona (kimyasal ajan türü, muamele süresi, etkileşim yöntemi vb.), ısıtma işlemi gerçekleştirilen ortama (azot, karbon dioksit, hava, buhar vb.) veya ısıtma işlemi koşullarına (sıcaklık, ısıtma hızı, ısıtıcıda kalma süresi, reaktör türü vb.) bağlıdır (Günel ve Erdem., 2018). Biyoçarların yapılarında $-COOH$ ve $-OH$ gibi oksijen içermeleri ve $-OH$ gibi oksijen içeren fonksiyonel grupları aracılığıyla ağır metaller ile elektrostatik çekim kuvveti oluşturmaktadırlar (Korkut, 2018). Genellikle adsorpsiyon prosesi elektrostatik çekim, iyon değişimi, fiziksel adsorpsiyon, yüzey kompleksi ve/veya çökeltme gibi farklı etkileşimlere sahiptir. Biyoçarlar geniş yüzey alanları ve yapılarında birçok fonksiyonel grupları bulundurmaları sebebi ile ağır metal gibi kirleticilerin uzaklaştırılmasında tercih edilen bir adsorban olarak yer almaktadır. Biyoçar ürünleri yüksek yüzey alanına sahip olmasının temel nedeni, farklı yüzey aktif gruplarını içermesine ve gözenekli yapıya sahip olmasından dolayıdır. Bu sebeple organik kirleticilerin, boyar maddelerin ve ağır metallerin adsorpsiyonunda etkilidir. Biyoçarların adsorpsiyon kapasitesi verimleri geniş yüzey alanına ve yapılarındaki aromatik bileşikler sayesinde farklılık gösterir (Xin ve ark, 2017).

Ağır metallerin gideriminde adsorpsiyon mekanizması değişkendir. Biyoçar ürünleri üzerinde farklı ağır metallerde farklı adsorpsiyon verimi elde edilir. Organik temelli biyokömürlerde, %87 ile %97 oranında karbon ve diğer oranlarda oksijen, azot, kükürt ve hidrojen içerebilmektedir. Ayrıca üretildiği hammaddeye ve yapılan modifikasyon işlemlerine göre farklı elementlerde barındırabilir (Çetinkaya, 2015; Günel ve Erdem, 2018).

1.8.1.1. Selüloz

Selüloz glikoz monomerinden oluşan bir doğal polimerdir. Ayrıca, doğada en çok bulunan ve bitkilerin hücre duvarlarında bulunan başlıca doğrusal zincirli polisakkarittir. Kapalı formülü $(C_6H_{10}O_5)_n$ olarak ifade edilir. “n” değeri ise 8000-1000 arasındadır. Hidrojen bağları ve van der Waals etkileşimleri selüloz zincirlerinin birbirlerine bağlanmasını sağlamaktadır. Bu oluşan bağlar selülozun kristal yapısını meydana getirir. Binlerce D-glukoz biriminin β -(1-4) şeklinde birbirine bağlanıp tekrarlanmasıyla selüloz biyopolimerleri oluşur (Korkut, 2018). Selüloz molekülleri uzun silindirik demetleri (mikrofibriller) şeklindedir ve bu mikrofibriller içindeki moleküller hidrojen bağlarıyla birbirine bağlanır. Selülozun yan bölgelerindeki zincir, hidrofilik özellikte olduğu için hidrojen bağı yapabilirken, üst ve alt bölgeleri ise hidrofobik özelliktedir. Yapılarındaki hidroksil grupları ile metalleri yapılarına bağlayabilirler. Selüloz kısmen kristal yapıda olmasından dolayı yavaş bozulur (Günel ve Erdem, 2018).

1.8.1.2. Hemiselüloz

Hemiselüloz bitkilerin yapısında, selülozdan sonra en çok bulunan polisakkarittir. Hemiselüloz, selüloz ile hidrojen, lignin ile kovalent, asetil grupları ile ester bağları yaparlar. Selülozdan farklı olarak daha küçük ve dallanmış yapıdadır. Biyokütlenin sert veya yumuşak yapı oluşumunda hemiselüloz yapısının farklılığı etkin rol oynamaktadır. Yumuşak yapılarda hemiselüloz başlıca galaktoglukamon, glukamon ve arabinoglukuronoksilan yapılarında iken sert yapılarda ise ksilan yapısındadır. Hemiselüloz yapısı çoğunlukla ksilenlerden meydana gelmiştir. Yapısındaki pentozun fazla olması ve polimerleşme derecesinin düşük olması sebebiyle hemiselülozun hidroliz hızı selülozun hidroliz hızının yaklaşık 100 katıdır (Günel ve Erdem, 2018).

1.8.1.3. Lignin

Ligninin yapısı fenilpropanoid monomerlerden olan koniferil alkol (4-hidroksi-3-metoksi sinamil), sinapil alkol (4-hidroksi-3,5-dimetoksi sinamil) ve p-kumaril alkolün (4-hidroksi sinamil) polimerizasyonu sonucu oluşan amorf yapılu maddedir. Fenilpropanın aromatik polimerlerinden olan ligninin yapısı polisakkaritlere kıyasla daha karışık dallanmalar göstermektedir. Ligninin yapısı kesin olarak bilinmeyen çok kompleks üç boyutlu amorf polimerdir. Bitkilerin odunsu dokularını içeren başlıca bileşenlerden olan lignin, bitkilerde yapısal olarak sertliği yükseltmek amacıyla odunun

ağırlığının %30- 40'ına kadar yer almaktadır. Ayrıca, fazla oranda çapraz bağ bulundurur ve kimyasal bozulmaya karşı fazla dirençli yapıya sahiptir. Heterojen yapıdadır ve bu yapı fenil propanoid birimlerin (aromatik halka + 3 karbonlu alkil zinciri) farklı karbon-karbon bağlarıyla bağlanarak oluşmuştur. Lignin hidrofobik (su geçirmeyen) yapılı, hidrolizlenme oranının düşük, bitkinin kök/gövde odunsu yapısını oluşturan bir polimerdir. Biyokütle bünyesinde düzenli sıvı akışını sağlamada, mikroorganizmalara karşı bitkinin korunmasında, enerji depolamada ve antioksidan olarak kullanılmaktadır. Yapılardan görüldüğü üzere biyokütle yapılarında çok sayıda fonksiyonel grup (fenolik ve asidik –OH, –COOH, –OCH₃, keton ve aldehit gurupları vb.) içermektedir (Günel ve Erdem, 2018).

1.9. Alıç Çekirdeği ve Mahlep Çekirdeğinin Özellikleri

1.9.1. Alıç çekirdeği ve özellikleri

Alıç veya “azarole” latince adı ile *Crataegus azarolus* L. Rosaceae familyasının crataegus cinsindendir. Kışın yaprağını döken dikenli ağaç veya çalı şeklinde bulunan meyve türüdür. Kuzey Yarım Kürede ılıman bölge boyunca yayılış gösteren alıç ağaçlarının 50 türü mevcuttur. Ülkemizde ise 17 türü vardır ve alıç ağacının meyveleri sonbaharda olgunlaşmaktadır. Hafif (kumlu), orta (tınlı) ve ağır (killi) topraklarda büyüebilmektedir. Uygun pH, asit, nötr ve bazik (alkali) topraklar ve çok alkali topraklarda büyüeyebilir. Yarı gölgede (hafif ormanlık) ya da gölgesiz ortamda yetişebilir. Olumsuz hava şartlarında dayanıklılık gösteren alıcın yaprakları 4-5 cm'dir. Çiçek açma dönemi bahar aylarında (Nisan-Mayıs) ve yaz başında (Haziran)'dır, çiçek rengi beyaz veya pembe renktedir.



Şekil 1.10. Alıç meyvesinin ağaçta görüntüsü.

Meyve Şekil 1.10.'da gösterildiği gibi, 6-10 mm boyunda ve 4-6 mm genişliğindedir. Alıç meyvelerinin bir çoğu kış ortasına kadar ağaçta kalmaktadır ve meyve içerisinde 1-3 tohum bulunur. Atmosferik kirliliği tolere edebilen yapıları vardır (Zuo ve ark., 2006). Alıç bir çok alanda kullanılmış olması ticari özellikte olan bir meyve olduğunu göstermektedir. Bu alanlara örnek olarak, peyzaj, geleneksel tıp ve gıda verilebilir (Zuo ve ark., 2006). Tıp alanında yapılmış olan çalışmalar, alıç meyvelerinin içermiş olduğu etkin maddelerin insan sağlığı üzerine olumlu etkilerini göstermiştir. Bu nedenle ülkemizde yetişen, alıcın farklı kullanım alanlarına sahip olan diğer türlerininde araştırılması önemlidir (Fujisawa, 2005).

Yurtiçi ve yurtdışında kimyasal yapısını ve meyve özelliklerini inceleyen bir çok çalışma vardır. Yabani olarak yetişen alıç meyvelerinde su içeriğinin düşük toplam kuru madde miktarının ve C vitaminin yüksek olduğu söylenebilir. Alıç bitkilerinin meyveleri Ca, K, Mg, Na ve P içerdikleri gibi, enerji, protein, selüloz, yağ, kül, asidite değerlerinin oldukça yüksek olmasından dolayı besin üretiminde tercih edilen bitkilerden biridir (Zhang ve ark., 2001).

Alıcın anavatanı. Türkiyede sıklıkla ormanlık bölgelerde, yol kenarlarında, çalılıklarda ve maki olan Kuzeydoğu Anadolu, Avrupa, Kıbrıs, Suriye ve Kuzey Irak'da geniş dağılımı görülebilir iklimine sahip olan bölgelerde görülmektedir (Bahorun ve ark., 2003). *Crataegus azarolus* L., Akdeniz'de yetiştirilen bir meyve ağacıdır (Froehlicher ve ark., 2009). Olumsuz hava koşullarına karşı dayanıklılık gösterir ve güneşi seven bir bitki olması sebebi ile ortam şartlarına uyum sağlayabilir. Dünyada Avrupa, Kuzey Afrika, Çin, Kuzey Amerika, Avustralya gibi bölgelerde büyüyebilir (Chang ve ark., 2002). Türkiye'de henüz alıcın üretimi ticari olarak yapılmamaktadır, doğal ortamdan toplanan alıçlar meyve olarak tüketilmek için pazarlarda satılmaktadır. Yenilebilir olanların meyveleri, Türkiye'deki bazı şehirlerin pazarlarında iplere dizili olarak satılmaktadır.



Şekil 1.11. Alıç meyvesinin çekirdeği ve kırılmış hali.

Bu çalışma ile, Türkiye’de tarımı yapılan alıç çekirdeğinin özellikleri sayesinde çekirdek kabuğundan Şekil 1.11.’deki kırılmış halinden elde edilen biyoçar ve manyetik biyoçar ile sulu çözeltilerden Cr (VI) adsorpsiyonu yapılması hedeflenmiş ve sonuçlar materyal ve yöntem bölümünde açıklanmıştır.

1.9.2. Mahlep çekirdeği ve özellikleri

Mahlep (*Prunus mahaleb L.*) gülgiller (Rosaceae) familyasında olan değeri yüksek bir bitkidir, boylu 8–10 m’ye ulaşan, kışın yaprağını döken bir ağaç türüdür. Fransa’da Saint Lucie olarak bilinen bu bitki Türkiye’de idris, meltem, mahlep, acı melem, enderes gibi isimleri kullanılabilir (Yeşiloğlu, 2005; Mariod ve ark., 2009; Mariod ve ark., 2010; Özbey ve ark., 2011).

Mahlep, çalılıklarda ve kuru yamaçlarda açık ormanlık alanlarda oluşur; orta Avrupa’da 1.700 m’ye kadar olan rakımlarda ve güney Avrupa’da 1.200 - 2.000 m.’deki yaylalarda bulunur. Avrupa’da dahil olmak üzere bazı ılıman bölgelerde doğal olarak (kuzeyden Büyük Britanya ve İsveç’e kadar) ve yerel olarak Avustralya ve Amerika Birleşik Devletleri’nde bulunur (Mariod ve ark., 2009). Orta ve güney Avrupa’da Almanya ve Fransa, batı ve orta Asya’da kuzey Pakistan ve Kırgızistan ile kuzeybatı Afrika’da Fas arasında kalan coğrafya ana vatanını oluşturur. Ağacın anavatanı Akdeniz bölgesi, İran ve Orta Asya’nın bazı bölgelerindedir. 2-10 m’ye kadar (nadiren 12 m’ye kadar) büyüyen, 40 cm çapa kadar bir gövde ile yaprak döken bir ağaç veya büyük bir çalıdır (Mariod ve ark., 2010).

Ağaç, kiraz çekirdeklerine benzer tohumların elde edilen bir baharat için yetiştirilir. Tohumlar kokuludur ve acı badem ile karşılaştırılabilir bir tada sahiptir. Ağacın kabuğu gri-kahverengidir, genç gövdelerde göze çarpan mercimekler ve yaşlı gövdelerde sık çatlaklar vardır (Öztürk ve ark., 2014). İlk olarak yeşil olan meyve, olgunlaştığında kırmızıya sonra koyu mordan siyaha döner ve çok acı bir tada sahiptir. Meyve Şekil 1.12.’de gösterildiği gibi 8-10 mm çapında, küçük, ince etli ve kiraz benzeri bir meyvedir. (Mariod ve ark., 2010).



Şekil 1.12. Mahlep meyvesinin ağaçta görüntüsü.

Mahlep tohumlarının distilasyonu ile tohum ağırlığının % 27-36'sı yağ ve kumarin sağlanır. Yağda %35 oranında eleostarin asidi ve asidin gliseridini içerir. Boya ve ilaç endüstrisinde yaygın kullanım alanına sahiptir. Yağının suya dayanıklı olması sebebi ile gemi boyalarının üretiminde önemli yere sahiptir. Kozmetik üretiminde ise, toz haline getirildikten sonra renklendirici olarak kullanılır (Öztürk ve ark., 2014). Halk arasında sağlık açısından kullanımına örnek olarak; böbrek ve gaz sancılarının giderilmesinde, karaciğer hastalıklarında ve antidiyabetik olarak kullanılır. Çekirdeği protein kaynağıdır ve mahlebin bu yağlı çekirdeği cila ve vernik üretiminde kullanılmaktadır (Yeşiloğlu, 2005). Çiçekleri beyaz renkli ve güzel kokuludur. küçük veya 5–6 mm büyüklüğündeki meyve olgulaşınca siyah rengi alır (Öztürk ve ark., 2014). Mahlep ağacının çekirdeği pasta ve çöreklerin yapımında koku verici ve tatlandırıcı olarak kullanıma sahiptir. Tıp alanında özellikle ferahlatıcı, serinletici, bünyeyi kuvvetlendirici olarak tercih edilebilir. Arap ülkelerinde sıtmaya karşı kullanılan mahlep, şeker hastalığında da iyileştirici özelliğe sahiptir. TSE tarafından 1049 sayılı mahlep standartları hazırlanmış olup, S.Arabistan, Suriye, Libya başta olmak üzere 24 farklı ülkeye ihracatı yapılmaktadır.



Şekil 1.13. Mahlep meyvesinin çekirdeği ve kırılmış hali.

Türkiye’de tarımı yapılan mahlep bitkisi boya endüstrisi, kozmetik endüstrisi, fırıncılık endüstrisinde kullanılması ile birlikte ilaç olarak kullanımı vardır. Özellikle fenolik bileşikler, tokoferoller, mineraller açısından yapısı zengin olduğu için, ihracatı yaygın olarak yapılmaktadır (Özbey ve ark., 2011). Bu çalışma ile, mahlep çekirdeğinin taşıdığı özellikler sayesinde çekirdek kabuğundan (Şekil 1.13) elde edilen biyoçar ve manyetik biyoçar ürünleri ile sulu çözeltilerden Cr (VI) adsorpsiyonu hedeflenmiş ve sonuçlar materyal ve yöntem bölümünde açıklanmıştır.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Literatür Özetleri

Tahar ve ark., (2018) manyetik nanopartikül sentezleyerek sulu çözeltilerden Cr (VI) giderimi çalışılmıştır. $K_2Cr_2O_7$ çözeltisini 40 ve 100 ppm arasında pH 2’de iyi bir adsorplama gözlemlemişlerdir. Farklı zaman aralığı olarak 1, 3, 10, 25, 45, 120 dk. olarak deneme yapmışlar optimum zaman olarak 10 dk tercih etmişlerdir. Farklı adsorplanan miktarı olarak 0.5, 1, 1.5, 2.1, 3.2, 4 g olarak nanopartikül miktarlarında denemişlerdir. İzotermin, Langmiur izoterminine uygun olduğunu göstermiştir. Adsorbent miktarı 4 g’da 10 dk boyunca maksimum kapasiteyi 13 mg/g bulmuşlardır.

Banerjee ve ark., (2018) ceviz kabuğu adsorban olarak kullanılarak su ortamındaki Cr (VI) kirliliği, adsorbanlar kullanarak ortamdan uzaklaştırılmıştır. Uyguladıkları adsorpsiyon kolonu sisteminde farklı konsantrasyonlar, temas süresi, adsorplanan miktarı ve pH seçilerek denge çalışmaları tamamlanarak adsorban kapasite hesaplanmıştır.

Cherdchoo ve ark., (2019) öğütülmüş kahve ve çay posası ile Cr (VI) giderimi çalışmışlardır. $K_2Cr_2O_7$ çözeltisini 10 ve 30 ppm arasında, pH 2’de, 180 dk. boyunca 250 rpm karıştırma hızında adsorban miktar olarak 2 g alarak iyi bir adsorplama gözlemlemişlerdir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesini çay posası için 94.34 mg/g ve öğütülmüş kahve için 87.72 mg/g bulmuşlardır.

Zhang ve ark., (2019) Fe_2SO_4 çözeltisi hazırlanmış ve suyun içerisindeki oksijen saf nitrojen ile giderilmiştir. Demir iyonları ile karboksilli metil selüloz (CMC) çözeltisi farklı dozajlarda eklemişlerdir ve oluşturdukları buğday sapı biyoçarı ile 20 dk. karıştırılmıştır. 50 ml $NaBH_4$ ilave edilerek azot ortamında 30 dk. karıştırılmıştır. Oluşturulan yapı biyoçar-CMC-nZVI kompoziti olarak isimlendirilmiştir. Biyoçar-CMC-nZVI kompoziti ile Cr (VI) giderimi üzerine pH, temas süresi, sıcaklık, adsorplanan miktarı ve başlangıç derişimi gibi parametrelerin etkisi araştırılmıştır.

Lyu ve ark., (2017) sentezlemiş oldukları CMC-FeS@biyoçar kompoziti ile sulu çözeltilerden Cr (VI) giderimi hedeflenmiştir. Fe_2SO_4 partiküllerinin yüzeyinde fonksiyonel gruplar oluşturularak adsorpsiyon işlemleri çalışılmıştır. Başlangıç konsantrasyonu, adsorban miktarı, pH, temas süresi gibi parametrelerin Cr (VI) giderimi üzerindeki etkisi araştırılmıştır.

Parlayıcı ve ark., (2020) portakal ağacı talaşı ve şeftali çekirdeği kabuğu üzerine ayrı ayrı zirkonyum ve titanyum nanometalleri ekliyerek modifiye adsorbanlar elde

ederek. Cr (VI) giderimi çalışmışlardır. İki farklı adsorbanın ham ve sentezlenmiş halleri üzerinde farklı temas süresi, adsorban miktarı, pH, sıcaklık ve başlangıç konsantrasyonu çalışılarak grafikler ile ifade edilmiştir. Langmiur izotermine uygun olduğu ve maksimum Cr (VI) tutma kapasiteleri hesaplanarak iki modifiye adsorbanının kapasiteleri bulunmuş ve karşılaştırma yapılmıştır.

Qiao ve ark., (2020) manyetik biyoçar olarak üretilen boncuklar, Cr (VI) giderimi için adsorpsiyon deneysel çalışmalarında adsorban olarak kullanılmıştır. Belirli bir temas süresi, adsorban miktarı, pH ve başlangıç konsantrasyonu çalışılarak optimum değerlere ulaşmak amaçlanmıştır. Adsorpsiyon için yüzde verim ve kapasiteler hesaplanmıştır.

Wang ve ark., (2017) modifiye yapılmış olan manyetik biyoçar üzerinde Cr (VI) giderimi çalışılmıştır. Proses değişkenlerinin adsorpsiyon üzerindeki etkileri (pH, adsorban doz, faz temas süresi ve başlangıç Cr (VI)) araştırılmıştır. Denge çalışmalarında uygun izoterm modellerini seçilerek adsorpsiyon sistemi araştırılmıştır.

Han ve ark., (2016) fıstık kabuğundan manyetik biyoçar çalışması yüksek sıcaklıklar kullanılarak yapılmıştır. Sentezlenen adsorban, sulu çözeltilerden Cr (VI) giderimi çalışmalarına adsorban olarak uygulanmış ve adsorpsiyon üzerine etki eden parametreler araştırılmıştır. Çalışma sonucunda sentezlenen malzemenin küçük partiküllerde ve düşük pH değerinde olması çalışmanın verimini arttırmıştır. Taramalı elektron mikroskopu ile sentezlenen adsorban için yüzey analizleri yapılmıştır.

Yin ve ark., (2020) greyfurt kabuğundan manyetik biyoçar sentezlemiştir. Potasyum ferrat kullanılarak manyetik hale getirilmiş ve sentezlenen malzeme üzerinde Cr (VI) giderimi için kesikli kaplarda adsorpsiyon çalışmaları tamamlanmıştır. Başlangıç konsantrasyonu, adsorban miktarı, pH, temas süresi gibi parametrelerin Cr (VI) giderimi üzerindeki etkisi belirlenmiştir. Maksimum Cr (VI) tutma kapasitesi 209.64 mg/g olarak bulunmuştur.

Yi ve ark., (2020) şeker kamışı küspesi ve demir oksit maddeleri ile sulu çözeltilerden Cr (VI) giderimi çalışmaları yapmıştır. Şeker pancarı küspesi manyetik biyoçar haline getirilmiştir. Manyetik biyoçar Cr (VI) adsorpsiyon çalışmaları için adsorpsiyona etki eden parametreler uygulanarak denge çalışmaları tamamlanmıştır. Adsorpsiyonun Langmiur izotermine daha uygun olduğu belirlenmiş ve kinetik çalışmalar için kinetik modeller uygulanmış ve ikinci dereceden kinetik modelin daha uygun olduğu belirlenmiştir.

Zhong ve ark., (2018) doğal adsorban olarak pirinç kabuğu tercih edilmiştir ve ham malzeme oksijensiz ortamda pirinç kabuğu biyoçarı (BC) haline getirmiştir.

Modifiye etmek amacıyla 2.5 g Fe_3O_4 ve 25 g pirinç kabuğu oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra oksijensiz ortamda (proliz yöntemi ile) 30 dk boyunca belirli bir sıcaklıkta manyetik biyoçar (MBC) haline getirilmiştir. MBC 0,1M HCl ile 5 dk. boyunca muamele edilerek safsızlıklarından arındırılmış ve daha sonra pH nötr olana kadar saf su ile yıkanmıştır. Çalışmada kalıcı serbest radikallerin rolleri incelenmiştir. Sentezlenen MBC ve ham malzemeden elde edilen BC ile Cr (VI)'yı sulu çözeltilerden uzaklaştırmak için çalışmalar yapılmıştır. Cr (VI)'yı uzaklaştırmak için belirli bir temas süresi, adsorban miktarı, pH ve başlangıç konsantrasyonu çalışılarak optimum değerler araştırılmıştır. MBC den elde edilen adsorpsiyon kapasitesi 8.35 mg/g ve verimi % 84.3' dir. BC'den elde edilen adsorpsiyon kapasitesi 2.63 mg/g ve verimi % 84.3'dir.

Shang ve ark., (2016) *astragalus membranaceus* bitkisi ile manyetik biyoçar ile $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ çökeltme yöntemi kullanılarak yeni bir adsorban hazırlanmış ve sulu çözeltilerden Cr (VI)'yı uzaklaştırmak için deneyler yapmıştır. Kül fırının içerisinde oksijensiz ortamda 3 saat boyunca 400 °C'de pirolize tabi tutulmuştur. Daha sonra piroliz malzemesi olan *astragalus membranaceus* 0.1 mol HCl ile yıkanmıştır. $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 16.7 g ve $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 30 g alınarak 900 ml deiyonize su ile karıştırılarak manyetik karışım hazırlanmıştır ve içerisine 30 g biyoçar *astragalus membranaceus* ile 300 ml DI su ilave edilmiştir. Daha sonra bu çözeltinin pH 10.5'ye ayarlanmıştır. Ayarlanan çözelti 1 saat boyunca 25 °C'de azot ortamında muamele edilmiştir ve etüvde 50-60 °C'de kurumaya bırakılmıştır. Cr (VI)'yı uzaklaştırmak için belirli bir temas süresi, adsorban miktarı, pH ve başlangıç konsantrasyonu çalışılarak optimum değerler araştırılmıştır. Taramalı elektron mikroskobu ve enerji dağıtıcı spektroskopisi ile oluşturulmuş olan malzemenin demir oksit içeriği ve manyetik biyoçar özelliğinde olduğu tespit edilmiştir. Adsorban manyetik hale geldikten sonra yüzey alanı 111.48'den 59.34 m^2/g 'a düşmüştür. Maksimum Cr (VI) adsorpsiyonu pH 2'de gerçekleşmiştir ve kapasitesi 23.85 mg/g olarak hesaplanmıştır. Adsorpsiyon verileri, yalancı ikinci dereceden kinetik modelini ve Langmuir izoterm modelini desteklemektedir.

Zhang ve ark., (2015) kitosan ile modifiye edilen su sümbülünden manyetik biyoçarın sulu çözeltilerden Cr (VI) giderimi için kullanmıştır. Malzeme FeCl_3 ile muamele edildikten sonra 80°C'de kurutulduktan sonra 600°C'de 1 saat boyunca tüp içerisinde azot geçirilerek biyoçar haline getirmiştir. Çalışmada optimum şartlar altında elde edilen Langmuir eşitliğinden hesaplanan maksimum adsorpsiyon kapasitesi 120 mg/g olarak bulunmuştur. Adsorpsiyonun kinetiği ikinci mertebeden kinetik model ile uyumlu olarak bulunmuştur.

Zhang ve ark., (2018) tespih ağacı odunu kullanılarak manyetik biyoçar (MMABC) hazırlanmıştır. Uygun boyuta getirilmiş olan ham malzeme $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ile modifiye edilmiştir. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ çözeltisi hazırlanarak farklı konsantrasyonlarda (5mg/L, 10 mg/L, 30 mg/L, 50 mg/L, 100 mg/L, 150 mg/L, 200 mg/L) çalışılmış 10 mg/L hacminde alınan çözeltiler pH = 3.0 ayarlanmış ve 5 g/L (MMABC) ile optimum çalışma koşulları belirlemiştir. Sonuç olarak Langmuir izotermi maksimum adsorpsiyon kapasitesi 25.27 mg/g hesaplanmıştır ve ikinci dereceden kinetik modeline uygun bulunmuştur.

Santhosh ve ark., (2020) kanalizasyon çamuru ve ağaç yongaları kullanılarak manyetik biyoçar nano kompoziti sentezlemiştir ve 2 farklı sıcaklıklarda (450-700°C'de) üretilmiş olan biyoçarlar (Fe_3O_4) kullanılarak modifiye yapmıştır. Manyetik biyoçar Cr (VI) ve asidik oranj 7 boyasının adsorpsiyon çalışmaları için belirli bir temas süresi, adsorban miktarı, pH ve başlangıç konsantrasyonu çalışılarak optimum değerler araştırılmıştır. Elde edilen verileri analiz etmek için FE-SEM, XRD, TEM, BET, SQUID analizi, XPS ve FT-IR cihazları kullanılmıştır. Adsorpsiyon verileri Langmuir izoterm modelini desteklemektedir. Manyetik biyoçar Cr (VI) ve acid orage 7 boyasının adsorpsiyon çalışmaları için maksimum kapasite sırası ile 80.96 ve 110.27 mg/g hesaplanmıştır.

Cai ve ark., (2019) fıstık kabuğundan elde edilmiş olan manyetik biyoçarı verimli bir Cr (VI) adsorpsiyonu için sentezlemiştir. Manyetik biyoçar Cr (VI) adsorpsiyonu için optimum koşulların belirlendiği çalışma sonucunda maksimum adsorpsiyon kapasitesi 142.86 mg/g olarak bulunmuştur. Adsorpsiyonun Langmuir izotermine daha uygun olduğu belirlenmiştir.

Zeng ve ark., (2021) okaliptüs bitkisi organik atığını biyoçar haline getirmiştir. Biyoçarı karakterize etmek için XRD, SEM, BET, FTIR ve XPS gibi gelişmiş karakterizasyon teknikleri kullanmıştır. Cr (VI)'yı uzaklaştırmak için belirli bir temas süresi, adsorban miktarı, pH ve başlangıç konsantrasyonu, termodinamik, kinetik ve izotermier çalışılarak optimum değerler araştırmıştır. 45 °C'de pH 2'de ve 200 mg/L'de en iyi çalışma koşulları sağlanmıştır. Adsorpsiyon eğrisinin yalancı ikinci dereceden kinetik modeline uyduğu gösterilmiştir.

Zhang ve ark., (2020) bambu atığını 700°C'de biyoçar haline getirildikten sonra Fe_3O_4 ile muamele etmiş ve manyetik hale getirilmiş kitosan ile modifiye etmiştir. Cr (VI)'yı uzaklaştırmak için belirli bir temas süresi, adsorban miktarı, pH ve başlangıç konsantrasyonu, termodinamik, kinetik ve izotermier çalışılarak optimum değerler

araştırmıştır. Adsorban olan manyetik biyoçar bambu atığı (MBB) ve (CMBB) maksimum adsorpsiyon kapasiteleri 75.8 mg/g ve 127 mg/g olarak bulunmuştur.

Jian ve ark., 2020 mısır püskülü biyoçar haline getildikten sonra $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sentezi yapılarak manyetik biyoçar mısır püskülü haline getirilmiştir. Manyetik biyoçar ile Cr (VI) adsorpsiyon çalışmaları için adsorpsiyona etki eden parametreler uygulanarak denge çalışmaları tamamlamıştır. Adsorpsiyonun Langmiur izotermine daha uygun olduğu belirlenmiş ve kinetik çalışmalar için kinetik modeller uygulanmış ve ikinci dereceden kinetic modelin daha uygun olduğu belirlenmiştir. Adsorban olan 1BC-Fe@B500, 5BC-Fe@B500 ve 10BC-Fe@B500 maksimum adsorpsiyon kapasiteleri 11.754 mg/g, 361.011 mg/g ve 23.084 mg/g olarak bulunmuştur.

Shakya ve Agarwal, (2019) ananas kabuğu esaslı biyoçarı 350, 450, 550 and 650 °C üreterek aradaki farkı gözlemiştir. Optimum değerler bulunmak amacı ile pH 1.5 - 8 değerleri arasında başlangıç Cr (VI) konsantrasyonu aralığı 10 - 500 mg/L, biyoçar adsorban miktarı 0.5 - 10 g/L ve temas süresi 0 - 96 saat aralıklarında çalışılmıştır. Yapılan çalışma sonucu elde edilen malzemelerden 350 °C’de olan malzeme seçmiştir ve Freundlich izotermine ($R^2 = 0.957 - 0.97$) uygun olduğu bulunmuştur. Çalışmadan elde edilen zaman verileri ile adsorpsiyon kinetiği hesaplandığında yalancı ikinci dereceden kinetik modeli ($R^2 = 0.981 - 0.994$) ile daha uyumlu olduğu görülmüştür. Ananas kabuğu biyoçarının maksimum Cr (VI) adsorpsiyonu kapasitesi 350 °C’de 41.67 mg/g olarak hesaplanmıştır.

2.2. Çalışmanın Amacı ve Önemi

Bu tez çalışmasının amacı, doğamızda bol miktarda bulunan çekirdek kabuğu atıkları biyoçar ve manyetik biyoçar haline getirilerek daha verimli ve kullanılabilir bir adsorban sentezlenmiş ve su ortamında bulunabilecek Cr (VI) ağır metalinin uzaklaştırılması çalışmaları tamamlanmıştır. Adsorpsiyon yöntemi ile doğal adsorban olarak AÇK ve MÇK kullanılarak Cr (VI)’yı uzaklaştırmanın en ekonomik ve kolay metodu tercih edilmiştir. Kül fırınında AÇK ve MÇK biyoçar haline getirilmiş yüzey alanı arttırılmış ve $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ muamele edilerek manyetik hale gelen malzemeler daha etkin bir yöntem kullanılarak kapasitesi yükseltilmiştir. Ham malzeme olan AÇK ve MÇK’nın elde edilen BAÇK, BMÇK, m-BAÇK ve m-BMÇK yüzey özellikleri üzerine temas süresi, adsorban miktarı, pH ve başlangıç konsantrasyonunu değiştirilerek bu parametrelerin adsorpsiyon üzerine etkisi araştırılmış ve optimum

koşullar seçilerek etkin adsorpsiyon için uygulama şartları belirlenmiştir. AÇK ve MÇK'dan daha iyi kapasitede ve verimli biyoçar ve manyetik biyoçarlar üretilmiştir. Analizler sonucunda çözeltilerde kalan Cr (VI) konsantrasyonu UV-görünür bölge spektroskopisi ile ölçülerek veriler grafiklerle değerlendirilmiştir. Denge çalışmaları için Freundlich, Langmuir, Dubinin-Redushkevich (D-R), Tempkin ve Scatchard izoterm modelleri kullanılmıştır ve bu izotermlerden adsorpsiyon parametreleri (q_e , k , n , K_b , A_s , X_m , K , Q_s , E , ve K_s) hesaplanmıştır. AÇK, MÇK, BAÇK, BMÇK, m-BAÇK ve m-BMÇK üzerinde en iyi sonuç veren Langmuir izotermi olmuş ve sırası ile Cr (VI) tutma miktarı 7.64 mg/g, 5.3 mg/g, 11.19 mg/g, 10.53 mg/g, 15.7 mg/g, 18.28 mg/g olarak hesaplanmıştır. Adsorpsiyon kinetiği çalışmaları için yalancı-birinci-derece ve yalancı-ikinci-derece kinetik modelleri uygulanarak adsorpsiyon denge verilerine çalışılmıştır. Cr (VI)'nın regresyon katsayısı (R^2) değerleri 1'e daha yakın bulunmuş ve yalancı-ikinci-derece kinetik modelinde hesaplanan q_e değerleri ile deneylerden elde edilen q_e değerleri birbirine daha yakın sonuçlar verdiği için yalancı-ikinci-derece kinetik modeli daha uygun olduğu görülmüştür. Hammalzeme ve elde edilen ürünler üzerinde FT-IR ve SEM analizleri yapılarak adsorbanların fonksiyonel grupları ve yüzey morfolojisi aydınlatılmıştır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasallar

Deneylerde, Merck firmasından temin edilmiş olan $K_2Cr_2O_7$ (Potasyum dikromat), HCl (Hidroklorik Asit), NaOH (Sodyum Hidroksit), NH_3 (amonyak), $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ve $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ kimyasallar kullanılmıştır.

3.2. Kullanılan Cihazlar

Ham malzemeleri öğütmek amacı ile öğütücü (Retsch RM 100) cihazı kullanılmıştır (Şekil 3.1.). Malzemeleri uygun boyutlar haline getirebilmek için önce öğütülmüş ve daha sonra elek cihazı (Retsch AS 200) ile adsorbanlar istenilen boyuta getirilmiştir (Şekil 3.1.). Denge çalışmalarında kullanılan çözeltilerin oluşturduğu (adsorbat olan Cr (VI) çözeltisi ve adsorbanların) birbirinden ayrılabilmesi için çözeltinin süzülmesi, vakumlu filtrasyon cihazı (Rocer) ile yapılmıştır (Şekil 3.1.). Numuneler hassas terazi (Sartorius CP224S) cihazı ile tartılmıştır (Şekil 3.1.). Alıç ve mahlep çekirdeklerini biyoçar haline getirilmesinde (Magma Therm MT1210-B2) fırını kullanılmıştır (Şekil 3.1.). Ham adsorbanlar ve elde edilen biyoçarlar bir kaç defa saf su ile yıkanmış ve analize hazırlamak için adsorbanlar etüvde (Nüve) kurutulmuştur (Şekil 3.1.). Çözeltilerin pH'sı (WTW InoLab pH Level 1) pH cihazı ile ölçülmüştür (Şekil 3.1.). Biyoçarları uygun sıcaklığa getirerek manyetik özelliklerini kazandırmak amacı ile ısıtıcı karıştırıcı (WiseStir MSH-20D) kullanılmıştır (Şekil 3.1.). Deneylerde kesikli kaplar içindeki çözelti ve adsorban orbital çalkalayıcı (Biosan PSU-10i) cihazı ile çalkalanmıştır (Şekil 3.1.). Alıç ve mahlep çekirdekleri kabuğundan elde edilmiş olan adsorbanlar öğütücüde öğütülerek parçacık boyutu küçültülmüş, ve daha sonra biyoçar haline getirilmiştir. Öğütülen biyoçar ve ham malzemeler 62 μm çapındaki eleklerle elenerek elek altına geçen ve parçacık çapı 62 μm altı olan kısım çalışmalarda kullanılmıştır. Üretilen adsorbanların adsorplama kapasitelerinin belirlenmesi için kesikli kap çalışmaları yapılarak dengede kalan çözeltideki Cr (VI) konsantrasyonları UV-görünür bölge spektroskopisi (Schmadzu UV-1700) cihazı ile ölçülmüştür (Şekil 3.1.). Hammalzeme ve elde edilen ürünler üzerinde FT-IR (Bruker VERTEX 70) ve SEM cihazı (ZEISS LS-10) analizleri yapılarak fonksiyonel gruplar ve yüzey morfolojisi aydınlatılmıştır (Şekil 3.1.).



Öğütücü (Retsch RM 100)



Elek Seti (Retsch AS 200)



Hassas Terazi (Sartorius CP224S)



Vakumlu Filtrasyon (Rocer)



Etüv (Nüve)



Kül Fırın
(Magma Therm MT1210-B2)

Şekil 3.1. Kullanılan cihazlar.



Orbital Çalkalayıcı
(Biosan PSU-10i)



pH Metre
(WTW InoLab pH Level 1)



Isıtıcılı Karıştırıcı
(WiseStir MSH-20D)



UV-Görünür Bölge Spektroskopisi
(Schmadzu UV-1700).



Fourier Dönüşümlü İnfrared
Spektroskopisi (Bruker VERTEX 70)



Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)
(ZEISS LS-10)

Şekil 3.1. Kullanılan cihazlar (devamı).

3.3. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Kimyasalların ve Ham Malzemelerin Hazırlanması

Deneysel çalışmalarda, stok Cr (VI) çözeltisi için 1000 mg/L'lik Cr (VI) çözeltisi hazırlanmıştır. Çözeltinin hazırlanması için 2.8287 g $K_2Cr_2O_7$ ultra saf suda çözülerek 1 L'ye tamamlanmıştır. Bu stok çözelti farklı oranlarda seyreltilerek 25, 50, 75, 100, 125, 150, 175, 200, 250, 300 mg/L'lik çözeltiler elde edilmiştir. Çözelti pH'ları 0.1 M HCl ve 0.1 M NaOH çözeltisi ortama ilave edilerek ayarlanmıştır.

3.4. AÇK, BAÇK, MÇK ve BMÇK'nın Hazırlanması

Malzeme olarak seçilmiş olan doğal adsorban olan AÇK ve MÇK temizlenip çekirdekleri ayıklanmıştır daha sonra çekirdek kabukları için yıkama ve kurutma işlemi sırasıyla yapılarak öğütücüde öğütülmüştür. Öğütülen malzemeler elenerek farklı tanecik boyutları elde edilmiş ve ortalama parçacık boyutu belirlenmiştir. Daha sonra etil alkol ve ultra saf su ile yıkama işlemi yapılmıştır. 24 saat boyunca kurumaya bırakılan çekirdek kabukları, elek analizi uygulanarak 62 mikrometre boyutundaki toz halleri tercih edilmiştir. Bu işlemlerden sonra elde edilen ham AÇK ve MÇK gerekli adsorpsiyon işlemlerinde kullanılmak üzere bir desikatör içerisinde muhafaza edilmiştir.

Bu doğal malzemeler, fırın içerisinde azot atmosferinde belli sıcaklıkta karıştırılarak alıç çekirdeği kabukları biyoçarı (BAÇK) ve mahlep çekirdeği kabukları biyoçarı (BMÇK) haline getirilmiştir. Kapaklı bir çelik reaktör içerisinde ile kül fırında 500 °C 1 saat boyunca biyoçar haline getirilmiş çekirdek kabukları için elek analizi yapılmış ve 62 mikrometre altı olan biyoçar boyutu tercih edilmiştir.

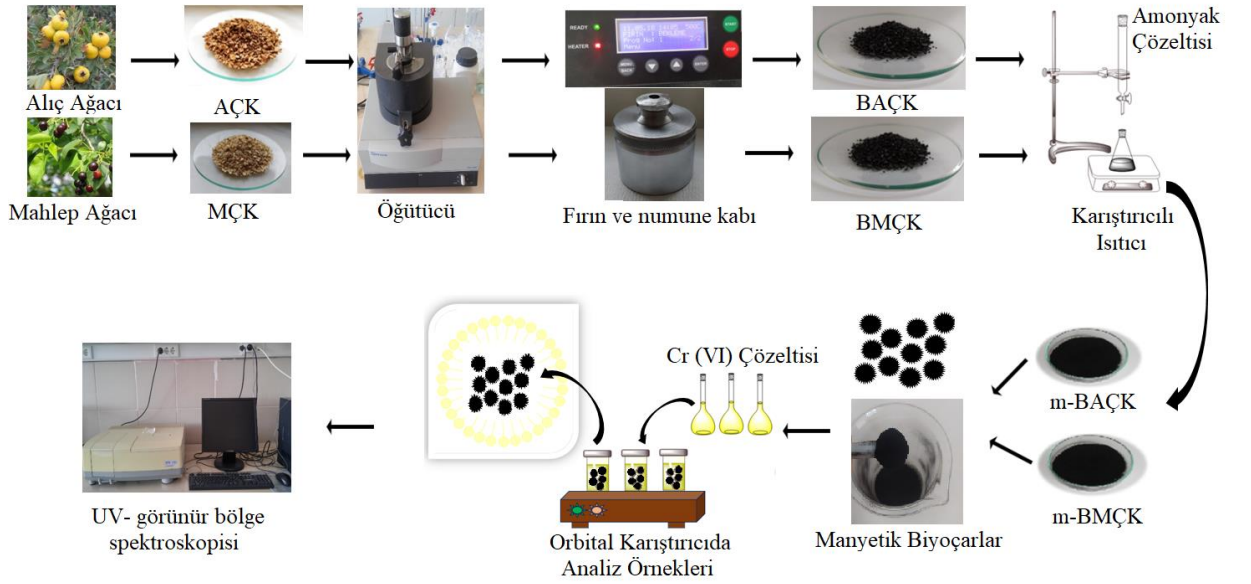
3.5. m-BAÇK ve m-BMÇK'nın Hazırlanması

Bir erlen içine alınan 5 g biyoçar haline getirilmiş olan BAÇK veya BMÇK + 4 g $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ + 6 g $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ karıştırılarak üzerine 100 ml ultra saf su eklenmiştir. Süspansiyon ısıtıcı karıştırıcıda bir saat boyunca karıştırılarak homojen hale getirilmiştir. Daha sonra bir büret içine alınan 1 M amonyak çözeltisi bu süspansiyon içine bir büret ile damla damla ilave edilerek pH 10'a getirilmiştir. Daha sonra bu karışım 70-80 °C aralığında 1 saat boyunca karıştırıcıda karıştırılmıştır. Elde edilen manyetik alıç çekirdeği kabukları biyoçarı (m-BAÇK) ve manyetik mahlep çekirdeği

kabukları biyoçarı (m-BMÇK) vakumlu süzme cihazı ile süzölmüş ve birkaç kere ultra saf su ile yıkanmıştır (Şekil 3.2.). Adsorbanların manyetik hale gelmesi sürecinde gerçekleşebilecek reaksiyonlar aşağıda Eşitlik (3.1-3.5)'de gösterilmiştir.



Manyetik hale getirilen biyoçarlar ile Cr (VI)'nın sulu çözeltilerinden uzaklaştırılması deneylerinde m-BAÇK ve m-BMÇK için Cr (VI)'yı tutma kapasiteleri hesaplanmıştır. İki farklı doğal çekirdek kabuğu için yapılan deneylerde benzer yöntemler izlenmiş ve denge çalışmaları için çözelti pH'ı, adsorban miktarı, başlangıç metal konsantrasyonu ve temas süresi gibi parametrelerinin adsorpsiyon üzerine etkileri araştırılmıştır. Denge çalışmalarında UV-görünür bölge spektrometre kullanılarak süzöntüde kalan Cr (VI) konsantrasyon ölçömleri $\lambda=349,5$ nm dalga boyunda yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar için adsorpsiyon izotermi çizilerek bu izotermi den adsorbanların kapasiteleri hesaplanmıştır. Bu adsorbanlar için SEM ve FT-IR spektrümları alınarak adsorbanların yüzeyinde bulunan fonksiyonel grupların neler olduğu açıklanmıştır.

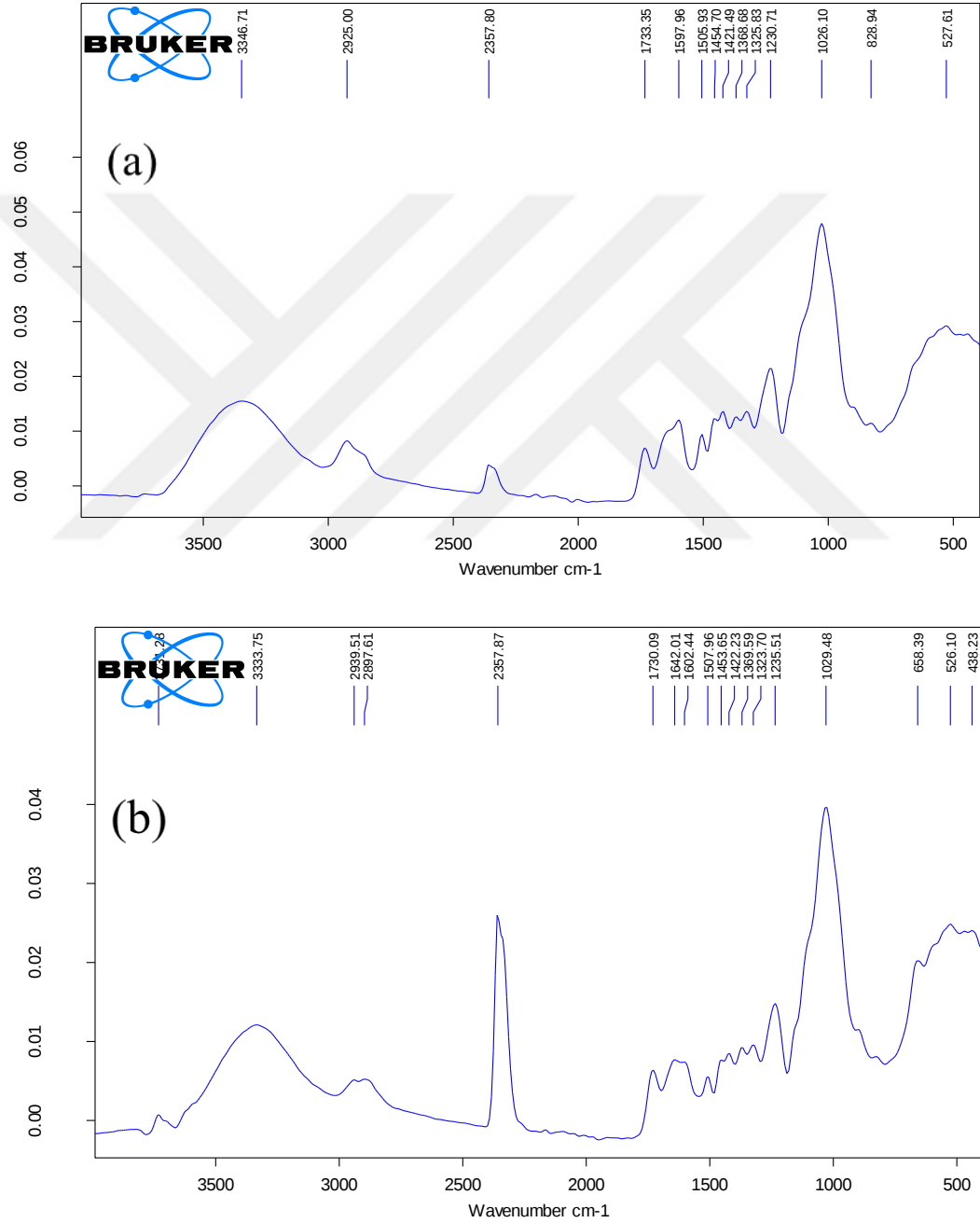


Şekil 3. 2. AÇK ve MÇK ham malzemelerinden BAÇK, m-BAÇK, BMÇK, ve m-BMÇK'nın üretim akış şeması.

3.6. Adsorbanların Kimyasal ve Fiziksel Yapı Analizleri

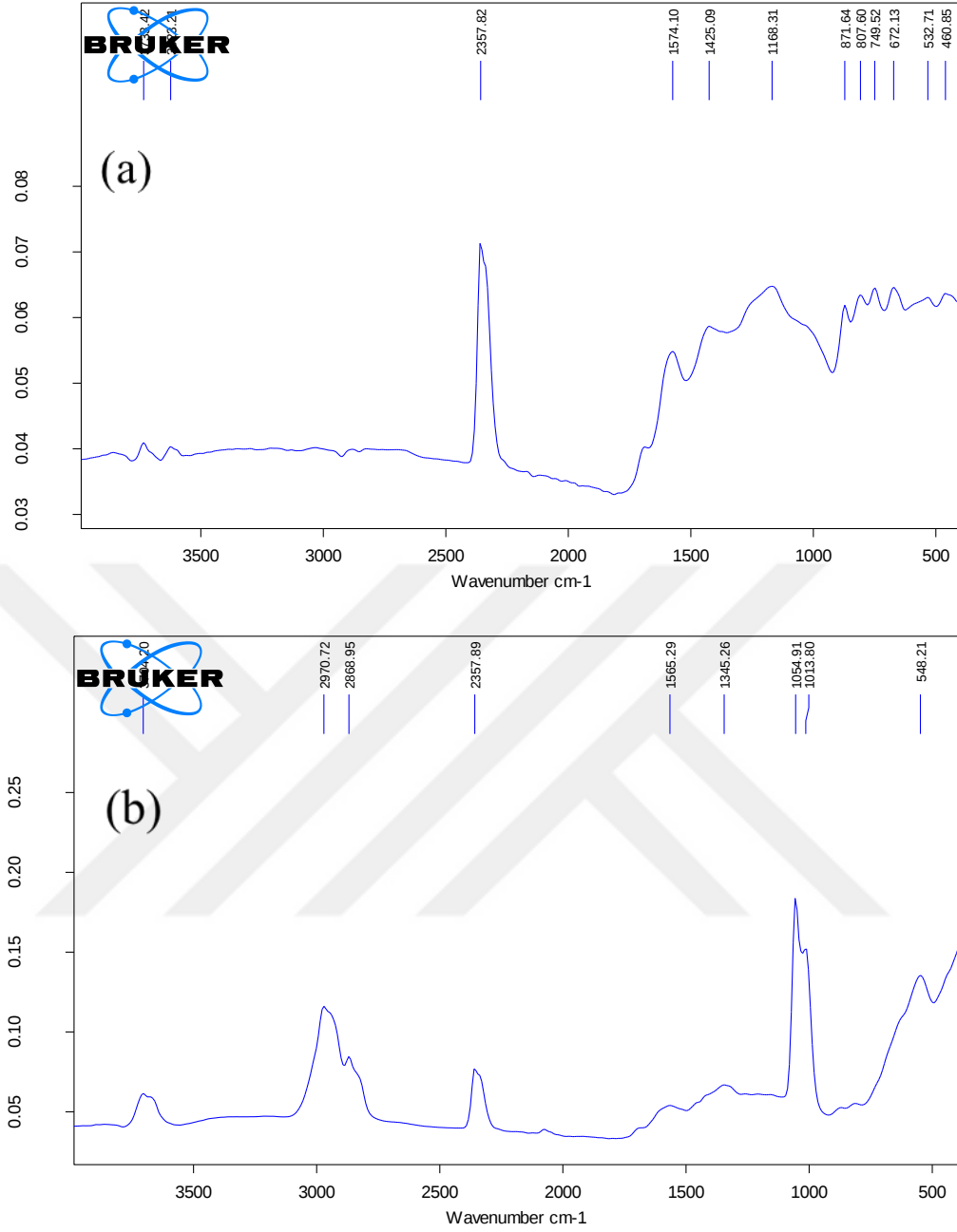
3.6.1. FT-IR analizi

Tez çalışmasında, adsorban olarak kullanılan AÇK, BAÇK, m-BAÇK, MÇK, BMÇK, m-BMÇK için Cr (VI) adsorpsiyonu işlemi öncesi ve sonrası adsorbanların yüzey özellikleri (FT-IR) cihazı yapıldı.



Şekil 3. 3. FT-IR spektrumu a) AÇK adsorpsiyon öncesi, b) AÇK adsorpsiyon sonrası Cr (VI) yüklü hali.

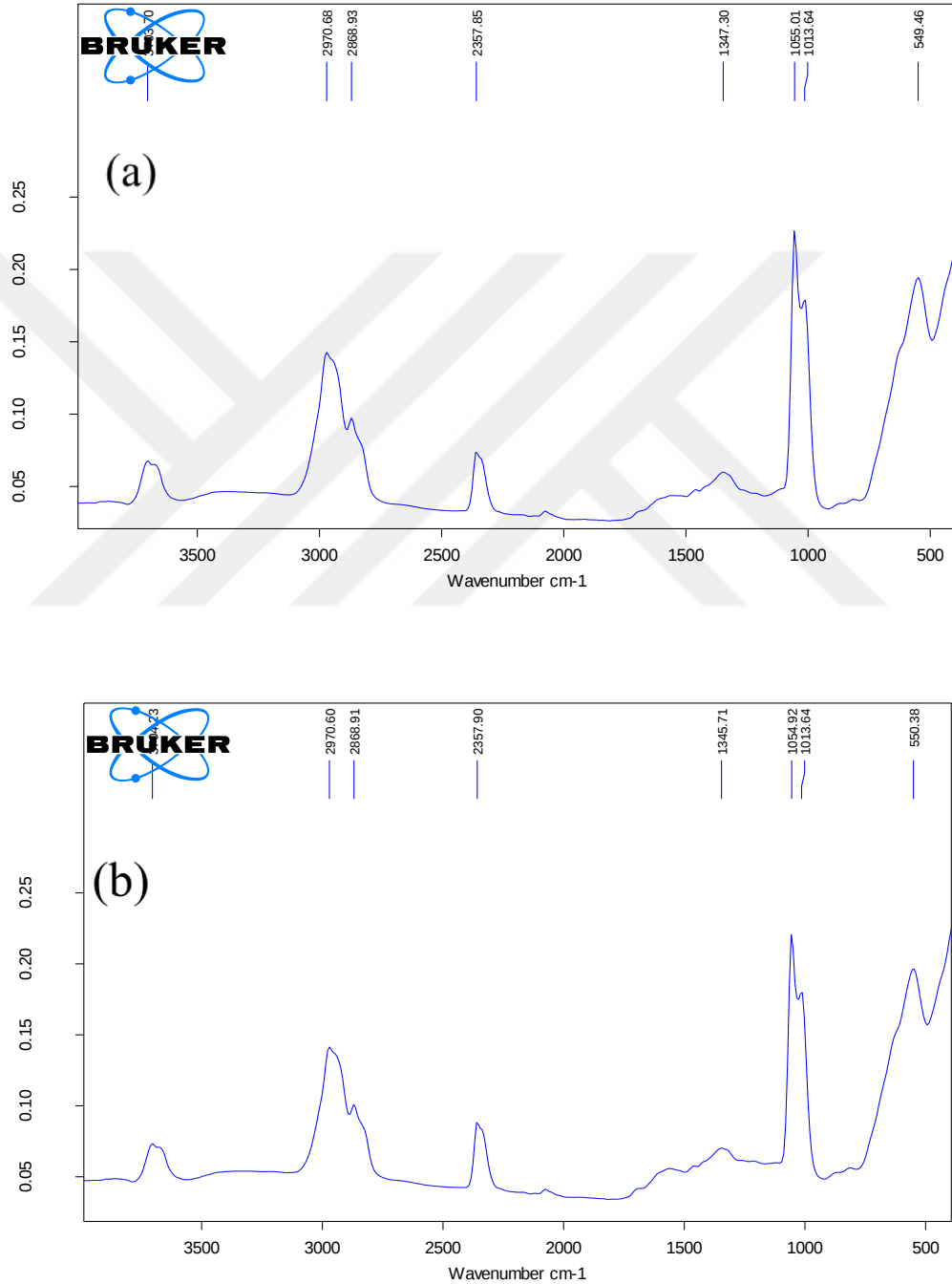
Şekil 3.3.'te AÇK'nın ham hali ve AÇK'nın Cr (VI) yüklü hali için FT-IR analizi verilmiştir. 3346 cm^{-1} geniş pik kabukların yüzeyindeki O-H gruplarının gerilme titreşimlerine aittir ve Cr (VI) adsorpsiyonu sonrasında bu pik 3333 cm^{-1} 'a kaymıştır. 2925 cm^{-1} pik ve Cr (VI) adsorpsiyonu sonrasında 2939 cm^{-1} pik, alifatik C-H gerilim bantına aittir ve alifatik yapıların varlığını gösterir. 1730 cm^{-1} pik değeri civarında pektin içeren liflerde bulunan karboksilik aside ait C=O gerilmesine ait banttır. $1597\text{-}1602\text{ cm}^{-1}$ arasındaki pikler -C=C- gerilim titreşimini gösterir. 1421 cm^{-1} 'deki pik O-H eğilmesini, $1369\text{-}1323\text{ cm}^{-1}$ arasındaki pikler, -CH_2 , -CH_3 eğilme ve deformasyon titreşimlerine işaret eder. 1235 ve 1507 cm^{-1} 'de kuvvetli piklerin varlığı, lignin yapısında fenolik kısımlarda bulunan karboksilik grupların daha çok olduğunu belirtir. Adsorpsiyon öncesi 1026 cm^{-1} ve sonrasındaki 1029 cm^{-1} değerleri oldukça şiddetli C-O titreşim piki ise ligninin varlığını desteklemektedir. 828 cm^{-1} 'deki pik C-H eğilmesine aittir. 438 cm^{-1} dalga boyu civarındaki pikler ise, aromatik yapıdaki C-C ve C-H gerilimlerini göstermektedir. Cr (VI) adsorpsiyonu sonrasında yapılan FT-IR analizlerinde adsorbanların ham hallerinde bulunan bazı bantlarda kaymalar gözlemlenmiş, bazı bantların şiddetlerinde artış veya düşüşler olmuştur. Adsorpsiyon sonrasında C-H, C-N, O-H, C-O, ve CH-OH gruplarını gösteren pilerde oluşan değişimler, Cr (VI)'nın adsorban yüzeyine tutunmasında bu grupların daha etkili rol oynadıklarını gösterir (Feng ve ark., 2009; Zhu ve ark., 2008; Zhong ve ark., 2012).



Şekil 3. 4. FT-IR spektrumu a) BAÇK adsorpsiyon öncesi, b) BAÇK adsorpsiyon sonrası Cr (VI) yüklü hali.

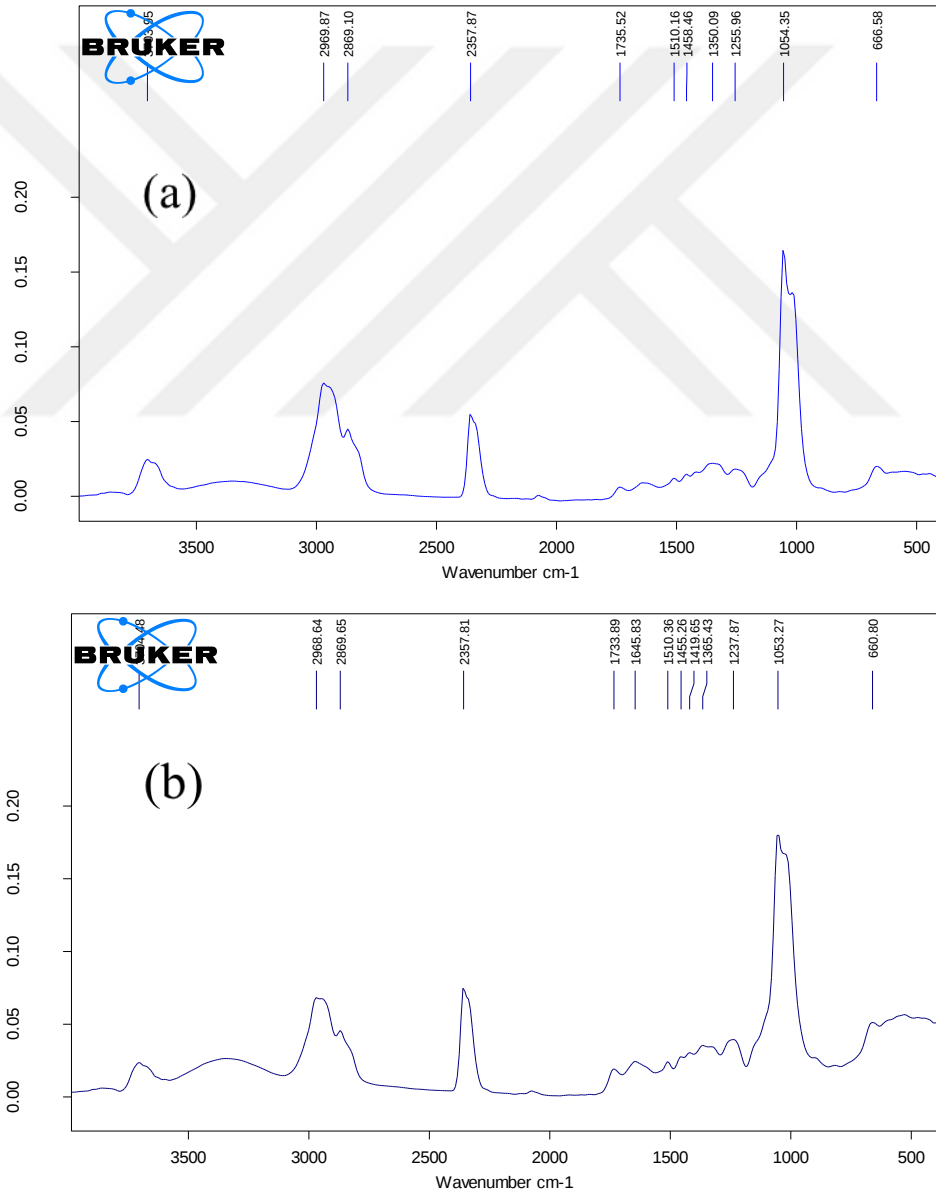
Şekil 3.4.'de BAÇK ve BAÇK'nın Cr (VI) adsorplamış hali için FT-IR analizi verilmiştir. Cr (VI) adsorpsiyonu sonrasında 2970 cm⁻¹ 'deki pik değeri alifatik C-H gerilim gruplarının varlığından kaynaklanmaktadır. 2357 cm⁻¹'deki pik ise, C=C ve C-O fonksiyonel grupların varlığını gösterir. 1425 cm⁻¹ civarında aromatik halkadaki O-CH₃ gruplarını ve 1345 cm⁻¹ arasındaki -CH₂, -CH₃ eğilme ve deformasyon titreşimlerini işaret eder. 1574-1565 cm⁻¹ değerindeki C=C titreşim bandı aromatik yapıların varlığına

gösterir. 1035 cm^{-1} 'de sergilenen pikler, C-O gruplarının yapıda bulunduğu gösterir. Adsorpsiyon öncesi görülen $871\text{-}672\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki bant C-H eğilmesine aittir. 438 cm^{-1} dalga boyu civarındaki pik ise, C-C gerilimlerini göstermektedir. Cr (VI) adsorpsiyonu sonrasında yapılan FT-IR analizlerinde adsorbanların ham hallerinde bulunan bazı bantlarda kaymalar gözlemlenmiş, bazı bantların şiddetlerinde artış veya düşüşler olmuştur (Feng ve ark., 2009; Zhu ve ark., 2008; Zhong ve ark., 2012).



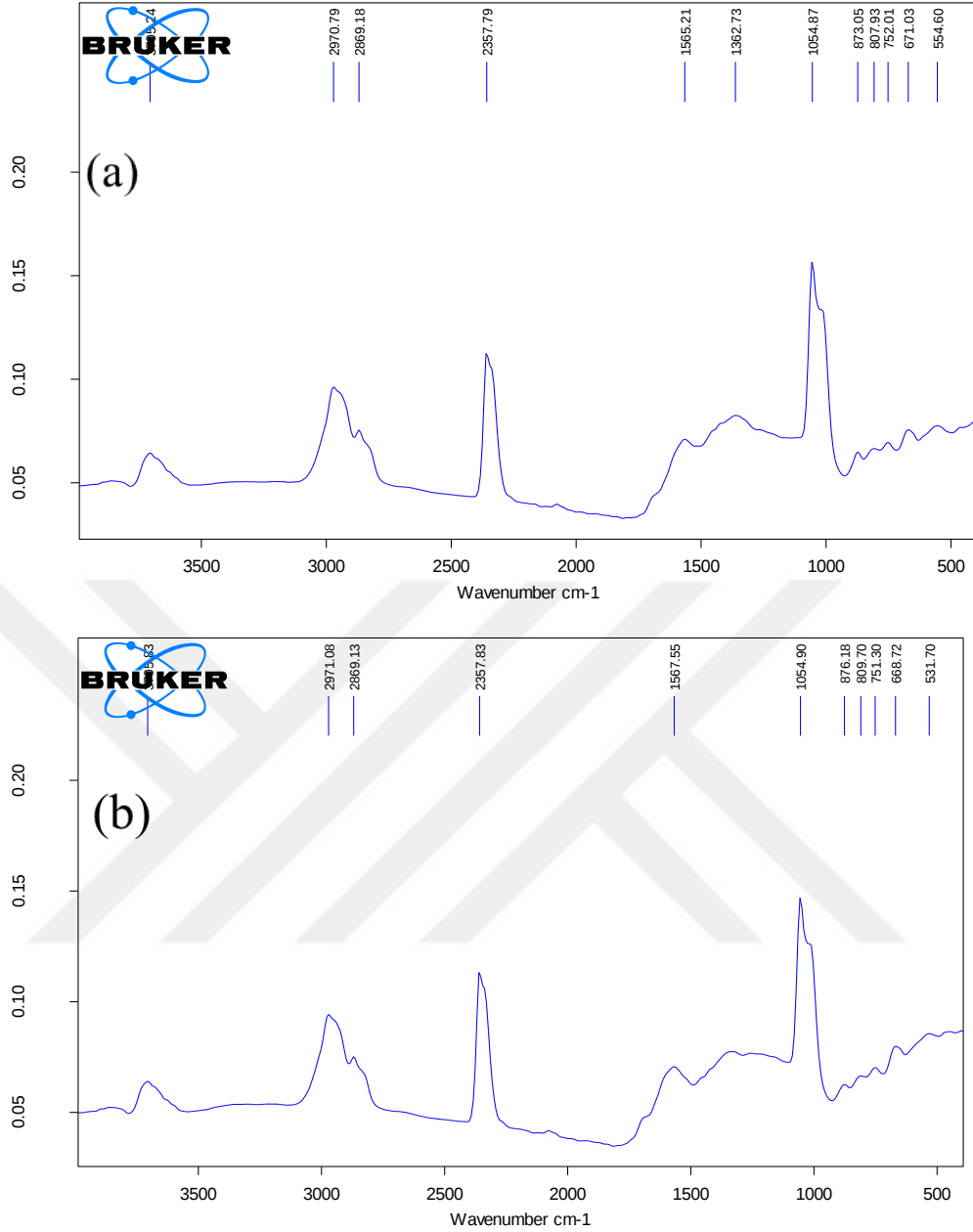
Şekil 3. 5. FT-IR spektrumu a) m-BAÇK adsorpsiyon öncesi, b) m-BAÇK adsorpsiyon sonrası Cr (VI) yüklü hali.

Şekil 3.5.'te m-BAÇK ve m-BAÇK'nın Cr (VI) tutmuş hali için FT-IR analizi verilmiştir. 2970-2868 cm^{-1} değerinde verilen pikler adsorbanın yapısında bulunan tekli bağ yapısına sahip C-H ve O-H gruplarının varlığını gösterir. 2357-2345 cm^{-1} aralığındaki bant, C=C ve C-O gruplarına işaretettir. 1345 cm^{-1} değeri civarında C-O grubuna ait titreşim bandı vardır. 1054-1013 cm^{-1} civarında bulunan pik, C-O titreşim pikini gösterir bu ise organik yapıda ligninin varlığını destekler. 550 cm^{-1} değeri civarındaki pik, yapıdaki Fe-O bağ gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. Bu metal oksitlerde karakteristik oktahedral ve tetrahedral kristal yapısında bulunan metalin verdiği titreşimlerden sonucudur (Venkateswarlu ve ark., 2013; Sharma ve ark., 2017; Zhong ve ark., 2012).



Şekil 3. 6. FT-IR spektrumu a) MÇK adsorpsiyon öncesi, b) MÇK adsorpsiyon sonrası Cr (VI) yüklü hali.

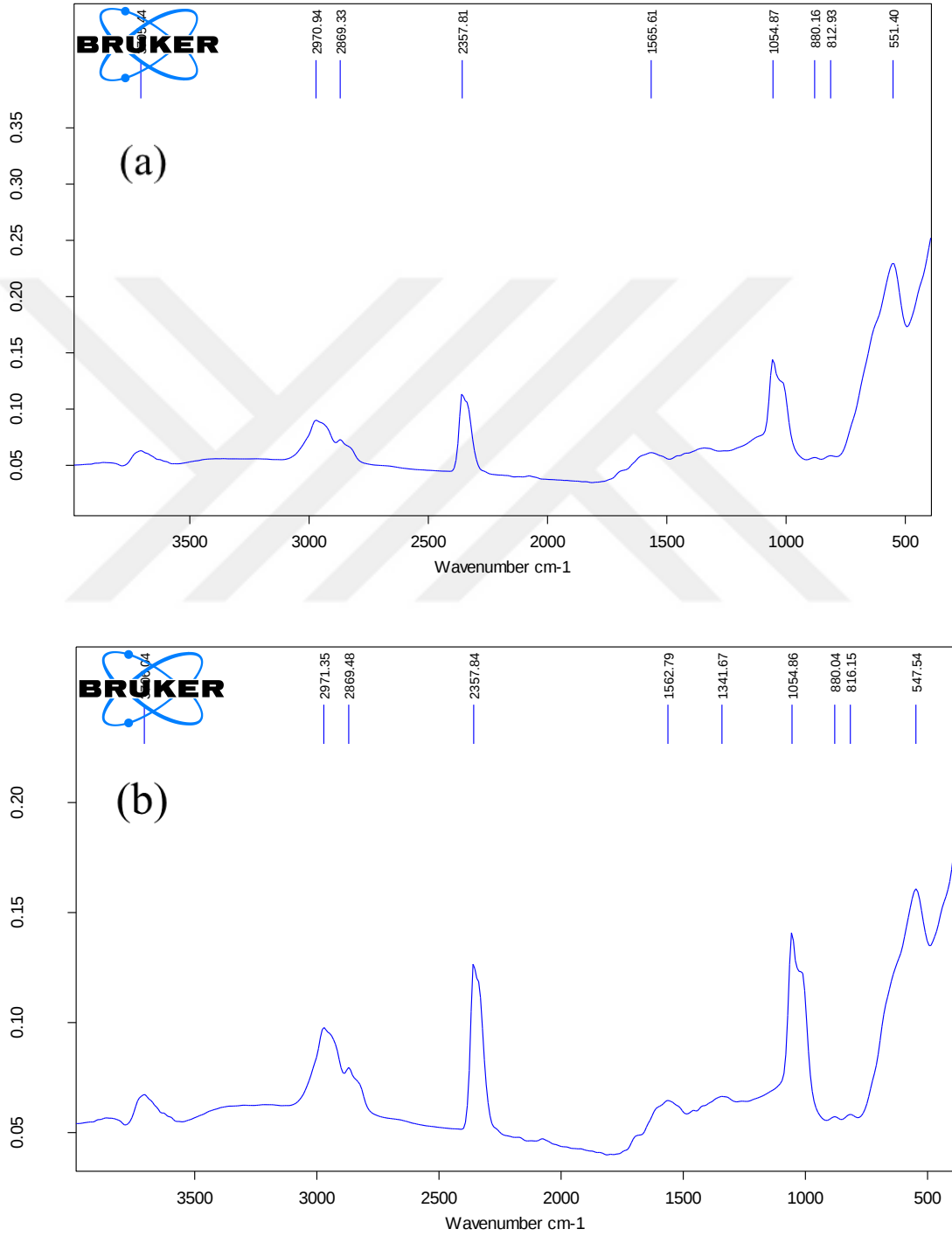
Şekil 3.6.'da MÇK'nın ham hali ve MÇK'nın Cr (VI) tutmuş hali için FT-IR analizi verilmiştir. 2969-2869 cm^{-1} değerinde sergilenen pikler tekli bağ yapısına sahip C-H ve O-H grupları varlığının göstergesidir. 2357 cm^{-1} değerinde pik ise, C=C ve C-O gruplarını içermektedir. 1733 cm^{-1} değeri civarında pektin içeren liflerde bulunan karboksilik aside ait C=O gerilmesine ait banttır. 1645-1510 cm^{-1} aralığında C=C gerilim titreşimine ait bantlar bulunmaktadır. Aromatik iskeletteki C=C titreşimine ait bantlar bulunmaktadır. 1419 cm^{-1} 'deki pik O-H eğilmesine ait bandı ve 1365 cm^{-1} civarında -CH₂, -CH₃ eğilme ve deformasyon titreşimlerini işaret eder. 1212 ve 1515 cm^{-1} 'de yüzeyde kuvvetli bantların bulunması, lignin yapısında bulunan fenolik birimlerin, mevcut karboksilik gruplardan daha çok olduğunu gösterir. 1053 cm^{-1} civarında bulunan şiddeti büyük C-O titreşim piki, ligninin varlığını desteklemektedir. 660 cm^{-1} görülen pik, yapıdaki bulunan aromatik halkadaki C=C gerilmesine aittir. Cr (VI) adsorpsiyon sonrasında C-H, C-N, O-H, C-O, ve CH-OH gruplarını gösteren bantlarda oluşan bu değişiklikler, Cr (VI)'nın yüzeye adsorpsiyonunda, mevcut grupların etkili olduklarını gösterir (Feng ve ark., 2009; Zhu ve ark., 2008; Zhong ve ark., 2012).



Şekil 3. 7. FT-IR spektrumu a) BMÇK adsorpsiyon öncesi, b) BMÇK adsorpsiyon sonrası Cr (VI) yüklü hali.

Şekil 3.7.'de BMÇK ve BMÇK'nın Cr (VI) tutmuş hali için FT-IR analizi verilmiştir. 2970-2869 cm⁻¹ aralığındaki pikler, C-H gruplarındaki gerilim titreşimlerini işaret eder. 2357-2345 cm⁻¹ civarındaki pikler ise, C=C ve C-O bağlarının adsorban yapısında bulunduğunu gösterir. 1565 cm⁻¹ değeri civarı C=C titreşim bandı aromatik yapıların varlığına işaret eder. 1362 cm⁻¹ pik değer, C-O titreşim bandını temsil eder. 1053 cm⁻¹ civarındaki C-O titreşim piki ise ligninin varlığını destekler niteliktedir. 873-671 cm⁻¹ aralığındaki bant C-H ve C-C bağları eğilmesine aittir. Aromatik C-H ve C-C

bağları orta ve zayıf olarak $900-400\text{ cm}^{-1}$ arasındaki bölgede görülmektedir. Adsorpsiyon sonrasında C-H, C-N, O-H, C-O ve CH-OH gruplarını gösteren bantlarda meydana gelen değişimler, Cr (VI)'nın yüzey tarafından etkili bir şekilde tutunmasında, bu grupların etkili olduklarını gösterir (Feng ve ark., 2009; Zhu ve ark., 2008; Zhong ve ark., 2012).

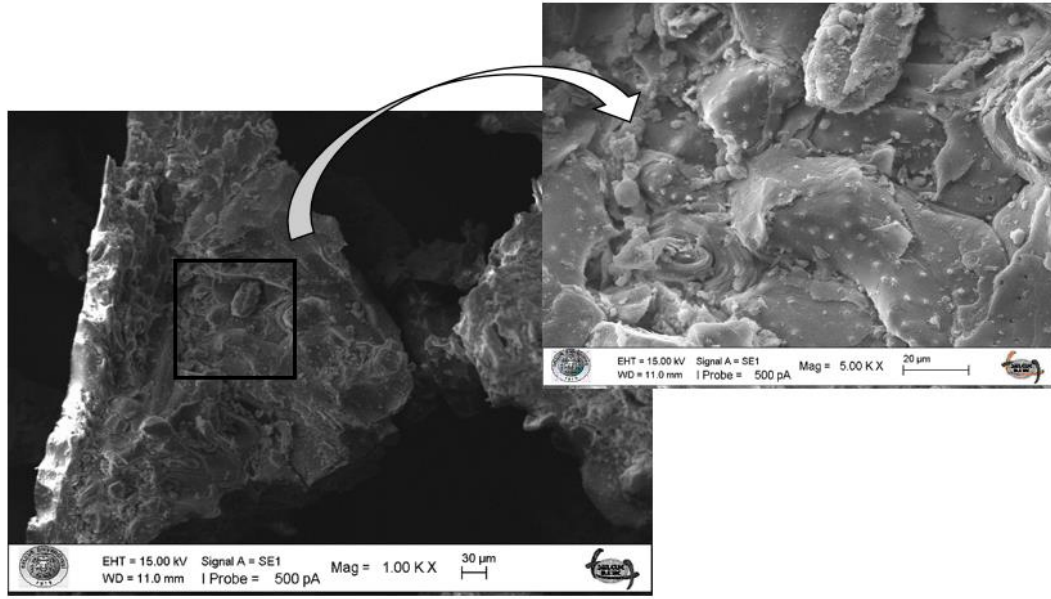


Şekil 3. 8. FT-IR spektrumu a) m-BMÇK adsorpsiyon öncesi, b) m-BMÇK adsorpsiyon sonrası Cr (VI) yüklü hali.

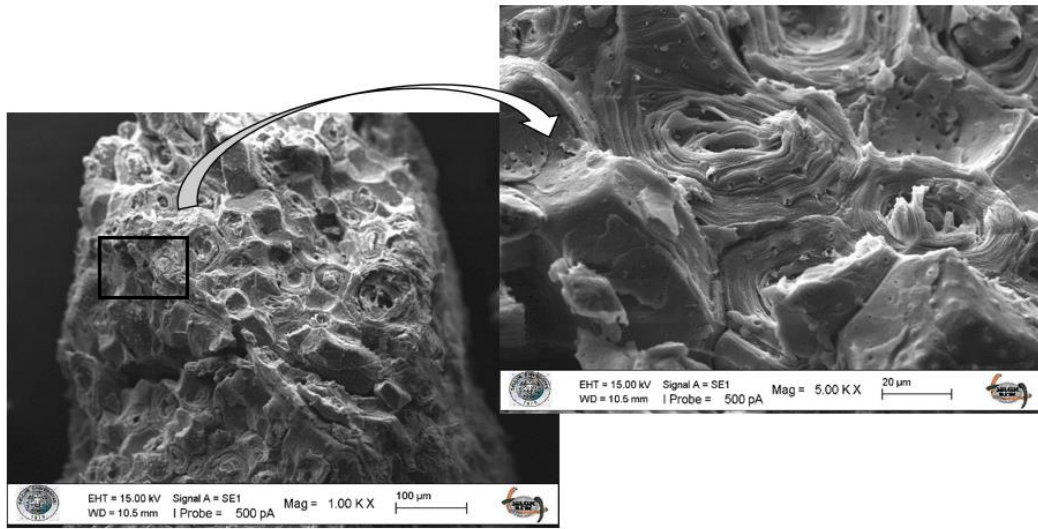
Şekil 3.8.'de m-BMÇK ve m-BMÇK'nın Cr (VI) tutmuş hali için FT-IR analizi verilmiştir. 2971-2869 cm^{-1} aralığında C-H gruplarındaki gerilim titreşimlerini gösterir. 2357-2345 cm^{-1} civarındaki pikler pik, C=C ve C-O bağlarının varlığını doğrular. 1562 cm^{-1} civarındaki pik, C=C titreşim bandı aromatik yapılarını gösterir. 1341 cm^{-1} 'de çıkan pik, C-O titreşim bandının olduğunu gösterir. 1054 cm^{-1} civarında bulunan oldukça büyük çıkan pik ise, C-O titreşim bandına ve ligninin varlığını destekler. 873-671 cm^{-1} aralığındaki bant, C-H ve C-C bağları eğilmesine aittir. 551-547 cm^{-1} bandı yapıdaki Fe-O bağ gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. Bu durum, metal oksitlerde karakteristik oktahedral ve tetrahedral kristal yapıda bulunan metalin verdiği titreşimden dolayıdır. Cr (VI) adsorpsiyonu sonrasında yapılan FT-IR analizlerinde adsorbanların ham hallerinde bulunan bazı bantlarda kaymalar gözlemlenmiş, bazı bantların şiddetlerinde artış veya düşüşler olmuştur. Adsorpsiyon esnasında C-H, C-N, O-H, C-O, CH-OH ve Fe-O yapılarını gösteren piklerde meydana gelen değişimler Cr (VI)'nın yüzeye adsorplanmasında, yüzeyde bulunan bu grupların etkili olduğunu vurgular (Venkateswarlu ve ark., 2013; Sharma ve ark., 2017; Zhong ve ark., 2012).

3.6.2. SEM analizi

Adsorban olarak kullanılan AÇK, BAÇK, m-BAÇK, MÇK, BMÇK, m-BMÇK Cr (VI) adsorpsiyonu öncesi ve son halleri için yüzey özellikleri SEM cihazı ile görüntüleri alınarak araştırılmıştır.



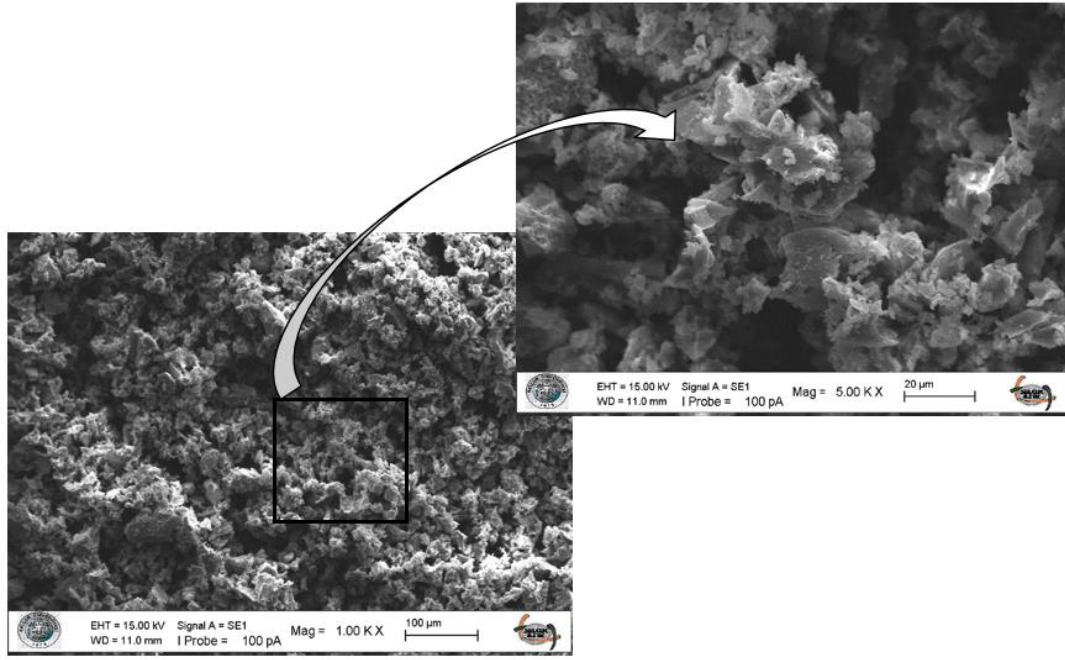
a



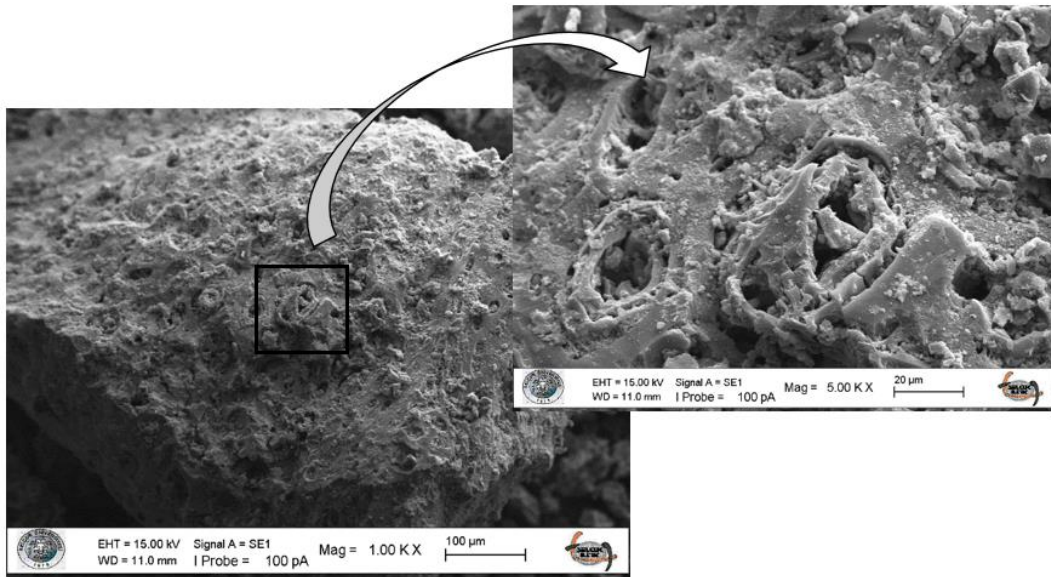
b

Şekil 3. 9. SEM görüntüsü a) AÇK adsorpsiyon öncesi, b) AÇK adsorpsiyon sonrası Cr (VI) yüklü hali.

Şekil 3.9.'da AÇK'nın ham hali ve Cr (VI) tutmuş hali için SEM görüntüleri verilmiştir. Adsorpsiyondan önce yüzeyin homojen ve düz olduğu Cr (VI) adsorpsiyonundan sonra ise gözeneklerin dolduğu ve yüzeyin pürüzlü hale geldiği görülür. Bu durum, Cr (VI) iyonlarının yüzeye ve gözeneklere birikmesinden kaynaklanmıştır.



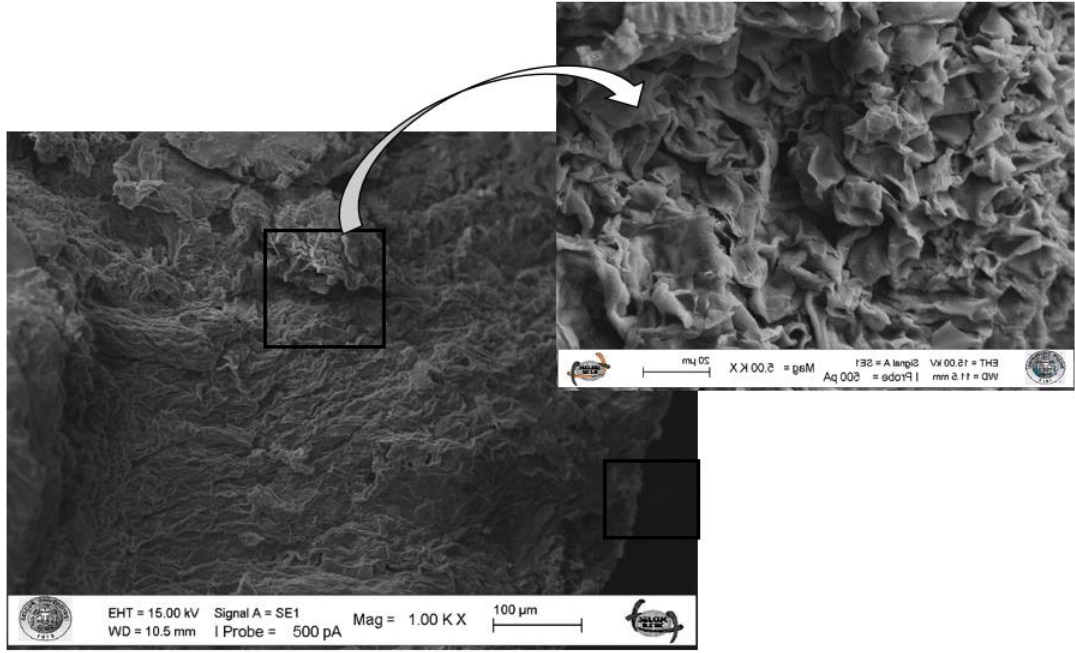
a



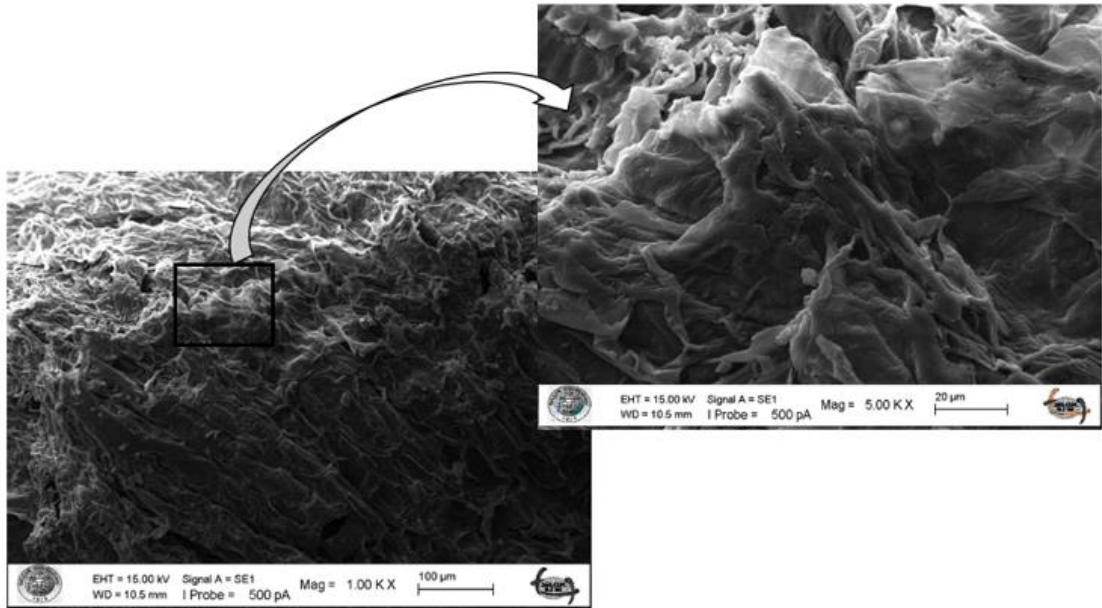
b

Şekil 3. 10. SEM görüntüsü a) BAÇK adsorpsiyon öncesi, b) BAÇK adsorpsiyon sonrası Cr (VI) yüklü hali.

Şekil 3.10.'da biyoçar haline getirilmiş BAÇK ve Cr (VI) adsoplanmış BAÇK'nın yüzey SEM görüntüleri verilmiştir. BAÇK biyoçar haline getirildikten sonra yüzeyi çok gözenekli bir yapı haline gelmiştir. Bu sebeple Cr (VI) adsorpsiyonu sonrası biyoçar yüzeyinde bazı noktalarda yığılmalar ve Cr (VI) ile yüzeyin örtünmesi yüzeyi girinti çıkıntılı hale getirmiştir.



a

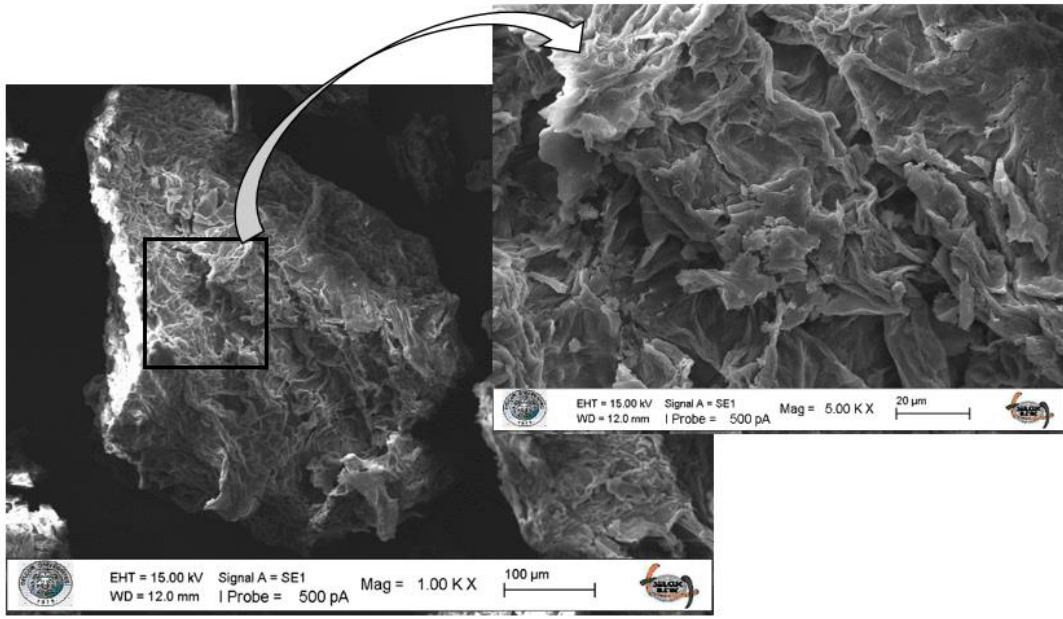


b

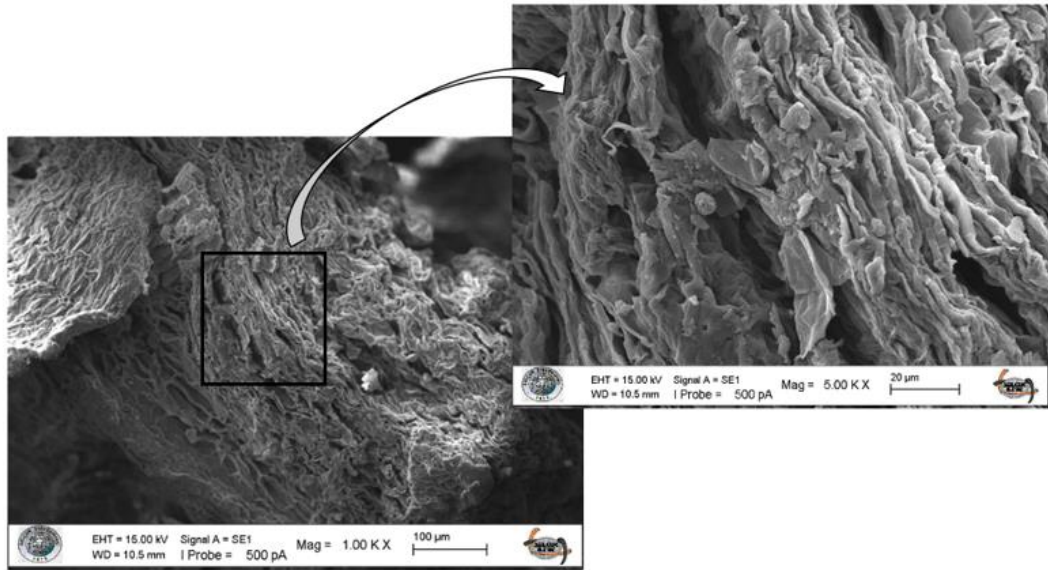
Şekil 3. 11. SEM görüntüsü a) m-BAÇK adsorpsiyon öncesi, b) m-BAÇK adsorpsiyon sonrası Cr (VI) yüklü hali.

Şekil 3.11.'deki m-BAÇK'nın manyetik hale getirilmiş m-BAÇK hali ve m-BAÇK'nın Cr (VI) adsorpsiyonu için belirlenen optimum koşullarda adsorpsiyon işlemine tabi tutulmuş halinin SEM görüntüleri verilmiştir. Görüntülerde görüleceği gibi

m-BAÇK'nın dış yüzeyinde kabuklar ve büyük çok sayıda girintili çıkıntılı bir yapının Cr (VI) 'nın yüzeye girmesi ile ilgili olduğudur. Bu sebeple girintili ve çıkıntılı yapı daha fazla Cr (VI) ağır metalinin tutunma merkezlerine girdiği ve zamanla arttığını gösterir. Böylece adsorbanın yüzey alanında Cr (VI) artışı olur. Cr (VI) ağır metalinin yerleştiği ve yüzeyinde gözeneklerin çoğunlukla kapanmış olması Cr (VI) adsorpsiyonunun büyük miktarlarda olduğunu gösterir.



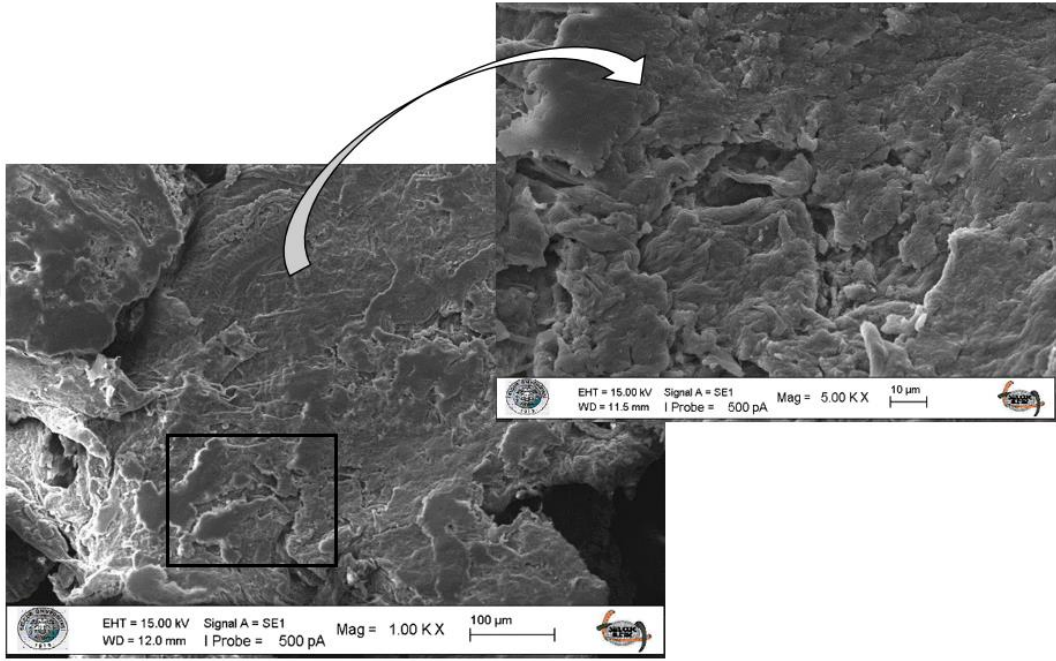
a



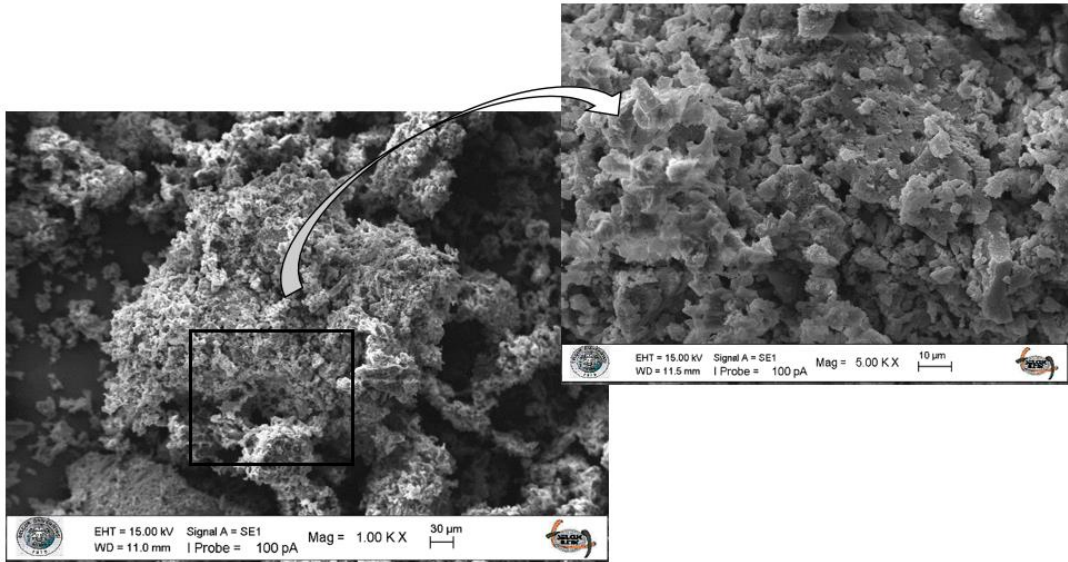
b

Şekil 3. 12. SEM görüntüsü a) MÇK adsorpsiyon öncesi, b) MÇK adsorpsiyon sonrası Cr (VI) yüklü hali.

Şekil 3.12.'deki MÇK'nın hiçbir işleme tabi tutulmamış doğal hali ve Cr (VI) adsorpsiyonu için belirlenen optimum koşullarda adsorpsiyon işlemine tabi tutulmuş halinin SEM görüntüleri verilmiştir. Adsorpsiyondan önce düzgün ve az pürüzlü olan adsorban yüzeyinin, adsorpsiyonundan sonra yüzeyin Cr (VI) ile dolduğu ve yüzeyin girintili ve çıkıntılı olduğu ve parçacıklı yapı oluştuğu görülmüştür.



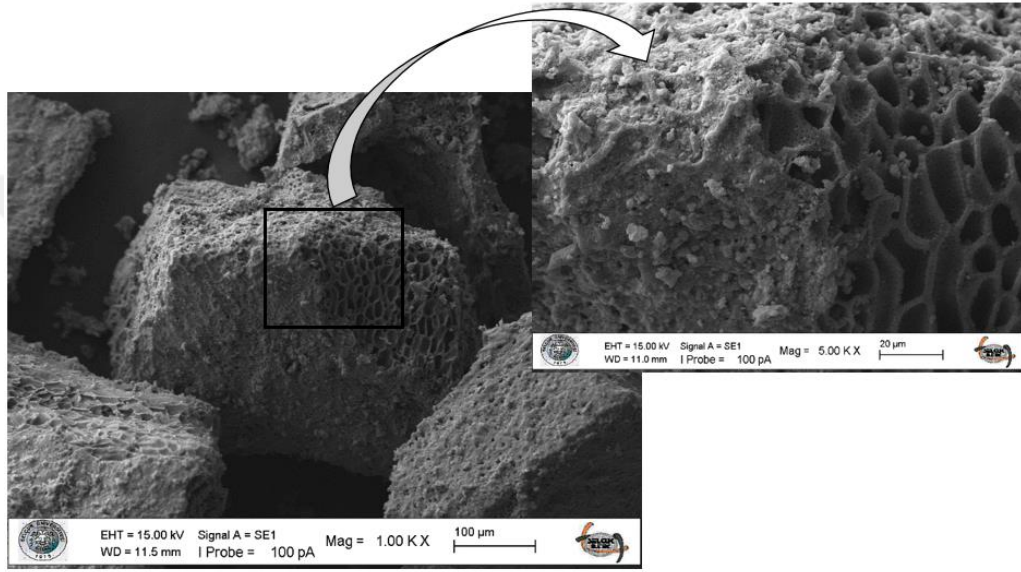
a



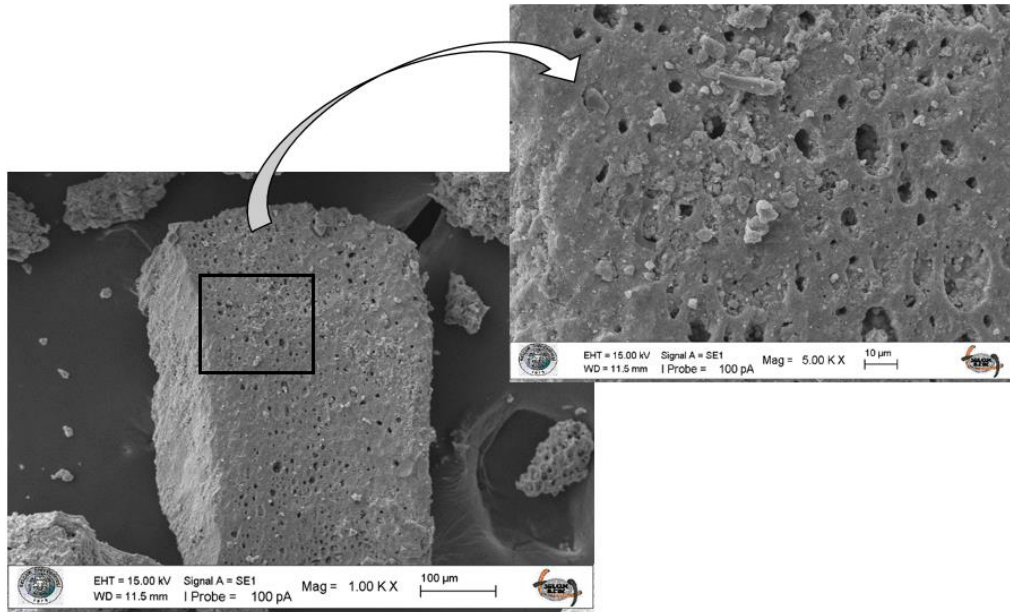
b

Şekil 3. 13. SEM görüntüsü a) BMÇK adsorpsiyon öncesi, b) BMÇK adsorpsiyon sonrası Cr (VI) yüklü hali.

Şekil 3.13.'te MÇK'nın 500 °C'de 1 saat boyunca biyoçar haline getirilmiş BMÇK hali ve BMÇK'nın Cr (VI) adsorpsiyonu için belirlenen optimum koşullarda adsorpsiyon işlemine tabi tutulmuş halinin SEM görüntüleri verilmiştir. Görüntülerden anlaşılacağı üzere BMÇK'nın gözenekli yapı halini almış olduğu görülmektedir. Bu sebeple yüzey morfolojisi etkisi ile bazı noktalarda yığılmalar ve kaplanmalar görülmektedir. Cr (VI) ağır metalinin yerleştiği ve yüzeyin girinti çıkıntılı olduğu görülmektedir.



a



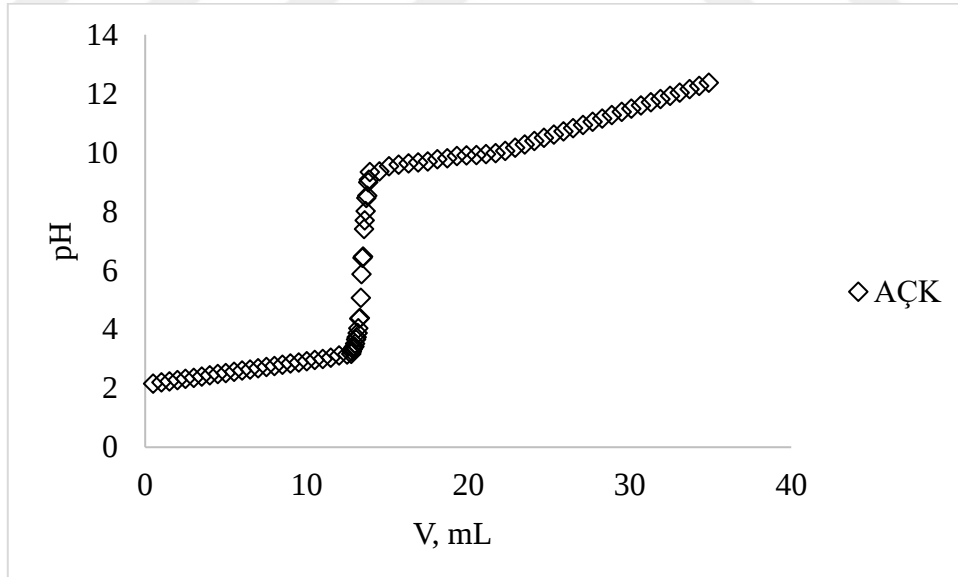
b

Şekil 3. 14. SEM görüntüsü a) m-BMÇK adsorpsiyon öncesi, b) m-BMÇK adsorpsiyon sonrası Cr (VI) yüklü hali.

Şekil 3.14.'deki BMÇK'nın manyetik hale getirilmiş m-BMÇK hali ve m-BMÇK'nın Cr (VI) adsorpsiyonu için belirlenen optimum koşullarda adsorpsiyon işlemine tabi tutulmuş halinin SEM görüntüleri verilmiştir. Görüntülerden m-BMÇK'nın dış yüzeyinde tabakalar ve büyük çaplı çok sayıda gözenekler olduğu görülmektedir. Bu sebeple gözenekler, daha fazla Cr (VI) ağır metalinin tutunmasını arttırmıştır. Böylece adsorbanın yüzey alanının artmış olduğu görülmektedir. Cr (VI) ağır metalinin yerleştiği ve yüzeyinde gözeneklerin çoğunlukla kapanmış olması Cr (VI) adsorpsiyonunun gerçekleştiğini desteklemektedir.

3.6.3. Adsorban olarak kullanılan AÇK, BAÇK, m-BAÇK MÇK, BMÇK, ve m-BMÇK'nın titrasyon eğrileri

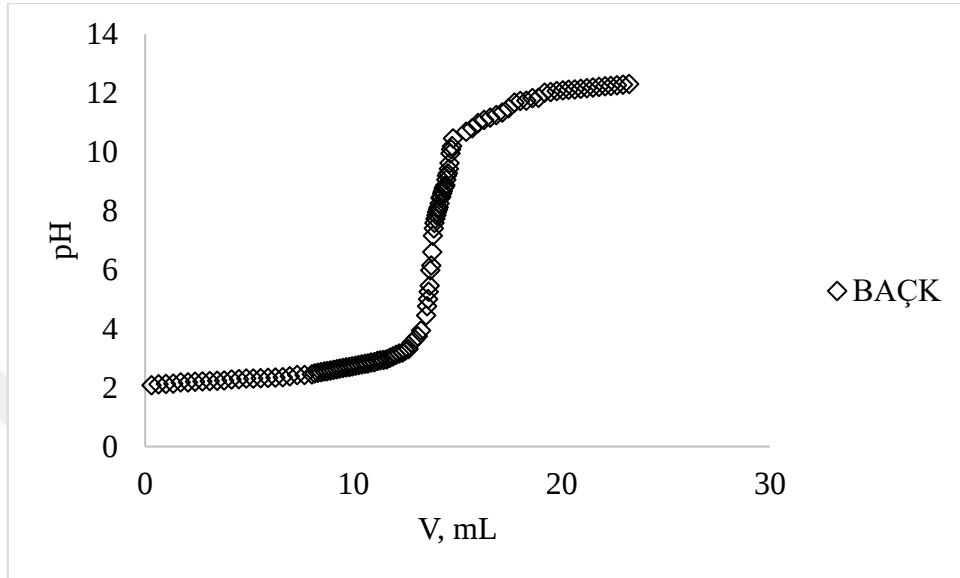
0.5 g adsorban numunelerine 50 ml saf su eklenip ve ortamın ilk pH'lar 6 ile 9 arasında ölçülmüştür. 0.1 M HCl ile pH değerleri 2.0 – 2.5 aralığına getirilmiştir. Daha sonra, 0.1 M NaOH ile titrasyona başlanmış belirli aralıklarla pH değişimi ölçülmüştür. Bu ölçümler ile titrasyon eğrileri çizilmiştir.



Şekil 3. 15. AÇK titrasyon eğrisi (0.1 mol/L NaOH ile titrasyon yapılmıştır).

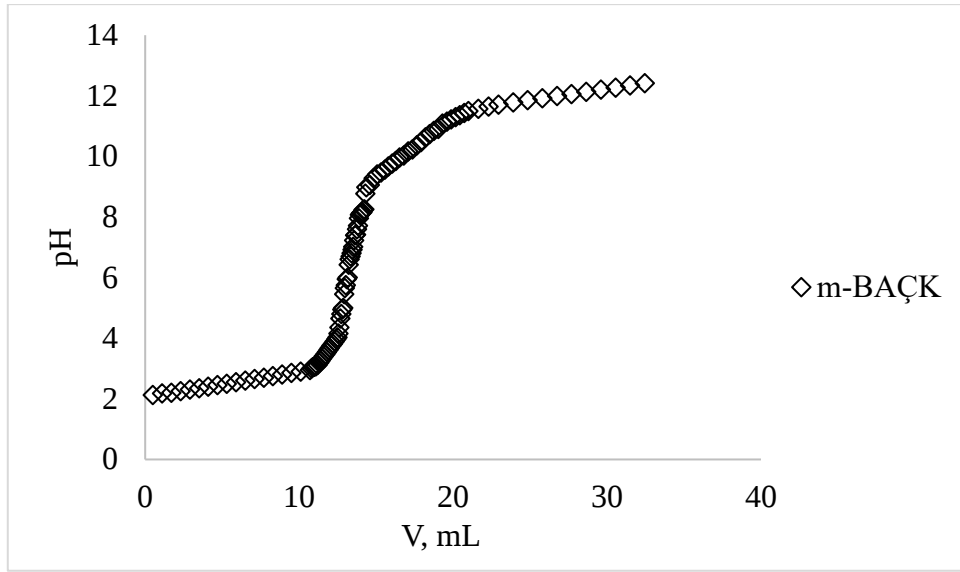
Şekil 3.15.'deki AÇK titrasyon eğrisinde, ilk olarak pH'ı 12.5 mL 0.1 M HCl ilave edilerek pH 2.07'ye ayarlanmıştır ve daha sonra 0.1 NaOH ile titre edilmiştir. AÇK

üzerine 12.5 mL NaOH ilavesi ile pH 3.15’den sonra hızla artmış ve NaOH eklenmesine devam edilmesi ile yaklaşık 16 ml NaOH ile pH 12 - 12.5 civarında bir süre dengeye gelmeye başlamıştır. AÇK’nın NaOH ile titrasyonunda eşdeğerlik noktası çok doğrusal değildir. Eşdeğerlik noktası pH 6.0 civarındadır.



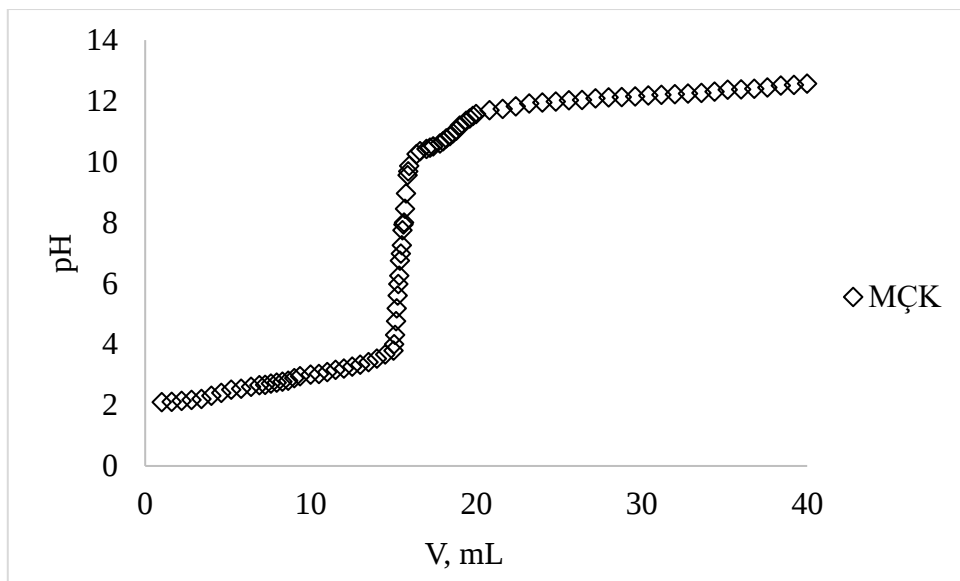
Şekil 3. 16. BAÇK titrasyon eğrisi (0.1 mol/L NaOH ile titrasyon yapılmıştır).

Şekil 3.16.’daki BAÇK titrasyon eğrisinde ise, ilk olarak pH’ı 13,8 mL 0.1 M HCl ilave edilerek pH 2.18’e ayarlanmıştır ve daha sonra 0.1 NaOH ile titre edilmiştir. 11.5 ml NaOH ilave edilmesi ile pH 3.1’den sonra hızla artmış ve NaOH eklenmesine devam edilmesi ile yaklaşık 15 ml NaOH ile pH civarında dengeye gelmeye başlamıştır. NaOH ilavesine devam edildiğinde toplamda yaklaşık 23.25 ml NaOH ilave edilmesine pH 12 – 12.3 civarında kısmen dengededir. BAÇK’nın NaOH ile titrasyonunda eşdeğerlik noktalarında keskinlik vardır. Eşdeğerlik noktası pH 6.0 civarındadır.



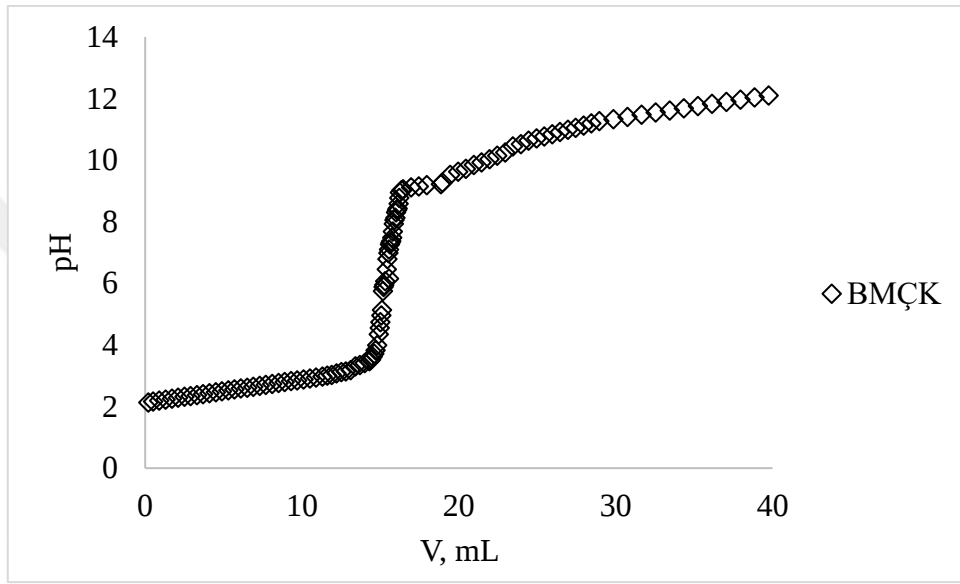
Şekil 3. 17. m-BAÇK titrasyon eğrisi (0.1 mol/L NaOH ile titrasyon yapılmıştır).

Şekil 3.17.'deki m-BAÇK titrasyon eğrisinde, ilk olarak pH'ı 15 mL 0.1 M HCl ilave edilerek pH 2.13'e ayarlanmıştır ve daha sonra 0.1 NaOH ile titre edilmiştir. 12.5 ml NaOH ilave edilmeye başlandıktan sonra pH 4.3'dan sonra hızla artmıştır. Bu pH 11.0-11.5 değerine kadar yaklaşık 21 ml NaOH ilave edilmiştir. m-BAÇK NaOH ile titrasyonunda eşdeğerlik noktalarında keskinlik azalmıştır. pH <4.0 durumunda adsorban yüzeyi pozitif yüklü ve pH>9 dan sonra adsorban yüzeyi negatif yüklüdür. Eşdeğerlik noktası pH 6.0 civarındadır.



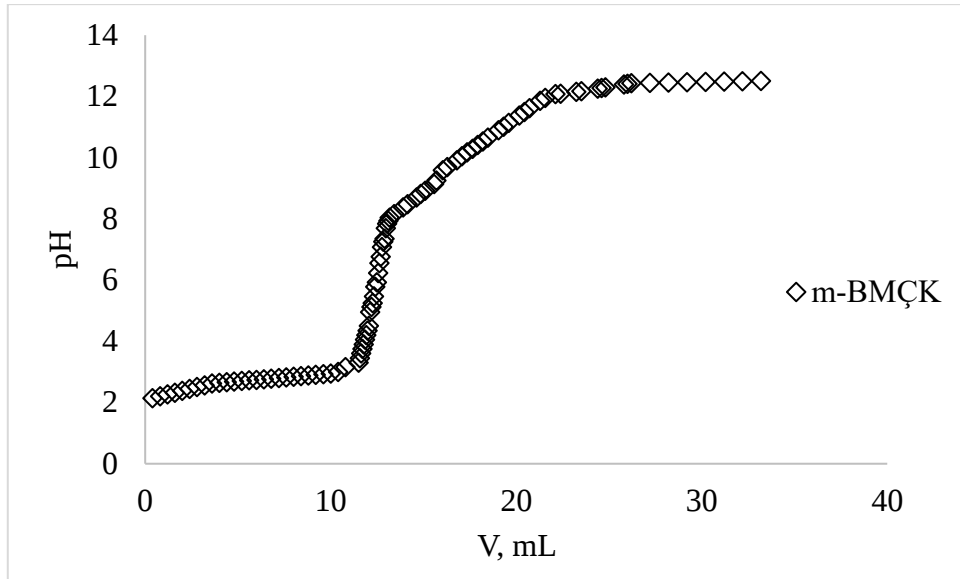
Şekil 3. 18. MÇK titrasyon eğrisi (0.1 mol/L NaOH ile titrasyon yapılmıştır).

Şekil 3.18.'deki MÇK titrasyon eğrisinde, ilk olarak pH'ı 11 mL 0.1 M HCl ilave edilerek pH 2.14'e ayarlanmıştır ve daha sonra 0.1 NaOH ile titre edilmiştir. 26 ml NaOH ilave edilmesi ile pH 4'den sonra hızla artmış ve NaOH eklenmesine devam edilmesi ile yaklaşık ml NaOH ile pH 10.0 civarına kadar doğrusallık elde edilmiştir. NaOH ilavesine devam edildiğinde toplamda yaklaşık 27 ml NaOH ilave edilmesine pH 7.6 civarında kısmen dengededir. MÇK'nın NaOH ile titrasyonunda eşdeğerlik noktalarında keskinlik vardır. Eşdeğerlik noktası pH 7.0 civarındadır.



Şekil 3. 19. BMÇK titrasyon eğrisi (0.1 mol/L NaOH ile titrasyon yapılmıştır).

Şekil 3.19.'daki BMÇK titrasyon eğrisinde, ilk olarak pH'ı 9 mL 0.1 M HCl ilave edilerek pH 2.13'ye ayarlanmıştır ve daha sonra 0.1 NaOH ile titre edilmiştir. 15 ml NaOH ilave edilmesi ile pH 4.34'den sonra hızla artmış ve NaOH eklenmesine devam edilmesi ile yaklaşık 16 ml NaOH ile pH 9.0 civarına kadar doğrusal yükselme devam etmiştir. NaOH ilavesine devam edildiğinde toplamda yaklaşık 28.95 ml NaOH ilave edilmesine pH 7.0 civarında yüzey nötr noktasına gelinmiştir. BMÇK'nın NaOH ile titrasyonunda eşdeğerlik noktalarında keskin kalmamıştır. Eşdeğerlik noktası pH 7.0 civarındadır.



Şekil 3. 20. m-BMÇK titrasyon eğrisi (0.1 mol/L NaOH ile titrasyon yapılmıştır).

Şekil 3.20'deki m-BMÇK titrasyon eğrisinde ise, ilk olarak pH'ı 8 mL 0.1 M HCl ilave edilerek pH 2.14'ye ayarlanmıştır ve daha sonra 0.1 NaOH ile titre edilmiştir. 11.5 ml NaOH ilave edilmesi ile pH 3.3'den sonra hızla artmış ve NaOH eklenmesine devam edilmesi ile yaklaşık 13 ml NaOH ile pH 6.0 civarında yüzey yükü azalmış ve nötr noktasına ulaşmıştır. NaOH ilavesine devam edildiğinde toplamda yaklaşık 26.2 ml NaOH ilave edilmesine pH 6.0 civarı dönüm noktası kabul edilmiştir. m-BMÇK'nın NaOH ile titrasyonunda eşdeğerlik noktalarında keskin kalmamıştır. Eşdeğerlik noktası pH 6.0 civarındadır. pH <3.5 durumunda adsorban yüzeyi pozitif yüklü, ve pH >8.0'den sonra adsorban yüzeyi negatif yüklü olmuştur.

3.7. Hazırlanan Adsorbanlar ile Cr (VI) Adsorpsiyon Çalışmaları

3.7.1. Cr (VI)'nın AÇK, BAÇK, m-BAÇK MÇK, BMÇK, ve m-BMÇK adsorpsiyonuna temas süresi etkisinin incelenmesi

Cr (VI) iyonlarının adsorplanması işleminde 10 mL, 50 ppm $K_2Cr_2O_7$ çözeltisi 0.1 g tartılan AÇK, BAÇK, m-BAÇK, MÇK, BMÇK ve m-BMÇK adsorbanları üzerine ayrı ayrı ilave edilmiştir. Belirlenen zaman aralıklarında (5, 15, 30, 60, 90, 120, 180, 240 dk.) olarak orbital karıştırıcıda ayrı ayrı karıştırılmıştır ve çözelti içerisinde kalan Cr (VI) konsantrasyonu UV-görünür bölge spektroskopisi yardımı ile ölçülmüştür. Adsorbanın Cr (VI) iyonlarını adsorplama yüzdesi bulunmuştur. Cr (VI) iyonlarının

optimum adsorplanma süresi 120 dk. olarak bulunmuştur. Sonuçlar yardımıyla Yalancı-birinci-dereceden ve yalancı-ikinci-dereceden kinetik modellerinin grafikleri çizilmiştir ve çalışmanın yalancı ikinci dereceden kinetik modeli ile uyumlu göstermiştir.

3.7.2. Cr (VI)'nın AÇK, BAÇK, MÇK, BMÇK, m-BAÇK ve m-BMÇK adsorpsiyonuna pH'ın etkisinin incelenmesi

1000 M hazırlanan stok $K_2Cr_2O_7$ çözeltilerinden saf su ile seyreltme yapılarak 50 ppm olarak hazırlanmış konsantrasyon değeri 10 mL alınmıştır. Optimum pH değerini bulmak için adsorpsiyon işlemi sırasında çözelti pH'sı 1.5; 2; 3; 4; 5'e 0.1 M HCl ve 0.1 M NaOH çözeltileri kullanılarak ayarlanmıştır. 0.1 g tartılan AÇK, BAÇK, m-BAÇK, MÇK, BMÇK ve m-BMÇK adsorbanları üzerine ayrı ayrı konulmuştur ve orbital karıştırıcıda 120 dk. karıştırılıp daha sonra süzülen çözeltiler vakumlu süzme cihazı yardımı ile süzölmüştür. Bu süzöntülerin kalan Cr (VI) konsantrasyonu UV-görünür bölge spektroskopisi ölçölmüş ve Cr (VI) tutma yüzdeleri grafiklere aktarılmıştır.

3.7.3. Cr (VI) adsorpsiyonuna AÇK, BAÇK, m-BAÇK, MÇK, BMÇK, ve m-BMÇK adsorbanlarının miktarının etkisinin incelenmesi

Adsorpsiyon miktarının adsorpsiyona etkisini belirleyebilmek için, 50 ppm $K_2Cr_2O_7$ çözeltilisinden 10 mL alınarak 0.0125; 0.025; 0.05; 0.075; 0.100; 0.150 g tartılan AÇK, BAÇK, m-BAÇK, MÇK, BMÇK ve m-BMÇK adsorbanları üzerine ayrı ayrı ilave edilmiştir. Belirlenen adsorpsiyon süresi ile 120 dk. karıştırılıp vakumlu süzme düzeneği yardımı ile süzölmüştür. Süzöntüler 10 ml süzöntüde kalan Cr (VI) konsantrasyonu UV-görünür bölge spektroskopisi yardımı ile ölçölmüştür. Adsorbanın Cr (VI) iyonlarını adsorplama yüzdesi bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar optimum adsorban madde miktarının pH 2.0'de 0.1 g olduğunu göstermiştir.

3.7.4. Cr (VI)'nın AÇK, BAÇK, m-BAÇK MÇK, BMÇK, ve m-BMÇK ile adsorpsiyonuna Cr (VI) konsantrasyonu etkisinin incelenmesi

1000 M hazırlanan stok $K_2Cr_2O_7$ çözeltilerinden saf su ile seyreltmeler yapılarak 10 mL alınarak 25, 50, 75, 100, 125, 150, 175, 200, 250, 300 ppm'lik çözeltiler hazırlanmış pH 2'ye 0.1M HCl ve 0.1M NaOH ile ayarlanmıştır. 0.1 g AÇK, BAÇK,

m-BAÇK, MÇK, BMÇK ve m-BMÇK adsorbanları üzerine ayrı ayrı ilave edilmiştir ve orbital karıştırıcıyla 120 dk. boyunca karıştırılmıştır. Belirlenen zamanda farklı konsantrasyonlarda orbital çalkalayıcıda karıştırılmıştır. Daha sonra çözelti süzülerek çözelti fazında dengedeki Cr (VI) adsorblama değerini belirlenmek için UV-görünür bölge spektroskopisinde ile ölçülmüştür ve elde edilen sonuçlar optimum konsantrasyon değerinin 50 ppm olduğunu göstermiştir. Freundlich, Langmuir, Dubinin-Redushkevich (D-R), Tempkin ve Scatchard izoterm modelleri ile grafikler yardımıyla Langmuir izoterm modeli ile uyumlu olduğu bulunmuştur.

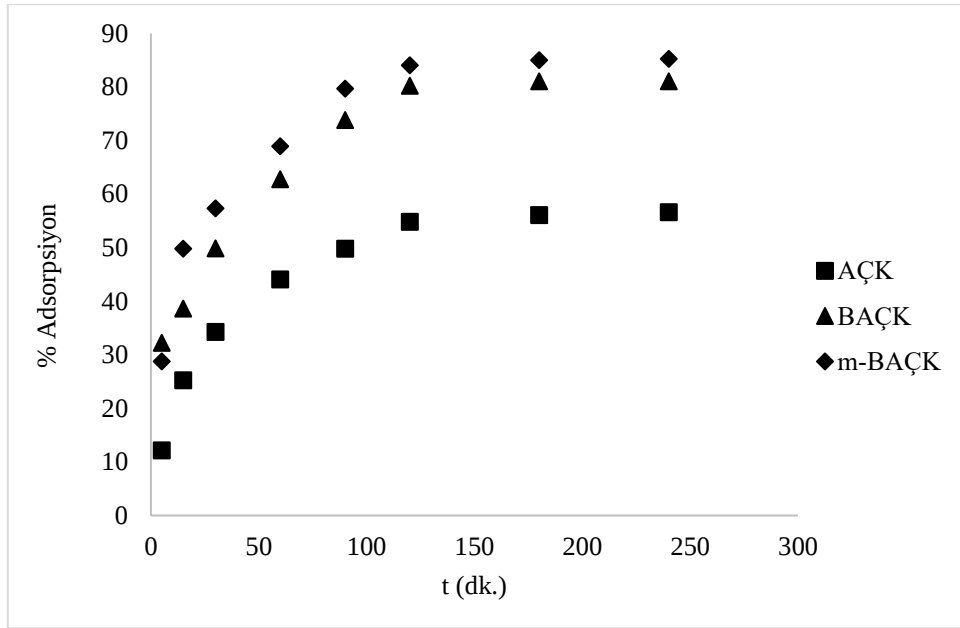


4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

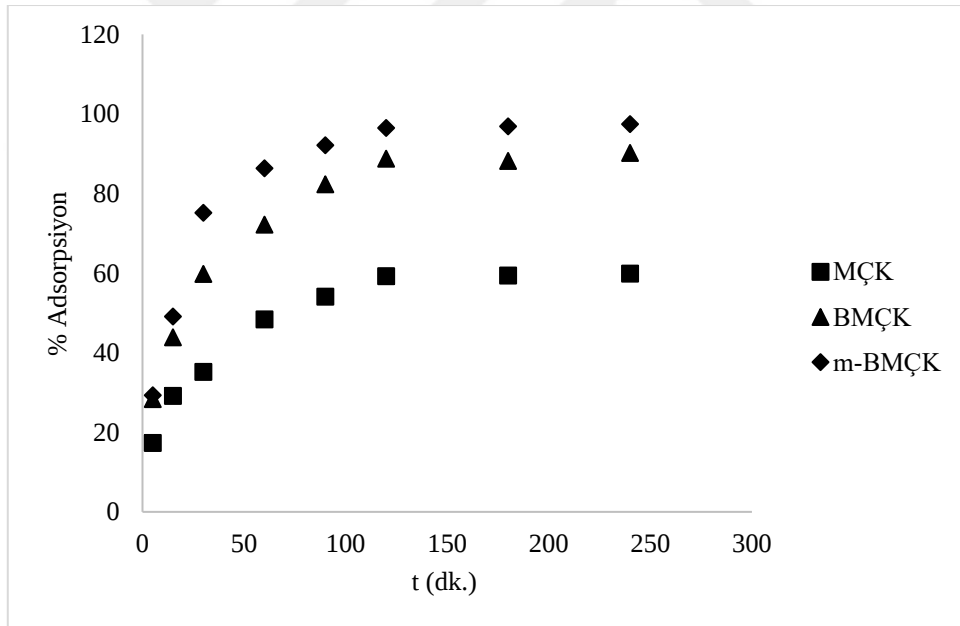
4.1. Cr (VI) Adsorpsiyonuna Etki Eden Parametreler

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

Deneylerde Cr (VI) iyonlarının başlangıç konsantrasyonu 50 ppm’de, pH değeri 2’de ve adsorban miktarı 0.1g sabit tutulurken, kullanılan adsorbanların Cr (VI) iyonları ile temas süreleri (5, 15, 30, 60, 90, 120, 180, 240 dk.) aralığında değiştirilmiştir. AÇK, BAÇK ve m-BAÇK için (Şekil 4.1.)’deki grafik ve MÇK, BMÇK ve m-BMÇK için (Şekil 4.2.)’de grafik temas süresi üzerinde % Cr (VI) adsorpsiyonundaki değişimi göstermektedir. AÇK, BAÇK ve m-BAÇK için, (Şekil 4.1.)’deki grafikte reaksiyonun ilk 5-120 dk.’da adsorpsiyon hızla artmış, 120-240 dk. arasında dengeye ulaşılmıştır. (Şekil 4.2.)’deki grafikte ilk 120 dk. içerisinde çözeltilerden Cr (VI)’nın adsorban yüzeyinde hızlı tutulduğu görülmüştür. Üretilen adsorbanların yüzey alanının büyük olması ve adsorpsiyon merkezlerinde fonksiyonel grupların çok olması nedeniyle Cr (VI) iyonlarının bu merkezlerle kolayca etkileşebildiği, Cr (VI) iyonunun adsorpsiyonun ilk sürelerinde büyük olduğu görülür. Zamanla adsorpsiyonun belli bir süre arttığını, daha sonra denge değerine ulaştığını ve adsorpsiyonun daha sonraki sürelerde sabit kaldığı görülmüştür. MÇK, BMÇK ve m-BMÇK için, (Şekil 4.2.)’deki grafikte reaksiyonun ilk 5-120 dk.’da adsorpsiyon hızla artmış 120-240 dk. arasında dengeye ulaşılmıştır. Adsorpsiyon süresinin daha fazla uzun tutulmasının adsorpsiyon üzerinde etkili olmadığı görülüp, yapılan deneylerde temas süresi 120 dk. olarak alınmıştır. AÇK, BAÇK, m-BAÇK, MÇK, BMÇK ve m-BMÇK adsorbanları dengedeki temas süresinde Cr (VI) iyonlarının adsorplama miktarları 120 dk. içerisinde olduğu için optimum süre olarak belirlenmiştir.



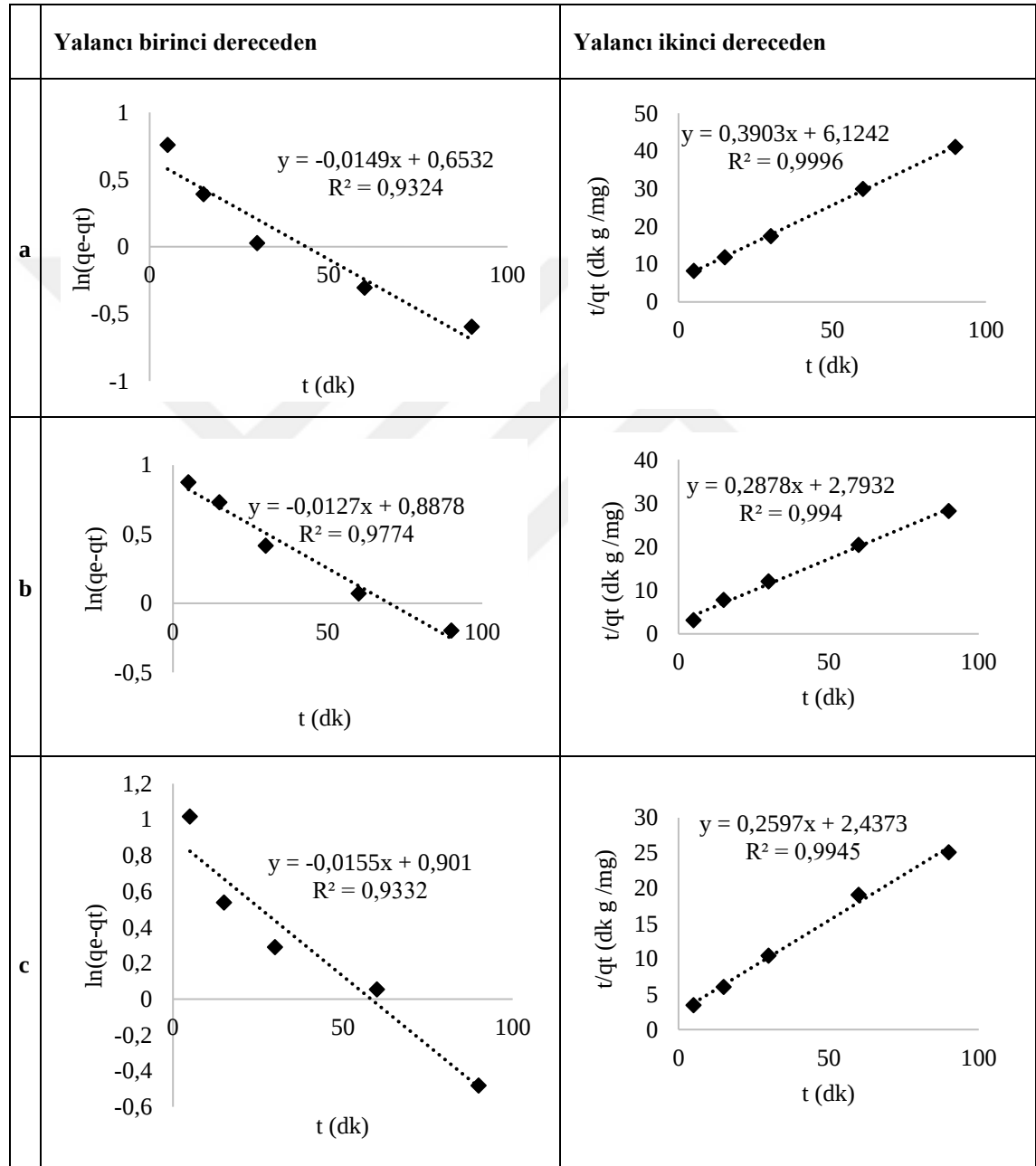
Şekil 4.1. Alıç çekirdeği kabuğu için Cr (VI) iyonlarının temas süresine karşı % adsorpsiyon değişimi (Süre; 120 dk., Cr (VI) ; 50 ppm, pH=2).



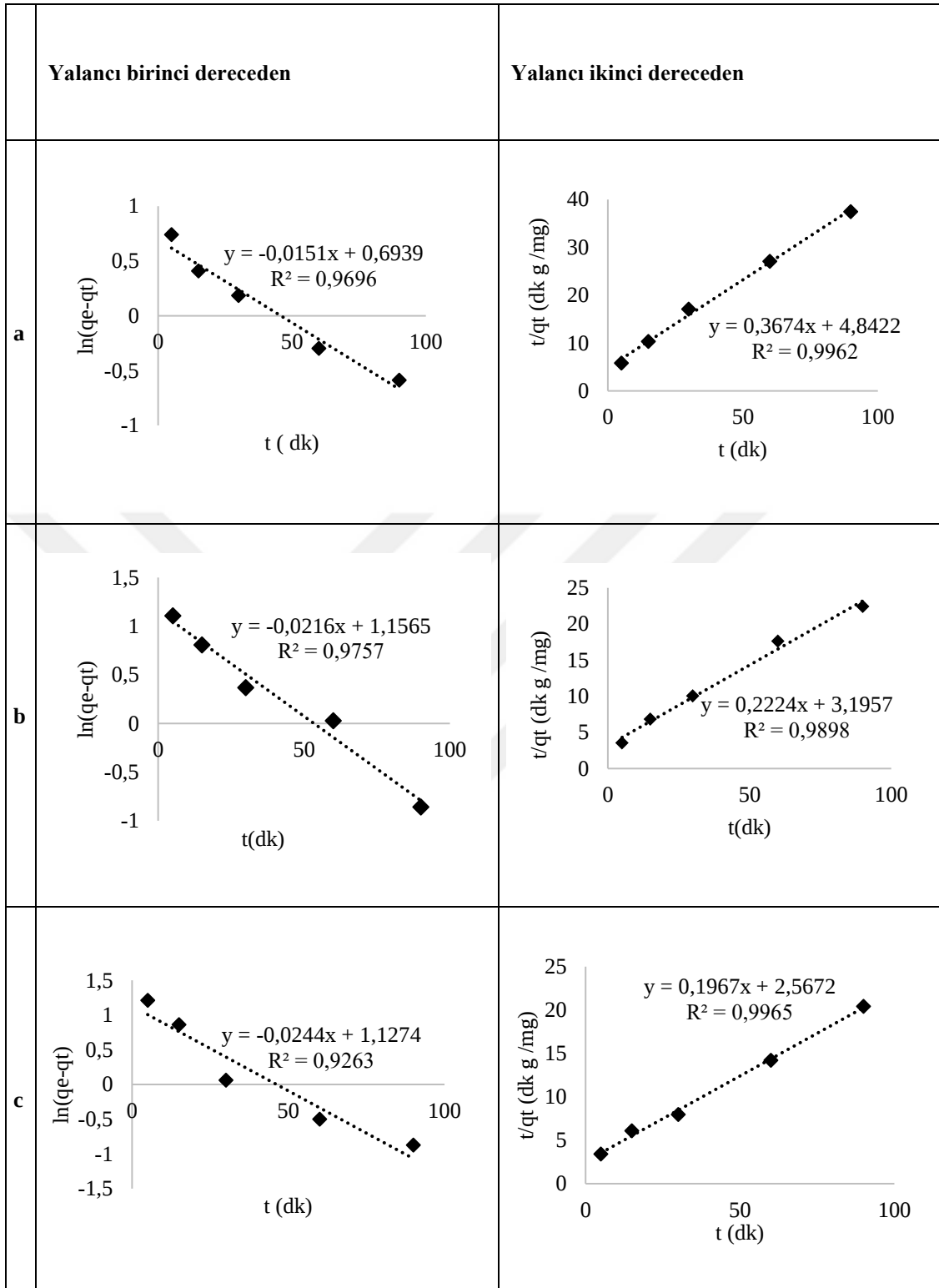
Şekil 4.2. Mahlep çekirdeği kabuğu için Cr (VI) iyonlarının temas süresine karşı % adsorpsiyon değişimi (Süre; 120 dk., Cr (VI) ; 50 ppm, pH=2).

Kinetik değerlerin bulunmasında, AÇK, BAÇK, m-BAÇK, MÇK, BMÇK ve m-BMÇK ile Cr (VI) giderimi için denge çalışmaları araştırılmıştır. AÇK, BAÇK ve m-BAÇK yalancı-birinci ve yalancı-ikinci dereceden kinetik grafikleri (Şekil 4.3.)’de ve MÇK, BMÇK ve m-BMÇK yalancı-birinci ve yalancı-ikinci dereceden kinetik grafikleri

(Şekil 4.4.)’de verilmiştir. Cr (VI)’nın giderimi için çizilen grafiklerden regresyon katsayısı (R^2) değerleri 1’e daha yakın bulunmuştur. Yalancı ikinci derece kinetik modelinde hesaplanan q_e değerleri ile deneylerden elde edilen q_e değerleri birbirine daha yakın sonuçlar verdiği için yalancı ikinci derece kinetik modeli daha uygun olduğu seçilmiştir ve (Çizelge 4.1)’de gösterilmiştir.



Şekil 4.3. a) AÇK, b) BAÇK ve c) m-BAÇK adsorbanları ile Cr (VI) adsorpsiyonu için kinetik grafikleri.



Şekil 4.4. a) MÇK, b) BMÇK ve c) m-BMÇK adsorbanları ile Cr (VI) adsorpsiyonu için kinetik grafikleri.

Yalancı birinci mertebeden kinetik modeli incelemesinde t 'ye karşılık $\log (q - q_t)$ 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 $1/q_t$ değerleri doğrusal grafiğe geçirilmiş, grafiğin eğimi ve y eksenini kesim noktasından yararlanarak k_2 , h ve q_e değerleri hesaplanmıştır. Üç adsorban için kinetik model grafikleri sırasıyla verilmiştir. Hesaplanan parametreler ve korelasyon katsayıları Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Cr (VI) iyonları adsorpsiyonunda kinetik parametreleri.

Adsorbanlar	Yalancı birinci dereceden denklem sabitleri			Yalancı ikinci dereceden denklem sabitleri			
	R^2	k_{ad}	q_e (mg/g)	R^2	h	k_2 (g/mg dk)	q_e (mg/g)
AÇK	0.9324	0.0149	1.922	0.9996	0.163	0.0248	2.562
BAÇK	0.9774	0.0127	1.093	0.9940	0.36	0.0296	3.475
m-BAÇK	0.9332	0.0155	2.462	0.9945	0.410	0.0277	3.851
MÇK	0.9696	0.0151	2.002	0.9962	0.206	0.0278	2.722
BMÇK	0.9757	0.0216	3.179	0.9898	0.313	0.0154	4.496
m-BMÇK	0.9263	0.0244	3.088	0.9965	0.39	0.0150712	5.084

Çizelge 4.1.'de kinetik modellerine göre hesaplanan adsorpsiyon kapasiteleri verilmiştir. Adsorpsiyon dengeye ulaştığında temas süresi olarak belirlenen 120 dk. karıştırma süresi sonucunda bulunan adsorpsiyon kapasiteleri (q_e) ; AÇK için 7.64 mg/g, BAÇK için 11.19 mg/g, m-BAÇK için 15.7 mg/g, MÇK için 5.3 mg/g, BMÇK için 10.53 mg/g ve m-BMÇK için 18.28 mg/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 ve hem de hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi (q_e) değerlerinin deneysel olarak belirlenen (q_e) değerlerine daha yakın bulunması; Cr (VI) adsorplanmasının yalancı ikinci mertebeden kinetik modele daha uygun olduğunu göstermiştir. Adsorpsiyon verilerinin yalancı ikinci mertebeden kinetik modele uygun olması adsorpsiyonda kimyasal adsorpsiyonunda etkili olduğuna gösterir.

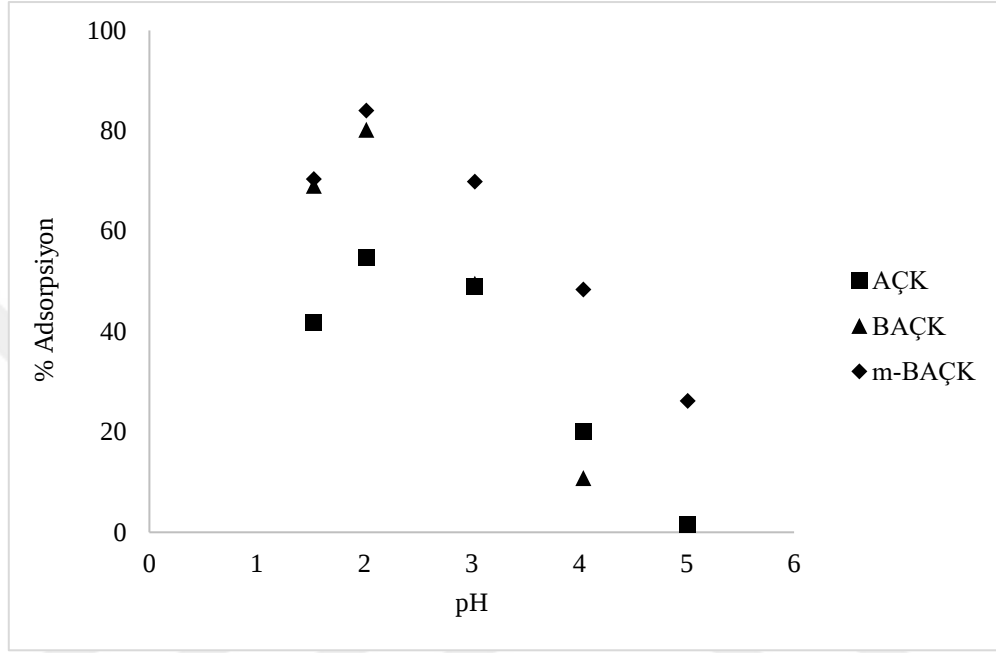
4.1.2. Çözelti pH'sının Cr (VI) adsorpsiyonuna etkisinin incelenmesi

Deneylerde Cr (VI) iyonlarının başlangıç konsantrasyonu 50 ppm'de, temas süresi 120 dk.'da ve adsorban miktarı 0.1g sabit tutulurken, kullanılan adsorbanların pH değeri (1,5; 2; 3; 4; 5) aralığında değiştirilmiştir. Sıvı fazda gerçekleştirilen adsorpsiyon analizlerinde, çözeltinin pH değerinin uygulanan adsorban özelliklerinin farklı olmasına bağlı olarak, Cr (VI) adsorpsiyon kapasitesini çok etkilediği görülmektedir. Çözelti pH'ı adsorpsiyon prosesinin başından itibaren tamamında önemli bir rol oynamış ve adsorbanın tutma kapasitesini önemli sayılacak şekilde değiştirmiştir. Çözeltinin başlangıç pH'sı, adsorbanın yüzeyindeki bağlanma bölgelerini ve fonksiyonel grupları (-COOH, -OH) etkileyerek, adsorban türlerinin yük profillerini değiştirerek adsorban ve adsorplanan türler arasındaki etkileşimler üzerindeki önemini gösterir. Metal iyonları genellikle pozitif olmasına karşın Cr (VI) sulu çözeltilerde pH'a bağlı olarak HCrO_4^- , CrO_4^{2-} ve $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ formlarında bulunur. Asidik ortamdaki pH değerinde HCrO_4^- hali daha fazla bulunmaktadır. Negatif yüklü olan bu iyonlar, adsorbanın pozitif olan yüzeyine doğru çözelti içerisinde hareket edeceklerdir. Bu sebeple aşağıda gösterilmiş olan Eşitlik (4.1) ve (4.4)'deki gibi çözelti pH'sına göre krom formları oluşur ve adsorplama işlemi gerçekleştirilir.

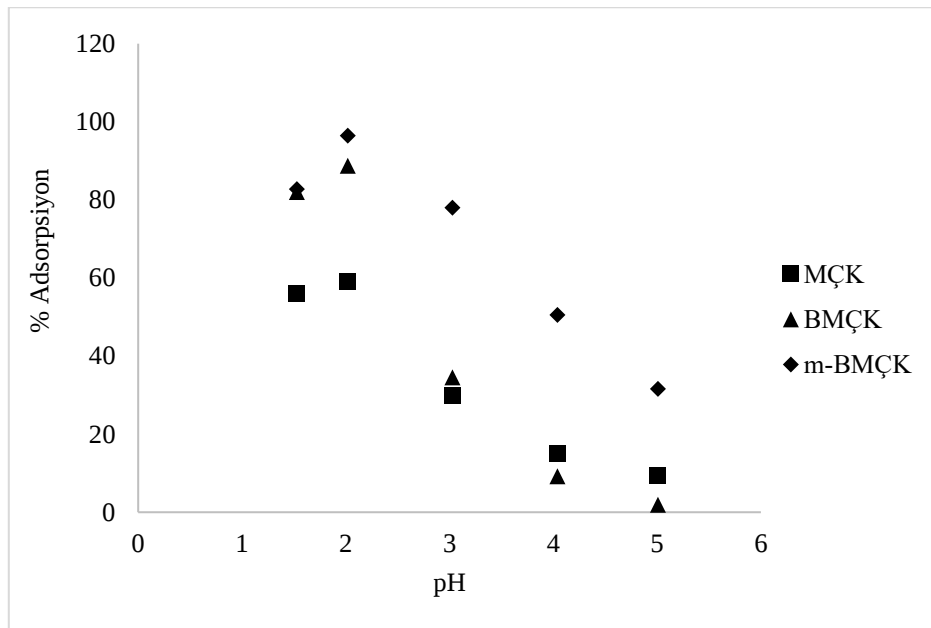


Çözelti ortamında pH değişimiyle Cr (VI) iyonları dengeye ulaşıldığında % adsorpsiyon değerleri (Şekil 4.5. ve Şekil 4.6.) verilmiştir. Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan AÇK, BAÇK, m-BAÇK, MÇK, BMÇK ve m-BMÇK ile Cr (VI) gideriminde asidik ortam olan pH 2.0 civarında, adsorpsiyon maksimum olmuştur. Bunun nedeni, çözelti başlangıç pH'sının adsorbanların yüzey yüklerini etki etmesidir ve düşük pH değerlerinde çözelti ortamında H^+ iyonları çok miktarda bulunmaktadır. Bu nedenle asitlik arttıkça Cr (VI) iyonları adsorpsiyonu artmıştır. Çözelti ortamında pH'nın 2.0'dan 5.0'a yükseltilmesi ile pH değerinin artması yüzeyin daha az negatif yüklerin hakim olmasına neden olacağı için Cr (VI) iyonlarının adsorpsiyonunda keskin bir şekilde

azalışa sebep olmuştur. Bu sebeple, adsorplanmadan kalan Cr (VI) miktarının en düşük olduğu pH değerinin 5 olduğudur. Adsorplama kapasitesi ve yüzde adsorpsiyon değerleri, için çalışılan pH değerlerinde (1.5; 3; 4; 5), adsorbanların Cr (VI) için yüksek adsorplama özelliği göstermediği ve en yüksek adsorpsiyon veriminin pH 2.0 olduğu Şekil 4.5 ve Şekil 4.6.'da görülmektedir.



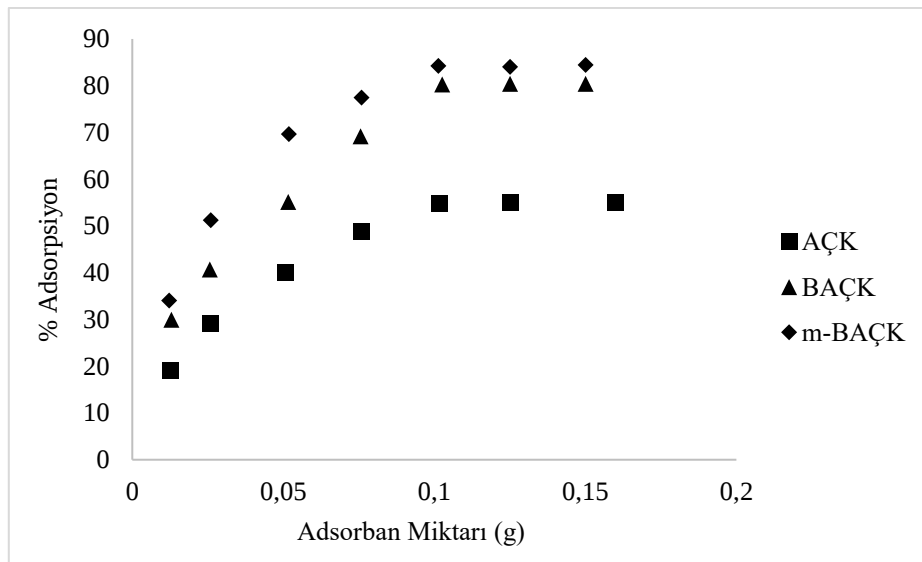
Şekil 4.5. Alıç çekirdeği kabuğu için Cr (VI) iyonlarının pH'a karşı % adsorpsiyon değişimi.



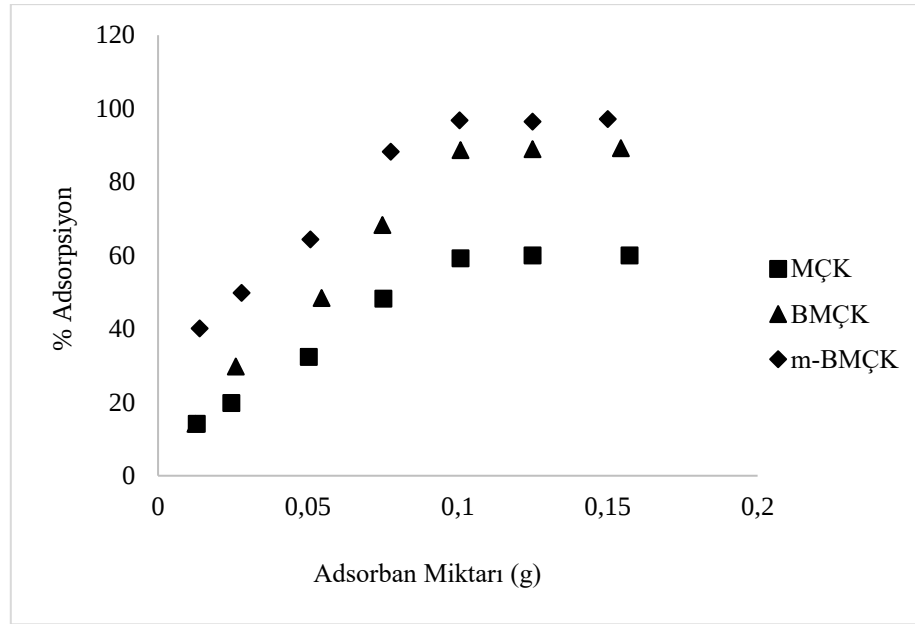
Şekil 4.6. Mahlep çekirdeği kabuğu için Cr (VI) iyonlarının pH'a karşı % adsorpsiyon değişimi.

4.1.3. Adsorban miktarının Cr (VI) adsorpsiyonuna etkisinin incelenmesi

Deneylerde Cr (VI) iyonlarının başlangıç konsantrasyonu 50 ppm’de, pH değeri 2’de ve temas süresi 120 dk.’da sabit tutulurken, kullanılan adsorbanların kütleleri 0.0125g-0.150 g aralığında değiştirilmiştir. Adsorban miktarının artırılması sonucunda Cr (VI) tutunmasındaki etkili olan yüzey alanı artmıştır. Adsorban yüzey alanındaki bu artış, Cr (VI)’nın yüzey üzerine daha fazla adsorplanmasını sağlamış ve 0.1 g adsorban miktarından sonra AÇK, BAÇK, m-BAÇK, MÇK, BMÇK ve m-BMÇK adsorbanlarının Cr (VI) iyonlarını adsorplama yüzdesi değişmemiştir. AÇK, BAÇK, m-BAÇK, MÇK, BMÇK ve m-BMÇK miktarlarının artırılmasıyla % adsorpsiyonun belli bir değere kadar arttığı ve daha sonra yaklaşık sabit kaldığı ve adsorban miktarının artması % adsorpsiyonun fazla etkilemediği görülmüştür. Denge çalışmalarında alıç adsorban miktarı optimum değer olarak 0.1 g bulunmuştur. Çalışmaların devamında kullanılacak adsorban miktarları alıç için 0.1 g olarak alınmıştır (Şekil 4.7.). MÇK, BMÇK ve m-BMÇK adsorbanları üzerine ayrı ayrı Cr (VI) iyonlarına karşı adsorpsiyondaki yüzde değişimi için adsorban kütlesi arttıkça, 0.0125-0.1 g aralığında Cr (VI) iyonlarını adsorplama kapasitesi artmış ve 0.1-0.150 g aralığında ise Cr (VI) iyonlarını adsorplama kapasitesi küçük miktarda değişmiştir (Şekil 4.8.). Adsorpsiyonu etkileyen diğer parametrelerin incelenmesinde adsorban miktarı mahlep için 0.1g olarak alınmıştır.



Şekil 4.7. Alıç çekirdeği kabuğu için Cr (VI) iyonlarının % adsorpsiyonuna karşılık adsorban miktarı grafiği.

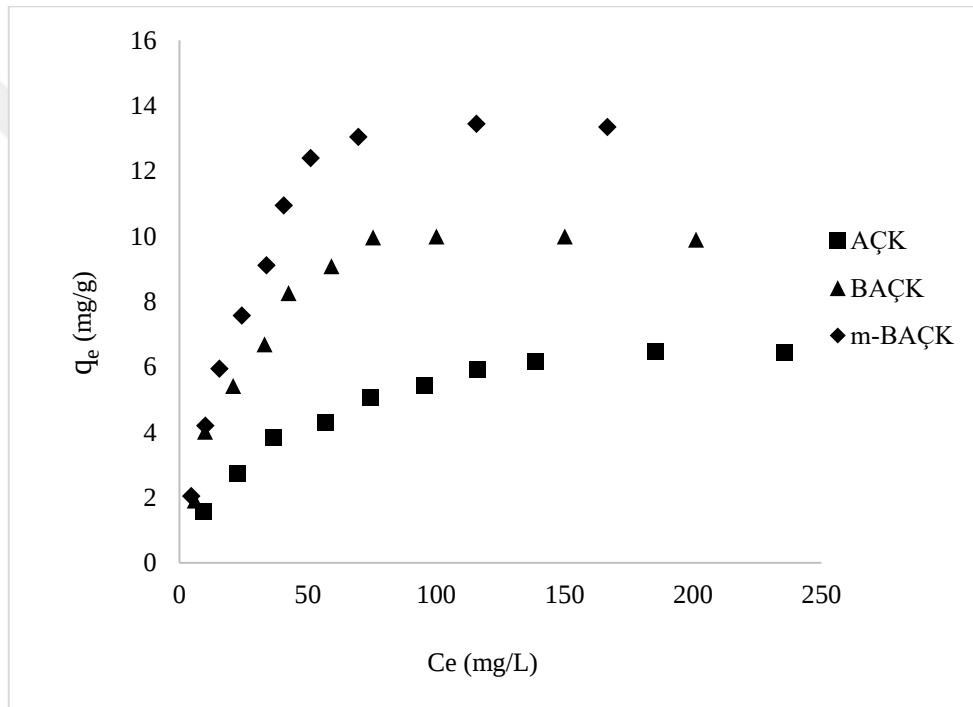


Şekil 4.8. Mahlep çekirdeği kabuğu için Cr (VI) iyonlarının % adsorpsiyonuna karşılık adsorban miktarı grafiği.

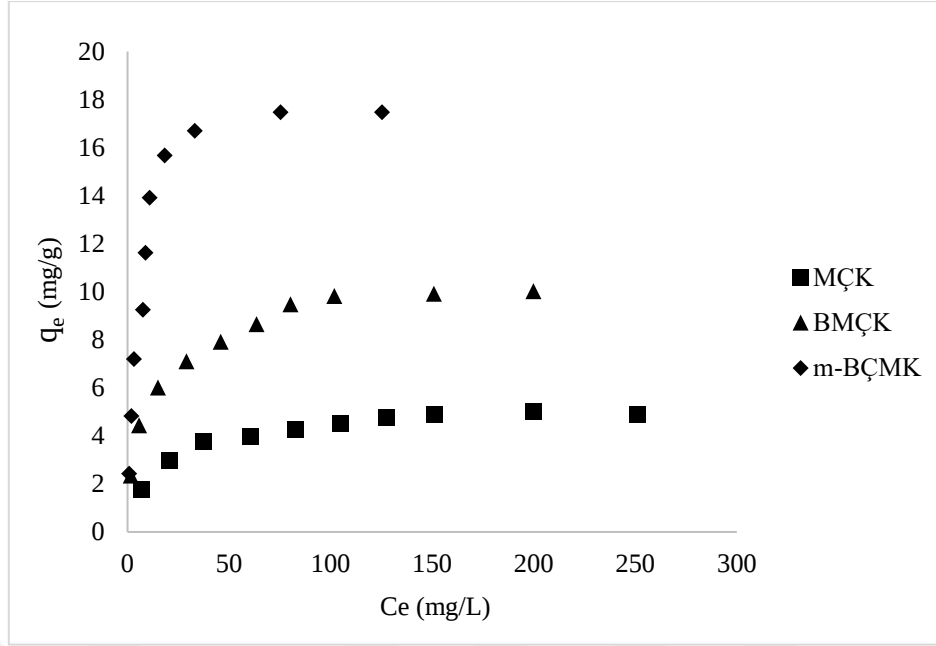
4.1.4. Başlangıç Cr (VI) konsantrasyonunun adsorpsiyona etkisinin incelenmesi ve adsorpsiyon izoterm modellerinin uygulanması

Başlangıç Cr (VI) konsantrasyonlarının adsorplanma üzerine etkisini incelemek amacı ile deneylerde adsorban miktarı 0.1 g'da, pH değeri 2'de ve temas süresi 120 dk.'da sabit tutulurken, kullanılan Cr (VI) çözeltisi 25, 50, 75, 100, 125, 150, 175, 200, 250, 300 ppm olmak üzere farklı konsantrasyonlarda alınarak Cr (VI) adsorpsiyonu incelenmiştir. Farklı konsantrasyonlarda Cr (VI) içeren çözeltiler AÇK, BAÇK, m-BAÇK, MÇK, BMÇK ve m-BMÇK adsorbanları ile muamele edilerek adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Çözeltide kalan konsantrasyonlar (C_e) ve adsorbanın birim kütlesi başına adsorplanan Cr (VI) miktarı (q_e) değişimi grafiklendirilmiştir. Başlangıç Cr (VI) derişimi artırıldığında, adsorpsiyonda önce hızlı bir artış olmuş ve sonra sabit değerlerde dengede kaldığı görülmüştür. AÇK, BAÇK ve m-BAÇK adsorbanlarının Cr (VI) iyonlarına karşı adsorpsiyondaki yüzde değişimi için konsantrasyon arttıkça, 25–50 ppm aralığında Cr (VI) iyonlarını adsorplama kapasitesi artmış ve 50–300 ppm aralığında ise Cr (VI) iyonlarını adsorplama kapasitesi sabit ve birbirine yakın değerler aldığı (Şekil 4.9.)'da görülmektedir. MÇK, BMÇK ve m-BMÇK adsorbanları için Cr (VI) iyonların adsorpsiyondaki yüzde değişimi, konsantrasyon

arttıkça, 25–50 ppm aralığında adsorplama kapasitesi artmış ve 50–300 ppm aralığında ise Cr (VI) iyonlarını adsorplama kapasitesi sabit ve birbirine yakın değerler almıştır (Şekil 4.10.). AÇK, BAÇK, m-BAÇK, MÇK, BMÇK ve m-BMÇK adsorbanların sınırlı sayıda aktif fonksiyonel grupları vardır ve sabit adsorban miktarında Cr (VI) konsantrasyonu artışıyla adsorban yüzeyleri doygun hale gelebilmektedir. Sabit adsorban dozuna karşılık değişen konsantrasyonlar için farklı maksimum adsorpsiyon değerlerine ulaşılır ve daha fazla Cr (VI) konsantrasyonunu artırmak, adsorpsiyon değerini daha fazla artırmaz. Tüm adsorbanlar için grafiklerde görüldüğü gibi 50 ppm üzerindeki konsantrasyonlarda dengeye erişildiği ve Cr (VI) adsorpsiyonunun değişmediği görülür.



Şekil 4.9. Alıç çekirdeği kabuğu için Cr (VI) adsorpsiyonuna konsantrasyonun etkisi.



Şekil 4.10. Mahlep çekirdeği kabuğu için Cr (VI) adsorpsiyonuna konsantrasyonun etkisi.

Çalışmada temas süresi, pH, adsorban miktarı gibi parametreler sabit tutularak sadece Cr (VI) başlangıç konsantrasyonları değiştirilmiştir. Dengeye erişildikten sonra, çözelti süzölmüştür. Çözelti fazında kalan Cr (VI) konsantrasyonu değerini belirlenmek için numuneler UV-görünür bölge spektroskopisinde ölçölmüştür. Freundlich, Langmuir, Dubinin-Redushkevich (D-R), Tempkin ve Scatchard izoterm modelleri kullanılarak izoterm grafikleri çizilmiştir ve adsorpsiyon parametreleri (q_m , K_L , R_L , K_F , n , B , K_T , Q_s , K_s , X_m , K , ve E) hesaplanmıştır. Çizilmiş olan bu grafikler ve hesaplanmış olan izotermelerin katsayıları doğrultusunda (Çizelge 4.2.) oluşturulmuştur.

Çizelge 4.2. 'deki Langmuir izotermine uygunluğu için hesaplanan R^2 değerlerine baktığımızda izotermeler arasında 1'e en yakın değeri aldığı görölmektedir. Langmuir izotermine hesaplanan ayırma faktörü R_L 0 ile 1 arasında bir değer olarak hesaplanmıştır. Langmuir izoterm denklemi kullanılarak hesaplanan maksimum adsorpsiyon kapasiteleri AÇK için 7.64 mg/g, BAÇK için 11.19 mg/g, m-BAÇK için 15.7 mg/g, MÇK için 5.3 mg/g, BMÇK için 10.53 mg/g ve m-BMÇK için 18.28 mg/g olarak hesaplanmıştır. Yapılan denge çalışmalarında çizilen adsorpsiyon izoterm eğrilerini Langmuir izotermine benzemektedir. Adsorpsiyonun tek tabakalı ve adsorban yüzeyinin homojen olduğu soncuna varılır. Scatchard izotermi için hesaplanan Q_s , K_s sabit değerler elde edilerek Çizelge 4.2'de gösterilmiştir. Scatchard izotermi için elde edilen R^2 ve hesaplanan

maksimum adsorpsiyon kapasiteleri (Q_s) değerlerine baktığımızda adsorpsiyonun Langmuir izotermine uygun olduğu desteklemektedir.

Çizelge 4. 2. Cr (VI) iyonları adsorpsiyonunda izoterm parametreleri

İzotermiler	Denklemler	Hesaplamalar			
Langmuir	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m K_L C_e}$		q_m	K_L	R^2
		AÇK	7.64	0.026	0.9971
		BAÇK	11.19	0.054	0.9904
		m-BAÇK	15.7	0.045	0.9867
		MÇK	5.3	0.061	0.9983
		BMÇK	10.53	0.096	0.9976
		m-BMÇK	18.28	0.22	0.9989
Freundlich	$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$		K_F	n	R^2
		AÇK	1.46	2.26	0.9501
		BAÇK	1.29	2.28	0.8527
		m-BAÇK	2.26	1.89	0.8928
		MÇK	1.20	3.59	0.9258
		BMÇK	2.45	3.39	0.9544
		m-BMÇK	4.17	2.68	0.8533
Temkin	$q_e = B_T \ln A_T + B_T \ln C_e$		B	A_T	R^2
		AÇK	1.9655	3.72	0.9853
		BAÇK	2.9182	1.99	0.9268
		m-BAÇK	5.0631	2.45	0.9455
		MÇK	0.9166	1.20	0.9724
		BMÇK	2.0995	2.56	0.9873
		m-BMÇK	5.9589	3.79	0.9022
Scathard	$\frac{q_e}{C_e} = Q_s K_s + q_e K_s$		Q_s	K_s	R^2
		AÇK	0.026	7.6971	0.9787
		BAÇK	0.043	10.55	0.831
		m-BAÇK	0.062	9.3227	0.8637
		MÇK	0.017	20.327	0.9735
		BMÇK	0.041	49.383	0.8778
		m-BMÇK	0.064	57.115	0.9376
D-R	$\ln q_e = \ln X_m - K \epsilon^2$		X_m	K	E
		AÇK	8.47	0.0124	17.96
		BAÇK	14.86	0.0113	18.81
		m-BAÇK	21.6	0.0122	18.10
		MÇK	5.86	0.0076	22.94
		BMÇK	11.73	0.0062	25.40
		m-BMÇK	26.88	0.0069	24.08

Adsorban yüzeyinin pH değeri 2’de pozitif olması ve Cr (VI) gruplarının negatif olması, adsorpsiyonun elektrostatik etkilenme ile olabileceğini gösterir. Çizelge 4.2. ’deki Freundlich izotermine uygunluğu için hesaplanan R^2 değerlerine baktığımızda AÇK ve BMÇK adsorbanları için 0.94’ten daha büyük olması, Cr (VI) adsorpsiyonunun fiziksel adsorpsiyon ile de meydana geleceği düşünülebilir. Freundlich izotermine ne kadar uyduğunu tespit etmek amacıyla Freundlich denkleminde göre K_F ve n sabit değerleri hesaplanmıştır. Freundlich izoterm denkleminde hesaplanan n değerinin 1 ile 10

aralığında olması, adsorpsiyon bağının kuvvetli olduğunu ve adsorpsiyonun elverişli olduğu bilgisini vermektedir.

Dubinin-Radushkevich (D-R) İzotermi için Çizelge 4.2’de X_m , K ve E sabit değerler hesaplanmıştır. Dubinin-Radushkevich izoterm modelinden elde edilen adsorpsiyon enerjisi (E) değerleri 8-16 kJ/mol aralığında olduğu için; Cr (VI) adsorpsiyonun, kimyasal adsorpsiyon da bağlı olabileceği ve adsorpsiyonun aynı zamanda iyon değiştirme şeklinde olabileceğini kuvvetlendirmektedir. Bu tez için hesaplanan Dubinin-Radushkevich izoterm modelinden elde edilen adsorpsiyon enerjisi (E) değerleri 17.96 ile 25.40 kJ/mol aralığındadır ve bu değerler adsorpsiyon mekanizmasında kimyasal bağlanmanın da olabileceğini gösterir. D-R izotermi için türetilen formülden, R^2 değerlerinin 0.95’nin üzerinde olması, Cr (VI) adsorpsiyonunda etkili olan mekanizmaların bu modelde kullanılarak belirlenebileceğini gösterir. Temkin izoterm modeli için R^2 değerlerinin genellikle 0.95’ten daha büyük olması, adsorban tabakalarında bulunan tüm moleküllerin adsorpsiyon ısısının lineer olarak azaldığını belirtir.

4.1.5. m-BAÇK ve m-BMÇK’nın rejenerasyonu (Geri Kazanımı)

Desorpsiyon, adsorpsiyonun tam tersi olup adsorplanan Cr (VI)’nın ortama geri verilmesi yani adsorban yüzeyinde derişimin azaltılması işlemidir. Bu sebeple, m-BAÇK ve m-BMÇK’nın yeniden kullanılabilirliğini araştırmak amacı ile desorpsiyon deneyleri beş tekrar ile uygulanmıştır. Adsorpsiyon sonucu filtre kağının üzerinde kalan Cr (VI) tutunmuş m-BAÇK ve m-BMÇK adsorbanları kurutulmuştur ve desorpsiyon deneyleri için 0.1 M NaOH çözeltisi ile 24 saat boyunca muamele edilmiştir. m-BAÇK ve m-BMÇK bazik ortamdan sonra ultra saf su ile bir çok defa adsorbanlar yıkanmıştır. Etüvde kurutulan adsorbanlar başlangıç metaryeli olarak yeniden kullanılmıştır. Şekil 3.22 ’de m-BAÇK ve m-BMÇK adsorbanları için % desorpsiyon değişimi verilmiştir. m-BAÇK ve m-BMÇK’nın Cr (VI) adsorpsiyonunda beş kez rejenerasyon yapıldıktan sonra adsorpsiyonun az değişmiş olduğu adsorbanların tekrar kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

$$\% \text{ Desorpsiyon} = \frac{(V_{\text{des}} \times C_{\text{des}}) \times 100}{(C_i - C_s) \times V_{\text{ads}}} \quad (3.1.)$$

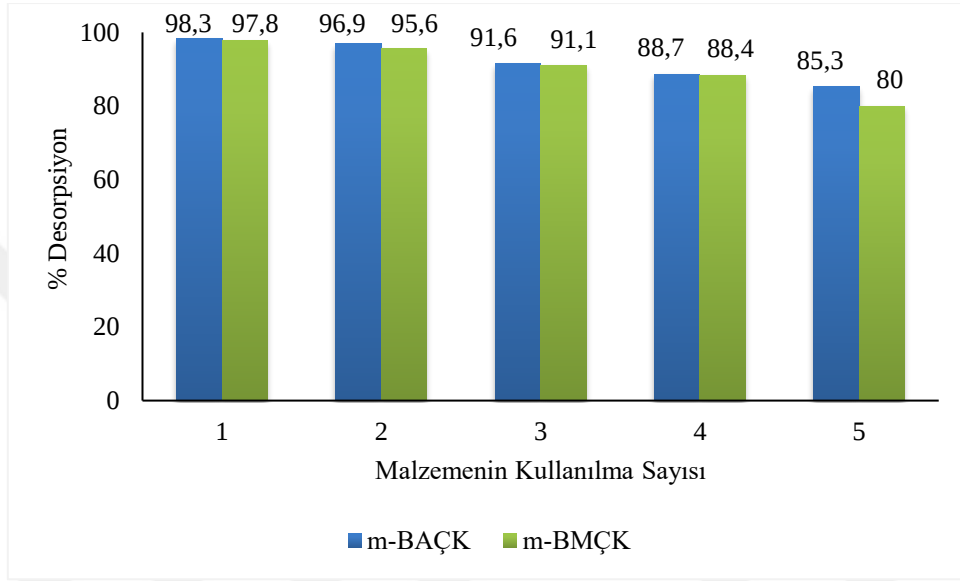
V_{des} : Desorpsiyon için kullanılan hacim (mL)

V_{ads} : Adsorpsiyon için kullanılan hacim (mL)

C_{des} : Desorpsiyon sonucu kalan konsantrasyon (mg/L)

C_i : Adsorpsiyon başlangıç konsantrasyonu (mg/L)

C_s : Adsorpsiyon sonucu kalan konsantrasyon (mg/L)



Şekil 4. 11. m-BAÇK ve m-BMÇK için Cr (VI) iyonlarının % desorpsiyonu.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Adsorban olarak AÇK ve MÇK'nın kolay bulunabilirliği ve uygun maliyeti sebebiyle tercih edilmiştir. Ham malzeme olan AÇK ve MÇK'dan elde edilen BAÇK, BMÇK, m-BAÇK ve m-BMÇK yüzey özellikleri üzerine temas süresi, adsorban miktarı, pH ve başlangıç konsantrasyonu değiştirilerek bu parametrelerin adsorpsiyon üzerine etkisi araştırılmış ve optimum koşullar seçilerek Cr (VI) adsorpsiyonunun uygulama şartları belirlenmiştir. AÇK ve MÇK'dan daha iyi kapasitede ve verimli biyoçar ve manyetik biyoçarlar üretilmiştir. Analizler sonucunda çözeltilerde kalan Cr (VI) konsantrasyonu UV- görünür bölge spektroskopisi ile ölçülerek veriler grafiklerle değerlendirilmiştir. Sonucunda Freundlich, Langmuir, Dubinin-Redushkevich (D-R), Tempkin ve Scatchard izoterm modelleri uygulanmıştır ve bu izotermelerden adsorpsiyon parametreleri (q_e , k , n , A_s , K_b , X_m , K , E , Q_s ve K_s) hesaplanmıştır. Adsorpsiyon öncesinde ve sonrasında adsorbanların karakterizasyonları FTIR analizi, SEM analizi ve titrasyon eğrisi ile yapılarak teze eklenmiştir. Adsorpsiyon için kinetik çalışmalar yapılmış ve yalancı-ikinci-dereceden hız denkleminin daha uygun olduğu görülmüştür.

5.1. Sonuçlar

Bu tez çalışmasında AÇK ve MÇK doğal adsorbanlarından elde edilmiş olan BAÇK, m-BAÇK, BMÇK ve m-BMÇK ağır metal olan Cr (VI) iyonu sulu çözeltilerden adsorpsiyonunu incelemek amacıyla kullanılmışlardır. Cr (VI) iyonların sularda oluşturmuş olduğu ağır metal kirliliğini gidermek için uygulanan adsorpsiyon işlemi için, geleneksel kullanılan ticari adsorbanlar yerine maliyeti çok daha düşük olan doğal adsorbanlar seçilebilir. Deneylerde, doğal kökenli çekirdek kabuklarından modifiye edilerek elde üretilen adsorbanlar kullanılmıştır. Bu adsorbanlar atık sulu çözeltilerden Cr (VI) adsorpsiyonunda kullanılabilir.

AÇK, BAÇK, m-BAÇK, MÇK, BMÇK ve m-BMÇK adsorbanları ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarında Cr (VI) için 120 dk. temas süresinin yeterli olduğu bulunmuştur. Bunun sebebi ise en yüksek adsorplama kapasitesinin 120 dk. temas süresinde olduğu tespit edilmiştir. BAÇK, m-BAÇK, BMÇK ve m-BMÇK adsorbanları kullanıldığında AÇK ve MÇK ham adsorbanlarına göre daha kısa sürede maksimum kapasiteye ulaşabildiği tespit edilmiştir.

AÇK, BAÇK, m-BAÇK, MÇK, BMÇK ve m-BMÇK adsorbanları ile sulu çözeltide bulunan Cr (VI) adsorpsiyonunda, ortam pH'sının etkili bir parametre olduğu görülmüştür. Cr (VI)'nın giderilmesi için pH 2.0 uygun bir değer olmuş ve Cr (VI) daha yüksek değerler aldığı anda adsorpsiyonunda düşüş olduğu tespit edilmiştir. Böylece, pik noktası pH 2.0'de belirlendiği için çalışma koşulları pH 2.0 olarak ayarlanmıştır.

Adsorban olarak kullanılan AÇK, BAÇK, m-BAÇK, MÇK, BMÇK ve m-BMÇK adsorbanlarının çözeltideki miktarının artırılmasıyla, adsorplanan Cr (VI) miktarının % adsorpsiyonu artmış ve belli bir süre sonra sabit değerler gelmiştir. AÇK, BAÇK, m-BAÇK, MÇK, BMÇK ve m-BMÇK adsorbanları miktarı artırılarak yapılan çalışmalarda 0.1 g optimum adsorban miktarları olarak seçilmiştir. Böylece, BAÇK, m-BAÇK, BMÇK ve m-BMÇK adsorbanları ham hali olan AÇK ve MÇK adsorbanlarına göre aynı temas süresi ve aynı adsorban miktarı ile iki kat daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi elde edilmesi gerçekleşmiştir.

AÇK, BAÇK, m-BAÇK, MÇK, BMÇK ve m-BMÇK adsorbanları ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarında Cr (VI) giderimi için diğer parametreler olan adsorpsiyon miktarı, temas süresi ve pH değişimi sabit tutularak çözeltilerin başlangıç konsantrasyonlarının artırılmasıyla Cr (VI) adsorplamasının arttığı ve belirli bir konsantrasyondan sonra adsorpsiyonun sabit kaldığı tespit edilmiştir. 50 ppm Cr (VI) derişimlerinde en yüksek adsorplama kapasitesine ulaşılmıştır.

Freundlich, Langmuir, Dubinin-Redushkevich (D-R), Tempkin ve Scatchard izoterm modelleri kullanılmış ve bu izotermilerden adsorpsiyon parametreleri (q_e , k , n , A_s , K_b , X_m , K , E , Q_s ve K_s) hesaplanmıştır. Çizilen Langmuir izoterminin grafiklerinden elde edilen R^2 değerleri, adsorbanların bu izotermeye yakın olduğunu göstermiştir ve maksimum kapasiteleri; AÇK için 7.64 mg/g, BAÇK için 11.19 mg/g, m-BAÇK için 15.7 mg/g, MÇK için 5.3 mg/g, BMÇK için 10.53 mg/g ve m-BMÇK için 18.28 mg/g olarak hesaplanmıştır.

Dubinin-Radushkevich izoterm modelinden çıkarılan adsorpsiyon enerjisi (E) değerleri 17.96 ile 25.40 kJ/mol aralığındadır ve bu değerler adsorpsiyon mekanizmasının kimyasal ve elektrostatik etkileşim ile olduğu belirlenmiştir. Cr (VI)'nın regresyon katsayısı (R^2) değerleri 1'e daha yakın bulunmuş ve yalancı-ikinci-derece kinetik modelinde hesaplanan q_e değerleri ile deneylerden elde edilen q_e değerleri birbirine daha yakın sonuçlar verdiği için yalancı-ikinci-derece kinetik modele uygun olmuştur.

Bu tez çalışmasında, AÇK, BAÇK, m-BAÇK, MÇK, BMÇK ve m-BMÇK adsorbanları için optimum koşulları doğrultusunda, atık sularda toksik metal olarak

bulunan Cr (VI)'nın giderilmesi için değerlendirilebileceği gösterilmiştir. Düşük maliyetli adsorban kullanarak su arıtım tesislerinde, üretilen adsorbanların kullanılması ve uygulama alanının genişletilmesi uygun olacaktır.

5.2. Öneriler

Endüstriyel atık sularda bulunan toksik ve ağır metal olan Cr (VI) adsorpsiyonunda ticari adsorbanlar yerine ekonomik değeri olmayan ucuz ve doğada bulunan birçok malzeme adsorban olarak kullanılabilir. Fakat her malzemenin yapısı ve özellikleri farklı olacağından dolayı atık sulardaki ağır metal giderimine verecekleri yanıtlarda farklı olacaktır. Tarımsal atıklar, gıda endüstrisi atıkları ve yan ürünleri genel olarak ağır metallerin gideriminde uygun modifiye ve sentez çalışmaları ile iyi performanslar verebilirler. Bu atıklara meyve sebze çekirdekleri, kabuklar, yapraklar örnek verilebilir. Alıç ve mahlep çekirdek kabuklarında ekonomik değeri olmayan doğal atıklar sınıfındadır. Bu doğal adsorbanlar, farklı organik yapıya sahip kitin, kitosan, aljinat ve dekstrin gibi doğal maddeler ile kompozit haline getirilecek yeni kompozit biyosorbentler hazırlanabilir ve bunlar ile farklı toksik maddelerin sulardan giderilmesi çalışılabilir. Bu yeni kompozitlere farklı nano maddeler doplanarak ağır metallerin ve boyar maddelerin sulardan uzaklaştırılması gerçekleştirilebilir.

KAYNAKLAR

- Aslan, S., Bozkurt, Z. and Tekeli, A. N., 2007, Derleme Makalesi/Review Paper Removal of Cu (II), Ni (II), Cd (II) and Cr (VI) Ions From Aqueous Solutions by Biosorption Processes, *Journal of Engineering and Natural Sciences Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, Cilt 25, Sayı 2.
- Aslan, A., 2020, Badem kabuğu ve kayısı çekirdeği kabuğu kullanılarak sabit yataklı kolonda adsorpsiyon ile sulu çözeltilerden boyar madde giderimi Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Bahorun, T., Aumjaud, E., Ramphul, H., Rycha, M., Luximon-Ramma, A., Trotin, F. and Aruoma, O.I., 2003, Phenolic constituents and antioxidant capacities of *Crataegus monogyna* (Hawthorn) callus extracts, *Nahrung*, 47, 191–198.
- Banerjee, M., Basu, R. K. and Das, S. K., 2018, Cr (VI) adsorption by a green adsorbent walnut shell: Adsorption studies, regeneration studies, scale-up design and economic feasibility, *Process Safety and Environmental Protection*, 116, 693–702.
- Basu, M., Guha, A. K. and Ray, L., 2017, Biosorption of Lead on Cucumber Peel, *Journal of Cleaner Production*, 151, 603–615.
- Boysan, F., 2008, “Poliüre-poliamin reçinesi kullanılarak atık sulardaki ağır metal kirliliğinin adsorpsiyonla gideriminin incelenmesi”, Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- Bujdak J., 2020, Adsorption kinetics models in clay systems. The critical analysis of pseudo-second order mechanism, *Applied Clay Science*, 191, 105630.
- Chang, Q., Zuo, Z., Harrison, F. and Chow, M.S., 2002, Hawthorn. *Journal of Clinical Pharmacology*, 42, 605–612.
- Cherdchoo, W., Nithettham, S. and Charoenpanich, J., 2019, Removal of Cr (VI) from synthetic wastewater by adsorption onto coffee ground and mixed waste tea, *Chemosphere*, 221, 758–767.
- Cai, W., Wei, J., Li, Z., Liu, Y., Zhou, J., and Han, B. 2019, Preparation of amino-functionalized magnetic biochar with excellent adsorption performance for Cr (VI) by a mild one-step hydrothermal method from peanut hull, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 563, 102–111.
- Cao, W., Wang, Z., Ao, H. and Yuan, B., 2018, Removal of Cr (VI) by corn stalk based anion exchanger: the extent and rate of Cr (VI) reduction as side reaction, *Colloids and Surfaces A*, 539, 424–432.
- Çaylak, E., 2007, “Ucuz adsorban kullanımıyla sulardan Cr (VI), fenol ve boyar maddelerin uzaklaştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

- Çetinkaya, M. Ş., 2015, Badem Kabuğu Ve Çam Fıstığı Kabuğundan Kimyasal Yöntem İle Biyokömür Üretimi Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi. Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Çetinkaya, M. Ç., 2021, Adsorpsiyon bio-oksidasyon prosesinin arıtılabilirlik etkinliğinin değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Bursa Uludağ Üniversitesi.
- Çuhadaroglu, A. D. ve Erdal, K. A. R. A., 2018, Grafit: Bir genel değerlendirme ,Teknik Bilimler Dergisi, 8(1), 14–33.
- De, S., Acharya, S., Sahoo, S. and Nayak, G.C., 2020, Present status of biomass-derived carbonbased composites for supercapacitor application, Nanostructured, Functional, and Flexible Materials for Energy Conversion and Storage Systems, 373–415.
- Demarchi, C.A., Michel, B.S., Ndelko, N., Ślowska-Waniewska, A., Dłużewski, P., Kaleta, A., Minikayev, R., Strachowski, T., Lipińska, L., Magro, J.D. and Rodrigues, C.A., 2019, Preparation, characterization, and application of magnetic activated carbon from termite feces for the adsorption of Cr (VI) from aqueous solutions, Powder Technology, 354, 432–441.
- Dubinin, M. M. and Radushkevich L. V., 1947, Equation of the characteristic curve of activated charcoal, Proc. Acad. Sci. USSR Phys. Chem. Sect., 55: 331.
- Erkut, E., 2008, Aktif karbon adsorpsiyonu ile boyarmadde giderimi Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Froehlicher, T., Hennebelle, T., Martin-Nizard, F., Cleenewerck, P., Hilbert, J.-L., Trotin, F. and Grec, S., 2009, Phenolic profiles and antioxidative effects of hawthorn cell suspensions, fresh fruits, and medicinal dried parts, Food Chemistry, 115, 897–903.
- Freundlich, H. M. F., 1906, Over the adsorption in solution, J. Phys. Chem., 57, 385.
- Fawell, J.K., Lund, U. and Mintz, B., 2004, “Chromium in Drinking-water. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking Water Quality”.
- Feng, N., Guo, X. and Liang, S., 2009, ”Adsorption study of copper (II) by chemically modified orange peel, Journal of Hazardous Materials, 164, 1286–1292.
- Fujisawa, M., Oguchi, K., Yamaura, T., Suzuki, M. and Cyong, J.C., 2005, Protective effect of hawthorn fruit on murine experimental colitis, American Journal of Chinese Medicine, 33, 167–180.
- Gaikwad, M. S., and Balomajumder, C., 2017, Simultaneous rejection of fluoride and Cr (VI) from synthetic fluoride-Cr (VI) binary water system by polyamide flat sheet reverse osmosis membrane and prediction of membrane performance by CFSK and CFSD models, Journal of Molecular Liquids, 234, 194–200.
- Gürü, M., Venedik, D. and Murathan, A., 2008, Removal of trivalent chromium from water using low-cost natural diatomite, Journal of hazardous materials, 160(2–3), 318–323.

- Günel, E. ve Erdem, H., 2018, Biyokömür; Tanımı, Kullanımı Ve Tarım Topraklarındaki Etkileri. Adnan Menderes Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 15(2), 87–93.
- Hanif, M.A., Nadeem, R., Bhatti, H.N., Ahmad, N.R. and Ansari, T.M., 2007, “Ni(II) biosorption by *Cassia fistula* (Golden Shower) biomass, Journal of Hazardous Materials, B139, 345–355.
- Han, Y., Cao, X., Ouyang, X., Sohi, S. P. and Chen, J., 2016, Adsorption kinetics of magnetic biochar derived from peanut hull on removal of Cr (VI) from aqueous solution: effects of production conditions and particle size, Chemosphere, 145, 336–341.
- Hu, Q. and Zhang, Z., 2019, Application of Dubinin–Radushkevich isotherm model at the solid/solution interface: A theoretical analysis, Journal of Molecular Liquids, 277, 646–648.
- Ikram, M., Rehman, A. U., Ali, S., Ali, S., Bakhtiar, S. U. I. H. and Alam, S., 2016, The adsorptive potential of chicken egg shells for the removal of oxalic acid from wastewater, Journal of Biomedical Engineering, 2(2), 118–131.
- Jian, X., Li, S., Feng, Y., Chen, X., Kuang, R., Li, B. and Sun, Y., 2020, Influence of Synthesis Methods on the High-Efficiency Removal of Cr (VI) from Aqueous Solution by Fe-Modified Magnetic Biochars., ACS omega, 5(48), 31234–31243.
- Karaçetin, G., Sivrikaya, S. and Imamoğlu, M., 2014, Biosorption of methylene blue from aqueous solutions by activated carbon prepared from hazelnut husk using zinc chloride, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 110:70–276.
- Karakaya, G., 2008, “Atık sulardan bakır(II) ve kobalt(III) iyonlarının adsorpsiyon metoduyla uzaklaştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya.
- Kılıç, M., 2009, “*Euphorbia rigida*’dan elde edilen aktif karbonun sulu çözeltilerdeki adsorpsiyon özelliklerinin ve kinetiğinin incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Küçükgül, E.Y., 2004, Ticari aktif karbon üretimi ve özelliklerinin belirlenmesi. Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi, 6(3), 41–56.
- Korkut, İ., 2018, İğde Çekirdeğinden Biyokömür Üretimi Ve Boyar Madde Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Eğitim Bilimleri Enstitüsü, Van, Türkiye.
- Langmuir I., 1918, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, J. American Chem. Soc., 40: 1361.
- Laqbaqbia, M., García-Payoa, M. C., Khayeta, M., El Kharrazc, J. and Chaouchb, M., 2019, Application of direct contact membrane distillation for textile wastewater treatment and fouling study, Separation and Purification Technology, 209, 815–825.

- Lyu, H., Tang, J., Huang, Y., Gai, L., Zeng, E. Y., Liber, K. and Gong, Y., 2017, Removal of hexavalent chromium from aqueous solutions by a novel biochar supported nanoscale iron sulfide composite, *Chemical Engineering Journal*, 322, 516–524.
- Mariod, A.A., Aseel K.M., Mustafa A.A. and Abdel-Wahab S.I., 2009, Characterization of the Seed Oil and Meal from *Monechma ciliatum* and *Prunus Mahaleb* Seeds, *J Am Oil Chem Soc.*, 86, 749–755.
- Mariod, A.A., Ibrahim, R.M., Ismail, M. and Ismail N., 2010, Antioxidant Activities of Phenolic Rich Fractions (PRFs) Obtained From Black Mahlab (*Monechma ciliatum*) and White Mahlab (*Prunus mahaleb*) Seedcakes. *Food Chemistry*, 118, 120–127.
- Okumuş, E., 2007, “Küçükçekmece Gölü sedimentinde ağır Metal (Zn^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+}) adsorpsiyonu”, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Ojovan, M. I., Lee, W. E. and Kalmykov, S. N., 2019, *An introduction to nuclear waste immobilisation*, Elsevier, Oxford.
- Öter, Ç., and Zorer, Ö. S., 2020, Kinetic, isothermal and thermodynamic studies on Th (IV) adsorption by different modified activated carbons, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 323(1), 341–351.
- Öter, Ç., 2021, Kromun Zencefil Tozu Üzerine Adsorpsiyon ile Atık Sulardan Uzaklaştırılması. *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 9.
- Özbey A., Öncül, N., Yıldırım, Z. ve Yıldırım, M., 2011, Mahlep ve Mahlep Ürünleri, GOÜ, Ziraat Fakültesi Dergisi, 28(2), 153–158.
- Özbolat, G., ve Abdullah, T. U. L. İ., 2016, Ağır metal toksisitesinin insan sağlığına etkileri, *Arşiv Kaynak Tarama Dergisi*, 25(4), 502–521.
- Öztürk, İ., Karaman S., Baslar, M., Cam, M., Caliskan, O., Sağdıç, O. and Yalçın, H., 2014, Aroma, Sugar and Anthocyanin Profile of Fruit and Seed of Mahlab (*Prunus mahaleb* L.): Optimization of bioactive Compounds Extraction by Simplex Lattice Mixture Design, *Food analytical methods*, 7(4), 761–773.
- Parlayıcı, Ş., Sezer, K.T. and Pehlivan, E., 2020, Nano-ZrO₂/TiO₂ Impregnated Orange Wood Sawdust and Peach Stone Shell Adsorbents for Cr (VI) Removal, *Current Analytical Chemistry*, 16, 880–892.
- Parlayıcı, Ş. and Pehlivan, E., 2015, Natural biosorbents (garlic stem and horse chesnut shell) for removal of chromium(VI) from aqueous solutions, *Environmental monitoring and assessment*, 187(12), 1–10.
- Qiao, K., Tian, W., Bai, J., Zhao, J., Du, Z., Song, T., Chu, M., Wang, L. and Xie, W., 2020, Synthesis of floatable magnetic iron/biochar beads for the removal of chromium from aqueous solutions, *Environmental Technology & Innovation*, 19, 100–907.

- Qi, Y., Jiang, M., Cui, Y. L., Zhao, L. and Liu, S., 2015, Novel reduction of Cr (VI) from wastewater using a naturally derived microcapsule loaded with rutin–Cr (III) complex, *Journal of hazardous materials*, 285, 336–345.
- Scatchard, G., 1949, The attractions of proteins for small molecules and ions, *Annals of the New York Academy of Science*, 51: 660–672.
- Sengupta, A.K., and Clifford, D., 1986, Important process variables in chromate ion exchange. *Environmental science & technology*, 20(2), 149–155.
- Shakya, A. and Agarwal, T., 2019, Removal of Cr (VI) from water using pineapple peel derived biochars: Adsorption potential and re-usability assessment, *Journal of molecular liquids*, 293, 111497.
- Shang, J., Pi, J., Zong, M., Wang, Y., Li, W. and Liao, Q., 2016, Chromium removal using magnetic biochar derived from herb-residue., *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 68, 289–294.
- Sharma, P. K., Ayub, S. and Tripathi, C. N., 2016, Isotherms describing physical biosorption of Cr (VI) from aqueous solution using various agricultural wastes as biosorbents, *Cogent Engineering*, 3, 1186857.
- Sharma, G., Naushad, M., Al-Muhtaseb, A. H., Kumar, A., Khan, M. R., Kalia, S., Shweta, Bala, M. and 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.
- Savlak, Ö., 2008, “Adsorpsiyon yöntemi ile Cr (VI) giderimi ve aktif karbonun elektrokimyasal rejenerasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Santhosh, C., Daneshvar, E., Tripathi, K. M., Baltrėnas, P., Kim, T., Baltrėnaitė, E. and Bhatnagar, A., 2020, Synthesis and characterization of magnetic biochar adsorbents for the removal of Cr (VI) and Acid orange 7 dye from aqueous solution, *Environmental Science and Pollution Research*, 27(26), 32874–32887.
- Sargin, İ., Arslan, G., Kaya, M., 2016, Microfungal spores (*Ustilago maydis* and *U. digitariae*) immobilised chitosan microcapsules for heavy metal removal, *Carbohydrate Polymers*, 138, 201–209.
- Tahar, L. B., Oueslati, M. H. and 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.
- Thangappan, H., Parambathu, A. V. and Joseph, S., 2016, Surface characterization and methylene blue biosorption studies on a mesoporous biosorbent from chemically modified *Areca triandra* palm Shell, *Desalination Water and Treatment*, 44(57), 21118–21129.

- Tekir, O., 2006, “Fındık zurufundan aktif karbon eldesi ve bazı ağır metal iyonlarının adsorpsiyonu”, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- Temkin, M. J. and Pyzhev, V., 1940, Recent modifications to Langmiur isotherms, *Acta Physiochim, USSR*, 12, 217–222.
- Üçüncü, O., 2019, Atıksu Arıtımı, Atıksu Deşarjı ve Su Kirliliği: Trabzon İli Örneği, *Türk Hidrolik Dergisi*, 3(2): 14–29.
- Venkateswarlu, S., Rao, Y. S., Balaji, T., Prathima, B. and Jyothi, N. V. V., 2013, Biogenic synthesis of Fe₃O₄ magnetic nanoparticles using plantain peel extract, *Materials Letters*, 100, 241–244.
- Wang, F., Liu, L.,Y., Liu, F., Wang, L.,G., Ouyang, T. and Chang, C., T., 2017, Facile one-step synthesis of magnetically modified biochar with enhanced removal capacity for hexavalent chromium from aqueous solution, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 81, 414–418.
- Xiang, W., Zhang, X., Chen, J., Zou, W., He, F., Hu, X. and Gao, B., 2020, Biochar technology in wastewater treatment: A critical review, *Chemosphere*, 252, 126539.
- Xin, O., Yitong, H., Xi, C. and Jiawei, C., 2017, Magnetic biochar combining adsorption and separation recycle for removal of chromium in aqueous solution, *Water Science and Technology*, 75, 1177–1184.
- Xining, S., Jingjing, M., Zengqiang, Z. and Zhiyong, Z., 2015, Biosorption of hexavalent chromium from aqueous medium with the antibiotic residue, *Advance Journal of Food Science and Technology*, 7, 120–128.
- Yao, L., Zhu, Y., Xu, W., Wang, H., Wang, X., Zhang, J., Liu, H. and Lin, C., 2019, Combination of dispersive solid phase extraction with dispersive liquid–liquid microextraction for the sequential speciation and preconcentration of Cr(III) and Cr (VI) in water samples prior to graphite furnace atomic absorption spectrometry determination, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 72, 189–195.
- Yeşiloğlu, E., 2005, Türkiye'de yetiştirilen mahlep meyvesinin fiziko-mekanik özelliklerinin belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Samsun.
- Yin, Z., Xu, S., Liu, S., Xu, S., Li, J. and Zhang, Y., 2020, A novel magnetic biochar prepared by K₂FeO₄-promoted oxidative pyrolysis of pomelo peel for adsorption of hexavalent chromium, *Bioresource Technology*, 300, 122680.
- Yi, Y., Tu, G., Zhao, D., Tsang, P. E. and Fang, Z., 2020, Key role of FeO in the reduction of Cr (VI) by magnetic biochar synthesised using steel pickling waste liquor and sugarcane bagasse, *Journal of Cleaner Production*, 245, 118886.

- Zhang, Z., Chang, Q., Zhu, M., Huang, Y., Ho, W.K.K. and Chen, Z., 2001, Characterization of antioxidants present in hawthorn fruits, *Journal of Nutritional Biochemistry*, 12, 144–152.
- Zhang, S., Yang, J., Xin, X., Yan, L., Wei, Q. and Du, B., 2015, Adsorptive removal of Cr (VI) from aqueous solution onto different kinds of modified bentonites, *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 34(1), 39–46.
- Zhang, M. M., Liu, Y. G., Li, T.T., Xu, W. H., Zheng, B. H., Tan, X. F. and Wang, S. F., 2015, Chitosan modification of magnetic biochar produced from *Eichhornia crassipes* for enhanced sorption of Cr (VI) from aqueous solution, *Rsc Advances*, 5(58), 46955–46964.
- Zhang, X., Lv, L., Qin, Y., Xu, M., Jia, X. and Chen, Z., 2018, Removal of aqueous Cr (VI) by a magnetic biochar derived from *Melia azedarach* wood, *Bioresource technology*, 256, 1–10.
- Zhang, S., Lyu, H., Tang, J., Song, B., Zhen, M. and Liu, X., 2019, A novel biochar supported CMC stabilized nano zero-valent iron composite for hexavalent chromium removal from water, *Chemosphere*, 217, 686–694.
- Zhang, H., Xiao, R., Li, R., Ali, A., Chen, A. and Zhang, Z., 2020, Enhanced aqueous Cr (VI) removal using chitosan-modified magnetic biochars derived from bamboo residues, *Chemosphere*, 261, 127694.
- Zhong, Z., Y., Yang, Q., Li, X., M., Luo, K., Liu, Y. ve Zeng, G.-M., 2012, Preparation of peanut hullbased activated carbon by microwave-induced phosphoric acid activation and its application in Remazol Brilliant Blue R adsorption, *Industrial Crops and Products*, 37 (1), 178–185.
- Zhong, D., Zhang, Y., Wang, L., Chen, J., Jiang, Y., Tsang, D. C. and Crittenden, J. C., 2018, Mechanistic insights into adsorption and reduction of hexavalent chromium from water using magnetic biochar composite: key roles of Fe_3O_4 and persistent free radicals, *Environmental Pollution*, 243, 1302–1309.
- Zhu B., Fan T. and Zhang D., 2008, “Adsorption of copper ions from aqueous solution by citric acid modified soybean straw”, *Journal of Hazardous Materials*, 153, 300–308.
- Zafarani, H. R., Bahrololoom Mo, E., Noubactep, C. and Tashkhourian, J., 2015, Green walnut shell as a new material for removal of Cr (VI) ions from aqueous solutions, *Desalination Water and Treatment*, 55, 431–439.
- Zeng, H., Zeng, H., Zhang, H., Shahab, A., Zhang, K., Lu, Y. and Ullah, H., 2021, Efficient adsorption of Cr (VI) from aqueous environments by phosphoric acid activated eucalyptus biochar, *Journal of Cleaner Production*, 286, 124964.
- Zuo, Z., Zhang, L., Zhou, L., Chang, Q. and Chow, M., 2006, Intestinal absorption of hawthorn flavonoids—in vitro, in situ and in vivo correlations, *Life Sciences* 79, 2455–2462.