

**BİTKİSEL BİR ATIKTAN HİDROTERMAL
YÖNTEMLE HAZIRLANAN
BİYOKÖMÜRÜN ÜRETİM,
KARAKTERİZASYON VE ADSORPSİYON
ÇALIŞMALARININ İNCELENMESİ**

**Selcan Sefa OĞUZ
YÜKSEK LİSANS
Kimya Anabilim Dalını**



T.C.
BATMAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BİTKİSEL BİR ATIKTAN HİDROTERMAL YÖNTEMLE HAZIRLANAN
BİYOKÖMÜRÜN ÜRETİM, KARAKTERİZASYON VE ADSORPSİYON
ÇALIŞMALARININ İNCELENMESİ**

Selcan Sefa OĞUZ

YÜKSEK LİSANS

KİMYA Anabilim Dalını

MART-2019

BATMAN

TEZ KABUL VE ONAYI

Selcan Sefa OĞUZ tarafından hazırlanan “Bitkisel Bir Atıktan Hidrotermal Yöntemle Hazırlanan Biyokömürün Üretim, Karakterizasyon, Adsorpsiyon Çalışmalarının İncelenmesi” adlı tez çalışması 28/03/2019 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Batman Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri**Başkan**

Prof. Dr. Hasan TOĞRUL

Danışman

Dr. Öğr. Üyesi Hasan SAYĞILI

Üye

Dr. Öğr. Üyesi M. Fatih GENİŞEL

İmza

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü
Doç. Dr. Bahattin İŞCAN

TEZ BİLDİRİMİ

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

DECLARATION PAGE

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

Selcan Sefa OĞUZ

28.03.2019

ÖZET

YÜKSEK LİSANS

BİTKİSEL BİR ATIKTAN HİDROTERMAL YÖNTEMLE HAZIRLANAN BİYOKÖMÜRÜN ÜRETİM, KARAKTERİZASYON VE ADSORPSİYON ÇALIŞMALARININ İNCELENMESİ

Selcan Sefa OĞUZ

Batman Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Dr.Öğr.Üyesi Hasan SAYĞILI

2019, 89 Sayfa

Jüri

Prof.Dr.Hasan TOĞRUL

Dr.Öğr.Üyesi Hasan SAYĞILI

Dr.Öğr.Üyesi M.Fatih GENİŞEL

Bu yüksek lisans çalışmasının temelini biber sapı atığından geleneksel karbonizasyon yöntemine yeni bir alternatif olarak hidrotermal yöntemle biyokömür üretmek, elde edilen biyokömür ile sulu çözeltiden ağır metal ve farmakolojik maddelerin uzaklaştırılması oluşturmaktadır.

Bunun için, atık değeri yüksek temin edilmesi kolay olan biber sapı yeni tür gözenekli hidrokömürün hazırlanmasında hammadde olarak seçilmiştir. Üretim koşulları optime edilerek elde edilen hidrokömürün fizikokimyasal karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Seçilen biber sapının hidrokömür hazırlanmasına uygunluğunu tespit etmek amacıyla proksimate, ultimate analizleri gerçekleştirilmiştir.

Hazırlanan hidrokömürün sulu çözeltiden adsorplama kapasitelerini test etmek üzere kurşun (II) ve diklofenak sodyum tuzu adsorplanan olarak kullanıldı. Uzaklaştırma verimlerini optimize etmek için çözelti pH'ı, adsorplayıcı dozu, adsorplanan başlangıç derişimi ve denge süresi, iyonik şiddet (tuz) ve sıcaklık etkileri gibi çeşitli parametrelerin etkileri incelendi. Belirlenen optimum adsorpsiyon koşullarında kinetik ve izoterm çalışmaları gerçekleştirildi.

Çalışmalar sonucunda elde edilen kinetik veriler yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece, parçacık içi difüzyon kinetik modellerini değerlendirerek modele ait parametreler hesaplandı. Biber sapı hidrokömürü ile kurşun(II) ve diklofenak sodyum tuzu adsorpsiyonunda her iki çalışmada da yalancı birinci derece kinetik modeline uygunluğu görüldü ve adsorpsiyon hızının parçacık içi difüzyon ile birlikte film difüzyonu tarafından kontrol edildiği belirlendi.

Pb(II) ve DCF adsorpsiyon izoterm eğrileri Freundlich, Langmuir, adsorpsiyon izotermi kullanılarak çizilmiş ve bu izotermilerden adsorpsiyon parametreleri hesaplandı. Denge izotermi, en iyi Langmuir izoterm eşitliği tarafından tanımlandı. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi 318 K'de diklofenak sodyum tuzu için 99.01 mg/g iken kurşun(II) için 318 K'de, 94.34 mg/g'dır. Termodinamik parametreler (ΔH° , ΔS° , ΔG°) hesaplandı. Pozitif entalpi değeri (ΔH°) adsorpsiyon sürecinin endotermik olduğunu, negatif Gibbs serbest enerji değeri (ΔG°) adsorpsiyon işleminin kendiliğinden gerçekleştiğini ve negatif entropi değeri (ΔS°) çözelti-adsorbent ara yüzeyindeki rastlantısallığın artışı göstermektedir. Ayrıca hidrokömürün tekrar kullanılabilirliğini araştırmak için çeşitli desorbentler ile desorpsiyonu incelendi.

Elde edilen sonuçlara göre, hazırlanan hidrokömürün sulu çözeltilerden kurşun(II) ve diklofenak sodyum giderimi için düşük maliyetli ve sürdürülebilir bir sorbent olarak kullanılabileceği görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, biber sapı, diklofenaksodyum tuzu, hidrokömür, kurşun

ABSTRACT

MS/Ph.D THESIS

INVESTIGATION OF THE PRODUCTION, CHARACTERIZATION AND ADSORPTION STUDIES OF BIOCOSITE PREPARING HIDROTHERMAL MANAGEMENT IN A VEGETABLE ATTACHMENT

Selcan Sefa OĞUZ

**Batman University Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry**

Advisor: Dr.Öğr.Üyesi. Hasan SAYĞILI

2019, 89 Pages

Jury

Prof. Dr. Hasan TOĞRUL

Dr. Öğr. Üyesi Hasan SAYĞILI

Dr. Öğr. Üyesi M.Fatih GENİŞEL

The basis of this master's study is to produce biochar by hydrothermal method as a new alternative to traditional carbonization method, from pepper stalk waste, and the removal of heavy metal and pharmacological agents from biochar and aqueous solution produced.

For this purpose, the pepper stalk, which is easy to provide with high waste value, was chosen as the raw material in the preparation of the new type of porous hydrocarbon. Physicochemical characterization of the hydrocarbon obtained by optimizing the production conditions has been realized. To determine the suitability of the selected pepper stalk for hydrocarbon preparation, proximate and ultimate analyzes were performed.

The lead(II) and diclofenac sodium salt were used as adsorbed to test the adsorption capacity of the prepared hydrocarbon from the aqueous solution. The effects of various parameters such as solution pH, adsorbent dose, adsorbent initial concentration and balance duration, ionic intensity (salt) and temperature effects were investigated in order to optimize removal efficiencies. Kinetic and isotherm studies were performed under the determined optimum adsorption conditions.

Kinetic data obtained as a result of the studies, pseudo-first degree, pseudo-second degree, particle diffusion kinetic models were calculated by evaluating the parameters of the model. In the adsorption of lead(II) and diclofenac sodium salt with pepper stalk hydrocarbon charcoal in both studies, it was determined that the adsorption rate was controlled by film diffusion together with in-particle diffusion.

Pb(II) and DCF adsorption isotherm curves were drawn using Freundlich, Langmuir, adsorption isotherms and adsorption parameters were calculated from these isotherms. The equilibrium isotherms were best defined by the Langmuir isotherm equation. The maximum adsorption capacity was 99.01 mg/g for diclofenac sodium salt at 318 K, and at 318 K for lead(II), 94.34 mg/g. Thermodynamic parameters (ΔH° , ΔS° , ΔG°) were calculated. The positive enthalpy value (ΔH°) indicates that the adsorption process is endothermic, the negative Gibbs free energy value (ΔG°) adsorption process occurs spontaneously, and the negative entropy value (ΔS°) indicates the increase in randomness on the solution-adsorbent interface. In addition, desorption with desorbents was studied in order to investigate the reusability of hydrocarbon.

According to the results, it was seen that the prepared hydrocarbon could be used as a low cost and sustainable sorbent for the removal of lead(II) and diclofenac sodium from aqueous solutions.

Keywords: Adsorption, pepper stalk, diclofenac sodium salt, hydrocarbon, lead.

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim ve çalışmalarım esnasında, gerek derslerimde gerekse tez çalışmalarında bana danışmanlık ederek beni yönlendiren ve her türlü imkanı sağlayan danışmanım saygı değer Dr.Öğr.Üyesi Hasan SAYĞILI'ya,

Deneysel çalışmalarında yardımlarını esirgemeyen Yüksek Lisans öğrencisi Kübra KORKMAZ'a,

Yüksek lisans eğitimim boyunca desteklerini esirgemeyen eşim Muhittin OĞUZ'a, oğlum Mirhan OĞUZ'a ve çok kıymetli anneme ve babama teşekkürlerimi sunarım.

Selcan Sefa OĞUZ
BATMAN-2019

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT.....	vi
ÖNSÖZ	viii
İÇİNDEKİLER	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR	viii
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	2
2.1.Çevre Kirliliği.....	2
2.2. Su Kirliliği	3
2.3.Adsorpsiyon hakkında genel bilgi	5
2.3.1.Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler	6
2.3.2.Adsorpsiyon İzotermi.....	8
2.3.2.1. Langmuir izotermi	9
2.3.2.2. Freundlich izotermi	10
2.3.3.Adsorpsiyon kinetiği.....	11
2.3.3.2. Yalancı (psödö) ikinci dereceden kinetik model (Ho-McKay).....	12
2.3.3.3. Parçacık içi difüzyon modeli	12
2.3.4.Adsorpsiyon termodinamiği.....	13
2.4.Hidrotermal karbonizasyon (HTK)	15
2.4.2 HTK’da Kullanılan Biyokütle	15
2.4.3.Lignoselülozik malzemelerden elde edilen HTK ürünlerinin mekanizması	16
2.4.4. Biyokütlenin hidrotermal yöntemle hidrokömüre dönüşümü.....	17
2.4.4.1. Kritik altı ve kritik üstü suyun termofiziksel özellikleri	17
2.4.4.2. Hidrotermal sıvılaşma	18
2.4.4.3. Hidrotermal gazlaşma	18
2.4.4.4. Hidrotermal karbonlaştırma	19
2.8.Hidrotermal karbonizasyonun avantajları	19
2.5. Çalışmada kullanılan bitki ve adsorplananlar hakkında genel bilgiler	20
2.5.1. Biber sapı hakkında genel bilgi	20
2.5.2. Adsorplananlar	20
2.5.2.1. Kurşun	20
2.5.2.2. Diklofenak (DF).....	23

2.6. Literatür çalışmaları.....	24
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	25
3.1.Deneyde Kullanılan Kimyasal maddeler	25
3.2. Deneyde Kullanılan Cihazlar	25
3.2.1.FT-IR (Fourier transform infrared) Spektroskopisi.....	26
3.2.2.UV/Vis-Spektrofotometre	26
3.2.3.Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM).....	26
3.2.4. Elementel Analiz	26
3.2.5.pH-metre.....	26
3.2.6.Etöv	26
3.2.7.Hassas Terazî.....	26
3.2.8. AAS	27
3.3.DENEYİN YAPILIŞI	27
3.3.1.Biber sapının (adsorbent) hazırlanması;	27
3.3.2.BS'dan hidrokömürün üretilmesi	27
3.3.3. BS'ın karakterizasyonu	27
3.3.3.1. Nem tayini.....	27
3.3.3.2.Kül tayini	27
3.3.3.3. Uçucu madde tayini	28
3.3.3.4.Sabit karbon miktarı	28
3.3.3.5.BSHK için Boehm Titrasyonu Çalışmaları	29
3.3.3.6. BSHK için Sıfır Yük pH Noktası Belirlenmesi Çalışmaları	29
3.3.4. Adsorpsiyon Çalışmaları.....	29
3.3.4.1. BSHK ile sulu çözeltiden DCF adsorpsiyonu	29
3.3.4.1.1.BSHK-DCF Doz etkisi	29
3.3.4.1.2. BSHK-DCF Başlangıç Derişimi ve Denge Temas Süresi Etkisi ...	29
3.3.4.1.3.BSHK-DCF İyonik şiddet (tuz) etkisi	30
3.3.4.1.4.BSHK-DCF Kinetik çalışması	30
3.3.4.1.5.BSHK-DCF Sıcaklık etkisi ve İzoterm çalışmaları.....	30
3.3.4.1.6.BSHK-DCF desorpsiyon çalışmaları	31
3.3.4.2. BSHK ile sulu çözeltiden Pb(II) adsorpsiyonu.....	31
3.3.4.2.1.BSHK-Pb(II) Doz etkisi.....	31
3.3.4.2.2. BSHK-Pb(II) Başlangıç Derişimi ve Denge Temas Süresi Etkisi .	32
3.3.4.2.3.BSHK-Pb(II) İyonik şiddet (tuz) etkisi	32
3.3.4.2.5.BSHK-Pb(II) Sıcaklık etkisi ve İzoterm çalışmaları	33
3.3.4.2.6.BSHK-Pb(II) desorpsiyon çalışmaları	33
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....	34
4.1. Biber sapının ve biber sapı hidrokömür özellikleri.....	34
4.2. SEM Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi	37
4.3. Yüzey Fonksiyonel Gruplarının Değerlendirilmesi (FT-IR Spektrumları) .	39
4.4.BSHK-DCF adsorpsiyonu için sonuç ve bulgular	40
4.4.1. Doz etkisi.....	40
4.4.2. Başlangıç Derişimi ve Denge Temas Süresi Etkisi.....	41
4.4.3. İyonik şiddet (tuz) etkisi	42
4.4.4. Kinetik çalışması	43

4.4.4.1. Yalancı birinci dereceden hız sabiti (lagergren)	43
4.4.4.2. Yalancı ikinci dereceden hız sabiti (Ho-McKay)	45
4.4.4.3.Parçacık içi difüzyon modeli	47
4.4.5.Sıcaklık Etkisi ve İzoterm Modelleme	50
4.4.5.1. İzoterm verilerinin analizi.....	51
4.4.5.1.1 Langmiur izotermi.....	51
4.4.5.1.2. Freundlich izotermi	53
4.4.6. Adsorpsiyon termodinamiği	56
4.4.7.BSHK-DCF Yeniden Kullanılabilirliği Çalışmalarının Değerlendirilmesi (adsorpsiyon-desorpsiyon)	57
4.5.BSHK-Pb (II) adsorpsiyonu için sonuç ve bulgular	58
4.5.1. Doz etkisi.....	58
4.5.2. Başlangıç Derişimi ve Denge Temas Süresi Etkisi.....	59
4.5.3. İyonik şiddet (tuz) etkisi	60
4.5.4. Kinetik çalışması	61
4.5.4.1. Yalancı birinci dereceden hız sabiti (lagergren)	61
4.5.4.2. Yalancı ikinci dereceden hız sabiti (Ho-McKay)	62
4.5.4.3.Parçacık içi difüzyon modeli	64
4.5.5.Sıcaklık Etkisi ve İzoterm Modelleme	67
4.5.5.1. İzoterm verilerinin analizi.....	68
4.5.5.1.1 Langmiur izotermi.....	68
4.5.5.1.2. Freundlich izotermi	70
4.5.6. Adsorpsiyon termodinamiği	73
4.5.7.BSHK-Pb(II) Yeniden Kullanılabilirliği Çalışmalarının Değerlendirilmesi (adsorpdıyon-desorpsiyon)	74
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	75
KAYNAKLAR	78
ÖZGEÇMİŞ	88

SİMGELER VE KISALTMALAR

q_e : Adsorbent üzerinde tutulan maddelerin konsantrasyonu (mg/g, meq/g)

W : Kullanılan adsorbentin miktarı (g)

V : Çözeltinin hacmi (L)

C_0 : Çözeltinin ilk konsantrasyonu (mg/L, meq/L)

C_e : Çözeltinin son konsantrasyonu (mg/L, meq/L)

Q_0 : Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

K_L : Langmuir sabiti (L/mol veya L/mg)

R_L : Boyutsuz sabit ayırma faktörü

K_f : Deneysel olarak belirlenen adsorpsiyonun kapasitesini gösteren sabit

n : Adsorpsiyonun şiddetini gösteren sabit (Freundlich izotermi sabiti)

$\lambda_{\max}$: Maksimum dalga boyu

q_t : Herhangi bir t anında birim adsorbent başına adsorplanan miktar, (mg/g) k_1 : Yalancı birinci mertebeden adsorpsiyon hız sabiti, (dk^{-1})

k_2 : Yalancı ikinci mertebeden hız sabitidir (g.mg/dk)

k_p : Molekül içi difüzyon hız sabiti ($mg/g.dk^{-1/2}$)

$t^{1/2}$ = Yarı zaman ($dk^{1/2}$)

C : Sınır tabaka kalınlığı

K : Adsorpsiyon denge sabiti

ΔG^0 : Serbest enerji değişimi

R : Evrensel gaz sabiti (8,314 J/molK)

rpm: sulu çalkalayıcının dakikadaki devir sayısı

T : Mutlak sıcaklık (K)

ΔH^0 : Entalpi değişimi (kJ/mol)

ΔS^0 : Entropi değişimi (kJ/mol.K)

HTK: Hidrotermal karbonizasyon

BS: Biber sapı

DF:Diklofenak

BSHK:Biber sapı hidrokömürü

DCF: Diklofenak sodyum tuzu

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Falco ve arkadaşları tarafından önerilen mekanizmanın şematik gösterimi	17
Şekil:2.2 Su faz diyagramı	18
Şekil 4.1. BSHC için pH_{SYN} ' nin belirlenmesine ilişkin grafik	36
Şekil 4.2. BS (a), BSHC (b), BSHC-DCF (c), BSHC-Pb (II) (d) ilişkin SEM analiz görüntüleri	38
Şekil 4.3. SEM EDX analiz grafiği	38
Şekil.4.4. BSHC, BSHC-DCF, BSHC-Pb(II) ait FTIR analiz sonuçları	40
Şekil.4.5. DCF Adsorpsiyonuna Optimal BSHC Doz Etkisi Çizimi	41
Şekil. 4.6. BSHC üzerine DCF Adsorpsiyonuna İlişkin Başlangıç Derişimi ve Denge Süresi Etkisi Çizimleri	42
Şekil.4.7. BSHC 'ın üzerine DCF Adsorpsiyonuna İlişkin İyonik Şiddet (Tuz) Etkisi Çizimleri	42
Şekil.4.8. Farklı çözelti derişimlerinde BSHC üzerine DCF yalancı birinci dereceden(Lagergren) kinetik modeline ait grafik	44
Şekil.4.9. Farklı çözelti derişimlerinde BSHC üzerine DCF adsorpsiyonu için yalancı ikinci dereceden(ho-mckay) kinetik modeline ait grafik	46
Şekil 4.10. Farklı çözelti derişimlerinde BSHC üzerine DCF adsorpsiyonu için parçacık içi difüzyon modeline ait grafik	49
Şekil 4.11. BSHC Üzerinde DCF Adsorpsiyonlarına İlişkin Sıcaklık Etkisi Çizimleri	51
Şekil.4.12 Farklı çözelti sıcaklıklarındaki BSHC üzerine DCF adsorpsiyonu için elde edilen Langmuir izoterm grafiği	53
Şekil.4.13 Farklı çözelti sıcaklıklarındaki BSHC üzerine DCF adsorpsiyonu için elde edilen freundlich izoterm grafiği	55
Şekil:4.14. BSHC-DCF adsorpsiyonuna ait termodinamik grafiği	56
Şekil 4.15. BSHC Üzerinde Adsorplanan DCF Desorpsiyonuna İlişkin Çizimler	58
Şekil.4.16. Pb (II) Adsorpsiyonuna Optimal BSHC Doz Etkisi Çizimi	59
Şekil. 4.17. BSHC üzerine Pb(II) Adsorpsiyonuna İlişkin Başlangıç Derişimi ve Denge Süresi Etkisi	60
Şekil.4.18.BSHC 'ın üzerine Pb (II) Adsorpsiyonuna İlişkin İyonik Şiddet (Tuz) Etkisi Çizimleri	61
Şekil.4.19. Farklı çözelti derişimlerinde BSHC üzerine Pb(II) yalancı birinci dereceden(Lagergren)kinetik modeline ait grafik	62

Şekil.4.20. Farklı çözelti derişimlerinde BSHC üzerine Pb(II) yalancı ikinci dereceden(ho-Mckay) kinetik modeline ait grafik	64
Şekil 4.21.Farklı çözelti derişimlerinde BSHC üzerine Pb(II) adsorpsiyonu için parçacık içi difüzyon modeline ait veriler	66
Şekil 4.22. BSHC Üzerinde DCF Adsorpsiyonlarına İlişkin Sıcaklık Etkisi Çizimleri	68
Şekil.4.23. Farklı çözelti derişimlerinde BSHC üzerine Pb(II) langmuir izoterm modeline ait grafik	70
Şekil.4.24. Farklı çözelti derişimlerinde BSHC üzerine Pb(II) freundlich izoterm modeline ait grafik	72
Şekil:4.25. BSHC-Pb(II) adsorpsiyonuna ait termodinamik grafiğı	74
Şekil 4.26. BSHC Üzerinde Adsorplanan Pb(II) Desorpsiyonuna İlişkin Çizimler	76

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1. Kurşunun fiziksel özellikleri	21
Çizelge 2.2. Kurşun'un atom özellikleri	21
Çizelge 2.3. Diklofenak ait fizikokimyasal ve farmakolojik özellikler	23
Çizelge 4.1. BS ve BSHC karakterizasyon analiz sonuçları	35
Çizelge: 4.2. BSHC 'ye ilişkin boehm titrasyon sonuçları	35
Çizelge 4.3. BSHC için pH _{SYN} ' nin belirlenmesine ilişkin veriler	35
Çizelge 4.4. Farklı çözelti derişimlerinde BSHC üzerine DCF adsorpsiyonu için yalancı birinci dereceden(lagergren) kinetik verileri	44
Çizelge 4.5. Farklı çözelti derişimlerinde BSHC üzerine DCF adsorpsiyonu için yalancı ikinci dereceden(ho-mckay) kinetik verileri	46
Çizelge 4.6 Farklı çözelti derişimlerinde BSHC üzerine DCF adsorpsiyonu için parçacık içi difüzyon modeline ait veriler	48
Çizelge 4.7 Farklı çözelti derişimlerinde BSHC üzerine DCF adsorpsiyonu için adsorpsiyon kinetik sabitleri	50

Çizelge 4.8. Farklı çözelti sıcaklıklarındaki BSHC üzerine DCF adsorpsiyonu için elde edilen Langmuir izoterm verileri	52
Çizelge 4.9. Farklı çözelti sıcaklıklarındaki BSHC üzerine DCF adsorpsiyonu için elde edilen freundlich izoterm verileri	54
Çizelge 4.10. Farklı çözelti sıcaklıklarında BSHC üzerine DCF adsorpsiyonu için adsorpsiyon izoterm sabitleri	56
Çizelge 4.11.BHHC-DCF adsorpsiyonu için termodinamik parametreler	57
Çizelge 4.12. Farklı çözelti derişimlerinde BSHC üzerine Pb(II) adsorpsiyonu için yalancı birinci dereceden(lagergren) kinetik verileri	62
Çizelge 4.13. Farklı çözelti derişimlerinde BSHC üzerine Pb(II) adsorpsiyonu için yalancı ikinci dereceden(ho –Mckay) kinetik verileri	63
Çizelge 4.14. Farklı çözelti derişimlerinde BSHC üzerine Pb(II) adsorpsiyonu için parçacık içi difüzyon kinetik verileri	65
Çizelge 4.15 : BSHC-Pb(II) kinetik parametreleri	67
Çizelge 4.16. Farklı çözelti derişimlerinde BSHC üzerine Pb(II) adsorpsiyonu için langmuir izoterm verileri	69
Çizelge 4.17. Farklı çözelti derişimlerinde BSHC üzerine Pb(II) adsorpsiyonu için freundlich izoterm verileri	71
Çizelge 4.18. . Farklı çözelti sıcaklıklarında BSHC üzerine Pb(II) adsorpsiyonu için adsorpsiyon izoterm sabitleri	73
Çizelge 4.19:BHHC-Pb(II) adsorpsiyonu için termodinamik parametreler	74

1. GİRİŞ

Endüstrilerde hammaddelerin işlenmesi sonucu atıklar oluşmaktadır. Oluşan atıkların miktarı ve türüne bağlı olarak yönetiminin bilinçli bir şekilde yapılmaması ciddi çevre sorunlarını beraberinde getirmektedir. Bu nedenle endüstriyel atıkların giderilmesi yönünde yapılan çalışmalar önemlilik kazanmıştır.

Gıda endüstrisinde tarımsal hammaddelerin işlenmesi sırasında çok miktarda atık madde oluşmaktadır (Şener 2008, Yağcı 2006). Atıkların giderimi ve yan ürün yönetimi işletmeler için sorun teşkil etmektedir. Ortaya çıkan atıkların bir kısmı üretilen ürüne özgüdür ve yararlı bileşenler (organik maddeler) içermektedir (Russ W. 2007). Dolayısıyla atık maddelerin tekrardan kullanılabilir olması oldukça önemlidir.

Gittikçe artan kirliliği gidermek için bilim insanları tarafından birçok yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntemlerden biri de adsorpsiyon tekniğidir. Adsorpsiyon alanındaki çalışmalar, 1970’li yıllardan itibaren çevre bilinci ile orantılı olarak hızlı bir artış sergilemektedir. Bu bağlamda adsorpsiyon, kirleticileri uzaklaştırmak için çok iyi bir teknik olup, gaz ve sıvı faz uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu nedenle, yeni adsorpsiyon sistemlerinin, düşük maliyetli ve çevre dostu fonksiyonel malzemelerin geliştirilmesi büyük önem arz etmektedir. Üzerinde yoğun araştırmalar yapılan bu çevre dostu fonksiyonel maddelerden en önemlilerden biri de biyokömürlerdir. Bu nedenle, son yıllarda doğada bol bulunan, yenilenebilir ve karbon içeriği yüksek biyokütlelerin, özellikle tarımsal yan ürün ve atıkların, biyokömür üretiminde kullanılması önemli hale gelmektedir. Endüstriyel işlemler sonrasında atık olarak dışarı verilen karbon içerikli maddelerin, biyokömür üretiminde kullanılması sonucunda hem atıklar değerlendirilmekte hem de çevre kirliliğinin önüne geçilmesi sağlanmaktadır

Biyokütle işlenmemiş doğal bir karbon kaynağıdır ve bunun yanı sıra çevre dostu tükenmez ve yenilenebilir bir enerji kaynağıdır.

Bizde bu yüksek lisans tezi kapsamında; biyokütle olarak bitkisel bir atık olan dolmalık biber saplarını kullandık ve biber sapları hidrotermal yöntemle biyokömür üretimi için ham madde olarak seçildi. Elde edilen hidrokömürün adsorpsiyon kapasitesi sulu çözüldüden ağır metal ve farmasötik madde giderimi ile araştırıldı. Optimum adsorbent miktarı; ağır metal ve farmakolojik madde için ayrı ayrı belirlendi. Doğal pH ortamında çalışıldı. Daha sonra elde edilen bu veriler ışığında izoterm, kinetik ve

termodinamik çalışmaları gerçekleştirildi. Bu çalışma ile hem atık maddeyi değerlendirme hem de su kirliliği gidermeyi amaçlamaktayız.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1.Çevre Kirliliği

Çeşitli kaynaklardan çıkan radyoaktif, katı, sıvı ve gaz halindeki kirletic maddelerin hava, su ve toprakta yüksek oranda birikmesi çevre kirliliği oluşmasına neden olmaktadır. Günümüzde çevre kirliliği etkilerinin artması ve bu etkilerin doğrudan insan sağlığı üzerinde yarattığı olumsuz sonuçlar nedeni ile çevre kirliliğinin önlenmesi ve bu yönde yapılması gereken çalışmalara verilen önem artmıştır.

Çevrenin temel unsurlarından olan doğa, kendine has fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklere sahiptir. Bu özellikler dikkate alındığında çevre kirliliği fiziksel, kimyasal ve biyolojik kirlenme bileşenlerinden oluşmaktadır.

Fiziksel kirlenme, çevreyi meydana getiren toprak, su ve havanın fiziksel özelliklerinin tamamının veya bir kısmının insan, hayvan ve bitki sağlığını tehdit edecek, olumsuz yönde etkileyecek biçimde bozulması olayıdır. Üretimde bulunan çeşitli fabrikaların sıvı atıklarının akarsu ve göllere boşaltılması, doğal erozyon ile toprakların göl ve denizlere taşınması açık kahverenginden, kırmızı-siyaha kadar değişen renk almasına neden olmaktadır. Bu olay suların fiziksel kirlenmesidir. (Akkaya 2012).

Kimyasal kirlenme, doğal çevreyi oluşturan toprak, su ve havanın kimyasal özelliklerinin canlıların hayati faaliyetlerini ve aktivitelerini olumsuz yönde etkileyecek biçimde bozulmasıdır. Örneğin; çeşitli fabrika katı ve sıvı atıklarının verimli tarım arazilerine veya akarsu ve nehirlerle boşaltılması söz konusu tarım alanlarının, akarsu ve göllerin zararlı kirleticilerle kirlenerek kimyasal kirlenmeye maruz kaldığını gösterir.

Biyolojik kirlenme, doğal ortamı oluşturan toprak, hava ve suyun çeşitli mikroorganizmalarla kirlenmesi ve dolayısıyla mikrobiyolojik yapının bozulması mikrobiyal kirlenmeyi, aynı ortamların mikroorganizmalarla kirlenmesi ise biyolojik kirlenmeyi tanımlar. Örneğin, tarım alanlarının kanalizasyon suyu ile sulanması veya kanalizasyon sularının akarsu, göl ve denizlere boşaltılması ile kanalizasyon sularında bulunan hastalık yapıcı mikroorganizmaların toprağa, suya ve atmosfere geçmesi bu ortamların mikrobiyolojik kirlenmesine yol açar.

Çevre kirliliği çeşitleri genel olarak; hava kirliliği, su kirliliği, toprak kirliliği, gürültü kirliliği ve görüntü kirliliği olarak sınıflandırılır. Çevre kirlilikleri doğaya zarar vererek doğrudan veya dolaylı olarak doğada yaşamını sürdüren tüm canlıların zarar görmesine neden olmaktadır. Günümüzde görüntü kirliliği, ışık kirliliği, elektromanyetik kirlilik de çevre kirlilikleri olarak karşımıza çıkmakta, bu çevresel kirlilikler yine insanlar tarafından oluşturularak insanların ve diğer canlıların zarar görmesine neden olmaktadır. Ayrıca çevrenin kirlenmesi, ekosistemin dengesini bozarak iklimsel değişikliklere sebep olmaktadır. (www.çevreonline.com)

2.2. Su Kirliliği

Suyun, bugün ve gelecekte bulunabilirliği herkesi ilgilendiren bir konudur. Su kaynaklarının gelecek için yönetimi, suyun daha verimli kullanımı ve su kalitesinin korunması yönündeki kaygılar bugünkü çabalara duyulan ihtiyacı arttırmaktadır. Çevredeki kirleticiler, güvenli içme suyu sağlamak ve sağlığı korumak için gerekli olan kaynakların kullanılamaz duruma gelmesine yol açmaktadır. Ülkemiz büyüme süreci içerisinde olup, hızlı nüfus artışı, endüstriyel, kentsel ve tarımsal faaliyetlerin yol açtığı çevre sorunları ve tahribatı sınırlı su kaynaklarının kirlenmesine ve erişilebilir suyun stratejik ve ekonomik bir sorun haline gelmesine neden olmaktadır. Bu durumdan ötürü, mevcut su kaynaklarının korunması ve atık suların geri kazanımı çok önem arz etmektedir (Aslan 2008).

Endüstriyel alandaki uygulamaların su kirliliği üzerindeki etkisi, diğer faktörlerden çok daha fazladır. Endüstri kuruluşlarının çevreye bıraktığı sıvı atıkların su, toprak ve bitki örtüsü üzerinde aşırı kirlenmelere ve doğa tahribine yol açtığı bilinmektedir. Sanayi tesislerinden herhangi bir işlemde geçirilmeden serbest bırakılan sıcak suların akarsulara karışması sonucu oluşan sıcaklık artışı ve renk değişimi gibi fiziksel faktörler ile ağır metal, boyar madde, pestisit ve deterjan gibi kimyasal faktörlerin oluşturduğu değişiklikler suyun kirlenmesine neden olmaktadır. Bunların hepsi doğrudan veya dolaylı olarak ekosisteme, canlı ve cansız varlıklara zarar vermektedir (Aydın 2009).

Bilindiği üzere insanların, içme, kullanma, endüstri ve tarımsal sulama gibi gereksinimleri karşılandıktan sonra su, çeşitli nitelik değişikliklerine uğramaktadır. Bunun da ötesinde, kullanımdan sonra su tekrar doğaya geri verilmekte ve böylece insan topluluklarının gereksinimlerini karşılamak için şiddetle ihtiyaç duyduğu ve niceliksel açıdan kısıtlı olduğu önemle vurgulanan su kaynakları, kirlenilerek kullanılabilirliği özelliğini yitirmektedir (Akikol 2005).

Temiz su kaynaklarının azalmasından dolayı çeşitli aktivitelerle kirletilmiş suların temizlenmesi önem arz etmektedir. Teknolojideki yeni gelişmeler, endüstriyel atıklarda bulunan organik ve inorganik kökenli iyonların ekolojik sisteme zarar vermeyecek şekilde elimine edilmesine ve çevreye yeniden kazandırılmasına yardımcı olmaktadır. Ancak bu temizleme teknolojilerinin ucuz, kolay uygulanabilir ve farklı endüstriyel atık tiplerine cevap verebilecek nitelikte olması gerekmektedir (Gündoğdu 2010).

Endüstriyel aktiviteler sonucunda suya karışan yaygın kirletici çeşitlerini; boyar maddeler, ağır metaller ve farmakolojik maddeler olmak üzere üç grupta toplayabiliriz.

Boyar maddeler başta tekstil olmak üzere kozmetik, boya, deri, gıda, plastik vs. gibi birçok endüstri alanında kullanılmakta olup bu maddelerin doğadaki su kaynaklarına etkileri bilimsel olarak kanıtlanmıştır. Boyar maddeler asidik, bazik, reaktif, dispers, azo, diazo, metal kompleks vb. olarak sınıflandırılmaktadır. Boyar madde içeren atık suyun alıcı ortamına ulaşmasından önce giderilmesi gereken en önemli fiziksel özelliği rengidir. Boyar maddenin suda çok az miktarının (bazı boyar maddeler için 1 mg/L'den daha az) bile çözünmüş olması onun renklenmesine yetmekte olup su kaynaklarının ışık geçirgenliği ve gaz çözünürlüğünün önemli ölçüde azalmasına neden olmaktadır (Akkaya 2012).

Çevre sularında zehirli özelliklere sahip ağır metallerin bulunması birçok yaşam türü için önemli bir tehlike oluşturmaktadır. Bu sulara bulunan organik kirleticilerin biyolojik olarak bozundurularak zararsız hale getirilebilmesi olası iken, ağır metallerin bu yol ile zararsız bileşimlere dönüşmesi söz konusu değildir. Bu özelliğinin de katkısıyla ağır metal kirliliği içeren atık su, insan ve çevre sağlığı için oldukça tehlikeli olmaktadır (Özer 2000). Ağır metaller solunum, sindirim ve cilt yoluyla bünyeye alınabilir. Bunların bazıları canlı organizmalar tarafından kullanılmazlar. Bu tür ağır metaller canlı bünyesinde birikme dışında yenilen canlı organizmalarla da taşınır (<http://www.epa.gov>).

İlaç sektörü, son 40 yılda hızlı gelişme gösteren bir endüstri koludur. Ancak, ilaçların üretildiği veya tüketildiği alanlarda oluşan ilaç kaynaklı atıklar, özellikle gelişmekte olan ülkelerde, atık yönetiminde hak ettiği önemi kazanamamıştır. Hastaneler, poliklinikler, laboratuvarlar, veteriner klinikleri ve diğer sağlık birimleri ilaç kaynaklı atıkların yönetimi ile ilgili birimler oluşturarak bu konuyu özenle ele almalıdır (Saygı ve ark. 2012). İlaçlar, kolay içilebilmeleri ve uzun süre depolanabilmeleri amacı ile mümkün olduğu kadar dayanıklı ve sıvı fazda hareketlilikleri yüksek olacak şekilde üretilirler. Bu özelliklerinden dolayı, ilaç içindeki aktif maddeler ve biyotransformasyon

ürünleri ekosistemde birikerek çeşitli etkilere sebep olabilirler. Antibiyotikler, anti bakteriyel ilaçlar, ağrı kesiciler ve ateş düşürücü ilaçlar, beta-blokerler, kolesterol ilaçları, sito-statik ilaçlar, sentetik steroidler v.b. çeşitli araştırmalarla ekosistemde tespit edilen ilaçlardır (Ruhoy ve Daughton 2008; Duong ve ark. 2008). İlaç üretim aşamasında kullanılan etken maddeleri veya sentezlerde yan ürün olarak elde edilen bir takım kimyasalların atık olarak çevreye geçtiklerinde ortaya çıkabilecek olası zararlı etkilerinin değerlendirilmesi, bu maddelerin yeraltı ve yerüstü su kaynaklarına geçen miktarlarının izlenmesi, yakın gelecekte ciddi problemlerin önlenmesi açısından önem verilmesi gereken bir konudur (Larsson ve ark. 2007). Ancak, kullanılmayan veya tüketim tarihi geçmiş ilaçlar çöp kutusuna ya da tuvaletlere dökülerek (Seehusen ve Edwards 2006); deriye uygulanarak kullanılan ilaçlar banyo yapılırken yıkama suyuna karışarak; oral yolla alınmış ilaçların bir kısmı ise, bağırsaklardan emilmeden; emilen ilaçların kendileri veya metabolitleri de idrar ya da dışkı ile kanalizasyon suyuna karışarak ekosistem açısından tehlikeli bir kirlenici halini alır. Diğer atıklar gibi farmakolojik atıkların yönetimi hususu da, bu konuda farkındalık yaratılamamış olması, yetişmiş elemanın olmayışı ve finansal kaynakların yetersizliği nedeniyle sorun teşkil etmektedir. Bu tip atıkların su kaynaklarından uzaklaştırılması, hem halk sağlığı hem de ekosistem üzerinde doğrudan etkileri nedeniyle önemlidir (Ekedahl 2006).

Su kirliliğini önlemek amacıyla uygulanan çok sayıda yöntem bulunmaktadır. Atık suların kurşun gideriminde ve farmakolojik madde gideriminde kullanılan metotlar, çöktürme, koagülasyon, iyon değiştirme, ters osmoz, elektro-diyaliz, kimyasal indirgeme ve yükseltgeme, çözücü ekstraksiyonu ve adsorpsiyondur (Peters, 1996). Bu yöntemlerin uygulanmasındaki zorluklar ve ekonomik olmamaları gibi nedenlerden dolayı, çevreye duyarlı, ucuz materyallerin adsorbent olarak kullanıldığı sistemlere ihtiyaç duyulmuştur. Bu sistemlerden biri olan adsorpsiyon yöntemi kirlilik gidermede kullanılan ekonomik, kolay uygulanabilir olması sebebiyle etkili bir yöntemdir.

2.3.Adsorpsiyon hakkında genel bilgi

Adsorpsiyon sıvı-sıvı, gaz-sıvı, gaz-katı veya katı-sıvı gibi ikili fazlar ara yüzeylerinde gerçekleşen kütle transferi olayıdır. Adsorpsiyon olayında yüzeyde tutulan maddeye ‘adsorplanan’, yüzeyinde tutunulan maddeye ise ‘adsorbent’ denir. Adsorbent ve adsorplananların özellikleri içerdikleri bileşenlere özgüdür. Eğer katı yüzey ve adsorbent molekülleri arasındaki etkileşim fiziksel karaktere sahipse bu fiziksel adsorpsiyon olarak adlandırılır. Bu durumda Van der Waals etkileşimleri vardır ve

işlem tersinir (geri dönüşümlü) dir. Diğer yandan eğer adsorbe edilen moleküllerle katı yüzey arasındaki çekim kuvvetleri kimyasal bağlarla bağlıysa bu tutunma işlemine kimyasal adsorpsiyon denir (Gisi, S 2016)

Adsorpsiyon yöntemi uygulaması basit, hızlı, ekonomik, giderimde etkin ve zararlı yan ürünler oluşturmaması gibi nedenlerden dolayı atık sulardan kirlilik gideriminde sıklıkla tercih edilmektedir. Ayrıca, adsorpsiyon sonrasında hem adsorplayıcı hem de kirlilik yaratan türün yeniden kazanılıp değerlendirilebilir olması adsorpsiyonu diğer yöntemlerden üstün kılmaktadır. (Elmas, A 2014)

2.3.1.Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Adsorbentin yüzey alanı

Adsorpsiyon işleminde adsorbentin spesifik yüzey alanı, adsorpsiyon yüzdesini etkilemektedir. Adsorbentin toplam yüzey alanının adsorpsiyonda kullanılabilir kısmına "spesifik yüzey alanı" denir (Koçer 2013). Adsorpsiyon bir yüzey işlemi olduğundan, adsorpsiyon büyüklüğü spesifik yüzey alanı ile orantılıdır (Serin 2010). Adsorbentin yüzey alanı arttıkça adsorplanan madde miktarı da artmaktadır. (Koçer 2013)

Adsorbentin gözenek büyüklüğü

Adsorbent, mikro, mezo veya makro gözenekli yapılara sahip olabilir. Mikro gözeneklerin adsorbent içerisinde fazla yer tutması, yüzey alanının büyük olmasını sağlamaktadır. Böylece küçük moleküller kolay adsorbe edilir. Adsorbentte makro gözeneklerin geniş hacimde bulunması ise, hacimce büyük moleküllerin tutulması için uygundur. (Koçer 2013)

Adsorbentin tanecik boyutu

Adsorbentin tanecik büyüklüğü, adsorpsiyon hızını etkilemektedir. Adsorbentin adsorplama hızı, parçacık boyutu azaldıkça artmaktadır. Adsorpsiyon işleminde kullanılan adsorbentin boyutu küçüldükçe, yüzey alanı artacaktır ve dolayısı ile adsorplanan miktar da artacaktır. Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan toz adsorbentin adsorplama hızı, büyük parçalar halindeki adsorbentin adsorplama hızından daha büyüktür (Kule 2014).

Adsorbatın çözünürlüğü

Adsorpsiyonu etkileyen önemli faktörlerden biri de adsorbatın çözünürlüğüdür. Çözünen maddenin adsorpsiyon hızı ile sıvı fazdaki çözünürlüğü arasında ters bir ilişki vardır. Buna Lundelius kuralı denilmektedir. Çözeltideki çözünürlük arttıkça çözücü çözünen arasındaki bağ kuvvetlenir ve adsorpsiyon derecesi düşer (Gündüzoğlu 2008). Organik bileşiklerde zincir uzunluğunun artması ile bileşiğin karbon atomları sayısı artmaktadır. Karbon sayısının artması organik bileşiğin çözünürlüğünü azaltacak ve adsorpsiyonu olumlu yönde etkileyecektir. Bu kural, Traube's kuralı olarak bilinmektedir. (Kule 2014)

Adsorbatın iyon yükü

İyonlaşma arttıkça, adsorpsiyon azalır. Yüklü moleküllerin adsorpsiyonu nötral moleküllere göre daha azdır (Kıvanç 2011).

Polarite

Adsorpsiyonda polaritenin etkisi benzer benzeri çözer prensibine dayanmaktadır. Örneğin, polar bir çözünenin polar bir adsorbent tarafından adsorpsiyonu, polar olmayan bir çözücüden daha kolay olmaktadır (Arslanoğlu Işık 2012).

Çözelti pH'ı

Adsorpsiyonun gerçekleştiği çözelti pH'ı adsorpsiyonu etkiler. Hidronyum ve hidroksil iyonları kuvvetle adsorplandıklarından dolayı diğer iyonların adsorpsiyonu çözelti pH'ından etkilenir (Serin 2010). Yüksek pH ortamında adsorbent yüzeyi daha negatif hale gelir ve yüzeyde pozitif yüklü bir adsorbatın adsorpsiyonu daha fazla gerçekleşir. Düşük pH ortamında ise adsorbent yüzeyi daha pozitif hale gelir ve negatif yüklü bir adsorbatın adsorpsiyonu daha fazla meydana gelir. Ayrıca ortamın pH'ı pozitif ve negatif adsorbat moleküllerinin iyonlaşarak çözünmesini de etkiler. Bazı maddeler düşük pH'da daha çok iyonlaşırken, bazıları da yüksek pH'da iyonlaşarak daha fazla adsorpsiyona neden olurlar (Koçer 2013) . Bu nedenle maksimum adsorpsiyonun gerçekleşeceği pH değeri belirlenmelidir.

Ortam sıcaklığı

Sıcaklığın etkisi, adsorpsiyonun ekzotermik ve endotermik olmasına bağlıdır. Adsorpsiyon ekzotermik olduğunda sıcaklığın artması adsorplanan madde miktarını

azaltır. Adsorpsiyon endotermik olduğunda sıcaklığın artmasıyla adsorplanan madde miktarı artar (Gündüzoğlu 2008).

Karıştırma hızı

Adsorpsiyon hızı sistemin karıştırma hızına bağlı olarak ya film difüzyonu ya da gözenek difüzyonu ile kontrol edilir. Düşük karıştırma hızlarında tanecik etrafındaki sıvı film kalınlığı fazla olacak ve film difüzyonu hızı adsorpsiyonu sınırlayan etmen olacaktır. Eğer sistemde yeterli karışım sağlanır ise, film difüzyon hızı, hızı sınırlandıran etmen olan gözenek difüzyon noktasına doğru artar. Genelde gözenek difüzyonu yüksek hızda karıştırılan kesikli sistemlerde adsorpsiyon hızını sınırlayıcı etmen olabilmektedir. (Kıvanç 2011)

Temas süresi

Adsorplama ile temas süresi ilişkisi ele alındığında başlangıçta mevcut olan yüksek yüzey alanı sonucunda adsorplanan miktarda bir artış beklenmektedir. Süre ilerledikçe azalan yüzey nedeniyle yani adsorbat miktarının azalmasına bağlı olarak adsorplama oranının düşmeye başlaması gerekmektedir. Doygunluk değerine ulaşılmasıyla birlikte adsorplama dış yüzey yerine adsorbentın gözeneklerinde gerçekleşmekte ve iç yüzey alanının daha az olması nedeniyle, artan temas süresi, adsorplamanın azalmasına yol açmaktadır(Kule 2014)

2.3.2.Adsorpsiyon İzotermi

Sabit sıcaklıkta adsorbe edilen madde miktarı ile denge çözeltisindeki konsantrasyonu arasındaki ilişki adsorpsiyon izotermi olarak adlandırılır. Denge izoterm denklemleri, deneysel adsorpsiyon verilerini tanımlamak amacıyla kullanılır. Farklı modellerden elde edilen parametreler adsorpsiyon mekanizması ve adsorbentın, adsorblananı tutma ve yüzey özelliği hakkında bilgiler vermektedir (El Nemr 2009). Aşağıda bu modeller arasından Langmuir, Freundlic izoterm denklemleri açıklanmıştır.

Kesikli (batch) reaktör çalışmasında, adsorbentın üzerinde tutulan boyanın miktarını bulabilmek için kütle dengesi ilişkisinden yararlanılır (Denklem 2,1)(El Nemr 2009)

$$q_e = (C_0 - C_e) \times \frac{V}{W} \quad (2.1)$$

q_e : Adsorbent üzerinde tutulan maddelerin konsantrasyonu (mg/g, meq/g)

W : Kullanılan adsorbentin miktarı (g)

V : Çözeltinin hacmi (L)

C_0 : Çözeltinin ilk konsantrasyonu (mg/L, meq/L)

C_e : Çözeltinin son konsantrasyonu (mg/L, meq/L)

2.3.2.1. Langmuir izotermi

Langmuir izotermi, sıvı çözeltilerden kirleticilerin adsorpsiyonunda en çok kullanılan izotermdir. Kirleticininin adsorbent yüzeyindeki belirli homojen bölgelere (aynı bölgelerde sınırlı sayıda) tek tabaka halinde adsorpsiyonu için geçerlidir (Khaled 2009).

Langmuir izotermi için türetme yapılırken şu varsayımlar geçerlidir:

1. Adsorplananın bütün yüzeyi, adsorpsiyon için eşit aktiviteye sahiptir.
2. Adsorplanmış moleküller arasında etkileşme yoktur.
3. Bütün adsorpsiyon aynı mekanizma ile gerçekleşir.
4. Yüzeyin her noktası aynı özelliktedir.
5. Adsorplanan gaz tabakasının katı üzerindeki kalınlığı, en fazla monomoleküler bir tabaka olabilir.
6. Adsorpsiyon ilk başladığında yüzeye çarpan her molekül yüzeyde tutunabilir. Fakat adsorpsiyon ilerledikçe ancak yüzeyin örtülmemiş kısmına çarpan moleküller adsorbe edilebilir.
7. Desorpsiyon hızı yalnızca adsorplanmış madde miktarına bağlıdır (Aşkın 1994).

Langmuir izotermi aşağıdaki gibi ifade edilmektedir (Denklem 2,2);

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{Q_0} + \frac{1}{Q_0} * K_L \quad (2.2)$$

C_e : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L)

q_e : Birim adsorbent üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)

Q_0 : Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

K_L : Langmuir sabiti (L/mol veya L/mg)

Adsorpsiyon deneylerinden elde edilen verilere göre C_e/q_e 'ye karşı C_e grafiği çizilerek grafiğin eğiminden $1/Q_0$ ve kesim noktasından $1/Q_0 \cdot K_L$ belirlenebilir

R_L (boyutsuz sabit ayırma faktörü) ile Langmuir izoterminin önemli özellikleri açıklanabilir. (Vasanth Kumar 2007).

R_L ve K_L arasındaki ilişki şu şekildedir (Denklem 2.3);

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

C_0 : Adsorplanan maddenin başlangıç konsantrasyonu (mg/L)

2.3.2.2. Freundlich izotermi

Freundlich izotermi, adsorpsiyon sürecini tanımlayan ilk denklemdir. Ampirik bir denklem olan izoterm heterojen sistemin özelliklerini tanımlamada kullanılır.

Freundlich izotermi, işgal edilen bölgelerdeki artış ile adsorpsiyon entalpisinin logaritmik olarak azaldığını varsaymaktadır. Freundlich bu izotermi heterojen yüzeyler için önermiştir (El Nemr 2009, Ip 2009).

Freundlich izotermi aşağıdaki şekilde ifade edilir (Denklem 2,4);

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

q_e : Birim adsorbent üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)

K_f : Deneysel olarak belirlenen adsorpsiyonun kapasitesini gösteren sabit

n : Adsorpsiyonun şiddetini gösteren sabit (Freundlich izotermi sabiti)

C_e : Denge halinde çözeltideki adsorbat konsantrasyonu, (mg/L veya mol/L)

Freundlich denkleminin her iki tarafının ln alınırsa, Denklem 2,5 biçimini alır:

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (2.5)$$

Burada, $\ln q_e$ değerlerine karşı $\ln C_e$ değerleri grafiği çizilerek K_f ve n Freundlich sabitleri bulunur. Grafiğin eğiminden $1/n$ ve kesim noktasından K_f belirlenir.

$0 < 1/n < 1$ değeri adsorpsiyon işleminin elverişli olduğunu göstermektedir (Sivaraj, R 2001) eğer n değeri $n=1$ ise adsorpsiyon doğrusal, $n < 1$ ise adsorpsiyon işlemi kimyasal, $n > 1$ ise fiziksel adsorpsiyona uygundur (Khaled 2009) .

2.3.3. Adsorpsiyon kinetiği

Adsorpsiyon hızını tahmin etmede yardımcı olan kinetik parametreleri adsorpsiyon sürecini tasarlamada ve modellemede önemli bilgiler verir. Çeşitli modeller adsorbent üzerindeki adsorpsiyon mekanizmasını ifade etmek için kullanılır (Ho 1999) .

Aşağıda kinetik modellemelerin açıklaması yapılmıştır.

2.3.3.1. Yalancı (psödö) birinci dereceden kinetik model (Lagergren eşitliği)

Yalancı birinci derece kinetik model denklemi kullanılarak adsorpsiyonun hız sabitlerini bulmak mümkündür. Yalancı birinci dereceden kinetik eşitliği Denklem 2.6'da verilmiştir (Ho 1999, Sulak 2007).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (2.6)$$

Denklem 2.6 sınır şartlarında $t=0$ 'dan $t=t$ 'ye ve $q_t=0$ 'dan $q_t=q_t$ 'ye integrali alınıp lineer durumlar göz önünde bulundurularak yeniden düzenlenirse Denklem 2.7 elde edilir;

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 t}{2.303} \quad (2.7)$$

Denklemini $\ln$ 'e çevirecek olursak;

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad \text{Elde edilir.} \quad (2.8)$$

q_e : Dengede birim adsorbent başına adsorplanan miktar, (mg/g)

q_t : Herhangi bir t anında birim adsorbent başına adsorplanan miktar, (mg/g)

k_1 : Yalancı birinci mertebeden adsorpsiyon hız sabiti, (dk^{-1})

Bu eşitliğe göre $\ln(q_e - q_t)$ ve t 'ye karşı grafiğe geçirilirse lineer doğrunun eğimi bize k_1 değerini verecektir.

2.3.3.2. Yalancı (psödö) ikinci dereceden kinetik model (Ho-McKay)

Adsorpsiyon kinetik verilerinin analizinde kullanılan diğer bir kinetik modeldir. Aşağıdaki şekilde ifade edilir (Denklem 2,9) (Sulak 2007);

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (2.9)$$

Bu eşitlik sınır değerlerde integrali alındığında Denklem 2.10 elde edilir.

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} k_2 t \quad (2.10)$$

Bu eşitlik ters çevrilip düzenlenirse yalancı ikinci dereceden lineerleştirilmiş Denklem 2.11 elde edilir.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (2.11)$$

k_2 : Yalancı ikinci mertebeden hız sabitidir (g.mg/dk)

q_e : Dengede adsorplanan madde miktarı (mg/g) q_t : t

anında adsorplanan madde miktarı (mg/g)

Denklemdaki $k_2 q_e^2$ ifadesi başlangıç adsorpsiyon hızını göstermektedir. Bu eşitliğe göre (t/q_t) - t grafiğe geçirilirse k_2 hesaplanır.

2.3.3.3. Parçacık içi difüzyon modeli

Çoğu adsorplanan madde, çözelti kütesinden katı faz içerisine parçacık içi difüzyon/taşıyım süresi ile taşınmaktadır. Bu süreç, özellikle hızlı karıştırılan kesikli reaktörlerde çoğu adsorpsiyon işlemleri için hız sınırlayıcı bir basamaktır (El Nemr

2009) . Bu nedenle adsorpsiyon işlemi, parçacık içi difüzyon modeli uygulanarak izlenebilir ve hız kontrol basamakları belirlenebilir(Mohanty 2005) .

Partikül içi difüzyon modeli (Denklem 2.12);

$$q_t = k_p t^{\frac{1}{2}} + C \quad (2.12)$$

q_t = t zamanında birim adsorbent başına adsorplanan adsorbat miktarı (mg/g)

k_p = Molekül içi difüzyon hız sabiti (mg/g.dk^{-1/2})

$t^{1/2}$ = Yarı zaman (dk^{1/2})

C= Sınır tabaka kalınlığı

Denklem 2.12'e göre $t^{1/2}$ 'ye karşı q_t değerleri grafiğe geçirilirse eğimden k_p ve kesim noktasından C değerleri belirlenebilir (Gundogdu 2012).

Bu eşitliğe göre, q_t 'nin $t^{1/2}$ 'ye karşı grafiğinde çoklu korelasyon gözlenebilir. İlk keskin bölüm, film difüzyonunu veya anlık adsorpsiyon bölümünü gösterir. İkinci bölüm, parçacık içi difüzyonun hız kontrol derecesi olduğu daha ileri bir adsorpsiyon bölümüdür. Üçüncü bölüm ise final denge bölümüdür. Bu bölümde parçacık içi difüzyon, çözeltide çok az kalan madde derişiminden dolayı yavaşlamaya başlamaktadır. C değeri arttıkça kütle transferine karşı direnç de artmaktadır (El Nemr 2009).

2.3.4.Adsorpsiyon termodinamiği

Adsorpsiyon sırasındaki entalpi değişimi (ΔH^0), entropi değişimi (ΔS^0), serbest enerji değişimi (ΔG^0) ve termodinamik denge sabiti denge sabiti (K) belirlenerek adsorpsiyon olayı termodinamik olarak incelenir. Serbest enerjinin entalpi ve entropi cinsinden ifadesi Denklem 2.12'de verilmiştir (Bhatnagar 2008).

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (2.13)$$

Gibbs serbest enerjisi termodinamik denge sabiti K ile bağlantılıdır. Denklem 2.14 kullanılarak denge sabiti K hesaplanır.

$$K = q_e / C_e \quad (2.14)$$

K: Adsorpsiyon denge sabiti

q_e : Adsorbentin birim kütlesinde tutulan madde miktarı (mg/g)

C_e : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan boyar madde konsantrasyonu (mg/L)

Yukarıdaki denklem yardımı ile bulunan K aşağıdaki Denklem 2.15'ye yerleştirilerek adsorpsiyonun standart Gibbs serbest enerjisi bulunur.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (2.15)$$

K: Adsorpsiyon sisteminin izoterminden elde edilen adsorpsiyon denge sabiti

ΔG° : Serbest enerji değişimi

R: Evrensel gaz sabiti (8,314 J/molK)

T: Mutlak sıcaklık (K)

ΔH° : Entalpi değişimi (kJ/mol)

ΔS° : Entropi değişimi (kJ/mol.K)

$$\ln K = -\frac{\Delta G^\circ}{R} \frac{1}{T} = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (2.16)$$

Denklem 2.16'ye göre $\ln K$ değerleri $1/T$ 'ye karşı grafiğe geçirilmesiyle oluşan doğrunun eğimi ΔH° 'ı, kesişim noktası ise ΔS° 'yi verir.

ΔH° 'ın pozitif değerleri adsorpsiyonun endotermik, ΔS° 'nin pozitif değerleri ise katı/çözelti ara yüzeyindeki rastlantısallığın artışı, ΔG° 'nin negatif değerleri adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir (Liang 2010, Angın 2014). Ayrıca Gibbs serbest enerji değeri -20 kJ/mol ve 0 kJ/mol arasında ise adsorpsiyonun fiziksel, -80 kJ/mol ve -400 kJ/mol arasında ise adsorpsiyonun kimyasal olduğunu göstermektedir. (Uğurlu 2009)

Yukarıda belirttiğimiz adsorpsiyon parametrelerini biyokütle olarak tercih ettiğimiz biber sapını hidrotermal yöntemle hidrokömüre dönüştürdükten sonra adsorpsiyon parametrelerini uyguladık.

2.4.Hidrotermal karbonizasyon (HTK)

Hidrotermal karbonizasyon işleminin tarihi 1910'lara kadar uzanmaktadır. 1913 yılında Bergius ve çalışma arkadaşları selülozun kömür benzeri yapılara hidrotermal dönüşümüyle ilgili çalışmalarını yayınlamışlardır (Bergius ve ark. 1913). 1932 yılında Berl ve Schmidt çeşitli biyokütleleri 150 – 350 °C sıcaklık aralığında hidrotermal karbonizasyon işlemini uyguladılar (Berl ve ark. 1932). Daha sonra Schuhmacher ve arkadaşları hidrotermal karbonizasyon işlemine pH etkisini inceledi ve C/H/O kompozisyonlarındaki değişimlerden farklı bozunma mekanizmaları buldular. (Hu vd. 2008).

Hidrotermal karbonizasyon işlemi temel olarak kapalı bir kap içerisinde biyokütlenin belirli sıcaklık ve basınç altında elde edilmesi ile gerçekleşir ve bu yöntem biyokütle dönüşüm yöntemlerinden biridir. Farklı reaksiyon mekanizması ve deneysel şartlar göz önüne alındığında iki farklı hidrotermal karbonizasyon işlemi mevcuttur. Bunlardan birincisi yüksek sıcaklık (300 – 800 °C) ve basınçta gerçekleştirilen hidrotermal karbonizasyon ve ikincisi 300°C sıcaklığın altında gerçekleştirilen hidrotermal karbonizasyon şeklindedir. Yüksek sıcaklıkta yapılan işlemler ile nano yapıları karbon malzemeler elde edilirken, düşük sıcaklıkta yapılan hidrotermal karbonizasyon ile nano yapıları karbon ürünler yanında kömür benzeri ürünlerde elde edilebilmektedir. HTK işleminde basınç kendiliğinden oluşmaktadır. (Aydıncak 2012)

2.4.2 HTK'da Kullanılan Biyokütle

Biyokütle, yeşil bitkilerin güneş enerjisini fotosentez yolu ile kimyasal enerjiye dönüştürerek depolaması sonucu meydana gelen biyolojik kütle ve buna bağlı her türlü yeşil bitki ve hayvan atıkları gibi organik madde kaynakları olarak tanımlanabilir (Wannapeera et al. 2011).

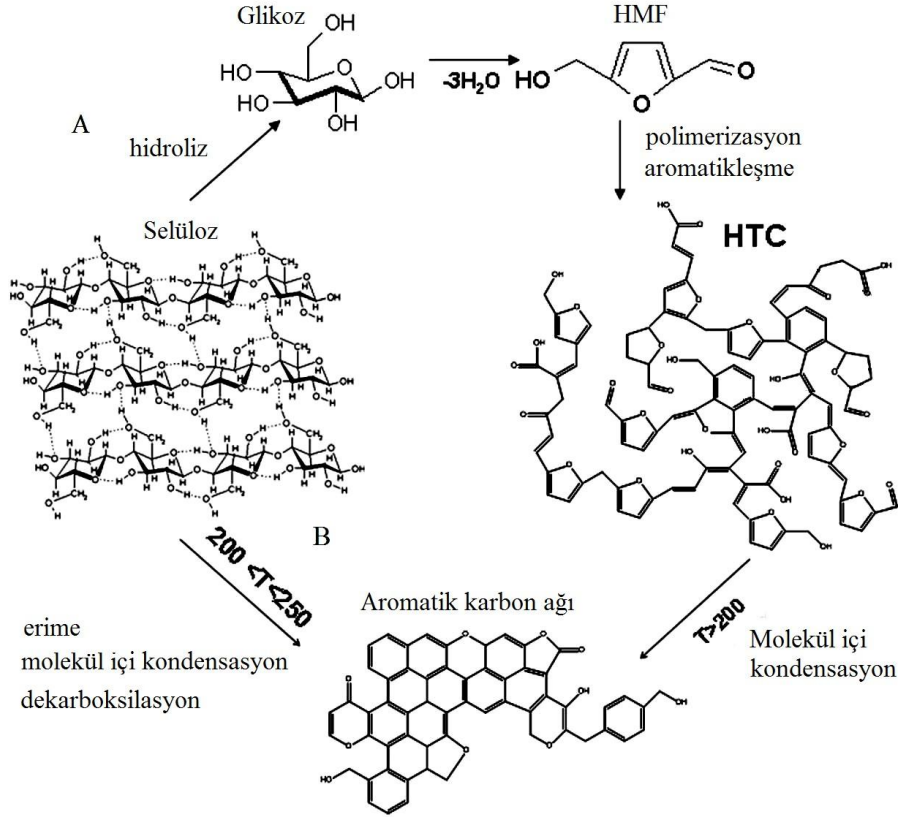
Biyokütle, bol bulunması, her yerde yetiştirilebilmesi, çevrenin korunmasına katkı sağlaması ve atık halinin dahi değerlendirilebilir olması sebebiyle oldukça önemli yenilenebilir bir enerji kaynağıdır. Biyokütleyle örnek olarak orman atıkları, otlak atıkları, kâğıt atıkları, kendini yenileyebilen bitkiler, hasat edilebilen bitkilerin kullanımından sonra geriye kalan ürünler (dal, saman, kök, kabuk vb.), hayvansal atıklar (gübre, kesim atıkları, hayvansal yağlar), algler, kanalizasyon atıkları ve

endüstriyel atıklar verilebilir. Biyokütle dönüşüm yöntemleri; fiziksel, biyolojik ve kimyasal dönüşümler olarak üç ana grup altında toplanabilir (Parikka 2004). Biyokütle dönüşümü için, uygulanan dört ana termokimyasal yöntem mevcuttur. Bunlar yanma, gazlaştırma, sıvılaştırma ve pirolizdir. Hepsinde farklı reaktörler kullanılmakta ve farklı işletim koşullarında çalışılmaktadır. Bunların sonucunda ise farklı özelliklere sahip ürünler elde edilmektedir (Bridgwater 1991). Son yıllarda hidrotermal yöntemler öne çıkmaktadır. Hidrotermal dönüşüm, süperkritik şartlarda, kritik altı şartlarda ya da ılıman şartlarda gerçekleştirilebilmektedir.

2.4.3.Lignoselülozik malzemelerden elde edilen HTK ürünlerinin mekanizması

Lignoselülozik biyokütle daha öncede belirtildiği gibi Dünya üzerinde en çok bulunan yenilenebilir enerji kaynağıdır ve temel olarak selüloz, hemiselüloz ve ligninden oluşan karmaşık yapıda bir malzemedir. Polisakkarit sınıfına giren selüloz ve hemiselüloza göre lignin, çapraz bağlı üç boyutlu bir yapı gösterir ve hidrofobik bir yapıya sahiptir. Lignin ve hemiselülozun bozunması selüloza göre çok daha kolaydır (Pandey ve Kim 2011).

Düşük sıcaklıkta glikozdan elde edilen ürün polifuranik yapı gösterirken, aynı sıcaklıklarda selülozdan elde edilen üründe bu durum gözlenmemiştir. Buna karşın lignoselülozik biyokütleden elde edilen ürün daha gelişmiş bir aromatik yapı gösterir ve bu yapı işlemin çok daha erken basamaklarında ortaya çıkmaktadır. Bu nedenle ılıman hidrotermal şartlarda selülozun klasik pirolizde olduğu gibi dönüşüm gösterdiği düşünülmektedir. Selülozun 180 – 250 °C sıcaklık aralığında moleküller arası kondensasyon ve dekarboksilasyon ile aromatik bir karbon ağına dönüştüğü düşünülmektedir.



Şekil 2.1 Falco ve arkadaşları tarafından önerilen mekanizmanın şematik gösterimi (Falco vd. 2011)

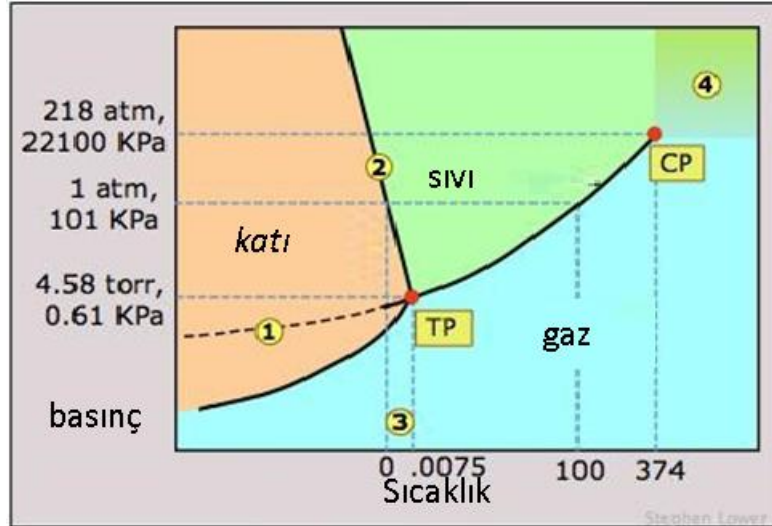
2.4.4. Biyokütlenin hidrotermal yöntemle hidrokömüre dönüşümü

2.4.4.1. Kritik altı ve kritik üstü suyun termofiziksel özellikleri

Suyun kritik noktası 374 °C ve 22100 KPa'dır. Kritik noktasının altındaki sıvı su kritik altı ve üstündeki de süperkritik su adını alır.

Isı uygulanması ile suyun H-bağı güçsüzleşmeye başlar ve suyun asidik hidronyum iyonları (H_3O^+) ve bazik hidroksil iyonlarına (OH^-) çözünmesi gerçekleşir. Kritik nokta civarında her bir maddenin hidrojen bağlarının sayısız yapısı büyük ölçüde değişir.

Hidrotermal işlem, yüksek sıcaklık ve basınçtaki suyun özelliklerine bağlıdır. Şekil 2,2, suyun faz diyagramını göstermektedir.



Şekil:2.2 Su faz diyagramı <http://chemwiki.ucdavis.edu/>

1 ile gösterilen çizgi süper soğutulmuş suyun buhar basıncını gösterir. Katı ve sıvı bölgeleri ayıran 2. Hattın eğimi negatiftir. 3. bölgede suyun üçlü noktası (TP) donma noktasının sadece 0,0075 ° C üstündedir. Sadece bu sıcaklık ve basınçta, su her üç fazda da bulunabilmemektedir. Sıvı ve buhar fazı arasındaki ayırım, kritik nokta (CP) sıcaklığının 374 °C' nin üzerinde gözlenmemektedir.

2.4.4.2. Hidrotermal sıvılaşma

Hidrotermal dönüşüm, 200-350 ° C sıcaklık aralığında uygulanırsa bu sıcaklık ve buna tekabül eden basınçlarda (5-20 MPa), biyo-yag olarak adlandırılan yüksek viskoz bir yağ oluşur. Bu şekilde yapılan işleme hidrotermal sıvılaştırma (HTL) işlemi denir (Kruse et al. 2013). Biyokütlenin hidrotermal sıvılaştırma mekanizmaları halen tam olarak anlaşılamamaktadır.

2.4.4.3. Hidrotermal gazlaşma

Hidrotermal gazlaştırma yöntemi, alt ve üst kritik su koşullarında biyolojik kütlenin gaz halindeki ürünlere dönüştürülmesine dayanır. Çalışma sıcaklığı, ürün gazı ve süreç verimliliği açısından çok önemli bir parametreye sahiptir. 374 ° C'nin altında, biyokütle hidrolizi yavaşlar ve ürün gazlarının oluşumu için katalizörler gerekir. 374-500 °C'de süperkritik su organik biyokütle bileşenlerini eritir ve metal katalizörlerin varlığında gazlaştırma reaksiyonlarını kolaylaştırır. Daha yüksek sıcaklıklarda (500-700 °C) su, organik karbonu inorganik karbondioksit dönüştürerek ve hidrojen gazı serbest bırakarak oksitleyici bir madde olarak yeterince etkili olabilmektedir. (Onwudili et al, 2009).

2.4.4.4. Hidrotermal karbonlaştırma

Hidrotermal karbonizasyon, biyokütleden kömür benzeri bir katı ürün üreten termokimyasal bir dönüştürme işlemidir. Hidrotermal Karbonlaştırma (HTK) yaş biyokütlenin ve atıksuların dönüşümü için kullanılan, çevre dostu ve pahalı olmayan termokimyasal bir dönüşüm prosesidir. Etkin biyokütle dönüştürme teknolojilerine duyulan ihtiyaç nedeniyle popüler olmuştur. Yeni araştırma projeleri, fizibilitesini değerlendirmek ve ilave olası uygulamaları bulmak için yürütülmektedir (Bhaskar ve diğerleri, 2011).

Biyokütleyi kapalı bir reaktörde suya daldırıp, otojenik basınçlar altında yüksek sıcaklıklara (180 - 280 °C) kadar geniş bir zaman ölçeği aralığında (birkaç dakika ile birkaç saat arasında) ısıtmak suretiyle sağlanır.

2.8.Hidrotermal karbonizasyonun avantajları

- HTC işleminde kullanılan enerji miktarı ve çalışma şartları çok daha ılımandır
- Sulu fazda sentez yapılmaktadır ve zehirli çözücülere ihtiyaç duyulmaz
- Karbon kaynağı olarak yenilenebilir ve sürdürebilir giriş maddeleri olan biyokütle kullanılmaktadır.
- Giriş maddesi olarak kullanılan malzemelerin ucuz olması ve işletim maliyetlerinin düşük olması sebebiyle mali açıdan ucuz bir yöntemdir.
- Tek basamakta gerçekleşen bir işlemdir.
- Sentezlenen ürünler kullanılacak alana göre istenilen şekilde işlevsel hale
- Getirilebilir ya da başka malzemelerle birlikte kullanılabilir.
- Elde edilen karbon malzemeler için, ileri bir saflaştırma işlemine ihtiyaç duyulmaz.
- Ölçeklendirmeye uygun bir yöntemdir ve büyük çaplı sentez yapılmasına olanak verir.

- Sentez sırasında, diğer işlemde bulunması gereken ilave soğutma sistemlerine ihtiyaç duyulmaz

2.5. Çalışmada kullanılan bitki ve adsorplananlar hakkında genel bilgiler

2.5.1. Biber sapı hakkında genel bilgi

Biber, patlıcangiller familyasından Capsicum cinsini oluşturan, aynı adla anılıp tazeysken yeşil ve çoğu zaman acı meyveleri olan bitki türlerine verilen addır. (http://www.tarimkutuphanesi.com/BIBER_YETISTIRICILIGI_00026.html)

Biberin anavatanının Amerika'nın tropik ve subtropik ülkeleri olduğunu bildiren(Şalk ve ark. 2008). Türkiye dünyanın önemli biber üreticisi ülkelerinden biridir. Dünyada üretilen 27,1 milyon ton biberin yaklaşık % 6,5'i ülkemizde üretilmektedir. Türkiye biber üreticisi ülkeler arasında Çin ve Meksika'dan sonra üçüncü sırada yer almaktadır. Bunu Endonezya, İspanya, ABD, Nijerya ve diğer ülkeler takip etmektedir (Anonymous, 2009).

Biber, Dünyada ve Ülkemizde değişik şekillerde yoğun olarak tüketilen önemli bir sebze türüdür. Ülkemizin her bölgesinde az veya çok biber yetiştiriciliği yapılmaktadır. Taze tüketimin yanında, toz biber, salça, közleme, sos, turşu ve ana yemeklerin içerisinde çok değişik şekillerde değerlendirilmektedir.

Yurt dışına taze, turşu, salça, kurutulmuş halde, kırmızı toz biber ve közlenmiş biber olarak ihraç edilmektedir.

2.5.2. Adsorplananlar

2.5.2.1. Kurşun

Ağır metaller arasında yer alan kurşun, kullanılmakta olan en eski metallerden biridir. Mısırlılar M.Ö. 3000 yılında bulmuştur. Mısır'da eski Mısır medeniyetine ait kurşun borular bulunmuş ve kurşun lehimlerin çeşitli kullanım alanlarının olduğu saptanmıştır. Finikeliler, Kıbrıs, Sardunya ve İspanya'da kurşun madenleri işletmişlerdir.(Türkyılmaz 2011.)

Türkiye'de kurşun üretimi milattan öncesine uzanmaktadır. İlk üretim yapılan kurşun madenlerinden en iyi bilineni, Balıkesir'de bulunan Balya-Karaaydın madenidir. Birçok bölgede bulunan kurşun yatakları tarih boyunca kurşun ve gümüş üretimi için işletilmiştir. Kurşun insanoğlunun kullandığı ilk metallerden bir tanesidir.

Erime noktası düşük, korozyona karşı dayanıklı, kolayca şekillendirilebilen, yüksek özgül ağırlığına ve atom ağırlığına sahip kurşun, çeşitli alaşımları meydana getirme özelliğine de sahiptir. Düşük bir çekme mukavemetine (1 ton/in²) sahip olması sebebiyle gerilmenin önemli olduğu hallerde kullanım alanı sınırlıdır. Adi metaller arasında korozyona en dayanıklı metaldir ve bunun yanında yassılaşma ve tel çekme özelliğine de sahip bir metaldir.

Yer kabuğunda bulunma sıklığı 12,5 g/tondur. Doğal olarak bulunabilen metaller arasında yer alır. Kurşunun en çok rastlanan cevherleri, sülfür minerali galen (PbS) ve onun oksitlenmiş ürünleri olan serüsit (PbCO₃) ve anglezittir (PbSO₄). Bu mineraller arasında en önemli olanı galendir. Genel olarak sfalerit (ZnS), gümüş ve pirit (FeS₂) ile birleşik halde bulunur. Kurşun'un fiziksel özellikleri Çizelge 2,1.'de kurşunun atom özellikleri Çizelge 2,2.' de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Kurşunun fiziksel özellikleri (Wikipedia, 2011)

Maddenin hali	Katı	Erime ısısı	4,77 kJ/mol
Yoğunluk	11,34 g/cm ³	Buharlaşma ısısı	179,5 kJ/mol
Sıvı haldeki yoğunluğu	10,66 g/cm ³	Isı kapasitesi	26,650 (25 °C) J/(mol·K)
Ergime noktası	600,61 °K	Kaynama noktası	2022 °K
	242,4 °C		1749 °C
	621,43 °F		3180 °F
Elektrik direnci	208 nΩ·m (20°C'de)	Ses hızı	1190 m/s (20°C'de)
Isıl iletkenlik	35,3 W/(m·K)	Mohs sertliği	1,5
Isıl genleşme	28,9 µm/(m·K) (25°C'de)	Brinell sertliği	38,3 MPa

Çizelge 2.2. Kurşun'un atom özellikleri (Wikipedia, 2011)

Kristal yapısı	Yüzey merkezli kübik	Atom yarıçapı	180 pm
Yükseltgenme seviyeleri	(4+), (2+)	Atom yarıçapı (hes.)	154 pm
	Amfoter oksit		
Elektronegatifliği	2,33 Pauling ölçeği	Van der Waals yarıçapı	202 pm
İyonlaşma enerjisi	715,6 kJ/mol	Kovalent yarıçapı	147 pm

Kurşun cevherinden, kurşun konsantresinden, kurşun-çinko toplu konsantresinden metal kurşun elde edilmesinde iki temel yöntemin kullanıldığı bilinmektedir. Bunlar pirometalurjik yöntemler ve hidrometalurjik yöntemlerdir. Pirometalurjik yöntem ısı yoluyla madenlerin eritilerek elde edilmesi yöntemidir. Madenlerin bir çözelti ile karıştırılarak (leaching) bünyesindeki yabancı maddelerin önemli bir kısmının giderilmesi ile daha yüksek tenörlü konsantre üretimi hidrometalurjik yöntemlerin temelini oluşturur.

Kurşunun giderim yöntemleri

Endüstriyel tesislerin faaliyetleri sonucu meydana gelen atık sular içindeki kadmiyum, krom (VI), civa ve kurşun gibi birçok ağır metal, çevre üzerinde çok toksik etkiye sahiptir. Bu tür ağır metalleri içeren atık sular arıtılmadan göl, dere, kanalizasyon gibi alıcı ortamlara deşarj edildiğinde;

- Evsel atık su arıtma tesisinin verimliliği düşer,
- Evsel atık su arıtma tesisi arıtma çamurunda ağır metal konsantrasyonu sınır değerlerin üzerine çıkar. Bu tür arıtma çamurlarının tehlikeli atık sınıfına girmesi kuvvetli bir olasılıktır. Bu tür ağır metallerin çevreye ve evsel atık su arıtma tesislerine zarar vermemesi için ve arıtma çamurlarının tehlikeli atık olmaması için atık su içindeki ağır metallerin mutlaka önceden arıtılması gereklidir.

Atık sulardan kurşun gideriminde kullanılan metotlar, çöktürme, koagülasyon, iyon değiştirme, ters osmoz, elektro-diyaliz, kimyasal indirgeme ve yükseltgeme, çözücü ekstraksiyonu ve adsorpsiyondur (Peters, 1996). Bu yöntemlerin uygulanmasındaki zorluklar ve ekonomik olmamaları gibi nedenlerden dolayı, çevreye duyarlı, ucuz materyallerin adsorplanan olarak kullanıldığı sistemlere ihtiyaç duyulmuştur.

Adsorpsiyon uygun ve etkili bir yöntemdir.

Çelik endüstrisinin yan ürünü olan maden eritme ocağı çamuru, zeytin fabrikalarında üretim sırasında ortaya çıkan katı atık, termik santral uçucu külü, fosfocips ve yün gibi materyaller çeşitli araştırmacılar tarafından atık sudan kurşun giderimi için denenmiş ve etkin kurşun gideriminin mümkün olabileceği belirlenmiştir (Balkaya ve Cesur, 2002). Ayrıca; mordenit olarak da bilinen zeolit, yüksek ağır metal tutma kapasitesi nedeniyle uygun bir adsorbent olarak kullanılabilir (Helios, 1985; Brigatti et al. 2000; Rytwo et al., 2002; Kara vd., 2003; Ağım, 2003).

2.5.2.2. Diklofenak (DF)

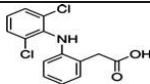
Artan ilaç tüketiminden kaynaklı ilaç etken maddelerinin çevreye verilmesi olumsuz sonuç doğurmuştur. Sıklıkla kullanılan bir ilaç etken maddesi olan diklofenak (DF) yaygın kullanılması sebebiyle buna örnek olarak verilebilir.

DF genellikle dünyanın en yaygın olarak bilinen ağrı kesicisi olarak tanımlanır. Diklofenak 2-(2,6 dikloranilino) fenilasetik asit kimyasal adından türetilmiştir ve 1973 'te bir isveç ilaç şirketi olan Ciba-Geigy tarafından bulunmuştur.

DF yaygın olarak enfeksiyon azaltmada ve eklemle ilgili yada şiddetli ağrılar gibi rahatsızlık durumunda kullanılır.

DF'nin farmakolojik ve fiziko-kimyasal özellikleri Çizelge 2,3. 'de listelenmiştir.

Çizelge 2.3. Diklofenak ait fizikokimyasal ve farmakolojik özellikler (www.pubchem.ncbi.nlm.nih.gov, www.chemspider.com , www.drugbank.ca)

Özellikleri	
Yapı	
Moleküler formülü ve ağırlığı	C ₁₄ H ₁₁ Cl ₂ NO ₂ , 296,16 g mol ⁻¹
CAS numarası	15307-86-5 15307-79-6 (disodium salt)
Su çözünürlüğü	2.37 mg L ⁻¹ (25 °C)
Henry's law constant	4.79 × 10 ⁻⁷ Pa m ³ mol ⁻¹ (25 °C)
Erime ve kaynama noktaları	283–285 °C and 412 °C at 760 mm Hg (predicted) respectively
PKa	4.15
Log K _{ow} (oktanol-su bölme katsayısının)	4.51

DF genellikle zayıf bozunması ve yüksek tüketim oranından dolayı su arıtım sistemleriyle atık sulardan tamamen uzaklaştırılmaz. Bundan dolayı DF sıklıkla nehir tortu ve çamur gibi farklı ortamlarda tespit edilmiştir. (Kunkel ve Radke, 2012; Langford ve diğerleri, 2011). DF son zamanlarda, içme suyu kaynaklarında sık görülmesi (Gros ve ark, 2010) ve birçok organizma üzerinde zararlı etkileri nedeniyle dikkat çekmektedir. (Cleuvers, 2004; Oaks ve ark. 2004).

DF genellikle daha fazla çözünürlük ve emilim için sodyum veya potasyumun tuzu olarak kullanılır

DF'nin, ortamdaki giderilme oldukça zordur. İncelenen çalışmalarda, elde edilen azami giderme, aktifleştirilmiş karbon üzerinde adsorpsiyon ve ardından ozonlama ile yaklaşık% 93'tür (Beltran ve ark. 2009). Birincil işlem olarak $FeCl_3$, $Al_2(SO_4)_3$ gibi pıhtılaştırıcı ve topaklayıcı ajanlarla kullanılmasına rağmen ilaç tamamen atık sudan uzaklaştırmamaktadır. (Carballa ve diğerleri, 2005). Mevcut giderme yöntemleriyle ortalama % 30-70 oranında uzaklaştırma yapılabilir (Vieno ve Sillanpää, 2014; Zhang ve diğerleri, 2008).

Son zamanlarda çeşitli araştırmacılar tarafından adsorpsiyon işlemine dayanan giderme yöntemi önerilmektedir.(Sotelo ve diğerleri, 2014; Sotelo ve diğerleri, 2012; Suriyanon ve ark. 2013). Aktif karbon, biokömür, polimer esaslı adsorbentler gibi çeşitli doğal ve sentetik adsorbent malzemeler DF'a karşı iyi bir uzaklaştırma verimi sergilese de bu işlemler sürdürülebilir yöntemler olarak kabul edilemez; çünkü DF ortamdaki tamamen kaldırmazlar. Bunun yerine, adsorbent üzerinde su / atık suya bağlı DF birikir.

2.16. Literatür çalışmaları

Literatürde HTK ile ilgili çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Bunlardan bazıları:

Bing Li ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada bambu biyokütlesinden elde edilmiş modifiye hidrokömür ile sulu çözeltiden metilen mavisi boyar maddesi giderilimi çalışılmıştır. Elde edilen hidrotermal maddenin kinetik, izoterm ve termodinamik parametreleri değerlendirilerek maksimum adsorpsiyon kapasitesi 655,76 mg/g olarak hesaplanmıştır.

Zhou N. ve arkadaşları yaptıkları çalışmada muz kabuklarından elde edilen hidrokömür yüzey özellikleri ve metal (Pb) adsorpsiyon mekanizması üzerine fosforik asidin etkisini incelemişlerdir. %0 'dan %50' ye değişen aralıklardaki fosforik asit konsantrasyonları hidroçar ile en iyi adsorpsiyon kapastesi %30 'luk H_3PO_4 241 mg/g olarak belirlenmiştir.

Chen X. Ve arkadaşları yaptıkları çalışmada karpuz kabuklarından hidrotermal yöntemle hidrokömür elde etmiştir. Hidrotermal verimi sırasıyla taze ve kuru maddede % 2-5 ve% 46-95 olduğunu göstermiştir.

Kannan S. Ve arkadaşları yaptıkları çalışmada balık atıklarından hidrotermal karbonizasyon ile elde edilen hidrokömürün optimizasyon ve karakterizasyon

çalışmalarını yapmışlardır. Bu çalışmada yaklaşık 119 dakikalık zamanda maksimum hidroçar verimi %34 olarak bulunmuştur.

Yin L. Ve arkadaşları yaptıkları çalışmada Kongo red ve 2-napththol boyar maddelerinin adsorpsiyonu için bambu bitkisinden elde edilmiş hidrokömür üretim ve optimizasyonu incelenmiştir. Elde edilen maksimum adsorpsiyon miktarı 33,7 mg/g olarak hesaplanmıştır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışmada biber sapından (BS) hidrotermal yöntem ile hidrokömür elde edildi. Elde edilen hidrokömürün sulu çözeltiden kurşun ve diklofenak gideriminde kullanıldı. Adsorbent miktarının, sıcaklığın, temas süresinin ve başlangıç konsantrasyonunun giderim üzerindeki etkisi incelendi. Adsorpsiyon denge çalışmaları, Langmuir, Freundlich izoterm denklemleri yardımıyla tanımlanarak ve izoterm sabitleri belirlendi. Adsorpsiyon kinetiği yalancı-birinci derece kinetik modeli, yalancı-ikinci derece kinetik modeli ve parçacık içi difüzyon modeli ile analiz edildi. Termodinamik parametreler (ΔG^0 , ΔH^0 , ΔS^0) hesaplandı.

3.1. Deneyde Kullanılan Kimyasal maddeler

- Kurşun nitrat ($Pb(NO_3)_2$)
- Diklofenak sodyum tuzu ($C_{14}H_{10}Cl_2NNaO_2$)
- Etil alkol (C_2H_5OH)
- Hidroklorik asit (HCl)
- Sodyum hidroksit (NaOH)
- Fenolftelain ($C_{20}H_{14}O_4$)
- Metil oranj ($C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$)
- Metil alkol (CH_3OH)
- Sodyum klorür (NaCl)
- Sodyum karbonat (Na_2CO_3)
- Sodyum bikarbonat ($NaHCO_3$)
- Sodyum klorür (NaCl)

3.2. Deneyde Kullanılan Cihazlar

Kullanılan posaların belirli bir boyuta getirilmesinde bitki öğütücü (IKA 20) kullanıldı.

3.2.1.FT-IR (Fourier transform infrared) Spektroskopisi

Bu tez çalışmasında, hazırlanan adsorban maddelerin yapısının aydınlanmasında Perkin Elmer Spectrum 100 marka FT-IR) kullanıldı.

3.2.2.UV/Vis-Spektrofotometre

Hazırlanan DCF çözeltilerinin adsorpsiyon işlemi sırasında çözelti fazındaki absorbans değerlerini ölçmek için UV-vis spektrofotometre (Perkin Elmer Lamda 25) cihazı ve deneysel çalışmalarda gerekli olan saf suyun temininde ultra saf su (Arium comfort H₂O-I-2-UV-T) sistemi kullanıldı.

3.2.3.Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Hazırlanan adsorbanların adsorpsiyon öncesi ve sonrasındaki morfolojik özelliklerinin incelenmesi için elementel, gözenek, SEM analizleri; Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuarında yaptırıldı. Gözenek karakterizasyonu için yüzey alanı ve gözenek analiz (Micromeritics ASAP 2020) kullanıldı.

3.2.4. Elementel Analiz

BSHC'ın azot, karbon, hidrojen ve oksijen miktarlarını belirlemek amacıyla uygulanan elementel analizi (Leco CHNS 628) cihazı ile Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuarında yaptırıldı.

3.2.5.pH-metre

Farklı pH'lardaki çözeltilerin adsorpsiyon değişimini incelemek ve hazırlanan çözeltilerin pH'larını ayarlamak pH ölçümleri için pH metre (Microprocessor HI 9321) kullanıldı.

3.2.6.Etöv

Hazırlanan adsorbentlerin kurutulmasında Nüve EV 018 marka etüvden yararlanıldı.

3.2.7.Hassas Terazı

Deneysel çalışmalarda maddelerin tartımında kullanılmak üzere Radwad 220/C/2 marka analitik terazi kullanıldı.

3.2.8. AAS

Hazırlanan Pb çözeltilerinin adsorpsiyon işlemi sırasında çözelti fazındaki absorban değerlerini ölçmek için AAS (Perkin Elmer AAanalyst 400) kullanıldı.

3.3.DENEYİN YAPILIŞI

3.3.1.Biber sapının (adsorbent) hazırlanması;

Biber sapı ilk olarak açık havada, daha sonra etüvde 105°C’de kurutuldu. Kurutulan hammadde öğütülerek, 1 mm boyutuna küçültüldü ve hidrochar işlemlerinde kullanılmak üzere kapalı bir şekilde muhafaza edildi.

3.3.2.BS’den hidrokömürün üretilmesi

Kurutulup öğütülen biber sapı 5 gram tartıldı ve 50 gram su ile karıştırıldı. 230 °C 2 saat süreyle 1’e 10 (1/10) oranında çalışıldı. Elementel analiz sonuçlarına bakılarak ideal süre 2 saat belirlendi.

3.3.3. BS’in karakterizasyonu

3.3.3.1. Nem tayini

BSHC’in nem tayini, ASTM D 2016-74 standart test yöntemine göre yapıldı. Buna göre önceden sabit tartıma getirilmiş olan krozelere yaklaşık 2 gram numune alınarak 105±2°C’ye getirilmiş etüvde 3 saat bekletildi. Etüvden çıkan numuneler desikatörde soğutulup tartıldı. Nem miktarı, aşağıdaki eşitlik yardımıyla örneğin ağırlık yüzdesi olarak hesaplandı.

$$nem\% = \left[\frac{g_1 - g_2}{g_1} \right] \times 100 \quad (3.1)$$

g_1 = Örneğin ilk ağırlığı (g)

g_2 = Örneğin etüvde kurutulduktan sonraki ağırlığı (g)

3.3.3.2.Kül tayini

BSHC’in kül tayini, ASTM D 1102-84 standart test yöntemine göre yapıldı. Buna göre önceden sabit tartıma getirilmiş olan krozelere yaklaşık 2 gram numune alınarak 105±2°C’ye getirilmiş etüvde 1 saat bekletildi. Daha sonra etüvden çıkarılan numune

bir kül fırınında 600°C’de 1 saat kadar ısıtılma tabi tutuldu. Örneğin kül içeriği aşağıdaki eşitlikten hesaplandı:

$$\%Kül = \frac{g_1}{g_2} \quad (3.2)$$

g_1 =Kül miktarı (g)

g_2 = Örneğin başlangıçtaki miktarı (g)

3.3.3.3. Uçucu madde tayini

BSHC’ın uçucu tayini, ASTM E 897-82standart test yöntemine göre yapıldı. Buna göre önceden sabit tartıma getirilmiş olan kroze içine, numuneden yaklaşık 2 gram tartıldı. Kroze kapağı kapatılıp örneğin yanmamasına dikkat edilerek 950±20°C’deki fırında 7 dakika bekletildi. Süre sonunda fırından çıkarılan örnek desikatörde soğutularak tartıldı. Örneklerdeki uçucu madde miktarı aşağıdaki eşitliğe göre hesaplandı:

$$\%uçucu\ madde\ miktarı = \left[\left(\frac{g_1 - g_2}{g_1} \right) \times 100 \right] - M \quad (3.3)$$

g_1 = Numunenin ilk miktarı (g)

g_2 = Numunenin fırında kurutulmasından sonraki miktarı (g)

M = Kullanılan numunenin nem yüzdesi

3.3.3.4.Sabit karbon miktarı

Uçucu madde, kül ve sabit karbon madde miktarı toplamını 100 kabul ederek, sabit karbon miktarı belirlendi.

$$\% \text{ Sabit karbon} = 100 - (\%kül + \%uçucu\ madde) \quad (3.4)$$

3.3.3.5.BSHK için Boehm Titrasyonu Çalışmaları

Çalışmada kullanılan BSHK'un yüzey asitliklerini belirlemek için Boehm titrasyonu (Boehm 1966) yapıldı. Bunun için, dört ayrı erlene 0.25 g BSHC ve üzerlerine 50'er mL 0.05 M NaHCO_3 , NaOH, Na_2CO_3 ve HCl çözeltileri bırakıldı. Karışımlar 24 saat karıştırıldıktan sonra nünuneler alındı. Berrak kısımlardan alınan 5'er mL'lik örnekler 0.05 M HCl ile titre edildi. 0.05 M HCl çözeltisi ise 0.05 molar NaOH ile titre edildi. Boehm titrasyon yöntemine göre; NaHCO_3 karboksil gruplarını, Na_2CO_3 karboksil ve lakton gruplarını, NaOH ise karboksil, lakton ve fenol gruplarının nötralleştirir. Çalışmada kullanılan adsorbente ilişkin Boehm titrasyon sonucu Çizelge 4.2'da verilmiştir.

3.3.3.6. BSHK için Sıfır Yük pH Noktası Belirlenmesi Çalışmaları

Çalışmada kullanılan BSHK'un pH_{SYN} değerleri belirlendi. Bunun için; 0.01 M NaCl çözeltisi hazırlanarak 50 mL'lik erlenlere bırakıldı. 0.1 M HCl ve 0.1 M NaOH çözeltileri ile NaCl çözeltilerinin pH'ları 2- 12 arasına ayarlandı. Daha sonra her bir erlene 0.15 g biyosorplayıcı bırakılıp, 150 rpm hızında 48 saat çalkalamaya bırakıldı. Süre tamamlandıktan sonra pH_s 'ler ölçülüp, pH_i karşı ΔpH ($pH_i - pH_s$) grafiğe geçirildi (Preethi ve Sivasamy 2006) (Çizelge 4.3, Şekil 4.1).

3.3.4. Adsorpsiyon Çalışmaları

3.3.4.1. BSHK ile sulu çözeltilerden DCF adsorpsiyonu

3.3.4.1.1.BSHK-DCF Doz etkisi

DCF adsorpsiyonlarında hazırlanan BSHK 'ın doz etkisini incelemek üzere, m 'leri 0.01- 0.05 g arasında alınarak, BSHK-DCF adsorpsiyon sistemi için 298 K'de, adsorplananın doğal pH'ında (8.45), C_o 'ru 100 mg/L olan çözeltilerin 50 mL'si ile 1 saat süre ve 120 rpm çalkalama hızı koşullarında çalışıldı. BSHK-DCF için UV-vis spektrofotometresi ile adsorplananın analizler sonucunda elde edilen C_o ve C_e değerleri Denk. 2.1'de değerlendirilerek q değerleri hesaplandı. m 'lere karşı q 'lar grafiğe geçirildi. Optimum doz miktarı 0.02 gram olarak bulundu.

3.3.4.1.2. BSHK-DCF Başlangıç Derişimi ve Denge Temas Süresi Etkisi

DCF adsorpsiyonuna başlangıç derişimi ve denge temas süresi etkilerini incelemek üzere, BSHK-DCF adsorpsiyon sistemleri için adsorplananın doğal pH'ında ve

belirlenen optimum dozlarda çalışıldı. BSHK-DCF için C_o 'ları 100-300 mg/L aralığında olan çözeltilerin 50 mL'si ile 298 K'de ve 120 rpm çalkalama hızında zamana (t) bağlı olarak (5, 10, 20, 40, 60, 90, 120, 180, 240, 300, 360, 420 dk) çalışıldı. DCF için UV-vis spektrofotometresi ile adsorplananların belirlenen λ_{max} 'larında yapılan analiz sonuçlarından elde edilen C_o ve C_e değeri Denk. 2.1'de değerlendirilerek q değeri hesaplandı. Değişik C_o 'larda t değerlerine karşı q değerleri grafiğe geçirildi.

3.3.4.1.3.BSHK-DCF İyonik şiddet (tuz) etkisi

DCF adsorpsiyonu üzerine tuz etkisini incelemek üzere, BSHK-DCF adsorpsiyon sistemi için, adsorplananın doğal pH'sı ve belirlenen optimum dozlarında C_o 'ları 100 mg/L olan adsorplanan çözeltilerinin 25 mL'si ile 0.0-0.5 mol/L arası derişimli NaCl çözeltilerinin 25 mL'si karıştırılarak 1 saat, 298 K'de ve 120 rpm çalkalama hızında çalkalandı. Uv-vis spektrofotometresi ile adsorplananların belirlenen λ_{max} 'larında yapılan analizleri sonucunda elde edilen C_o ve C_e değerleri Denk. 2.1'de değerlendirilerek q değerleri hesaplandı. Tuz derişimlerine karşılık q değerleri grafiğe geçirildi.

3.3.4.1.4.BSHK-DCF Kinetik çalışması

BSHK-DCF adsorpsiyon sistemi için belirlenen kinetik veriler, yaygın olarak kullanılan Lagergren (Denk. 2.7), Ho-McKay (Denk. 2.10) ve parçacık içi difüzyon modeli (Denk. 2.11) kinetik denklemlerinde değerlendirilerek BSHK-DCF adsorpsiyon sistemi için kinetik modellere ilişkin grafikler çizildi ve kinetik parametreler hesaplandı. R^2 ve $\Delta q(\%)$ hata analiz verileri belirlendi ve bunların sırasıyla büyüklük ve küçüklüğünden kinetik model tespitleri yapıldı.

3.3.4.1.5.BSHK-DCF Sıcaklık etkisi ve İzoterm çalışmaları

DCF'nin adsorpsiyon izoterm çalışmalarında, belirlenen optimum adsorpsiyon koşullarında farklı C_o 'lı çözeltilerin 50 mL'si ile BSHK-DCF sistemi için 298 K, 308 K, 318 K, sıcaklıklarda 120 rpm çalkalama hızında çalkalandı. Uv-vis spektrofotometresi ile adsorplanan belirlenen λ_{max} 'larında yapılan analizler sonucunda C_e değerleri ve bu değerlerin Denk. 2.1'de değerlendirilmesiyle q_e değerleri belirlendi. Her bir adsorpsiyon sistemi için, değişik sıcaklıklarda elde edilen q_e değerleri C_e 'ye karşı grafiğe geçirilerek izoterm eğrileri elde edildi. İzoterm modellemesi yapmak üzere yaygın kullanılan

Langmuir (*Denk. 2.2*) ve Freundlich (*Denk. 2.5*) çizgisel izoterm denklemlerinde değerlendirilerek çizgisel izoterm grafikleri çizildi. Çizgisel izotermelerden, izoterm sabitleri ile R_L 'ler ve R^2 verileri belirlendi. Belirlenen R^2 verilerinin büyüklüğünden yararlanarak izoterm model tespiti yapıldı. Belirlenen K sabitleri *Denk. 2.14*'de değerlendirilerek ΔG° 'ler ve *Denk. 2.15*'de değerlendirilerek her bir adsorpsiyon sistemi için Van't Hoff grafikleri çizildi ve bu grafiklerin eğim ve kaymalarından sırasıyla ΔH° ve ΔS° termodinamik parametreleri hesaplandı.

3.3.4.1.6.BSHK-DCF desorpsiyon çalışmaları

Adsorplayıcının ve adsorplananın geri kazanılabilirliği, adsorpsiyon çalışmalarında çok önemli bir yere sahiptir. Bu sayede adsorplayıcı maliyeti minimize edilerek çalışmanın çevresel olarak amacına ulaşması da sağlanmaktadır. Bu çalışmada DCF yüklü BSHK_{opt}'ların yeniden kullanılabilirliğini tespit etmek için adsorpsiyon-desorpsiyon periyot (cycle) çalışmaları gerçekleştirildi.

DCF desorpsiyon çalışmaları için etil alkol ve 0.1M NaOH çözeltisiyle adsorpsiyon-desorpsiyon periyot çalışmaları (cycle) gerçekleştirildi. Bunun için; her bir BSHK_{opt}'nin optimum dozu, derişimi 300 mg/L olan DCF doğal pH'larındaki 50 mL'lik çözeltilerinde, 120 rpm çalkalama hızında, 298 K'de 1 saat boyunca çalkalamaya bırakıldı. Geçen süre sonunda, BSHK_{opt}'lar çözelti ortamından uzaklaştırıldı ve saf su ile yıkanıp adsorplanmamış DCF moleküllerinden arındırıldıktan sonra, 90°C'ye ayarlanmış etüvde kurutulmaya bırakıldı. Kurutulan DCF yüklü BSHK_{opt}'lardan optimum miktarlarda alınarak, 25 ml 0.1M NaOH ve 25 ml etil alkol çözeltisi bırakılıp 298 K'de, 120 rpm çalkalama hızında 1 saat çalkalamaya bırakıldı. Bu işlemler beş kez yineleni. Adsorpsiyon desorpsiyon çalışmaları sonrası, adsorplanan ve desorplanan miktarlar; adsorplananların belirlenen λ_{max} 'ında Uv-vis spektrofotometresinde yapılan analizler sonucunda elde edilen C_e değerleri *Denk. 2.1*'de değerlendirilerek q_{ads} ve q_{des} miktarları hesaplandı. q_{ads} 'a karşı periyot (cycle) grafikleri çizildi.

3.3.4.2. BSHK ile sulu çözeltilerden Pb(II) adsorpsiyonu

3.3.4.2.1.BSHK-Pb(II) Doz etkisi

Pb(II) adsorpsiyonlarında hazırlanan BSHK 'ün doz etkisini incelemek üzere, m 'leri 0.01-0.05 g arasında alınarak, BSHK-Pb(II) adsorpsiyon sistemi için 298 K'de, adsorplananın doğal pH'ında, C_o 'rı 100 mg/L olan çözeltilerin 50 mL'si ile 1 saat süre ve 120 rpm çalkalama hızı koşullarında çalışıldı. AAS ile yapılan analiz sonucunda elde

edilen C_o ve C_e değerleri (Denk.2.1) değerlendirilerek m' lere karşı q değerleri grafiğe geçirildi. Optimum doz miktarı 0.01 gram olarak belirlendi.

3.3.4.2.2. BSHK-Pb(II) Başlangıç Derişimi ve Denge Temas Süresi Etkisi

Pb adsorpsiyonuna başlangıç derişimi ve denge temas süresi etkilerini incelemek üzere, BSHK-Pb(II) adsorpsiyon sistemleri için adsorplananın doğal pH'ında ve belirlenen optimum dozlarda çalışıldı. BSHK-Pb(II) için C_o 'ları 50-150 mg/L aralığında olan çözeltilerin 50 mL'si ile 298 K'de ve 120 rpm çalkalama hızında zamana (t) bağlı olarak (5, 10, 20, 40, 60, 90, 120, 180, 240, 300, dk) çalışıldı. Değişik C_o 'larda t değerlerine karşı q değerleri grafiğe geçirildi. AAS ile yapılan analiz sonucunda elde edilen C_o ve C_e değerleri (Denk.2.1) değerlendirilerek q değerleri hesaplandı. Değişik C_o 'larda t değerlerine karşı q değerleri grafiğe geçirildi.

3.3.4.2.3. BSHK-Pb(II) İyonik Şiddet (tuz) etkisi

Pb(II) adsorpsiyonu üzerine tuz etkisini incelemek üzere, BSHK-Pb(II) adsorpsiyon sistemi için, adsorplananın doğal pH'sı ve belirlenen optimum dozlarında C_o 'ları 100 mg/L olan adsorplanan çözeltilerinin 25 mL'si ile 0.0-0.5 mol/L arası derişimli NaCl çözeltilerinin 25 mL'si karıştırılarak 1 saat, 298 K'de ve 120 rpm çalkalama hızında çalkalandı. AAS ile yapılan analizleri sonucunda elde edilen C_o ve C_e değerleri Denk. 2.1'de değerlendirilerek q değerleri hesaplandı. Tuz derişimlerine karşılık q değerleri grafiğe geçirildi.

3.3.4.2.4. BSHK-Pb(II) Kinetik çalışması

BSHK-Pb(II) adsorpsiyon sistemi için belirlenen kinetik veriler, yaygın olarak kullanılan Lagergren (Denk. 2.8), Ho-McKay (Denk. 2.10) ve parçacık içi difüzyon modeli (Denk. 2.11) kinetik denklemlerinde değerlendirilerek BSHK-Pb(II) adsorpsiyon sistemi için kinetik modellere ilişkin grafikler çizildi ve kinetik parametreler hesaplandı. R^2 ve $\Delta q(\%)$ hata analiz verileri belirlendi ve bunların sırasıyla büyüklük ve küçüklüğünden kinetik model tespitleri yapıldı.

3.3.4.2.5.BSHK-Pb(II) Sıcaklık etkisi ve İzoterm çalışmaları

Pb(II)'nin adsorpsiyon izoterm çalışmalarında, belirlenen optimum adsorpsiyon koşullarında farklı C_o 'lu çözeltilerin 50 mL'si ile BSHK-Pb(II) sistemi için 298 K, 308 K, 318 K, sıcaklıklarda 120 rpm çalkalama hızında çalkalandı. AAS cihazında yapılan analizler sonucunda C_e değerleri ve bu değerlerin *Denk. 2.1*'de değerlendirilmesiyle q_e değerleri belirlendi. Her bir adsorpsiyon sistemi için, değişik sıcaklıklarda elde edilen q_e değerleri C_e 'ye karşı grafiğe geçirilerek izoterm eğrileri elde edildi. İzoterm modellemesi yapmak üzere yaygın kullanılan Langmuir (*Denk. 2.2*) ve Freundlich (*Denk. 2.5*) çizgisel izoterm denklemlerinde değerlendirilerek çizgisel izoterm grafikleri çizildi. Çizgisel izotermelerden, izoterm sabitleri ile R_L 'ler ve R^2 verileri belirlendi. Belirlenen R^2 verilerinin büyüklüğünden yararlanarak izoterm model tespiti yapıldı. Belirlenen K sabitleri *Denk. 2.14*'de değerlendirilerek ΔG° 'ler ve *Denk. 2.15*'de değerlendirilerek her bir adsorpsiyon sistemi için Van't Hoff grafikleri çizildi ve bu grafiklerin eğim ve kaymalarından sırasıyla ΔH° ve ΔS° termodinamik parametreleri hesaplandı.

3.3.4.2.6.BSHK-Pb(II) desorpsiyon çalışmaları

Adsorplayıcının ve adsorplananın geri kazanılabilirliği, adsorpsiyon çalışmalarında çok önemli bir yere sahiptir. Bu sayede adsorplayıcı maliyeti minimize edilerek çalışmanın çevresel olarak amacına ulaşması da sağlanmaktadır. Bu çalışmada Pb(II) yüklü BSHK_{opt}'ların yeniden kullanılabilirliğini tespit etmek için adsorpsiyon-desorpsiyon periyot (cycle) çalışmaları gerçekleştirildi.

Bu amaçla, Pb(II) desorpsiyon çalışmaları için yaygın bir şekilde kullanılan 0.1M HCl çözeltisiyle adsorpsiyon-desorpsiyon periyot çalışmaları (cycle) gerçekleştirildi. Bunun için; her bir BSHK_{opt}'nin optimum dozu, derişimi 100 mg/L olan Pb(II) doğal pH'larındaki 50 mL'lik çözeltilerinde, 120 rpm çalkalama hızında, 298 K'de 1 saat boyunca çalkalamaya bırakıldı. Geçen süre sonunda, BSHK_{opt}'lar çözelti ortamından uzaklaştırıldı ve saf su ile yıkanıp adsorplanmamış Pb(II) moleküllerinden arındırıldıktan sonra, 90°C'ye ayarlanmış etüvde kurutulmaya bırakıldı. Kurutulan Pb(II) yüklü BSHK_{opt}'lardan optimum miktarlarda alınarak, 0.1M HCl çözeltisinin 50 mL'sine bırakılıp 298 K'de, 120 rpm çalkalama hızında 1 saat çalkalamaya bırakıldı. Bu işlemler beş kez yinelenildi. Adsorpsiyon desorpsiyon çalışmaları sonrası, adsorplanan ve desorplanan miktarlar; adsorplananların belirlenen AAS cihazı ile

yapılan analizler sonucunda elde edilen C_e değerleri *Denk. 2.1*'de değerlendirilerek q_{ads} ve q_{des} miktarları hesaplandı. q_{ads} 'a karşı periyot (cycle) grafikleri çizildi.

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1. Biber sapının ve biber sapı hidrokömür özellikleri

BS'nın proksimet ve elde edilen BSHK'nın ultimate analiz sonuçlarını içeren veriler *Çizelge 4.1*'de verilmiştir. Elde edilen sonuçlardan görüldüğü gibi, hidrotermal karbonizasyon işlemi sonucu (BSHK) karbon içeriği BS'na kıyasla artış gösterirken aynı zamanda oksijen miktarında, H/C ve O/C atomik oranlarının ise azalma gözlenmiştir. Bu durum hidrotermal süresince gerçekleşen tepkimeler sonrası biber sapının yapısındaki elementel hidrojen ve oksijenin uzaklaşmasını kolaylaştırmasından kaynaklanmaktadır. Bu sonuç, elde edilen hidrokömürün adsorbent olarak kullanılabilirliğini desteklemektedir.

Çizelge 4.1. BS ve BSHK karakterizasyon analiz sonuçları

Proksimate Analiz		BS(kütlece %)	
Nem içeriği		8.33	
Uçucu madde		72.69	
Kül		24.58	
Sabit karbon		2.73	
Ultimate Analiz	BS(%)	BSHC(%)	BSHCVerim(%)
N	4.39	3.28	31.2
C	47.37	75.46	
H	5.91	7.67	
S	0.42	0.54	
O	41.91	13.05	
H/C	0.12	0.10	
(O+N)/C	0.98	0.22	

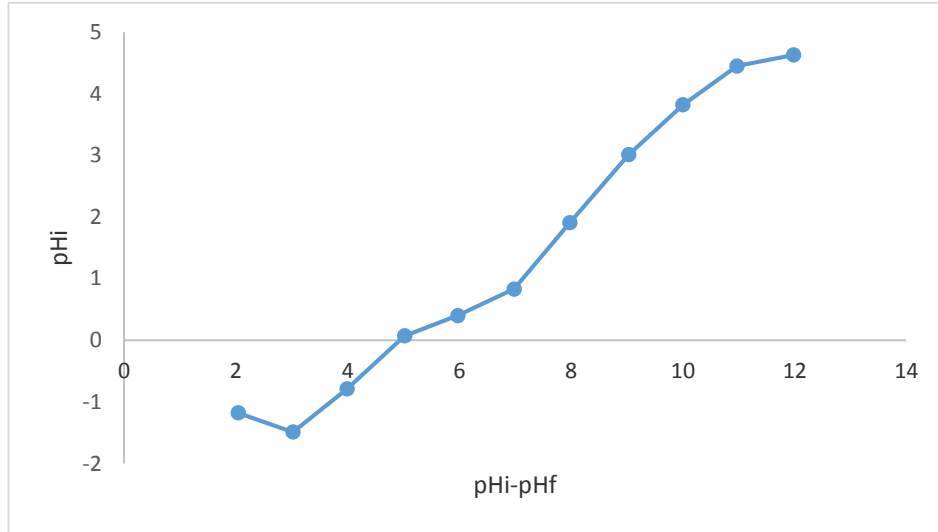
Çizelge: 4.2. BSHK 'ye ilişkin boehm titrasyon sonuçları

Fenol (meg/g)	Lakton(meg/g)	Karboksil (meg/g)	Toplam bazik grup (meg/g)
2.1756	0.7655	1.543	2.56

Boehm titrasyon yöntemine göre; NaHCO_3 karboksil gruplarını, Na_2CO_3 karboksil ve lakton gruplarını, NaOH ise karboksil, lakton ve fenol gruplarının nötralleştirir. Çalışmada kullanılan adsorbente ilişkin Boehm titrasyon sonucu Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.3. BSHK için pH_{SYN} ' nin belirlenmesine ilişkin veriler.

pH_i	pH_s
2	-1.18
3	-1.49
4	-0.79
5	0.07
6	0.4
7	0.83
8	1.91
9	3.01
10	3.82
11	4.45
12	4.63

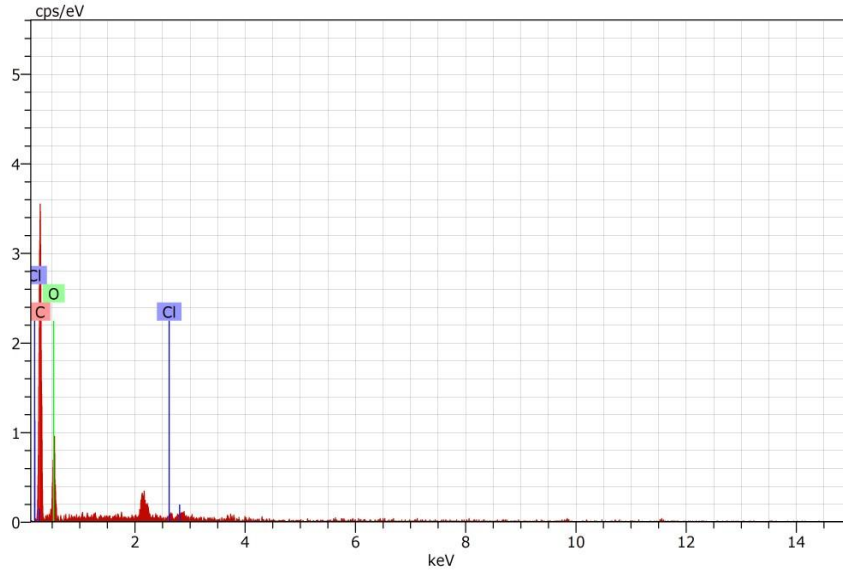
Şekil 4,1. BSHK için pH_{SYN} ' nin belirlenmesine ilişkin grafik

BSHK-DCF ve BSHK-Pb(II) adsorpsiyonu üzerine pH etkisi sıfır yük pH (pH_{SYN}) ile açıklanabilir. Yaptığımız çalışmada da adsorplayıcı maddelerin doğal pH'larında çalışıldı. BSHK-DCF için doğal pH 8.45 iken BSHK-Pb(II) için doğal pH 5.85 dir. $pH < pH_{SYN}$ ise adsorplayıcı yüzeyi pozitif yüklüdür, $pH > pH_{SYN}$ ise adsorplayıcı yüzeyi negatif yüklüdür ifadesinden yola çıkarak Şekil 4,1'e baktımızda pH_{SYN} yaklaşık olarak 5 değerine denk gelmektedir. Yani $pH > pH_{SYN}$ olduğunda adsorplayıcı yüzeyleri negatif yüklenir. Bu durumda adsorplayıcı yüzeylerinin negatif yüklü olduğu, pozitif yüklü DCF ve pozitif yüklü Pb(II) katyonlarını çekmesi beklenmektedir. Sonuç olarak negatif yüklenmiş adsorplayıcı yüzeyi ile DCF ve Pb(II) katyonik iyonları arasındaki

elektrostatik çekimin neden olduğu söylenebilir. (Shukla ve ark. 2002). Bu da adsorpsiyon olayını desteklemektedir.

4.2. SEM Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi

BS ve BSHK SEM görüntüleri *Şekil 4.2(a-d)*'de gösterilmiştir. BS'nın SEM görüntülerine bakıldığında dış yüzeylerinin oldukça pürüzlü, girinti ve çıkıntılara sahip olduğu görülmektedir. Fakat herhangi bir gözenekli yapıya, kanallara ve boşluklara sahip olmadıkları görülmektedir (*Şekil 4.2 (a)*). BSHK 'ın SEM görüntülerin de ise dış yüzeylerinin, çukur boşluklar ve büyük çaplı çok sayıda gözenekler ve dış yüzeyinde gözenek hacmi olduğu görülmektedir (*Şekil 4.2 (b)*). Hidrokömürün gözenekli yapıya sahip olması, DCF ve Pb(II) metal iyonlarının yüzeylerine adsorpsiyonu için daha fazla miktarda adsorpsiyon merkezi sağlamaktadır (Koby ve ark., 2005; Jacques ve ark., 2007; Naiya ve ark., 2009).



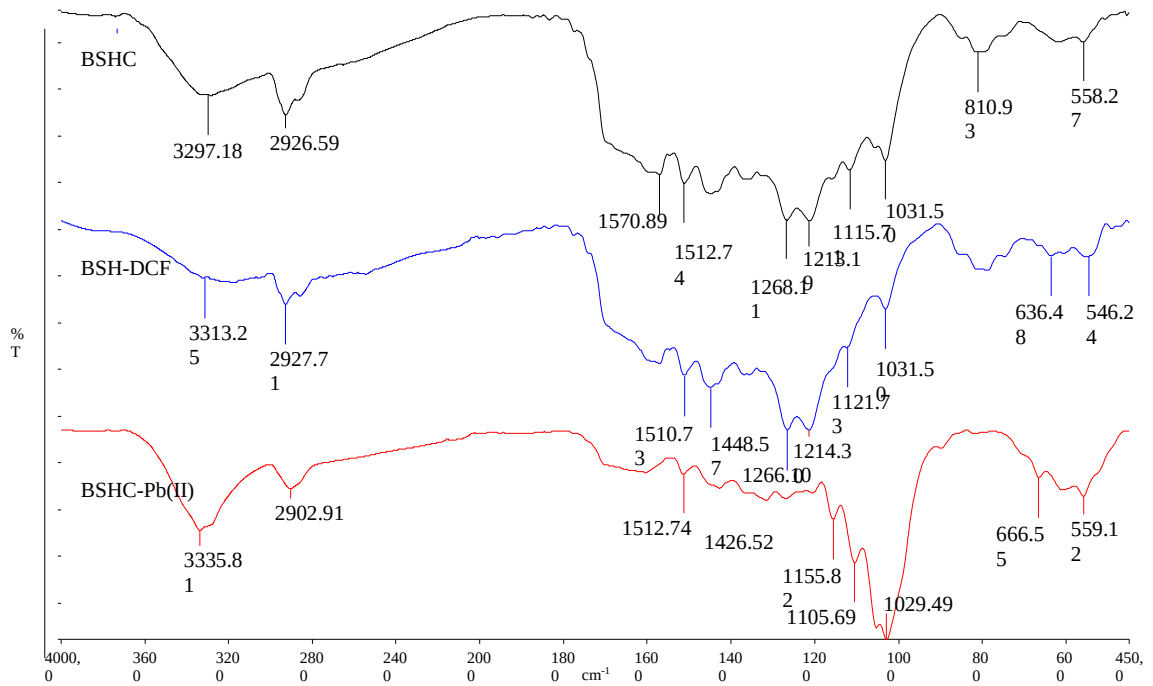
Şekil 4.3. SEM EDX analiz grafiği

4.3. Yüzey Fonksiyonel Gruplarının Değerlendirilmesi (FT-IR Spektrumları)

BSHK, BSHK-DCF ve BSHK-Pb(II) adsorpsiyonu mekanizmalarının aydınlatılması amacıyla adsorpsiyon öncesinde ve sonrasında FT-IR analizleri yapılmış ve Şekil.4,3 gösterilmiştir. BSHK adsorpsiyon öncesi alınan FTIR spektrumunda; $3297,18\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen pik yüzeyde -OH gruplarının varlığını göstermektedir (Yargıç ve ark. 2015). Bu pik, DCF ve Pb(II) adsorpsiyonu sonrasında $3313,25, 3335,81\text{ cm}^{-1}$ 'e kaymıştır. BSHK'nın $2926,59\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen pikte yüzeyde alifatik metil (-CH_3) ve metilen (-CH_2) fonksiyonel gruplarına ait asimetric ve simetric -C-H gerilmesinin olduğunu gösterir. Adsorpsiyon sonrasında bu değer DCF ve Pb(II) adsorpsiyonu için $2927,71, 2902,91\text{ cm}^{-1}$ değerine kaymıştır. $1570,89, 1512,74$ ve $1510,73\text{ cm}^{-1}$ 'deki bantlar -NH eğilmesi ve amino gruplarına ait olabilir. BSHK'de $1570,89\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen pik adsorpsiyon sonrası DCF ve Pb(II) adsorpsiyonunda kaybolmuştur. BSHK'de $1512,74\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen pik ise adsorpsiyon sonrası DCF için değer değişmemişken Pb(II) adsorpsiyonu sonrası $1510,73\text{ cm}^{-1}$ 'değerine kaymıştır. Bu piklerin frekansındaki değişim fonksiyonel grubun enerjisine denk gelmektedir. Adsorpsiyon sonrasında meydana gelen kayma veya kaybolma gibi değişiklikler o piklerin adsorpsiyonda rol aldığını gösterir. $1450\text{-}1520\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki pikler ise hoş kokulu -C=C halka gerilmesine ait titreşimler olabilir. 1040 ve 1362 cm^{-1} arasındaki

pikler, C-O gerilmesi ve O-H deformasyon titreşimleri gösteren primer, sekonder ve tersiyer alkoller, fenoller, eterler ve esterler varlığında oluşmuştur (Cardoso ve ark. 2011). FT-IR spektrumlarında fazla değişiklik gözlenmemesi yapıda adsorpsiyon sonrası bir bozulmanın olmadığını göstermektedir. (Martins ve ark. 2015). En çok farklılık parmak izi bölgesinde görülmektedir.

FTIR analizleri değerlendirildiğinde DCF ve Pb(II) adsorpsiyonunda, hidroksil, alifatik ve aromatik gibi gruplarının etkin rol oynadığı söylenebilir.



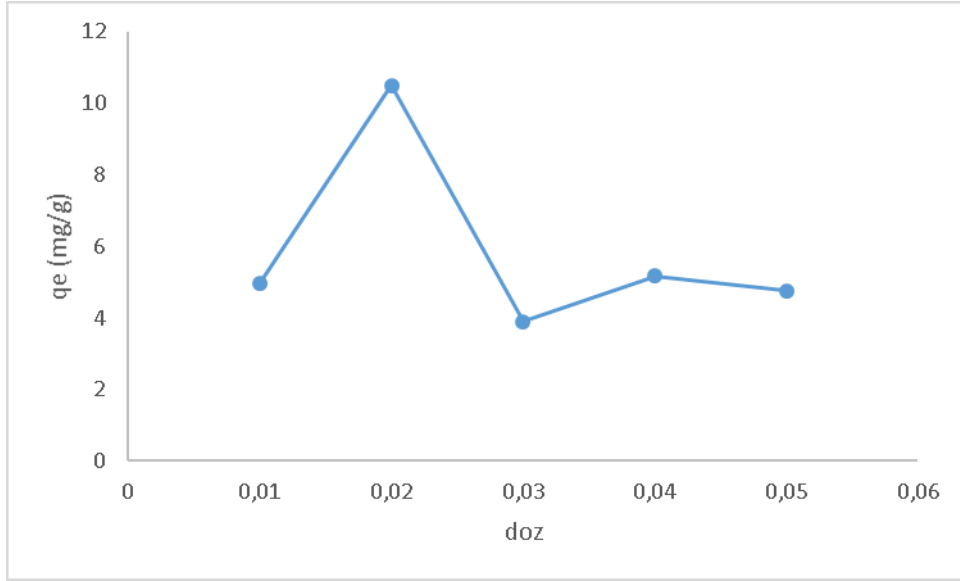
Şekil.4.4. BSHK, BSHK-DCF, BSHK-Pb(II) ait FTIR analiz sonuçları

4.4.BSHK-DCF adsorpsiyonu için sonuç ve bulgular

4.4.1. Doz etkisi

Şekil 4.5. DCF adsorpsiyonuna adsorplayıcı doz etkisini içeren çizimi göstermektedir. Bu çizimlerden, kullanılan gram BSHK başına adsorplanan DCF miktarları, doz miktarı 0.01 ile 0.05 g arasında 0.02 g'da maximum adsorpsiyon miktarı 10.5 mg/g olarak görülmektedir daha sonra bu adsorpsiyon miktarı azalmaktadır. Azalmaya, BSHK yüzeyindeki tutunma merkezlerinin kümelenmesi ve üst üste örtüşmesi sonucu yüzeyde mevcut bulunan toplam adsorpsiyon tutunma merkezlerinin sayısının azalması neden

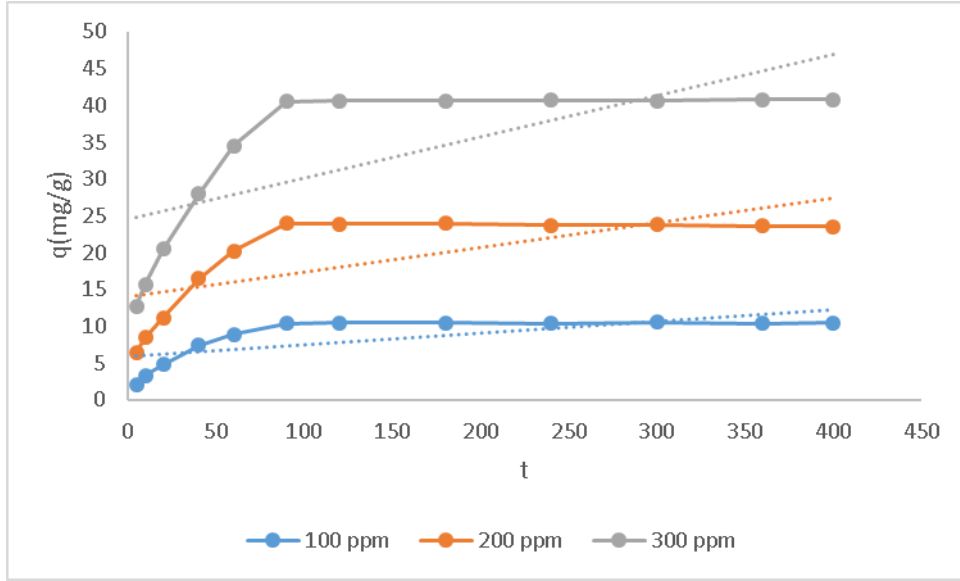
olabilir (Özer ve Dursun 2007). *Şekil 4.5*'teki çizimlerden, BSHK'nın maksimum DCF adsorpsiyonlarının gerçekleştiği 0.02 g, kinetik, izoterm, termodinamik çalışmalarında kullanmak üzere optimum adsorlayıcı dozu olarak belirlenmiştir.



Şekil.4.5. DCF Adsorpsiyonuna Optimal BSHK Doz Etkisi Çizimi

4.4.2. Başlangıç Derişimi ve Denge Temas Süresi Etkisi

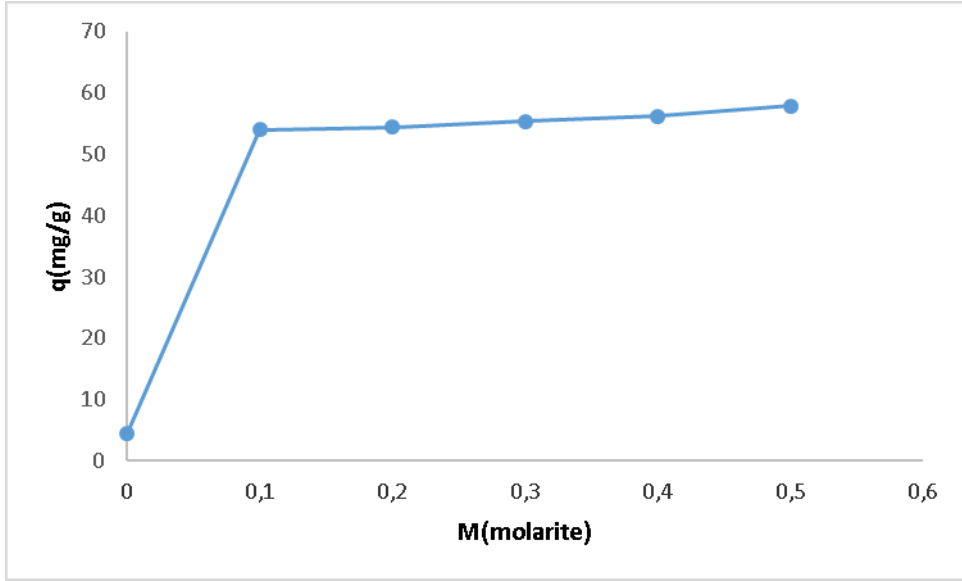
Şekil4.6. BSHK üzerine DCF adsorpsiyonuna başlangıç derişimi ve denge temas süresi etkilerini içeren kinetik çizimleri göstermektedir. Bu çizimlerden görüldüğü üzere, BSHC üzerinden DCF adsorpsiyonu başlangıçta hızlı bir seyir izlerken temas süresinin artmasıyla aşamalı olarak azalmaktadır. Başlangıçta hızlı bir adsorpsiyon görülmesinin olası nedeni BSHK yüzeyinde bulunan aktif merkezlerin sayısının fazlalığından kaynaklanmaktadır. Ayrıca bu şekilde, adsorplanan DCF miktarlarının başlangıç çözelti derişimleri arttıkça arttığı görülmektedir. Bu artış, başlangıç derişimlerinin artmasıyla birlikte kütle transferinin yürütücü kuvvetinin baskın hale gelmesinden kaynaklanmaktadır (Tan ve ark. 2009). *Şekil4.6.* 'dan, denge temas süreleri, 100, 200 ve 300 mg/L başlangıç derişimlerinde 90 dk olarak belirlenmiştir.



Şekil. 4.6. BSHK üzerine DCF Adsorpsiyonuna İlişkin Başlangıç Derişimi ve Denge Süresi Etkisi Çizimleri

4.4.3. İyonik şiddet (tuz) etkisi

Şekil4.7. BSHK üzerine DCF adsorpsiyonuna tuz etkisi çizimlerini göstermektedir. Bu çizimlerden, tuz derişimi arttıkça DCF adsorpsiyonunun arttığı görülmektedir. Artmasının nedeni olarak tuzun çözelti ortamına girmesiyle adsorplanan moleküllerin ayrışmasının zorlaşmasıdır. İyonik olmayan moleküller iyonik olanlara göre adsorplanan faza daha hızlı taşınarak çözelti ortamında yoğun hale gelirler ve böylece adsorplanan üzerinde daha fazla adsorplanırlar (Torkian ve ark. 2012).



Şekil.4.7.BSHK 'ın üzerine DCF Adsorpsiyonuna İlişkin İyonik Şiddet (Tuz) Etkisi Çizimleri

4.4.4. Kinetik çalışması

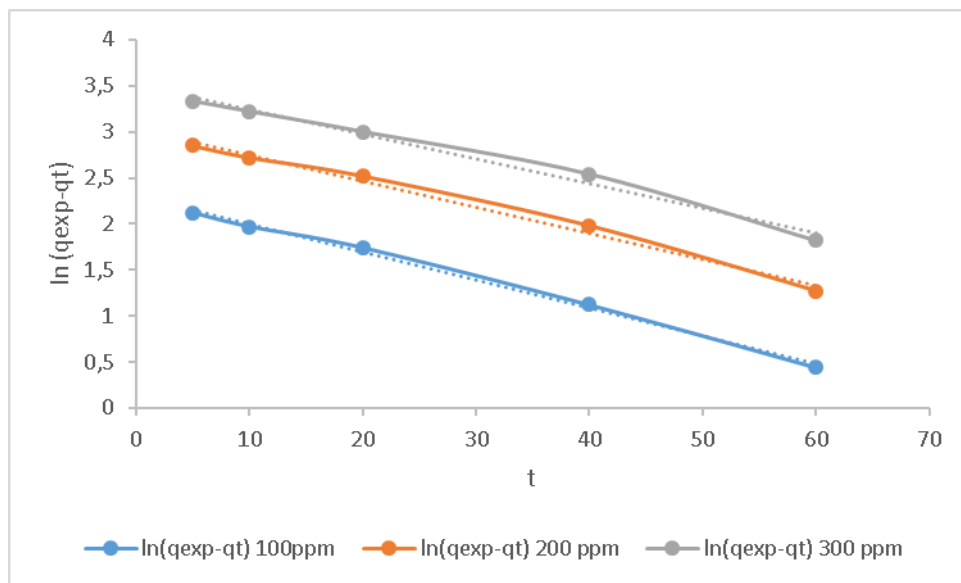
Adsorpsiyon sürecinin kinetiğini belirlemek amacıyla yalancı birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden ve parçacık içi difüzyon kinetik modelleri uygulanmıştır

4.4.4.1. Yalancı birinci dereceden hız sabiti (lagergren)

Üç farklı derişimde, Denklem 2.8'den yararlanılarak t değerlerine karşılık $\ln(q_e - q_t)$ değerleri (çizelge.4.4.) grafiğe geçirilmiştir (Şekil 4.8.) Elde edilen lineer doğrunun eğiminden k_1 değeri hesaplanmıştır. Çizelge. 4.8.'de k_1 değerleri, deneysel olarak bulunan $q_{e, \text{exp}}$ ve lineer doğrunun kesim noktasından hesaplanan $q_{e, \text{cal}}$ değerleri verilmiştir.

Çizelge 4,4. Farklı çözelti derişimlerinde BSHK üzerine DCF adsorpsiyonu için yalancı birinci dereceden(lagergren) kinetik verileri

100 ppm		
C_0 (ppm)	t (dk)	$\ln(q_e - q_t)$
100	5	2.12
100	10	1.407
100	20	1.3436
100	40	1.3227
100	60	1.1986
200 ppm		
C_0 (ppm)	t (dk)	$\ln(q_e - q_t)$
200	5	2.85
200	10	2.72
200	20	2.52
200	40	1.98
200	60	1.27
300ppm		
C_0 (ppm)	t (dk)	$\ln(q_e - q_t)$
300	5	3.33
300	10	3.22
300	20	3
300	40	2.54
300	60	1.82



Şekil.4.8 Farklı çözelti derişimlerinde BSHK üzerine DCF yalancı birinci dereceden(Lagergren) kinetik modeline ait grafik

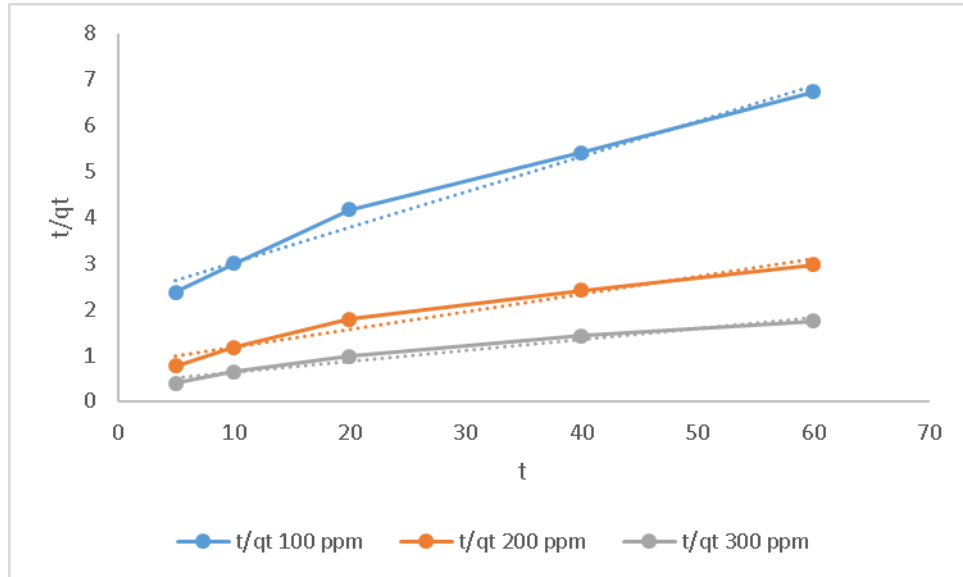
Çizelge 4.8'deki kinetik modellere ilişkin hesaplanan $q_e(q_{e, cal})$ ile deneysel $q_e(q_{e, exp})$ değerleri karşılaştırıldığında, lagergren kinetik modelinde bu değerlerin birbirine daha yakın olduğu görülmekte olup ve ayrıca R^2 ler diğer kinetik modellerinin R^2 den daha büyük çıkmaktadır bu da adsorpsiyonun lagergren kinetik modeline uyduğunu desteklemektedir. Ayrıca, *Çizelge 4.7'deki* belirlenen hız sabitlerinin başlangıç derişimleri arttıkça azaldığı görülmektedir. Bu muhtemelen derişim arttıkça DCF moleküllerinin birbirini engellemesi sonucu yüzeye yönelimlerini geciktirmesinden kaynaklanmaktadır.

4.4.4.2. Yalancı ikinci dereceden hız sabiti (Ho-McKay)

Üç farklı derişimde, Denklem 2.11'den yararlanılarak t değerlerine karşılık t/q_t değerleri (*çizelge 4.5*) grafiğe geçirilmiştir (*Şekil 4.9*). Elde edilen lineer doğrunun eğiminden k_2 değeri hesaplanmıştır. *Çizelge 4.7'de* k_2 değerleri, deneysel olarak bulunan $q_{e, exp}$ ve lineer doğrunun kesim noktasından hesaplanan $q_{e, cal}$ değerleri verilmiştir.

Çizelge 4.5. Farklı çözelti derişimlerinde BSHK üzerine DCF adsorpsiyonu için yalancı ikinci dereceden(ho-mckay) kinetik verileri

100 ppm		
C_0 (ppm)	t (dk)	t/q_t
100	5	2.37
100	10	3
100	20	4.17
100	40	5.41
100	60	6.73
200ppm		
C_0 (ppm)	t (dk)	t/q_t
200	5	0.77
200	10	1.18
200	20	1.79
200	40	2.42
200	60	2.97
300 ppm		
C_0 (ppm)	t (dk)	t/q_t
300	5	0.39
300	10	0.64
300	20	0.98
300	40	1.43
300	60	1.74



Şekil.4.9. Farklı çözelti derişimlerinde BSHK üzerine DCF adsorpsiyonu için yalancı ikinci dereceden(ho-mckay) kinetik modeline ait grafik

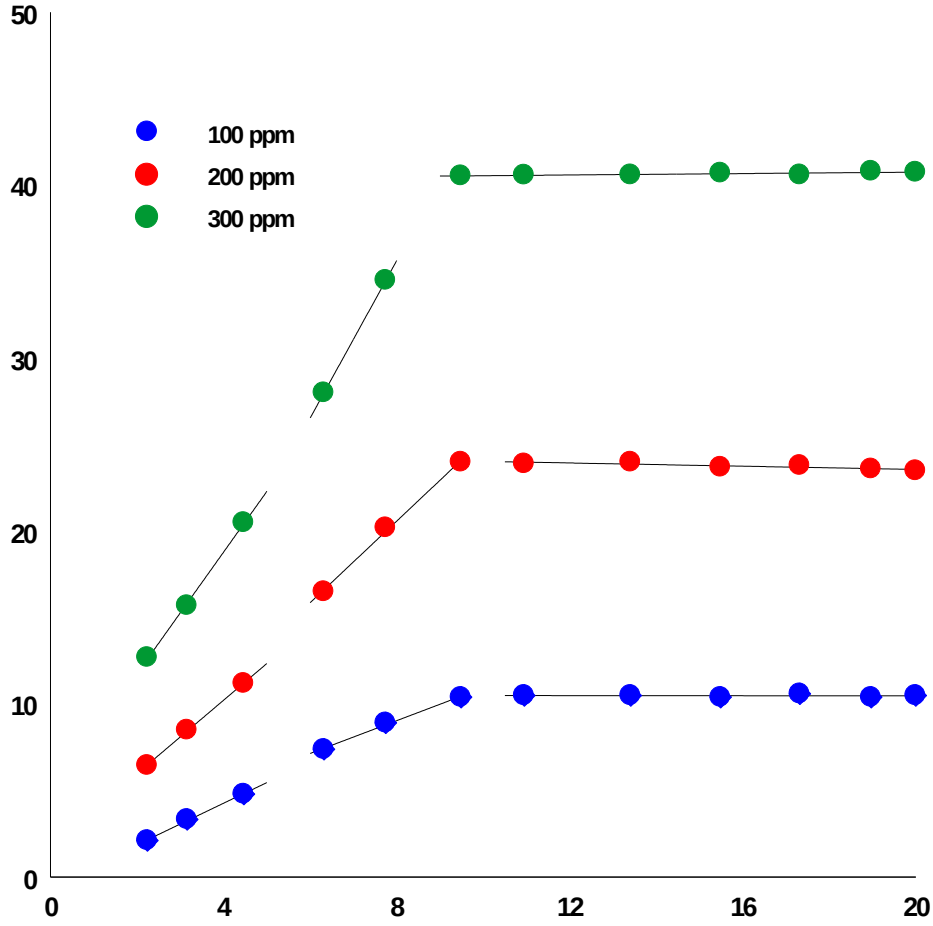
Çizelge 4.7' den görüldüğü gibi, BSHK üzerinde DCF adsorpsiyonu, Ho-Mckay kinetik modelinde R^2 ler diğer kinetik modellerin R^2 den daha küçük çıkmaktadır. Ayrıca deneysel olarak bulunan $q_{e, \text{exp}}$, Ho-Mckay kinetik modelden hesaplanan $q_{e, \text{cal}}$ değerlerine birbirine yakın değildir. Bu durumda, BSHK üzerinde DCF adsorpsiyon kinetiğinin lagergren kinetik modeline uyduğunu söyleyebiliriz.

4.4.4.3.Parçacık içi difüzyon modeli

Üç farklı derişimde, Denklem 2.12 eşitliğinden yararlanılarak, $t^{1/2}$ değerlerine karşılık q_e değerleri (*çizelge 4.6*) grafiğe geçirilmiştir (*Şekil 4.10*). Elde edilen doğru denkleminin, eğim ve kesim noktalarından k , C sabiti ve grafiklerin ilgileşim katsayıları *çizelge 4.8.*'de verilmiştir.

Çizelge 4.6 Farklı çözelti derişimlerinde BSHK üzerine DCF adsorpsiyonu için parçacık içi difüzyon modeline ait veriler

100 ppm		
t (dk)	$t^{1/2}$	q_t
5	2.24	2.11
10	3.16	3.33
20	4.47	4.8
40	6.32	7.39
60	7.75	8.91
90	9.49	10.4
120	10.95	10.5
180	13.41	10.5
240	15.49	10.4
300	17.32	10.6
360	18.97	10.4
400	20	10.5
200 ppm		
t (dk)	$t^{1/2}$	q_t
5	2.24	6.46
10	3.16	8.5
20	4.47	11.2
40	6.32	16.5
60	7.75	20.2
90	9.49	24
120	10.95	23.9
180	13.41	24
240	15.49	23.7
300	17.32	23.8
360	18.97	23.6
400	20	23.5
300 ppm		
t (dk)	$t^{1/2}$	q_t
5	2.24	12.7
10	3.16	15.7
20	4.47	20.5
40	6.32	28
60	7.75	34.5
90	9.49	40.55
120	10.95	40.59
180	13.41	40.6
240	15.49	40.7
300	17.32	40.6
360	18.97	40.81
400	20	40.76



Şekil 4.10. Farklı çözelti derişimlerinde BSHK üzerine DCF adsorpsiyonu için parçacık içi difüzyon modeline ait grafik

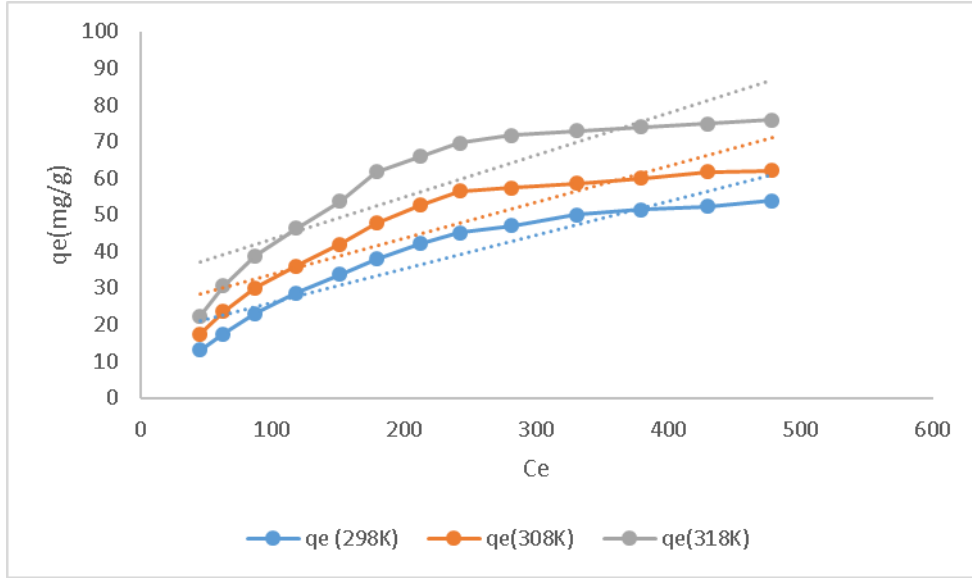
Şekil 4.10 'da görüldüğü üzere BSHK üzerinde DCF adsorpsiyon sürecinin üç basamakta gerçekleştiği ve doğrusal kısımların orjinden geçmediği görülmektedir. Buradan adsorpsiyon süresince parçacık içi difüzyonun tek başına hız belirleyici basamak olmadığını ve parçacık içi taşınmanın DCF adsorpsiyon mekanizmasını kontrol ettiğini göstermektedir. (Rameshraj ve ark. 2012)

Çizelge 4.7 Farklı çözelti derişimlerinde BSHK üzerine DCF adsorpsiyonu için adsorpsiyon kinetik sabitleri

Yalancı birinci dereceden(lagergren)				
C_o (mg L ⁻¹)	$q_{e, exp}$ (mg g ⁻¹)	$q_{e, cal}$ (mg g ⁻¹)	k_1 (min ⁻¹)	R^2
100	10.47	9.96	0.0304	0.9967
200	23.78	20.76	0.0283	0.9906
300	40.65	33.38	0.0269	0.9867
Yalancı ikinci dereceden(Ho-McKay)				
C_o (mg L ⁻¹)	$q_{e, exp}$ (mg g ⁻¹)	$q_{e, cal}$ (mg g ⁻¹)	$k_2 \times 10^{-3}$ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	R^2
100	10.47	12.98	2.63	0.9808
200	23.78	26.04	1.87	0.9615
300	40.65	41.84	1.46	0.9666
parçacık içi difüzyon				
C_o (mg L ⁻¹)	$q_{e, exp}$ (mg g ⁻¹)	k_{id} (mg g ⁻¹ min ^{-1/2})	C (mg g ⁻¹)	R^2
100	10.47	0.9462	1.47	0.9961
200	23.78	2.3594	1.70	0.9976
300	40.65	4.5454	-0.272	1

4.4.5.Sıcaklık Etkisi ve İzoterm Modelleme

Şekil 4.11, farklı sıcaklıklarda BSHK ‘ü üzerinde DCF adsorpsiyonuna ilişkin izoterm çizimleri göstermektedir. Şekil 4.11’de görüldüğü üzere, sıcaklığın 298K’den 318K’ye çıkarılmasıyla, BSHK’lerin adsorplama kapasite 99 mg/g olarak bulunmuştur. Sıcaklık artıkça adsorpsiyon kapasiteside artmıştır. Bu artma, sıcaklığın artmasıyla birlikte moleküler difüzyon hızının artması ve çözelti viskozitesinin azalmasına bağlı olarak adsorplanan moleküllerin adsorlayıcının sınır tabakasından gözeneklere doğru hızlı bir şekilde taşınmasıyla açıklanabilir (Zhu ve ark. 2014). Ayrıca adsorpsiyon kapasitelerindeki bu artış, adsorpsiyon olayının endotermik olarak gerçekleştiğini de göstermektedir.



Şekil 4.11. BSHK Üzerinde DCF Adsorpsiyonlarına İlişkin Sıcaklık Etkisi Çizimleri

4.4.5.1. İzoterm verilerinin analizi

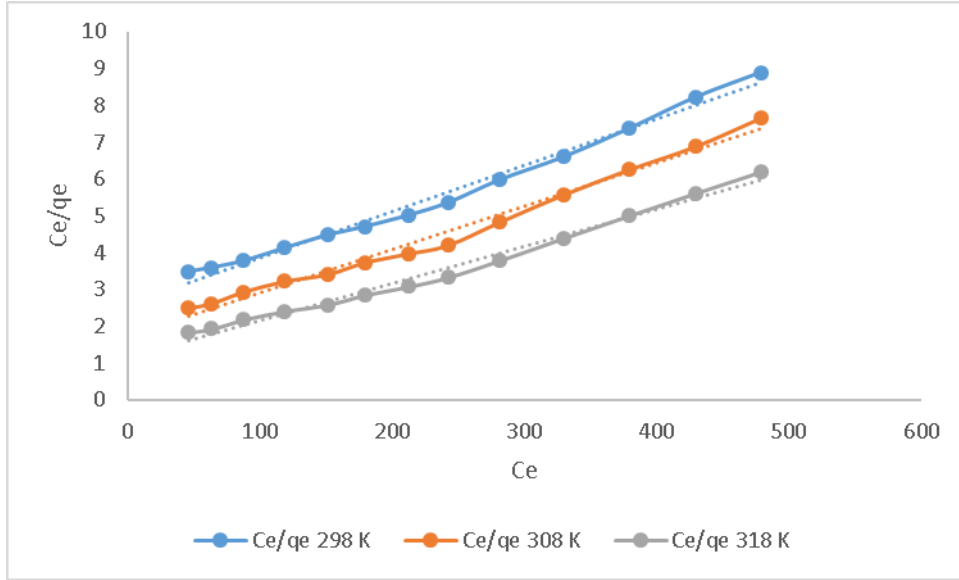
Üç farklı sıcaklıkta (298K, 308K, 318K) elde edilen deneysel veriler Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygulanmıştır. İzoterm denklemlerinden yararlanılarak çizilen doğrusal şekillerden adsorpsiyon sabitleri elde edilmiştir.

4.4.5.1.1 Langmiur izotermi

Üç farklı sıcaklıkta, Denklem 2.2'den yararlanılarak C_e değerlerine karşı C_e/q_e değerleri (çizelge 4.8) grafiğe geçirilmiştir.(Şekil 4.12) Langmuir adsorpsiyon izotermi elde edilmiştir. Ayrıca elde edilen K_L değerlerinden Denklem 2.2.'den yararlanarak boyutsuz sabit ayırma faktörü (R_L) değerleri hesaplanmıştır. Sonuçlar çizelge 4.10' da verilmiştir.

Çizelge 4.8. Farklı çözelti sıcaklıklarındaki BSHK üzerine DCF adsorpsiyonu için elde edilen Langmuir izoterm verileri

298 K			
C_0 (ppm)	C_e	$\ln C_e$	$\ln q_e$
50	45.58	3.82	2.56
70	63	4.14	2.86
100	87	4.47	3.14
130	118	4.77	3.35
160	151	5.02	3.52
200	179	5.19	3.64
230	212	5.36	3.74
260	241.95	5.49	3.81
300	281.2	5.64	3.85
350	330.03	5.8	3.91
400	379.45	5.94	3.94
450	429.12	6.02	3.95
500	478.46	6.17	3.99
308 K			
C_0 (ppm)	C_e	$\ln C_e$	$\ln q_e$
50	43.6	3.77	2.86
70	61.48	4.12	3.16
100	87.88	4.48	3.4
130	115.8	4.75	3.58
160	143.2	4.96	3.74
200	178	5.18	3.87
230	208.96	5.34	3.96
260	237.4	5.47	4.03
300	277.06	5.62	4.05
350	326.6	5.79	4.07
400	376	5.93	4.09
450	425.29	6.05	4.12
500	475.15	6.16	4.13
318 K			
C_0 (ppm)	C_e	$\ln C_e$	$\ln q_e$
50	41.08	3.71	3.1
70	59	4.07	3.47
100	84.48	4.44	3.66
130	111.88	4.72	3.84
160	139	4.93	3.98
200	176	5.17	4.12
230	203.6	5.32	4.19
260	232.12	5.45	4.24
300	271.56	5.6	4.27
350	321	5.77	4.29
400	370.64	5.92	4.3
450	420.31	6.04	4.31
500	469.87	6.15	4.33



Şekil.4.12 Farklı çözelti sıcaklıklarındaki BSHK üzerine DCF adsorpsiyonu için elde edilen Langmuir izoterm grafiği

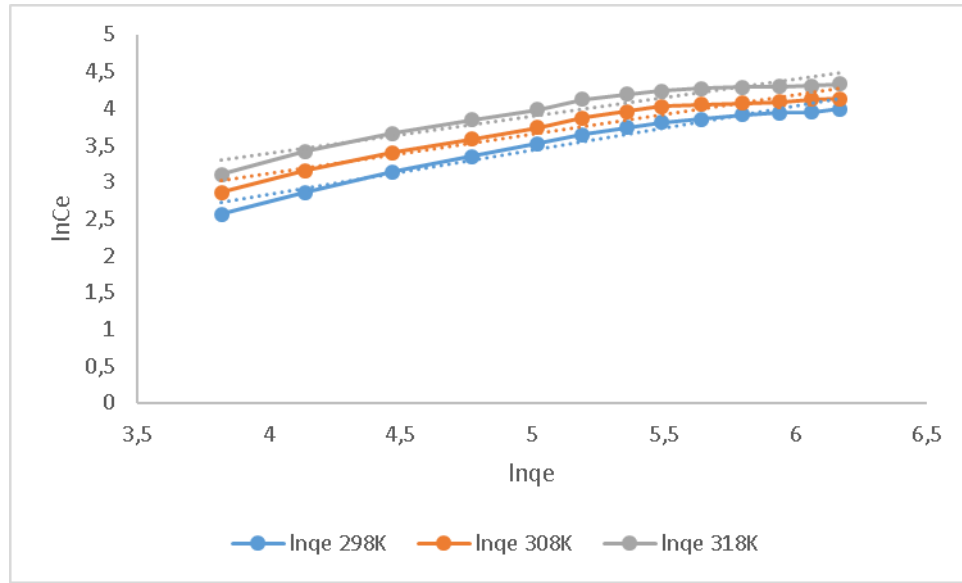
Adsorpsiyon kapasitesi, sıcaklık arttıkça artmış ve en yüksek değer 318 K’de 99 mg/g olarak elde edilmiştir. Çizelge 4.10’daki K_L (q_m , b) ve q_m sabitlerinin, sıcaklığın artmasıyla birlikte arttığı görülmektedir. Bu da yüksek sıcaklıklarda DCF adsorpsiyonunun fazla olduğunu ve dolayısıyla adsorplanan miktarların arttığını desteklemektedir. Adsorpsiyonun elverişliliğini bulmak için hesaplanan R_L sabiti değerlerinin 0 ile 1 arasında olduğu görülmektedir. Bu durum elde edilen BSHK, çalışılan koşullar altında DCF için uygun olduğunu göstermektedir (Vasanth Kumar 2007) Çizelge 4.10’a göre, her üç izoterm grafiğindeki R^2 değerleri incelendiğinde DCF maddesinin BSHK üzerine adsorbsiyonu çalışmasının Langmuir izoterm modeline uygun olduğu belirlenmiştir.

4.4.5.1.2. Freundlich izotermi

Üç farklı sıcaklıkta, Denklem 2.5’ten yararlanılarak $\ln q_e$ değerlerine karşı $\ln C_e$ değerleri (çizelge 4.9.) grafiğe geçirilmiştir (Şekil 4.13). Grafiğin eğiminden ve kesim noktasından n ve K_F Freundlich sabitleri belirlenir.

Çizelge 4.9. Farklı çözelti sıcaklıklarındaki BSHK üzerine DCF adsorpsiyonu için elde edilen freundlich izoterm verileri

298 K			
C_0 (ppm)	C_e	$\ln C_e$	$\ln q_e$
50	45.58	3.82	2.56
70	63	4.14	2.86
100	87	4.47	3.14
130	118	4.77	3.35
160	151	5.02	3.52
200	179	5.19	3.64
230	212	5.36	3.74
260	241.95	5.49	3.81
300	281.2	5.64	3.85
350	330.03	5.8	3.91
400	379.45	5.94	3.94
450	429.12	6.02	3.95
500	478.46	6.17	3.99
308 K			
C_0 (ppm)	C_e	$\ln C_e$	$\ln q_e$
50	43.6	3.77	2.86
70	61.48	4.12	3.16
100	87.88	4.48	3.4
130	115.8	4.75	3.58
160	143.2	4.96	3.74
200	178	5.18	3.87
230	208.96	5.34	3.96
260	237.4	5.47	4.03
300	277.06	5.62	4.05
350	326.6	5.79	4.07
400	376	5.93	4.09
450	425.29	6.05	4.12
500	475.15	6.16	4.13
318 K			
C_0 (ppm)	C_e	$\ln C_e$	$\ln q_e$
50	41.08	3.71	3.1
70	59	4.07	3.47
100	84.48	4.44	3.66
130	111.88	4.72	3.84
160	139	4.93	3.98
200	176	5.17	4.12
230	203.6	5.32	4.19
260	232.12	5.45	4.24
300	271.56	5.6	4.27
350	321	5.77	4.29
400	370.64	5.92	4.3
450	420.31	6.04	4.31
500	469.87	6.15	4.33



Şekil.4.13 Farklı çözelti sıcaklıklarındaki BSHK üzerine DCF adsorpsiyonu için elde edilen freundlich izoterm grafiği

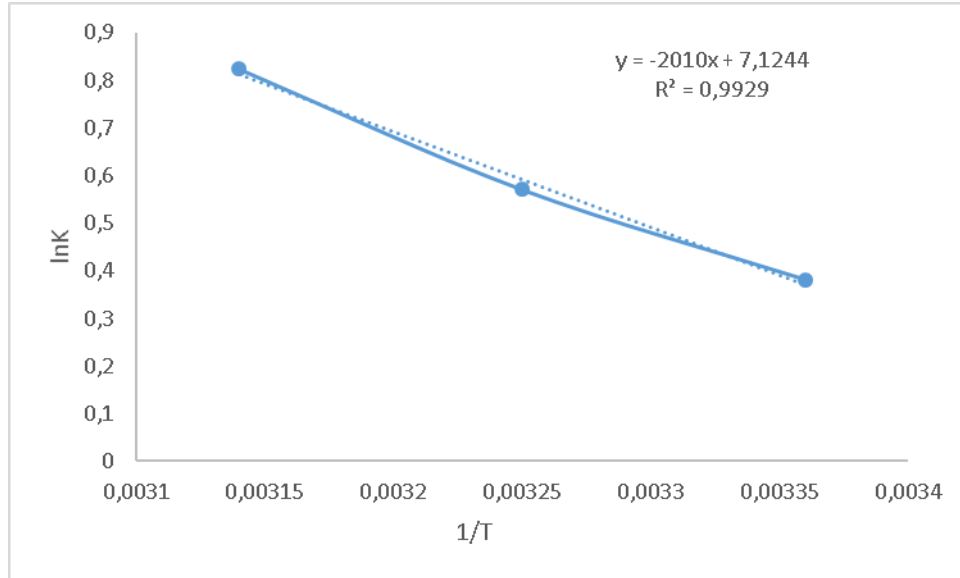
Adsorpsiyon kapasitesini gösteren K_f sabiti, sıcaklık arttıkça artmış ve en yüksek değer 318 K'de elde edilmiştir. Langmuir izotermindeki q_m değerleri ile Freundlich izoterminden elde edilen K_f değerlerinin her ikisinde sıcaklık değeri yükseldikçe artmıştır. Bu da adsorpsiyonun endotermik olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyonun elverişliliğini bulmak için $1/n$ sabiti değerleri hesaplanmış ve sonuçlar *çizelge 4.10.*'da verilmiştir. Sonuçlara göre $1/n$ değerlerinin 0 ile 1 arasında olduğu görülmektedir. Bu durum adsorpsiyonun elverişli olduğunu göstermektedir (Sivaraj, R ve ark. 2001). Ayrıca 298, 308 ve 318 K'de elde edilen n değerlerinin 1'den büyük olması adsorpsiyonun fiziksel olduğunu göstermektedir (Khaled, A. Ve ark. 2009).

Çizelge 4.10 Farklı çözelti sıcaklıklarında BSHK üzerine DCF adsorpsiyon izoterm sabitleri

langmuir				
sıcaklık (K)	q_m (mg g ⁻¹)	K_L (L/mg)	R_L	R^2
298	80	0.3812	2.954×10^{-1}	0.9875
308	84.5	0.5704	2.290×10^{-1}	0.9869
318	99.01	0.8238	1.940×10^{-1}	0.9880
freundlich				
sıcaklık	$1/n$ (L/mg)	K_f (mg/g)(L/mg) ^{1/n}	R^2	
298	0.6	1.53	0.959	
308	0.5285	2.79	0.9424	
318	0.493	4.27	0.9286	

4.4.6. Adsorpsiyon termodinamiği

Üç farklı sıcaklıkta, Denklem 2.15'e göre $1/T$ değerlerine karşılık $\ln K$ değerleri hesaplanıp grafiğe geçirilmiştir (Şekil 4.14.). Oluşan doğrunun eğiminden ΔH , kesim noktasından da ΔS hesaplanmıştır. Denklem 2.17 kullanılarak standart Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG°) değerleri hesaplanmış ve tüm sonuçlar çizelge 4.11.'de verilmiştir.



Şekil:4.14. BSHK-DCF adsorpsiyonuna ait termodinamik grafiği

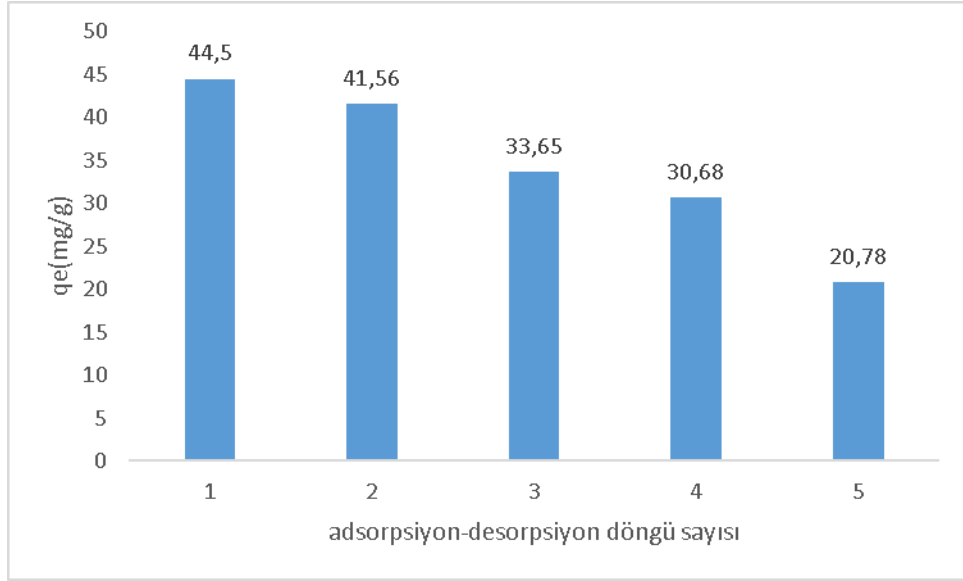
Çizelge 4.11:BSHK-DCF adsorpsiyonu için termodinamik parametreler

Sıcaklık (K)	ΔG^0 (kJ/mol)	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
298	-0.9394		
308	-1.5317	1.61114	0,05923
318	-2.124		

Çizelge 4.11.'deki sonuçlara göre 298K, 308K ve 318K için elde edilen Gibbs serbest enerjisi değerlerinin tümünün negatif olduğu görülmektedir. ΔG^0 'nin negatif olması adsorpsiyon işleminin kendiliğinden gerçekleştiğini yani tersinmez olduğunu göstermektedir. Ayrıca Gibbs serbest enerji değerinin -20 kJ/mol ve 0 kJ/mol arasında yer alması adsorpsiyonun fiziksel olduğunu göstermektedir. Hesaplanan ΔH değerinin pozitif olması adsorpsiyon işleminin endotermik olduğunu, ΔS değerinin pozitif olması da adsorpsiyon işleminde çözelti adsorbent ara yüzeyindeki rastlantısallığın artışı göstermektedir. (Meena ve ark, 2008; Wang ve ark. 2009(1); Lu ve ark., 2009(2); Liu ve ark., 2002).

4.4.7.BSHK-DCF Yeniden Kullanılabilirliği Çalışmalarının Değerlendirilmesi (adsorpsiyon-desorpsiyon)

Adsorplayıcının tekrar kullanılabilirliği, adsorpsiyon çalışmalarında çok önemli bir yere sahiptir. Bu sayede adsorplayıcı maliyeti minimize edilerek çalışmanın çevresel olarak amacına ulaşması da sağlanmaktadır. Desorpsiyon çalışmalarında, HTK'ların yeniden kullanılabilirliğini tespit etmek için 5 kez adsorpsiyon-desorpsiyon periyot (cycle) çalışmaları gerçekleştirilerek, Şekil 4.15'deki DCF adsorpsiyon-desorpsiyon periyot çalışmalarına ilişkin çizimler elde edildi. Bu çizimlerden, BSHK'lerin adsorpsiyon kapasiteleri tekrarlanan her bir adsorpsiyon desorpsiyon periyodu arttıkça azalmaktadır. Adsorpsiyon kapasitelerindeki bu azalmalar çok büyük miktarlarda olmadığından, buradan hazırlanan BSHK'lerin, tekrarlı adsorpsiyon-desorpsiyon periyot çalışmalarında kullanılabilir ve geri kazanılabilir olduğu sonucunu çıkarmak mümkündür.

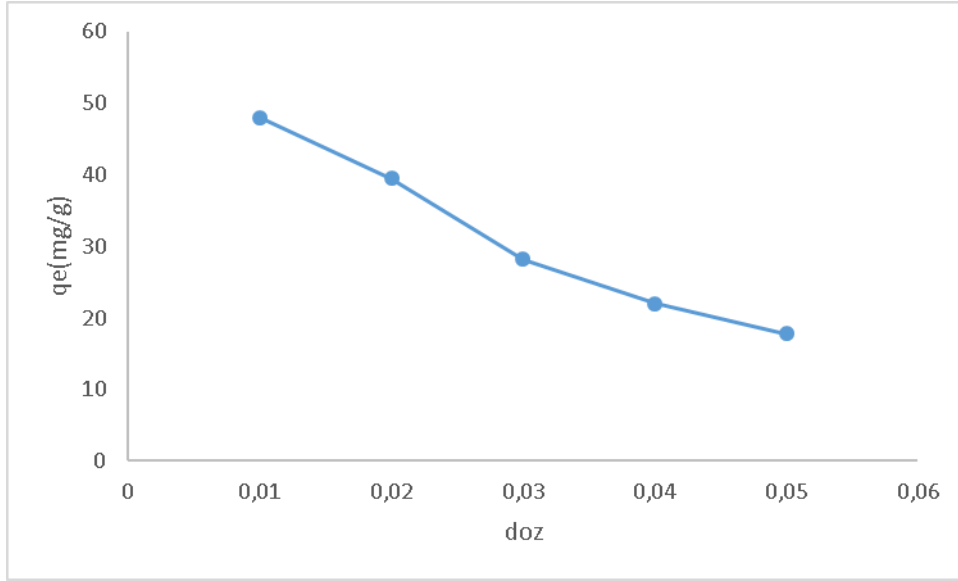


Şekil 4.15. BSHK Üzerinde Adsorplanan DCF Desorpsiyonuna İlişkin Çizimler

4.5.BSHK-Pb (II) adsorpsiyonu için sonuç ve bulgular

4.5.1. Doz etkisi

Şekil 4.16.'da , Pb (II) adsorpsiyonuna adsorplayıcı doz etkisini içeren çizimi göstermektedir. Bu çizimlerde, kullanılan gram BSHK başına adsorplanan Pb (II) miktarları, doz miktarı 0.01 ile 0.05 g arasında 0.01 g'da maximum adsorpsiyon miktarı 47.99 mg/g olarak görülmektedir daha sonra bu adsorpsiyon miktarı azalmaktadır. Azalmaya, BSHK yüzeyindeki aktif tutunma merkezlerinin kümelenmesi ve üst üste örtüşmesi sonucu yüzeyde mevcut bulunan toplam adsorpsiyon tutunma merkezlerinin sayısının azalması neden olabilir (Özer ve Dursun 2007). Şekil 4.16'daki çizimden, BSHK'ın maksimum Pb (II) adsorpsiyonlarının gerçekleştiği 0.01 g, kinetik, izoterm, termodinamik çalışmalarında kullanmak üzere optimum adsorplayıcı dozu olarak belirlenmiştir.

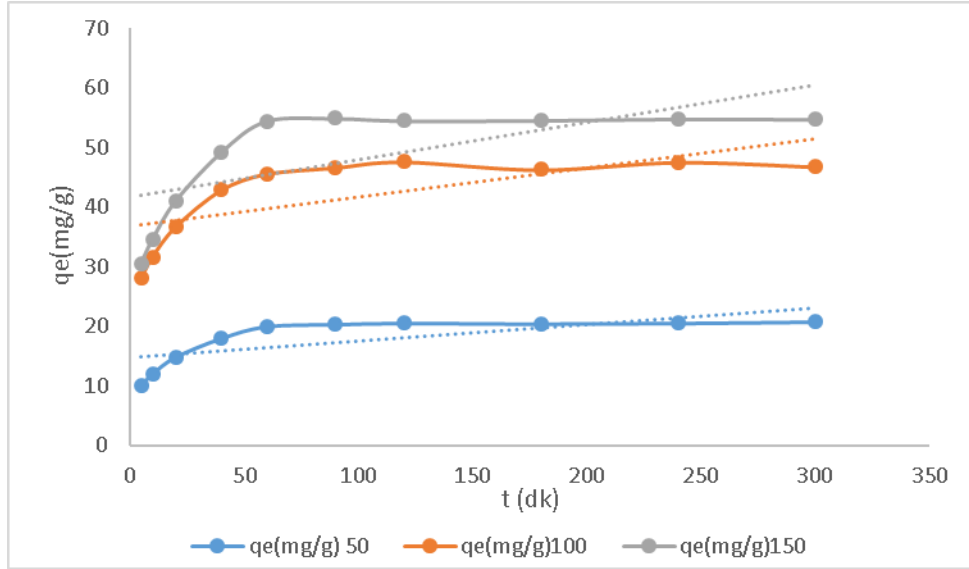


Şekil.4.16. Pb (II) Adsorpsiyonuna Optimal BSHK Doz Etkisi Çizimi

4.5.2. Başlangıç Derişimi ve Denge Temas Süresi Etkisi

Şekil 4.17.'de BSHK üzerine Pb (II) adsorpsiyonuna başlangıç derişimi ve denge temas süresi etkilerini içeren kinetik çizimleri göstermektedir. Bu çizimlerden görüldüğü üzere, BSHK üzerinden Pb (II) adsorpsiyonu başlangıçta hızlı bir seyir izlerken temas süresinin artmasıyla aşamalı olarak azalmaktadır. Başlangıçta hızlı bir adsorpsiyon görülmesinin olası nedeni BSHK yüzeyinde bulunan aktif merkezlerin sayısının fazlalığından kaynaklanmaktadır. Ayrıca bu şekilden, adsorplanan Pb (II) miktarlarının başlangıç çözelti derişimleri arttıkça arttığı görülmektedir. Bu artışın sebebi hızlı adsorpsiyon, başlangıçta Pb (II) iyonlarının adsorpsiyonu için adsorbentlerin geniş yüzey alanına sahip olmasından ve adsorpsiyon merkezlerinin serbest olması nedeniyle Pb (II) iyonlarının bu merkezlerle kolayca etkilenebilmesindendir. Yüzey adsorpsiyon merkezleri doldukça, Pb (II) iyonları adsorbentin dış yüzeyinden iç yüzeyine doğru tanınmasıyla Pb(II) tutma oranı kontrol altına alınır ve adsorpsiyon dengeye gelir. (Demirbaş ve ark, 2008; Zhu ve ark, 2014).

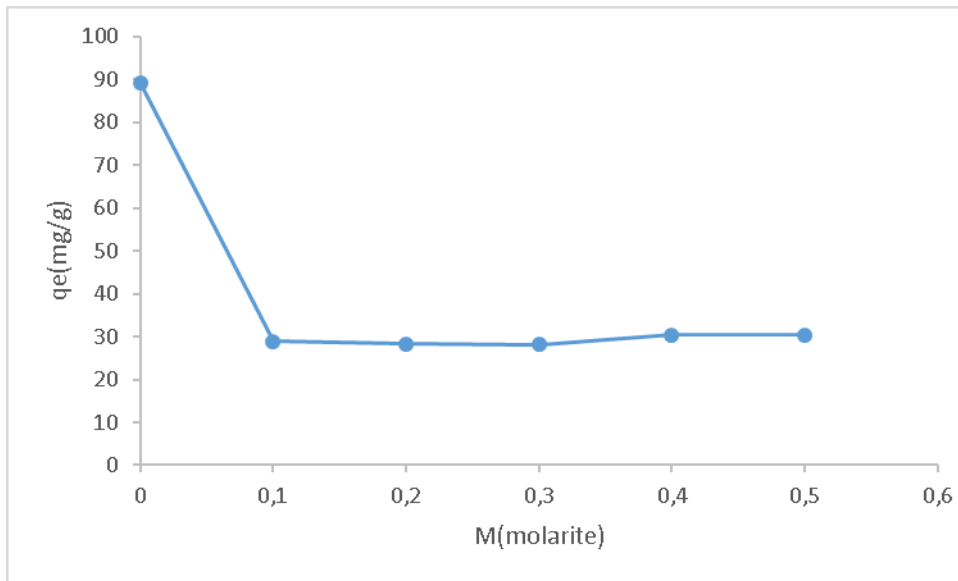
Şekil4.17. 'de, denge temas süreleri 50, 100 ve 150 mg/L başlangıç derişimlerinde 60 dk olarak belirlenmiştir.



Şekil. 4.17. BSHK üzerine Pb(II) Adsorpsiyonuna İlişkin Başlangıç Derişimi ve Denge Süresi Etkisi

4.5.3. İyonik şiddet (tuz) etkisi

Şekil 4.18.'de BSHK üzerine Pb (II) adsorpsiyonuna tuz etkisi çizimlerini göstermektedir. BSHC üzerinde Pb (II) iyonları adsorpsiyonuna tuz etkisini incelemek için, çözeltinin iyonik şiddetini artırması nedeniyle NaCl elektroliti kullanıldı. Bu çizimlerden, tuz derişimi arttıkça Pb (II) adsorpsiyonunun azaldığı görülmektedir. Bu azalmanın nedeni de Na^+ iyonları ile Pb(II) iyonları arasında oluşan rekabetin neden olduğu düşünülmektedir.



Şekil.4.18.BSHK 'ın üzerine Pb (II) Adsorpsiyonuna İlişkin İyonik Şiddet (Tuz) Etkisi Çizimleri

4.5.4. Kinetik çalışması

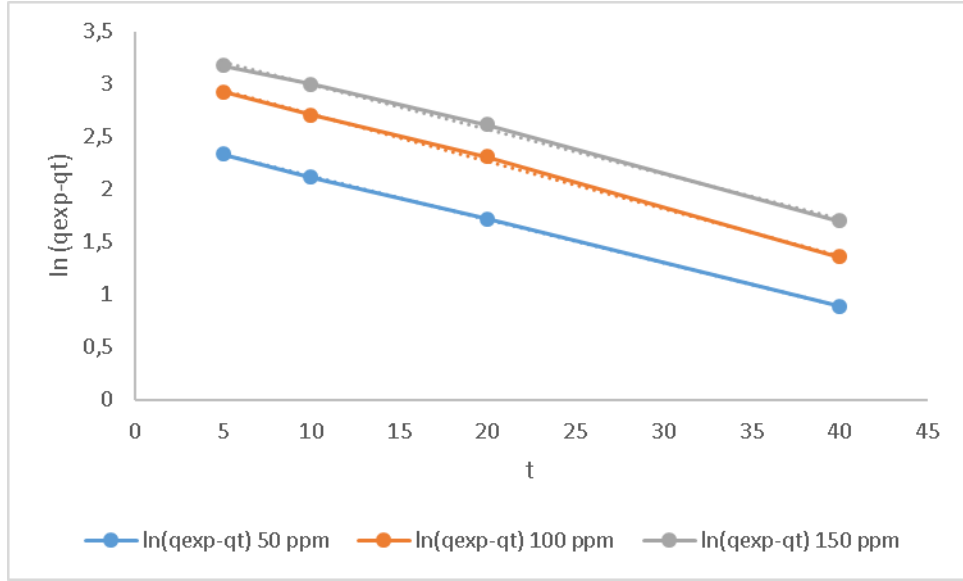
Adsorpsiyon sürecinin kinetiğini belirlemek amacıyla yalancı birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden ve parçacık içi difüzyon kinetik modelleri uygulanmıştır.

4.5.4.1. Yalancı birinci dereceden hız sabiti (lagergren)

Üç farklı derişimde, Denklem 2.8'den yararlanılarak t değerlerine karşılık $\ln(q_e - q_t)$ değerleri (çizelge.4.12.) grafiğe geçirilmiştir (Şekil 4.19.). Elde edilen lineer doğrunun eğiminden k_1 değeri hesaplanmıştır. Çizelge. 4.15.'de k_1 değerleri, deneysel olarak bulunan $q_{e, \text{exp}}$ ve lineer doğrunun kesim noktasından hesaplanan $q_{e, \text{cal}}$ değerleri verilmiştir

Çizelge 4.12. Farklı çözelti derişimlerinde BSHK üzerine Pb(II) adsorpsiyonu için yalancı birinci dereceden(lagergren) kinetik verileri

50 ppm		
C_0 (ppm)	t (dk)	$\ln(q_e - q_t)$
50	5	2.34
50	10	2.12
50	20	1.72
50	40	0.89
100 ppm		
C_0 (ppm)	t (dk)	$\ln(q_e - q_t)$
100	5	2.93
100	10	2.71
100	20	2.31
100	40	1.36
150 ppm		
C_0 (ppm)	t (dk)	$\ln(q_e - q_t)$
150	5	3.18
150	10	3
150	20	2.62
150	40	1.7



Şekil.4.19. Farklı çözelti derişimlerinde BSHK üzerine Pb(II) yalancı birinci dereceden(Lagergren) kinetik modeline ait grafik

Çizelge 4.15’den görüldüğü gibi, BSHK üzerinde Pb(II) biyosorpsiyonu, Lagergren kinetik modelinde R^2 ’ ler diğer kinetik modellerin R^2 ’ den daha büyük çıkmaktadır. Ayrıca deneysel olarak bulunan $q_{e, exp}$, Lagergren kinetik modelden hesaplanan $q_{e, cal}$ değerlerine daha yakındır. Bu durumda, BSHK üzerinde Pb(II) adsorpsiyon kinetiğinin Lagergren kinetik modeline uyduğu söylenebilir.

4.5.4.2. Yalancı ikinci dereceden hız sabiti (Ho-McKay)

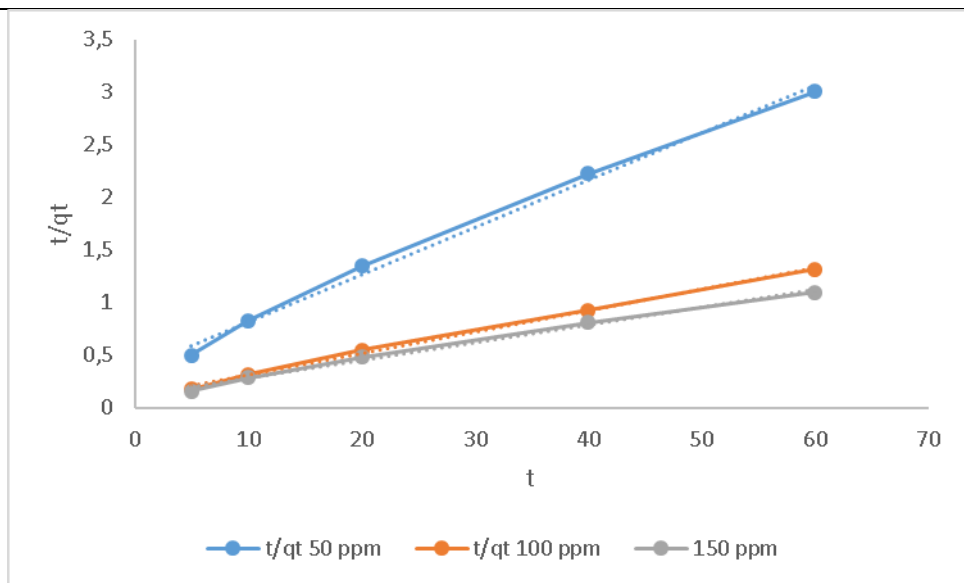
Üç farklı derişimde, Denklem 2.11’den yararlanılarak t değerlerine karşılık t/qt değerleri (çizelge 4.13.) grafiğe geçirilmiştir (Şekil 4.20.)Elde edilen lineer doğrunun eğiminden k_2 değeri hesaplanmıştır. Çizelge 4.15’da k_2 değerleri, deneysel olarak bulunan $q_{e, exp}$ ve lineer doğrunun kesim noktasından hesaplanan $q_{e, cal}$ değerleri verilmiştir.

Çizelge 4.13. Farklı çözelti derişimlerinde BSHK üzerine Pb(II) adsorpsiyonu için yalancı ikinci dereceden(ho –Mckay) kinetik verileri

50 ppm		
C_0 (ppm)	t (dk)	t/q_t
50	5	0.5
50	10	1.83
50	20	1.35
50	40	2.23
50	60	3.01

100 ppm		
C_0 (ppm)	t (dk)	t/q_t
100	5	0.18
100	10	0.32
100	20	0.55
100	40	0.93
100	60	1.32

150 ppm		
C_0 (ppm)	t (dk)	t/q_t
150	5	0.16
150	10	0.29
150	20	0.48
150	40	0.81



Şekil.4.20. Farklı çözelti derişimlerinde BSHK üzerine Pb(II) yalancı ikinci dereceden(ho-Mckay) kinetik modeline ait grafik

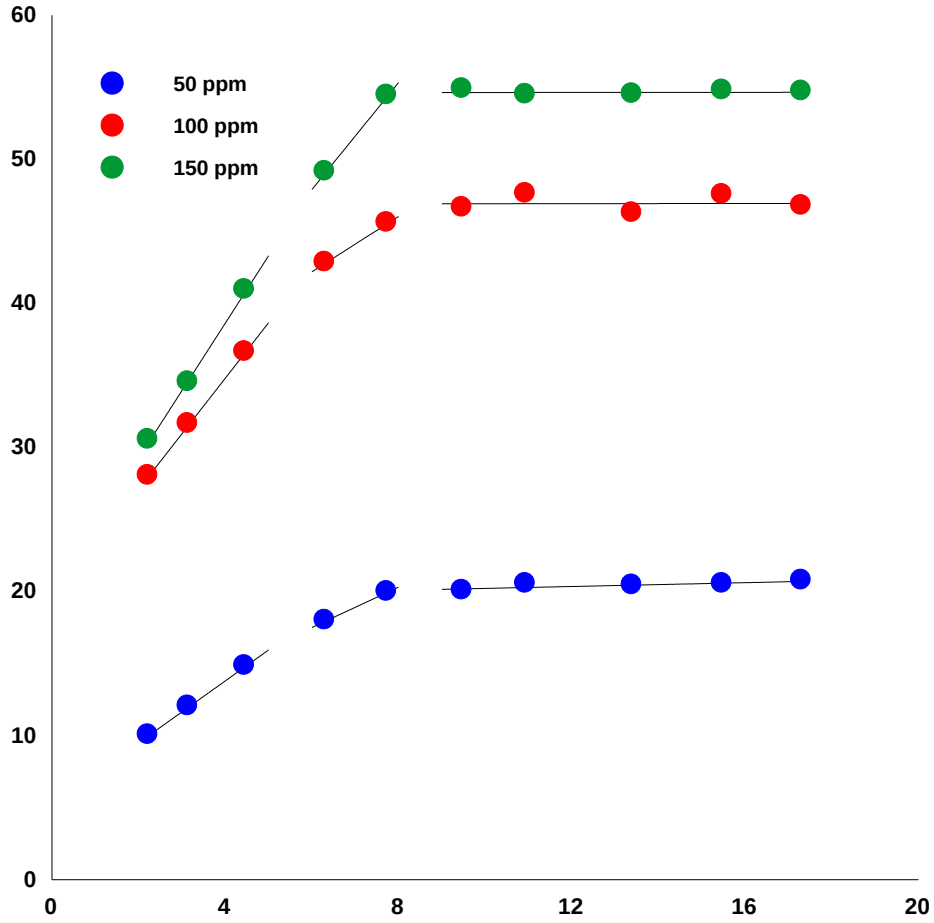
Çizelge 4.15’den görüldüğü gibi, BSHK üzerinde Pb(II) biyosorpsiyonu, Ho-Mckay kinetik modelinde R^2 ler diğer kinetik modellerin R^2 den daha küçük çıkmaktadır. Ayrıca deneysel olarak bulunan $q_{e, \text{exp}}$, Ho-Mckay kinetik modelden hesaplanan $q_{e, \text{cal}}$ değerlerine birbirine yakın değildir. Bu durumda, BSHC üzerinde Pb(II) adsorpsiyon kinetiğinin lagergren modeline uyduğunu söyleyebiliriz.

4.5.4.3.Parçacık içi difüzyon modeli

Üç farklı derişimde, Denklem 2.12 eşitliğinden yararlanılarak, $t^{1/2}$ değerlerine karşılık q_e değerleri (*çizelge 4.14.*) grafiğe geçirilmiştir (*Şekil 4.21.*)Elde edilen doğru denkleminin, eğim ve kesim noktalarından k , C sabiti ve grafiklerin korelasyon katsayıları çizelge 4.15.’de verilmiştir.

Çizelge 4.14. Farklı çözelti derişimlerinde BSHK üzerine Pb(II) adsorpsiyonu için parçacık içi difüzyon kinetik verileri

50 ppm		
t (dk)	$t^{1/2}$	q_t
5	2.24	10
10	3.16	12
20	4.47	14.8
40	6.32	17.95
60	7.75	19.95
90	9.49	20.3
120	10.95	20.5
180	13.41	20.4
240	15.49	20.5
300	17.32	20.73
100 ppm		
t (dk)	$t^{1/2}$	q_t
5	2.24	28
10	3.16	31.6
20	4.47	36.6
40	6.32	42.8
60	7.75	45.55
90	9.49	46.6
120	10.95	47.57
180	13.41	46.24
240	15.49	47.5
300	17.32	46.73
150 ppm		
t (dk)	$t^{1/2}$	q_t
5	2.24	30.5
10	3.16	34.5
20	4.47	40.9
40	6.32	49.1
60	7.75	54.4
90	9.49	54.84
120	10.95	54.45
180	13.41	54.5
240	15.49	54.75
300	17.32	54.68



Şekil 4.21.Farklı çözelti derişimlerinde BSHK üzerine Pb(II) adsorpsiyonu için parçacık içi difüzyon modeline ait veriler

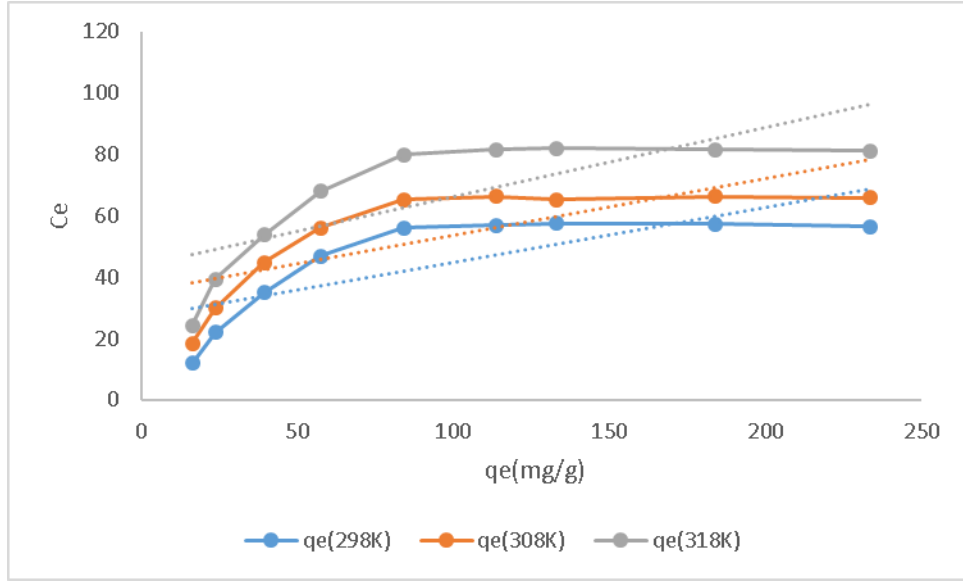
Şekil 4.21 'de görüldüğü üzere BSHK üzerinde Pb(II) adsorpsiyon sürecinin üç basamakta gerçekleştiği ve doğrusal kısımların orjinden geçmediği görülmektedir. Buradan adsorpsiyon süresince parçacık içi difüzyonun tek başına hız belirleyici basamak olmadığını ve parçacık içi taşınmanın Pb(II) adsorpsiyon mekanizmasını kontrol ettiğini göstermektedir. (Rameshraj ve ark. 2012)

Çizelge 4.15 : BSHK-Pb(II) adsorpsiyonu için kinetik parametreleri

Yalancı birinci dereceden(lagergren)				
C_o (mg L ⁻¹)	$q_{e, exp}$ (mg g ⁻¹)	$q_{e, cal}$ (mg g ⁻¹)	k_1 (min ⁻¹)	R^2
50	20.39	12.69	0.0413	0.9999
100	46.69	23.75	0.0448	0.9986
150	54.60	30.65	0.0425	0.9972
Yalancı ikinci dereceden(Ho-McKay)				
C_o (mg L ⁻¹)	$q_{e, exp}$ (mg g ⁻¹)	$q_{e, cal}$ (mg g ⁻¹)	$k_2 \times 10^{-3}$ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	R^2
50	20.39	22.17	5.54	0.9947
100	46.69	49.02	3.79	0.9974
150	54.60	54.95	3.52	0.9939
Parçacık içi difüzyon				
C_o (mg L ⁻¹)	$q_{e, exp}$ (mg g ⁻¹)	k_{id} (mg g ⁻¹ min ^{-1/2})	C (mg g ⁻¹)	R^2
50	20.39	1.3986	5.18841	1
100	46.69	1.9231	30.6462	1
150	54.60	3.7063	25.6762	1

4.5.5.Sıcaklık Etkisi ve İzoterm Modelleme

Şekil 4.22’de, farklı sıcaklıklarda BSHK ‘ü üzerinde Pb(II) adsorpsiyonuna ilişkin izoterm çizimleri göstermektedir. Şekil 4.22’de görüldüğü üzere, sıcaklığın 298K’den 318K’ne çıkarılmasıyla, BSHK’lerin adsorplama kapasitesi 72.99 mg/g ‘dan, 94.34 mg/g’a artmıştır. Yani sıcaklık artıkça adsorpsiyon kapasiteside artmıştır. Bu artma, sıcaklığın artmasıyla birlikte moleküler difüzyon hızının artması ve çözelti viskozitesinin azalmasına bağlı olarak adsorplanan moleküllerin adsorlayıcının sınır tabakasından gözeneklere doğru hızlı bir şekilde taşınmasıyla açıklanabilir (Zhu ve ark. 2014). Ayrıca adsorpsiyon kapasitelerindeki bu artış, adsorpsiyon olayının endotermik olarak gerçekleştiğini de göstermektedir.



Şekil 4.22. BSHK Üzerinde DCF Adsorpsiyonlarına İlişkin Sıcaklık Etkisi Çizimleri

4.5.5.1. İzoterm verilerinin analizi

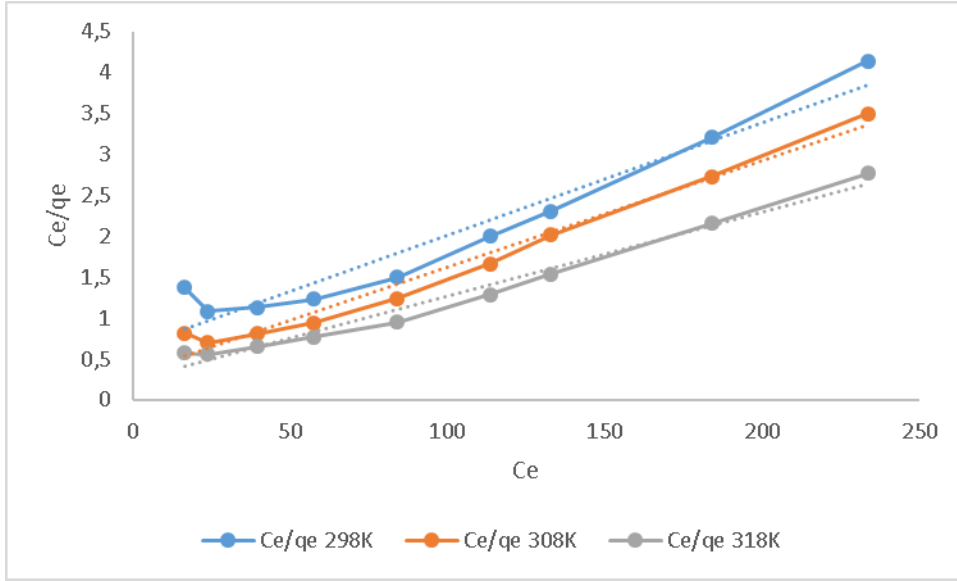
Üç farklı sıcaklıkta (298K, 308K, 318K) elde edilen deneysel veriler Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygulanmıştır. İzoterm denklemlerinden yararlanılarak çizilen doğrusal şekillerden adsorpsiyon sabitleri elde edilmiştir.

4.5.5.1.1 Langmiur izotermi

Üç farklı sıcaklıkta, Denklem 2.2'den yararlanılarak C_e değerlerine karşı C_e/q_e değerleri (çizelge 4.16.) grafiğe geçirilmiştir. Şekil 4.22.'deki gibi Langmuir adsorpsiyon izotermi elde edilmiştir. Ayrıca elde edilen K_L değerlerinden Denklem 2.2.'den yararlanarak boyutsuz sabit ayırma faktörü (R_L) değerleri hesaplanmıştır. Sonuçlar çizelge 4.18 de verilmiştir.

Çizelge 4.16. Farklı çözelti derişimlerinde BSHK üzerine Pb(II) adsorpsiyonu için langmuir izoterm verileri

298 K		
C_0 (ppm)	C_e	C_e/q_e
20	16.4	1.37
30	23.8	1.08
50	39.4	1.13
70	57.5	1.23
100	84.1	1.5
130	113.64	2
150	132.96	2.31
200	183.96	3.21
250	233.64	5.98
308 K		
C_0 (ppm)	C_e	C_e/q_e
20	15.11	0.87
30	21.06	0.7
50	36.17	0.81
70	52.66	0.94
100	80.93	1.24
130	110.21	1.66
150	131.85	2.02
200	181.14	2.73
250	230.87	3.5
318 K		
C_0 (ppm)	C_e	C_e/q_e
20	13.75	0.57
30	22.1	0.56
50	34.7	0.65
70	52.3	0.77
100	75.75	0.95
130	105.61	1.29
150	126.54	1.54
200	176.64	2.16
250	225	2.77



Şekil.4.23. Farklı çözelti derişimlerinde BSHK üzerine Pb(II) langmuir izoterm modeline ait grafik

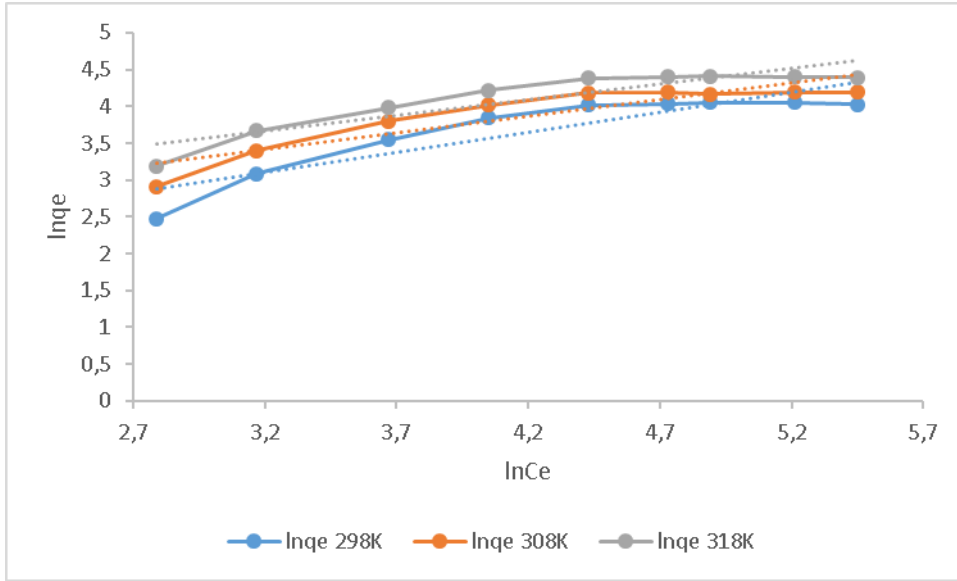
Şekil 4.23 'de görüldüğü gibi adsorpsiyon kapasitesi sıcaklık arttıkça artmış ve en yüksek değer 318K'de 94.34 mg/g olarak elde edilmiştir. Çizelge 4.18'deki K_L (q_m , b) ve q_m sabitlerinin, sıcaklığın artmasıyla birlikte arttığı görülmektedir. Bu da yüksek sıcaklıklarda Pb(II) adsorpsiyonunun fazla olduğunu ve dolayısıyla adsorplanan miktarların arttığını desteklemektedir. Adsorpsiyonun elverişliliğini bulmak için hesaplanan R_L sabiti değerlerinin 0 ile 1 arasında olduğu görülmektedir. Bu durum elde edilen BSHK, çalışılan koşullar altında Pb(II) için uygun olduğunu göstermektedir(Vasanth Kumar, K 2006). Çizelge 4.18'e göre, her üç izoterm grafiğindeki R^2 değerleri incelendiğinde Pb(II) maddesinin BSHC üzerine adsorbsiyonu çalışmasının Langmuir izoterm modeline uygun olduğu belirlenmiştir.

4.5.5.1.2. Freundlich izotermi

Üç farklı sıcaklıkta, Denklem 2.5'ten yararlanılarak $\ln q_e$ değerlerine karşı $\ln C_e$ değerleri (çizelge 4.17.) grafiğe geçirilmiştir. (Şekil 4.24.) Grafiğin eğiminden ve kesim noktasından n ve K_F Freundlich sabitleri belirlenir.

Çizelge 4.17. Farklı çözelti derişimlerinde BSHK üzerine Pb(II) adsorpsiyonu için freundlich izoterm verileri

298 K		
C_0 (ppm)	$\ln C_e$	$\ln q_e$
20	2.79	2.48
30	3.17	3.09
50	3.67	3.55
70	4.05	3.84
100	4.43	4.02
130	4.73	4.04
150	4.89	4.05
200	5.21	4.05
250	5.45	4.03
308 K		
C_0 (ppm)	$\ln C_e$	$\ln q_e$
20	2.72	2.91
30	3.05	3.4
50	3.59	3.8
70	3.96	4.02
100	4.39	4.18
130	4.7	4.19
150	4.88	4.17
200	5.19	4.19
250	5.44	4.19
318 K		
C_0 (ppm)	$\ln C_e$	$\ln q_e$
20	2.62	3.19
30	3.09	3.67
50	3.55	3.98
70	3.96	4.22
100	4.32	4.38
130	4.66	4.4
150	4.84	4.41
200	5.17	4.4
250	5.42	4.39



Şekil.4.24. Farklı çözelti derişimlerinde BSHK üzerine Pb(II) freundlich izoterm modeline ait grafik

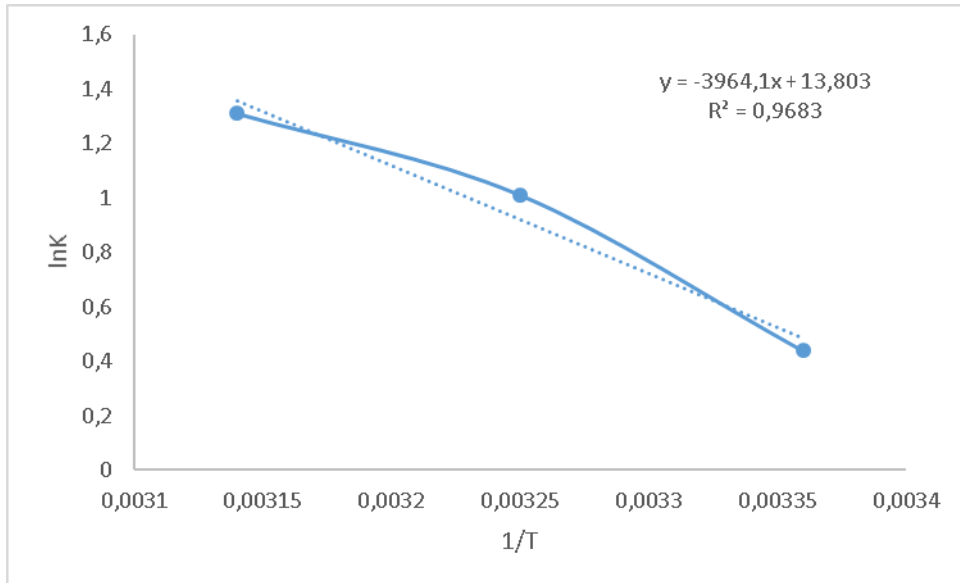
Adsorpsiyon kapasitesini gösteren K_f sabiti, sıcaklık arttıkça artmış ve en yüksek değer 318 K’de elde edilmiştir. Langmuir izotermindeki q_m değerleri ile Freundlich izoterminden elde edilen K_f değerlerinin her ikisinde sıcaklık değeri yükseldikçe artmıştır. Bu da adsorpsiyonun endotermik olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyonun elverişliliğini bulmak için $1/n$ sabiti değerleri hesaplanmış ve sonuçlar *çizelge 4.18.*’da verilmiştir. Sonuçlara göre $1/n$ değerlerinin 0 ile 1 arasında olduğu görülmektedir. Bu durum adsorpsiyonun elverişli olduğunu göstermektedir (Sivaraj, R 2001). Ayrıca 298, 308 ve 318 K’de elde edilen n değerlerinin 1’den büyük olması adsorpsiyonun fiziksel olduğunu göstermektedir (Khaled, A 2009). Langmuir adsorpsiyon izotermine de uyum göstermekte olan çalışmamızın bu durumu, Langmuir adsorpsiyon izotermine uygun olarak bazı aktif merkezlere tutunmuş olan türlerin kendileri arasında meydana gelen moleküler etkileşimlerinden ve adsorbent yüzeyinin örtülmemiş kısmına moleküllerin sınırsız olarak tutunmasından ileri geldiği düşünülmüştür (Gübbük, 2006). Bu veriler adsorpsiyon proseslerinin daha çok iyon değiştirme, kompleksleşme, elektrostatik etkilenme ve fiziksel adsorpsiyon üzerinden yürüdüğünü göstermektedir.

Çizelge 4.18. Farklı çözelti sıcaklıklarında BSHK üzerine Pb(II) adsorpsiyonu için adsorpsiyon izoterm sabitleri

langmuir				
Sıcaklık (K)	q_m (mg g ⁻¹)	K_L (L/mg)	R_L	R^2
298	72.99	1.5501	1.5848×10^{-1}	0.939
308	76.92	2.7487	1.008×10^{-1}	0.9798
318	94.34	3.7078	9.240×10^{-1}	0.9848
freundlich				
Sıcaklık	$1/n$ (L/mg)	K_f (mg/g)(L/mg) ^{1/n}	R^2	
298	0.5485	3.8336	0.8161	
308	0.4303	8.0149	0.8051	
318	0.4101	11.0319	0.8273	

4.5.6. Adsorpsiyon termodinamiği

Üç farklı sıcaklıkta, Denklem 2.15'e göre $1/T$ değerlerine karşılık $\ln K$ değerleri hesaplanıp grafiğe geçirilmiştir (Şekil 4.25.). Oluşan doğrunun eğiminden ΔH , kesim noktasından da ΔS hesaplanmıştır. Denklem 2.17 kullanılarak standart Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG°) değerleri hesaplanmış ve tüm sonuçlar çizelge 4.19'te verilmiştir.



Şekil:4.25. BSHK-Pb(II) adsorpsiyonuna ait termodinamik grafiği

Çizelge 4.19:BSHK-Pb(II) adsorpsiyonu için termodinamik parametreler

Sıcaklık (K)	ΔG^0 (kJ/mol)	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)
298	-1.24095		
308	-2.38855	32.95753	0.11476
318	-3.53615		

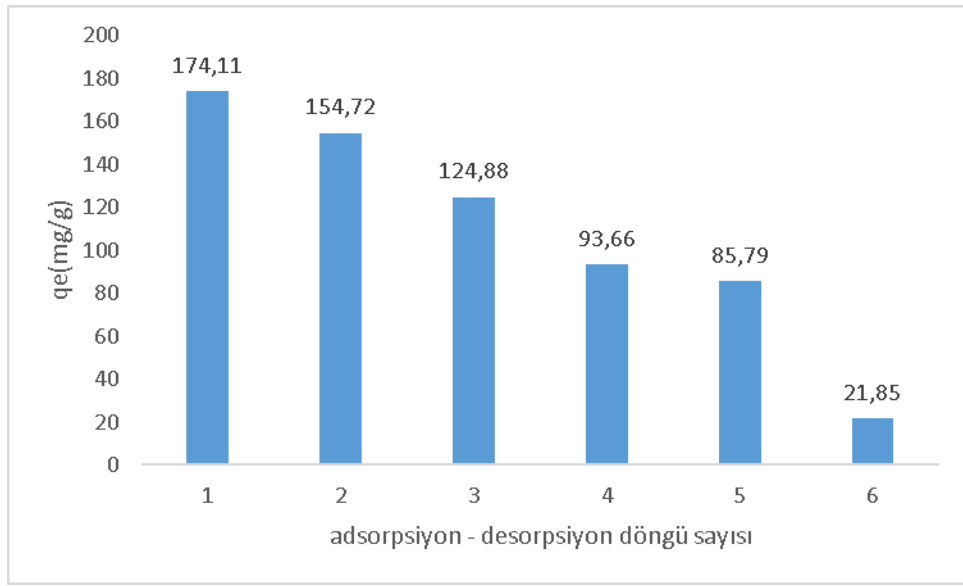
Pb(II) metalinin tutulmasında sıcaklığın önemi büyüktür. Sıcaklıkla artan adsorpsiyon, adsorpsiyonun endotermik yani entalpi değişiminin pozitif olduğunu, sıcaklıkla azalan adsorpsiyon ise adsorpsiyon olayının ekzotermik, entalpi değişiminin negatif olduğunu göstermektedir. Pozitif ΔH^0 değeri adsorpsiyon prosesinin endotermik tabiatı olduğunu, pozitif ΔS^0 değeri adsorpsiyon prosesi süresince katı-sıvı ara yüzeyinde düzensizliğin arttığını gösterir. ΔG^0 'nin negatif değeri ise adsorpsiyon prosesinin gerçekleştirilebilirliğinin ve kendiliğinden olabilirliğinin bir göstergesidir. Negatif ΔG^0 değerinin artan sıcaklıkla daha fazla negatif yöne kayması, adsorbent üzerine metal adsorpsiyonunun sıcaklıktaki artışla daha kolay olduğunu gösterir (Meena ve ark, 2008; Wang ve ark. 2009(1); Lu ve ark., 2009(2); Liu ve ark., 2002).

Adsorpsiyonun endotermik olması durumunda, sıcaklık artışı ile metal iyonlarının ve adsorbent parçacıkların kinetik enerjilerinin artacağı böylece adsorbent ve metal iyonları arasındaki çarpışma sıklığının artacağı ve metal iyonlarının adsorbent yüzeyine tutunmalarının da artacağı söylenebilir. Sistemin endotermik olması, adsorpsiyonda iyon değişimi, kompleksleşme ve elektrostatik etkileşimin daha baskın olduğunu göstermektedir.

4.5.7.BSHK-Pb(II) Yeniden Kullanılabilirliği Çalışmalarının Değerlendirilmesi (adsorpsiyon-desorpsiyon)

Adsorplayıcının tekrar kullanılabilirliği, adsorpsiyon çalışmalarında çok önemli bir yere sahiptir. Bu sayede adsorplayıcı maliyeti minimize edilerek çalışmanın çevresel olarak amacına ulaşması da sağlanmaktadır. Desorpsiyon çalışmalarında, HTK'ların yeniden kullanılabilirliğini tespit etmek için 5 kez adsorpsiyon-desorpsiyon periyot (cycle) çalışmaları gerçekleştirilerek, Şekil 4.26'daki Pb(II) adsorpsiyon-desorpsiyon periyot çalışmalarına ilişkin çizimler elde edildi. Bu çizimlerden, BSHC'lerin adsorpsiyon

kapasiteleri tekrarlanan her bir adsorpsiyon desorpsiyon periyodu arttıkça azalmaktadır. Adsorpsiyon kapasitelerindeki bu azalmalar çok büyük miktarlarda olmadığından, buradan hazırlanan BSHK'ların, tekrarlı adsorpsiyon-desorpsiyon periyot çalışmalarında kullanılabilir ve geri kazanılabilir olduğu sonucunu çıkarmak mümkündür.



Şekil 4.26. BSHK Üzerinde Adsorplanan Pb(II) Desorpsiyonuna İlişkin Çizimler

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Endüstrilerde oluşan atıklar çevre, doğadaki canlılar ve insanlar için tehlike oluşturmaktadır. Oluşan atıkların gideriminde kullanılan yöntemlerin pahalı olması daha ekonomik giderim yöntemlerine ilgiyi artırmıştır.

Bizde bu çalışmamızda endüstriyel bir atık olan biber sapının ucuz olması, kolay elde edilebilir olması nedeniyle hammadde olarak tercih ettik. BS'nın gözenekliliğini ve fonksiyonelliğini artırmak için hidrokömür haline dönüştürdük. FT-IR spektroskopi sonuçlarına baktığımızda BSHK' da bileşenlerinden kaynaklanan başlıca OH grupları, fenolik grupları COOH grupları bulunmaktadır. BSHK' daki bu fonksiyonel gruplar ve adsorbentin gözenekli olmasıyla metal iyonu ve farmoakolojik madde adsorpsiyonu gerçekleşmektedir. Adsorpsiyon işleminde katı madde olarak kullanılan bu amaçla

BSHC adsorpsiyon deneyinde; sıcaklık, temas süresinin Pb(II) ve DCF adsorpsiyonu üzerindeki etkisi incelendi, çeşitli denge izoterm modellerinin (Langmuir, Freundlich) ve kinetik modellerinin (yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece, parçacık içi difüzyon) adsorpsiyon sürecine uygunluğu araştırıldı.

Deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar şöyle sıralanabilir:

1. BS karakterizasyon analiz sonuçlarına göre sabit karbon miktarı, 2.73, nem içeri %8.33, kül içeriği %24.58, uçucu madde miktarı %72.69 olarak hesaplandı. Boehm yüzey karakterizasyonu ile karboksilik gruplar, fenolik gruplar, laktonik gruplar toplam bazik gruplar bulundu ve FT –IR spektrumdaki piklerle de desteklendiği görüldü.

2. BSHK-DCF ve BSHC-Pb(II) adsorpsiyon deneylerinde sıcaklık değeri 298 K ‘den 318 K’e çıktığında adsorpsiyon kapasitesinin arttığı görüldü.

3. BSHK ile Pb(II) ve DCF’nun tutmasında denge temas süresinin etkisi deneylerinde, temas süresinin artması ile adsorpsiyon belli bir süre artmış daha sonra sabit bir değere ulaşmıştır. Dengeye gelme süresi DCF adsorpsiyonu için 90 dakika olarak bulunmuşken Pb(II) adsorpsiyonu için 60 dk olarak bulundu ve uygun değer adsorpsiyon süresi olarak kabul edildi.

4. Çalışmamızda adsorpsiyon izoterm çalışmalarının sonuçları Langmuir, Freundlich, denklemlerine uygulanmıştır. Adsorpsiyon deneylerinde, Langmuir, Freundlich izotermelerinin R^2 değerlerine bakıldığında sonuçların Langmuir izotermine uygun olduğu görülmüştür. Veriler doğrultusunda adsorpsiyon proseslerinin daha çok iyon değiştirme ve fiziksel adsorpsiyon üzerinden yürüdüğünü göstermiştir.

5. Kinetik incelemelere göre, BSHK üzerine Pb(II) ve DCF adsorpsiyonunun en iyi yalancı birinci dereceden kinetik modeline uyduğu görülmüştür ve adsorpsiyon hızının parçacık içi difüzyon ile birlikte film difüzyonu tarafından kontrol edildiği belirlenmiştir.

6. Termodinamik incelemelere göre, 298K, 308K ve 318K için elde edilen Gibbs serbest enerjisi değerlerinin tümünün negatif olduğu görülmüştür. ΔG ’nin negatif olması adsorpsiyon işleminin kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir. Gibbs serbest enerji değerinin -20 kJ/mol ve 0 kJ/mol arasında yer alması adsorpsiyon türünün fiziksel olduğunu göstermektedir. Hesaplanan ΔH değerinin pozitif olması adsorpsiyon işleminin endotermik olduğunu, ΔS değerinin pozitif olması da adsorpsiyon işleminde çözelti-adsorbent ara yüzeyindeki rastlantısallığın artışı göstermektedir.

Sonuç olarak kullanılan adsorbentin doğal, ekonomik olması ve kolay bulunabiliyor olması önemli bir avantajdır. Elde edilen hidrokömürün diğer ağır metallerin ve farmakolojik maddelerin adsorpsiyonu için de alternatif bir adsorbent olarak kullanılabileceği söylenebilir. Yüksek gözenekli yapısı nedeniyle ileriki çalışmalarda boyar madde, gaz giderimi üzerinde araştırmaların yapılabileceği sonucuna ulaşmak mümkündür.

KAYNAKLAR

Ağım, B., 2003. Atık sulardan Kurşun Gideriminde Sepiyolitin Kullanılabilirliğinin İncelenmesi. Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Gebze.

Akkaya, G. 2012. Sulu Çözeltilerden Bazı Boyarmadde ve Ağır Metallerin Adsorpsiyonu için Çeşitli Bitkisel Atıklardan Yeni Tür Biyosorplayıcılar Hazırlanması ve Karakterize Edilmesi. Doktora Tezi, Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır.

Akikol, İ. 2005. Farklı Aktivasyon Yöntemleriyle Geliştirilen Aktif Karbonlar ile Sudan Ağır Metal Giderimi. Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Angın, D. Utilization of activated carbon produced from fruit juice industry solid waste for the adsorption of Yellow 18 from aqueous solutions. Bioresource Technology, 168, 259-266, 2014.

Anonymous. 2009. FAOSTAD Statistical Databases [<http://www.fao.org/>] Erişim Tarihi: 17.11.2009.

Arslanoğlu Işık, H. Çeşitli yöntemlerle tarımsal atıklardan üretilen aktif karbonların karakterizasyonu ve kesikli sistemde boyar madde giderimine uygulanması. Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Bölümü, Doktora Tezi, 2012.

Aslan, V. 2008. Türkiye’de Su Potansiyeli ve Atık suların Geri Kullanımı.TMMOB 2. Su Politikaları Kongresi. 20-22 Mart, 273-277. Ankara.

Aydıncak K. Hidrotermal karbonizasyon yönetimiyle gerçek ve model biyokütlelerden karbon nanoküre sentezi sentezi ve karakterizasyonu Fen Bilimleri Enstitüsü Ankara 2012

Aydın, A. 2009. Şeker Granül Aktif Karbon ile Çözeltilerden Boyar Madde Adsorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.

Balkaya, N., Cesur, H., 2002. Fosfojips Kullanılarak Kurşun Giderimi. Çevre Koruma Ve Araştırma Vakfı, 11(42), 27-29.

Beltran, F.J., Pocostales, P., Alvarez, P., Oropesa, A., 2009. [Diclofenac removal from water with ozone and activated carbon](#). *J. Hazard. Mater.* 163, 768–776.

Bergius F. Chemical reactions under high pressure. Nobel Foundation (Lecture Note); 1931. p 1–33

Berl, E., Schmidt, A. and Koch, H. 1932. Über die Entstehung der Kohlen. *Angewandte Chemie*; Vol.45(32); pp.517-519.

Bhatnagar, A., Ji, M., Choi, Y., Jung, W., Lee, S., Kim, S., Lee, G., Suk, H., Kim, H., Min, B., Kim, S., Jeon, B., Kang, J. Removal of nitrate from water by adsorption onto zinc chloride treated activated carbon. *Separation Science and Technology*, 43, 886-907, 2008.

Brigatti Mf., Lugli C., Poppi L., 2000. Kinetics Of Heavy Metal Removal And Recovery in Sepiolite, *Appl Clay Sci*, 16, 45-57.

Bridgwater A, Peacocke G. Fast pyrolysis processes for biomass. *Renew Sustain Energy Rev* 2000;4:1–73.

Boudrahem, F., Aissani-Benissad, F., Ait-Amar, H. Batch sorption dynamics and equilibrium for the removal of lead ions from aqueous phase using activated carbon developed from coffee residue activated with zinc chloride. *Journal of Environmental Management*, 90, 3031–3039, 2009.

Carballa, M., Omil, F., Lema, J.M., 2005. [Removal of cosmetic ingredients and pharmaceuticals in sewage primary treatment](#). *Water Res.* 39, 4790–4796.

Cardoso, N.F., Pinto, R.B., Lima, E.C., Calvete, T., Amavisca, C.V., Royer, B., Cunha, M.L., Fernandes, T.H.M., Pinto, I.S. 2011. Removal of remazol black B textile dye from aqueous solution by adsorption. *Desalination*, 269, 92-103.

Duong, H.A., Pham, N.H., Nguyen, H.T., Hoang, T.T., Pham, H.V., Pham, V.C., Berg, M., Giger, W., Alder, A.C. 2008. Occurrence, fate and antibiotic resistance of fluoroquinolone antibacterials in hospital wastewaters in Hanoi, Vietnam. *Chemosphere*, 72, 968-973.

Demirbaş, A. 2009. Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions. *J. Hazard. Mater.*, 167 (1-3), 1-9.

Ekedahl, A.B.E. 2006. Reasons why medicines are returned to Swedish Pharmacies unused. *Pharm World Sci.*, 28, 352-358.

Elmas, A., Saygılı, G., N., “Çinkonun Perlit Ve Kitosan Modifiye Perlit İle Adsorpsiyonu Ve Adsorpsiyon Özelliklerinin Karşılaştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, (2014).

El Nemr, A., Abdelwahab, O., El-Sikaily, A., Khaled, A. Removal of direct blue-86 from aqueous solution by new activated carbon developed from orange peel. *Journal of Hazardous Materials*, 161, 102–110, 2009.

Falco, C., Baccile, N. and Titirici, M.M. 2011. Morphological and structural differences between glucose, cellulose and lignocellulosic biomass derived hydrothermal carbons. *Green Chemistry*, Vol.13(11); pp.3273-3281.

Gübbük, O. H., 2006, “Tek moleküllü tabakaların fonksiyonelleştirilmesi ve uygulamaları”, Kimya Anabilim Dalı, Doktora Tezi, Konya.

Gündoğdu, A. 2010. Fabrika çay atıklarından aktif karbon üretimi, karakterizasyonu ve adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi. Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.

Gisi,S.,D.,Lofrano,G.,Grassi,M.,Notarnicola,M.,''Characteristics and adsorpti capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review'', Sustainable Materials and Technologies,2016,9:10-40.

Gündüzoğlu, G. Şeker pancarı küspesinden aktif karbon üretimi ve karakterizasyonu. Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2008.

Gundogdu, A., Duran, C., Senturk, H. S., Soylak, M., Ozdes, D., Serencam, H., Imamoglu, M. Adsorption of phenol from aqueous solution on a low-cost activated carbon produced from tea industry waste: Equilibrium, kinetic, and thermodynamic study. Journal of Chemical & Engineering Data, 57, 2733-2743, 2012.

Helios, R., 1985. Sorption of Ni, Zn and Cd on Sepiolite, Clay Miner, 20, 525-527.

Helios, R., 1985. Sorption of Ni, Zn and Cd on Sepiolite, Clay Miner, 20, 525-527.

Ho, Y. S., McKay, G. Pseudo-second order model for sorption processes. Process Biochemistry, 34, 451-465, 1999.

Hu, B., Yu, S.H., Wang, K., Liu, L and Xu, X.W. 2008. Functional carbonaceous materials from hydrothermal carbonization of biomass: an effective chemical process. Dalton Transactions, Vol.40; pp.5414-5423.

<http://chemwiki.ucdavis.edu/>

http://www.tarimkutuphanesi.com/BIBER_YETISTIRICILIGI_00026.html

Jacques, R., Lima, E. C., Dias, S. L.P., Mazzocato, A. C. and Pavan, F. A., 2007, "Yellow passion-fruit shell as biosorbent to remove Cr(III) and Pb(II) from aqueous solution", Separation and Purification Technology, 57, 1, 193-198.

Kara M., Yuzer H., Sabah E., Çelik M., 2003, Adsorption of Cobalt From Aqueous Solutions Onto Sepiolite, *Water Research*, 37, 224-232.

Khaled, A., El Nemr, A., El-Sikaily, A., Abdelwahab, O. Treatment of artificial textile dye effluent containing Direct Yellow 12 by orange peel carbon. *Desalination*, 238, 210–232, 2009.

Khaled, A., Nemr, A. E., El-Sikaily, A., Abdelwahab, O. 2009. Removal of Direct N Blue-106 from artificial textile dye effluent using activated carbon from orange peel: Adsorption isotherm and kinetic studies. *Journal of Hazardous Materials*, 165 (1-3): 100–110.

Kıvanç, B. Adsorpsiyon ve iyon değişimi yöntemi ile sulu çözeltilerden fosfat gideriminin incelenmesi. Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2011.

Kim D, Lee K, Park KY. Hydrothermal carbonization of anaerobically digested sludge for solid fuel production and energy recovery. *Fuel* 2014;130:120

Koçer, O. Zeytin posası (pirina) üzerine Malaşit Yeşili'nin sulu çözeltilerden adsorpsiyonu. Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2013.

Kobyas, M., Demirbas, E., Senturk, E., Ince, M., 2005, “Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from apricot Stone”, *Bioresource Technology*, 96, 1518–1521.

Kruse A, Funke A, Titirici M-M. Hydrothermal conversion of biomass to fuels and energetic materials. *Curr Opin Chem Biol* 2013;17:515–21.

Kruse, A., Funke, A., Titirici, M.M., 2013, Hydrothermal conversion of biomass to fuels and energetic materials, *Current Opinion in Chemical Biology*, 17, 515– 521p

Kule, L. Elma ve portakal kabuğu üzerine malaşit yeşilinin sulu çözeltiden adsorpsiyonu. Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2014.

Larsson, D.G.J., De Pedro, C., Paxeus, N. 2007. Effluent from drug manufactures contains extremely high levels of pharmaceuticals. J. Hazard Materials., 148, 751-755.

Liang, S., Guo, X., Feng, N., Tian, Q. Isotherms, kinetics and thermodynamic studies of adsorption of Cu^{2+} from aqueous solutions by $\text{Mg}^{2+}/\text{K}^{+}$ type orange peel adsorbents. Journal of Hazardous Materials, 174, 756–762, 2010.

Liu, M., Deng, Y., Zhan, H., Zhang, X., 2002, “Adsorption and Desorption of Copper(II) from Solutions on New Spherical Cellulose Adsorbent”, Journal of Applied Polymer Science, 84, 478–485.

Lu, D., Cao, Q., Cao, X., Luo, F., 2009 (2), “Removal of Pb(II) using the modified lawny grass: Mechanism, kinetics, equilibrium and thermodynamic studies”, Journal of Hazardous Materials, 166, 239–247.

Martins, A. C., Pezoti, O., Cazetta, A. L., Bedin, K. C., Yamazaki, D. A.S., Bandoch, G. F.G., Asefa, T., Visentainer, J. V., Almeida, V. C. 2015. Removal of tetracycline by NaOH-activated carbon produced from macadamia nut shells: Kinetic and equilibrium studies. Chem. Eng. J., 260, 291-299.

Meena A. K., Kadirvelu K, Mishraa G.K., Rajagopal C., Nagar P.N., 2008, “Adsorption of Pb(II) and Cd(II) metal ions from aqueous solutions by mustard husk”, Journal of Hazardous Materials, 150, 619–625.

Mohanty, K., Das, D., Biswas, M. N. Adsorption of phenol from aqueous solutions using activated carbons prepared from *Tectona grandis* sawdust by ZnCl_2 activation. Chemical Engineering Journal, 115, 121–131, 2005.

Naiya, T. K., Chowdhury, P., Bhattacharya, A. K., Das, S. K., 2009, "Saw dust and neem bark as low-cost natural biosorbent for adsorptive removal of Zn(II) and Cd(II) ions from aqueous solutions", *Chemical Engineering Journal*, 148, 68–79.

Onwudili J. A., Williams P. T., 2009, Role of sodium hydroxide in the production of hydrogen gas from the hydrothermal gasification of biomass, *International Journal of Hydrogen Energy*, 5645–5656p.

Özer, D. 2000. Sulardaki Krom Kirliliğinin Dolgulu Kolonlarda Giderilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü. Ankara.

Özer, A., Dursun, G. 2007. Removal of methylene blue from aqueous solution by dehydrated wheat bran carbon. *J. Hazard. Mater.*, 146, 262-269.

Parikka, M. 2004. Global Biomass Fuel Resources, *Biomass and Bioenergy*, Vol.27; pp.613-620.

Pandey, M.P. and Kim, C.S. 2011. Lignin Depolymerization and Conversion: A Review of Thermochemical Methods. *Chem. Eng. Technol.*, Vol.34(1); pp.29–41

Peters R., 1996. *Industrial Wastewater Heavy Metal Removal*, Crc Press.

Rameshraj, D., Srivastava, V.C., Kushwaha, J.P., Mall, I.D. 2012. Quinoline adsorption onto granular activated carbon and bagasse fly ash. *Chem. Eng. J.*, 181-182, 343-351.

Rytwo G., Tropp D., Serban C., 2002. Adsorption of Diquat, Paraquat And Methyl Green on Sepiolite: Experimental Results and Model Calculations, *Appl Clay Sci*, 20, 273-282.

Russ, W., Schnappinger, M. Waste Related to the Food Industry: A Challenge in Material Loops. İçinde: *Utilization of By-Products and Treatment of Waste in the Food Industry*. Ed. By: Vasso Oreopoulou and Winfried Russ. Springer Science Business Media, LLC, pp. 209-232, 2007

Ruhoy, I.S., Daughton, C.G. 2008. Beyond the medicine cabinet: An analysis of where and why medications accumulate. *Environ Int.*, 34, 1157-1169.

Saygılı , H. 2015. Bazı bitkisel polaradannono-gözenekli aktif karbonlar üretilmesi ve bazı adsorpsiyon uygulamalarında kullanılabilirliğin incelenmesi. Doktora Tezi, Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır.

Savage, P. E., Levine, R. B., Huelsman, C. M.,2010, Hydrothermal processing of biomass: thermochemical conversion of biomass to liquid ,Fuels and chemicals , Cambridge: RSC Publishing,192–215 p.

Saygı Ş., Battal, D., Şahin, N.Ö. 2012. Çevre ve insan sağlığı yönünden ilaç atıklarının önemi. *Marmara Pharmaceutical Journal*, 16, 82-90.

Seehusen, D.A., Edwards, J. 2006. Patient practices and beliefs concerning disposal of medications. *J. Am Board Fam Med.*, 19, 542-547.

Serin, D. S. Supranol Yellow 4GL boyarmaddesi ve nikel (II) iyonlarının portakal kabuğuna adsorpsiyonunun kesikli ve sürekli sistemlerde incelenmesi. Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2010.

Shukla, A., Zhang, Y., Dubey, P., Margave, J.L., Shukla, S.S. The role of sawdust in the removal of unwanted materials from water. *Journal of Hazardous materials*, B95 (1-2): 137-152.

Sivaraj, R., Namasivayam, C., Kadirvelu, K. Orange peel as an adsorbent in the removal of Acid Violet 17 (acid dye) from aqueous solutions. *Waste Management*, 21, 105-110, 2001.

Sotelo, J.L., Rodríguez, A., Álvarez, S., García, J., 2012. Removal of caffeine and diclofenac on activated carbon in fixed bed column. *Chem. Eng. Res. Des.* 90, 967–974.

Sotelo, J.L., Ovejero, G., Rodríguez, A., Álvarez, S., Galán, J., García, J., 2014. Competitive adsorption studies of caffeine and diclofenac aqueous solutions by activated carbon. *Chem. Eng. J.* 240, 443–453.

Suriyanon, N., Punyapalakul, P., Ngamcharussrivichai, C., 2013. Mechanistic study of diclofenac and carbamazepine adsorption on functionalized silica-based porous materials. *Chem. Eng. J.* 214, 208–218.

Sulak, M. T., Demirbas, E. Kobya, M. Removal of Astrazon Yellow 7GL from aqueous solutions by adsorption onto wheat bran. *Bioresource Technology*, 98, 2590–2598, 2007.

Şalk, A., L. Arın, M. Deveci ve S. Polat. 2008. Özel sebzecilik, Namık Kemal Üniversitesi Ziraat Fakültesi, 448 s., Tekirdağ

Şener, A., Ünal, M. Ü. Gıda sanayii atıklarının biyoteknolojik yöntemlerle değerlendirilmesi. *Türkiye 10. Gıda Kong.*, Erzurum, 1035-1038, 2008.

Tan, I.A.W., Ahmad, A.L., Hameed, B.H. 2009. Adsorption isotherms, kinetics, thermodynamics and desorption studies of 2,4,6-trichlorophenol on oil palm empty fruit bunch-based activated carbon. *J. Hazard. Mater.*, 164, 473-482.

Torkian, L., Ashtiani, B.G., Amereh, E., Mohammadi, N. 2012. Adsorption of Congo red onto mesoporous carbon material: equilibrium and kinetic studies. *Desalin. Water Treat.*, 44, 118-127.

Türkyılmaz H. Kurşun iyonlarının kesikli adsorpsiyon prosesi ile gideriminin cevap yüzey yöntemiyle optimizasyonu Süleyman Demirel üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Isparta 2011

Uğurlu, M., Kula, I., Haraoğlu, M. H., Arslan, Y. Removal of Ni(II) ions from aqueous solutions using activated-carbon prepared from olive stone by ZnCl₂ activation. *Enviromental Progress & Chemical Energy*, Vol. 28, No. 4, 547557, 2009.

Wang, X. S., Tang, Y. P., Tao, S. R., 2009(2), “Kinetics, equilibrium and thermodynamic study on removal of Cr (VI) from aqueous solutions using low-cost adsorbent Alligator weed”, Chemical Engineering Journal, 148, 217–225.

Wannapeera, J., Fungtammasan, B. and Worasuwanarak, N., 2011

Wikipedia, 2011. İnternet Sitesi. [Http://Tr.Wikipedia.Org/Wiki/Kur%C5%9fun](http://tr.wikipedia.org/wiki/Kur%C5%9fun). Erişim Tarihi: 01.05.2011.

www.pubchem.ncbi.nlm.nih.gov, www.chemspider.com, www.drugbank.ca

Vasanth Kumar, K., Porkodi, K. Batch adsorber design for different solution volume/adsorbent mass ratios using the experimental equilibrium data with fixed solution volume/adsorbent mass ratio of malachite green onto orange peel. Dyes and Pigments, 74, 590-594, 2007.

Vieno, N., Sillanpää, M., 2014. Fate of diclofenac in municipal wastewater treatment plant — a review. Environ. Int. 69, 28–39.

Yağcı, S., Altan, A., Gögüs, F., Maskan, M. Gıda atıklarının alternatif kullanım alanları. Türkiye 9. Gıda Kong., Bolu, 499-502, 2006.

Yargıç, A.S., Yarbay Şahin, R.Z., Özbay, N., Önal, E. 2015. Assessment of toxic copper(II) biosorption from aqueous solution by chemically-treated tomato waste. J. Cleaner Prod., 88, 152-159.

Zhang, Y., Geissen, S.U., Gal, C., 2008. Carbamazepine and diclofenac: removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies. Chemosphere 73, 1151–1161.

Zhu, X., Liu, Y., Qian, F., Zhou, C., Zhang, S., Chen, J. 2014. Preparation of magnetic porous carbon from waste hydrochar by simultaneous activation and magnetization for tetracycline removal. Bioresour. Technol., 154, 209-214.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Selcan Sefa OĞUZ
Uyruğu : T.C
Doğum Yeri ve Tarihi : BATMAN 24.04.1989
Telefon : 0532 559 06 36
Faks : -
e-mail : selcangunat@hotmail.com

EĞİTİM

Derece	2.98	Bitirme Yılı
Lise	: Batman gazi lisesi	2012
Üniversite	: İnönü üniversitesi /MALATYA	
Yüksek Lisans	:	
Doktora	:	

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
2013	Lacivert eğitim kurumları	öğretmen
2014	Dünya mesleki ve teknik anadolu lisesi	Öğretmen
2019	inci mesleki ve teknik anadolu lisesi	öğretmen

UZMANLIK ALANI: KİMYA

YABANCI DİLLER-

BİLDİRİMLER

Selcan Sefa Günbat, Turgay Seçkin, Ayber Yıldırım; pigment modifiyeli polivinilklorür sentezi ve fizikokimyasal özelliklerinin belirlenmesi. IV. Ulusal Polimer Bilim ve Teknolojisi Kongresi, 5-8 Eylül /Çanakkale.

Selcan Sefa Günbat, Turgay Seçkin, Ayber Yıldırım; pigment modifiyeli polivinilklorür sentezi ve fizikokimyasal özelliklerinin belirlenmesi. 25. Ulusal kimya kongresi, ERZURUM.

Selcan Sefa OĞUZ, Hasan SAYĞILI; yeni bir hidroçar madde ile atık sudan farmakolojik olarak aktif maddelerin uzaklaştırılması için izoterm çalışması. Uluslararası mühendislik ve teknoloji sempozyumu 2018/BATMAN