

**SUSAM SAPI, SUSAM SAPI AKTİF KARBONLARI
VE FARKLI SICAKLIKLARDA ELDE EDİLEN
BİO-CHARLARININ ATIK SULARDAN
AĞIR METAL ve PESTİSİT
GİDERİMİNDE DEĞERLENDİRİLMESİ**

Çisem KIRBIYIK
Yüksek Lisans Tezi

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Aralık-2012



JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Çisem Kırbıyık'ın "Susam Sapı, Susam Sapı Aktif Karbonları Ve Farklı Sıcaklıklarda Elde Edilen Bio-Charlarının Atık Sulardan Ağır Metal Ve Pestisit Gideriminde Değerlendirilmesi" başlıklı Kimya Mühendisliği Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans Tezi 21.12.2012 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı):	Prof. Dr. Ersan PÜTÜN
Üye	: Prof. Dr. Gözen BEREKET
Üye	:Yrd. Doç. Dr. Esin APAYDIN VAROL

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
..... tarih vesayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

SUSAM SAPI, SUSAM SAPI AKTİF KARBONLARI VE FARKLI SICAKLIKLARDA ELDE EDİLEN BİO-CHARLARININ ATIK SULARDAN AĞIR METAL ve PESTİSİT GİDERİMİNDE DEĞERLENDİRİLMESİ

Çisem KIRBIYIK

**Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**

Danışman: Prof. Dr. Ersan PÜTÜN

2012, 146 sayfa

Bu çalışmada, sulu çözeltilerden ağır metal ve 2,4-diklorofenoksiasetik asit (2,4-D) türü pestisit gideriminde, ülkemizde tarımı yapılan yağ bitkileri içerisinde önemli bir yeri olan susam bitkisinin doğal atığı olan susam sapı biyokütlesinin biyosorbent ve adsorban hammaddesi olarak kullanımı çalışılmıştır. Çalışma biyokütle ile biyosorpsiyon, farklı sıcaklıklarda piroliz sonucu elde edilen susam sapı bio-charları ve kimyasal aktivasyon sonucu elde edilen aktif karbonları ile adsorpsiyon işlemlerini içermektedir. Hammaddenin karakterizasyonunun ardından ısıl işlem sonucu elde edilen katı ürünlerin karakterizasyonu yapılmıştır. Farklı sıcaklıklar ile kimyasalların elde edilecek adsorbanların gözenek yapısına ve yüzeyine etkileri incelenmiştir. Hammadde ve elde edilen ürünler FT-IR ve SEM yöntemleri uygulanarak karakterize edilmişlerdir. Biyokütle ve elde edilen adsorbanlar ile sulu çözeltilerdeki Fe(III), Cr(III) ve 2,4-D adsorpsiyon çalışmaları üzerine; çözelti pH'ı, adsorban miktarı, başlangıç çözelti derişimi, temas süresi ve sıcaklık gibi parametrelerin etkileri incelenmiştir. Adsorpsiyon izotermi, kinetik eşitlikler ve termodinamik fonksiyonlara ait parametreler belirlenmiş ve tartışılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Ağır metal, Susam Sapı, Bio-char, Aktif Karbon, Adsorpsiyon, Karakterizasyon

ABSTRACT
Master of Science Thesis

**EVALUATION OF SESAME STALK, SESAME STALK BIO-CHARS
OBTAINED FROM DIFFERENT TEMPERATURES AND ACTIVATED
CARBONS FOR REMOVAL OF HEAVY METAL and PESTICIDE
FROM AQUEOUS SOLUTIONS**

Çisem KIRBIYIK

**Anadolu University
Graduate School of Sciences
Chemical Engineering Program**

Supervisor: Prof. Dr. Ersan PÜTÜN

2012, 146 pages

In this study, the usage of sesame stalk, the natural waste of sesame which is an important oil plant in our country, was evaluated for removal of heavy metal ions and 2,4-D from aqueous solutions. This study included biosorption with raw biomass, and adsorption with bio-chars obtained by pyrolysis of sesame stalk at different temperatures and activated carbons obtained by chemical activation. Firstly, raw material was characterized and then the characterization of solid products obtained by heat treatment were carried out. Effects of different temperatures and chemicals were examined on the pore structure and the surface of obtained adsorbents. Raw material and solid products were characterized by using FT-IR and SEM characterization techniques. The effects of initial pH of the solution, adsorbent dosage, initial metal ion concentration, temperature and contact time on the removal of Fe(III), Cr(III) and 2,4-D from aqueous solutions were determined. Adsorption isotherms, kinetic expressions, and parameters of thermodynamic functions were calculated and discussed.

Keywords: Heavy metal, Sesame Stalk, Bio-char, Activated Carbon, Adsorption, Characterization

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans Tezimin başlangıcından bitimine kadar bilgi ve önerileriyle çalışmalarımı yönlendiren, yardımlarını esirgemeyen değerli tez danışmanım ve hocam Prof. Dr. Ersan PÜTÜN'e,

Çalışmalarım ile yakından ilgilenip, sürekli destek veren, beni yönlendiren değerli hocam Prof. Dr. Ayşe Eren PÜTÜN'e,

Laboratuvar çalışmalarım da yardımlarını gördüğüm ve fikirlerinden yararlandığım hocam Yrd. Doç. Dr. Esin APAYDIN VAROL, Araş. Gör. Murat KILIÇ ve Araş. Gör. Gamzenur ÖZSİN'e,

Tezimin deneysel aşamasında, laboratuvar çalışmalarım da, hammadde ve katı ürünlerin karakterizasyonunda yardımlarını esirgemeyen sevgili arkadaşlarım Murat AKDOĞAN, İbrahim ÇALIŞ ve Ülker MUTLU'ya,

Yaşamım boyunca her konuda bana güvenen, maddi ve manevi desteklerini, sevgi ve ilgilerini esirgemeyen aileme,

Bu yoğun dönemde bana özverili ve anlayışlı davranan, manevi desteğini esirgemeyen ve her zaman yanımda olan Semih YURTDAŞ'a,

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çisem KIRBIYIK

Eylül-2012

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	xiii
1.GİRİŞ	1
2. AĞIR METALLER ve PESTİSİTLER	3
2.1. Ağır Metaller	3
2.1.1. Ağır metallerin kullanım alanları	3
2.1.2. Ağır metallerin çevre ve insan sağlığına etkileri.....	3
2.1.3. İncelenen metallerin genel ve toksik özellikleri.....	5
2.1.3.1. Krom	5
2.1.3.2. Demir	8
2.2. Pestisit	12
2.2.1. 2,4-Diklorofenoksiasetik Asit (2,4-D).....	12
2.3. Kirleticilerin Atık Sulardan Giderim Yöntemleri	14
3. ADSORPSİYON	15
3.1. Adsorpsiyon Kavramı.....	15
3.2. Adsorpsiyonun Tarihçesi.....	16
3.3. Adsorpsiyon Türleri	17
3.3.1. Fiziksel adsorpsiyon	17
3.3.2. Kimyasal adsorpsiyon	18
3.3.3. Elektrostatik adsorpsiyon	18
3.3.4. Biyolojik adsorpsiyon	19

3.4. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler	19
3.4.1. pH	19
3.4.2. Adsorban miktarı ve yapısı	20
3.4.3. Çözeltinin başlangıç derişimi	20
3.4.4. Temas süresi	20
3.4.5. Sıcaklık	20
3.4.6. Karıştırma hızı	21
3.5. Adsorpsiyon İzotermi	21
3.5.1. Langmuir izoterm modeli	22
3.5.2. Freundlich İzoterm Modeli	23
3.5.3. Dubinin-Radushkevich izoterm modeli	24
3.5.4. Temkin izoterm modeli	25
3.6. Adsorpsiyon Kinetiği	26
3.6.1. Sözde (yalancı) birinci mertebeye kinetik model	28
3.6.2. Sözde (yalancı) ikinci mertebeye kinetik model	29
3.6.3. Elovich eşitliği	30
3.6.4. Partikül içi difüzyon modeli	31
3.7. Adsorpsiyon Termodinamiği	32
4. ADSORBAN ÇEŞİTLERİ ve ÖZELLİKLERİ	34
4.1. Aktif Karbon	35
4.1.1. Aktif karbon üretimi	37
4.1.1.1. Karbonizasyon	37
4.1.1.2. Aktivasyon	37
4.1.2. Aktif karbonun özellikleri	38
4.2. Bio-char	39
4.2.1. Bio-char üretimi	40
4.2.2. Bio-charın özellikleri	40
4.3. Biyosorbent	41
5. SUSAM SAPININ BİYOSORBENT ve ADSORBAN HAMMADDESİ OLARAK DEĞERLENDİRİLMESİ	42
5.1. Susam Bitkisinin Yapısı ve Özellikleri	42

5.2. Susam Bitkisinin Dünyadaki ve Türkiye’deki Durumu	43
6. KONU İLE İLGİLİ ÖNCEDEDEN YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR	45
7. KARAKTERİZASYON ve ADSORPSİYON İŞLEMLERİNDE	
KULLANILAN ALETSEL YÖNTEMLER	47
7.1. Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi (FT-IR)	47
7.2. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM)	48
7.3. Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi (AAS).....	50
7.4. UV-Görünür Bölge Spektroskopisi	51
8. DENEYSEL YÖNTEM	53
8.1. Hammaddeye Uygulanan Analizler	53
8.1.1. Boyut küçültme ve elek analizi	53
8.1.2. Nem miktarı tayini	53
8.1.3. Kül miktarı tayini	53
8.1.4. Uçucu madde miktarı tayini	54
8.1.5. Sabit karbon miktarı	55
8.1.6. Ekstraktif miktar tayini.....	55
8.1.7. Hemiselüloz miktar tayini	55
8.1.8. Lignin miktar tayini.....	56
8.1.9. Selüloz miktarı	56
8.2. Susam Sapının Kimyasal Aktivasyonu	57
8.3. Susam Sapının Bio-Char ve Aktif Karbon Eldesi İçin Sabit Yataklı Reaktörde Karbonizasyonu.....	57
8.4. Hammadde ve Katı Ürünlerin Karakterizasyonu	58
8.4.1. Hammaddenin ve elde edilen ürünlerin FT-IR spektrumları	58
8.4.2. Hammaddenin ve elde edilen ürünlerin SEM görüntüleri.....	59
8.5. Adsorpsiyon Çalışmaları	59
9. DENEYSEL SONUÇLAR	61
9.1. Hammaddenin Ön ve Bileşen Analizleri	61
9.2. Hammaddenin Doyurulması ve Karbonizasyonu.....	62
9.3. Hammadde, Bio-char ve Aktif Karbonların FT-IR Spektrumları	63
9.4. Hammaddenin, Bio-char ve Aktif Karbonların SEM görüntüsü.....	64

9.5. Adsorpsiyon Çalışmaları	66
9.5.1. Fe(III) iyonlarının adsorpsiyonu	66
9.5.1.1. Çözelti pH'nın Fe(III) iyonlarının adsorpsiyonuna etkisi .	66
9.5.1.2. Adsorban miktarının Fe(III) iyonlarının adsorpsiyonuna etkisi	66
9.5.1.3. Çözelti başlangıç derişimi, temas süresi ve çözelti sıcaklığının Fe(III) iyonlarının adsorpsiyonuna etkisi	68
9.5.2. Cr(III) iyonlarının adsorpsiyonu	71
9.5.2.1. Çözelti pH'nın Cr(III) iyonlarının adsorpsiyonuna etkisi .	71
9.5.2.2. Adsorban miktarının Cr(III) iyonlarının adsorpsiyonuna etkisi	71
9.5.2.3. Çözelti başlangıç derişimi, temas süresi ve çözelti sıcaklığının Cr(III) iyonlarının adsorpsiyonuna etkisi	72
9.5.3. 2,4-Diklorofenoksiasetik asit adsorpsiyonu	75
9.5.3.1. Çözelti pH'nın 2,4-diklorofenoksiasetik asit adsorpsiyonuna etkisi	75
9.5.3.2. Adsorban miktarının 2,4-diklorofenoksiasetik asit adsorpsiyonuna etkisi	76
9.5.3.3. Çözelti başlangıç derişimi, temas süresi ve çözelti sıcaklığının 2,4-diklorofenoksiasetik asit adsorpsiyonuna etkisi	76
9.6. Adsorpsiyon İzotermi	78
9.6.1. Fe(III) ve Cr(III) iyonlarının adsorpsiyonunun Langmuir, Freundlich, D-R ve Temkin izoterm eşitliklerine uygulanması	78
9.6.2. 2,4-diklorofenoksiasetik asit adsorpsiyonunun Langmuir, Freundlich, D-R ve Temkin izoterm eşitliklerine uygulanması	81
9.7. Adsorpsiyon Kinetikleri	83
9.7.1. Fe(III) ve Cr(III) iyonlarının adsorpsiyonunun birinci merteye, ikinci merteye, Elovich modeli ve partikül içi difüzyon modeline uygulanması	83
9.7.2. 2,4-diklorofenoksiasetik asit adsorpsiyonunun birinci merteye, ikinci merteye, Elovich modeli ve partikül içi difüzyon modeline uygulanması	86
9.8. Adsorpsiyon Termodinamiği	88
9.8.1. Fe(III) ve Cr(III) iyonlarının adsorpsiyonunun termodinamiği	88

9.8.2. 2,4-diklorofenoksiasetik asit adsorpsiyonunun termodinamiği 90

10. GENEL SONUÇLAR ve TARTIŞMA **91**

KAYNAKLAR **94**

Ek-1 Fe(III) ve Cr(III) iyonlarının adsorpsiyonunun Langmuir, Freundlich, D-R ve Temkin izoterm eşitliklerine uygulanması sonucu elde edilen eğriler... 107

Ek-2 2,4-D adsorpsiyonunun Langmuir, Freundlich, D-R ve Temkin izoterm eşitliklerine uygulanması sonucu elde edilen eğriler. 113

Ek-3 Fe(III) ve Cr(III) iyonlarının adsorpsiyonunun birinci mertebe, ikinci mertebe, Elovich modeli ve partikül içi difüzyon modeline uygulanması sonucu elde edilen eğriler. 114

Ek-4 2,4-D adsorpsiyonunun birinci mertebe, ikinci mertebe, Elovich modeli ve partikül içi difüzyon modeline uygulanması sonucu elde edilen eğriler. 138

Ek-5 Fe(III), Cr(III) iyonlarının ve 2,4-D adsorpsiyonunun termodinamiği 142

Ek-6 Süreç boyunca hesaplamalarda kullanılan matematiksel ifadeler 143

Ek-7 Fe(III) ağır metal iyonlarının gideriminde belirlenen denge süreleri ve bu süreler sonunda adsorplanan Fe(III) metal iyon % miktarları 144

Ek-8 Cr(III) ağır metal iyonlarının gideriminde belirlenen denge süreleri ve bu süreler sonunda adsorplanan Cr(III) metal iyon % miktarları 145

Ek-9 2,4-D iyonlarının gideriminde belirlenen denge süreleri ve bu süreler sonunda adsorplanan 2,4-D iyon % miktarları 146

ŞEKİLLER DİZİNİ

2.1. 2,4-diklorofenoksi asetik asit türü pestisit	13
3.1. Langmuir adsorpsiyon izotermi	23
3.2. Freundlich adsorpsiyon izotermi.....	24
3.3. Dubinin-Radushkevich izotermi	25
3.4. Temkin izotermi	26
3.5. Sözde (yalancı) birinci mertbe kinetik modeli	29
3.6. Sözde (yalancı) ikinci mertbe kinetik modeli.....	30
3.7. Elovich eşitliği modeli	31
3.8. Partikül içi difüzyon modeli.....	32
3.9. Termodinamik sabitlerin belirlenmesi	33
4.1. Aktif karbonun gözenek yapısı	35
5.1. Susam bitkisi	42
7.1. Fourier transform infrared spektroskopisinin şematik görünüşü.	48
7.2. Taramalı elektron mikroskopunun şematik görünüşü.....	49
7.3. Atomik adsorpsiyon spektroskopisinin şematik görünüşü.....	50
7.4. Çift ışık yollu UV/GB sprktrofotometresinin şematik görünümü.....	52
8.1. Sabit yataklı karbonizasyon deney düzeneği	57
9.1. Hammadde, bio-char ve aktif karbonların FT-IR spektrumları	64
9.2. (a) SS, (b) BC-450, (c) BC-550, (d) BC-700, (e) AK-KOH ve (f) AK- ZnCl ₂ 'nin SEM görüntüleri.....	65
9.3. SS ile Fe(III) ağır metal iyonunun adsorpsiyon kapasitesine, sırasıyla 20°C ve 30°C'de başlangıç metal iyon derişimi ve zamanın etkisi.....	68
9.4. SS ile Fe(III) ağır metal iyonunun adsorpsiyon kapasitesine, sırasıyla 40°C ve 50°C'de başlangıç metal iyon derişimi ve zamanın etkisi.....	69
9.5. BC-550 ile Fe(III) ağır metal iyonunun adsorpsiyon kapasitesine, sırasıyla 20°C ve 30°C'de başlangıç metal iyon derişimi ve zamanın etkisi.....	69
9.6. BC-550 ile Fe(III) ağır metal iyonunun adsorpsiyon kapasitesine, sırasıyla 40°C ve 50°C'de başlangıç metal iyon derişimi ve zamanın etkisi.....	69
9.7. AK-KOH ile Fe(III) ağır metal iyonunun adsorpsiyon kapasitesine, sırasıyla 20°C ve 30°C'de başlangıç metal iyon derişimi ve zamanın etkisi.....	70

9.8. AK-KOH ile Fe(III) ağır metal iyonunun adsorpsiyon kapasitesine, sırasıyla 40°C ve 50°C'de başlangıç metal iyon derişimi ve zamanın etkisi.....	70
9.9. SS ile Cr(III) ağır metal iyonunun adsorpsiyon kapasitesine, sırasıyla 20°C ve 30°C'de başlangıç metal iyon derişimi ve zamanın etkisi.....	73
9.10. SS ile Cr(III) ağır metal iyonunun adsorpsiyon kapasitesine, sırasıyla 40°C ve 50°C'de başlangıç metal iyon derişimi ve zamanın etkisi.....	73
9.11. BC-550 ile Cr(III) ağır metal iyonunun adsorpsiyon kapasitesine, sırasıyla 20°C ve 30°C'de başlangıç metal iyon derişimi ve zamanın etkisi.....	73
9.12. BC-550 ile Cr(III) ağır metal iyonunun adsorpsiyon kapasitesine, sırasıyla 40°C ve 50°C'de başlangıç metal iyon derişimi ve zamanın etkisi.....	74
9.13. AK-KOH ile Cr(III) ağır metal iyonunun adsorpsiyon kapasitesine, sırasıyla 20°C ve 30°C'de başlangıç metal iyon derişimi ve zamanın etkisi.....	74
9.14. AK-KOH ile Cr(III) ağır metal iyonunun adsorpsiyon kapasitesine, sırasıyla 40°C ve 50°C'de başlangıç metal iyon derişimi ve zamanın etkisi.....	74
9.15. AK-ZnCl ₂ ile 2,4-D pestisitinin adsorpsiyon kapasitesine, sırasıyla 20°C ve 30°C'de başlangıç metal iyon derişimi ve zamanın etkisi.....	77
9.16. AK-ZnCl ₂ ile 2,4-D pestisitinin adsorpsiyon kapasitesine, sırasıyla 40°C ve 50°C'de başlangıç metal iyon derişimi ve zamanın etkisi.....	77

ÇİZELGELER DİZİNİ

2.1. Türkiye için içme suyu standardı	4
2.2. Krom elementinin genel özellikleri.....	6
2.3. Demir elementinin genel özellikleri.....	9
2.4. 2,4-D'nin fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	13
5.1. 2004-2010 yılları arasında dünyada ve Türkiye'de üretilen susam miktarları, (Megaton birimiyle, 1 MT=10 ⁹ kg)	44
8.1. Uygun pH değerinin belirlenmesinde kullanılan çözelti derişimleri ve pH değerleri (50 mL çözelti hacmi, 20°C sıcaklık)	59
8.2. Üçüncü grupta uygulanan çözelti derişimleri	60
9.1. Susam sapı ön ve bileşen analizi sonuçları	62
9.2. Tüm adsorbanlar için pH değerlerine karşılık % giderim değerleri.....	66
9.3. Tüm adsorbanlar için adsorban miktarına karşılık % giderim ve q _e değerleri	67
9.4. Tüm adsorbanlar için Fe(III) iyonlarının gideriminde belirlenen uygun adsorban miktarları.....	67
9.5. Tüm adsorbanlar için pH değerlerine karşılık % giderim değerleri.....	71
9.6. Tüm adsorbanlar için adsorban miktarına karşılık % giderim ve q _e değerleri	72
9.7. Tüm adsorbanlar için Cr(III) iyonlarının gideriminde belirlenen uygun adsorban miktarları.....	72
9.8. Bio-char ve aktif karbonlar için pH değerlerine karşılık % giderim değerleri.....	75
9.9. Tüm adsorbanlar için adsorban miktarına karşılık % giderim ve q _e değerleri	76
9.10. Langmuir izoterm modeli için elde edilen sabitler ve R ² değerleri	78
9.11. Freundlich izoterm modeli için elde edilen sabitler ve R ² değerleri.....	79
9.12. D-R izoterm modeli için elde edilen sabitler ve R ² değerleri	80
9.13. Temkin izoterm modeli için elde edilen sabitler ve R ² değerleri.....	81
9.14. 2,4-D gideriminde uygulanan izoterm modelleri için elde edilen sabitler ve R ² değerleri	82
9.15. Birinci mertbe kinetik model için elde edilen sabitler ve R ² değerleri	83
9.16. İkinci mertbe kinetik model için elde edilen sabitler ve R ² değerleri	84
9.17. Elovich kinetik model için elde edilen sabitler ve R ² değerleri.....	85
9.18. Partikül içi difüzyon modeli için elde edilen sabitler ve R ² değerleri.....	86

9.19. 2,4-D gideriminde uygulanan kinetik modelleri için elde edilen sabitler ve R^2 değerleri	87
9.20. SS ile Fe(III) ve Cr(III) iyonlarının adsorpsiyonu için hesaplanan termodinamik parametreler	88
9.21. BC-550 ile Fe(III) ve Cr(III) iyonlarının adsorpsiyonu için hesaplanan termodinamik parametreler	89
9.22. AK-KOH ile Fe(III) ve Cr(III) iyonlarının adsorpsiyonu için hesaplanan termodinamik parametreler	89
9.23. AK-ZnCl ₂ ile 2,4-D adsorpsiyonu için hesaplanan termodinamik parametreler	90

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

ppm: Miligram/Kilogram

mg: Miligram

mL: Mililitre

kJ: Kilojoule

L: Litre

J: Joule

T: Sıcaklık, K

pH: Çözeltideki hidrojen iyonu molar derişiminin eksi logaritması

R: İdeal gaz sabiti, J/mol K

R^2 : Korrelasyon katsayısı

Q: Yüzeyde oluşan tek tabaka tamamlandığında adsorbanın birim ağırlığı başına adsorplanan miktarı, mg/g

q_e : Dengede adsorbanın birim ağırlığı başına adsorplanan miktarı, mg/g

q_m : Yüzeyde tam bir monomoleküler tabaka oluşturabilmek için gerekli adsorban miktarını gösteren sabit (mg/g)

C_e : Çözeltideki denge konsantrasyonu, mg/L

b: Langmuir izoterm inde enerji ile ilgili bir sabit

K_F : Freundlich adsorpsiyon kapasitesi

n: Freundlich adsorpsiyon yoğunluğu

ϵ : Polayni potansiyeli

β : Sorpsiyon enerjisi ile ilgili sabit

t: süre (dak)

k_1 : Sözde birinci mertebe kinetik modelin tepkime hız sabiti (dak^{-1})

k_2 : Sözde ikinci mertebe kinetik modelin tepkime hız sabiti ($\text{mol}^{-1}.\text{dak}^{-1}$)

α : Başlangıç adsorpsiyon hız sabiti (mg/g.dak.),

q_t : t anında adsorplanan madde konsantrasyonudur (mg/g)

k_p : Partikül içi difüzyon hız sabiti ($\text{mmol/g.dak}^{1/2}$)

C: Partikül içi difüzyon modeli için denge oran sabiti

K_L : Dağılım katsayısı

ΔG° : Standart serbest enerji, kJ/mol

ΔH° : Entalpi değişimi, kJ/mol

ΔS° : Entropi değişimi, J/molK

SS: Susam sapı biyosorbenti

BC-450: 450°C sıcaklığında elde edilen susam sapı bio-charı

BC-550: 550°C sıcaklığında elde edilen susam sapı bio-charı

BC-700: 700°C sıcaklığında elde edilen susam sapı bio-charı

AK-ZnCl₂: ZnCl₂ ile aktive edilen susam sapı aktif karbonu

AK-KOH: KOH ile aktive edilen susam sapı aktif karbonu

FT-IR: Fourier Transform-İnfrared

AAS: Atomik Adsorpsiyon Spektrofotometresi

UV: Ultraviöle

WHO: Dünya Sağlık Teşkilatı

ASTM: Amerikan Society for Testing and Materials

1.GİRİŞ

Endüstriyel aktivitenin artışı ile çeşitli çevre kirleticilerinin birikimi, çevre kirliliği ve ekosistemin hasar görmesinin en önemli nedenlerinden biridir. Toprağın, yeraltı-yerüstü su kaynaklarının ve havanın tehlikeli kimyasallarla teması, insan sağlığı ve çevre için ciddi sorunlara neden olmaktadır. Özellikle ağır metaller ve pestisitler tehlikeli kirleticiler olarak görülür. Ağır metallerin endüstriyel atık sularında düşük derişimlerde bulunmaları bile, zehirli içeriklerinden dolayı çevre için oldukça endişe verici bir durumdur (Lesmana ve ark. 2009).

Pestisit, zararlı organizmaları engellemek, kontrol altına almak, ya da zararlarını azaltmak için kullanılan madde ya da maddelerden oluşan karışımdır. Pestisit, kimyasal bir madde, virüs ya da bakteri gibi biyolojik bir ajan olabilir. Zararlı organizmalar, insanların besin kaynaklarına, mal varlıklarına zarar veren, hastalık yapan böcekler, bitki patojenleri, yabancı otlar, yumuşakçalar, kuşlar, memeliler, balıklar, solucanlar ve mikroplar olabilir. Her ne kadar pestisitlerin kullanılmasının bazı yararları olsa da insanlar ve diğer hayvanlar için potansiyel toksisiteleri nedeniyle bazı sorunlar da yaratabilir.

Ağır metal ve pestisit gibi kirleticiler içeren atık suların arıtılması ile ilgili çeşitli adsorbanlar üzerinde adsorpsiyon, süperkritik akışkan ekstraksiyonu, iyon değişimi vb. teknolojiler dâhil pek çok yöntem olmasına rağmen adsorpsiyon özellikle düşük derişimlerdeki çözeltiler için son derece etkili bir teknik olarak görülmektedir (Lesmana ve ark. 2009). Adsorpsiyon prosesinde aktif karbon, nispeten pahalı olmasına rağmen hala en geniş ölçüde kullanılan adsorbandır. Talaş, yanmış kil, turba odun, diatomit vb. düşük fiyatlı maddeler de potansiyel adsorbanlar olarak araştırılmıştır (Kılıç ve ark. 2005). Ayrıca bio-charlar gibi biyokütle esaslı karbonlu adsorbanlar, ticari adsorbanlar ile karşılaştırıldığında yüksek kapasiteli, doğal, bol bulunabilir ve düşük maliyetlidir.

Çeşitli biyolojik materyallerin kirletici iyonlarını bağlayabilme kapasiteleri nedeniyle atık sulardan ağır metallerin ve pestisitlerin giderilmesinde biyosorpsiyon yöntemi de uygulanabilir. Biyosorpsiyon, bakteri, mantar, maya ve diğer biyokütle türleri de dâhil olmak üzere cansız mikroorganizmaların pasif bağlayıcı özelliğinden yararlanarak sulu çözeltilerden kirleticilerin giderimini

tanımlamak için kullanılan bir terimdir (Lesmana ve ark. 2009). Doğal olarak elde edilebilirliğinden dolayı biyosorpsiyon ile giderim işlemi aktif karbonlarla yapılan adsorpsiyon işlemine göre oldukça düşük maliyetlidir.

Bu çalışmanın amacı, insan sağlığı açısından toksik olarak tanımlanabilecek çeşitli ağır metal iyonlarının ve 2,4-diklorofenoksi asetik asit türü pestisit sulu çözeltilerden gideriminde, ülkemizde tarımı yapılan yağ bitkileri içerisinde önemli bir yeri olan susam bitkisinin doğal atığı olan susam sapı, susam sapının aktivasyonu sonucu elde edilen aktif karbonları ve farklı sıcaklıklarda elde edilen susam sapı bio-charlarının adsorban olarak kullanılabilirliğinin incelenmesidir. Adsorpsiyon çalışmaları üzerine; çözelti pH'ı, adsorban miktarı, başlangıç metal iyon derişimi, temas süresi ve sıcaklık gibi parametrelerin etkileri incelenmiştir. Elde edilen verilerin adsorpsiyon izotermi ve kinetik eşitlikler ile ne derece uyumlu olduğu araştırılmıştır. Adsorpsiyon izotermi, kinetik eşitlikler ve termodinamik fonksiyonlara ait parametreler belirlenmiş ve tartışılmıştır.

2. AĞIR METALLER ve PESTİSİTLER

2.1. Ağır Metaller

Ağır metal, periyodik cetvelin üçüncü ya da daha yüksek periyodunda bulunan metaller için kullanılan ve bilimsel olmayan bir deyimdir. Genel olarak çevre kirliliğine neden olan tüm metaller ağır metal olarak adlandırılmaktadır. Yoğunlukları $4,5 \text{ g/cm}^3$ değerinin üzerinde olan bütün metaller ağır metaller olarak tanımlanmaktadır. Bu metallere örnek olarak kurşun, kadmiyum, bakır, civa, selenyum, krom, çinko metalleri verilebilir. Bu metallerin hemen hemen tamamı canlı organizmalar üzerinde zehir etkisi oluşturmaktadır (Mutluay ve Demirak 1996).

2.1.1. Ağır metallerin kullanım alanları

Endüstriyel işlem ve ürünlerde ağır metal kullanımı son yıllarda hızla artmıştır. Ağır metallerin kullanıldığı belli başlı endüstriyel faaliyetler;

- Cam Üretimi
- Metal Kaplamacılık
- Alaşım Üretimi
- Seramik Üretimi
- Pil Üretimi
- Boya Endüstrisi
- Ağır Endüstri Faaliyetleri
- Katalizör olarak kullanılma şeklinde sıralanabilir.

2.1.2. Ağır metallerin çevre ve insan sağlığına etkileri

Esansiyel elementler canlı vücudunda önemli fonksiyonlara sahiptirler. İskelet yapısının formasyonu, koloidal sistemin (osmotik basınç, viskozite, difüzyon) devamı ve asit-baz dengesinin düzenlenmesinin yanı sıra hormonlar ve enzimleri aktive eden önemli bileşenlerdir. Spesifik iz metaller (Fe, Mn, Cu, Co, Zn, Mo, Se vb.) metalloenzimlerde, tek bir katalitik fonksiyonu yürüten özel bir protein ile birleşirler ve birçok enzim sisteminde kofaktör olarak görev yaparlar.

Bunlardan bir veya birkaç tanesi hücrede yüksek derişimlere eriştiğinde fizyolojik fonksiyonları değiştirir (Çalta ve Canpolat 2002). Ülkemizde de içme suyu ve atık sular için yönetmelikler geliştirilmiş olup içme suyu için hazırlanmış olan standart değerler Çizelge 2.1' de verilmiştir (Şencan 2006).

Çizelge 2.1. Türkiye için içme suyu standardı (Şencan 2006)

Madde İsmi	Müsaade Edilen Değer	Maksimum Değer
1. Zehirli Maddeler		
Arsenik	-	0,05 mg/L
Kurşun	-	0,01 mg/L
Selenyum	-	0,05 mg/L
Krom	-	0,05 mg/L
Siyanür	-	0,2 mg/L
Kadmiyum	-	0,01 mg/L
2. Sağlığa Etki Yapan Maddeler		
Florür	1 mg/L	1,5 mg/L
Nitrat	-	45 mg/L
3. İçilebilme Özelliği Etki Yapan Maddeler		
Renk	5 birim	50 birim
Bulanıklık	5 birim	25 birim
Koku ve tat	Kokusuz normal	Kokusuz normal
Buharlaşma ve kalıntısı	500 mg/L	1500 mg/L
Demir	0,3 mg/L	1,5 mg/L
Mangan	0,1 mg/L	1,0 mg/L
Bakır	1,0 mg/L	0,5 mg/L
Çinko	5,0 mg/L	15,0 mg/L
Kalsiyum	75 mg/L	200 mg/L
Magnezyum	50 mg/L	150 mg/L
Sülfat	200 mg/L	400 mg/L
Klorür	200 mg/L	400 mg/L
pH	7- 8,5	6,5- 9,2
Bakiye klor	0,1 mg/L	0,5 mg/L
Fenolik maddeler	-	0,002 mg/L
Alkali benzil sülfonat	0,5 mg/L	1,0 mg/L
Mg ⁺ ,Na ₂ SO ₄	500 mg/L	1000 mg/L
4. Kirlenmeyi Belirten Maddeler		
Toplam organik madde	3,5 mg/L	-
Nitrit	-	-
Amonyak	-	-

Cd, Hg, Pb ve Cr gibi ağır metaller, besin zinciriyle girdikleri canlı bünyelerinden doğal fizyolojik mekanizmalarla atılamadıkları için birikime uğrar ve bünyede belirli derişimlerin aşılması halinde toksik etki yaparlar. Bu birikim sonucunda sularda yaşayan balıklar ve diğer canlılar ölebilir. Hatta bu tür su ürünleriyle beslenen insanların yaşamı da tehlikeye girebilir. Beslenme ve deri emilimi yoluyla insan vücuduna girerek dokularda birikmeye başlarlar. Denekler üzerinde yapılan çalışmalar sonucunda ağır metallere maruz kalan insanlarda, ruhsal ve nörolojik etkilere bağlı davranış bozuklukları, beyin fonksiyonlarında düzensizlikler ortaya çıkması ve daha birçok metabolizma sorunu gözlemlenmiştir. Daha sonraları, maruz kalınan ağır metal oranına göre sakatlıklar ve bazı organların görevini yapamaması gibi ciddi rahatsızlıklar ortaya çıkmıştır (Çalta ve Canpolat 2002).

2.1.3. İncelenen metallerin genel ve toksik özellikleri

2.1.3.1. Krom

Krom tarihi çok eski olmayan bir cevherdir. 1762’de J. G. Lehman’ın Rusya’da keşfettiği bu cevheri, 1797’de Paris Politeknigi Profesörü Vaquelin tahlil etmiş ve renk konusundaki kuvvetinden dolayı Yunanca renk manasına gelen “Kırma” adını vermiştir (Anonim).

Krom, periyodik tabloda VI-B grubunda bulunan bir geçiş metalidir. Krom kayalar, hayvan, bitki, toprak, volkanik toz ve gazlarda doğal olarak bulunan bir element olup, çevrede birkaç formu olabilir. Gümüş beyazı renktedir. Çizelge 2.2’ de krom elementinin genel özellikleri belirtilmiştir.

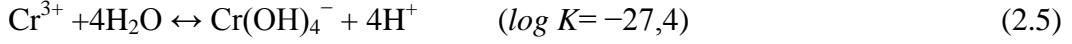
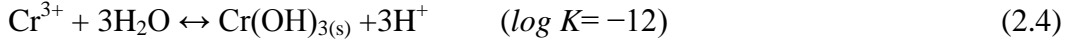
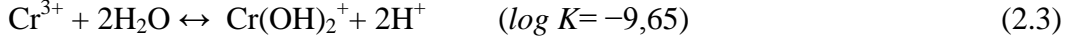
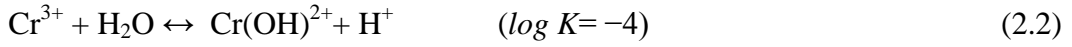
Çizelge 2.2. Krom elementinin genel özellikleri

Sembol	Cr
Sınıflandırılması	Geçiş metali
Atom numarası	24
Atom ağırlığı	51,996
Elektron dağılımı	[Ar] 3d ⁵ 4s ¹
Yoğunluğu, g/cm ³ , (25 °C'de)	7,14 g.cm ⁻³
Renk	Gri
Proton/Elektron sayısı	24
Nötron sayısı	28
Erime noktası	1857,0 °C (2130,15 K)
Kaynama noktası	2672,0 °C (2945,15 K)
Kristal yapısı	Hacim merkezli kübik
Değerliği	+3, +6

Krom metal elementlerin en yaygını olmakla birlikte doğada serbest halde bulunmaz. Kromun pek çok oksidasyon basamağı bulunmasına rağmen en kararlı ve en bilinen formu Cr(III) ve Cr(VI)'dır. Cr(III) ve Cr(VI) çok değişik kimyasal özellik gösterirler (Şencan 2006). Cr(III) ve Cr(VI) içeren bileşiklerin dağılımı, redoks potansiyeline, pH değerine, yükseltgeyici veya indirgeyici bileşikler bulunup bulunmamasına, redoks tepkimelerinin kinetiğine, Cr(III) komplekslerinin veya çözünmez Cr(III) tuzlarının oluşumuna ve toplam krom derişimine bağlıdır (Fawell ve ark. 2004).

Cr(III); oksit, hidroksit veya sülfat halindeyken daha az kararlıdır ve toprak ve sulu çevrede organik maddeye bağlı olarak bulunur. Cr(VI) kuvvetli bir oksidanttır ve organik madde varlığında Cr(III)'e indirgenir. Bu dönüşüm asidik çevrede, örneğin asidik toprakta çok daha hızlı olmaktadır. Cr(III) ayrıca fazla oksijen olması durumunda daha toksik form olan Cr(VI)'ya dönüşebilir (Nakiboğlu 2005).

Cr(III) sulu çözeltilerde farklı pH' larda farklı türler oluşturur (Mohan ve ark. 2006)



Krom; ilk önceleri boya üretiminde daha sonraları ise porselen ve yüksek ısıya dayanıklı tuğla üretiminde kullanılmıştır. Fakat 1880 tarihinden sonra kromun endüstrideki kullanımı yaygınlaşmış, özellikle demir endüstrisinde önemli bir yer kazanmıştır. Yüksek mukavemete sahip olması ve paslanmaması nedeniyle otomotiv gibi pek çok endüstri dalında önemli yere sahiptir (Anonim).

Ekonomik olarak işletilen tek krom minerali kromittir. Metalurjik olarak krom cevherinin en önemli kullanım alanı paslanmaz çelik yapımında kullanılan ferro-krom üretimidir. Krom cevherinin kimyasal bileşimi cevherin endüstrideki kullanım alanlarını belirlemektedir. Dünya krom cevheri tüketiminin %79'u metalurji, %13'ü kimya, %9'u refrakter endüstrilerinde kullanılmaktadır. Kimya endüstrisinde; renk maddesi, deri tabaklama işleminde ve kuru pil üretiminde kullanılır (Anonim 2001). Endüstride çok kullanım alanına sahip olmasının sonucu olarak krom ağır metali içeren atıklar doğaya fazlaca verilmekte ve yüksek derişimlere ulaştığında tehlikeli kirleticilerden biri olarak değerlendirilmektedir.

Kromun hava ve sudaki derişimleri oldukça düşüktür. Havadaki derişimi yaklaşık olarak metreküp başına 0,01 ila 0,03 mikrogram ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) aralığında, içme sularında ise genellikle 2 ppb'den daha azdır (Anonim 2005). Krom, özellikle karbonhidrat ve insülin metabolizması üzerine etki eden bir elementtir. İnsülin, vücutta çeşitli besin maddelerinin dokulara taşınması ve bu sayede de kan şekeri seviyesinin ayarlanmasından sorumludur. Krom elementi ise insülinin tam olarak görev yapabilmesini sağlayan Glikoz Tolerans Faktörü (GTF)'nin bir bileşenidir. Krom elementi aynı zamanda anabolik etkiye de sahiptir. İnsan ve domuzlarda yapılmış olan araştırmalar neticesinde kromun, kas dokusu ile insülin bağımlı güçlendirdiği, kas dokusunda glikoz ve aminoasit

emilimini arttırdığı gözlenmiştir. Bundan dolayı krom elementi, vücutta yağlanma yerine kas gelişimini temin eder (Anonim).

Krom solunan hava ve içme suyu içerisinde ya da yiyecekler aracılığı ile alınabilir. Ayrıca sınırlı ölçüde deri yoluyla da absorbe edilebilir. Cr^{+6} temas yolu ne olursa olsun Cr^{+3} , ten daha kolay absorbe olur. Krom içeren hava bulunduğu zaman, krom partikülleri akciğerlerde birikebilir. Biriken krom partikülleri çözünebilir ve akciğerlerin iç çeperinden geçerek kan dolaşımına katılabilir. Kan dolaşımına geçtikten sonra vücudun tüm bölgelerine yayılır. Metabolik olarak parçalanmaz ancak Cr^{+6} enzimatik tepkimeler ile Cr^{+3} 'e indirgenir. Yutulmuş kromun büyük kısmı dışkı yoluyla vücudu birkaç gün içinde terk eder. Yutulmuş Cr^{+3} 'ün yaklaşık %0,5'i Cr^{+6} 'nın ise yaklaşık %10'u kadar küçük bir kısmı bağırsak zarını geçer ve kan dolaşımına katılır. Ardından böbreklere geçer ve birkaç gün içinde idrar içerisinde elimine edilir (Anonim 2005).

Dünya sağlık örgütü, nefes yoluyla alınan yüksek dozlarda kromun akciğer kanseri riskini arttırdığını, su ve gıdalla alımların ise mide ülserine, böbrek ve karaciğer hastalıklarına ve hatta ölümlere neden olduğunu bildirmektedir. Ayrıca bazı insanlarda şiddetli alerjik tepkimeler de belirlenmiştir (Alacabey 2006).

2.1.3.2. Demir

Demir metalinin keşfi tam olarak bilinmemekle beraber meteorların bileşiminde elementel halde bulunur. Demirin kimyasal simgesi olan Fe, Latince "demir" anlamına gelen ferrum' dan türetilmiştir. Demir oda sıcaklığında (25°C) grimsi parlak metalik katı halde bulunur. Dövülebilen, işlenebilen, kolayca tel ve levha haline getirilebilen orta sertlikte (kobalt ile nikel arasında) bir metaldir. Demir dünyada en çok bulunan elementlerden birisi olup yer kabuğunda %5 oranındadır. Metalik halde doğada pek az rastlanır. Daha çok oksijenli ve kükürtlü bileşikler halinde bulunur. Demir içeren minerallerin sayısı yüzlerceye vardığı gibi birçok toprak da az veya çok demir içerir. Demir içeren mineraller; oksitler, karbonatlar, silikatlar ve sülfürler halinde bulunur. Çizelge 2.4' te demir elementinin genel özellikleri belirtilmiştir.

Çizelge 2.3. Demir elementinin genel özellikleri

Sembol	Fe
Sınıflandırılması	Geçiş metali
Atom numarası	26
Atom ağırlığı	55,845
Elektron dağılımı	[Ar] 3d ⁶ 4s ²
Yoğunluğu, g/cm ³ , (25 °C’de)	7,86 g.cm ⁻³
Renk	Gümüşü
Proton/Elektron sayısı	26
Nötron sayısı	30
Erime noktası	1535,0 °C (1808,15 K)
Kaynama noktası	2750,0 °C (3023,15 K)
Kristal yapısı	Kübik
Değerliği	+2, +3

Demir, bileşiklerinde çoğunlukla +2 ve +3 değerliklerde bulunur. Bunlardan +2 değerlikli olan bileşiklerine ferro, +3 değerlikli olan bileşiklerine ise ferri bileşikleri adı verilir. Demirin +2 değerlikli iyonları ancak asitli ortamda karardır, diğer ortamlarda havadaki oksijenin etkisiyle kolayca +3’e yükseltgenir. Ferro bileşiklerinin sudaki çözeltisi yeşil renktedir (Anonim 2008). Ayrıca su içerisinde koloidal formda bulunabilir. Koloidal formda parçacıklar çok küçüktür. Bu nedenle, bunları çöktürmek ve filtre etmek zordur. Bu türlerden birinin su içinde baskın çıkması pH, redoks potansiyeli ve suyun sıcaklığına bağlıdır. Demirin derişimi giderim için yapılması gereken arıtmayı belirlemeye yardımcı olmaktadır (Çakmakçı 2006). Ferri bileşiklerinin sudaki çözeltisi rensizdir, ancak hidroliz olduğunda sarı kahve renkli FeOH⁺² iyonlarına dönüşür (Anonim 2008).



Oksijenli Bileşikleri: Demirin oksijenli bileşikleri içerisinde FeO, Fe₂O₃, Fe₃O₄, Fe(OH)₂ ve Fe(OH)₃ en önemli bileşikleridir (Anonim 2008).

Halojenürleri: Demir, halojenlerin çoğu ile bileşik yapar. Önemli halojenürleri florür ve klorürdür. FeF_2 , FeF_3 ve $FeCl_2$, $FeCl_3$ (Anonim 2008).

Sülfürleri: Demirin sülfür bileşikleri içinde demir (II) sülfür (FeS), demir (III) sülfür (Fe_2S_3) ve pirit (FeS_2) önemlidir (Anonim 2008).

Kompleks Bileşikleri: Potasyum ferrosiyanyür ($K_4[Fe(CN)_6]$) ve potasyum ferrisiyanyür ($K_3[Fe(CN)_6]$)' dir (Anonim 2008).

Diğer Bileşikleri: Demir (II) sülfat ($FeSO_4$), demir (II) karbonat ($FeCO_3$), demir (II) nitrat ($Fe(NO_3)_2$) ve demir (III) nitrat ($Fe(NO_3)_3$)' dir (Anonim 2008).

Demir nemli havada kolayca oksitlenir ve yüzeyinde “pas” adı verilen bir tabaka oluşur. Bu nedenle korozyona karşı dayanıksızdır. Korozyondan korumak için, yüzeyleri geçirgen olmayan bir boya ile veya nikel, krom gibi elementlerle kaplama yapılır.

Demirin ilk kullanımına dair işaretler, mızrak uçları, bıçak ve süs eşyası şeklindedir. Kolay korozyona uğraması nedeniyle altın ve gümüşten yapılan nesnelere kıyasla çok eski tarihlerde demirden yapılan nesnelere daha az rastlanır. Günümüzde tüm metaller içinde en çok kullanılanıdır ve tüm dünyada üretilen metallerin ağırlıkça %95'ini oluşturur. Düşük fiyatı ve yüksek mukavemet özellikleri demiri, otomotiv, gemi gövdesi yapımı ve binaların yapısal bileşeni olarak kullanımında vazgeçilmez kılar. Çelik, en çok bilinen demir alaşımıdır (Anonim 2012).

Demir, bitki ve hayvanların yaşamlarını sürdürmeleri için gerekli yapı taşlarından biridir. İnsan vücudundaki kanın % 0.006'sını demir oluşturmaktadır. Demirce zengin kan hücreleri, akciğerlerdeki oksijeni vücudun tüm kısımlarına taşınmaktadır. Demir eksikliği insanın bağışıklık sistemini zayıflatmaktadır (Doğan 2008).

Besinlerle alınan demir, çoğunlukla bu besinler içerisinde ferrik hidroksit veya ferrik organik bileşikler şeklinde bulunur. Demir eksikliği anemiye yol açar. Başlıca belirtileri dikkatsizlik, yorgunluk, çaba harcayınca kalp çarpıntısı, bazen ağrılı dil, dudak kenarlarında çatlaklar, yutma güçlüğü, konkav tırnaklardır. Çocuklarda iştahsızlık, yavaş büyüme ve enfeksiyona, dirençsizlik de

görülür. Demir eksikliğinden kaynaklanan anemide mide ve bağırsak yolunda anomaliler görülür. Bunlardan biri mide asidi azlığıdır. Kısacası, demir eksikliği mide asidinin azalmasına ve bedende yetersiz demir emilimine yol açtığı gibi, bu iki rahatsızlık da demir anemisine neden olabilir (Çiftçi 2007).

Demir, içme sularında belli değerlerin üstünde olduğunda şu sorunlara yol açar (Doğan 2008):

- Sudaki demir seviyesi 0,3 mg/L limit seviyesini aştığında çamaşır, bardak, tabaklarda, küvetlerde, lavabolar ve rezervuarlarda kırmızı, kahverengi ve sarı lekeler meydana getirebilir.
- Çeşitli endüstrilerde renk, görünüş ve koku açısından problem oluşturabilir.
- Tesisat ve borularda tıkanmaya yol açabilir.
- Isıtıcı ve kazanların yüzeyini kaplayarak ısı tüketimini artırır.
- 0,1-1 mg/L aralığında demir içeren suda metalik bir tat hissedilir. Sebzeler demir içeren su ile pişirildiğinde renkleri koyuya döner ve tatları bozulur.
- Metabolizmalarının bir kısmı çözülmüş demir kullanan ve suda bulunup çoğalan ve hastalık yapmayan pek çok bakteri vardır. Bu bakteriler hemen hemen 0,1 mg/L demir içeren sularda hızla çoğalmasıyla bilinirler. Bu bakteriler aerobiktir ancak yaşadığı suda en az 0,3 ppm çözülmüş oksijen bulunması gereklidir. Demir bakterisi sağlık açısından insanlarda bir probleme yol açmamaktadır ancak istenmeyen bazı etkileri vardır. Demir bakterileri otomatikleşmiş sulama sistemlerinin düşük su akışının olduğu bölgelere yerleşirler. Bu bakteriler kalın, pas renkli kaygan bir tabaka oluştururlar. Eğer bu bakteriler kalın bir katman oluştururlarsa anaerobik bir ortam oluşturarak boru ve tesisat duvarlarındaki paslanmaz çeliklerde korozyona sebep olurlar. Sülfat gideren bakterilerin çoğalması için ortam hazırlarlar.

2.2. Pestisit

Pestisitler, dünyanın her yerinde istenmeyen bitkileri, haşereleri, mantarları, kemirgen, bakteri ve diğer zararlıları ortadan kaldırmak ya da kontrol altına almak amacıyla kullanılan kimyasal ya da biyolojik maddelerdir. Bugün dünya pazarında yüzlerce aktif içeriğiyle yaklaşık %75 i tarım sektöründe olmak üzere aynı zamanda hastaneler, restoranlar, umuma açık parklar ve evler gibi birçok başka ortamda da kullanım alanı bulan on binlerce pestisit ürünü bulunmaktadır (Guerrero 1992).

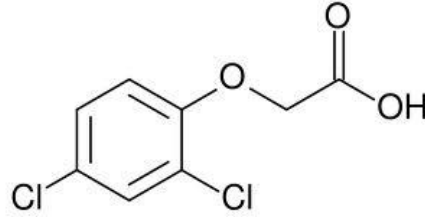
Pestisitler; görünüş, fiziksel yapı ve formülasyon şekillerine göre, etkiledikleri zararlı ve hastalık grubu ile bunların biyolojik dönemine göre, içerdikleri aktif maddenin cins ve grubuna göre, zehirlilik derecesine ve kullanım tekniğine göre çok değişik şekillerde sınıflandırılabilirler. Çevre sağlığı açısından ise pestisitlerin yapısında bulunan aktif madde grupları son derece önemlidir. Çünkü canlılar üzerinde akut veya kronik etkiler oluşturan, onların ölümüne neden olan pestisit yapısındaki aktif maddedir. Yapısındaki aktif madde grubuna göre pestisitler, inorganik ve organik pestisitler olmak üzere 2 gruba ayrılırlar. Organik pestisitler de yine kendi aralarında doğal ve sentetik organik pestisitler şeklinde 2 alt gruba ayrılırlar. Sentetik organik pestisitler zirai mücadelede en fazla kullanılan kimyasallardır. Bu nedenle çevre ve organizmalara olan zararları açısından en önemli pestisit grubunu oluştururlar. Dünya Sağlık Teşkilatı (WHO) akut pestisit zehirlenmelerinde kesin verilere sahip değildir. Ancak son yıllarda dünya çapında 50.000 akut pestisit zehirlenmesi olduğu ve 20.000 kişinin öldüğü saptanmıştır (Gezer 2006).

Pestisitler; çevre ve besin kirlenmesi, akut ve kronik zehirlenme riski, biyolojik dengenin bozulması, insanlara ve hayvan türlerine yönelik mutajenik ve kanserojenik etkinin doğması gibi çok yönlü ve evrensel nitelikli çevre sorunlarının doğmasına neden olurlar.

2.2.1. 2,4-Diklorofenoksiasetik Asit (2,4-D)

2,4-D yaygın bir kullanım alanına sahip fenoksialkanoik asit herbisitlerdendir. Beyaz-sarı toz, kristal ve katı madde halinde bulunabilir

(Walters 1999). Bu herbisitlerin yaygın kullanımı yabancı otların mekanik ayıklanmasının yerini almıştır. 2,4-D birincil olarak tarım, ormancılık, çim alanların bakım uygulamalarının yanında eğlence alanları, parklar, golf sahaları, sokak kenarları, endüstriyel arsalar ve bahçevanlıkta da kullanılmaktadır (Güngör 2007).



Şekil 2.1. 2,4-diklorofenoksi asetik asit türü pestisit

Çizelge 2.4. 2,4-D'nin fiziksel ve kimyasal özellikleri (Güngör 2007)

Molekül Formülü	C ₈ H ₆ O ₃ Cl ₂
Molekül Ağırlığı	221,04 g/mol
Suda Çözünürlüğü	900 mg/L
Erime Noktası	138°C
Kaynama Noktası	160°C
Buhar Basıncı	0 mm Hg (20°C) 1,4x10 ⁻⁷ mm Hg (25 °C)
pK _a	2,3

Pestisitlerin su ekosistemine ulaşmaları değişik yollarla olmaktadır. Pestisit uygulaması yapılan tarım arazilerinden gelen yağmur sularıyla, sızıntı sularıyla ya da doğrudan uygulamalar sonucu yüzey sularına ve yer altı sularına pestisitler karışabilmektedir. Endüstriyel atık sular, kanalizasyon suları, tarımsal alanlardan gelen yağmur suları, su yüzeyine püskürtme şeklinde doğrudan uygulamalar gibi yollar dışında, pestisitlerin sulara karışması pestisitlerin doğadaki taşınımının bir sonucu olarak da ortaya çıkabilmektedir (Gezer 2006).

Solunum veya ciltten emilim sonucu 2,4-D'ye maruz kalma durumunda mide bulantısı, kusma, anoreksi, kas zayıflaması, kaslarda acı ve kramp, halsizlik, karın ağrısı, taşikardi gibi bulgular hastalar üzerinde saptanmıştır (Bradberry ve ark. 2000).

2.3. Kirleticilerin Atık Sulardan Giderim Yöntemleri

Atık su arıtma yöntemleri temel olarak 3'e ayrılır (Anonim);

- Fiziksel arıtma yöntemleri
- Kimyasal arıtma yöntemleri
- Biyolojik arıtma yöntemleri

Değişik karakterdeki atık sular için değişik arıtma yöntemleri kullanılabilir. Evsel atık sular için genelde fiziksel ve biyolojik arıtma yöntemleri tercih edilirken endüstriyel atık suların arıtımı için kimyasal yöntemler kullanılmaktadır. Ancak, her üç yönteminde kullanıldığı arıtma sistemleri de mevcuttur. Fiziksel arıtma yöntemleri kirlilik yaratan maddenin fiziksel özelliklerine (maddenin boyutları, viskozitesi ve özgül ağırlığı) bağlı olarak uygulanan arıtma yöntemleridir. Örnek olarak ızgaralar, kum tutucular, çöktürme tankları verilebilir. Kimyasal arıtma yöntemleri ise kirlilik yaratan maddenin kimyasal özelliklerine bağlı olarak, dışarıdan kimyasal madde eklemek suretiyle yapılan arıtma yöntemleridir. Örneğin, koagülasyon, flokleştirme, iyon değişimi, klorlama, ozonlama vb. Biyolojik arıtma yöntemleri biyokimyasal tepkimeler sonucunda atık sudaki çözünmüş organik kirleticilerin uzaklaştırıldığı yöntemlerdir. Örneğin; biyolojik filtreler, aktif çamur ve modifikasyonları, stabilizasyon havuzları ve modifikasyonları (Anonim).

Klasik olarak kirletici içeren atık suların arıtılması; işletmenin kapasitesine, atık suyun debisi ve içerdiği bileşenlere, arıtma tesisinde kullanılan yöntem ve malzemeye bağlıdır. Kirleticilerin atık sulardan uzaklaştırılmasında yaygın olarak kullanılan yöntemler arasında kimyasal çöktürme, iyon değiştirme, flotasyon, ters osmoz, katı yüzeylere adsorpsiyon sayılabilir (Bütün 2006).

3. ADSORPSİYON

3.1. Adsorpsiyon Kavramı

Bir yüzey veya ara yüzey üzerinde atom, iyon ya da moleküllerin birikimi veya derişimini arttırması olarak tanımlanan adsorpsiyon, herhangi iki değişik fazın ara yüzeyinde meydana gelebilir: sıvı-sıvı, gaz-sıvı, gaz-katı, sıvı-katı gibi. Çözünmüş maddenin katı yüzeyinde tutunması için, çözünmüş maddenin çözültiden alınması, çözünenin katı yüzeyinden uzaklaşması ve çözünmüş maddenin yüzeye bağlanması gerekir. Bu bağlanmada yüzeyde tutunan maddeye adsorplanan (adsorbat), yüzeyine çeken maddeye de adsorplayıcı (adsorban) denir. İyi bir adsorplayıcının temel özelliği birim kütle başına geniş yüzey alanına sahip olmasıdır (Kılıç 2009).

Adsorpsiyon olayı maddenin sınır yüzeyinde moleküller arasındaki kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından ileri gelmektedir. Katı yüzeyinde adsorpsiyon söz konusu olduğunda olay şöyle açıklanabilir. Katı örgüsü içinde bulunan iyonlar çekim kuvvetlerince dengelenmiştir. Ancak katı yüzeyindeki atomların dengelenmemiş kuvvetleri çözültideki maddeleri katı yüzeyine çekmekte ve böylece yüzey kuvvetleri dengelenmiş, çözültideki maddelerin katı yüzeyinde adsorplanması gerçekleşmiş olmaktadır (Boysan 2008).

Su ve atık su işlemlerinde kullanılan adsorpsiyon tipi sıvı-katı adsorpsiyonu olup, suda çözünmüş maddelerin ara yüzeyde birikimi, adsorplanan ve çözücü arasındaki relatif çekim kuvvetlerine bağlıdır. Su içinde bulunan polar olmayan çözünmüş moleküller adsorban-sıvı arasındaki ara yüzeylere doğru hareket eder. Bunun sonucu çözücünün yüzey gerilimi azalır ve adsorban yüzeyi ıslanır. Kirletici maddelerin, adsorpsiyonunda birbirini izleyen dört aşama önem taşımaktadır. İlk aşamada kirletici, çözültiden adsorban partikülünü çevreleyen su tabakası sınırına; ikinci aşamada ise, çözülti içinden katı yüzeye (yüzey sınır tabakasına) doğru taşınır. Bu olaya film difüzyonu denir. Üçüncü aşamada kirletici madde, sınır tabakasına difüze olarak, adsorban yüzeylerindeki (yüzeyin gözenekleri içindeki makro ve mikro porlarındaki) bağlanma noktalarına bağlanır.

Oluşan bu olaya ise gözenek difüzyonu denir. Dördüncü aşamada ise, gözenek ve kapiler yüzeylerinde bağlanma meydana gelmektedir (Clark ve Lykins 1989).

3.2. Adsorpsiyonun Tarihçesi

Adsorpsiyonun bilinen ilk kullanımı Mısırlılar ve Sümerler tarafından M.Ö. 3750 yılına dayanmaktadır. Kömür, bronz üretimi için Cu, Zn ve Sn madenlerinin indirgenmesinde kullanılmıştır. M.Ö. 1550 yılında Mısırlılar kömürü tıbbi amaçlarla kullanmışlardır. M.Ö. 460 yıllarında Hippocrates ve Pliny birçok enfeksiyonda odun kömürünün kullanımını gündeme getirmişlerdir. Aynı yıllarda Phoenicianlar odun kömürünü içme suyunu filtre etmek için kullanmışlardır. Bu da çevresel amaçlarla adsorpsiyonun ilk kullanımudur. Claudius Galen (M.Ö.157) birçok rahatsızlığın iyileştirilmesi için bitki ve hayvan orijinli karbonların kullanımını gündeme getirmiştir. Adsorpsiyonun erken kullanımları daha çok önsezilere dayanmıştır. Yani sistematik bir çalışma yapılmamıştır. Scheele (1773) adsorpsiyon ile bağlantılı ilk nicel gözlemleri yapmıştır ve odun kömürünün ısıtıldığında havayı açığa çıkardığını ve soğutulduğunda ise tekrar adsorpladığını deneysel olarak göstermiştir. Fontana (1777) tarafından kalsine edilmiş odun kömürünün çeşitli gazları kendi hacminin birkaç katı kadar miktarını adsorpladığı bulunmuştur. Ancak modern adsorpsiyon uygulaması Lowitz'e atfedilir. Saussure (1814) de her katının bir adsorpsiyon gücü olduğunu, bunun da katının açığıdaki yüzey alanına bağlı olduğunu açıklamıştır. Hittscherlich (1843) adsorpsiyon işlemi sırasında odun kömürünün gözeneklerinin rolünün büyük olduğunu kesin bir şekilde açıklamıştır. Sadece odun kömüründe değil, diğer katıların da adsorban olarak yüzey alanı ve gözeneklilik (gözenek hacmi) durumu adsorpsiyonda son derece önem taşımaktadır. Adsorpsiyon terimi ilk defa Kaiser (1881) tarafından önerilmiştir. Adsorpsiyon ve absorpsiyon terimleri birleştirilerek sorpsiyon olarak kullanılması da Mc Bain (1909) tarafından önerilmiştir. Tswett (1903) ilk seçici adsorpsiyon çalışmasını yapmıştır. Tswett klorofil ve diğer bitki pigmentlerini silika materyali kullanarak ayırmayı araştırmıştır ve bu tekniğin 'katı-sıvı adsorpsiyon kromatografisi kolonu' olarak adlandırılmasını önermiştir. Ancak 1914 yılında adsorpsiyon izoterm verileri yorumlanana kadar bu teori çok güvenilir

bulunmamıştır. Freundlich eşitliği kullanılmasına rağmen, teorik bir destek bulamamıştır. Gerçekte bu deneysel eşitlik Van Bemmelen (1888) tarafından önerilmiştir. Freundlich tarafından çok önem verilen ve günümüzde yaygın olarak kullanılan bu eşitlik ‘Freundlich denge eşitliği’ olarak bilinmektedir. Langmiur (1918) ilk defa kinetik çalışmaları temel alan homojen enerjili yüzeylerde monomoleküler adsorpsiyon genel kavramını ortaya koymuştur ve aynı isimli denge eşitliğini türetmiştir. Adsorpsiyonun ilk pratik uygulamaları, başka maddeler kullanılarak, karışımlardan seçilen maddenin uzaklaştırılmasına dayandırılmaktadır. Suların iyileştirilmesi için ilk filtreler 1929 yılında Avrupa’da, 1930 yılında da Amerika Birleşik Devletleri’nde hazırlanmıştır. 1940’larda sentetik kimya endüstrisinde aktif karbon uygun bir saflaştırma ve ayırma materyali olarak önem kazanmıştır. 1960’ların sonu ile 1970’lerin başında yine aktif karbon su ve gazlardan çok sayıda kimyasalın uzaklaştırılması uygulamasında kullanılmıştır (Boysan 2008).

3.3. Adsorpsiyon Türleri

Adsorpsiyon olayı, adsorplayan madde yüzeyi ile adsorplanan kimyasal arasındaki çekim kuvvetlerine bağlı olarak gerçekleşir. Aradaki bu çekim kuvvetine bağlı olarak dört tür adsorpsiyon işlemi tanımlanmaktadır. Bunlar fiziksel adsorpsiyon, kimyasal adsorpsiyon, elektrostatik adsorpsiyon ve biyolojik adsorpsiyondur.

3.3.1. Fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon moleküller arası uzun mesafeli ve düşük çekim gücüne sahip van der Waals kuvvetlerinin etkin olduğu adsorpsiyon türüdür. Bu durumda etkileşim tamamen fiziksel olduğu için fiziksel adsorpsiyon ya da “fiziisorpsiyon” olarak adlandırılır. Bir tanecik fiziksel olarak adsorplandığında salınan enerji, yoğunlaşma entalpisi ile aynı mertebededir. Böylece küçük enerjiler, örgü titreşimleri halinde adsorplanabilirler ve termik hareket şeklinde dağıtılırlar. Yüzey boyunca çarpıp zıplayan bir molekül, enerjisini giderek kaybedecek ve sonunda tutunma olarak tanımlanan bir işlemle yüzeye bağlanacaktır. Fiziksel adsorpsiyon entalpisi 20 kJ/mol civarındadır. Bu

adsorpsiyon genellikle tersinirdir ve adsorpsiyon hızı düşüktür. Bu tür adsorpsiyonda, adsorplanmış tabaka bir ya da birden fazla molekül kalınlığındadır (Boysan 2008).

3.3.2. Kimyasal adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon, adsorplanan moleküller ile adsorbanın yüzey molekülleri ya da atomları arasında gerçek bir tepkimenin meydana gelmesiyle oluşan adsorpsiyon çeşididir. Oluşan bağlar genelde kovalenttir. Fiziksel adsorpsiyonda olduğu gibi tüm yüzeyde değil yalnızca 'aktif merkez' denilen bazı kısımlarda meydana gelir. Kimyasal adsorpsiyon tek tabakalıdır ve yüzeyde moleküllerin bağlanabileceği aktif merkezler bitince adsorpsiyon durur. Kimyasal adsorpsiyonun, fiziksel adsorpsiyondan diğer bir farkı ise tersinmez olmasıdır. Fakat yüksek sıcaklıklara ısıtma ile molekül ayrılması sağlanır ve kimyasal adsorpsiyonun gerçekleştiği yaklaşık 200°C'in üstündeki sıcaklıklarda aktivasyon enerjisi, kimyasal bağları kırabilecek veya yeni bağ yapabilecek büyüklüktedir. Aynı zamanda kimyasal adsorpsiyon hızı fiziksel adsorpsiyona göre daha düşüktür. Çünkü kimyasal adsorpsiyon süreçleri belirli bir aktivasyon enerjisi ile karakterize edilirler ve bu yüzden ancak belirli bir minimum sıcaklık üstündeki sıcaklıklarda tepkime gelişir. 200 kJ/mol civarında olan etkileşimler sonunda gerçekleşen adsorpsiyon sırasında açığa çıkan ısı kimyasal tepkime ısısı mertebesinde ve aktivasyon enerjisi yüksektir. Sıcaklık çok yükselirse fiziksel adsorpsiyon kimyasal adsorpsiyona dönüşebilir (Yılmaz 2007; Kılıç 2009; Sarıkaya 2004).

3.3.3. Elektrostatik adsorpsiyon

Elektrostatik adsorpsiyon, adsorpsiyonun birinci tipi olan iyon değişimine dayanır. Bu adsorpsiyon, adından da anlaşılacağı gibi, bir maddenin iyonlarının yüzeydeki yüklü alanlara doğru elektrostatik çekimi sonucu yüzeyde birikmesidir. Aynı derişimdeki iki potansiyel iyonik adsorbat için iyonun yükü değişim adsorpsiyonu için belirleyici faktördür. Bundan dolayı, bir ve üç değerlikli iyonların bulunduğu bir ortamda, üç değerlikli olan iyon adsorban yüzeyine doğru daha kuvvetli bir şekilde çekilecektir (Savlak 2008).

3.3.4. Biyolojik adsorpsiyon

Biyolojik adsorpsiyon diğerk adıyla biyosorpsiyon son yıllarda kullanılmaya başlayan bir terimdir. Adsorbat iyonlarının sulu çözeltilerden herhangi bir işlemde geçmemiş biyolojik materyaller ile tutulmasına biyosorpsiyon denir. Su ve atık sulardan toksik ağır metallerin giderilmesinde biyokütlelerin kullanılması var olan metotlara, düşük maliyeti ile yeni bir alternatif oluşturmaktadır (Aslan ve ark. 2007).

3.4. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

Adsorpsiyona etki eden başlıca faktörler; çözeltilerin pH'ı, çözeltilerin birim hacmindeki adsorban miktarı ve yapısı, çözeltilerin başlangıç derişimi, temas süresi, sıcaklık ve karıştırma hızı olarak sıralanabilir.

3.4.1. pH

Hidrojen iyonu derişimi, ağır metal adsorpsiyonunu etkileyen en önemli faktörlerden biridir. pH ortamdaki hidronyum (H_3O^+) ve hidroksil (OH^-) iyonlarının fonksiyonudur. Ortamda bulunan hidrojen ve hidroksil iyonlarının adsorban tarafından kuvvetli bir şekilde adsorplanmalarından dolayı diğerk iyonların adsorpsiyonu azalabilmektedir. Asidik pH'larda adsorban yüzeyinin pozitif yüklenme olasılığı arttığından, yüzey negatif yüklü iyonların adsorpsiyonu için daha uygun hale gelmektedir. Hidrojen iyonlarının aşırı asidik şartlarda katı yüzeye adsorbe olmaya çalışan metal katyonları ile yarışa girebilmektedir. pH artışı ile aktif bölgeler üzerinde iyonik rekabet oluşacağından pozitif yüklü iyonların adsorpsiyonunun artması beklenir. Çözeltilerin pH'sının artmasıyla adsorblanan madde miktarı genel olarak artmasına rağmen bazı durumlarda azalmaktadır. Azalmanın nedeni çözeltideki adsorbe olacak iyonların ve adsorban yüzeyi atomlarının ya da moleküllerinin pH değişmesi sonucu oluşan yeni iyonlarla etkileşmesidir. Burada, adsorbe olacak iyonlar kompleks iyonlara dönüşmekte ve adsorban yüzeyi ile yeni oluşan iyonların etkileşmesi sonucunda adsorpsiyonu azaltmaktadır (Savlak 2008; Kılıç 2009; Okumuş 2007; Pagnanellia ve ark. 2003).

3.4.2. Adsorban miktarı ve yapısı

Çözeltiden metal iyonlarının adsorpsiyonunda, sorpsiyon kapasitesi adsorbanın yüzeyindeki gruplara ve adsorbanın derişimine bağıdır. Adsorban miktarının artmasıyla adsorban yüzeyinde bulunan aktif bölgeler artacağından daha fazla yüzey adsorpsiyon için uygun hale gelir (Bhattacharya ve ark. 2006).

Adsorban'ın yapısının, adsorpsiyon hızı ve kapasitesi üzerinde büyük etkisi vardır. Düzgün yüzeyli bir katı madde ile gözenekli yüzeye sahip aynı katı maddenin adsorpsiyon verimi farklıdır. Genellikle adsorbanın gözenekli veya yüksek yüzey alanı sağladığından ince taneli bir yapıya sahip olması tercih edilir. Ancak bazı hallerde de büyük moleküllü yapılar adsorpsiyon kapasitesini engelleyebilmektedir (Karakaya 2008; Okumuş 2007; Çaylak 2007).

3.4.3. Çözeltinin başlangıç derişimi

Etkili bir adsorpsiyon süreci için çözeltinin başlangıç metal iyon derişimi oldukça önemli bir faktördür. Genel olarak başlangıç metal iyon derişimi ile adsorpsiyon verimi doğru orantılıdır. Çözeltinin derişiminin artmasıyla adsorplanan madde miktarı artar. Ancak adsorban yüzeyinin adsorplanan moleküllele doymasından sonra derişim artması adsorpsiyonu yavaşlatır (Hanif ve ark. 2007).

3.4.4. Temas süresi

Adsorban etrafını saran sıvı filmdeki maddeyi hızla adsorplamaktadır. Adsorbat ile adsorbanın ilk temas anında adsorpsiyon hızı yüksektir. Belli bir süre sonunda adsorplanan madde ile çözücüdeki madde arasında denge kurulur. Adsorpsiyonun verimliliğinden bahsedilirken bu sürenin belirlenmesi önemlidir. Adsorpsiyon dengesinin kurulması adsorbatın ve adsorbanın türüne bağıdır (Tekir 2006; Okumuş 2007).

3.4.5. Sıcaklık

Adsorpsiyon işleminde sıcaklık, adsorpsiyon türünü karakterize eden önemli bir ölçüt olup, adsorpsiyon hızı üzerine etkilidir. Adsorpsiyon işlemi

genellikle ekzotermik olmasına rağmen endotermik adsorpsiyon çeşitlerine de rastlanır. Ekzotermik adsorpsiyon işlemlerinde sıcaklığın artmasıyla adsorplanan madde miktarı da düşmektedir. Adsorpsiyon endotermik olduğunda ise, sıcaklığın artmasıyla adsorplanan madde miktarı artar. Sıcaklığın artmasıyla adsorplanan madde miktarının artması adsorplanan türün çözünmemesine, gözenek yapısındaki değişmelere, adsorbanın partiküller arası difüzyon hızının artmasına bağlıdır (Tekir 2006).

3.4.6. Karıştırma hızı

Adsorpsiyon işlemi bir denge süreci olduğundan karıştırma yapılması adsorpsiyon hızını artırmaktadır. Kirletici maddenin bulunduğu çözelti uygun bir şekilde karıştırılarak adsorban-çözelti sınır tabaka kalınlığı en aza indirgenerek difüzyon ile taşınım hızlandırılmış olur (Clark ve Lykins 1989).

3.5. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon bir denge süreci olup, adsorplananın çözültide kalan derişimi ile katı yüzeye tutunan derişimi arasında dinamik bir dengeye ulaşana kadar sürer. Dengenin bu durumunda adsorplananın katı ve sıvı fazları arasında belirli dağılımı vardır. Adsorpsiyon dengesini belirtmek için sabit sıcaklıkta dengedeki çözültide kalan adsorplanan derişimine karşı adsorbanın birim ağırlığında adsorplanan miktarı grafiğe geçirilir ve adsorpsiyon izotermi adı verilen değerler elde edilir (Karakaya 2008).

Deneysel yoldan belirlenen adsorpsiyon izoterm verilerini tanımlamak için çok sık kullanılan denklemler Freundlich, Langmuir ve Brunauer-Emmet-Teller (BET) tarafından geliştirilmiştir (Göde 2002). Ayrıca Clausius-Clapeyron, Temkin, Fowler, Harkins-Jura, Polonyi, Dubinin-Radushkevich, Kiselev, düzeltilmiş (Modifiye) Langmuir ve Freundlich izotermi de kullanılmaktadır. Bu çalışmada kapsamında 4 adsorpsiyon izoterm modeli kullanılmıştır. Bunlar Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich ve Temkin izoterm modelleridir.

3.5.1. Langmuir izoterm modeli

Langmuir adsorpsiyon modeli tek tabakalı adsorpsiyonu tarif eder (İleri 1993). Bu model, tek tabaka adsorpsiyon için en basit teorik model olarak tanımlanmakta ve aşağıdaki varsayımları içermektedir (Noll ve ark. 1992).

- Katı yüzeyindeki tüm noktalar aynı adsorpsiyon aktivitesi göstermekte olup, yüzey homojen enerjiye sahiptir.
- Adsorplanmış moleküller arasında karşılıklı etki mevcut değildir. Bu yüzden adsorplanmış madde miktarının birim yüzeye olan adsorpsiyon hızına herhangi bir etkisi yoktur.
- Tüm adsorpsiyon işlemi aynı mekanizmaya göre oluşmakta olup, adsorplanmış kompleksler aynı yapıya sahiptir.
- Adsorpsiyon tek tabaka halinde oluşmaktadır. Maksimum adsorpsiyon; adsorban yüzeyine bağlanan moleküllerin doymuş bir tabaka oluşturduğu andaki adsorpsiyondur.
- Desorpsiyon hızı sadece yüzeyde adsorplanmış madde miktarına bağlıdır.

Adsorbantın toplam yüzeyi S, herhangi bir anda moleküller tarafından örtülen yüzey kesri Q ile gösterilirse serbest yüzey (1-Q)S olur. Kinetik teoriye göre birim yüzeye çarpan moleküllerin hızı derişimi ile orantılıdır. Böylelikle moleküllerin yüzeyde adsorpsiyon hızı çözelti derişimi ve serbest yüzey ile orantılı olur (Ateş 2006). Langmuir bu kabullerden yola çıkarak aşağıdaki eşitliği türetmiştir.

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3.1)$$

Bu eşitlik, genellikle verilerin değerlendirilmesinde lineerleştirme şekliyle kullanılır.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m K_L C_e} \quad (3.2)$$

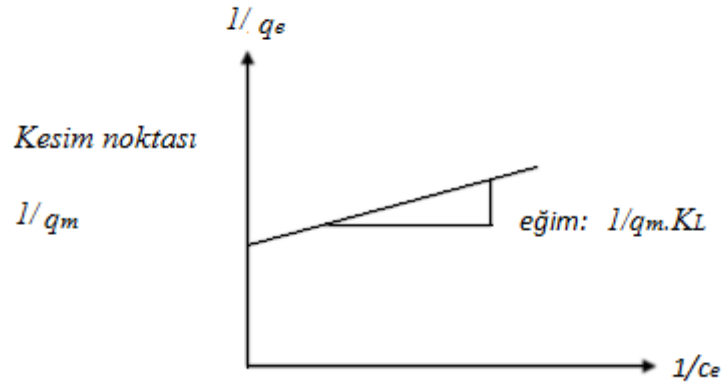
C_e: Dengedeki çözelti derişimi (mg/L)

q_e : Gram adsorban (adsorplayıcı) başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

q_m : Yüzeyde tam bir monomoleküler tabaka oluşturabilmek için gerekli adsorban miktarını gösteren sabit (mg/g)

K_L : Adsorpsiyon enerjisini belirten Langmuir sabitidir (L/mg).

Eğer adsorpsiyon olayı Langmuir izotermine uyuyorsa $1/q_e$ değerine karşı $1/C_e$ değerleri grafiğe geçirildiğinde Şekil 3.1'deki gibi bir doğru elde edilir. Buradan da sabit değerler, doğrunun eğimi ve eksenini kestiği noktalar yardımıyla hesaplanır.



Şekil 3.1. Langmuir adsorpsiyon izotermi

3.5.2. Freundlich İzoterm Modeli

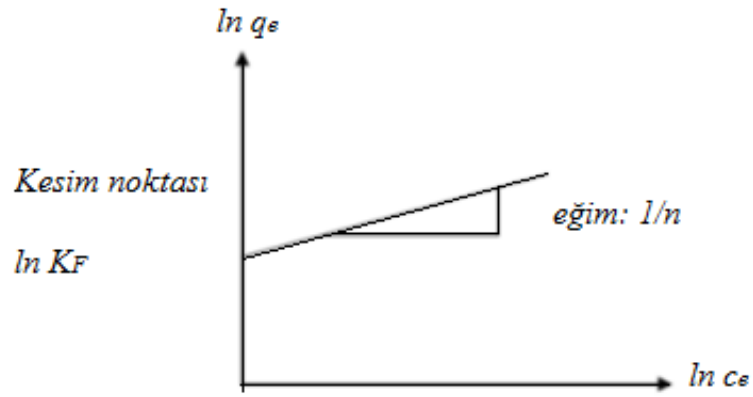
En çok kullanılan izotermelerden birisi Freundlich izotermidir. Freundlich'e göre bir adsorbanın yüzeyi üzerinde bulunan adsorplama alanları heterojendir. Freundlich, çözeltilerin adsorplanmasını açıklamak için aşağıdaki eşitliği türetmiştir (Karaboyacı 2010).

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (3.3)$$

Bu denklemde, " K_F " adsorplama kapasitesi (deneysel olarak hesaplanır) ve " n " adsorplama yoğunluğudur. Freundlich izoterm denkleminde eşitliğinin her iki yanının da logaritmasını alarak,

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (3.4)$$

ifadesi elde edilir. Bu denklemden yola çıkarak $\ln q_e$ 'ye karşı $\ln C_e$ değerleri grafiğe geçirildiğinde eğer izoterm Freundlich izotermine uyuyorsa Şekil 3.2'deki gibi bir doğru elde edilir. Burada $1/n$ ve $\ln K_F$ sabitleri sırasıyla doğrunun eğimi ve eksenini kestiği noktalardan belirlenir. Genel olarak Freundlich modeli kirlenici derişimi arttıkça, dengede adsorplanan miktarların arttığı, heterojen yüzeylerdeki adsorplamayı ifade eden daha gerçekçi bir modeldir (Karaboyacı 2010).



Şekil 3.2. Freundlich adsorpsiyon izotermi

3.5.3. Dubinin-Radushkevich izoterm modeli

Dubinin ve Radushkevich (1947) D-R izotermi adı verilen bir adsorpsiyon izotermi geliştirmişlerdir. Bu izoterm Langmuir ve Freundlich eşitliklerinden daha geneldir. Çünkü bu izoterm; sabit bir bağlama potansiyeli veya enerjinin homojen dağıldığını esas almaz. İyonik türler ilk önce enerji olarak en uygun bölgelere bağlanırlar. Çok tabakalı adsorpsiyon da bu bağlanan iyonlar üzerinde gerçekleşir. D-R izotermi aşağıdaki eşitlik ile ifade edilmektedir (Tarım 2011).

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \cdot \varepsilon^2 \quad (3.5)$$

Burada “ β ” sorpsiyon enerjisi ile ilgili sabit ve “ ε ” Polayni potansiyelidir. Polayni potansiyeli, ε , aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanabilir (Tarım 2011).

$$\varepsilon = RT \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right) \quad (3.6)$$

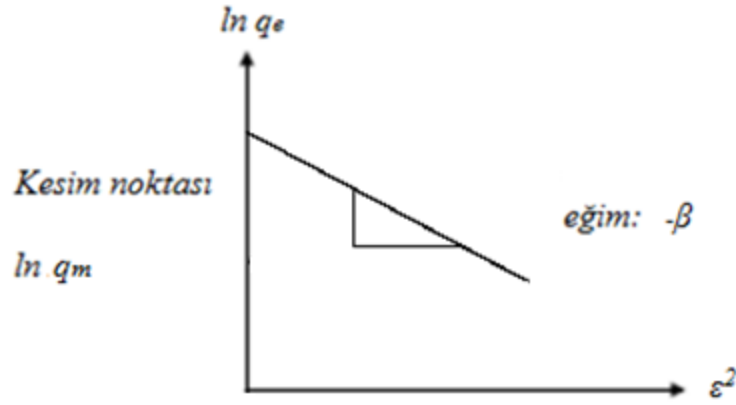
R: Gaz sabiti (R=8,314 kJ/mol)

T: Adsorpsiyon sıcaklığı, (K)

Eğer $\ln q_e$ 'ye karşı ε^2 grafiğe geçirilirse Şekil 3.3'deki gibi bir doğru elde edilir. Bu durum adsorban maddenin uygun ve tutma bölgelerinin enerjisinin az olduğunun göstergesidir. Maksimum tutma kapasitesi q_m ve tutulma enerjisi E grafiği kesen nokta ve doğrunun eğimi kullanılarak hesaplanabilir.

$$E = -2\beta^{-1/2} \quad (3.7)$$

Burada "E" sorpsiyon enerjisidir (kJ/mol). Eğer sorpsiyon enerjisi 8–16 kJ/mol aralığında ise, bu süreçte iyon değişimi baskın halde olabilir (Tarım 2011).



Şekil 3.3. Dubinin-Radushkevich izotermi

3.5.4. Temkin izoterm modeli

Temkin ve Pyzhev (1940) bazı dolaylı adsorbe olan maddeler arasındaki etkileşimlerinin, adsorpsiyon izotermlerine etkilerini gözönünde bulundurmuşlar ve bu etkileşimlerden dolayı tabakadaki tüm moleküllerin adsorpsiyon ısısının, yüzeyin kaplanmasıyla doğrusal olarak azalacağını öne sürmüşlerdir. Temkin izotermi Eşitlik 3.8'deki gibi ifade edilmektedir (Savcı 2010).

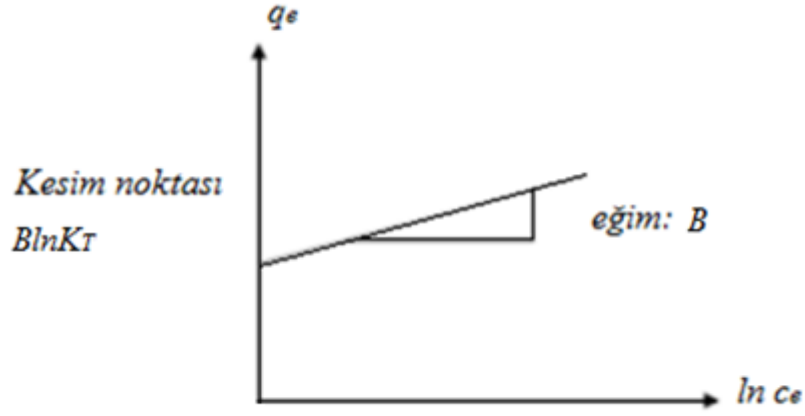
$$q_e = \frac{RT}{b_T} (\ln K_T c_e) \quad (3.8)$$

Eşitlik 3.8' in doğrusal hale getirilmesiyle aşağıdaki ifade elde edilmektedir.

$$q_e = B \ln K_T + B \ln c_e \quad (3.9)$$

$$B = \frac{RT}{b_T} \quad (3.10)$$

Adsorpsiyon verileri Eşitlik 3.9'a göre analiz edilebilir. Eğer $\ln C_e$ 'ye karşı q_e grafiğe geçirilirse Şekil 3.4'deki gibi bir doğru elde edilir. Elde edilen grafik K_T ve B sabitlerinin belirlenmesini sağlamaktadır. B sabiti (Denklem 3.10) adsorpsiyon ısı ile ilgilidir (Savcı 2010).



Şekil 3.4. Temkin izotermi

3.6. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon, temas süresinden etkilenen bir süreçtir. Adsorpsiyon kinetiğinin anlaşılması hem etkin adsorbat-adsorban temas süresinin belirlenmesinde hem de uygulamaya yönelik gerçek boyutlu sistemlerin tasarımında önemlidir. Kinetikler adsorpsiyon işleminin hızına etki eden adsorpsiyon basamaklarının anlaşılması için önemli bir açıklayıcı adımdır. Bir çözültide bulunan adsorbatın adsorban tarafından tutulması işleminde 4 ana basamak vardır (Ayar 2009).

1. Gaz ya da sıvı fazda bulunan adsorbat, adsorbanı çevreleyen bir film tabakası sınırına doğru difüzyonla ilerler. Bu aşama, adsorpsiyon süreci uygulamalarında çalkalama uygulandığı için çoğunlukla ihmal edilir.
2. Film tabakasına gelen adsorbat buradaki durgun kısımdan geçerek adsorbanın gözeneklerine doğru ilerler.
3. Sonra adsorbanın gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerler.
4. Son olarak da adsorbat adsorbanın gözenek yüzeyine tutunur.

Eğer adsorbanın bulunduğu akışkan faz hareketsiz ise, 1. basamak en yavaş ve adsorpsiyon hızını belirleyen basamak olabilmektedir. Bu nedenle, eğer akışkan hareket ettirilirse, yüzey tabakasının kalınlığı azalacağı için adsorpsiyon hızı artacaktır. Son aşama denge safhası olarak düşünülür ve çok hızlıdır. Bu yüzden ihmal edilebilir. Bir adsorpsiyonun hız belirleyici adımı, adsorpsiyonun genel hızını değiştirmeden kontrol eden en yavaş adımıdır. Bu gözenek difüzyonu ya da film difüzyonu olabilir (Unuabonah ve ark. 2007). Son basamak ölçülemeyecek kadar hızlı olduğundan ve ilk basamakta iyi bir karıştırma olduğu düşünülerek adsorpsiyon hızına ters bir etki yapmayacakları için 2. ve 3. basamaklar hız belirleyicidir. 2. basamak adsorpsiyon işleminin ilk birkaç dakikasında; 3. basamak ise adsorpsiyon işleminin geri kalan daha uzun bir süresinde meydana geldiği için, adsorpsiyon hızını tam olarak etkileyen basamağın 3. basamak olduğu söylenebilir (Ayar 2009). Bununla birlikte, hız kontrol edici adım partikül içi ve dış taşıma mekanizmaları arasında paylaştırılmış olabilir. Hangi durumda olursa olsun dış difüzyon adsorpsiyon prosesine dâhil olacaktır (Unuabonah ve ark. 2007). Bir adsorpsiyon sürecinde etkin mekanizmaların belirlenmesi ve hız sınırlayıcı aşamanın tahmin edilmesi uygun tasarım amaçları için dikkate alınması gereken faktörlerdir (Ayar 2009).

Katı/sıvı karışımlarında gerçekleşen süreçleri açıklamak için yaygın olarak kullanılan kinetik modeller: Sözde (Yalancı) birinci mertebeli kinetik model (Lagergren modeli) ve Sözde (Yalancı) ikinci mertebeli kinetik model (Ho modeli) kinetik modelidir. Yaygın olarak kullanılan bu modellerin yanı sıra Elovich

modeli, partikül içi difüzyon modeli ve üssel fonksiyon modeli de adsorpsiyon kinetiğinin yorumlanması için kullanılmaktadır. Farklı kinetik eşitlikler mevcut olmakla birlikte deneysel verilerle kinetik modeller arasındaki uygunluk korelasyon çarpanlarının (R^2) 1'e yakın ya da eşit olup olmaması ile değerlendirilir. Nispeten yüksek değerler (R^2) modelin adsorpsiyon kinetiğini başarılı bir şekilde temsil ettiğini gösterir (Ayar 2009; Karacanlı 2011). Bu çalışma kapsamında 4 kinetik model kullanılmıştır. Bunlar sözde (yalancı) birinci mertebe kinetik model (Lagergren modeli), sözde (yalancı) ikinci mertebe kinetik model (Ho modeli), Elovich modeli ve partikül içi difüzyon modelidir.

3.6.1. Sözde (yalancı) birinci mertebe kinetik model

Adsorpsiyon kinetiği verilerini, adsorbanın kapasitesine bağlı olarak değerlendiren ilk denklem Lagergren tarafından sözde birinci mertebeden kinetik modeli ile tanımlanmıştır. Diferansiyel denklem genellikle şöyle ifade edilir (Rahchamani ve ark. 2011):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (3.11)$$

Burada;

q_e : Denge halinde gram adsorban (adsorplayıcı) başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

q_t : Herhangi bir t anında gram adsorban (adsorplayıcı) başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

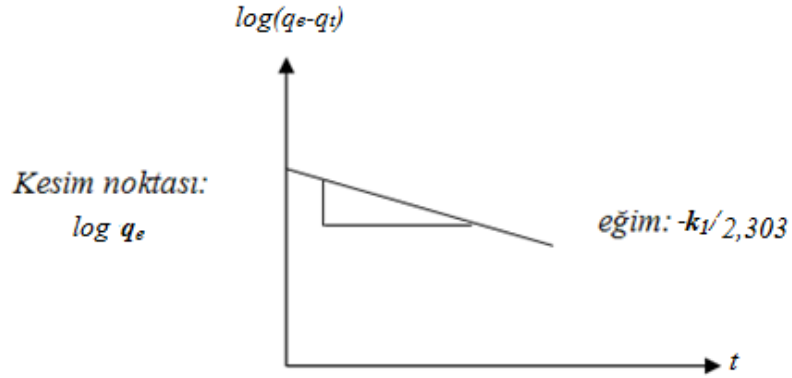
t: Süre (dak)

k_1 : Sözde (yalancı) birinci mertebe kinetik modelin tepkime hız sabiti (dak^{-1})

Modelin $t=0$ 'dan $t=t'$ 'ye ve $q_t=0$ 'dan $q_t=q_t'$ 'ye sınır koşullarında integrali alınırsa aşağıdaki lineerleştirilmiş ifade elde edilir (Rahchamani ve ark. 2011).

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 t}{2,303} \quad (3.12)$$

t' 'ye karşı $\log(q_e - q_t)$ değerleri grafiğe geçirildiğinde Şekil 3.5'teki gibi bir doğru elde edilir ve burada k_1 ve q_e sabitleri sırasıyla doğrunun eğimi ve eksenini kestiği noktalarından belirlenir (Rahchamani ve ark. 2011).



Şekil 3.5. Sözde (yalancı) birinci mertebe kinetik modeli

3.6.2. Sözde (yalancı) ikinci mertebe kinetik model

Sözde ikinci mertebe kinetik model aşağıdaki gibi ifade edilebilir (Unuabonah ve ark. 2008):

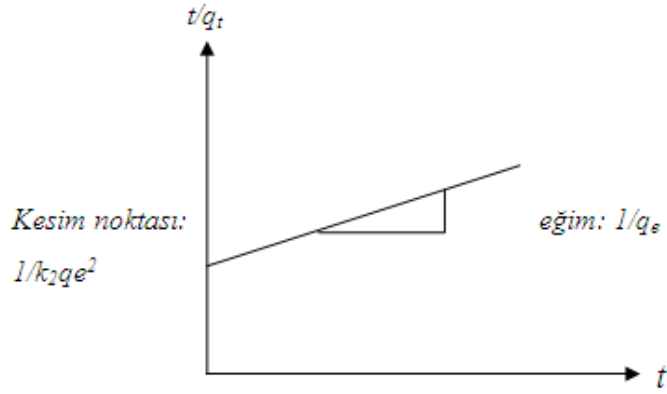
$$\frac{dq_t}{dt} = \frac{k_2(q_e - q_t)^2}{1 + k_t} \quad (3.13)$$

k_2 : Sözde (yalancı) ikinci mertebe kinetik modelin tepkime hız sabiti ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{dak}^{-1}$)

Modelin $t=0$ 'dan $t=t'$ 'ye ve $q_t=0$ 'dan $q_t=q_t'$ 'ye sınır koşullarında integrali alınıp lineerleştirilirse aşağıdaki ifade elde edilir.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3.14)$$

Eğer t' 'ye karşı t/q_t değerleri grafiğe geçirilirse Şekil 3.6'daki gibi bir doğru elde edilir ve burada q_e ve k_2 sabitleri sırasıyla doğrunun eğimi ve eksenini kestiği noktadan belirlenir. Eğrilerin R^2 değerlerine bakılarak modelin sözde (yalancı) ikinci mertebe kinetik modele uygunluğu kontrol edilir (Unuabonah ve ark. 2008).



Şekil 3.6. Sözde (yalancı) ikinci mertebe kinetik modeli

3.6.3. Elovich eşitliği

Aktifleştirilmiş kimyasal adsorpsiyonun tanımlanmasında sıkça kullanılan Elovich eşitliği aşağıdaki şekilde ifade edilebilir (Wu ve ark. 2009):

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta q_t) \quad (3.15)$$

Bu eşitlikte;

α : Başlangıç adsorpsiyon hız sabiti (mg/g.dak.),

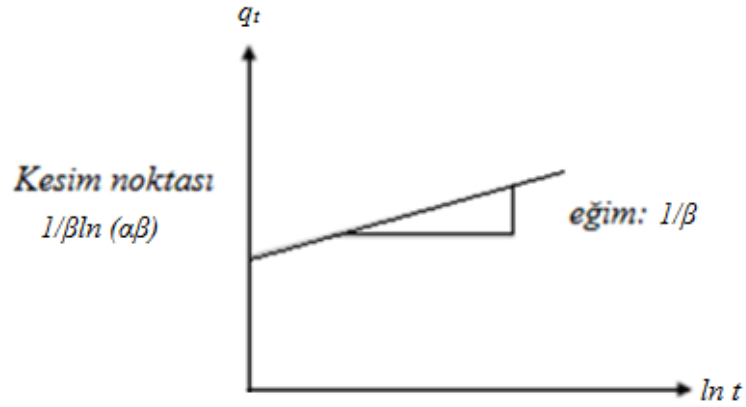
β : Desorpsiyon sabiti (g/mg),

q_t : t anında adsorplanan madde derişimi (mg/g)

Elovich eşitliği ($\alpha\beta t \gg t$) kabulü yapılarak basitleştirilmiş ve sınır tabaka şartlarında ($t = 0$ 'dan $t = t'$ 'ye ve $q_t = 0$ 'dan $q_t = q_t'$ 'ye değişiyorsa) integre edilerek düzenlenmiştir (Wu ve ark. 2009).

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (3.16)$$

$\ln t$ 'ye karşı q_t grafiğe geçirilirse Şekil 3.7'deki gibi bir doğru elde edilir ve elde edilen doğru denkleminde Elovich sabitleri α ve β hesaplanır (Wu ve ark. 2009).



Şekil 3.7. Elovich eşitliği modeli

3.6.4. Partikül içi difüzyon modeli

Partikül içi difüzyon hız eşitliğinde adsorpsiyon verileri daha çok partikül içi difüzyon hızında sınırlama olup olmadığını belirlemek için kullanılır (Subramanyam ve Das 2009). Farklı başlangıç derişimlerinde partikül içi difüzyon (k_p) için hız parametreleri aşağıdaki denklem kullanılarak belirlenmiştir (Çırakoğlu 2008).

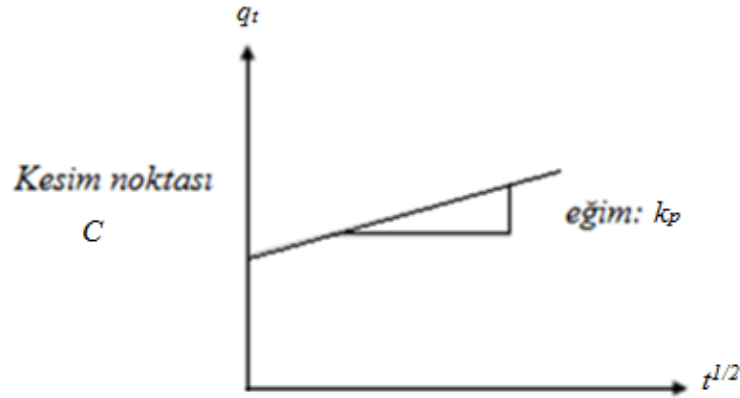
$$q_t = k_p (t^{1/2}) + C \quad (3.17)$$

q_t : t zamanda adsorplanan miktar (mg/g)

k_p : Partikül içi difüzyon hız sabiti (mmol/g.dak^{1/2})

C: Partikül içi difüzyon modeli için denge oran sabiti

Partikül içi difüzyon modelinde q_t 'ye karşı $t^{1/2}$ grafiği çizilirse Şekil 3.8'deki gibi bir doğru elde edilir ve eğim partikül içi difüzyon oran sabitini kesim noktası ise partikül içi difüzyon modeli denge oran sabitini verir.



Şekil 3.8. Partikül içi difüzyon modeli

3.7. Adsorpsiyon Termodinamiği

Mühendislik pratiğinde entalpi, entropi ve serbest enerji değişimi gibi termodinamik parametrelerin değerleri bir sürecin kendiliğinden gerçekleşip gerçekleşmeyeceğini belirlemek için göz önünde bulundurulmalıdır (Nğah ve Hanafiah 2008).

Adsorpsiyonun sabit sıcaklık ve basınçta kendiliğinden olması nedeniyle serbest enerji değişimi yani adsorpsiyon serbest enerjisi ΔG° daima eksi işaretlidir.

$$\Delta H^\circ = \Delta G^\circ + T \Delta S^\circ \quad (3.18)$$

Adsorpsiyon ısısı katı yüzeyindeki doymamış kuvvetlerle adsorplanan tanecikler arasındaki etkileşimden doğmaktadır (Kılıç 2009).

Serbest enerji değişimi, entalpi değişimi ve entropi değişimi gibi tüm termodinamik parametreler aşağıdaki denklemler kullanılarak hesaplanabilir (Bilgili 2006).

$$\Delta G^\circ = -R T \ln K_L \quad (3.19)$$

$$\ln K_L = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (3.20)$$

Burada;

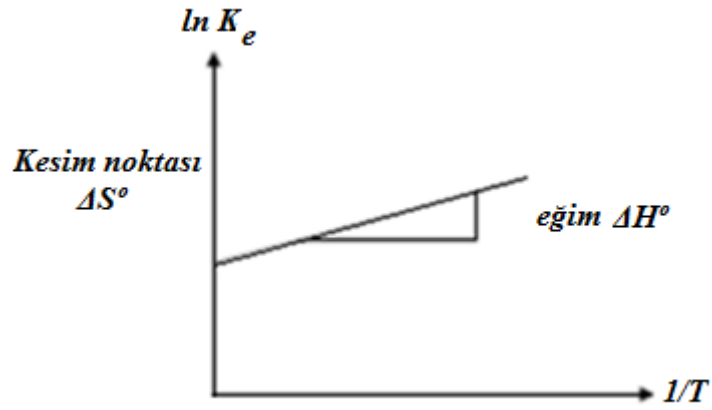
R: Gaz sabiti (8,314 J/mol.K)

T: Sıcaklık (K)

K_L : Dağılım katsayısı aşağıda verilen eşitlikle hesaplanır.

$$K_L = \frac{q_e}{c_e} \quad (3.21)$$

Eşitlik 3.13 kullanılarak $\ln K_L$ 'ye karşı $1/T$ değerleri grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrunun eğiminden ΔH° ve eksenini kestiği noktadan ΔS° sabitleri belirlenir (Bilgili 2006).



Şekil 3.9. Termodinamik sabitlerin belirlenmesi

4. ADSORBAN ÇEŞİTLERİ VE ÖZELLİKLERİ

Metaller ve plastikler de dahil olmak üzere bir kristal yapıya sahip olsun ya da olmasın tüm katılar az veya çok adsorplama gücüne sahiptirler. Adsorplama gücü yüksek olan bazı doğal katılar kömürler, killer, zeolitler ve çeşitli metal filizleri şeklinde, yapay katıları ise aktif karbon, moleküler elekler (yapay zeolitler), silika jeller, katalizörler ve bazı özel seramikler şeklinde sıralanabilir. Ayrıca son yıllarda mavi-yeşil algler, kahve, çay artıkları gibi çeşitli bitkiler de kullanılmaktadır (Sarıkaya 1997; Ateş 2006). Bu çalışmada adsorban olarak susam sapı biyosorbenti (SS), 450, 550 ve 700°C sıcaklıklarında elde edilen susam sapı bio-charları (BC-450, BC-550, BC-700) ve tuz ve baz ($ZnCl_2$, KOH) ile aktive edilen susam sapı aktif karbonları (AK- $ZnCl_2$, AK-KOH) adsorban olarak değerlendirilmiştir.

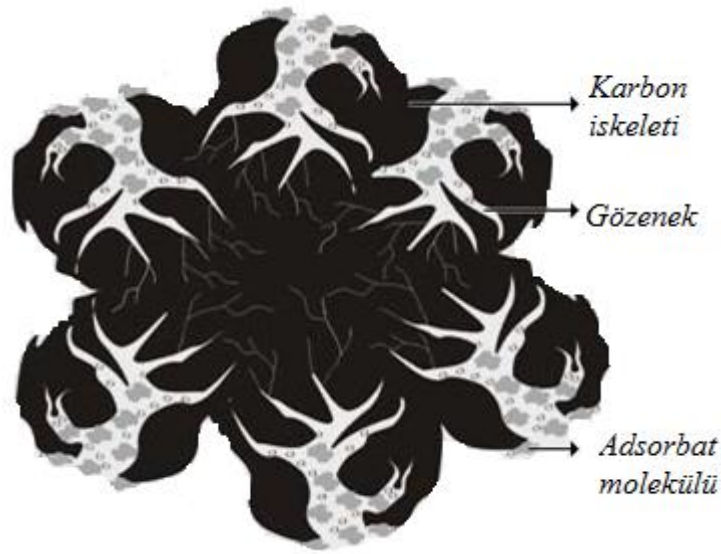
Adsorplama gücü yüksek olan katılar, deniz süngerini andıran bir gözenekli yapıya sahiptir. Katıların içinde ve görünen yüzeyinde bulunan boşluk, oyuk, kanal ve çatlaklara genel olarak gözenek adı verilir (Sarıkaya 1997). The International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) adsorbanlar için gözenek büyüklüğünü yarıçaplarına göre dörde ayırmıştır. Bunlar:

- Makro gözenekler ($r > 25$ nm)
- Mezo gözenekler ($1 < r < 25$ nm)
- Mikro gözenekler ($0,4 < r < 1$ nm)
- Submikro gözenekler ($r < 0,4$ nm)'dir (Varol Apaydın 2007).

Katının bir gramında bulunan gözeneklerin toplam hacmine özgül gözenek hacmi, bu gözeneklerin sahip olduğu duvarların toplam yüzeyine ise özgül yüzey alanı denir. Gözeneklerin büyüklük dağılımına adsorplayıcının gözenek boyut dağılımı denir. Bir katının adsorplama gücü bu katının doğası yanında özgül yüzey alanı, özgül gözenek hacmi ve gözenek boyut dağılımına bağlı olarak değişmektedir (Sarıkaya 1997).

4.1. Aktif Karbon

Aktif karbon, büyük kristal formu ve oldukça geniş iç gözenek yapısı ile karbonlu adsorbanlar ailesini tanımlamada kullanılan genel bir terimdir. Aktif karbonlar, insan sağlığına zararsız, kullanışlı ürünler olup, oldukça yüksek bir gözenekliliğe ve iç yüzey alanına sahiptirler. Çözeltideki molekül ve iyonları gözenekleri vasıtasıyla iç yüzeylerine doğru çekebilirler ve bu yüzden adsorban olarak adlandırılırlar. Şekil 4.1’ de aktif karbonun gözenek yapısı gösterilmiştir (Kayacan 2007).



Şekil 4.1. Aktif karbonun gözenek yapısı

Aktif karbon adsorpsiyonun şart olduğu tüm endüstri dallarında geniş olarak kullanılmaktadır. Örneğin şeker, bitkisel yağ ve organik çözücüler endüstrisinde koku ve tat gidermek için kullanıldığı gibi, içme suyu arıtımında da aktif karbona kullanılması gereken bir madde olarak bakılmaktadır. Hava temizliği, çözücü geri kazanma, organik kompleksleri fraksiyonlama gibi diğer alanlar da aktif karbonun kullanıldığı bilinmektedir (Küçükgül 2004). Ayrıca altın ve gümüş değerli elementlerin çözeltilerden kazanılmasında başvurulan bir yöntemdir.

Aktif karbon üretiminde kullanılan malzemeler arasında, çeşitli kalitedeki kömürler, odun, lignin, bitümlü kömür, linyit ve petrol kalıntıları bulunmaktadır. Ayrıca hammadde maliyetini düşürmek amacıyla çeşitli tarımsal

ve orman atıkları, hindistan cevizi kabuğu, şeftali, zeytin ve kayısı çekirdeği, fındikkabuğu ve kemik de kullanılmaktadır. Çok çeşitli hammaddelerden aktif karbon üretilirse de çok farklı üretim yöntemleri ile de çok farklı aktif karbon tipleri üretilir. Bu farklılıklar temelde pelet, granül ve toz şeklinde olmakla beraber aynı hammaddeden ve aynı fiziksel görünümde de olsa kullanım yeri olarak farklı sahalara hitap edebilir (Savlak 2008).

Granüler Aktif Karbon (GAC): 0,2–5 mm aralığındaki boyutlardaki düzensiz şekillerdeki partiküllerdir. Sıvı ve gaz fazı uygulamalarında kullanılır.

Toz Aktif Karbon (PAC): Baskın olarak 0,18 mm'den küçük boyutlardaki öğütülmüş karbonlardır. Başlıca sıvı faz uygulamalarda ve baca gazı arıtımında kullanılır.

Pelet Aktif Karbon (Pellet AC): Basınçla sıkıştırılmış ve 0,8–5 mm çapında silindirik yapıdadır. Düşük basınç sağlamasında, yüksek mekanik dayanıklılığında ve düşük toz içeriğinden dolayı başlıca gaz fazı uygulamalarında kullanılır (Tekir 2006).

Adsorpsiyon işlemi gerçekleştikçe aktif karbon yüzeyinde yeni moleküller için daha az yer kalır ve sonuçta aktif karbon etkin adsorpsiyon özelliğini kaybeder. Aktif karbon gibi bir adsorbana etkin adsorpsiyon özelliğini yeniden kazandırma işlemine “geri kazanım” ya da “rejenerasyon” denir. Geri kazanım ve tekrar kullanım performansta azalmaya neden olur. Ayrıca, geri kazanılan karbondaki gözenek boyutundaki değişiklik, gözeneklerde birikim gibi nedenlerle bir sonraki kullanımda bir önceki kullanıma kıyasla kapasite düşüklüğü olmaktadır (Kayacan 2007). Pek çok uygulamada adsorbana kullandıktan sonra rejenere edilmektedir. Bu yüzden rejenarasyon işleminde aktif karbonun mekanik ve adsorplayıcı özelliklerine zarar vermeden yapılması arzu edilir. Ham maddelerin ve adsorbana üretim yöntemlerinin nihai olarak pahalı olmaması gerekir. Çünkü alternatif ayırma süreçleri ile rekabet edebilmelidir (Crittenden ve Thomas 1988).

4.1.1. Aktif karbon üretimi

Karbon içeren tüm maddeler aktif karbon üretiminde kullanılabilir (Gerhartz 1986). Üretilen aktif karbon veriminin iyi olması, karbon içermeyen madde içeriğinin düşük olması, ucuz ve kolay elde edilebilir olması gerekmektedir. Aktif karbon üretimi genellikle iki şekilde gerçekleştirilir (Kılıç 2009).

1. Karbonizasyon

2. Aktivasyon

- Fiziksel aktivasyon
- Kimyasal aktivasyon

4.1.1.1. Karbonizasyon

Karbonizasyon esas itibariyle hammaddeden pirolitik yolla karışık karbonlu kömür elde edilmesidir. İşlem genellikle 700-800°C'yi geçmeyen sıcaklıklarda ve inert ortamda yapılmaktadır. Karbonizasyon sonrası hammaddeler char, katran ve gaz olarak ayrışmaktadır. İşlem her ne kadar pratik uygulamalar için tek başına yeterli olmasa da gözenek yapısında artışa neden olur. Bu aşamada karbonun gözenek yapısı ve özellikleri büyük ölçüde başlangıç maddesine bağlıdır (Yalçın ve Arol 1993; Kılıç 2009).

4.1.1.2. Aktivasyon

Başlangıç maddesinin fiziksel ve kimyasal işlemde geçirilerek aktifleştirilmesi aktivasyon olarak bilinir (Srinivasakannan ve Bakar 2004).

Fiziksel aktivasyon; Başlangıç maddesinin termal bozunması (karbonizasyonu) ve karbonize yapının aktivasyonu olmak üzere iki kademedir. Karbonizasyon işlemi sonrası su buharı veya CO₂ gibi oksijen bileşiği içeren gazlar kullanılır. Bu gazlar sıcak haldeki kömürleşmiş malzeme üzerinden üflenmektedir. 800–1000°C gibi yüksek sıcaklıklarda karbonlu başlangıç malzemelerinin bir kısmı ayrışıp sayısız gözenek ve çatlak oluşturmaktadır (Aygün 2002).

Kimyasal aktivasyon; Geniş aktif yüzeyli ve büyük gözenek hacimli aktif karbon elde etmenin diğer bir yolu da kimyasal aktivasyon işlemidir. Uygulanan kimyasal aktivasyon yöntemleri değişiklik göstermekle birlikte, kimyasal aktivasyon, uygun boyuttaki başlangıç maddesi ile kimyasal bir maddenin 500-1000°C arasında bir sıcaklıkta tepkimeye girmesi ile gerçekleştirilebileceği gibi, belirli bir sıcaklıkta karbonize edilmiş başlangıç maddesinin bir kimyasal madde ile tepkimesi sonucu da gerçekleştirilebilir. Fiziksel aktivasyona oranla, kimyasal aktivasyon daha basit bir yöntem olup daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilebilmektedir. Kimyasal aktivasyon işleminde pek çok kimyasal madde kullanılsa da yaygın olarak kullanılan kimyasallar $ZnCl_2$, H_3PO_4 , H_2SO_4 , KOH ve K_2S 'dir (Akikol 2005).

4.1.2. Aktif karbonun özellikleri

Yüzey alanı; Aktif karbonun yüzey alanını karakterize etmek için kullanılan en yaygın yöntem BET yöntemidir. BET, gazların katı malzemelerin yüzeylerine fiziksel adsorpsiyon karakteristiğini kullanarak yüzey alanı hakkında bilgi veren bir yöntem olup, adsorplanan N_2 gazının bir katı yüzeyinde oluşturduğu fiziksel olarak adsorbe olmuş monotabaka prensibini temel alır. Farklı basınçlarda katı örnek yüzeyine adsorbe olan gaz karışımı miktarlarından sonuca gidilir. Sonuç olarak örneğin gözenek hacmi, gözenekliliği ve aktif yüzey alanı hakkında detaylı bilgiler elde edilebilmektedir (Müler ve Mehnert 1997). Prensip olarak, yüzey alanı ne kadar büyükse, adsorpsiyon merkezlerinin sayısının da o kadar büyük olduğu düşünülür (Üçer Özaşık 2002).

Gözeneklilik; Aktivasyon süreci boyunca elementel kristaller arasındaki boşluklardan çeşitli karbonil gruplar temizlenir, basit kristallerin grafitik tabakalarındaki karbon uzaklaştırılır ve organize olmayan karbon yapısı oluşur. Meydana gelen delikler gözenek olarak adlandırılır (Figueiredo ve Moulijn 1986). Adsorpsiyon için gözenek yapısı, toplam iç yüzeyden daha önemli bir parametredir. Gözeneklerin büyüklükleri, uzaklaştırılacak olan maddelerin tanecik çaplarına uygun olmalıdır. Çünkü karbon ve adsorplanan moleküller arasındaki çekim kuvveti, molekül büyüklüğü gözeneklere yakın olan moleküller arasında daha büyüktür (Üçer Özaşık 2002). Aktif karbondaki bu gözeneklerin adsorpsiyon

işleminde farklı görevleri vardır. Aktif karbona adsorplama kapasitesi kazandıran yapılar mikro ve mezo gözeneklerdir. Makro gözenekler ise adsorpsiyon için nispeten önemli değildir. Ancak mikro gözeneklere doğru difüzyonun hızlı olması için iletici olarak gereklidirler. Makro gözenekler molekülün aktif karbon içerisine girmesini, mezo gözenekler daha iç bölgelere doğru taşınmasını sağlarken, mikro gözenekler ise adsorpsiyon olayı için kullanılırlar (Dermanlı 2006).

4.2. Bio-char

Aktif karbonların adsorpsiyon kapasitesi temel olarak gözenek özelliklerine ve yüzey kimyasına bağlıdır. Yüzeylerinde bulunan oksijen/azot fonksiyonel gruplarının aktif karbonların adsorpsiyon kapasitelerini önemli ölçüde arttırdığı görülmüştür. Ancak aktif karbonların üretim işlemi bazı süreçlerde oldukça karmaşık, zaman alıcı ve pahalıdır. Bu nedenle daha düşük maliyetli, adsorpsiyon kapasitesi yüksek ve geniş yüzey alanına sahip karbonlu malzeme arayışı artmıştır (Liu ve ark. 2011).

Dünya nüfusunun artması, insanoğlunun artan gereksinimleri, doğal kaynakların ve enerji kaynaklarının hızla tükenmekte oluşu ve endüstrileşmenin büyümesinin neden olduğu çevre kirlenmesi ve iklim değişiklikleri kaygıları; bilim insanlarını artıkları yararlı hale getirmek için çaba harcamaya sevk etmiştir (Taşar 2010). Atık biyokütleden elde edilen biyo-petrol üretimi giderek artan enerji krizi nedeniyle büyük öneme sahiptir. Biyokütleyi enerjiye dönüştürmede kullanılan pek çok yöntem vardır. Kontrollü proses koşulları altında gazlaştırma, piroliz ve yanma gibi termokimyasal dönüşüm yöntemleri vardır. Piroliz, biyokütleyi enerjiye dönüştürmek için sıkça başvurulan bir yöntemdir (Yao ve ark. 2012). Piroliz işlemi, hammaddenin 750°C sıcaklığa kadar havasız ortamda katı, sıvı ve gaz ürünler elde etmek amacıyla bozundurulması işlemi olarak tanımlanmaktadır. Bu bozunma esnasında hammaddelerin yapısında bağ kopmaları sonunda çok sayıda ve oldukça reaktif radikaller oluşur. Bu radikaller kararlı hale geçmek için bir seri tepkimeye girerek gaz, sıvı ve katı ürünleri oluştururlar. Meydana gelen katı ürüne char, sıvı ürüne ise katran adı verilmektedir. Organik maddelerin, oksijensiz ortamda pirolizi sonucunda elde edilen yüksek karbon ve mineral içerikli ürüne “bio-char” denilmektedir

(Bridgewater ve Bridge 1991). Yapılan araştırmalar sonucunda herhangi aktivasyon işlemi olmaksızın, sadece piroliz sonucu elde edilen karbonlu malzeme bio-charın atık suların arıtımında iyi bir adsorban olduğu belirlenmiştir (Liu ve ark. 2011).

4.2.1. Bio-char üretimi

Bio-char oksijensiz ortamda 300°C'in üzerindeki sıcaklıklarda piroliz olarak bilinen termokimyasal dönüşüm süreci sonucu elde edilen katı üründür. Piroliz işlemleri hızlı-ani piroliz ve yavaş piroliz olmak üzere iki başlıkta toplanır. Bu iki yöntem, ürün verimleri ve bileşimleri bakımından birbirinden farklıdır. Kalma süresinin uzun olduğu yavaş ısıtma hızlarında uygulanan pirolizde, katı ürün verimi en üst düzeydedir. Hızlı piroliz, biyokütleden sıvı ürün veriminin yüksek olması amaçlandığında kullanılan yöntemlerden biridir. Bu yöntemin uygulanması için gerekli koşullar (Duku ve ark. 2011; Tsai ve ark. 2007):

- Çok yüksek ısıtma hızları (>1000°C/dakika),
- Öğütölmüş biyokütle (parçacık boyutu<1mm),
- İyi bir sıcaklık kontrolü (500°C),
- Piroliz buharlarının hızlıca soğutulmasıdır.

Yavaş pirolizde ise hammaddeler havasız ortamda ve sabit yataklı reaktörlerde, 450-700°C civarındaki sıcaklıklarda, uzun ısıtma zamanlarında katı, sıvı ve gaz ürünlere dönüştürölürler. Bu koşullar sıvı verimini azaltan ve böylece bio-char verimini arttıran kriting tepkimelerini arttıırlar. Yavaş piroliz kısmi olarak biyokütle partikülleri arasında ikincil tepkimeleri arttırır ve böylece gaz ve buhar fazının yoğunlaşmasını sağlar. Diğer yandan piroliz buharının artışı ve buhar/katı temasının artması ikincil tepkimeler ile bio-char oluşumunu teşvik eder. Bu nedenle bio-char üretimi arttırılmak istenirse tercih yavaş pirolizden yana kullanılmalıdır (Üçgül ve Akgöl 2010; Duku ve ark. 2011).

4.2.2. Bio-charın özellikleri

Piroliz sonucu elde edilen katı ürün gözenekli bir yapıya sahiptir. Bio-char saf karbon değildir, yapısında karbonun haricinde hidrojen, oksijen, azot,

kükürt ve kül bulundurur ve yapısı kullanılan hammaddeye göre farklılık gösterir. Piroliz işleminin sonunda bio-char veriminin yüksek olması için kullanılan hammaddenin lignin, kül ve azot içeriği yüksek olmalıdır (Duku ve ark. 2011).

4.3. Biyosorbent

Biyosorpsiyon, bakteri, mantar, maya ve etkin bir biçimde ağır metal bağlayabilme yeteneğine sahip olan diğer biyokütle türleri de dâhil olmak üzere cansız mikroorganizmaların pasif bağlayıcı bir işlem kullanarak ağır metalleri uzaklaştırması işlemini tanımlamak için kullanılan bir terimdir. Bu yöntemle, çok düşük derişimlerde bile ağır metal içeren endüstriyel atık suların biyolojik maddelerle arıtılmaları, diğer yöntemlerden avantajlı olmasını sağlar. Biyosorpsiyon ile sadece çözeltiden metal giderimi değil, aynı zamanda metal geri kazanımı da yapılabilir. Bu yolla da ekonomiklik sağlanmış olur (Lesmana ve ark. 2009; Nakiboğlu ve Sevindir 2006).

Herhangi bir ön işlemde geçirilmesine gerek olmadığından ve atık olarak nitelendirilen biyolojik materyaller kullanılabilirliğinden aktif karbon ve bio-char gibi ek bir üretim maliyeti gerektirmez.

5. SUSAM SAPININ BİYOSORBENT ve ADSORBAN HAMMADDESİ OLARAK DEĞERLENDİRİLMESİ

5.1. Susam Bitkisinin Yapısı ve Özellikleri

Latincesi *Sesamum indicum* olan susam bitkisinin tohumlarında %50-60 yağ ve %25 protein bulunduran bir yağ bitkisidir. Anayurdunun Asya (özellikle Hindistan) ya da Doğu Afrika olduğu sanılan bu bitki çok eskiçağlardan beri yetiştirilir. Susam üretiminin yaygın olduğu günümüzde en önde gelen susam üreticileri Sudan, Venezuela, Hindistan, Nijerya, Çin, Meksika ve Birmanya'dır. Türkiye'de ise susam başlıca Güneydoğu Anadolu, Akdeniz, Ege ve Marmara bölgelerinde yetiştirilir; en çok ürün Şanlıurfa ilinden sağlanır (Tan 2011).

Susam ortalama 50-250 cm arasında boylanabilen yıllık bir bitkidir, bu yüzden her büyüme mevsiminin sonunda kurur ve ölür. Susamın bazı çeşitlerde dallanabilen dik gövdesi koyu yeşil, ince uzun yapraklar taşır. Yapraklarının kenarı düz ya da dilimlidir. Beyaz ya da pembemsi çiçekleri solduğunda yerine kapsül tipi meyveler oluşur. Meyvelerin içinde çok sayıda beyaz, minik, yağlı tohum bulunur (Tan 2011).



Şekil 5.1. Susam bitkisi

Yazlık bir yağ bitkisi olan susam, yemeklik yağ endüstrisinde kullanımından ziyade, tahin ve tahin helvası üretiminde ve kuru pasta, simit gibi unlu gıdaların üretiminde, kozmetik endüstrisinde ve sabun yapımında kullanılmaktadır. Küşesi kaliteli bir hayvan yemi olup, mısır unundan yapılan ekmeğe katkı maddesi şeklinde ilave edilerek insan gıdası olarak da kullanılmaktadır. Ana ürün tarımında olduğu kadar ikinci ürün tarımında da yer alan susam, yetiştirme süresinin kısalığı nedeni susam tarımını daha cazip hale getirmektedir. Son yıllarda, Ege, Akdeniz ve Güneydoğu Anadolu bölgelerinde hububattan sonra ikinci ürün olarak ekilişi yaygınlaşmaktadır (Tan 2011).

İklim ve Toprak İstekleri: Susam sıcak seven bir bitkidir. Tropik ve subtropik ve mutedil iklim kuşağının sıcak bölgelerinde yetişir. 90-120 günlük gelişme devresinde aylık sıcaklık ortalamasının 20°C'in altına düşmemesi ve çimlenme esnasında toprak sıcaklığının en az 12-15°C, optimum 20-25°C olması gereklidir. Susam toprak isteği bakımından fazla seçici olmamakla birlikte, drenajı iyi, orta bünyeli, organik maddece zengin, kumlu-killi, alüvyal hafif topraklarda iyi yetişir. Orta ağır, humuslu topraklarda da iyi gelişmesine karşın fazla killi ve kireçli, çok çakıllı, su tutan topraklarda iyi gelişemez (Tan 2011).

5.2. Susam Bitkisinin Dünyadaki ve Türkiye'deki Durumu

Dünya üzerinde yabani ve kültürel olarak yetiştirilen tek ve çok yıllık birçok bitkinin etli meyve kısmı, çoğunlukla da tohumları değişik oranlarda yağ içermektedirler. Tek yıllık bitkilerin başında; ayçiçeği, çığit, soya, yerfıstığı, susam, kolza, aspir, haşhaş ve hintyağı, çok yıllık bitkilerin başında ise; zeytin, Hindistan cevizi (coco) ve hurma (palm) gelmektedir. Bunlardan, coco ve palm tropik kökenli bitkiler olup ülkemizde yetişmemekte, diğer tüm yağlı tohumlu bitkiler ise başarıyla yetiştirilmektedir.

Dünya susam üretimi yıllık yaklaşık 3,5 milyon ton olup, toplam yağlı tohumlar içerisinde aldığı pay yaklaşık %1 civarındadır. Ülkemizde ise 1985 yılında 45000 ton' a kadar çıkan üretim, ekim alanlarının diğer alternatif ürünlere kayması ve hasadının mekanize olamaması gibi nedenlerle her geçen yıl gerilemiştir. Bu azalmaya karşılık susam tüketimimiz artmakta olup üretim miktarı tüketimi karşılayamamaktadır. Her yıl yaklaşık olarak 70 milyon dolar

değerinde susam ithal edilmektedir. Gelişme süresinin kısalığı, toprak seçiciliğinin az olması, besin madde isteğinin düşük olması, kurak koşullara toleranslı oluşu ve pazarlanmasının kolaylığı gibi avantajlarına rağmen susam, ülkemiz yağlı tohumlar üretiminden düşük pay almaktadır (Öz ve Karasu 2010). Çizelge 5.1’de 2004-2010 yılları arasında dünyada ve Türkiye’de üretilen susam miktarları ve görülmektedir.

Çizelge 5.1. 2004-2010 yılları arasında dünyada ve Türkiye’de üretilen susam miktarları, (Megaton birimiyle, 1 MT=10⁹ kg) (Fao, 2010)

	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010
Myanmar	541500	503790	689900	780520	853390	867520	722900
Hindistan	674100	641100	618000	756900	640000	657000	623000
Çin	704306	625844	662571	557537	586701	622905	587947
Sudan	399000	277000	400000	242000	350000	318000	248000
Uganda	125000	161000	166000	168000	173000	178000	170000
Nijerya	78000	100000	100000	117700	121610	119710	115586
Somali	38244	50767	50237	49826	54064	64445	70500
Orta Afrika Cumhuriyeti	44500	34100	42000	48066	49027	50008	50000
Tanzanya							
Birleşik Cumhuriyeti	41000	55000	48000	48000	46767	115295	48000
Tayland	41031	42144	41054	42939	44290	46039	47542
Mısır	37382	37140	41530	42212	36882	51037	46146
Çad	35000	35000	35000	40041	38779	35000	35000
Türkiye	23000	26000	26545	20010	20338	21036	23 460

6. KONU İLE İLGİLİ ÖNCEDEDEN YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR

Literatür incelendiğinde endüstriyel atık sulardaki ağır metallerin ve pestisitlerin giderilmesi işlemlerinde ticari adsorbanlar yerine biyokütle tabanlı adsorbanların incelenmesine büyük ölçüde yer verildiği görülmüştür.

Daha önceki çalışmalarda aktif karbon ve bio-char hammaddesi olarak çok çeşitli biyokütlenin kullanıldığını görmekteyiz. Bunlardan bazıları pamuk sapı (Nahil ve Williams 2012), ayçiçek tohumu keki (Karagöz ve ark. 2008), pirinç kabuğu (Daifullah ve ark. 2004), badem, fındık ve zeytin artıkları (Gonzales ve ark. 2009), bambu atıkları (Mui ve ark. 2010) vb. tarımsal ürünlerin üretiminden kaynaklanan atıklardır.

Krishnan ve arkadaşları 2011 yılında yaptıkları çalışmada şeker kamışı posasından su buharı aktivasyonu ile elde edilen aktif karbon ile sulu çözeltilerdeki Ni(II) iyonlarının giderimi üzerine pH ve başlangıç metal iyon konsantrasyonu gibi çeşitli parametrelerin etkilerini incelemişlerdir. Elde edilen biyokütle tabanlı aktif karbonun atık suların arıtılmasında ticari adsorbanların yerine kullanılabileceğini belirlemişlerdir.

Gutierrez ve arkadaşı 2008 yılında yaptıkları çalışmada 700°C'ta ve azot atmosferinde elde ettikleri şeker kamışı küspesi ve okaliptüs talaşı bio-charlarını HNO₃ çözeltisinde beklettikten sonra CO₂ ile 900°C'ta fiziksel aktivasyonunu gerçekleştirmişler. Yine aynı hammaddeleri H₃PO₄ çözeltisi ile doyurduktan sonra 900°C'ta ve azot atmosferinde karbonizasyona uğratmışlardır. Elde edilen aktif karbonların yüzey alanlarını belirlemişler, yüzey kimyasını (karbonil, fenol, lakton, karboksil gruplarını) titrasyon yöntemi ile incelemişlerdir. Bu aktif karbonlar ile sulu çözeltilerden Pb(II) ve Cr(VI) adsorpsiyon işlemini gerçekleştirmişlerdir. Elde edilen aktif karbonların yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu belirlemişlerdir.

Mohan ve arkadaşları 2011 yılında yaptıkları çalışmada meşe odunu ve meşe ağacı kabuğunun iki farklı son sıcaklıklardaki hızlı pirolizinden elde ettikleri bio-charları karakterize etmişler ve son sıcaklıkların bio-charların yüzey özellikleri üzerine etkilerini incelemişlerdir. Elde edilen bio-charları sulu

çözeltilerden Cr(VI) iyonlarının giderilmesinde değerlendirmişlerdir. Elde edilen bio-charların yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu belirlemişlerdir.

Ayar ve arkadaşları 2008 yılında yaptıkları çalışmada Göynük civarından elde ettikleri bitümlü şisti karakterize etmişler ve 2,4-D türü pestisitinin giderilmesinde değerlendirmişlerdir. Bu çalışmada pH ve sıcaklık gibi çeşitli parametrelerin etkisi incelenmiş, elde edilen verilerin bazı adsorpsiyon izotermeleri ve kinetik modelleri ile ne derece uyumlu olduğu belirlenmiştir.

Njokua ve Hameed 2011 yılında yaptıkları çalışmada mısır koçanı biyokütlesinin H_3PO_4 çözeltisi ile 1:1 oranında doyurulmasıyla elde edilen aktif karbon ile sulu çözeltilerdeki 2,4-D türü pestisit iyonlarının giderimi üzerine pH, temas süresi, sıcaklık ve başlangıç iyon konsantrasyonu gibi çeşitli parametrelerin etkilerini incelemişlerdir. Sonuç olarak elde edilen biyokütle tabanlı aktif karbonun 2,4-D türü pestisit gideriminde yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu belirlemişlerdir.

Geçtiğimiz yıllar içerisinde, çeşitli tarımsal atıklar düşük maliyetli biyosorbent olarak incelenmiştir. Bunlardan bazıları yemiş kabukları (Nguyen ve ark. 1995), zeytin artıkları (Nyazi ve ark. 2005), hindistan cevizi artıkları (Namasivayam ve Sangeetha 2006), vişne-kiraz çekirdeği (Lessier ve ark. 1994), pirinç (Khalil 1996) ve mısır (Tsai ve ark. 2001) gibi tarımsal ürünlerin üretiminden kaynaklanan atıklardır.

Krishnani ve arkadaşları 2008 yılında yaptıkları çalışmada lignoselülozik bir tarımsal atık olan pirinç kabuğundan elde edilen biyo-matrisi karakterize etmişler ve bu biyo-matris ile tekli ve çoklu olarak hazırlanan sulu çözeltilerden dokuz farklı ağır metal iyonunun giderimi üzerine pH'ın etkisini incelemişlerdir. Sonuç olarak biyo-matrisin incelenen diğer sorbentler ile benzer ya da daha fazla adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu belirlemişlerdir.

Kavak ağacı odununun biosorbent olarak seçildiği, Sciban ve arkadaşlarının 2007 yılında yaptıkları çalışmada elektro kaplama endüstrisi atık sularında ve hazırlanan model çözeltilerde bulunan Cu(II), Zn(II) ve Cd(II) metal iyonlarının giderimi üzerine biosorbent miktarının etkisi incelenmiş ve bazı adsorpsiyon izotermeleri ile ne derece uyumlu olduğu belirlenmiştir.

7. KARAKTERİZASYON VE ADSORPSİYON İŞLEMLERİNDE KULLANILAN ALETSEL YÖNTEMLER

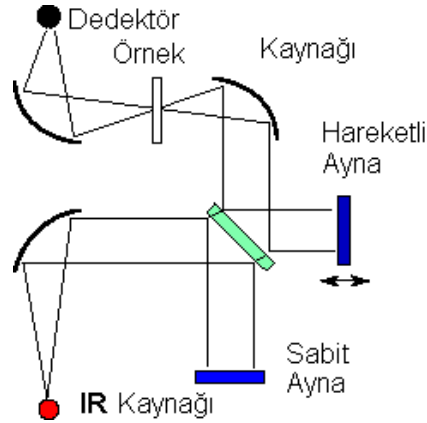
İnfrared spektroskopisi (FT-IR) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) hammaddenin ve elde edilen katı ürünün karakterizasyonunda; atomik absorpsiyon spektrometresi (AAS) ve UV-Görünür bölge spektroskopisi ise adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan yöntemlerdir.

7.1. Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi (FT-IR)

İnfrared spektroskopisi ürünlerdeki fonksiyonel grupların belirlenmesi amacıyla uygulanan bir yöntemdir. İnfrared spektrometrelerinde kaynaktan çıkan ışınlar, örneğin üzerinden geçerek maddenin kimyasal yapısı ile ilgili olarak kaynaktan gelen beyaz ışığı belirli dalga boylarında soğurma prensibi ile çalışır. İnfrared ışınlarının dalga boyları 780 nm'den 1000000 nm' ye kadar geniş bir bölgede değiştiğinden dört absorpsiyon bölgesine ayrılarak incelenir. Bunlar:

1. Yakın infrared absorpsiyon bölgesi (780-2500 nm)
2. Orta infrared absorpsiyon bölgesi (2500-50000 nm)
3. Uzak infrared absorpsiyon bölgesi (50000-100000 nm)
4. En çok kullanılan absorpsiyon bölgesi (2500-15000 nm)'dir (Süzgün 2006; Kılıç 2009).

İnfrared spektrometresinin en önemli kısımları ışın kaynağı, monokromatör ve dedektördür. Işın kaynağı olarak, elektrik akımı yardımı ile ısıtıldıkları zaman siyah cisim ışıması yapan ve yüksek sıcaklıklarda bozunmayan katılar kullanılır. Nerst çubuğu, Globar çubuğu, Tungsten filament lambası, akkor haline getirilmiş tel sargı, civa ark lambası ve karbondioksit lazeri kullanılan ışın kaynaklarındandır. İnfrared dedektörleri ise piroelektrik dedektörler, fotoiletken dedektörler, termal dedektörler olmak üzere genel olarak üçe ayrılır (Süzgün 2006; Kılıç 2009).



Şekil 7.1. Fourier transform infrared spektroskopisinin şematik görünüşü (Kılıç 2009).

IR spektroskopisinde katı, sıvı, gaz ve çözelti halindeki örneklerin spektrumları alınabilir. Örneğin bulunduğu forma göre örnek hazırlama farklıdır. Bu yöntemde amaç herhangi bir bileşiğin yapısı hakkında bilgi sahibi olmak veya yapısındaki değişiklikleri incelemektir. Bileşiğin alınan IR spektrumu ile yapıdaki bağların durumu, bağlanma yerleri, yapının aromatik veya alifatik olduğuna dair bir bilgi edinebiliriz (Tüzüner 2008).

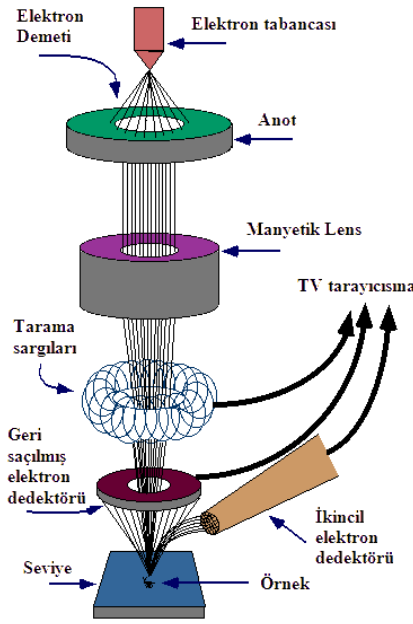
Katı örneklerin spektrumları, örnekle potasyum bromürün (KBr) 1/100 oranında karıştırılması ve birkaç tonluk basınç altında ince şeffaf bir tablet oluşturulması ile alınır. KBr'ün infrared bölgesinde absorpsiyonu olmadığı için kullanılması uygundur. Kullanılan KBr nem içermemelidir. Çünkü içerdiği nem IR spektrumunda hatalı bantların gözlenmesine neden olur (Tüzüner 2008).

Çözeltilerin spektrumunun alınması sırasında dikkat edilmesi gereken en önemli şey, seçilen çözücünün IR bölgesinin her yerinde ışığı geçirebilmesi gerekmektedir. Bu nedenle en fazla tercih edilen çözücüler karbontetraklorür, kloroform, karbondisülfür, sikloheksan, benzen, tetrakloroetilendir. Bu çözücülerden uygun olanı ile örneğin %0,1-10' luk bir çözeltisi hazırlanır. Örnek sıvı halde ise bir disk üzerine küçük bir damla alınır ve aynı cinsten iki disk arasında çok ince bir film haline getirilir (Tüzüner 2008).

7.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobunda (SEM - scanning electron microscop) görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların örnek üzerine odaklanması,

bu elektron demetinin örnek yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve örnek atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir. Modern sistemlerde bu algılayıcılardan gelen sinyaller dijital sinyallere çevrilip bilgisayar monitörüne verilmektedir. Taramalı elektron mikroskobu Şekil 7.2’de görüldüğü gibi optik kolon, örnek hücresi ve görüntüleme sistemi olmak üzere üç temel kısımdan oluşmaktadır (Tütünoğlu 2007).



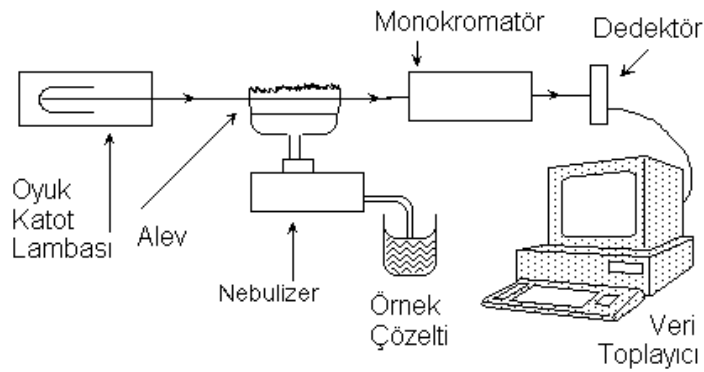
Şekil 7.2. Taramalı elektron mikroskobunun şematik görünüşü

Optik kolon kısmında elektron demetinin kaynağı olan elektron tabancası, elektronları örneğe doğru hızlandırmak için yüksek gerilimin uygulandığı anot plakası, ince elektron demeti elde etmek için kondenser mercekleri, demeti örnek üzerine odaklamak için objektif merceği, bu merceğe bağlı çeşitli çapta aparatürler ve elektron demetinin örnek üzerini taraması için tarama bobinleri yer almaktadır. Mercek sistemleri elektromagnetik alan ile elektron demetini inceltmekte veya örnek üzerine odaklamaktadır. Tüm optik kolon ve örnek 10^{-4} Pa gibi bir vakumda tutulmaktadır. Görüntü sisteminde elektron demeti ile örnek girişimi sonucunda oluşan çeşitli elektron ve ışınları toplayan dedektörler, bunların sinyal çoğaltıcıları ve örnek yüzeyinde elektron demetini görüntü ekranıyla senkronize tarayan manyetik bobinler bulunmaktadır.

Yüksek voltaj altında ivmelendirilen elektron demeti ile örnek arasındaki etkileşim sonucunda farklı saçılmalar oluşur. Yüksek enerjili demet elektronları örnek atomlarının dış yörünge elektronları ile elastik olmayan girişimi sonucunda düşük enerjili Auger elektronları oluşur. Bu elektronlar örnek yüzeyi hakkında bilgi taşır ve Auger Spektroskopisinin çalışma prensibini oluşturur. Yine yörünge elektronları ile olan girişimler sonucunda yörüngelerinden atılan veya enerjisi azalan demet elektronları örnek yüzeyine doğru hareket ederek yüzeyde toplanırlar. Bu elektronlar ikincil elektron olarak tanımlanır. İkincil elektronlar örnek yüzeyinin 10 nm veya daha düşük derinlikten geldiği için örneğin yüksek çözünürlüğe sahip topografik görüntüsünün elde edilmesinde kullanılır (Tütünoğlu 2007).

7.3. Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi (AAS)

1955 yılından sonra geliştirilmiş olan atomik absorpsiyon spektroskopisi gaz halinde ve temel enerji düzeyinde bulunan atomların, UV ve görünür bölgedeki ışığı absorblaması ilkesine dayanır. Temel bileşenleri Şekil 7.3’ de görüldüğü gibi analiz elementinin absorplayacağı ışımayı yayan ışık kaynağı (oyuk katot lambası), örnek çözeltisinin atomik buhar haline getirildiği atomlaştırıcı, çalışılan dalga boyunun diğer dalga boylarından ayrıldığı monokromatör ve ışık şiddetinin ölçüldüğü detektörlerdir (Erdoğan 2005).



Şekil 7.3. Atomik adsorpsiyon spektroskopisinin şematik görünüşü

Oyuk katot lambaları, atomik absorpsiyon spektroskopisi yönteminde en fazla kullanılan ışık kaynaklarıdır. İncelenen her element için, o elemente özgü oyuk katot lambasının spektrometreye yerleştirilmesi gerekir. Standartlar

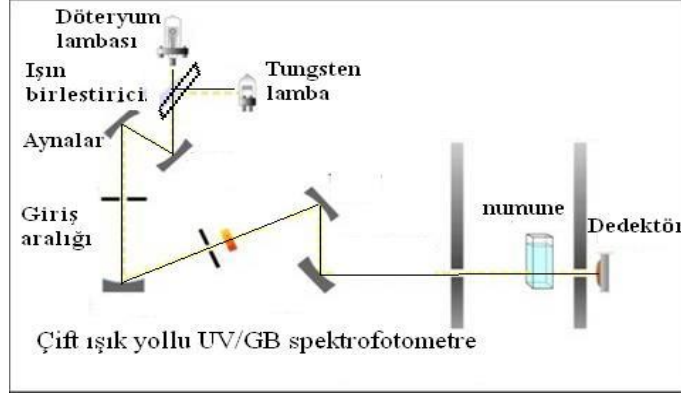
hazırlanarak metalin absorbans yaptığı dalga boyunda okuma yapılarak standart eğrisi hazırlanır. Bu eğriden yararlanılarak bilinmeyen örneklerin nicelikleri belirlenir (Erdoğan 2005).

Örnek çözeltisi aleve havalı bir sisleştirici yardımıyla püskürtülür. Çözelti aleve püskürtüldüğü zaman ilk olay, damlacıkların kuruması yani çözücünün buharlaşmasıdır. Buharlaşma hızı, damlacıkların büyüklüğüne ve çözücü türüne bağlıdır. Buharlaşma sonucu oluşan katı parçacıklar, alev sıcaklığının etkisiyle çeşitli değişikliklere uğrarlar. Organik bileşikler yanarken, inorganik maddeler buharlaşır veya birbirleriyle ve alev gazları ile tepkimelere girerler. Çözeltideki taneciklerin buharlaşmasından sonra oluşan gaz moleküller, ısısal ayrışma ile atomlarına ayrılırlar. Ayrılan bu atomlar, temel enerji düzeyine dönerlerken katot elementine özgü dalga boyundaki ışımayı yayarlar. Absorbans yaptığı dalga boyunda detektörde okuma yapılır (Erdoğan 2005).

7.4. UV-Görünür Bölge Spektroskopisi

Esası Lambert-Beer eşitliğine göre moleküllerin monokromatik ışınları absorplamasına dayanır. Cihazın temel bileşenleri Şekil 7.4' te görüldüğü gibi ışık kaynağı, monokromatör, dedektör ve kaydedicidir. D₂, W, H₂ ve Xe gibi sürekli ışık kaynakları kullanılır (Yaman 2011).

Moleküler absorpsiyon spektroskopisi 160-780 nm dalga boyları arasındaki ışığın b cm yola sahip bir hücredeki çözeltinin geçirgenliğinin (T) veya absorbansının (A) ölçümüne dayanır. Bu absorpsiyon daha çok moleküllerdeki bağ elektronlarının uyarılmasından kaynaklanır, bunun sonucu olarak moleküler absorpsiyon spektroskopisi bir moleküldeki fonksiyonel grupların tanımlanmasında ve aynı zamanda fonksiyonel grupları taşıyan bileşiklerin nicel tayininde kullanılır. UV/GB spektroskopisi çok sayıda organik ve inorganik bileşğin analizinde kullanılmaktadır.



Şekil 7.4. Çift ışık yollu UV/GB sprktrofotometresinin şematik görünümü

Ölçümü yapılacak örnek, küvet içine konulur. Eğer görünür alanda çalışılıyorsa cam (optik) küvet, UV’ de çalışılıyorsa kuvarz (silika) küvet kullanılır. Lamba tarafından yayılan ışın demeti monokromatör (prizma) yardımıyla tek bir dalga boyundaki ışına (monokromatik ışına) dönüştürülür. Bu ışın örneğin içinde bulunduğu odaya girer. Örnekten geçen ışığın şiddeti detektör tarafından algılanır ve kaydedici ya da yazıcıya elektrik sinyali şeklinde gönderilir.

Tek ışık yollu ya da çift ışık yollu spektrofotometreler bulunmaktadır. Ancak sonucun ışık şiddetinde meydana gelebilecek değişikliklerden etkilenmemesi için çift ışık yollu cihazlar daha çok tercih edilir.

8. DENEYSEL YÖNTEM

8.1. Hammaddeye Uygulanan Analizler

8.1.1. Boyut küçültme ve elek analizi

Hammadde, “Retsh-Vibra SK-1 type” değirmende öğütüldükten sonra, Retsh-Vibra AS 200 Basic ASTM elek setinde yedi farklı parçacık boyutu elde etmek üzere elenmiş ve ortalama parçacık boyutu belirlenmiştir.

8.1.2. Nem miktarı tayini

Analiz için hazırlanan örnekten, saat camının üzerine, % 0,2 duyarlılıkta bir miktar alınarak, $103\pm 2^{\circ}\text{C}$ a ayarlanmış etüvde bekletilir. İki tartım arasındaki fark eşitleninceye kadar 2 saat daha bu sıcaklıkta tutulup, işlem tekrarlanır. Nem miktarı, örneğin ağırlık yüzdesi olarak aşağıdaki eşitlikten hesaplanır (ASTM E 871-82).

$$\text{Nem miktarı (\%)} = \frac{g_1 - g_2}{g_2} \quad (8.1)$$

Eşitlikte;

g_1 = Örneğin başlangıç ağırlığı, (g)

g_2 = Etüvde kurutulduktan sonraki ağırlığı, (g)

8.1.3. Kül miktarı tayini

Hammaddeden, ~2 g tartılır ve sabit tartıma getirilmiş kroze konular, üzeri örtülerek tartılır. Daha sonra örnek, sıcaklığı $100-105^{\circ}\text{C}$ ye ayarlanmış bir etüvde kurutulur. Bir saat sonra etüvden çıkartılan krozenin kapağı kapatılarak, desikatörde soğutulur ve tartılır. Bu işleme iki tartım arasındaki fark, 0,1 mg oluncaya kadar devam edilir ve etüvdeki kuru örnek ağırlığı bulunur. Kroze içindeki hammadde, krozenin kapağı açık olarak tüm karbon giderilinceye kadar

sıcaklığı 580°C-600°C arasında ayarlanmış fırında yakılır. Isıtma işlemi, yavaş olmalı ve yakılan örneğin alev almaması gerekir. Yakma işleminden sonra fırından çıkartılan krozenin, kapağı kapatıldıktan sonra desikatörde soğuması sağlanır. Bu işlem, yarım saat ara ile iki tartım arasındaki fark 0,2 mg oluncaya kadar tekrarlanır. Kül, ağırlık yüzdesi olarak aşağıdaki eşitlikten hesaplanır (ASTM D 1102-84).

$$\text{Kül (\%)} = \frac{g_1}{g_2} \times 100 \quad (8.2)$$

Eşitlikte;

g_1 = Kül ağırlığı, (g)

g_2 = Fırındaki kuru örneğin ağırlığı, (g)

8.1.4. Uçucu madde miktarı tayini

Sabit tartıma getirilmiş kroze içine, havada kurutulmuş örnekten 0,1 mg duyarlılıkta ~ 1,0 g tartılır. Kroze kapağı ile örtülerek 950°C ± 20°C deki fırına konulur. Örneğin yanmamasına dikkat edilmelidir. Kroze fırında tam olarak 7 dak bekletildikten sonra, fırından çıkarılarak desikatörde soğutulur ve tartılır. Örnekteki uçucu madde miktarı aşağıdaki eşitlikten hesaplanır (ASTM E 872-82).

$$\text{Uçucu madde miktarı tayini (\%)} = \left(\frac{g_1 - g_2}{g_1} - M \right) \times 100 \quad (8.3)$$

Eşitlikte;

g_1 = Kullanılan örneğin ağırlığı, (g)

g_2 = Örneğin ısıtmadan sonraki ağırlığı, (g)

M = Kullanılan örneğin nem yüzdesi

8.1.5. Sabit karbon miktarı

Sabit karbon hesaplanan bir değerdir. Bu değer yüzde nem, kül ve uçucu madde toplamının 100'den çıkarılması ile hesaplanır. Ağırlıkça yüzde olarak aşağıdaki eşitlikten hesaplanır (ASTM E 870-82).

$$\text{Sabit Karbon miktarı (\%)} = 100 - (\% \text{ Nem} + \% \text{ Kül} + \% \text{ Uçucu madde}) \quad (8.4)$$

8.1.6. Ekstraktif miktar tayini

Nem içeriği belirlenmiş olan örnekten bir miktar alınır ve etanol: toluen (1,0 L etanol: 427 mL toluen) karışımıyla sabit sıcaklıkta 6-8 saat boyunca özütlenir. Özütlenmiş katı havada kurutulduktan sonra, 105-110°C sıcaklığındaki bir etüvde sabit tartıma gelinceye kadar kurutulur, daha sonra oda sıcaklığına gelinceye kadar bir desikatörde soğutulur ve tartılır. Ekstraktiflerin miktarı, ağırlıkça yüzde olarak aşağıdaki eşitlikten hesaplanır (ASTM D 1107-96).

$$\text{Ekstraktif miktarı (\%)} = \frac{E_0 - E_1}{E_0} \times 100 \quad (8.5)$$

g_0 = Örneğin başlangıç ağırlığı, (g)

g_1 = Özütleme işleminden sonraki kuru örnek ağırlığı, (g)

8.1.7. Hemiselüloz miktar tayini

Ekstraktifleri belirlenmiş g_1 gram örnek bir balona konulur, üzerine 150 mL NaOH çözeltisi (20g/L) eklenir ve balonun üzerine bir geri soğutucu takılarak 3,5 saat kaynatılır. Kaynatma işleminden sonra çözelti süzülür ve çökelek, içerisinde hiç Na^+ iyonu kalmayınca kadar saf su ile yıkanır. Örnek açık havada kurutulduktan sonra, kurutma işlemine 105-110 °C olan bir etüvde sabit tartıma gelinceye kadar devam edilir. Daha sonra oda sıcaklığına gelinceye kadar bir desikatörde soğutulur ve tartılır. Hemiselüloz miktarı, ağırlıkça yüzde olarak aşağıdaki eşitlikten hesaplanır (Smith 1996).

$$\text{Hemiselüloz miktarı (\%)} = \frac{g_1 - g_2}{g_0} \times 100 \quad (8.6)$$

g_0 = Ekstraktif miktar tayinindeki örneğin başlangıç ağırlığı, (g)

g_1 = Özütleme işleminden sonraki kuru örnek ağırlığı, (g)

g_2 = Son kurutma işleminden sonraki örnek ağırlığı, (g)

8.1.8. Lignin miktar tayini

Ekstraktifleri belirlenmiş olan örnekten 1,0 g alınır ve küçük bir behere koyulur. Örnek sabit tartıma gelinceye kadar 105-110 °C olan bir etüvde kurutulur. Daha sonra oda sıcaklığına gelinceye kadar bir desikatörde soğutulur ve tartılır. Kuru örnek üzerine 15 mL soğuk %72'lik H₂SO₄ çözeltisi yavaşça eklenir, en az 1 dak süreyle karıştırılır. Ardından manyetik karıştırıcıda 2 saat daha karıştırılır. Örnek bir behere veya erlene alınır, üzerine 560 mL saf su eklenerek seyreltilir ve 4 saat boyunca kaynatılır. Çözelti süzülür. Çökelek, içerisinde sülfat iyonu kalmayınca kadar saf suyla yıkanır. Örnek sabit tartıma gelinceye kadar 100-105°C etüvde kurutulur. Daha sonra oda sıcaklığına gelinceye kadar bir desikatörde soğutulur ve tartılır. Lignin miktarı, ağırlıkça yüzde olarak aşağıdaki eşitlikten hesaplanır (ASTM D 1106-96).

$$\text{Lignin miktarı (\%)} = \frac{g_4}{g_3} \times 100 \quad (8.7)$$

g_3 = İlk kurutmadan sonraki örnek ağırlığı, (g)

g_4 = Son kurutmadan sonraki örnek ağırlığı, (g)

8.1.9. Selüloz miktarı

Genel olarak selüloz, hemiselüloz, lignin ve inorganik maddelerden oluşan biyokütlenin selüloz miktarı ağırlıkça yüzde olarak aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanır.

$$\text{Selüloz miktarı (\%)} = 100 - (\% \text{ Ekstraktif} + \% \text{ Hemiselüloz} + \% \text{ Lignin} + \% \text{ Kül}) \quad (8.8)$$

Toplam selüloz miktarı holoselüloz miktarı ağırlıkça yüzde olarak aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanır:

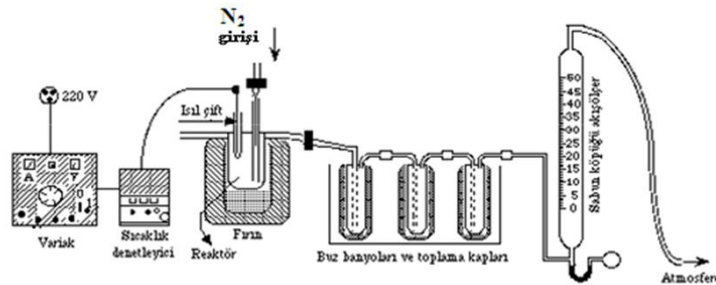
$$\text{Selüloz miktarı (\%)} = \% \text{ Holoselüloz} - \% \text{ Hemiselüloz} \quad (8.9)$$

8.2. Susam Sapının Kimyasal Aktivasyonu

Hammadde olarak alınan susam sapı; analitik saflıktaki çinko klorür ve potasyum hidroksit ile doyurulmuştur. Her bir doyurma işlemi için 100 g hammadde kullanılmıştır. Çinko klorür ve potasyum hidroksit ile doyurma işleminde her bir kimyasaldan 100 g tartım alınmış ve 100'er g susam sapı ile karıştırılarak 350 mL saf suda doyurma işlemleri gerçekleştirilmiştir. 24 saat oda sıcaklığında bekletildikten sonra 85°C sıcaklığındaki etüve 48 saat süresince kurutulmuşlardır.

8.3. Susam Sapının Bio-Char ve Aktif Karbon Eldesi İçin Sabit Yataklı Reaktörde Karbonizasyonu

Sabit yataklı reaktörde gerçekleştirilen karbonizasyon deneyleri Anadolu Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü araştırma laboratuvarında bulunan Şekil 7.1' de görülen reaktörde gerçekleştirilmiştir. Reaktör 316 paslanmaz çelikten yapılmış olup, 400 cm³ hacindedir ve reaktörü çevreleyen 2000 W ısıtıcı rezistanslı, asbest ile izole edilmiş fırın bulunmaktadır.



Şekil 8.1. Sabit yataklı karbonizasyon deney düzeneği

Deneyleerde elde edilmek istenilen ürüne göre 20 g susam sapı ya da kimyasal ile doyrurulmuş hammadde tartılarak reaktörün içine yerleştirilmiştir. Deneý süresince reaktör sıcaklığı fırının üst tarafından reaktörün içine yerleştirilen ısıtıcı ile denetlenmiştir. Deneyleerde, kontrol panelinden istenen sıcaklık ve ısıtma hızına göre sisteme uygulanacak voltaj ayarlanarak deneý süresince, aktivasyon sıcaklığı istenen değere geldikten sonra deneýe son verilmiş ve reaktör soğumaya alınmıştır.

Literatür araştırması sonucu kimyasallar ile doyrurulan susam sapına sabit yataklı reaktörde en çok tercih edilen 700°C son sıcaklıkta azot ortamında karbonizasyon işlemi uygulanmıştır. Aynı şekilde bio-char eldesi sırasında literatür incelemesi yapılarak sıvı veriminin yüksek olduğu 450 ve 550°C son sıcaklık ile aktif karbonlar ile karşılaştırma yapabilmek amacıyla 700°C son sıcaklıkta azot ortamında karbonizasyon işlemi uygulanmıştır. Karbonizasyon süresince 10°C/dak ısıtma hızı uygulanmış ve reaktöre 100 cm³/dak akış hızında azot gazı gönderilmiştir. Aktivasyon sonrasında elde edilen katı ürünlerin safsızlık ve kimyasallarından arındırılması amacıyla 100°C sıcaklıkta saf su ile yıkanmıştır. Tüm aktif karbonlar yıkama işleminden sonra 105°C sıcaklıkta tutulan etüvde kurutulmuştur.

8.4. Hammadde ve Katı Ürünlerin Karakterizasyonu

8.4.1. Hammaddenin ve elde edilen ürünlerin FT-IR spektrumları

Hammaddelerin FT-IR spektrumları, Anadolu Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Laboratuvarı'nda bulunan Bruker Tensor 27 model cihaz ile alınmıştır. Spektrumu alınacak örnekler önceden kurutulmuş KBr ile % 1 örnek ve % 99 KBr oranlarında karıştırılarak pelletler basılmış ve 4000-400cm⁻¹ dalga boyu aralığında spektrumları çekilmiştir.

8.4.2. Hammaddenin ve elde edilen ürünlerin SEM görüntüleri

Hammaddenin ve elde edilen katı ürünlerin SEM görüntüleri, Anadolu Üniversitesi, Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi Malzeme Mühendisliği Laboratuvarı'nda bulunan Zeiss EVO 50 model cihaz ile çekilmiştir.

8.5. Adsorpsiyon Çalışmaları

Bu bölümde; susam sapı biyokütlesinin, farklı sıcaklıklarda elde edilen bio-charlarının ve aktif karbonlarının demir, krom ve 2,4-D pestisitini adsorplama kapasiteleri araştırılmıştır. Model demir, krom ve 2,4-D çözeltileri için, sırasıyla $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ve 2,4-D ile 1000 ppm'lik stok çözeltiler hazırlanmıştır.

Adsorpsiyon çalışmaları üç grupta yapılmıştır. İlk grupta ortam pH'nın adsorpsiyona etkisinin incelenmesi amacıyla 0,05 g miktarındaki tüm adsorbanlar ile Çizelge 8.1' de görülen pH ve derişimlerde çözeltiler ile 1 saat oda sıcaklığında bekletilmiş, süzülerek çözeltide bulunan metal ve 2,4-D miktarı atomik absorpsiyon spektrometresi ve UV/GB spektrometresi ile belirlenmiştir.

Çizelge 8.1. Uygun pH değerinin belirlenmesinde kullanılan çözelti derişimleri ve pH değerleri (50 mL çözelti hacmi, 20°C sıcaklık)

Çözelti türü	Çözelti pH değerleri	Çözelti derişimi (ppm)
Demir çözeltisi	2-2,77-3-4-5	100
Krom çözeltisi	2-3-4-5-6	50
2,4-D çözeltisi	2-3-4-5-6-7-8	50

İkinci grupta en iyi adsorpsiyonun gerçekleştiği pH ortamında adsorban miktarının adsorpsiyona etkisi incelenmiştir. Bu amaçla 0,05 – 0,5 g arasında 10 farklı miktarda adsorban tartılarak 50 mL hacminde demir için 300 ppm, krom ve 2,4-D için 100 ppm çözelti derişiminde ile 1 saat oda sıcaklığında bekletilmiş, süzülerek çözeltide bulunan metal ve 2,4-D miktarı atomik absorpsiyon spektrometresi ve UV/GB spektrometresi ile belirlenmiştir.

Üçüncü grupta, en iyi adsorpsiyonun gerçekleştiği pH ortamı ve adsorban miktarı seçilerek; çözelti derişiminin, temas süresinin ve sıcaklığın adsorpsiyona etkisi incelenmiştir. Çözelti derişimleri Çizelge 8.2' de görüldüğü şekilde uygulanmıştır. Temas süresinin adsorpsiyona etkisi 0-720 dakika arasında 14 farklı temas süresinde, sıcaklığın adsorpsiyona etkisi ise 20, 30, 40 ve 50°C sıcaklıklarda denenmiştir. Bu adımda gerçekleştirilen deneylerde 200 mL çözelti hacmi kullanılmıştır.

Çizelge 8.2. Üçüncü grupta uygulanan çözelti derişimleri

Çözelti türü	Çözelti derişimi (ppm)
Demir çözültisi	100-150-300-450-600
Krom çözültisi	100-150-200-250-300
2,4-D çözültisi	100-200-300-400-500

Tüm adsorpsiyon deneyleri oda sıcaklığında ve atmosferik basınçta gerçekleştirilmiştir. Deneyler kesikli olarak yapılmış ve çalkalama uygulanmıştır.

9. DENEYSEL SONUÇLAR

Bu çalışmada biyokütle olarak susam sapı seçilmiştir. Biyokütle, bio-char elde etmek amacıyla 3 farklı sıcaklıkta (450, 550 ve 700°C), aktif karbon elde etmek amacıyla iki farklı kimyasal ($ZnCl_2$ ve KOH) ile 1:1 oranında doyurulmuş, sabit yataklı reaktörde karbonize edilmiştir. Susam sapı, bio-charlar ve aktif karbonların karakterizasyonları yapılmıştır. Tüm adsorbanlar ile sulu çözeltilerden Fe(III), Cr(III) iyonlarının ve 2,4-diklorofenoksiasetikasit (2,4-D) adsorpsiyonunu pH ve adsorban miktarının nasıl etkilediği belirlenmiştir. Ardından uygun pH ve adsorban miktarlarında iyi giderim sağlayan bio-char ve aktif karbon ile adsorpsiyon üzerine başlangıç derişimi, bekleme süresi ve sıcaklığın etkisi araştırılmıştır. Ayrıca karşılaştırma yapılabilmesi amacıyla susam sapı hammaddesiyle de adsorpsiyon üzerine başlangıç derişimi, bekleme süresi ve sıcaklığın etkisi araştırılmıştır.

Bu bölümde sırasıyla hammaddenin özellikleri, karbonizasyon sonucu elde edilen bio-charların ve aktif karbonların karakterizasyonu ve susam sapı, bio-char ve aktif karbonların adsorpsiyon kapasiteleri verilecektir.

9.1. Hammaddenin Ön ve Bileşen Analizleri

Hammadde olarak seçilen susam sapı havada kurutulmuş, öğütülmüş ve yedi farklı parçacık boyutu elde etmek üzere elenmiştir. Ortalama parçacık boyutu 1,07 mm olarak hesaplanmıştır. Karbonizasyon deneylerinde 0,85-1,25 mm parçacık boyutuna sahip örnekler kullanılmıştır. Ardından hammaddeye ön ve bileşen analizleri uygulanmıştır. Çizelge 9.1’ de hammaddeye uygulanan analiz sonuçları verilmiştir.

Çizelge 9.1. Susam sapı ön ve bileşen analizi sonuçları

Analiz	% Ağırlıkça
Nem	8,67
Kül	9,35
Uçucu madde	75,08
Sabit karbon	6,90
Ekstraktif	12,55
Hemiselüloz	32,28
Lignin	24,33
Selüloz	21,49
Holonselüloz	53,77

9.2. Hammaddenin Doyurulması ve Karbonizasyonu

Bio-char eldesi sırasında karbonizasyon son sıcaklığının yüzey alanı ve gözenek yapısı üzerine etkisinin incelenmesi amacıyla 450, 550 ve 700°C'ta karbonizasyon işlemi uygulanmıştır.

Aktivasyon işleminde ortalama parçacık boyutunda alınan susam sapı çinko klorür ve potasyum hidroksit ile 1:1 oranında doyurularak 700°C'de karbonizasyon işlemi uygulanmıştır. Kimyasal aktivasyon sonucu elde edilen karbon veriminin yüksek olmasının nedeni aktivasyon ajanının dehidrasyon bileşiği olarak görev yapmasıdır. Aynı zamanda aktivasyon ajanı başlangıç maddesinin ısıl bozunmasında değişikliklere neden olarak gözenekliliğin artmasını sağlayacaktır (Marsh ve Rodríguez-Reinoso 2006).

ZnCl₂ kullanılarak yapılan kimyasal aktivasyon, genel olarak 450-600°C'ta gerçekleştirilir (Almansa ve ark. 2004). Çinko klorür kullanılmasının nedeni, piroliz tepkime sıcaklığının düşürülmesi ile sıvı ürün oluşumunun azaltılarak katı ürün veriminin artırılmak istenmesidir (Marsh ve Rodríguez-Reinoso 2006).

Literatür çalışmaları incelendiğinde KOH kullanılarak gerçekleştirilen kimyasal aktivasyonun 700°C' in üzerindeki sıcaklıklarda daha verimli olduğu belirlenmiştir. KOH, başlangıç maddesi üzerinde dehidratasyon ajanı olarak hareket etmediği için piroliz sırasında tepki vermez ve ısıl işlem sırasında

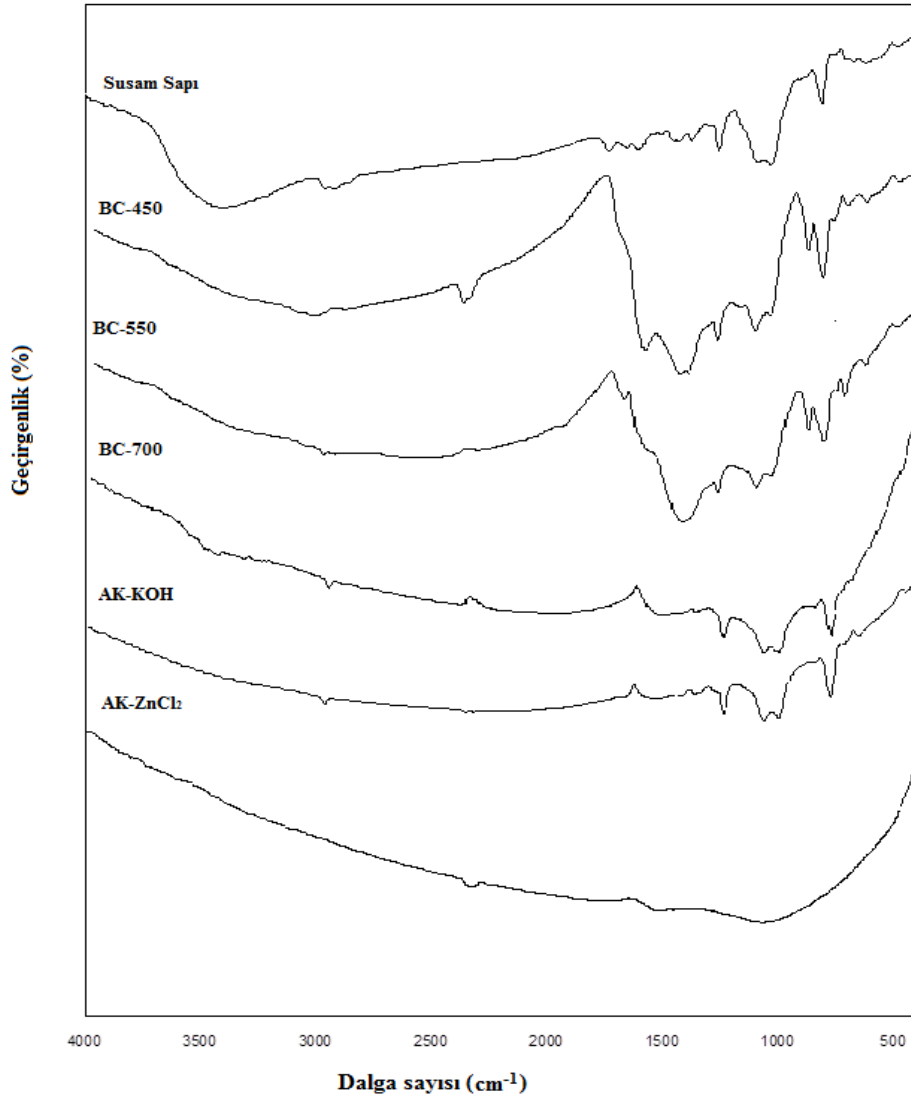
partiküllerin daralmasını engellemez. 700°C'ta char oluşumundan sonra tepkime vermeye başlar ve (Marsh ve Rodríguez-Reinoso 2006).

9.3. Hammadde, Bio-char ve Aktif Karbonların FT-IR Spektrumları

Karbonizasyon ve kimyasal aktivasyonda uygulanan ısı ile hammadde yapısında gerçekleşen değişikliklerin incelenmesi amacıyla hammaddenin ve elde edilen tüm katı ürünlerin FT-IR spektrumları alınmıştır. FT-IR sonuçları Şekil 9.1'de verilmiştir.

Susam sapının FT-IR spektrumu incelendiğinde, 3600-3200 cm^{-1} aralığında gözlemlenen geniş ve yaygın -OH bandı alkol, fenol ve karboksilik asitlerin varlığını işaret etmektedir. 2950-2800 cm^{-1} 'de görülen ise asimetrik ve simetrik C-H titreşimleri alifatik yapıların varlığını göstermektedir. 1750-1600 cm^{-1} civarında görülen piklerin aromatik yapılarda bulunan olefinik C=C ve C=O titreşimlerinden kaynaklandığı belirlenmiştir. 1490-1325 cm^{-1} aralığında meydana gelen, metil ve metilen gruplarının varlığına işaret eden C-H piklerini C-O eğilimleri takip etmektedir. Biyokütlenin bileşiminde bulunan lignin aromatik yapıları oluşturur ve spektrumlarında 1060 cm^{-1} civarında görülen şiddetli C-O titreşim pikleri ligninin varlığını desteklemektedir (Gündüz 2005).

Katı ürünlerin FT-IR spektrumları hammaddenin FT-IR spektrumuyla karşılaştırıldığında 3600 cm^{-1} civarında görülen ve hammadde yapısında bulunan nemden kaynaklanan -OH bandına ait pikin karbonizasyon sonrasında sıcaklığın etkisiyle kaybolduğu belirlenmiştir. 3000-2800 cm^{-1} civarında görülen C-H gerilimlerinin de yüksek sıcaklık etkisiyle yok olduğu sonucuna varılmıştır. Bu piklerin 1430 – 1410 cm^{-1} 'de yer aldığı görülmektedir (Gündüz 2005).

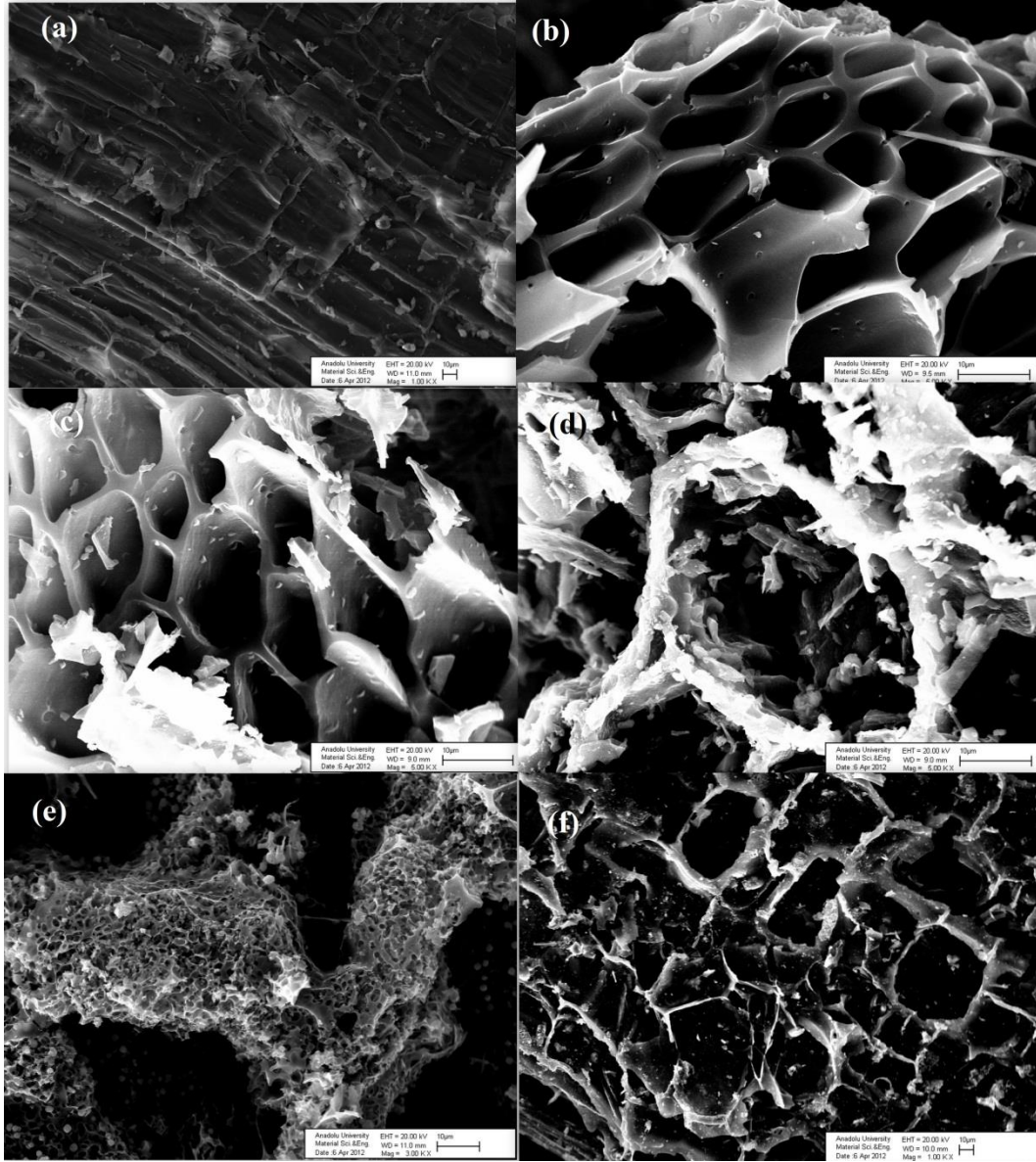


Şekil 9.1. Hammadde, bio-char ve aktif karbonların FT-IR spektrumları

9.4. Hammaddenin, Bio-char ve Aktif Karbonların SEM görüntüsü

Karbonizasyon ve kimyasal aktivasyonda uygulanan ısı süreci ile hammaddelerin yapısında gerçekleşen değişikliklerin incelenmesi amacıyla hammaddenin ve elde edilen tüm katı ürünlerin SEM görüntüleri alınmış ve sonuçlar Şekil 9.2’de verilmiştir. Elde edilen hammaddenin ve katı ürünlerin SEM görüntüleri karşılaştırıldığında bio-char ve aktif karbonlarda yüksek sıcaklığın etkisiyle kapalı olan gözenek yapısında açılmalar meydana geldiği saptanmıştır.

Bio-charların ve hammaddenin yüzey morfolojilerinin farklı olmasının en önemli nedeni, yüksek sıcaklıklarda yapılan karbonizasyon işleminde hammaddenin yapısında bulunan uçucuların uzaklaşmasıdır. Uçucu maddelerin uzaklaşması sonucunda yapı daha gözenekli bir hale gelmektedir. Aktivasyon ile kapalı olan kanallar açılarak aktif karbon üzerinde gözenek oluşumu sağlanmıştır.



Şekil 9.2. (a) SS, (b) BC-450, (c) BC-550, (d) BC-700, (e) AK-KOH ve (f) AK-ZnCl₂'nin SEM görüntüleri

9.5. Adsorpsiyon Çalışmaları

Bu bölümde susam sapı ve elde edilen katı ürünlerin çözeltilerden Fe(III), Cr(III) iyonlarının ve 2,4-D adsorplama kapasitesi araştırılmıştır. Çözelti pH'ı, adsorban miktarı, çözelti başlangıç derişimi, temas süresi ve çözelti sıcaklığı gibi parametrelerin adsorpsiyona etkileri incelenmiştir.

9.5.1. Fe(III) iyonlarının adsorpsiyonu

9.5.1.1.Çözelti pH'ının Fe(III) iyonlarının adsorpsiyonuna etkisi

Susam sapı ve elde edilen tüm katı ürünlerle Fe(III) iyonlarının adsorpsiyonu denemeleri yapılmıştır. 1 gram adsorban, 100 ppm Fe(III) iyonlarının çözeltisi ve bir saatlik bekleme süresi başlangıç parametreleri olarak belirlenmiştir. Çözelti pH'ının etkisini incelemek amacıyla beş farklı pH (2-2,77-3-4-5) ortamında deneyler gerçekleştirilmiş ve tüm adsorbanlar için en yüksek Fe(III) iyonlarının giderimine pH 2,77'de ulaşılmıştır. Çizelge 9.2'de 6 adsorban için pH değerlerine karşılık % giderim değerleri gösterilmiştir.

Çizelge 9.2. Tüm adsorbanlar için pH değerlerine karşılık % giderim değerleri

% Giderim						
pH	SS	BC-450	BC-550	BC-700	AK-KOH	AK-ZnCl ₂
2	35,70	16,88	20,30	19,93	42,95	17,72
2,77	64,41	19,06	20,68	21,05	84,83	19,17
3	49,50	11,78	20,01	19,95	79,66	16,32
4	41,43	9,96	19,94	18,97	63,90	15,89
5	34,29	9,95	16,91	17,98	53,73	15,88

9.5.1.2.Adsorban miktarının Fe(III) iyonlarının adsorpsiyonuna etkisi

Adsorpsiyon süreci üzerine adsorban miktarının etkisi 1-10 g adsorban/L çözelti aralığında denenmiştir. Çizelge 9.3'de 6 adsorban için

adsorban miktarına karşılık % giderim ve q_e değerleri gösterilmiştir. Adsorban miktarının artmasıyla birlikte % giderim veriminin yükselmiş, ancak q_e değeri düşmüştür. Bu nedenle çalışmanın uygulanabilirliği açısından tüm adsorbanlar için q_e -% giderim uyumu göz önünde bulundurularak uygun adsorban miktarları seçilmiştir. Çizelge 9.4’ te belirlenen uygun adsorban miktarları görülmektedir.

Çizelge 9.3. Tüm adsorbanlar için adsorban miktarına karşılık % giderim ve q_e değerleri

Adsorban Miktarı (g/L)	SS		BC-450		BC-550		BC-700		AK-KOH		AK-ZnCl ₂	
	q_e	%	q_e	%	q_e	%	q_e	%	q_e	%	q_e	%
1	90,2	30,1	49,8	16,6	43,0	14,3	59,0	19,7	90,4	30,1	67,8	22,6
2	53,9	35,9	27,3	18,2	27,5	18,3	33,6	22,4	56,9	38,0	46,0	30,7
3	42,7	42,8	20,7	20,7	24,6	24,6	27,6	27,6	53,6	53,6	32,6	32,6
4	33,5	44,7	20,4	27,3	23,2	31,0	23,2	31,0	50,6	67,4	31,3	41,7
5	29,2	48,7	43,8	72,9	41,7	69,6	28,4	47,3	56,8	94,6	29,1	48,5
6	28,0	56,1	38,8	77,6	38,7	77,3	38,2	76,4	48,9	97,8	25,4	50,8
7	26,0	60,8	34,4	80,3	35,6	83,1	35,3	82,3	42,1	98,1	21,4	49,8
8	23,7	63,4	33,5	89,4	33,3	88,8	32,3	86,1	37,0	98,6	10,0	26,6
9	22,6	68,0	31,6	94,8	30,8	92,3	30,8	92,4	32,9	98,7	28,4	85,3
10	20,2	67,3	28,7	95,6	29,3	97,7	28,7	95,7	29,8	99,3	27,5	91,6

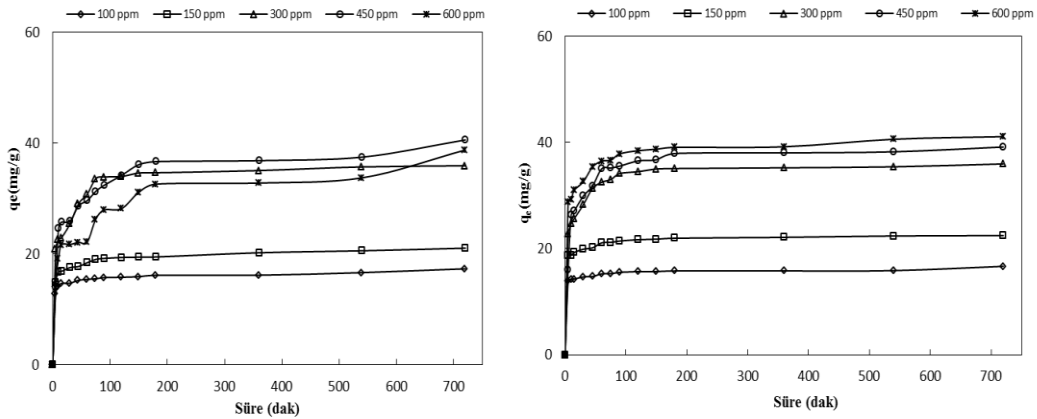
Çizelge 9.4. Tüm adsorbanlar için Fe(III) iyonlarının gideriminde belirlenen uygun adsorban miktarları

Adsorban Türü	SS	BC-450	BC-550	BC-700	AK-KOH	AK-ZnCl ₂
Uygun Adsorban Miktarı (g/L)	6	8	8	8	4	10

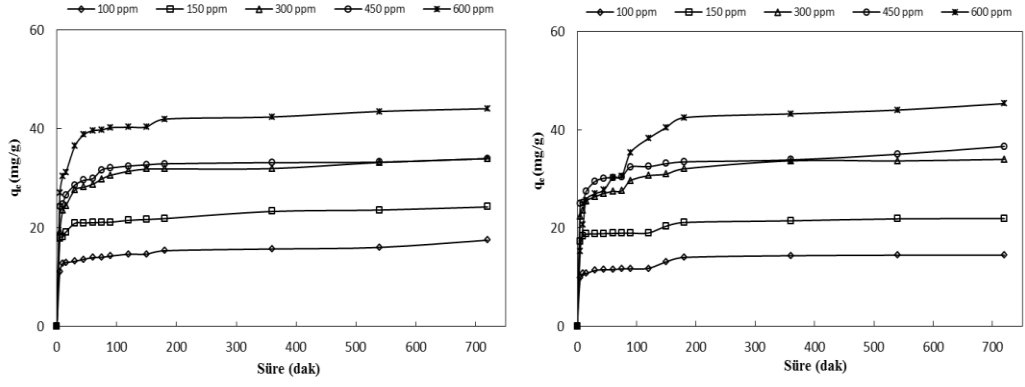
9.5.1.3. Çözelti başlangıç derişimi, temas süresi ve çözelti sıcaklığının Fe(III) iyonlarının adsorpsiyonuna etkisi

Uygun pH ve adsorban miktarının belirlenmesinde adsorban türleri kendi aralarında karşılaştırılmıştır. Üç bio-char göz önünde bulundurulduğunda Fe(III) ağır metal iyonunun gideriminde aralarında büyük farklılıklar görülmemiştir. Bu nedenle literatür bulguları incelenmiş ve piroliz işlemi sonucu sıvı verimi en yüksek sıcaklık olan BC-550 ile giderim işlemine devam edilmiştir. Aynı şekilde aktif karbonlar kendi aralarında karşılaştırıldığında Fe(III) iyonlarının adsorpsiyonunda AK-KOH aktif karbonunun daha verimli olduğu belirlenmiştir. Ayrıca karşılaştırma yapılabilmesi amacıyla susam sapı ile biyosorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir.

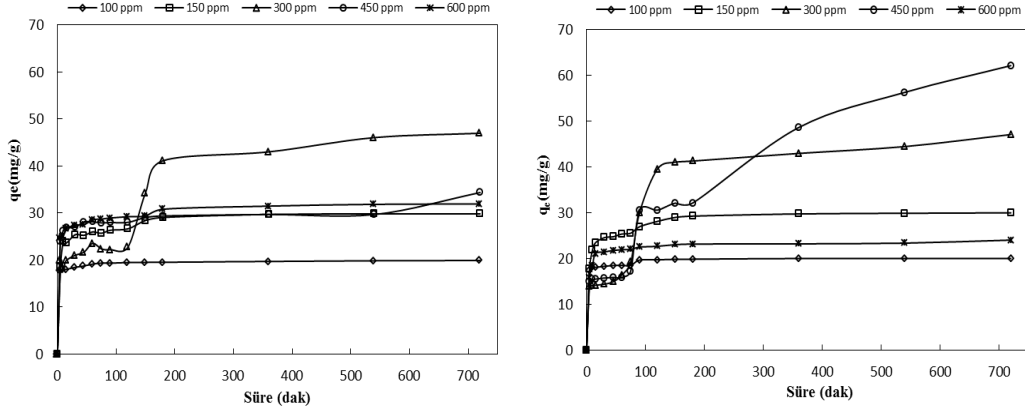
Başlangıç derişimi, sulu çözelti ve adsorbanların temsil ettiği katı faz arasındaki moleküllerin kütle transfer direncini aşabilmesi için önemli bir itici güçtür (Wang, 2012). Aynı zamanda temas süresi ve çalışma sıcaklığı süreç koşullarının belirlenmesi ve sürecin modellenmesinde oldukça önemli parametrelerdir. Bu nedenle 100-150-300-450-600 ppm başlangıç derişimlerinde uygun pH ve adsorban miktarı kullanılarak 20, 30, 40 ve 50°C' ta gerçekleştirilmiştir ve denge süresinin belirlenmesi amacıyla 0-720 dk arasında denenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 9.3, 9.4, 9.5, 9.6, 9.7 ve 9.8'te görülmektedir.



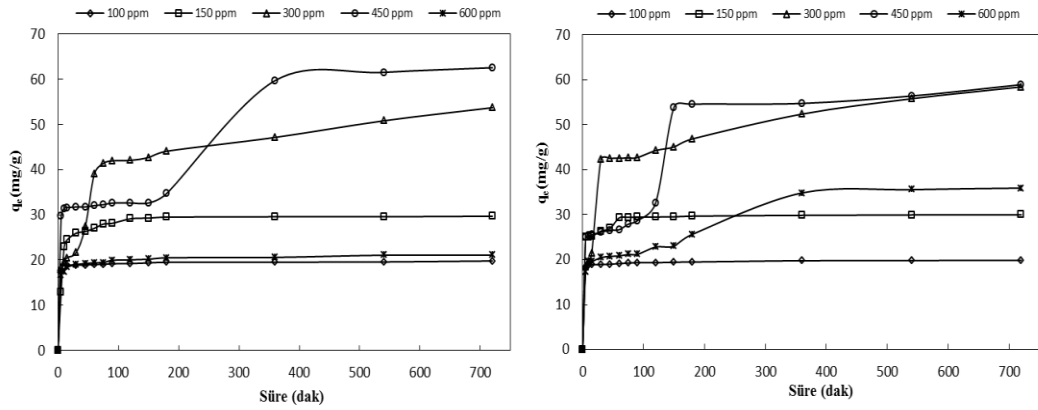
Şekil 9.3. SS ile Fe(III) ağır metal iyonunun adsorpsiyon kapasitesine, sırasıyla 20°C ve 30°C'de başlangıç metal iyon derişimi ve zamanın etkisi



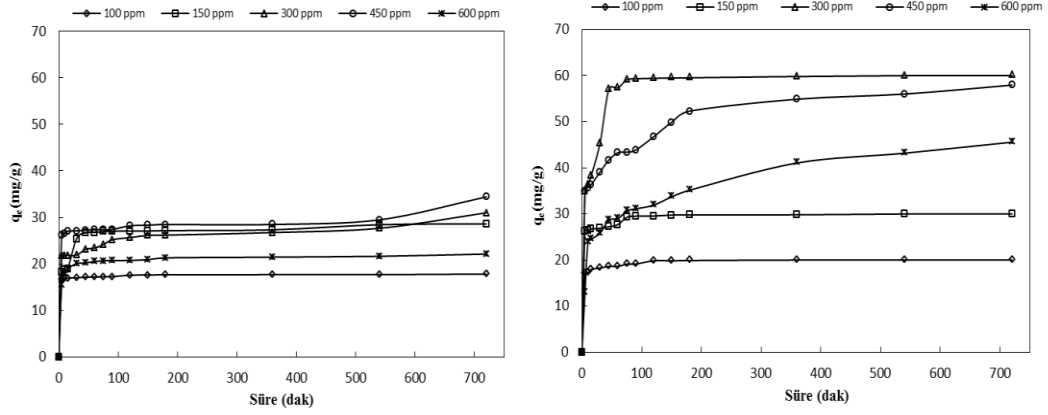
Şekil 9.4. SS ile Fe(III) ağır metal iyonunun adsorpsiyon kapasitesine, sırasıyla 40°C ve 50°C'de başlangıç metal iyon derişimi ve zamanın etkisi



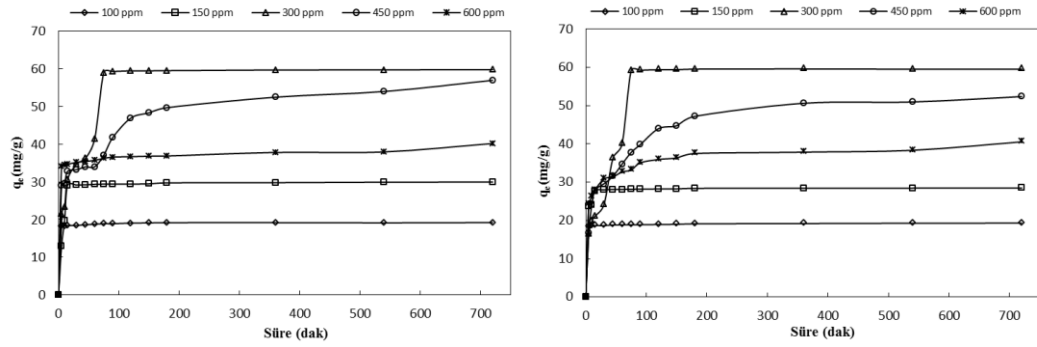
Şekil 9.5. BC-550 ile Fe(III) ağır metal iyonunun adsorpsiyon kapasitesine, sırasıyla 20°C ve 30°C'de başlangıç metal iyon derişimi ve zamanın etkisi



Şekil 9.6. BC-550 ile Fe(III) ağır metal iyonunun adsorpsiyon kapasitesine, sırasıyla 40°C ve 50°C'de başlangıç metal iyon derişimi ve zamanın etkisi



Şekil 9.7. AK-KOH ile Fe(III) ağır metal iyonunun adsorpsiyon kapasitesine, sırasıyla 20°C ve 30°C'de başlangıç metal iyon derişimi ve zamanın etkisi



Şekil 9.8. AK-KOH ile Fe(III) ağır metal iyonunun adsorpsiyon kapasitesine, sırasıyla 40°C ve 50°C'de başlangıç metal iyon derişimi ve zamanın etkisi

Deneysel sonuçlara göre her bir adsorban için adsorpsiyon kapasitesi, Fe(III) ağır metal iyonunun çözelti derişiminin artmasıyla birlikte yükselmiştir. Aynı şekilde her bir adsorban için adsorpsiyon kapasitesi temas süresinin artmasıyla yükselmiştir. SS, BC-550 ve AK-KOH ile Fe(III) ağır metal iyonunun adsorpsiyonu sırasıyla 180, 180 ve 90 dakika sonunda dengeye gelmiş ve denge süresinin sonrasında adsorpsiyonda artış görülmemiştir. Çalışma sıcaklığının artmasıyla birlikte Fe(III) ağır metal iyonlarının adsorpsiyon verimi yükselmiştir.

9.5.2. Cr(III) iyonlarının adsorpsiyonu

9.5.2.1. Çözelti pH'ının Cr(III) iyonlarının adsorpsiyonuna etkisi

Susam sapı ve elde edilen tüm katı ürünlerle Cr(III) iyonlarının adsorpsiyonu denemeleri yapılmıştır. 1 gram adsorban, 50 ppm Cr(III) iyonlarının çözeltisi ve bir saatlik bekleme süresi başlangıç parametreleri olarak belirlenmiştir. Çözelti pH'ının etkisini incelemek amacıyla beş farklı pH (2-3-4-5-6) ortamında deneyler gerçekleştirilmiş ve tüm adsorbanlar için en yüksek Cr(III) iyonlarının giderimine pH 4'de ulaşılmıştır. Çizelge 9.5'de 6 adsorban için pH değerlerine karşılık % giderim değerleri gösterilmiştir.

Çizelge 9.5. Tüm adsorbanlar için pH değerlerine karşılık % giderim değerleri

pH	% Giderim					
	SS	BC-450	BC-550	BC-700	AK-KOH	AK-ZnCl ₂
2	4,09	0,49	1,49	3,31	3,28	1,64
3	20,22	7,25	14,01	17,58	22,13	11,07
4	23,79	25,80	33,42	45,71	50,76	25,38
5	10,47	17,74	13,09	15,85	34,92	17,46
6	8,88	14,66	7,58	6,84	13,60	6,80

9.5.2.2. Adsorban miktarının Cr(III) iyonlarının adsorpsiyonuna etkisi

Adsorpsiyon süreci üzerine adsorban miktarının etkisi 1-10 g adsorban/L çözelti aralığında denenmiştir. Çizelge 9.6'te 6 adsorban için adsorban miktarına karşılık % giderim ve q_e değerleri gösterilmiştir. Adsorban miktarının artmasıyla birlikte % giderim veriminin yükselmesine rağmen q_e değerinin azaldığı gözlenmiştir. Bu nedenle çalışmanın uygulanabilirliği açısından tüm adsorbanlar için q_e -% giderim uyumu göz önünde bulundurularak uygun adsorban miktarları seçilmiştir. Çizelge 9.7' te belirlenen uygun adsorban miktarları görülmektedir.

Çizelge 9.6. Tüm adsorbanlar için adsorban miktarına karşılık % giderim ve q_e değerleri

Adsorban Miktarı (g/L)	SS		BC-450		BC-550		BC-700		AK-KOH		AK-ZnCl ₂	
	q_e	%	q_e	%	q_e	%	q_e	%	q_e	%	q_e	%
1	17,7	17,7	24,3	24,3	8,7	8,7	14,1	14,1	32,2	32,2	15,5	15,5
2	8,0	16,0	9,7	19,4	6,8	13,7	10,9	21,7	31,5	63,0	3,4	6,9
3	6,9	20,7	10,0	30,1	7,9	23,7	13,3	39,9	26,2	78,5	2,0	6,0
4	7,2	28,9	11,3	45,4	11,2	44,7	16,1	64,4	22,4	89,6	4,8	19,1
5	7,5	37,3	12,0	60,1	12,4	62,0	16,1	80,5	18,0	89,8	3,5	17,6
6	7,0	41,8	12,0	72,1	14,0	84,2	14,5	87,3	15,7	94,0	3,9	23,3
7	6,0	42,0	11,7	82,1	12,1	84,6	12,7	88,7	13,6	95,2	4,8	33,3
8	5,2	41,6	11,0	88,1	11,1	89,0	11,7	93,4	12,0	96,1	5,4	43,3
9	5,0	44,8	9,9	89,1	10,3	92,3	10,5	94,7	10,9	97,7	5,3	47,9
10	4,7	47,3	9,3	92,8	9,5	94,6	9,6	95,6	9,9	98,7	5,9	58,8

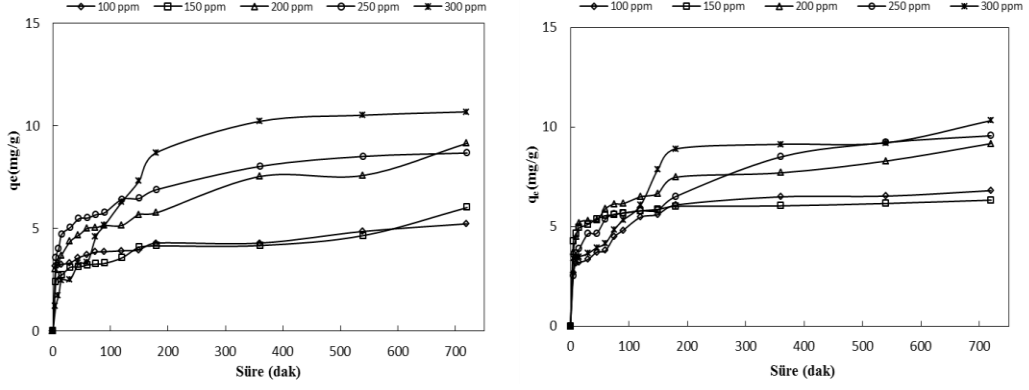
Çizelge 9.7. Tüm adsorbanlar için Cr(III) iyonlarının gideriminde belirlenen uygun adsorban miktarları

Adsorban Türü	SS	BC-450	BC-550	BC-700	AK-KOH	AK-ZnCl ₂
Uygun Adsorban Miktarı (g/L)	5	5	5	5	5	6

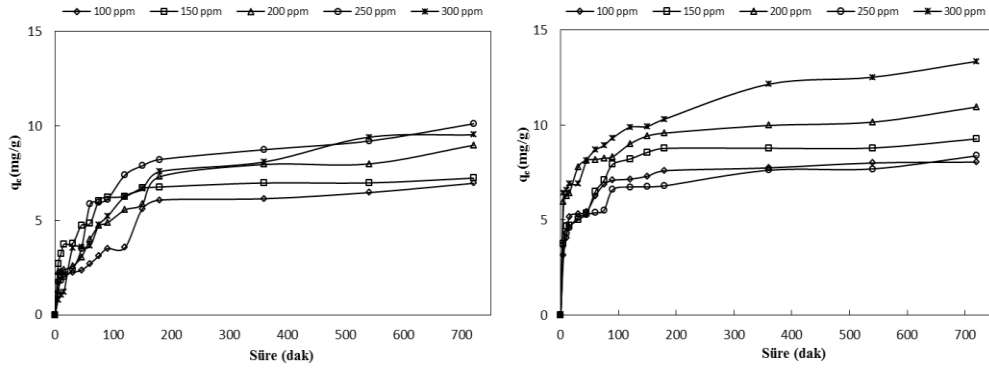
9.5.2.3. Çözelti başlangıç derişimi, temas süresi ve çözelti sıcaklığının Cr(III) iyonlarının adsorpsiyonuna etkisi

Fe(III) iyonlarının adsorpsiyonunda yapılan karşılaştırmanın aynı Cr(III) iyonlarının adsorpsiyonunda da gerçekleştirilmiştir. Fe(III) iyonlarının giderimine benzer sonuçlar belirlendiği için SS, BC-550 ve AK-KOH ile Cr(III) giderimine çözelti başlangıç derişimi, temas süresi ve çözelti sıcaklığının etkisi incelenmiştir. 100-150-200-250-300 ppm başlangıç derişimlerinde uygun pH ve adsorban miktarı kullanılarak 20, 30, 40 ve 50°C' ta gerçekleştirilmiştir ve denge

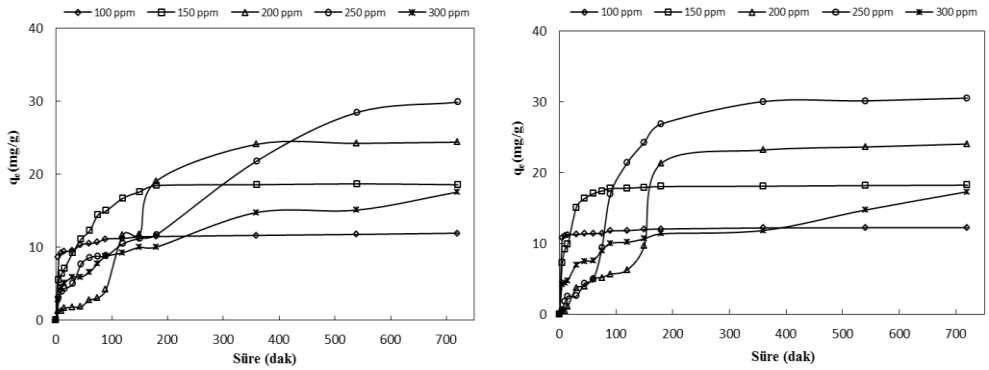
süresinin belirlenmesi amacıyla 0-720 dk arasında denenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 9.9, 9.10, 9.11, 9.12, 9.13 ve 9.14'te görülmektedir.



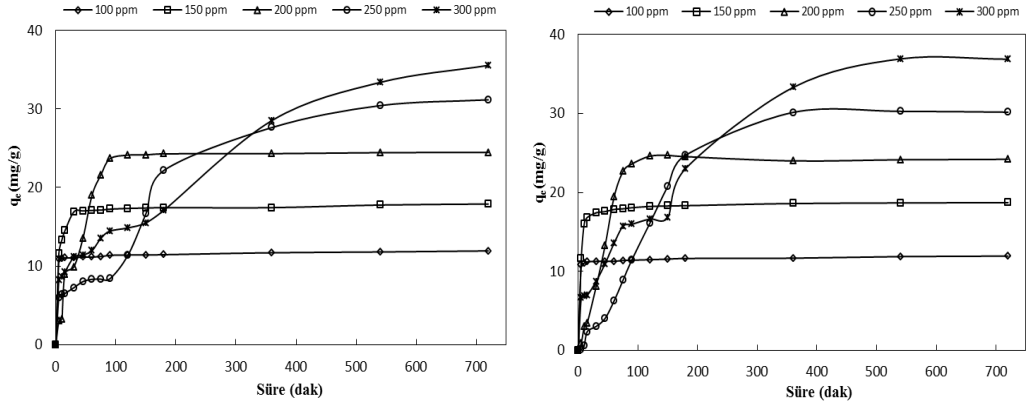
Şekil 9.9. SS ile Cr(III) ağır metal iyonunun adsorpsiyon kapasitesine, sırasıyla 20°C ve 30°C'de başlangıç metal iyon derişimi ve zamanın etkisi



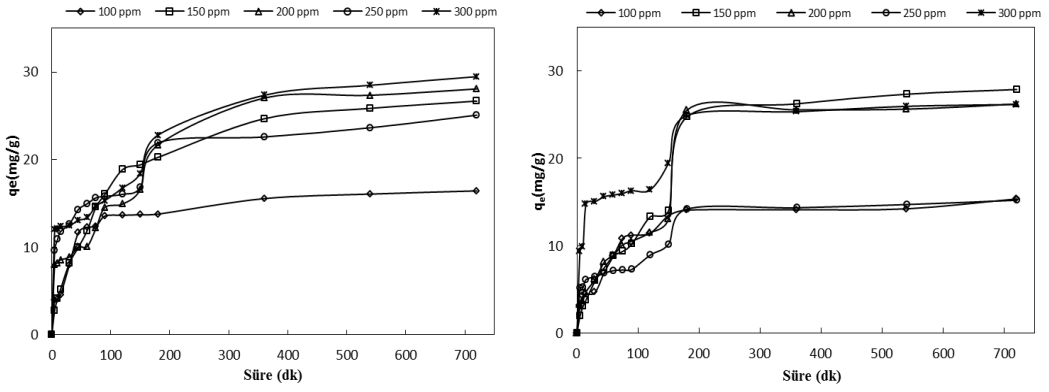
Şekil 9.10. SS ile Cr(III) ağır metal iyonunun adsorpsiyon kapasitesine, sırasıyla 40°C ve 50°C'de başlangıç metal iyon derişimi ve zamanın etkisi



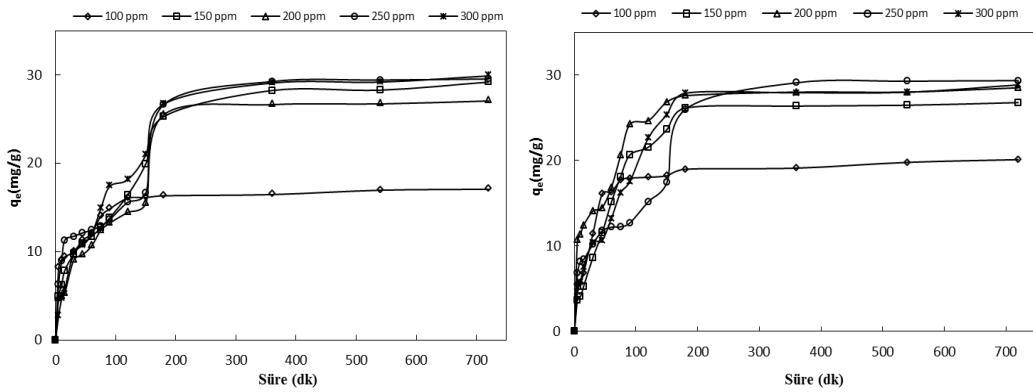
Şekil 9.11. BC-550 ile Cr(III) ağır metal iyonunun adsorpsiyon kapasitesine, sırasıyla 20°C ve 30°C'de başlangıç metal iyon derişimi ve zamanın etkisi



Şekil 9.12. BC-550 ile Cr(III) ağır metal iyonunun adsorpsiyon kapasitesine, sırasıyla 40°C ve 50°C'de başlangıç metal iyon derişimi ve zamanın etkisi



Şekil 9.13. AK-KOH ile Cr(III) ağır metal iyonunun adsorpsiyon kapasitesine, sırasıyla 20°C ve 30°C'de başlangıç metal iyon derişimi ve zamanın etkisi



Şekil 9.14. AK-KOH ile Cr(III) ağır metal iyonunun adsorpsiyon kapasitesine, sırasıyla 40°C ve 50°C'de başlangıç metal iyon derişimi ve zamanın etkisi

Deneysel sonuçlara göre her bir adsorban için adsorpsiyon kapasitesi Fe(III) giderimine benzer şekilde Cr(III) ağır metal iyonunun çözelti derişiminin artmasıyla birlikte yükselmiştir. Aynı şekilde her bir adsorban için adsorpsiyon kapasitesi temas süresinin artmasıyla yükselmiştir. SS, BC-550 ve AK-KOH ile Fe(III) ağır metal iyonunun adsorpsiyonu 180 dakika sonunda dengeye gelmiş ve denge süresinin sonrasında adsorpsiyonda artış görülmemiştir. Genel olarak her üç adsorban için çalışma sıcaklığının artmasıyla birlikte Cr(III) ağır metal iyonunun adsorpsiyon verimi yükselmiştir.

9.5.3. 2,4-Diklorofenoksiasetik Asit adsorpsiyonu

9.5.3.1.Çözelti pH'ının 2,4-diklorofenoksiasetik asit adsorpsiyonuna etkisi

Susam sapından elde edilen tüm katı ürünlerle 2,4-D adsorpsiyonu denemeleri yapılmıştır. 1 gram adsorban, 50 ppm 2,4-D çözeltisi ve bir saatlik bekleme süresi başlangıç parametreleri olarak belirlenmiştir. Çözelti pH'ının etkisini incelemek amacıyla yedi farklı pH (2-3-4-5-6-7-8) ortamında deneyler gerçekleştirilmiş ve tüm adsorbanlar için en yüksek 2,4-D giderimine pH 2'de ulaşılmıştır. Çizelge 9.8'de bio-char ve aktif karbonlar için pH değerlerine karşılık % giderim değerleri gösterilmiştir.

Çizelge 9.8. Bio-char ve aktif karbonlar için pH değerlerine karşılık % giderim değerleri

pH	% Giderim				
	BC-450	BC-550	BC-700	AK-KOH	AK-ZnCl ₂
2	9,44	6,86	18,10	29,85	72,32
3	5,38	5,52	10,48	3,41	62,02
4	3,60	3,50	9,58	2,33	51,93
5	2,02	2,97	9,58	1,08	49,04
6	1,23	2,24	9,58	0,48	48,77
7	1,01	1,23	7,70	0,33	43,35
8	0,61	0,40	4,04	0,09	42,81

9.5.3.2. Adsorban miktarının 2,4-diklorofenoksiasetik asit adsorpsiyonuna etkisi

Adsorpsiyon süreci üzerine adsorban miktarının etkisi 1-10 g adsorban/L çözelti aralığında denenmiştir. Çizelge 9.9' de 5 adsorban için adsorban miktarına karşılık % giderim ve q_e değerleri gösterilmiştir. Adsorban miktarının artmasıyla birlikte 2,4-D iyonlarının tutunabileceği gözenek sayısının yükseldiğinden % giderim verimi artmıştır. Buna rağmen g adsorban başına adsorplanan mg madde miktarı azaldığından q_e değerinin düştüğü gözlenmiştir. Bu nedenle çalışmanın uygulanabilirliği açısından bütün adsorbanlar için q_e -% giderim uyumu göz önünde bulundurularak uygun adsorban miktarları seçilmiştir.

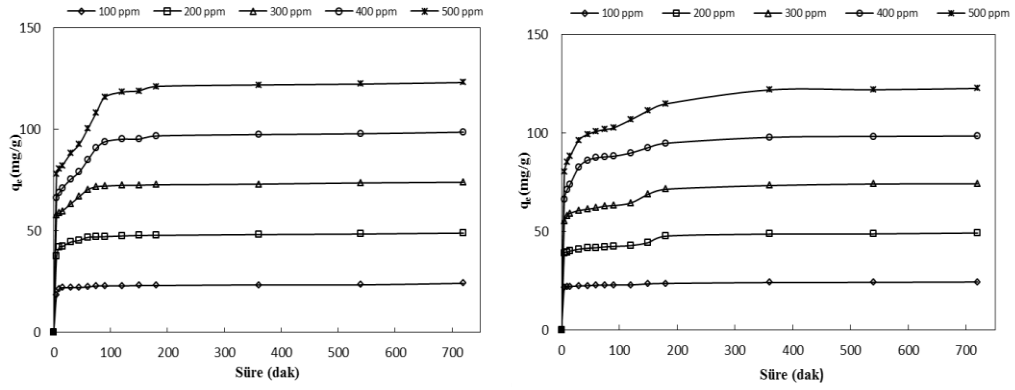
Çizelge 9.9. Tüm adsorbanlar için adsorban miktarına karşılık % giderim ve q_e değerleri

Adsorban Miktarı (g/L)	BC-450		BC-550		BC-700		AK-KOH		AK-ZnCl ₂	
	q_e	%	q_e	%	q_e	%	q_e	%	q_e	%
1	0,74	1,49	1,53	3,05	10,89	21,79	6,57	13,13	71,94	71,94
2	0,47	1,86	0,84	3,34	6,26	25,03	3,44	13,75	43,46	86,93
3	0,33	1,99	0,74	4,44	4,62	27,69	2,55	15,28	30,27	90,80
4	0,25	1,99	0,57	4,55	3,96	31,69	2,28	18,27	23,58	94,31
5	0,29	2,93	0,50	5,02	3,30	33,03	1,88	18,79	19,22	96,12
6	0,26	3,11	0,43	5,19	2,90	34,78	1,80	21,66	16,11	96,64
7	0,37	5,22	0,50	6,96	2,69	37,59	1,73	24,29	13,87	97,07
8	0,35	5,67	0,44	7,02	2,39	38,19	1,52	24,39	12,18	97,44
9	0,46	8,33	0,41	7,42	2,65	47,75	1,46	26,24	10,85	97,69
10	0,48	9,60	0,60	12,00	2,39	47,77	1,33	26,55	9,76	97,55

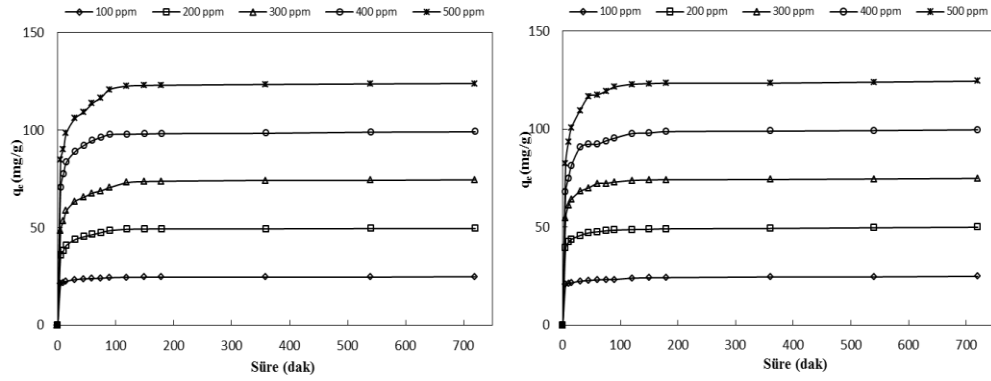
9.5.3.3. Çözelti başlangıç derişimi, temas süresi ve çözelti sıcaklığının 2,4-diklorofenoksiasetik asit adsorpsiyonuna etkisi

Ağır metal adsorpsiyonunda yapılan karşılaştırmanın aynısı 2,4-D adsorpsiyonunda da gerçekleştirilmiştir. Fe(III) ve Cr(III) gideriminin aksine BC-

450, BC-550, BC-700 ve AK-KOH ile yapılan pH ve adsorban miktarı denemeleri düşük verim göstermiştir. Bu nedenle çözelti başlangıç derişimi, temas süresi ve çözelti sıcaklığının 2,4-D adsorpsiyonuna etkisi sadece AK-ZnCl₂ ile gerçekleştirilmiştir. Deneyler 100-200-300-400-500 ppm başlangıç derişimlerinde uygun pH ve adsorban miktarı kullanılarak 20, 30, 40 ve 50°C' ta gerçekleştirilmiş ve denge süresinin belirlenmesi amacıyla 0-720 dk arasında süre denenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 9.15 ve 9.16'da görülmektedir.



Şekil 9.15. AK-ZnCl₂ ile 2,4-D pestisitinin adsorpsiyon kapasitesine, sırasıyla 20°C ve 30°C'de başlangıç metal iyon derişimi ve zamanın etkisi



Şekil 9.16. AK-ZnCl₂ ile 2,4-D pestisitinin adsorpsiyon kapasitesine, sırasıyla 40°C ve 50°C'de başlangıç metal iyon derişimi ve zamanın etkisi

Şekil 9.15 ve 9.16'dan görüldüğü gibi AK-ZnCl₂ adsorbantı için adsorpsiyon kapasitesi çözelti derişiminin artmasıyla birlikte yükselmiştir. Aynı şekilde temas süresinin artmasıyla birlikte yükselmiş, 180 dakika sonunda dengeye gelmiş ve denge süresinin sonrasında adsorpsiyonda artış görülmemiştir.

Çalışma sıcaklığının artmasıyla birlikte adsorpsiyon veriminde çok şiddetli değişimler gerçekleşmese de bir miktar yükselmiştir.

9.6. Adsorpsiyon İzotermi

9.6.1. Fe(III) ve Cr(III) iyonlarının adsorpsiyonunun Langmuir, Freundlich, D-R ve Temkin izoterm eşitliklerine uygulanması

Elde edilen sonuçlar ile çizilen Langmuir, Freundlich, D-R ve Temkin eğrileri Ek-1'de verilmiştir. İzoterm eğrilerinden elde edilen sabitler ve R^2 değerleri Çizelge 9.10, 9.11, 9.12 ve 9.13'te verilmiştir.

Çizelge 9.10. Langmuir izoterm modeli için elde edilen sabitler ve R^2 değerleri

		q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2
SS				
20°C	Fe(III)	35,59	0,048	0,983
	Cr(III)	9,62	0,011	0,975
30°C	Fe(III)	42,55	0,029	0,999
	Cr(III)	13,69	0,006	0,925
40°C	Fe(III)	43,86	0,020	0,969
	Cr(III)	11,25	0,015	0,966
50°C	Fe(III)	35,84	0,028	0,996
	Cr(III)	11,43	0,035	0,999
BC-550				
20°C	Fe(III)	44,84	0,203	0,999
	Cr(III)	21,74	0,163	0,994
30°C	Fe(III)	50,51	0,124	0,994
	Cr(III)	35,71	0,264	0,993
40°C	Fe(III)	62,89	0,060	0,963
	Cr(III)	40,00	0,163	0,996
50°C	Fe(III)	65,36	0,071	0,983
	Cr(III)	43,48	0,141	0,997
AK-KOH				
20°C	Fe(III)	21,69	0,075	0,974
	Cr(III)	17,54	0,033	0,986
30°C	Fe(III)	32,47	0,133	0,978
	Cr(III)	19,05	0,042	0,957
40°C	Fe(III)	37,59	0,626	0,995
	Cr(III)	19,72	0,057	0,988
50°C	Fe(III)	35,97	0,485	0,994
	Cr(III)	19,61	0,114	0,998

İzotermeler incelendiğinde üç adsorban için de sonuçların hem Langmuir hem de Freundlich adsorpsiyon izotermine uyduğu, ancak Langmuir adsorpsiyon izoterminin R^2 değerlerinin daha yüksek olması nedeniyle Langmuir izoterminin daha çok uyduğu görülmektedir. Langmuir izoterminin deneysel verilerle çok iyi uyum göstermesi, adsorban yüzeyindeki aktif noktaların homojen dağılımından olabilir. Çünkü Langmuir izotermi, yüzeyin homojen olduğunu kabul eder (Kalay 2006).

Çizelge 9.11. Freundlich izoterm modeli için elde edilen sabitler ve R^2 değerleri

		n	K_F ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}(\text{mgL}^{-1})^{-1/n}$)	R^2
SSB				
20°C	Fe(III)	3,67	7,363	0,821
	Cr(III)	2,52	0,799	0,939
30°C	Fe(III)	3,21	6,692	0,931
	Cr(III)	1,89	0,471	0,950
40°C	Fe(III)	3,18	6,207	0,943
	Cr(III)	3,36	1,710	0,938
50°C	Fe(III)	3,38	6,022	0,879
	Cr(III)	4,96	3,438	0,977
BC-550				
20°C	Fe(III)	6,84	19,788	0,888
	Cr(III)	5,92	9,403	0,741
30°C	Fe(III)	6,37	20,526	0,926
	Cr(III)	7,87	19,029	0,711
40°C	Fe(III)	4,59	17,574	0,956
	Cr(III)	4,74	14,702	0,683
50°C	Fe(III)	4,38	17,784	0,959
	Cr(III)	3,61	12,566	0,844
AK-KOH				
20°C	Fe(III)	33,44	20,281	0,067
	Cr(III)	3,51	3,517	0,747
30°C	Fe(III)	49,02	31,893	0,015
	Cr(III)	4,05	4,837	0,414
40°C	Fe(III)	28,33	31,059	0,040
	Cr(III)	4,44	5,815	0,597
50°C	Fe(III)	7,46	17,981	0,747
	Cr(III)	5,99	8,215	0,725

Çizelge 9.12. D-R izoterm modeli için elde edilen sabitler ve R² değerleri

		q_m(mg/g)	β(mol²/J²)	E(J/mol)	R²
SSB					
20°C	Fe(III)	31,25	0,000050	100,00	0,669
	Cr(III)	7,05	0,000500	31,62	0,913
30°C	Fe(III)	35,64	0,000060	91,29	0,884
	Cr(III)	8,42	0,000600	28,87	0,920
40°C	Fe(III)	34,42	0,000070	84,52	0,879
	Cr(III)	8,39	0,000200	50,00	0,711
50°C	Fe(III)	31,97	0,000100	70,71	0,984
	Cr(III)	10,04	0,000100	70,71	0,932
BC-550					
20°C	Fe(III)	42,17	0,0000010	707,11	0,972
	Cr(III)	20,25	0,0000070	267,26	0,949
30°C	Fe(III)	44,54	0,0000010	845,15	0,913
	Cr(III)	33,52	0,0000020	500,00	0,913
40°C	Fe(III)	48,76	0,0000010	707,11	0,791
	Cr(III)	37,45	0,0000080	250,00	0,932
50°C	Fe(III)	52,78	0,0000020	500,00	0,885
	Cr(III)	38,09	0,0000070	267,26	0,947
AK-KOH					
20°C	Fe(III)	24,58	0,00000500	316,23	0,163
	Cr(III)	15,69	0,00020000	50,00	0,963
30°C	Fe(III)	34,81	0,00000009	2357,02	0,004
	Cr(III)	17,84	0,00010000	70,71	0,596
40°C	Fe(III)	34,96	0,00000003	4082,48	0,001
	Cr(III)	18,61	0,00009000	74,54	0,853
50°C	Fe(III)	37,57	0,00000400	353,55	0,978
	Cr(III)	18,92	0,00003000	129,09	0,988

Çizelge 9.13. Temkin izoterm modeli için elde edilen sabitler ve R² değerleri

		β	K_T	$b(\text{J/mol})$	R^2
SSB					
20°C	Fe(III)	6,70	0,588	363,47	0,789
	Cr(III)	2,23	0,095	1092,57	0,743
30°C	Fe(III)	8,24	0,370	305,63	0,957
	Cr(III)	3,33	0,052	757,34	0,740
40°C	Fe(III)	8,24	0,303	315,63	0,943
	Cr(III)	2,22	0,214	1174,42	0,780
50°C	Fe(III)	6,86	0,371	391,51	0,928
	Cr(III)	1,79	1,343	1502,67	0,969
BC-550					
20°C	Fe(III)	4,62	54,433	526,87	0,942
	Cr(III)	2,72	18,161	895,59	0,790
30°C	Fe(III)	5,26	38,879	479,19	0,964
	Cr(III)	3,42	211,742	736,81	0,755
40°C	Fe(III)	8,08	4,895	321,97	0,926
	Cr(III)	5,89	6,535	441,29	0,749
50°C	Fe(III)	8,67	4,414	309,62	0,969
	Cr(III)	8,03	2,118	334,46	0,890
AK-KOH					
20°C	Fe(III)	0,56	$1,34 \times 10^{16}$	4307,69	0,049
	Cr(III)	3,43	0,478	709,75	0,784
30°C	Fe(III)	0,05	$8,87 \times 10^{248}$	54883,26	0,001
	Cr(III)	3,13	1,349	803,78	0,418
40°C	Fe(III)	0,47	$4,10 \times 10^{23}$	5508,64	0,006
	Cr(III)	3,20	1,7692	812,32	0,622
50°C	Fe(III)	3,82	76,658	703,73	0,773

9.6.2. 2,4-diklorofenoksiasetik asit adsorpsiyonunun Langmuir, Freundlich, D-R ve Temkin izoterm eşitliklerine uygulanması

Elde edilen sonuçlar ile çizilen Langmuir, Freundlich, D-R ve Temkin eğrileri Ek-2’de verilmiştir. İzoterm eğrilerinden elde edilen sabitler ve R² değerleri Çizelge 9.14’te verilmiştir.

Çizelge 9.14. 2,4-D gideriminde uygulanan izoterm modelleri için elde edilen sabitler ve R^2 değerleri

Langmuir				
	$q_m(\text{mg/g})$	$K_L (\text{L/mg})$	R^2	
20°C	49,02	0,064	0,459	
30°C	166,67	0,036	0,416	
40°C	1250,00	0,015	0,032	
50°C	714,28	0,026	0,071	
Freundlich				
	n	K_F ($\text{mg.g}^{-1}(\text{mgL}^{-1})^{-1/n}$)	R^2	
20°C	0,45	0,563	0,931	
30°C	0,70	3,673	0,941	
40°C	1,01	18,351	0,992	
50°C	0,87	17,916	0,986	
D-R				
	$q_m(\text{mg/g})$	$\beta(\text{mol}^2/\text{J}^2)$	$E(\text{J/mol})$	R^2
20°C	253,53	0,000020	158,11	0,923
30°C	145,56	0,000006	288,67	0,994
40°C	122,64	0,000001	707,106	0,972
50°C	137,11	0,000001	707,106	0,972
Temkin				
	β	K_T	$b(\text{J/mol})$	R^2
20°C	142,36	0,199	17,111	0,959
30°C	1,42	2,495	1769,930	0,941
40°C	61,24	0,945	42,493	0,938
50°C	72,88	0,911	36,846	0,975

Dört izoterm çeşidi aralarında karşılaştırıldığında 20, 30, 40 ve 50°C için R^2 değerleri sırasıyla 0,931, 0,941, 0,922 ve 0,916 bulunarak sonuçların Freundlich izotermi ile iyi bir uyum gösterdiği gözlenmiştir. Yüksek K_F değerleri kolay adsorplanmayı temsil etmektedir. n değerleri ise adsorpsiyon bağının kuvvetli olup olmaması ile ilgilidir.

9.7. Adsorpsiyon Kinetikleri

9.7.1. Fe(III) ve Cr(III) iyonlarının adsorpsiyonunun birinci merteye, ikinci merteye, Elovich modeli ve partikül içi difüzyon modeline uygulanması

Dört kinetik model için çizilen eğriler Ek-3'te verilmiştir. Kinetik eğrilerinden elde edilen sabitler ve R^2 değerleri Çizelge 9.15, 9.16, 9.17 ve 9.18'te verilmiştir. R^2 değerleri incelendiğinde adsorpsiyon kinetiğinin sözde (yalancı) ikinci merteye kinetik modele uyduğu görülmektedir.

Çizelge 9.15. Birinci merteye kinetik model için elde edilen sabitler ve R^2 değerleri

SS								
T(°C)	$q_{e(den)}$ (mg/g)	Fe(III)			Cr(III)			
		k_1 (dak ⁻¹)	q_e (mg/g)	R^2	$q_{e(den)}$ (mg/g)	k_1 (dak ⁻¹)	q_e (mg/g)	R^2
20	34,64	0,037	22,48	0,936	4,28	0,009	1,12	0,923
30	35,07	0,031	16,23	0,972	6,08	0,014	3,94	0,949
40	31,89	0,036	22,48	0,880	6,08	0,013	5,86	0,822
50	29,08	0,025	22,48	0,931	7,59	0,019	3,96	0,949
BC-550								
T(°C)	$q_{e(den)}$ (mg/g)	Fe(III)			Cr(III)			
		k_1 (dak ⁻¹)	q_e (mg/g)	R^2	$q_{e(den)}$ (mg/g)	k_1 (dak ⁻¹)	q_e (mg/g)	R^2
20	19,50	0,031	2,34	0,984	11,48	0,026	3,65	0,938
30	19,84	0,029	3,93	0,855	12,01	0,016	1,38	0,882
40	19,52	0,014	1,35	0,855	11,45	0,018	0,68	0,931
50	19,48	0,020	1,04	0,951	11,64	0,012	0,68	0,944
AK-KOH								
T(°C)	$q_{e(den)}$ (mg/g)	Fe(III)			Cr(III)			
		k_1 (dak ⁻¹)	q_e (mg/g)	R^2	$q_{e(den)}$ (mg/g)	k_1 (dak ⁻¹)	q_e (mg/g)	R^2
20	20,74	0,058	5,23	0,971	13,78	0,037	13,79	0,963
30	31,11	0,046	13,96	0,961	14,07	0,017	13,56	0,928
40	36,54	0,024	2,84	0,934	16,34	0,027	12,69	0,932
50	35,06	0,024	10,82	0,972	18,99	0,015	26,26	0,987

Her üç adsorban ile yapılan adsorpsiyon sonuçlarının dört kinetik modele uygulanması sonucunda 0,99-0,98 korelasyon katsayıları (R^2) ile Fe(III) ve Cr(III) ağır metallerinin adsorpsiyonunun kemisorpsiyon mekanizmasını tanımlayan ikinci mertebe kinetik modele daha uygun olduğu görülmektedir.

Çizelge 9.16. İkinci mertebe kinetik model için elde edilen sabitler ve R^2 değerleri

SS								
T(°C)	q_{e(den)} (mg/g)	Fe(III)			Cr(III)			
		k₂ (mol⁻¹.dak⁻¹)	q_e (mg/g)	R²	q_{e(den)} (mg/g)	k₂ (mol⁻¹.dak⁻¹)	q_e (mg/g)	R²
20	34,64	0,003	36,36	0,997	4,28	0,064	4,03	0,999
30	35,07	0,005	36,10	0,999	6,08	0,009	5,94	0,964
40	31,89	0,006	32,68	0,998	6,07	0,004	5,92	0,811
50	29,08	0,012	29,24	0,999	7,59	0,012	7,77	0,994
BC-550								
T(°C)	q_{e(den)} (mg/g)	Fe(III)			Cr(III)			
		k₂ (mol⁻¹.dak⁻¹)	q_e (mg/g)	R²	q_{e(den)} (mg/g)	k₂ (mol⁻¹.dak⁻¹)	q_e (mg/g)	R²
20	19,50	0,038	19,65	0,999	11,48	0,020	11,63	0,998
30	19,84	0,021	19,96	0,998	12,01	0,020	12,05	0,998
40	19,52	0,059	19,61	0,999	11,45	0,105	11,49	0,999
50	19,48	0,076	19,45	0,999	11,64	0,109	11,63	0,999
AK-KOH								
T(°C)	q_{e(den)} (mg/g)	Fe(III)			Cr(III)			
		k₂ (mol⁻¹.dak⁻¹)	q_e (mg/g)	R²	q_{e(den)} (mg/g)	k₂ (mol⁻¹.dak⁻¹)	q_e (mg/g)	R²
20	20,74	0,027	21,14	0,999	13,78	0,002	16,64	0,977
30	31,11	0,005	32,46	0,996	14,07	0,001	16,13	0,906
40	36,54	0,043	36,23	0,999	16,34	0,004	17,39	0,980
50	35,06	0,009	34,24	0,999	18,99	0,002	21,55	0,984

Çizelge 9.17. Elovich kinetik model için elde edilen sabitler ve R² değerleri

SS						
T(°C)	Fe(III)			Cr(III)		
	β (g/mg)	α (mg/g.dak)	R²	β (g/mg)	α (mg/g.dak)	R²
20	0,215	58,493	0,946	3,702	4009,285	0,916
30	0,253	210,909	0,983	1,211	2,802	0,845
40	0,283	220,655	0,977	0,986	0,481	0,758
50	0,535	70790,36	0,971	0,820	3,648	0,956
BC-550						
T(°C)	Fe(III)			Cr(III)		
	β (g/mg)	α (mg/g.dak)	R²	β (g/mg)	α (mg/g.dak)	R²
20	1,719	1,5x10 ¹²	0,947	1,203	4728,684	0,961
30	1,540	4,9x10 ¹⁰	0,808	3,312	1,8x10 ¹⁴	0,883
40	1,885	3,2x10 ¹³	0,840	6,242	7,8x10 ²⁷	0,916
50	3,629	7,5x10 ²⁷	0,972	5,379	1,1x10 ²⁴	0,944
AK-KOH						
T(°C)	Fe(III)			Cr(III)		
	β (g/mg)	α (mg/g.dak)	R²	β (g/mg)	α (mg/g.dak)	R²
20	0,567	3870,387	0,906	0,279	1,428	0,928
30	0,184	22,811	0,848	0,325	1,048	0,884
40	1,382	3,5x10 ¹⁹	0,959	0,399	8,196	0,893
50	0,293	811,393	0,992	0,215	2,143	0,929

Çizelge 9.18. Partikül içi difüzyon modeli için elde edilen sabitler ve R² değerleri

SS				
T(°C)	Fe(III)		Cr(III)	
	k _p (mmol/g.dk ^{1/2})	R ²	k _p (mmol/g.dk ^{1/2})	R ²
20	1,5490	0,937	0,0917	0,942
30	1,2910	0,935	0,2930	0,948
40	1,1267	0,885	0,3675	0,888
50	0,5969	0,883	0,3967	0,904

BC-550				
T(°C)	Fe(III)		Cr(III)	
	k _p (mmol/g.dk ^{1/2})	R ²	k _p (mmol/g.dk ^{1/2})	R ²
20	0,1939	0,939	0,2780	0,960
30	0,2262	0,875	0,1020	0,911
40	0,1600	0,689	0,0540	0,954
50	0,0906	0,937	0,0600	0,886

AK-KOH				
T(°C)	Fe(III)		Cr(III)	
	k _p (mmol/g.dk ^{1/2})	R ²	k _p (mmol/g.dk ^{1/2})	R ²
20	0,6796	0,787	1,1698	0,885
30	2,1049	0,744	1,0702	0,955
40	0,3038	0,986	0,8721	0,968
50	1,3826	0,952	1,5059	0,867

9.7.2. 2,4-diklorofenoksiasetik asit adsorpsiyonunun birinci merteye, ikinci merteye, Elovich modeli ve partikül içi difüzyon modeline uygulanması

Elde edilen sonuçlar ile çizilen birinci merteye, ikinci merteye, Elovich modeli ve partikül içi difüzyon eğrileri Ek-4’de verilmiştir. Kinetik eğrilerinden elde edilen sabitler ve R² değerleri Çizelge 9.19’te verilmiştir.

Çizelge 9.19. 2,4-D gideriminde uygulanan kinetik modelleri için elde edilen sabitler ve R² değerleri

1. Mertebe				
	q_e(den) (mg/g)	k₁ (dak⁻¹)	q_e (mg/g)	R²
20°C	48,24	0,018	6,742	0,918
30°C	48,55	0,008	11,196	0,731
40°C	49,37	0,035	18,458	0,984
50°C	49,39	0,020	7,181	0,962
2. Mertebe				
	q_e(den) (mg/g)	k₂ (mol⁻¹.dak⁻¹)	q_e (mg/g)	R²
20°C	48,24	0,010	48,309	0,999
30°C	48,55	0,005	46,296	0,995
40°C	49,37	0,005	50,251	0,999
50°C	49,39	0,009	49,505	0,999
Elovich				
	β (g/mg)	α (mg/g.dak)	R²	
20°C	0,369	1031309,2	0,931	
30°C	0,548	391675037,1	0,769	
40°C	0,248	6254,6	0,983	
50°C	0,378	2507230,6	0,965	
Partikül içi difüzyon				
	k_p (mmol/g.dk^{1/2})	R²		
20°C	0,779	0,787		
30°C	0,609	0,878		
40°C	1,193	0,879		
50°C	0,765	0,829		

Ağır metal adsorpsiyon kinetiğinin sonuçlarına benzer olarak, yapılan adsorpsiyonların sonuçlarının dört kinetik modele uygulanması sonucunda en yüksek R^2 değerlerinin ikinci mertebe kinetik modeli ile elde edilmesi adsorpsiyonunun kemisorpsiyon mekanizmasını tanımlamıştır.

9.8. Adsorpsiyon Termodinamiği

9.8.1. Fe(III) ve Cr(III) iyonlarının adsorpsiyonunun termodinamiği

Termodinamik sabitlerin belirlenmesi amacıyla her adsorban ve giderilecek kirletici için çizilen eğri Ek-5'te verilmiştir. Hesaplanan termodinamik sabitler ise Çizelge 9.20, 9.21 ve 9.22'te verilmiştir.

Çizelge 9.20. SS ile Fe(III) ve Cr(III) iyonlarının adsorpsiyonu için hesaplanan termodinamik parametreler

T (°C)	Fe(III)			Cr(III)		
	ΔG° (kJ/mol)	ΔS° (J/molK)	ΔH° (kJ/mol)	ΔG° (kJ/mol)	ΔS° (J/molK)	ΔH° (kJ/mol)
20	-13,67			-9,88		
30	-14,21	51,54	1,42	-10,32	115,71	24,31
40	-14,73			-11,87		
50	-15,21			-13,26		

Çizelge 9.20'de görüldüğü gibi her iki ağır metal adsorpsiyonu için pozitif entalpi değeri adsorpsiyon sürecinin endotermik olduğunu göstermektedir. Elde edilen ΔG° değerlerinin negatif olması sürecin kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir. Pozitif ΔS° değerleri adsorplanan türün serbestlik derecesindeki artmaya işaret eder.

Çizelge 9.21. BC-550 ile Fe(III) ve Cr(III) iyonlarının adsorpsiyonu için hesaplanan termodinamik parametreler

T (°C)	Fe(III)			Cr(III)		
	ΔG° (kJ/mol)	ΔS° (J/molK)	ΔH° (kJ/mol)	ΔG° (kJ/mol)	ΔS° (J/molK)	ΔH° (kJ/mol)
20	-14,81			-14,62		
30	-15,74	91,62	12,06	-16,57	173,31	35,98
40	-16,43			-18,78		
50	-17,64			-19,61		

Çizelge 9.21’de görüldüğü gibi her iki ağır metal adsorpsiyonu için pozitif entalpi değeri adsorpsiyon sürecinin endotermik olduğunu göstermektedir. SS ile Fe(III) ve Cr(III) giderimine benzer olarak elde edilen ΔG° değerlerinin negatif olması sürecin kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir. Pozitif ΔS° değerleri adsorplanan türün serbestlik derecesindeki artmaya işaret eder.

Çizelge 9.22. AK-KOH ile Fe(III) ve Cr(III) iyonlarının adsorpsiyonu için hesaplanan termodinamik parametreler

T (°C)	Fe(III)			Cr(III)		
	ΔG° (kJ/mol)	ΔS° (J/molK)	ΔH° (kJ/mol)	ΔG° (kJ/mol)	ΔS° (J/molK)	ΔH° (kJ/mol)
20	-9,09			-12,96		
30	-10,70	93,92	18,11	-13,53	128,74	25,08
40	-11,64			-14,97		
50	-11,85			-16,83		

Çizelge 9.22’de görüldüğü gibi elde edilen ΔG° değerleri sıfırdan küçüktür. Her iki ağır metal adsorpsiyonu için entalpi değeri pozitif ve adsorpsiyon süreci endotermiktir.

9.8.2. 2,4-diklorofenoksiasetik asit adsorpsiyonunun termodinamiği

Termodinamik sabitlerin belirlenmesi amacıyla her adsorban ve giderilecek kirletici için çizilen eğri Ek-6'da verilmiştir. Hesaplanan termodinamik sabitler ise Çizelge 9.23'te verilmiştir.

Çizelge 9.23. AK-ZnCl₂ ile 2,4-D adsorpsiyonu için hesaplanan termodinamik parametreler

T (°C)	ΔG° (kJ/mol)	ΔS° (J/molK)	ΔH° (kJ/mol)
20	-21,51		
30	-22,75		
40	-25,74	184,01	32,51
50	-26,63		

Çizelge 9.23'de görüldüğü gibi ΔG° değerlerinin negatif olması prosesin kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir. Pozitif entalpi değeri adsorpsiyon sürecinin endotermik olduğunu göstermektedir. Pozitif ΔS° değerleri adsorplanan türün serbestlik derecesindeki artmaya işaret eder.

Gaz veya sıvı fazdaki atom, iyon veya moleküller bir katı yüzeyine adsorplandıklarında hareketlerinde bir azalma olur ve negatif entropi değerine sahip olurlar. Ancak çözelti ortamında adsorpsiyon durumlarında entropi değişimi bazen pozitif olabilmektedir. Entropi değerinin pozitif olması, adsorban ile adsorbat arasındaki etkileşimin neticesi olarak bazı yapısal değişimlerin olabileceğine işaret etmektedir. Literatürde bu bulguyu destekleyen çalışmalar da mevcuttur (Fan ve ark. 2008; AL-Othman ve ark. 2012; Akar ve ark. 2010).

10. GENEL SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Yüksek Lisans çalışması kapsamında elde edilen genel sonuçlar aşağıda verilmiştir;

- Biyokütle olarak seçilen susam sapının ısıl ve kimyasal aktivasyonu ile bio-char ve aktif karbonlar elde edilmiştir.
- Hammaddenin ve elde edilen katı ürünlerin SEM ve FT-IR aletsel yöntemleri ile karakterizasyonu yapılmıştır.
- Hammadde ve katı ürünlerin SEM görüntüsü ile karşılaştırıldığında gerek kimyasalların gerekse ısıtma işleminin yüzeyde gerçekleştirdiği değişimler sonucunda kapalı olan kanalların açılarak gözenek oluşturduğu saptanmıştır.
- Hammadde ve elde edilen katı ürünlerin tümünün çözeltilerden Fe(III), Cr(III) ve 2,4-D adsorplama kapasitesi incelenmiştir.
- Hammadde ve elde edilen katı ürünlerin tümünün çözeltilerden Fe(III), Cr(III) ve 2,4-D'i adsorplama kapasitesi üzerine çözelti pH'ı ve adsorban miktarının etkileri incelenmiştir.
- Çözelti pH'ının etkisi incelendiğinde tüm adsorbanlar için en yüksek Fe(III) giderimine pH 2,77'de, en yüksek Cr(III) giderimine pH 4'te ve en yüksek 2,4-D giderimine pH 2'de ulaşılmıştır.
- Çözelti pH'ı uygun değerlerde sabit tutulduğunda, adsorban miktarının etkisinin incelenmesi amacıyla yapılan deneylerde adsorplanma yüzdesinin adsorban miktarının artmasıyla birlikte arttığı gözlenirken, q_e değerlerinin düştüğü belirlenmiştir. Bu nedenle çalışmanın uygulanabilirliği açısından bütün adsorbanlar için q_e -% giderim uyumu göz önünde bulundurularak uygun adsorban miktarları seçilmiştir.
- Üç bio-char karşılaştırıldığında Fe(III) ve Cr(III) ağır metallerinin giderimleri arasında büyük farklılıklar görülmemiştir. Bu nedenle literatür bulguları incelenmiş ve piroliz işlemi sonucu sıvı verimi en yüksek sıcaklık olan 550°C'ta elde edilen bio-char ile giderim işlemine devam edilmiştir. Aynı şekilde aktif karbonlar kendi aralarında kıyaslandığında

Fe(III) ve Cr(III) adsorpsiyonunda AK-KOH aktif karbonunun daha verimli olduğu belirlenmiştir. Ayrıca karşılaştırma yapılabilmesi amacıyla susam sapı ile biyosorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir.

- 2,4-D adsorpsiyonunda BC-450, BC-550, BC-700 ve AK-KOH ile yapılan pH ve adsorban miktarı denemeleri düşük verim göstermiştir. Bu nedenle çözelti başlangıç derişimi, temas süresi ve çözelti sıcaklığının 2,4-D adsorpsiyonuna etkisi sadece AK-ZnCl₂ ile gerçekleştirilmiştir.
- Yapılan tüm çözelti başlangıç derişimi, temas süresi ve çözelti sıcaklığı deneyleri için adsorpsiyon kapasitesi çözelti derişiminin artmasıyla birlikte yükselmiştir.
- Tüm adsorbanlar için denge süreleri belirlenmiştir.
- Adsorpsiyon sıcaklığının 20°C'den 50°C'ye artmasıyla Fe(III) ve Cr(III) iyonlarının verimi yükselmiş, 2,4-D gideriminde belirgin bir değişim olmamakla birlikte adsorpsiyon yüzdelерinin arttığı görülmüştür.
- Fe(III) ve Cr(III) iyonlarının adsorpsiyon sonuçları Langmuir, Freundlich, D-R ve Temkin izoterm eşitliklerine uygulanmıştır. İzotermeler incelendiğinde üç adsorban için de sonuçların Langmuir izotermine daha çok uyduğu görülmüştür.
- AK-ZnCl₂ ile 2,4-D adsorpsiyon sonuçları Langmuir, Freundlich, D-R ve Temkin izotermelerine uygulanmış ve dört izoterm çeşidi aralarında karşılaştırıldığında 20, 30, 40 ve 50°C için R² değerlerinin Freundlich izotermi ile iyi bir uyum gösterdiği saptanmıştır.
- Her üç adsorban ile yapılan adsorpsiyon sonuçları birinci mertebe, ikinci mertebe, Elovich modeli ve partikül içi difüzyon modeline uygulanmıştır. Dört kinetik modele uygulanması sonucunda 0,99-0,98 korelasyon katsayıları (R²) ile Fe(III) ve Cr(III) ağır metallerinin adsorpsiyonunun kemisorpsiyon mekanizmasını tanımlayan ikinci mertebe kinetik modele daha uygun olduğu belirlenmiştir.
- Ağır metal adsorpsiyon kinetiğinin sonuçlarına benzer olarak 2,4-D adsorpsiyon kinetiğinin ikinci mertebe kinetik modele daha uygun olduğu görülmüştür.

- Adsorpsiyonun termodinamiği incelendiğinde tüm Fe(III), Cr(III) ve 2,4-D adsorpsiyonu için ΔH° 'nin pozitif değerlerde hesaplanması adsorpsiyonun endotermik olduğunu, ΔG° değerlerinin negatif olması süreçlerin kendiliğinden gerçekleştiğini ve ΔS° değerlerinin pozitif olması adsorplanan türlerin serbestlik derecesinin arttığını göstermektedir.
- Uygun koşullarda çalışıldığında susam sapı biyokütlesinden elde edilen bio-char ve aktif karbonların atık sulardan ağır metallerin ve 2,4-D türü pestisitlerin gideriminde kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

Susam Türkiye’de tarımı yapılan en önemli yağ bitkilerinden birisidir. Üretim sonucu yağlı tohumlarından ayrılan susam sapı genelde kullanılmadan atılmakta ya da yakılarak giderilmeye çalışılmaktadır. Oldukça fazla miktarda olan bu atığın ekonomiye kazandırılması gerekmektedir. Çevre açısından zararlı etkileri olan endüstriyel atıklardaki ağır metal ve pestisit gibi maddelerin giderimi için adsorpsiyon oldukça başarılı bir yöntemdir. Susam sapı gibi tarımsal atıklardan adsorpsiyon kapasitesi yüksek adsorban üretimi mümkündür. Elde edilen sonuçlara dayanılarak tarımsal atık esaslı aktif karbonlar ve bio-charlar ticari adsorban sınıfına girebilir ve ticari karbonların yerine ekonomik olarak tercih edilebilir. Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar gerçeğe dönüştürülürse, bitkilerden üretilen adsorbanlar kullanılarak ağır metal ve pestisit gideriminde yüksek verimler elde edilebilir ayrıca birçok pahalı metot yerine kullanılabilir.

Çalışmada maliyet hesabı yapılmamıştır. Bu bir başka çalışmada araştırma konusu olabilir.

KAYNAKLAR

Akar, T, Çelik, S., Akar, T. (2010) “Biosorption performance of surface modified biomass obtained from *Pyraecantha coccinea* for the decolorization of dye contaminated solutions” *Chemical Engineering Journal*, **160**, 466–472.

Akikol, İ. (2005) “*Farklı aktivasyon yöntemleriyle geliştirilen aktif karbonlar ile sudan ağır metal giderimi*”, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

AL-Othman, Z.A., Ali R., Naushad, M. (2012) “Hexavalent chromium removal from aqueous medium by activated carbon prepared from peanut shell: Adsorption kinetics, equilibrium and thermodynamic studies” *Chemical Engineering Journal*, **184**, 238– 247.

Alacabey, İ. (2006) “*Bazı ağır metallerin (Kobalt, Krom Kadmiyum) doğal ve aktive edilmiş Çaldıran diatomiti (Çaldıran/Van) üzerindeki adsorpsiyon denge çalışmaları*”, Yüksek Lisans Tezi, Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.

Almansa C, Molina-Sabio M, Rodriguez-Reinoso F. (2004) “Adsorption of methane into ZnCl₂-activated carbon derived discs” *Micropor Mesopor Mat*, **76 (1-3)**, 185-191.

Anonim, (2000) United States Environmental Protection Agency, Office of Water Washington, D.C.

Anonim, (2001) Metal Madenler Alt Komisyonu Krom Çalışma Grubu Raporu, “*Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı*”, DPT: 2626 - ÖİK: 637, Ankara.

Anonim, (2005) Argonne National Laboratory, “*Chromium*”, EVS Human Health Fact Sheet, Ağustos.

<http://www.ead.anl.gov/pub/doc/chromium.pdf>

Anonim, (2008) MEGEP (Mesleki Eğitim Ve Öğretim Sisteminin G¼çlendirilmesi Projesi) Kimya Teknolojisi Metaller 2, Ankara.

Anonim 1, “T¼rkiye ve krom”

http://www.mta.gov.tr/mta_web/kutuphane/mtadergi/3_4.pdf

Anonim 2,

<http://tr.wikipedia.org/wiki/Demir>

Anonim 3,

<http://www.mm.anadolu.edu.tr/kimya/deneyler1/Deney6.pdf>

Anonim 4,

http://www.biokimaritma.com/Evsel_Nitelikli_Atyksularyn_Arytym_Yontemleri.pdf

Anonim 5,

<http://www.galopat.com/faydalibilgiler/performansatlarindakromelementininonemi.pdf>

Aslan, S., Bozkurt, Z. ve Tekeli, A.N., (2007) “Removal OF Cu (II), Ni (II), Cd (II) and Cr (VI) ions from aqueous solutions by biosorption processes”, *M¼hendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, **25-2**, 209-222.

Ateş, A. (2006) “*Otomotiv end¼strisi atıksularındaki ağır metallerin klinoptilolit kullanılarak adsorpsiyonla giderilmesi*”, Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstit¼s¼, Sakarya.

Ayar, E. (2009) “*Bentonit kili kullanılarak su ortamından fosforun adsorpsiyon ile giderimi*”, Yüksek Lisans Tezi, S¼leyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstit¼s¼, Isparta.

- Ayar, N., Bilgin, B. ve Atun, G. (2008) “Kinetics and equilibrium studies of the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid adsorption on bituminous shale”, *Chemical Engineering Journal*, **138**, 239–248.
- Aygün, A. (2002) “Yerli doğal hammaddelerden aktif karbon üretimi ve adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Bhattacharya, A.K., Mandal, S.N. ve Das, S.K. (2006) “Adsorption of Zn(II) from aqueous solution by using different adsorbents”, *Chemical Engineering Journal*, **123**, 43–51.
- Bilgili, M.S. (2006) “Adsorption of 4-chlorophenol from aqueous solutions by xad-4 resin: Isotherm, kinetic, and thermodynamic analysis” *Journal of Hazardous Materials*, **137**, 157–164.
- Boysan, F. (2008) “Poliüre-poliamin reçinesi kullanılarak atık sulardaki ağır metal kirliliğinin adsorpsiyonla gideriminin incelenmesi”, Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- Bradberry, S.,M., Watt, E., B., Proudfoot, A., T., Vale, J., A. (2000) “Mechanisms of toxicity, clinical features, and management of acute chlorophenoxy herbicide poisoning: a review” *Clinical Toxicology*, **38 (2)**, 111-122.
- Bridgewater, A.V. ve Bridge, S.A. (1991) “A review of pyrolysis and pyrolysis technologies, biomass pyrolysis liquids upgrading and utilisation”, A.V., Bridgewater ve G.Grassi (Eds), Elsevier Applied Science, London, 11-92.
- Bütün, M. (2006) “Sulardaki kurşun iyonunun dolgulu kolonda atkestenesi ile adsorpsiyonu”, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Clark, R.M. ve Lykins, Jr.B.W. (1989) “Granul activated carbon desing operation and cost”, Second Edition, Lewis Publo, Michigan.
- Crittenden, B. Ve Thomas, W.J. (1998) “Adsorption Technology & Design”,1. Baskı, Butterworth-Heinemann Yayınevi, Oxford.

- Çakmakçı, M. (2006) “Sulardaki Fe (II) konsantrasyonu ile filtre yük kayıpları arasındaki ilişkinin araştırılması”, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Çalta, M. ve Canpolat, Ö. (2002) “Hazar Gölü’nden yakalanan *Capoeta capoeta umbla* (Heckel, 1843)’da bazı ağır metal miktarlarının tespiti”, *Fırat Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, **14(1)**, 225-230.
- Çaylak, E. (2007) “Ucuz adsorban kullanımıyla sulardan Cr(VI), fenol ve boyar maddelerin uzaklaştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Çırakoğlu, S. (2008) “Zn⁺²’nin valeks tanin reçinesiyle adsorpsiyonu ve geri kazanılması”, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- Çiftçi, H. (2007) “Çeşitli biyolojik ve çevre örneklerindeki kobalt, bakır, nikel ve demir gibi eser elementlerin yüksek performanslı sıvı kromatografisi ile tayini”, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- Daifullah, A.A.M., Girgis, B.S. ve Gada, H.M.H. (2004) “A study of the factors affecting the removal of humic acid by activated carbon prepared from biomass material” *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **235**, 1-10.
- Dermanlı, Y. (2006) “Gıda fabrikasyon atıklarından aktif karbon üretimi ve soya yağını ağartma performansının incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Doğan, N. B. (2008) “Filtrasyonla demir giderimi ile partikül sayı ve büyüklüğü arasındaki ilişkinin araştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Duku, M.H., Gu, S. ve Hagan, E.B. (2011) “Biochar production potential in Ghana—A review”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **15**, 3539–3551.

- Erdoğan, N. (2005) “Birlikte çöktürme ile eser düzeydeki bazı metal iyonlarının zenginleştirilmesi ve AAS ile tayinleri” Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.
- Ergençoğlu, V. (2008) “Erimiş karbonatlı yakıt hücrelerinde kullanılan katı elektrolit yapı maddesinin sentezi ve karakterizasyon çalışmaları” Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Fan, T., Liu, Y., Feng, B., Zeng, G., Yang, C., Zhou, M., Zhou, M., Tan, Z., Wang X. (2008) “Biosorption of cadmium(II), zinc(II) and lead(II) by *Penicillium simplicissimum*: Isotherms, kinetics and thermodynamics” *Journal of Hazardous Materials*, **160**, 655–661.
- FAO (2010) İstatistik Bölümü İnternet Sitesi, <http://faostat.fao.org/site/339/default.aspx>
- Fawell, J.K., Lund, U. ve Mintz, B. (2004) “*Chromium in Drinking-water. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking Water Quality*”.
- Figueiredo, J.L. ve Moulijn, J.A., (1986) “*Carbon and Coal Gasification Science and Technology*”, NATO ASI Series, Martinus Nijhoff Publishers, Hollanda.
- Gerhartz, W. (1986) “*Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry*”, 124-140, Almanya.
- Gezer, F.G. (2006) “*Tarım ilaçlarının zararlı etkilerinin iyon değiştiricilerle giderilmesi*” Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- Gonzalez, J.F., Roman, S., Encinar, J.M. ve Martinez G. (2009) “Pyrolysis of various biomass residues and char utilization for the production of activated carbons”, *Journal of Analytical Applied Pyrolysis*, **85**, 134–141.

- Göde, F. (2002) “Reçinelerle ağır metal adsorpsiyonu ve atık sulara uygulanması”, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Guerrero, F.P. (1992) “Pesticides-Thirty Years Since Silent Spring”, Diane Publishing Co., U.K.
- Gutierrez, L.G. ve Moreno-Pirajan J.C. (2008) “Pb(II) and Cr(VI) adsorption from aqueous solution on activated carbons obtained from sugar cane husk and sawdust”, *Journal of Analytical Applied Pyrolysis*, **81**, 278–284
- Gündüz, T. “*Instrumental Analiz*”, 9. Baskı, FT-IR: 321-399, AAS: 533-597, Gazi Kitabevi, Ankara, 2005.
- Güngör, B. (2007) “2,4-diklorofenoksiasetik asitin immobilize *Pseudomonas putida* ile biyokimyasal yıkımının incelenmesi” Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Hanif, M.A., Nadeem, R., Bhatti, H.N., Ahmad, N.R. ve Ansari, T.M. (2007) “Ni(II) biosorption by *Cassia fistula* (Golden Shower) biomass, *Journal of Hazardous Materials*, **B139**, 345-355.
- İleri, R., Sümer, B., Şengörür, B. (1993) “Biyosorpsiyon kinetiği ve izotermelerinin araştırılması”, *Çevre Dergisi*, **7**, 39-45.
- Kalay, B. (2006) “Sulu çözeltilerden Cu^{+2} 'nin kaolinit yüzeyine adsorpsiyonu” Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.
- Karaboyacı, M. (2010) “Modifiye edilmiş lignoselülozikler ile ağır metal adsorpsiyonu”, Doktora Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- Karacanlı, S. (2011) “Haşhaş sapı ile bazı ağır metallerin uzaklaştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.

- Karagöz, S., Tay, T., Ucar, S. ve Erdem, M. (2008) “Activated carbons from waste biomass by sulfuric acid activation and their use on methylene blue adsorption” *Bioresource Technology*, **99**, 6214–6222.
- Karakaya, G. (2008) “Atık sulardan bakır(II) ve kobalt(III) iyonlarının adsorpsiyon metoduyla uzaklaştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya.
- Kayacan, S. (2007) “Kömür ve koklarla sulu çözeltilerden boyar maddelerin uzaklaştırılması” Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Khalil, L.B. (1996) “Adsorption characteristics of activated carbon obtained from rice husks by treatment with phosphoric acid”, *Adsorption Science & Technology*, **13**, 317–325.
- Kılıç, M. (2009) “*Euphorbia rigida*’dan elde edilen aktif karbonun sulu çözeltilerdeki adsorpsiyon özelliklerinin ve kinetiğinin incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Kılıç, M., Keskin, M.E. ve Mazlum, S. (2005) “Aktif çamur biyosorpsiyon özelliği ile atık sulardan Pb(II) iyonunun uzaklaştırılmasının incelenmesi,” *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, **9 (1)**, 112-117.
- Krishnan K.A., Sreejalekshmi, K.G. ve Baiju, R.S. (2011) “Nickel(II) adsorption onto biomass based activated carbon obtained from sugarcane bagasse pith,” *Bioresource Technology*, **102**, 10239–10247.
- Krishnani, K.K., Meng, X., Christodoulatos, C. ve Boddu, V.M. (2008) “Biosorption mechanism of nine different heavy metals onto biomatrix from rice husk”, *Journal of Hazardous Materials*, **153**, 1222–1234.
- Küçükgül, E.Y. (2004) “Ticari Aktif Karbon Üretimi ve Özelliklerinin Belirlenmesi”, *DEÜ Mühendislik Fak. Fen ve Mühendislik Dergisi*, **3**, 41-56, İzmir.

- Lesmana, S.O., Febriana, N., Soetaredjo, F.E., Sunarso, J. ve Ismadji, S. (2009) “Studies on potential applications of biomass for the separation of heavy metals from water and wastewater,” *Biochemical Engineering Journal*, **44**, 19–41.
- Lessier, M.C., Shull, J.C. ve Miller, D.J. (1994) “Activated carbon from cherry stones”, *Carbon*, **30**, 1493–1498.
- Liu, W.J., Zeng, F.X., Jiang, H ve Zhang, X.S. (2011) “Preparation of high adsorption capacity bio-chars from waste biomass” *Bioresource Technology*, **102**, 8247–8252.
- Marsh, H. ve Rodríguez-Reinoso, F. (2006) “Activation Processes (Chemical)” *Activated carbon*, Elsevier, 322-365.
- Mohan, D., Rajput, S., Singh, V.K., Steele P.H. ve Pittman Jr., C.U. (2011) “Modeling and evaluation of chromium remediation from water using low cost bio-char, a green adsorbent”, *Journal of Hazardous Materials*, **188**, 319–333.
- Mohan, D., Singh, K.P. ve Singh, V.K. (2006) “Trivalent chromium removal from wastewater using low cost activated carbon derived from agricultural waste material and activated carbon fabric cloth”, *Journal of Hazardous Materials*, **B135**, 280–295.
- Mui, E.L.K., Cheung, W.H., Valix, M. ve McKay, G. (2010) “Dye adsorption onto char from bamboo”, *Journal of Hazardous Materials*, **177**, 1001–1005.
- Mutluay, H. ve Demirak, A. (1996) “Su Kimyası”, Beta basım yayım dağıtım A.Ş., 83- 94.
- Müler, R.H. ve Mehnert, W. (1997) “*Particle and Surface Characterization Methods*”, Medpharm Scientific Publishers, Stuttgart.
- Nahil, M.A. ve Williams, P.T. (2012) “Pore characteristics of activated carbons from the phosphoric acid chemical activation of cotton stalks”, *Biomass and Bioenergy*, **37**, 142-149.

- Nakiboğlu, T. (2005) “*Deri endüstrisi atıksularından kromun çeşitli alglerle biyosorpsiyonu*”, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- Nakiboğlu, T. ve. Sevindir, H.C. (2006) “*Deri endüstrisi atıksularından kromun çeşitli alglerle biyosorpsiyonu*”, *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, **10-2**, 284-291.
- Namasivayam, C. ve Sangeetha, D. (2006) “*Recycling of agricultural solid waste, coir pith: removal of anions, heavy metals, organics and dyes from water by adsorption onto ZnCl₂ activated coir pith carbon*”, *Journal of Hazardous Materials*, **135**, 449–452.
- Ngah, W.S.W. ve Hanafiah, M.A.K.M. (2008) “*Adsorption of copper on rubber (Hevea brasiliensis) leaf powder: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies*”, *Biochemical Engineering Journal*, **39**, 521–530.
- Nguyen, C., Ahmadpour, A. ve Do, D.D. (1995) “*Effects of gasifying agents on the characterization of nut shell-derived activated carbon*”, *Adsorption Science & Technology*, **12**, 247–258.
- Njokua, V.O. ve Hameed, B.H. (2011) “*Preparation and characterization of activated carbon from corncob by chemical activation with H₃PO₄ for 2,4-dichlorophenoxyacetic acid adsorption*” *Chemical Engineering Journal*, **173**, 391– 399.
- Noll, K.E., Gaunaris, V. ve Hau, W. S. (1992) “*Adsorption technology for air and water pollution control*”, Lewis Publishers INC., Michigan, USA, 348.
- Nyazi, K., Yaacoubı, A., Baçaoui, A., Bennouna, C., Dahbi, A., Rivera-Utrilla, J. ve Moreno-Castilla, C. (2005) “*Preparation and characterization of new adsorbent materials from the olive wastes*”, *Journal de Physique IV France*, **123**, 121–124.

- Okumuş, E. (2007) “*Küçükçekmece Gölü sedimentinde ağır Metal (Zn^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+}) adsorpsiyonu*”, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Öz, M. ve Karasu, A. (2010) “Bazı susam (*Sesamum indicum L.*) çeşit ve hatlarının bursa koşullarında performanslarının belirlenmesi” *HR. Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 2010, **14(2)**, 21-27.
- Öztürk, M. (2009) Ters osmoz sistemleri ile tuzlu/atık suların arıtımı, Ankara.
- Pagnanellia, F., Esposito, A., Toro, L. ve Vegliò, F. (2003) “Metal speciation and pH effect on Pb, Cu, Zn and Cd biosorption onto *Sphaerotilus natans*: Langmuir-type empirical model”, *Water Research*, **37**, 627–633.
- Rahchamani, J., Zavvar Mousavi, H. ve Behzad, M. (2011) “Adsorption of methyl violet from aqueous solution by polyacrylamide as an adsorbent: Isotherm and kinetic studies”, *Desalination*, **267**, 256–260.
- Sarıkaya, Y. (1997) “*Fizikokimya*”, Gazi Büro Kitabevi, Ankara, 633-641.
- Sarıkaya, Y. (2004) “*Fizikokimya*”, 5. Baskı, Baran Ofset, Ankara, 633-653.
- Savcı, S. (2010) “*Veteriner ve beşeri amaçlı kullanılan bazı farmasötiklerin canlı aktif çamur tarafından adsorpsiyonunun incelenmesi*”, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Savlak, Ö. (2008) “*Adsorpsiyon yöntemi ile Cr (VI) giderimi ve aktif karbonun elektrokimyasal rejenerasyonu*”, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Sciban, M., Radetic, B., Kevresan, Z. ve Klasnja, M. (2007) “Adsorption of heavy metals from electroplating wastewater by wood sawdust”, *Bioresource Technology*, **98**, 402–409.
- Smith, B.C. (1996) “*Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy*”, CRC Press, USA.

- Srinivasakannan, C. ve Bakar, M.Z.A. (2004) “Production of activated carbon from rubber wood sawdust”, *Biomass and Bioenergy*, **27**, 89 – 96.
- Subramanyam, B. ve Das, A. (2009) “Study of the adsorption of phenol by two soils based on kinetic and isotherm modeling analyses”, *Desalination*, **249**, 914–921.
- Süzgün, E.Ö. (2006) “Bazı metal 2-asetilpiridin bileşiklerinin infrared spektroskopisi yöntemi ile incelenmesi” Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Şencan, A. (2006) “Sulu çözelti ve deri endüstrisi atık suyundan Cr^{+6} iyonunun aktif çamur biyokütlesi ile biyosorpsiyonu”, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- Tan, Ş. (2011) “Çiftçi broşürü”, Tarım Ve Köyşleri Bakanlığı Tarımsal Araştırmalar Genel Müdürlüğü Ege Tarımsal Araştırma Enstitüsü, **No: 135**.
- Tarım, E. (2011) “Kitosan ile sulu çözeltilerden krom uzaklaştırması”, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- Taşar, Ş., Arslanoğlu, H. ve Tümen, F. (2010) “Şlempe-Karbonatlama keki karışımlarının piroliz ürünlerinden suyla perkolasyon yoluyla potasyumun çözünürlüğünün incelenmesi üzerine bir çalışma”, *Fırat Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, **22 (1)**, 27-35.
- Tekir, O. (2006) “Fındık zurufundan aktif karbon eldesi ve bazı ağır metal iyonlarının adsorpsiyonu”, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- Tsai, W.T., Chang, C.Y., Wang, S.Y., Chang, C.F., Chien, S.F. ve Sun, H.F. (2001) “Utilization of agricultural waste corn cob for the preparation of carbon adsorbent”, *Journal of Environmental Science and Health*, **B36**, 677–686.

- Tsai, W.T., Mi, H.H., Chang, Y.M., Yang, S.Y. ve Chang, J.H. (2007) “Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in bio-crudes from induction heating pyrolysis of biomass wastes”, *Bioresource Technology*, **98**, 1133-1137.
- Tütünoğlu, Ç. (2007) “*Nanoteknolojik prosesler ile nikel tozu üretimi*” Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- Tüzüner, T. (2008) “*Cetrimide, cetylpyridinium, chloride, benzalkonium, chloride ve chlorhexidine ile kombine kullanılan fuji ix’ un fiziksel özelliklerinin değerlendirilmesi*” Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Unuabonah, E.I., Adebowale, K.O. ve Dawodu, F.A. (2008) “Equilibrium, kinetic and sorber design studies on the adsorption of Aniline blue dye by sodium tetraborate-modified Kaolinite clay adsorbent” *Journal of Hazardous Materials*, **157**, 397-409.
- Unuabonah, E.I., Adebowale, K.O. ve Owolabi, B.I. (2007) “Kinetic and thermodynamic studies of the adsorption of lead (II) ions onto phosphate-modified kaolinite clay”, *Journal of Hazardous Materials*, **144**, 386-395.
- Üçer Özaşık, A. (2002) “*Aktif kömür üzerinde ağır metal ve ağır metal komplekslerinin adsorpsiyonu ve adsorpsiyona tanik asitin etkisi*”, Yüksek Lisans Tezi, On dokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
- Üçgül, İ. ve Akgül, G. (2010) “Biyokütle teknolojisi”, *Yekarum Dergi*, **1(1)**, 3-11.
- Varol Apaydın, E. (2007) “*Farklı biyokütlelere değişik ısı işlemler uygulanması ve elde edilen ürün özelliklerinin belirlenmesi*”, Doktora tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Walters, J. (1999) “*California Department of Pesticide regulation*”,
- Wang, L. (2012) “Application of activated carbon derived from ‘waste’ bamboo culms for the adsorption of azo disperse dye: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies”, *Journal of Environmental Management*, **102**, 79-87.

Wu, F.C., Tseng, R.L. ve Juang, R.S. (2009) “Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-chitosan systems” *Chemical Engineering Journal*, **150**, 366–373.

www.cdpr.ca.gov

Yalçın, M. ve Arol, A.T. (1993) “Altın metalürjisi için yerli kaynaklardan aktif karbon üretimi” *Türkiye XIII . Madencilik Kongresi*, 413-426.

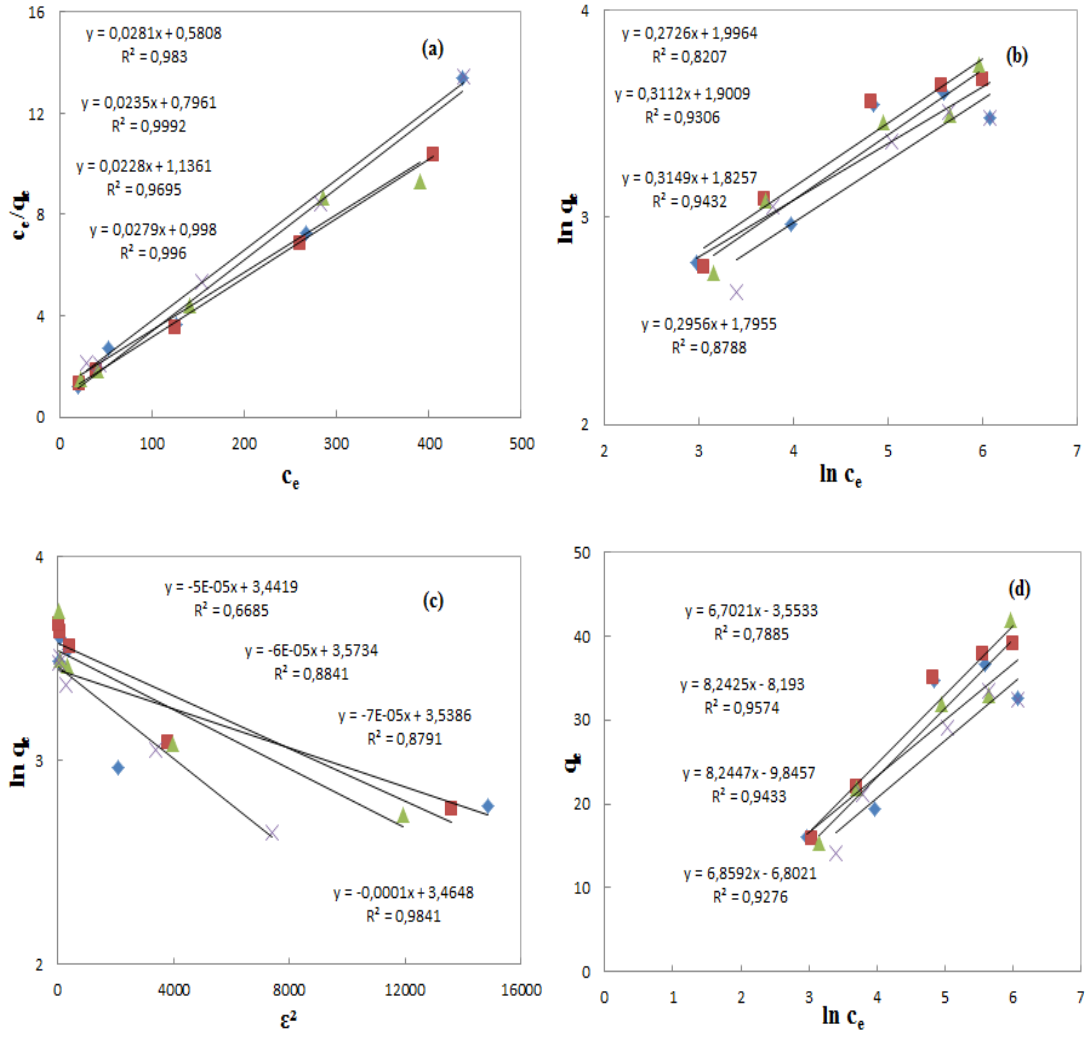
Yaman, M. (2011) “*Enstrümantal analiz ders notları*” Fırat Üniversitesi, Elazığ.

Yao, Y., Gao, B., Chen, H., Jiang, L., Inyang, M., Zimmerman, A.R., Cao, X., Yang, L., Xue, Y. ve Li, H. (2012) “Adsorption of sulfamethoxazole on biochar and its impact on reclaimed water irrigation”, *Journal of Hazardous Materials*, **209– 210**, 408– 413.

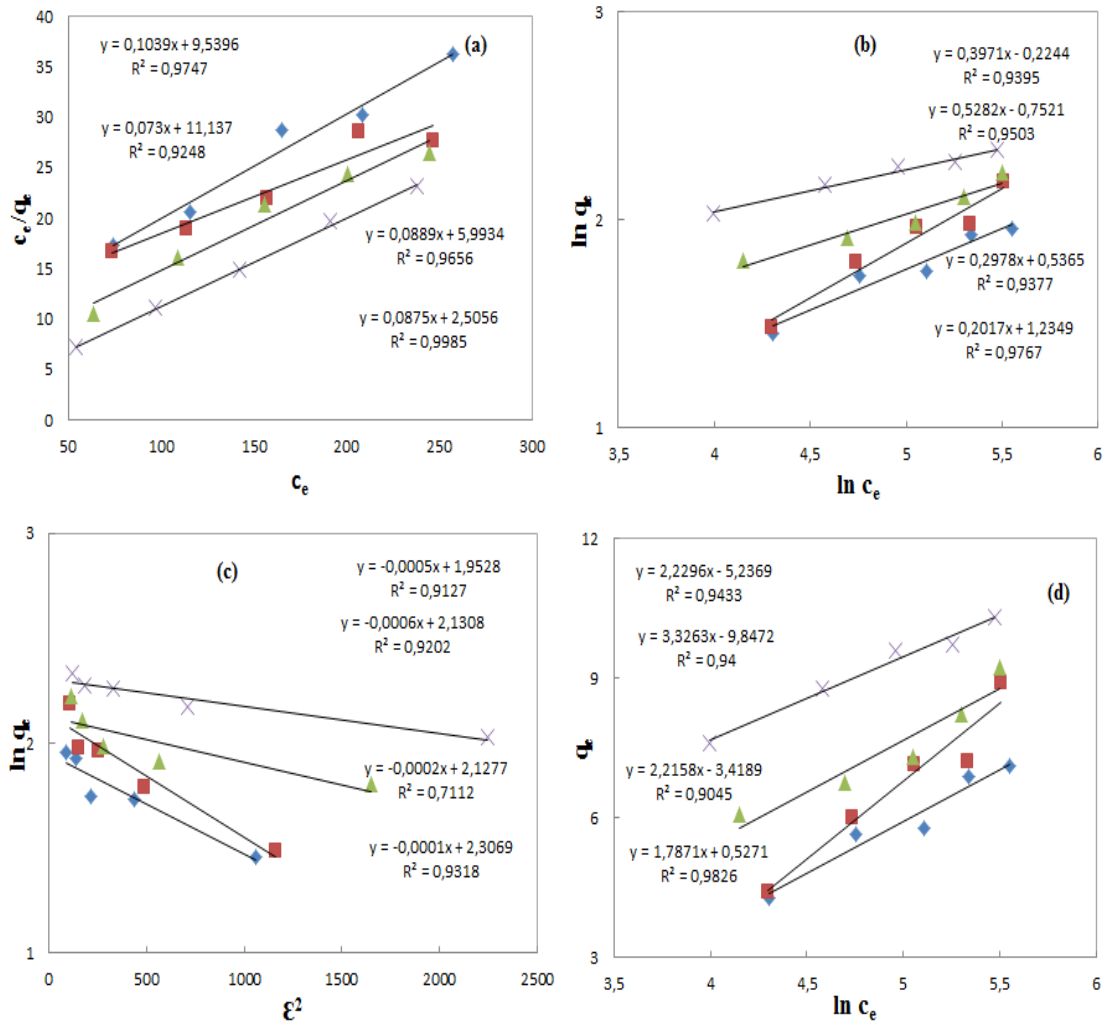
Yılmaz, N. (2007) “*Doğal kil minareli bentonit ile boyar maddelerin adsorpsiyonu*”, Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas.

Yılmazel, H., (2010) “*Çatalağzı termik santralinde (ÇATES) kullanılan lavvar artıklarındaki kömürün kazanımında optimum flotasyon koşullarının araştırılması*”, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.

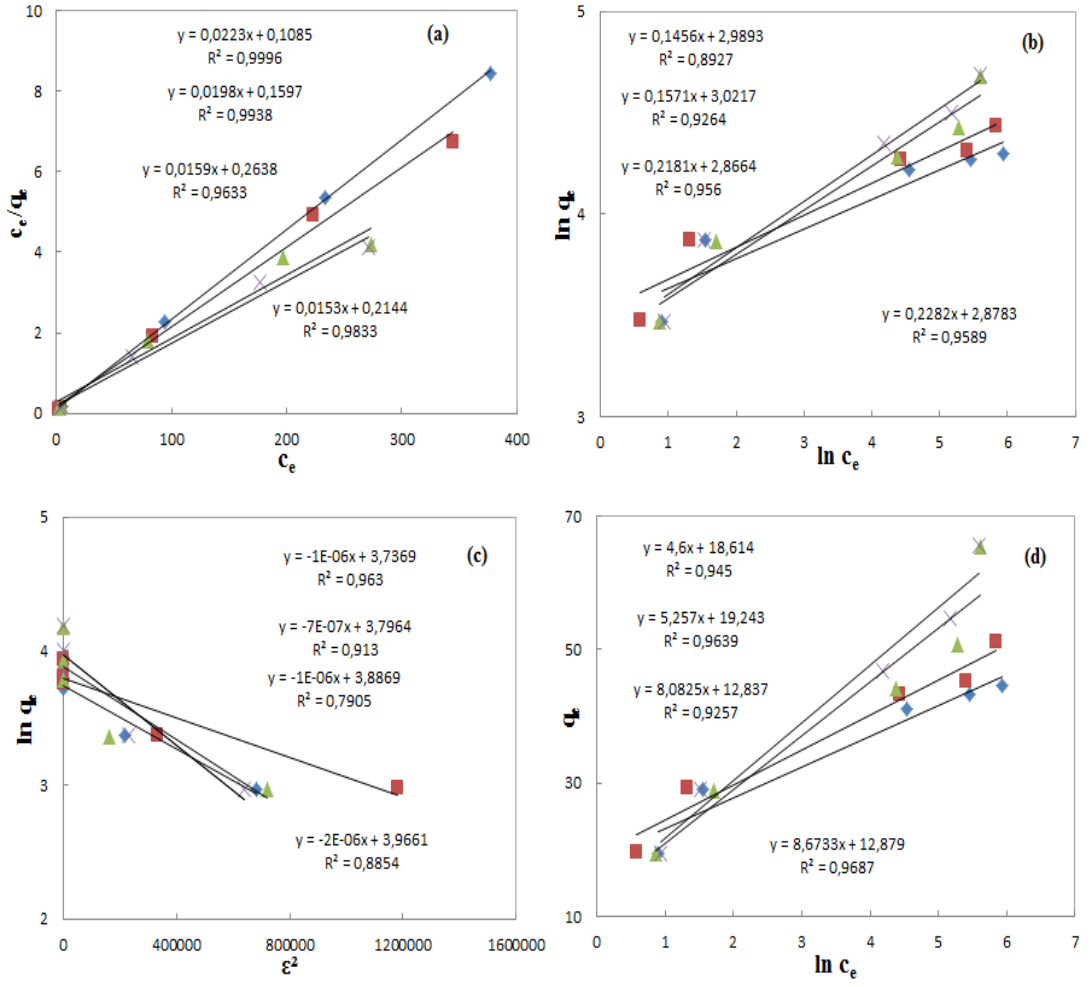
EK-1: Fe(III) ve Cr(III) iyonlarının adsorpsiyonunun Langmuir, Freundlich, D-R ve Temkin izoterm eşitliklerine uygulanması sonucu elde edilen eğriler.



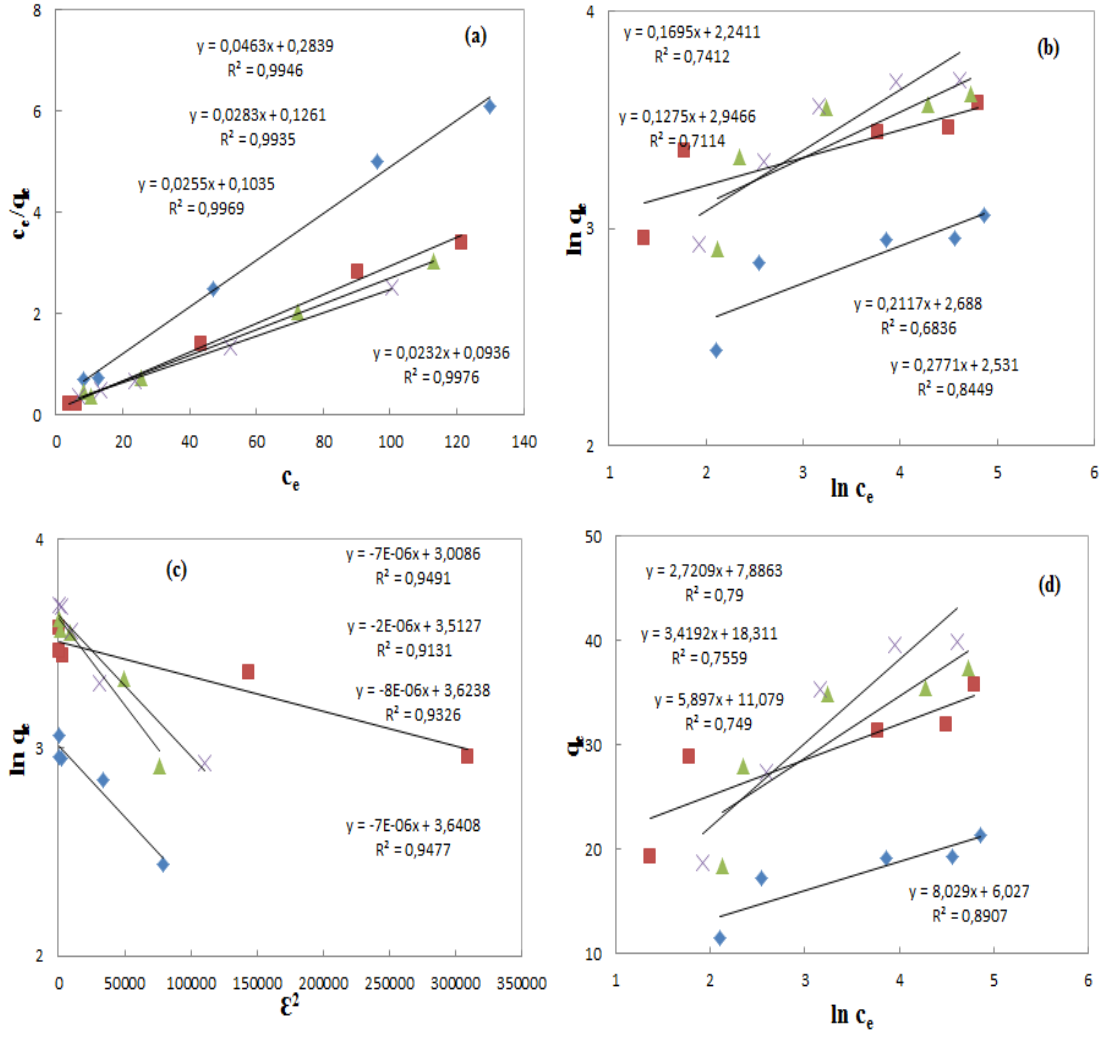
Şekil 1. SS ile Fe(III) adsorpsiyon sonuçlarının sırasıyla (a) Langmuir, (b) Freundlich, (c) D-R ve (d) Temkin izoterm eşitliklerine uygulanması sonucu elde edilen eğriler. ◆ 20 ■ 30 ▲ 40 × 50



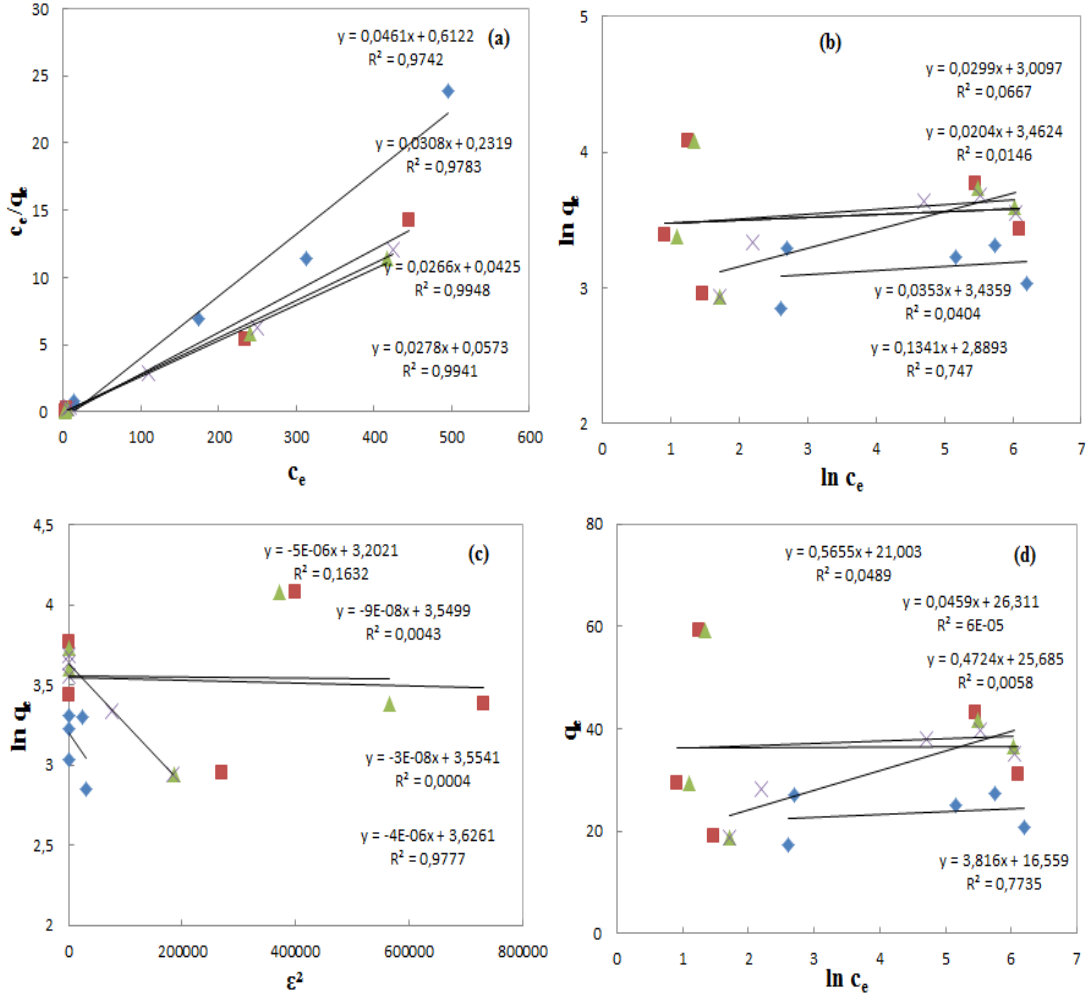
Şekil 2. SS ile Cr(III) adsorpsiyon sonuçlarının sırasıyla (a) Langmuir, (b) Freundlich, (c) D-R ve (d) Temkin izoterm eşitliklerine uygulanması sonucu elde edilen eğriler. ◆ 20 ■ 30 ▲ 40 × 50



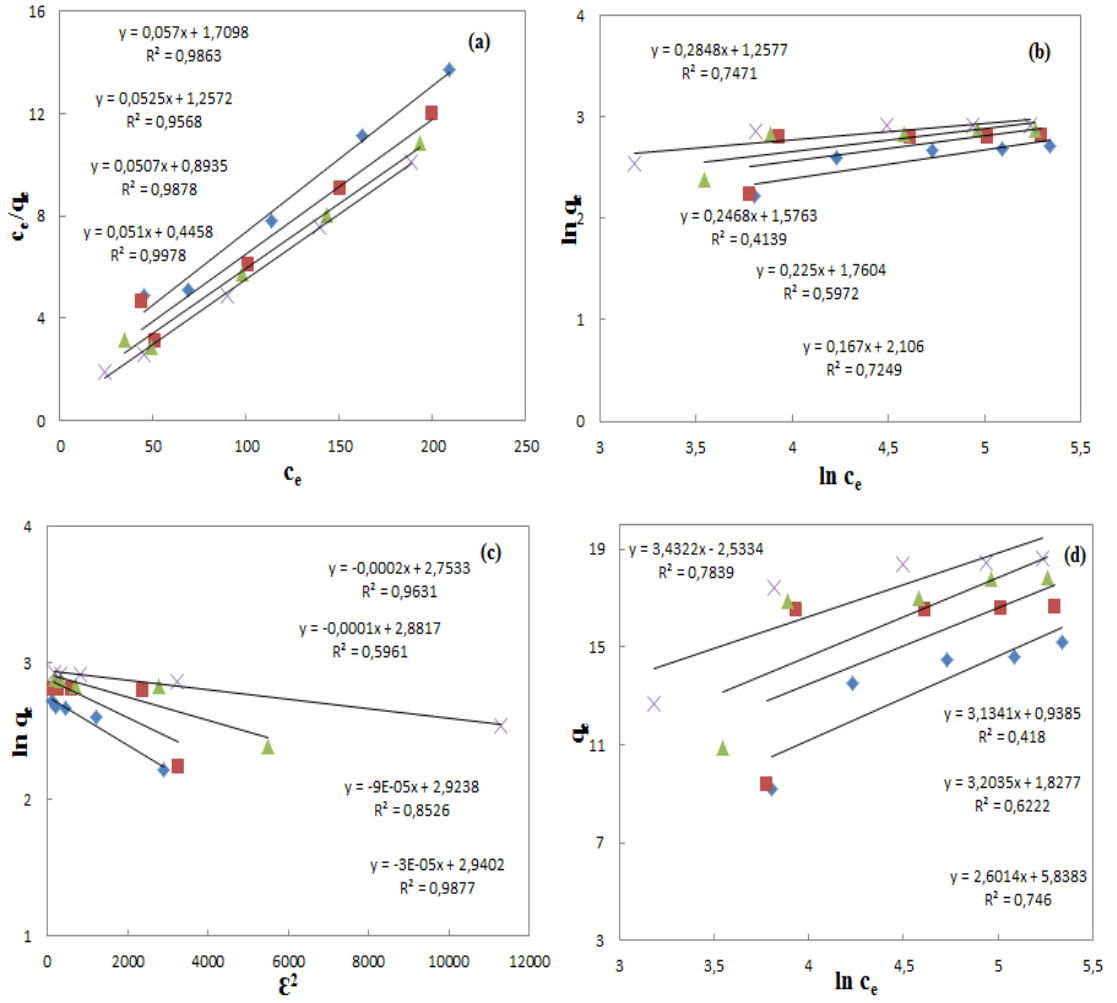
Şekil 3. BC-550 ile Fe(III) adsorpsiyon sonuçlarının sırasıyla (a) Langmuir, (b) Freundlich, (c) D-R ve (d) Temkin izoterm eşitliklerine uygulanması sonucu elde edilen eğriler. ◆20 ■30 ▲40 × 50



Şekil 4. BC-550 ile Cr(III) adsorpsiyon sonuçlarının sırasıyla (a) Langmuir, (b) Freundlich, (c) D-R ve (d) Temkin izoterm eşitliklerine uygulanması sonucu elde edilen eğriler. ◆20 ■30 ▲40 × 50

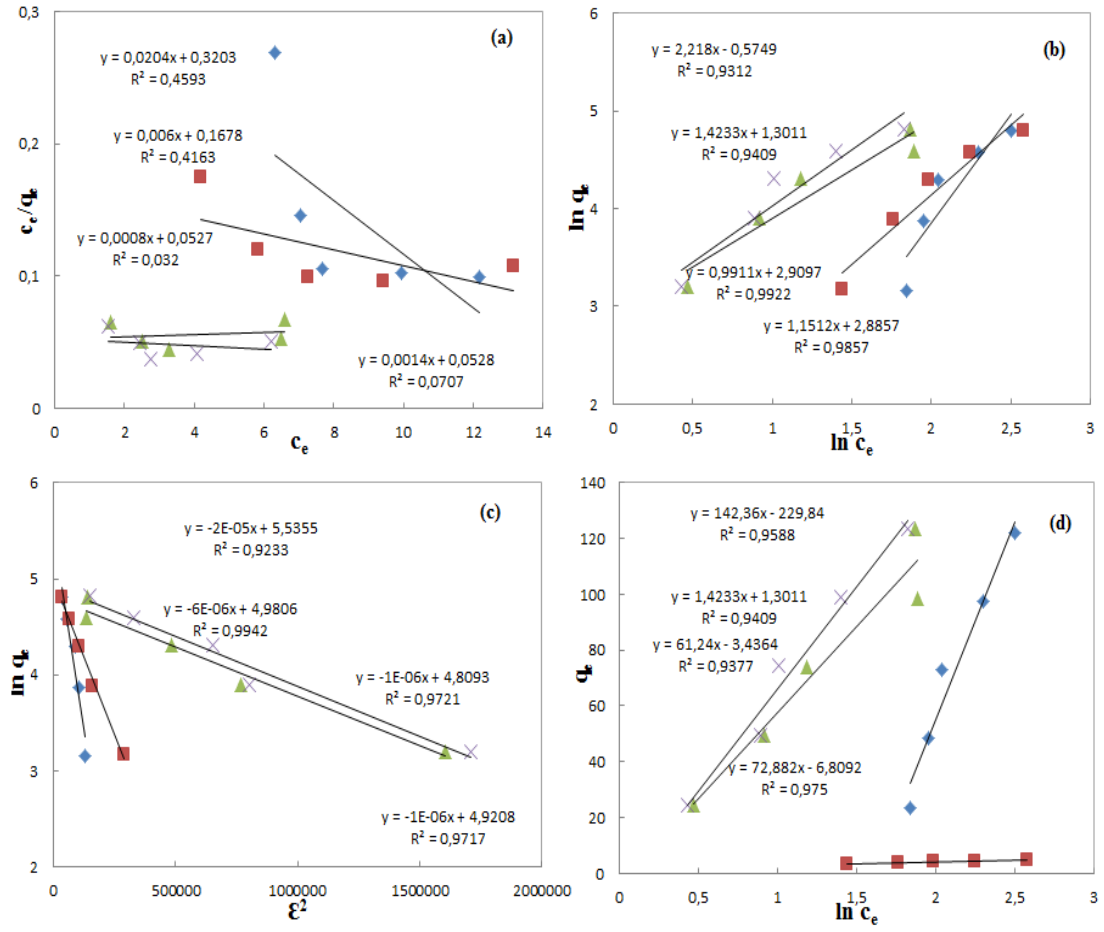


Şekil 5. AK-KOH ile Fe(III) adsorpsiyon sonuçlarının sırasıyla (a) Langmuir, (b) Freundlich, (c) D-R ve (d) Temkin izoterm eşitliklerine uygulanması sonucu elde edilen eğriler. ◆ 20 ■ 30 ▲ 40 x 50



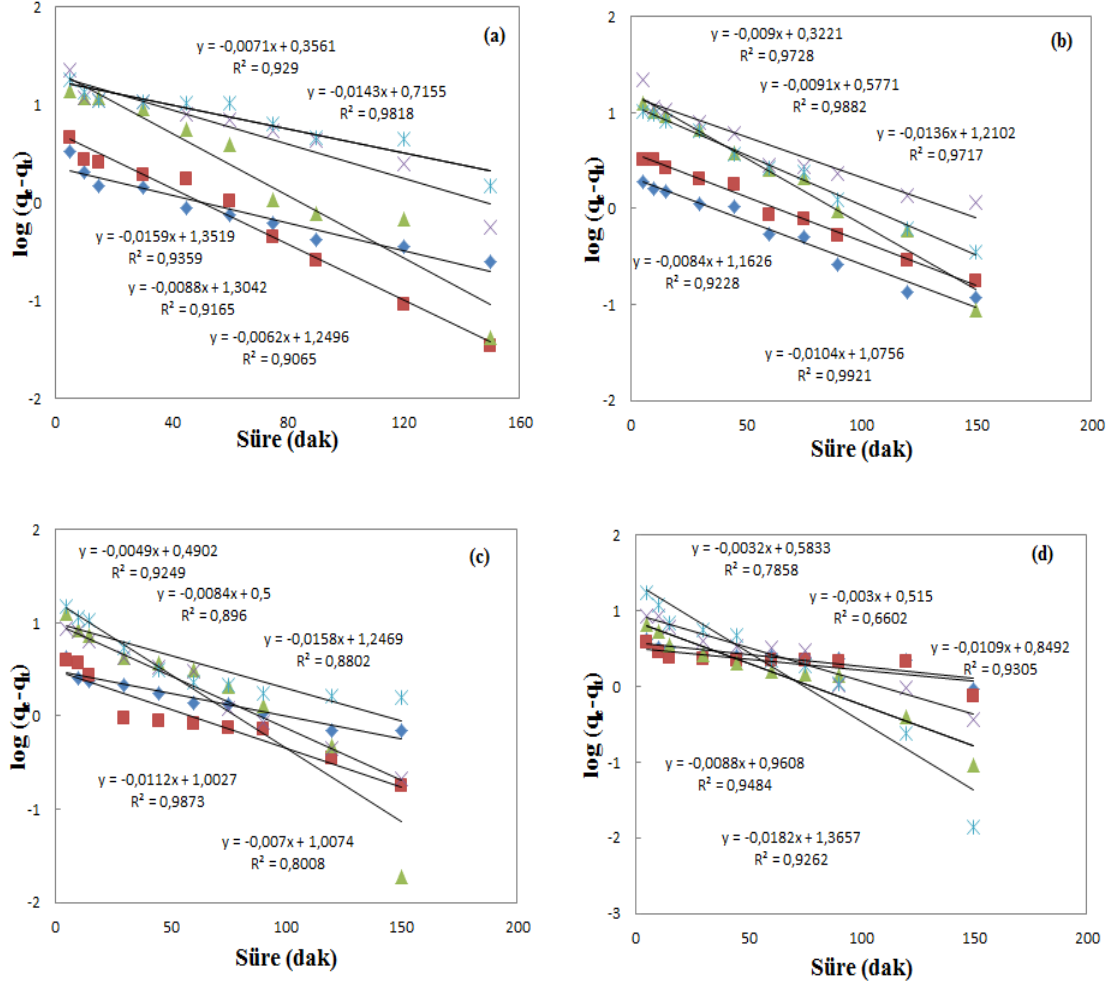
Şekil 6. AK-KOH ile Cr(III) adsorpsiyon sonuçlarının sırasıyla (a) Langmuir, (b) Freundlich, (c) D-R ve (d) Temkin izoterm eşitliklerine uygulanması sonucu elde edilen eğriler. ◆ 20 ■ 30 ▲ 40 × 50

EK-2: 2,4-D adsorpsiyonunun Langmuir, Freundlich, D-R ve Temkin izoterm eşitliklerine uygulanması sonucu elde edilen eğriler.

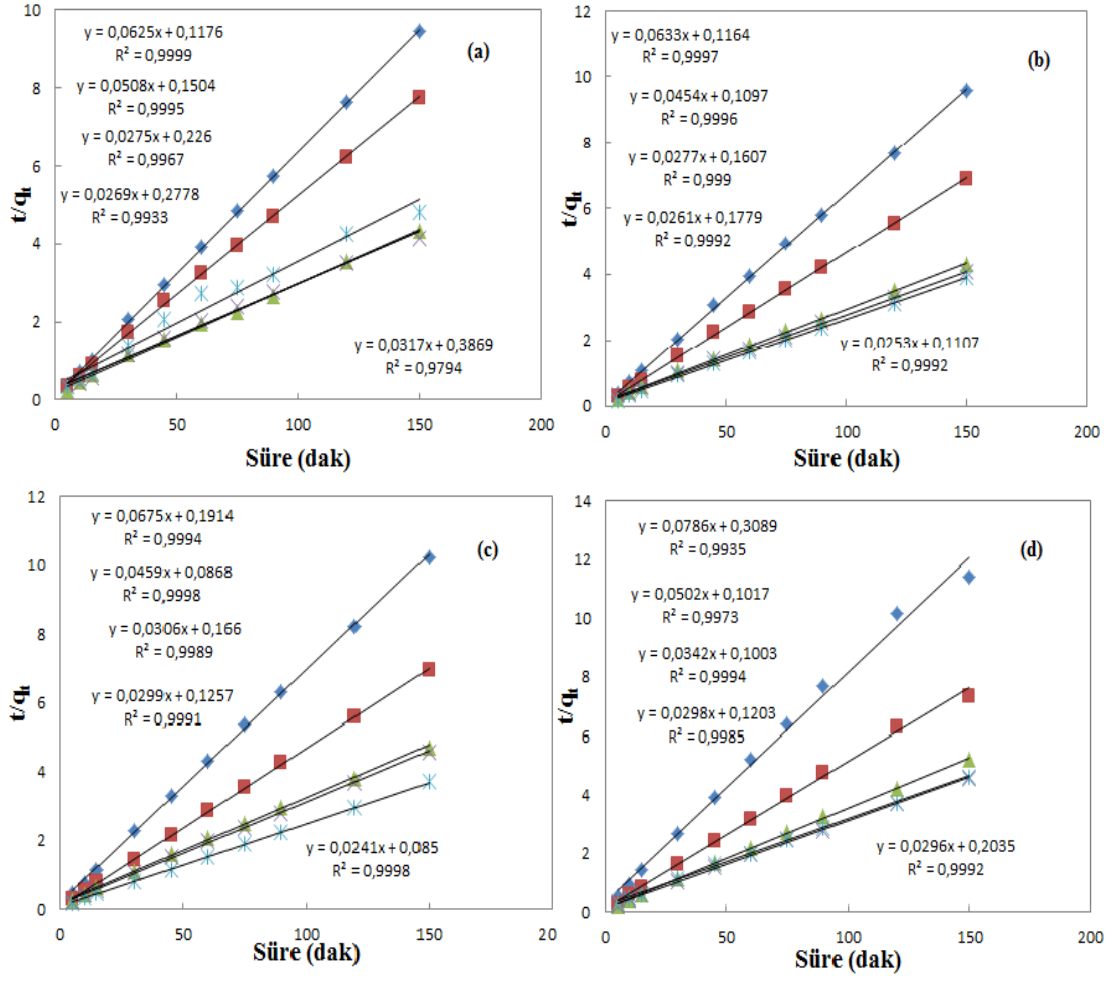


Şekil 7. AK-ZnCl₂ ile 2,4-D adsorpsiyon sonuçlarının sırasıyla (a) Langmuir, (b) Freundlich, (c) D-R ve (d) Temkin izoterm eşitliklerine uygulanması sonucu elde edilen eğriler. ◆ 20 ■ 30 ▲ 40 × 50

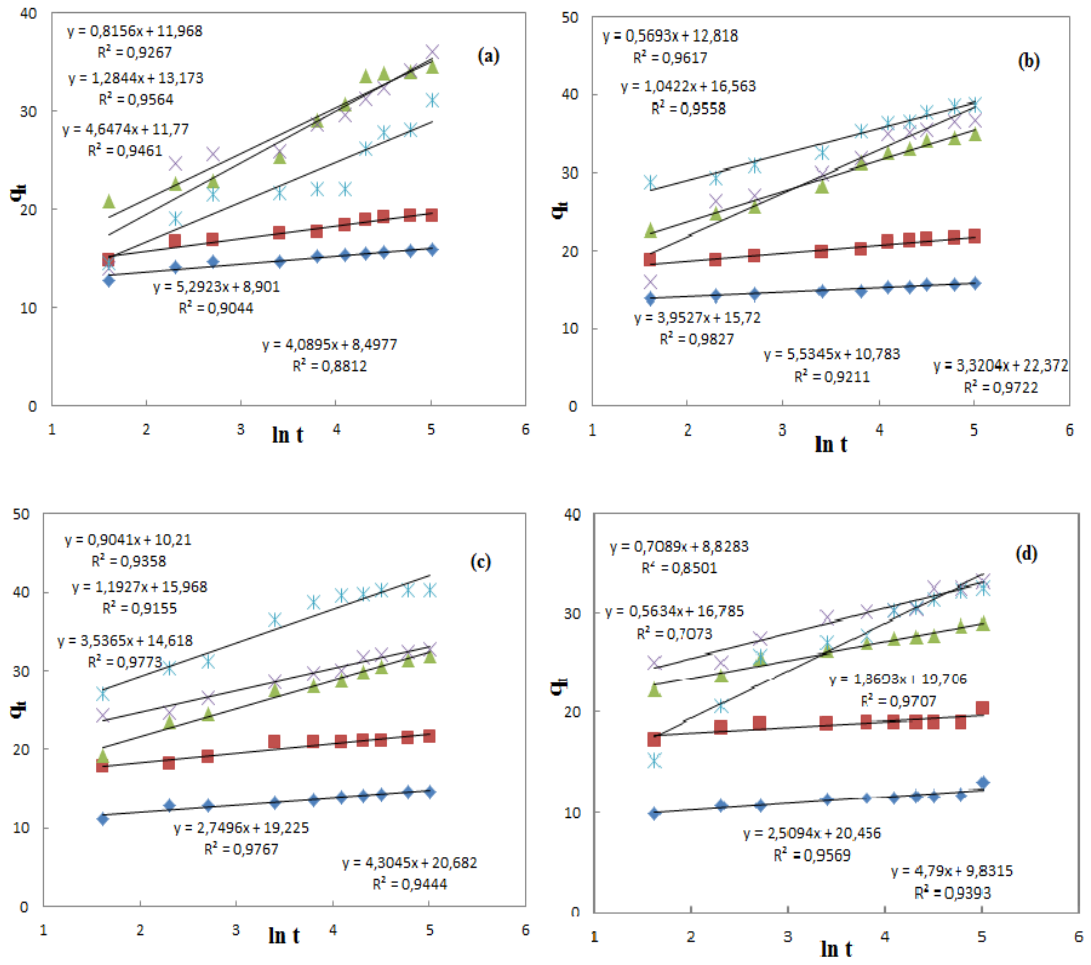
EK-3: Fe(III) ve Cr(III) iyonlarının adsorpsiyonunun birinci mertebeye, ikinci mertebeye, Elovich modeli ve partikül içi difüzyon modeline uygulanması sonucu elde edilen eğriler.



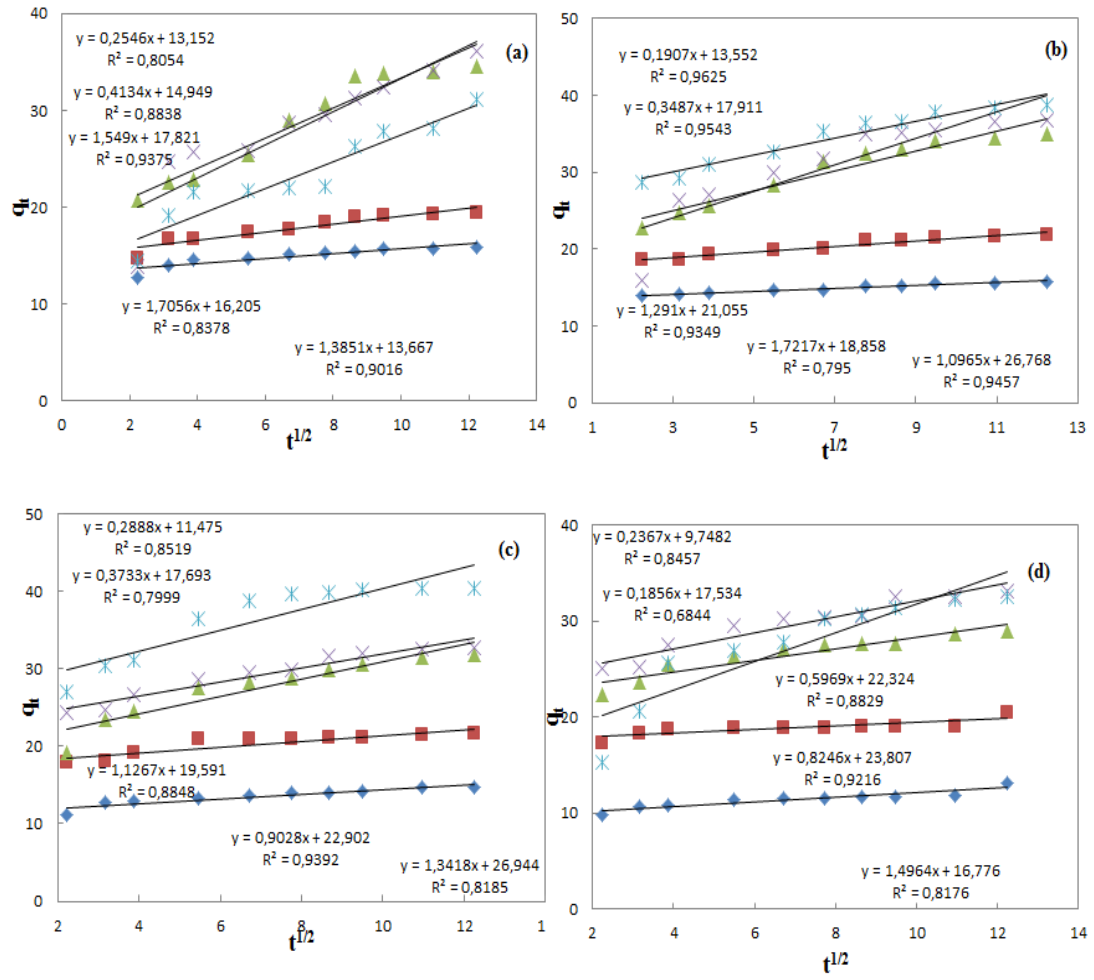
Şekil 8. SS ile Fe(III) adsorpsiyon sonuçlarının birinci mertebeye kinetik modeline uygulanması sonucu elde edilen eğriler. Sırasıyla (a) 20, (b) 30, (c) 40 ve (d) 50°C. ◆ 100 ppm ■ 150 ppm ▲ 300 ppm × 450 ppm * 600 ppm



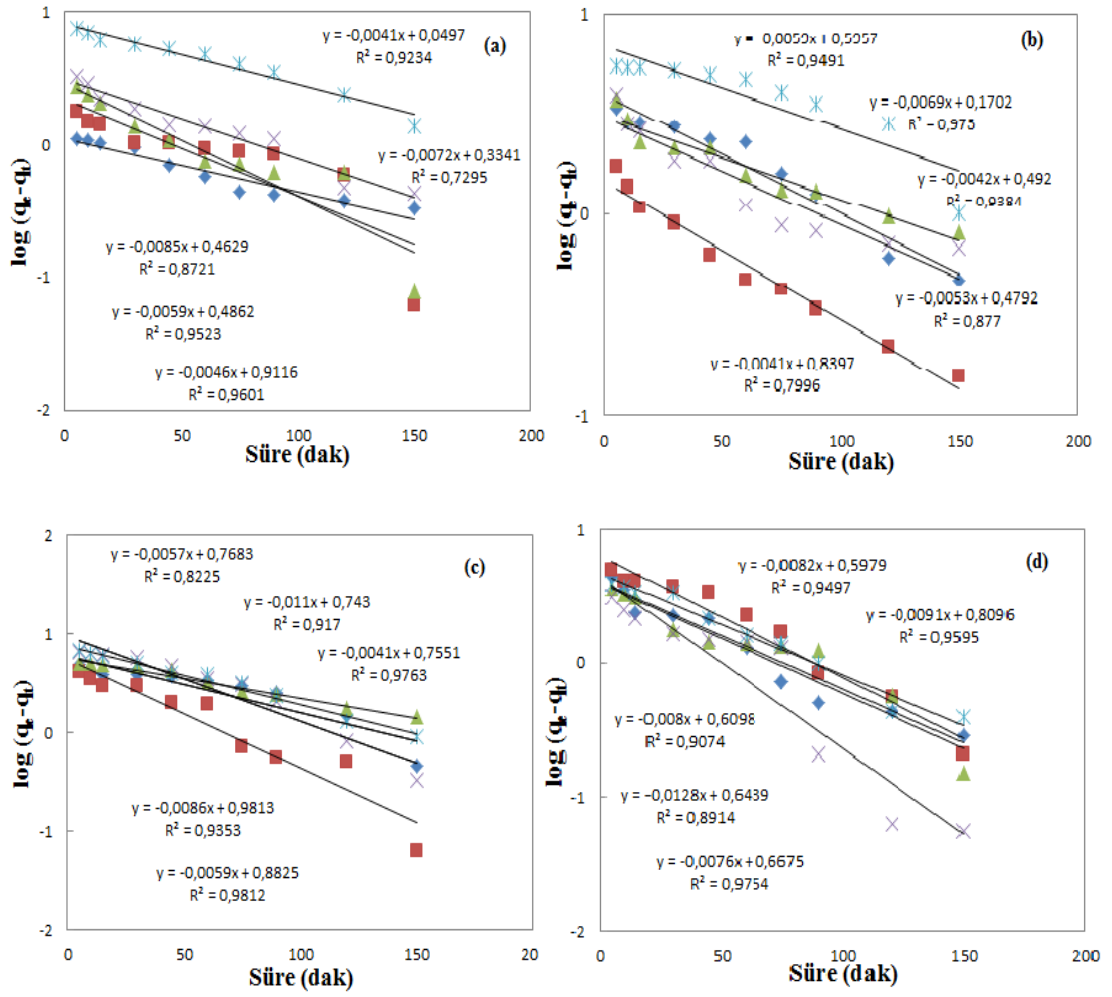
Şekil 9. SS ile Fe(III) adsorpsiyon sonuçlarının ikinci mertebe kinetik modeline uygulanması sonucu elde edilen eğriler. Sırasıyla (a) 20, (b) 30, (c) 40 ve (d) 50°C. ◆100 ppm ■150 ppm ▲300 ppm ×450 ppm *600 ppm



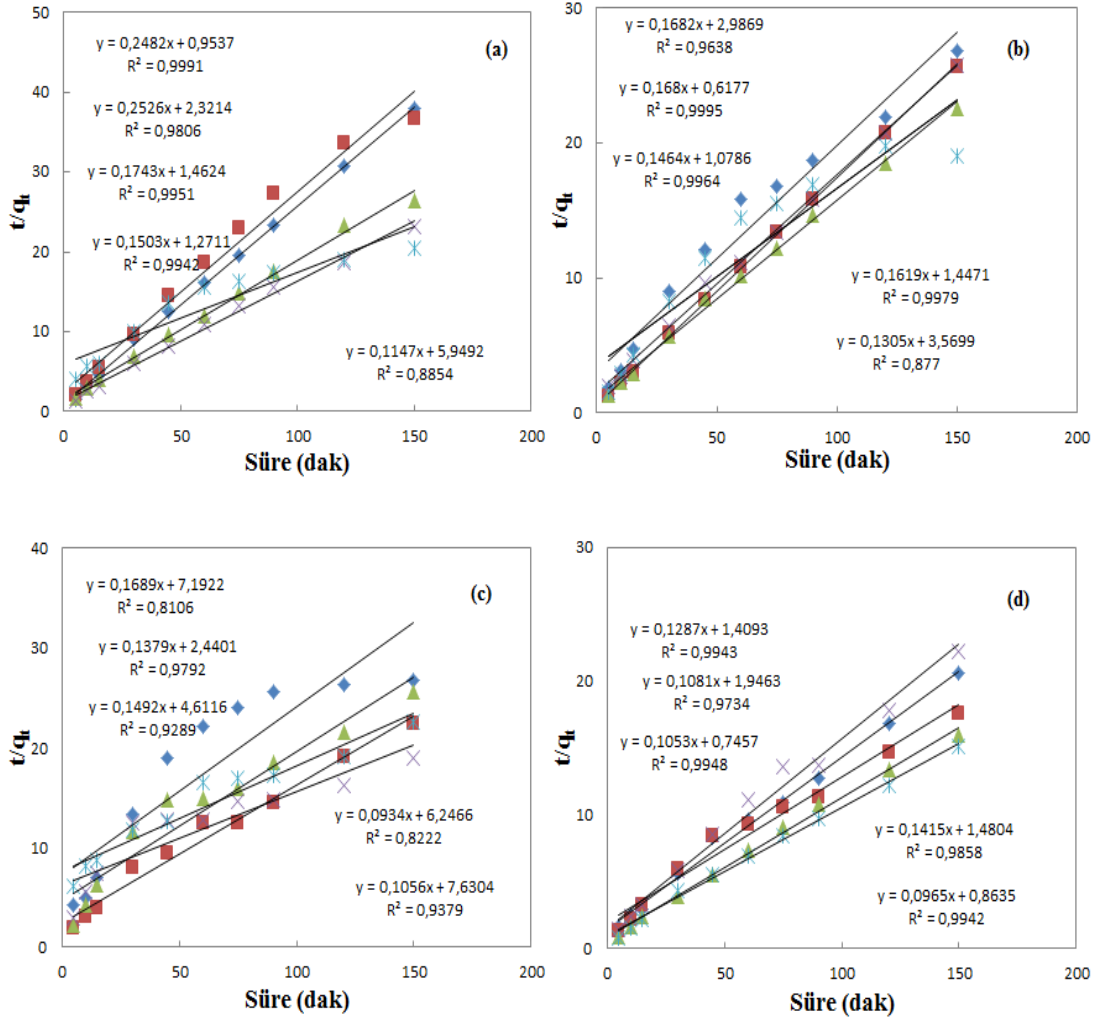
Şekil 10. SS ile Fe(III) adsorpsiyon sonuçlarının Elovich kinetik modeline uygulanması sonucu elde edilen eğriler. Sırasıyla (a) 20, (b) 30, (c) 40 ve (d) 50°C. ◆ 100 ppm ■ 150 ppm ▲ 300 ppm × 450 ppm * 600 ppm



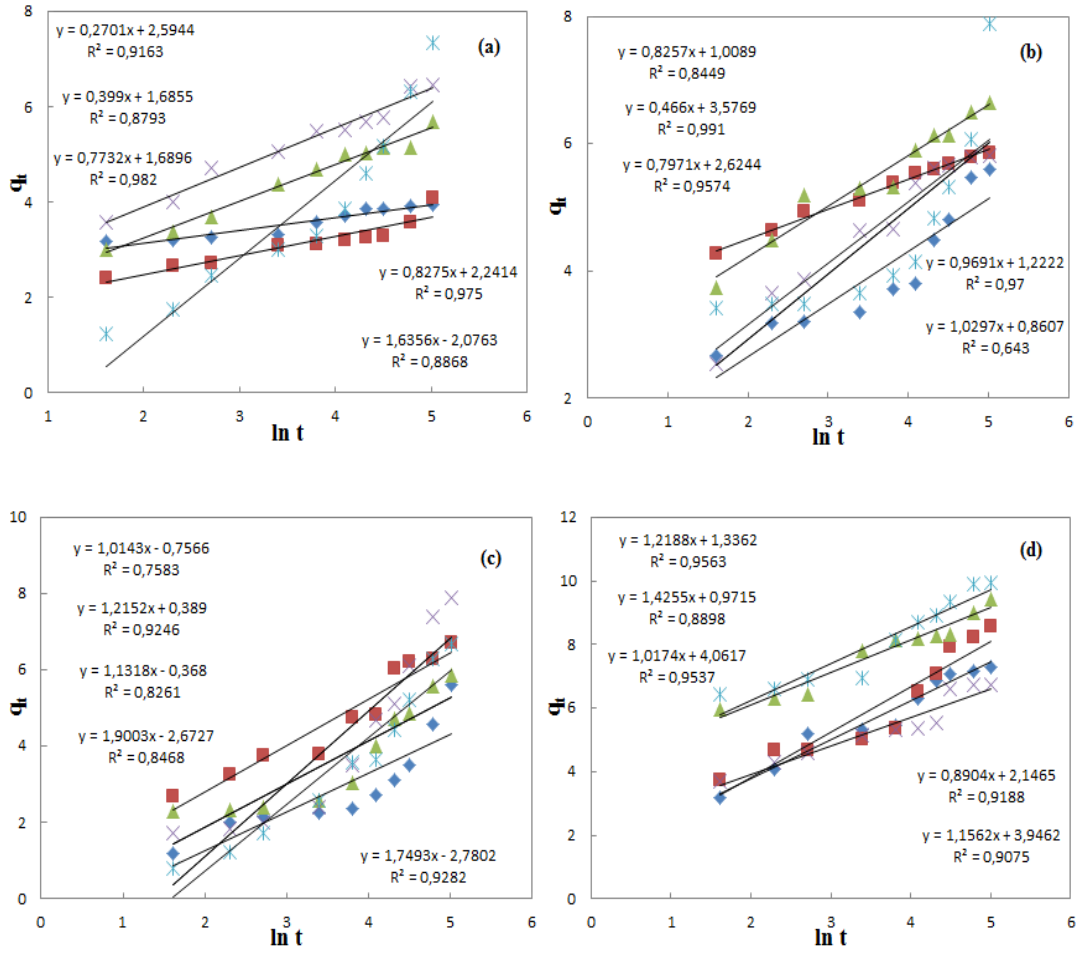
Şekil 11. SS ile Fe(III) adsorpsiyon sonuçlarının partikül içi difüzyon modeline uygulanması sonucu elde edilen eğriler. Sırasıyla (a) 20, (b) 30, (c) 40 ve (d) 50°C. ◆100 ppm ■150 ppm ▲300 ppm ×450 ppm *600 ppm



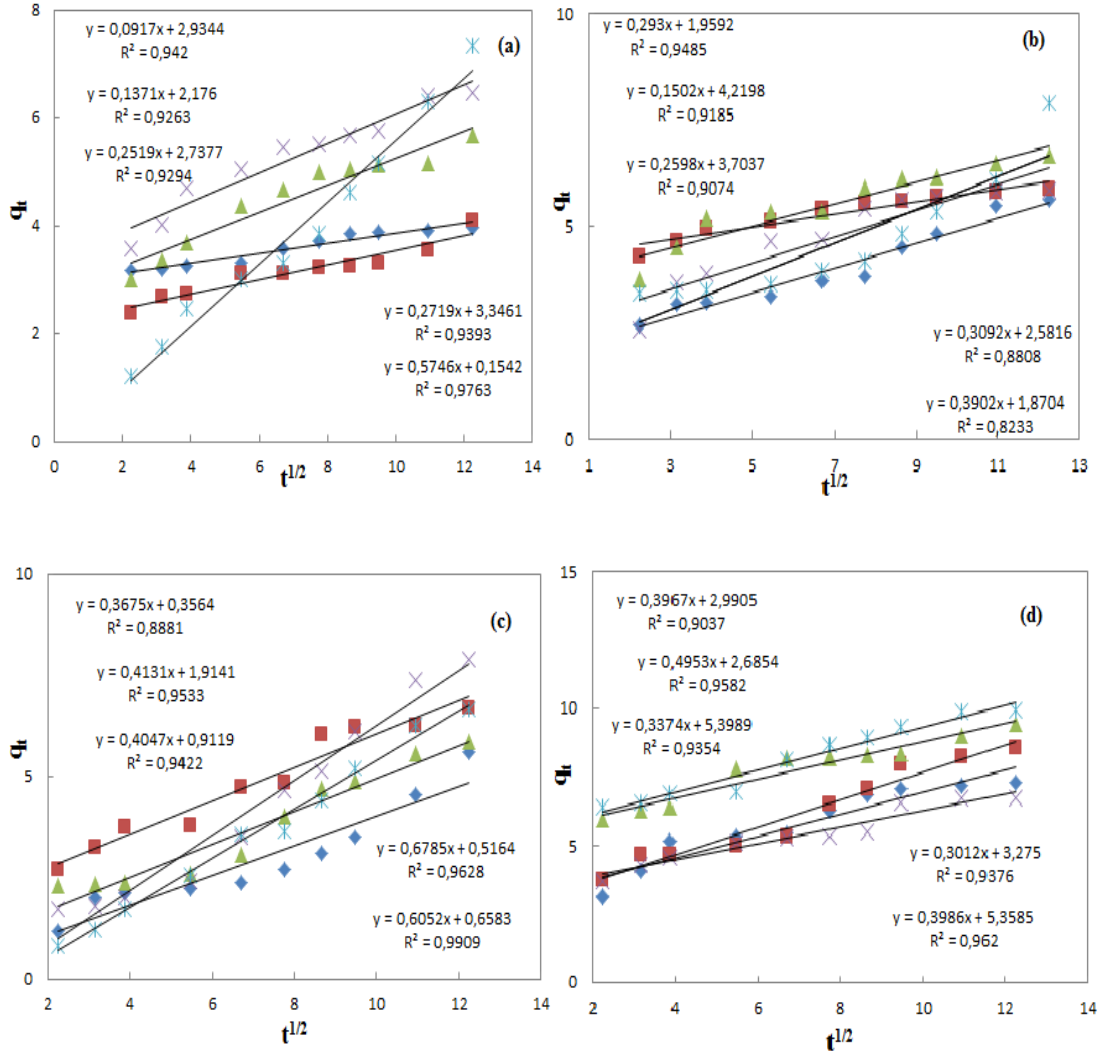
Şekil 12. SS ile Cr(III) adsorpsiyon sonuçlarının birinci merteye kinetik modeline uygulanması sonucu elde edilen eğriler. Sırasıyla (a) 20, (b) 30, (c) 40 ve (d) 50°C. ◆ 100 ppm ■ 150 ppm ▲ 300 ppm × 450 ppm * 600 ppm



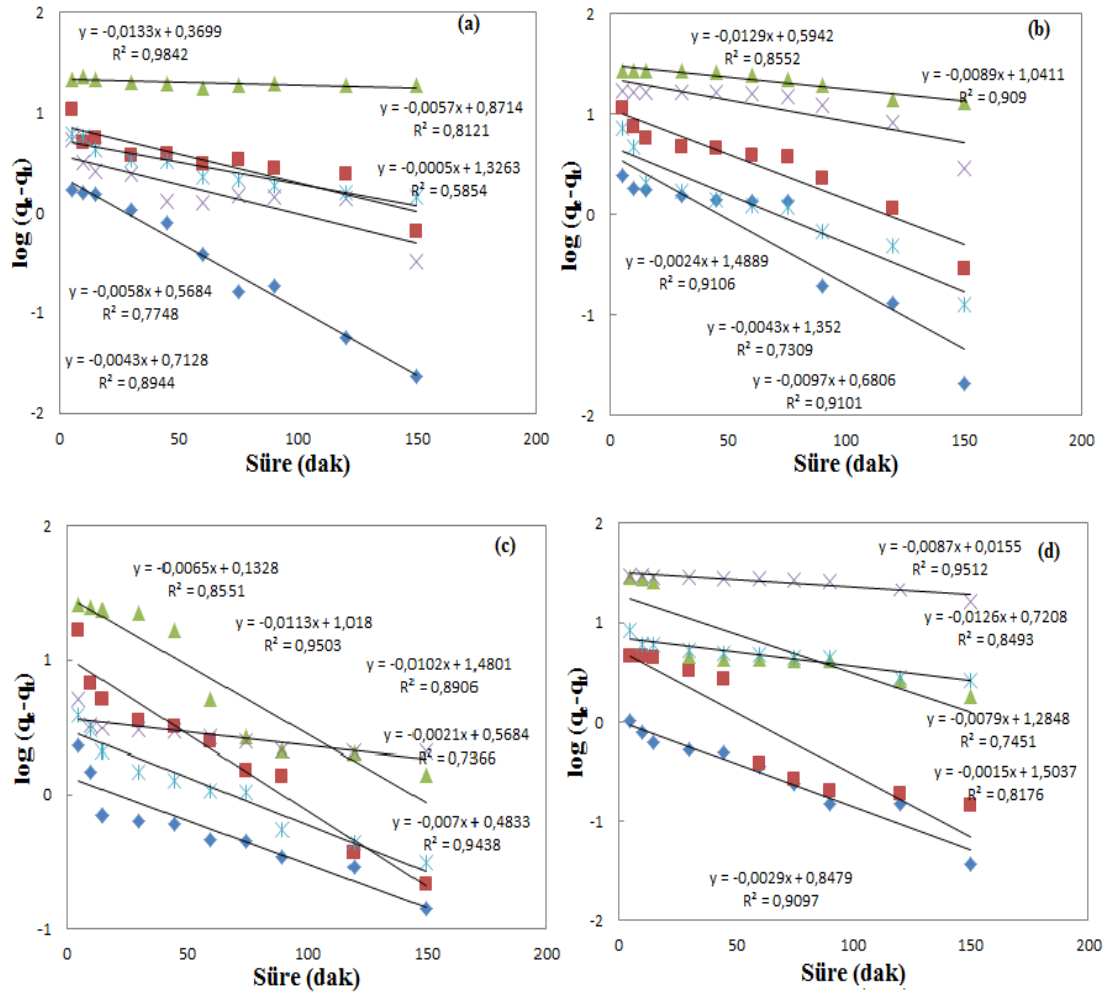
Şekil 13. SS ile Cr(III) adsorpsiyon sonuçlarının ikinci mertebe kinetik modeline uygulanması sonucu elde edilen eğriler. Sırasıyla (a) 20, (b) 30, (c) 40 ve (d) 50 °C. ◆ 100 ppm ■ 150 ppm ▲ 300 ppm × 450 ppm * 600 ppm



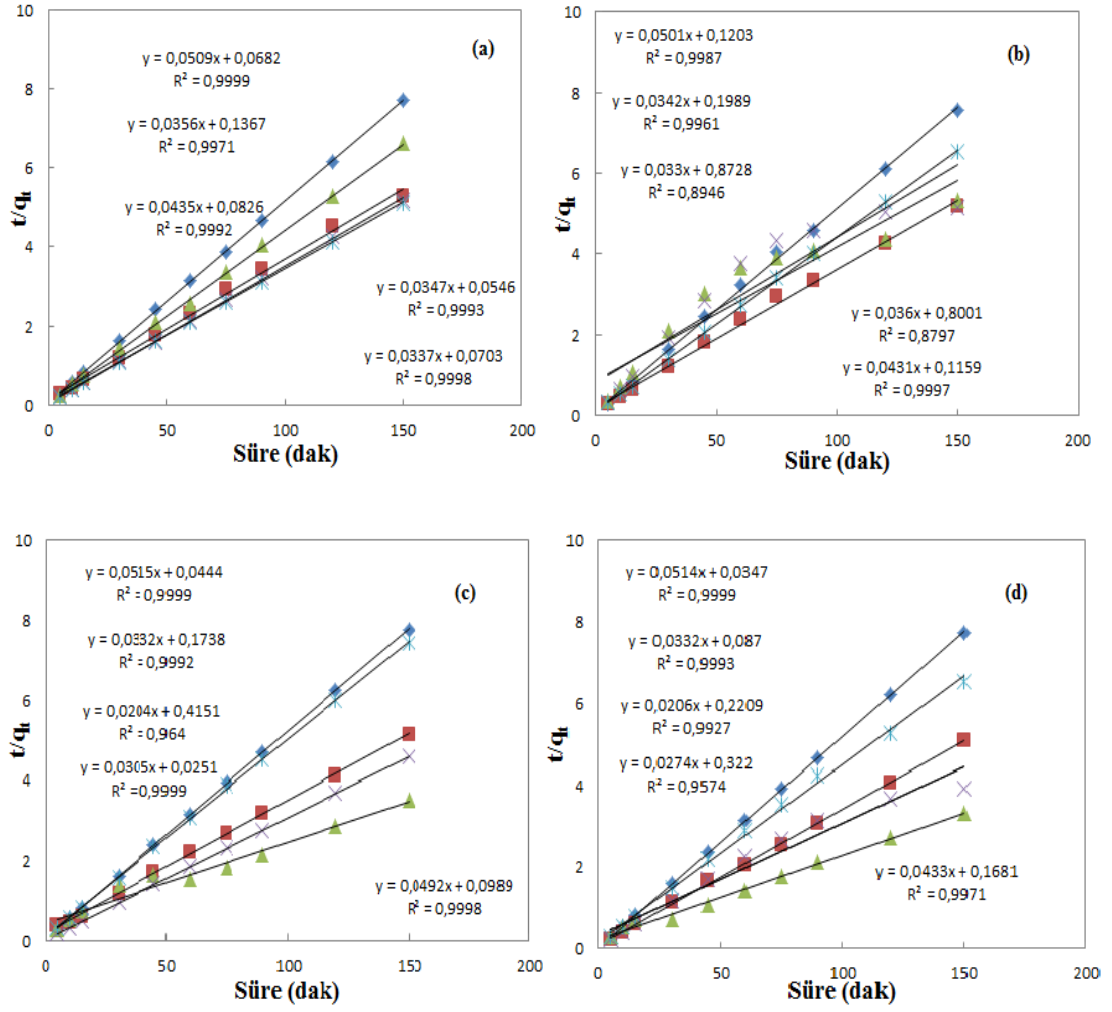
Şekil 14. SS ile Cr(III) adsorpsiyon sonuçlarının Elovich kinetik modeline uygulanması sonucu elde edilen eğriler. Sırasıyla (a) 20, (b) 30, (c) 40 ve (d) 50°C. ◆ 100 ppm ■ 150 ppm ▲ 300 ppm × 450 ppm * 600 ppm



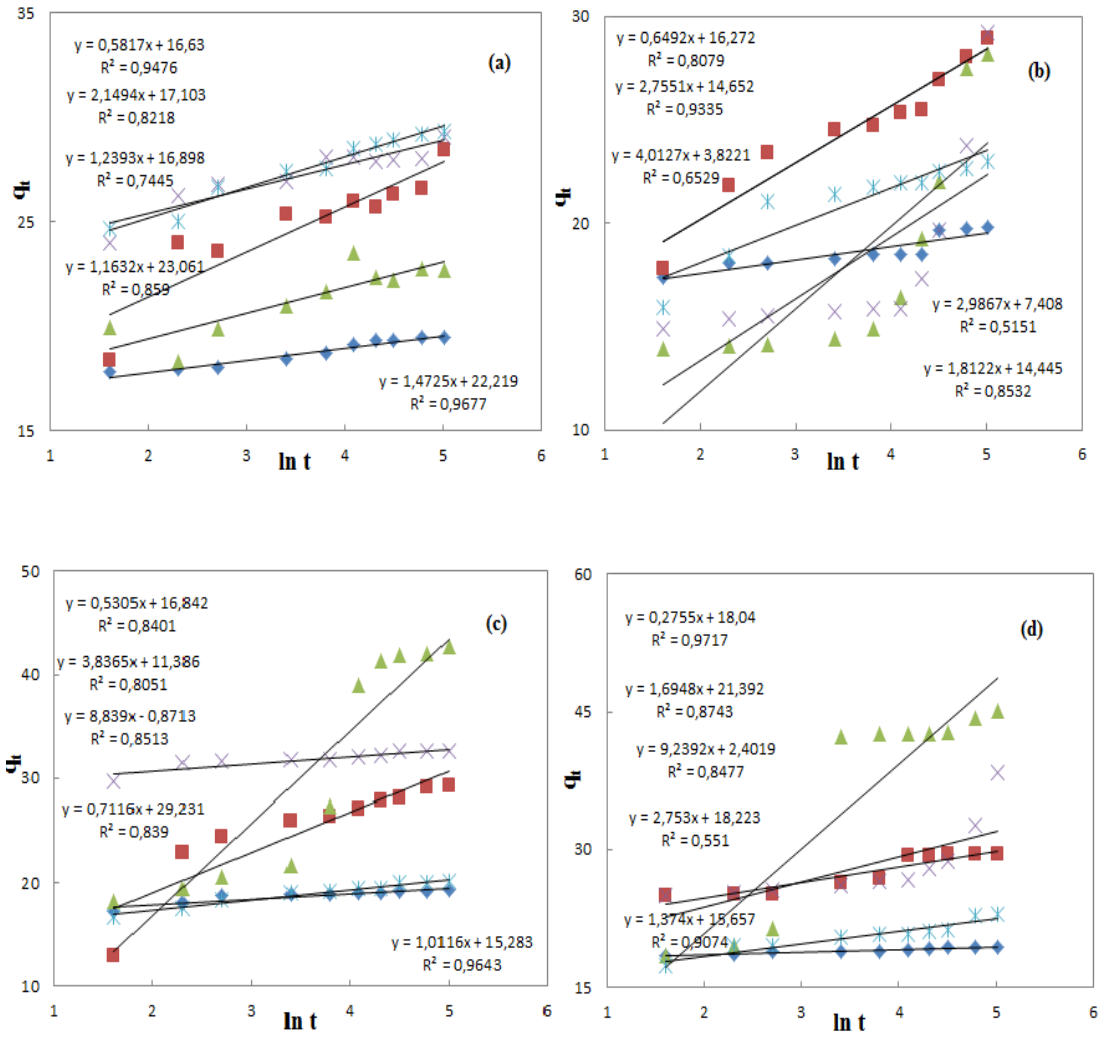
Şekil 15. SS ile Cr(III) adsorpsiyon sonuçlarının partikül içi difüzyon modeline uygulanması sonucu elde edilen eğriler. Sırasıyla (a) 20, (b) 30, (c) 40 ve (d) 50°C. ◆ 100 ppm ■ 150 ppm ▲ 300 ppm × 450 ppm * 600 ppm



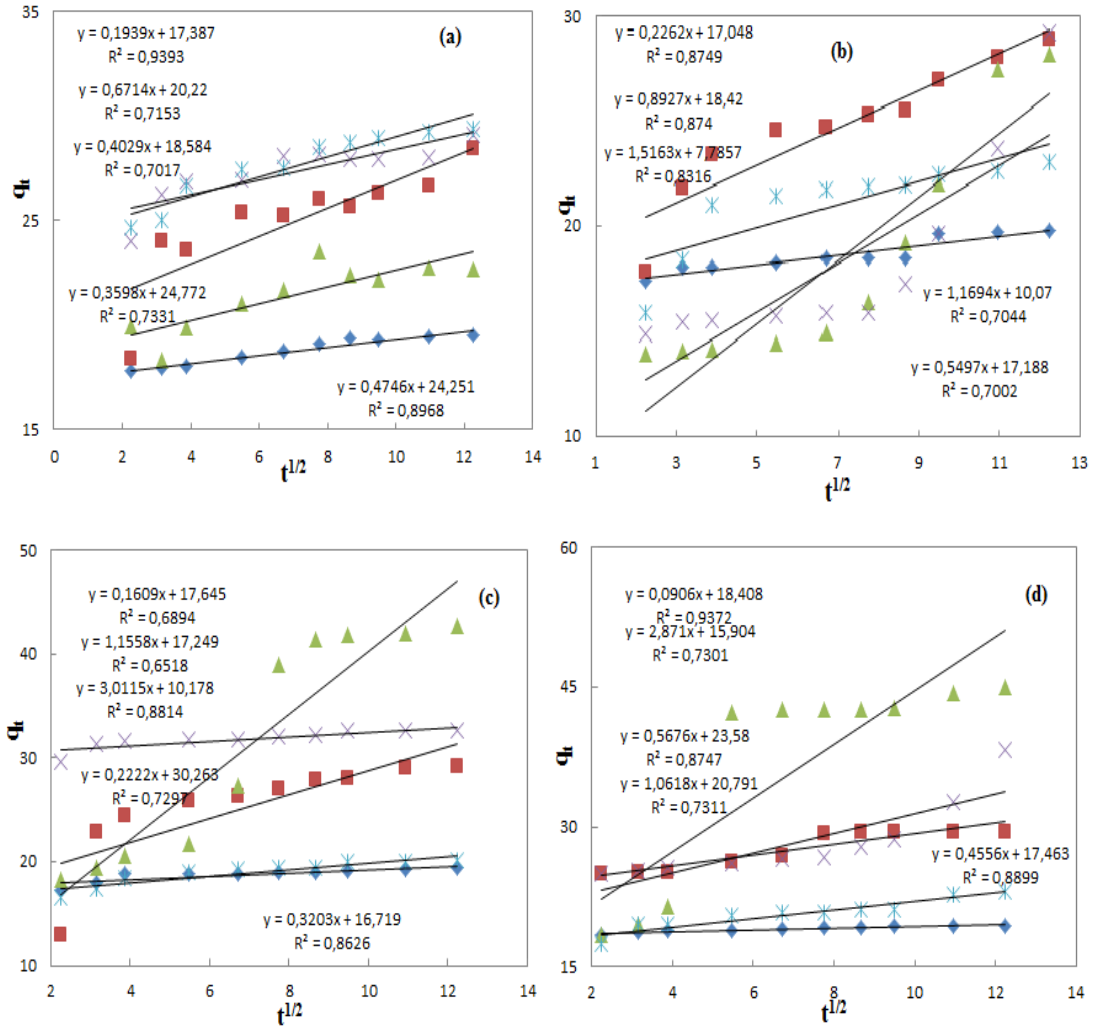
Şekil 16. BC-550 ile Fe(III) adsorpsiyon sonuçlarının birinci mertebe kinetik modeline uygulanması sonucu elde edilen eğriler. Sırasıyla (a) 20, (b) 30, (c) 40 ve (d) 50°C. ◆ 100 ppm ■ 150 ppm ▲ 300 ppm × 450 ppm * 600 ppm



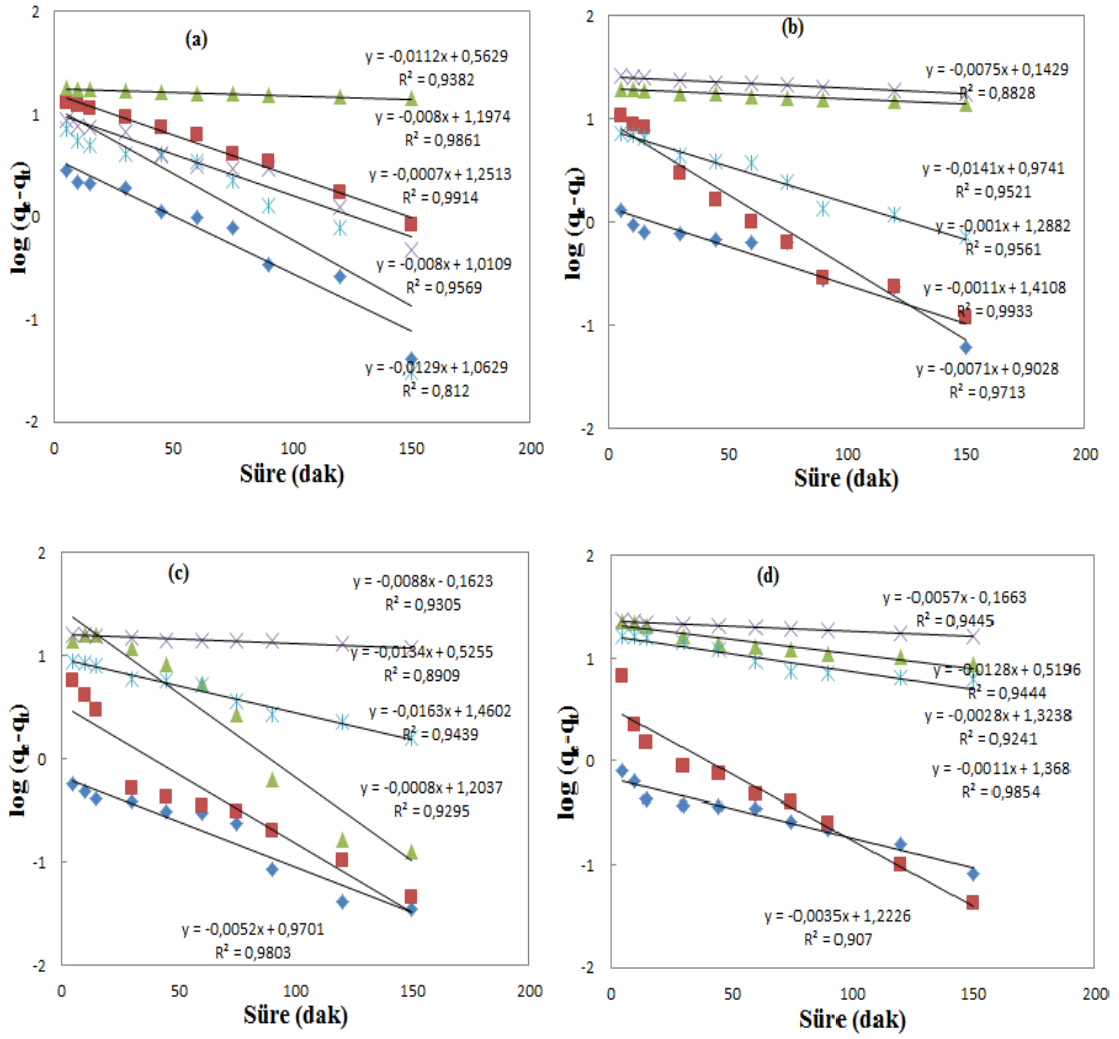
Şekil 17. BC-550 ile Fe(III) adsorpsiyon sonuçlarının ikinci mertebe kinetik modeline uygulanması sonucu elde edilen eğriler. Sırasıyla (a) 20, (b) 30, (c) 40 ve (d) 50°C. ◆ 100 ppm ■ 150 ppm ▲ 300 ppm × 450 ppm * 600 ppm



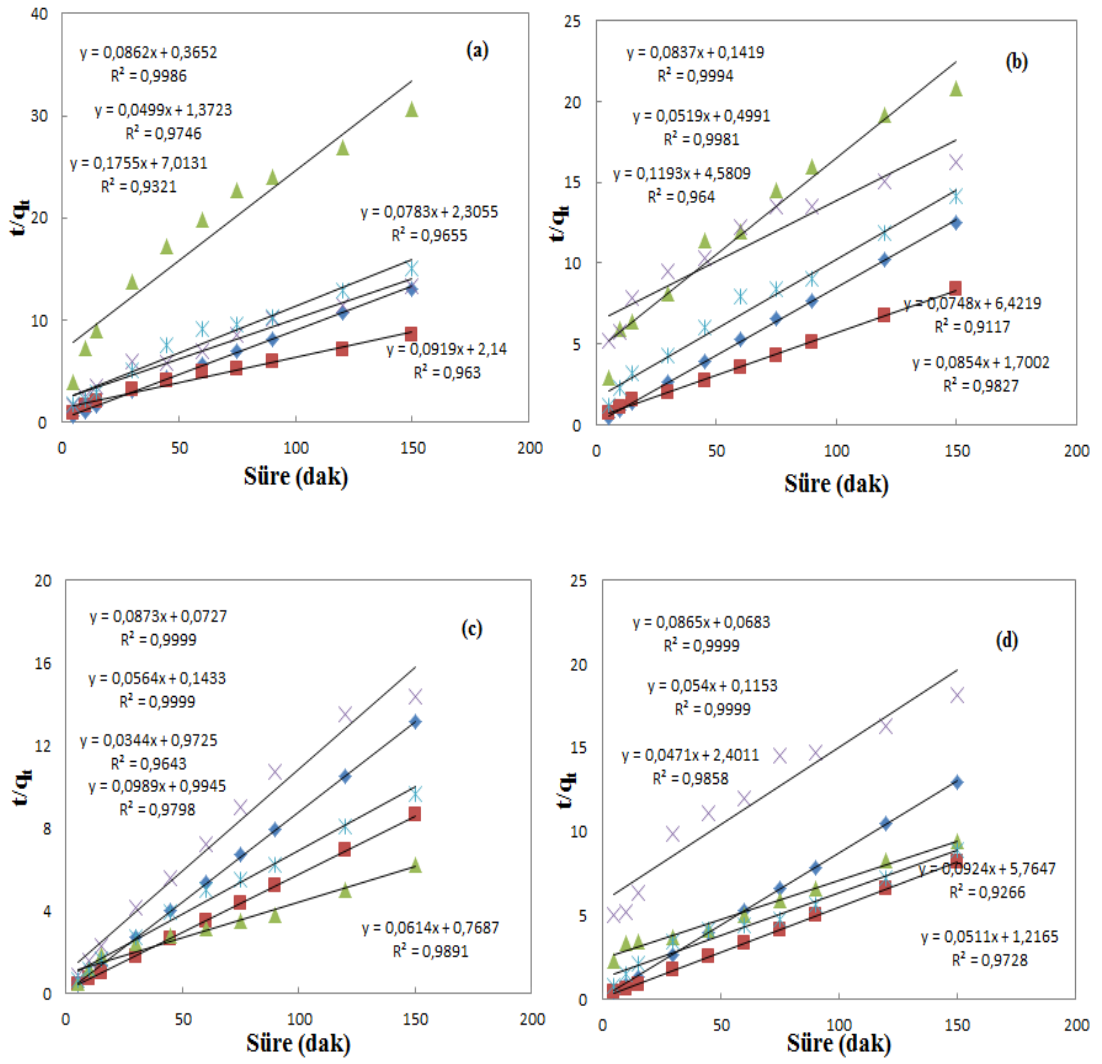
Şekil 18. BC-550 ile Fe(III) adsorpsiyon sonuçlarının Elovich kinetik modeline uygulanması sonucu elde edilen eğriler. Sırasıyla (a) 20, (b) 30, (c) 40 ve (d) 50°C. ◆ 100 ppm ■ 150 ppm ▲ 300 ppm × 450 ppm * 600 ppm



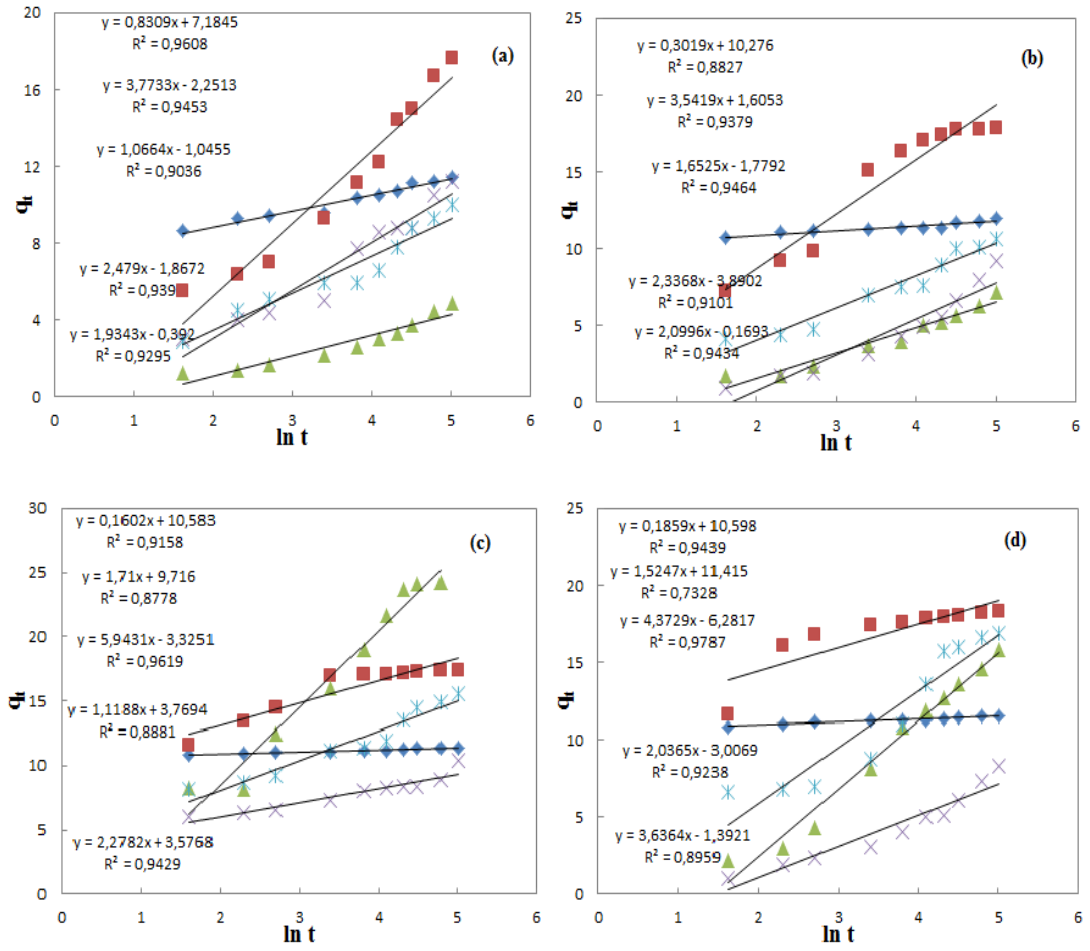
Şekil 19. BC-550 ile Fe(III) adsorpsiyon sonuçlarının partikül içi difüzyon modeline uygulanması sonucu elde edilen eğriler. Sırasıyla (a) 20, (b) 30, (c) 40 ve (d) 50°C. ◆100 ppm ■ 150 ppm ▲ 300 ppm × 450 ppm * 600 ppm



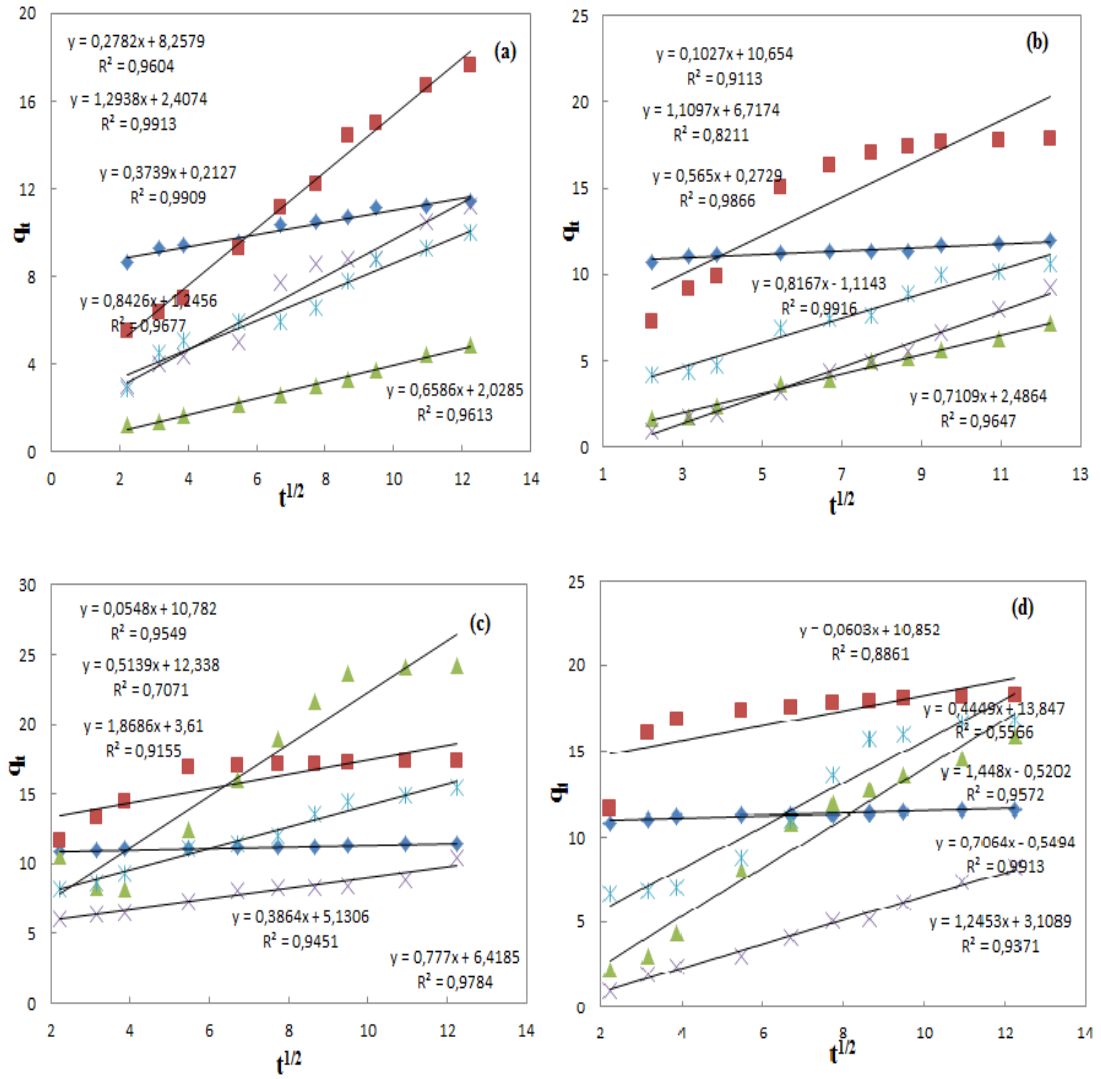
Şekil 20. BC-550 ile Cr(III) adsorpsiyon sonuçlarının birinci mertebeli kinetik modeline uygulanması sonucu elde edilen eğriler. Sırasıyla (a) 20, (b) 30, (c) 40 ve (d) 50°C. ◆ 100 ppm ■ 150 ppm ▲ 300 ppm × 450 ppm * 600 ppm



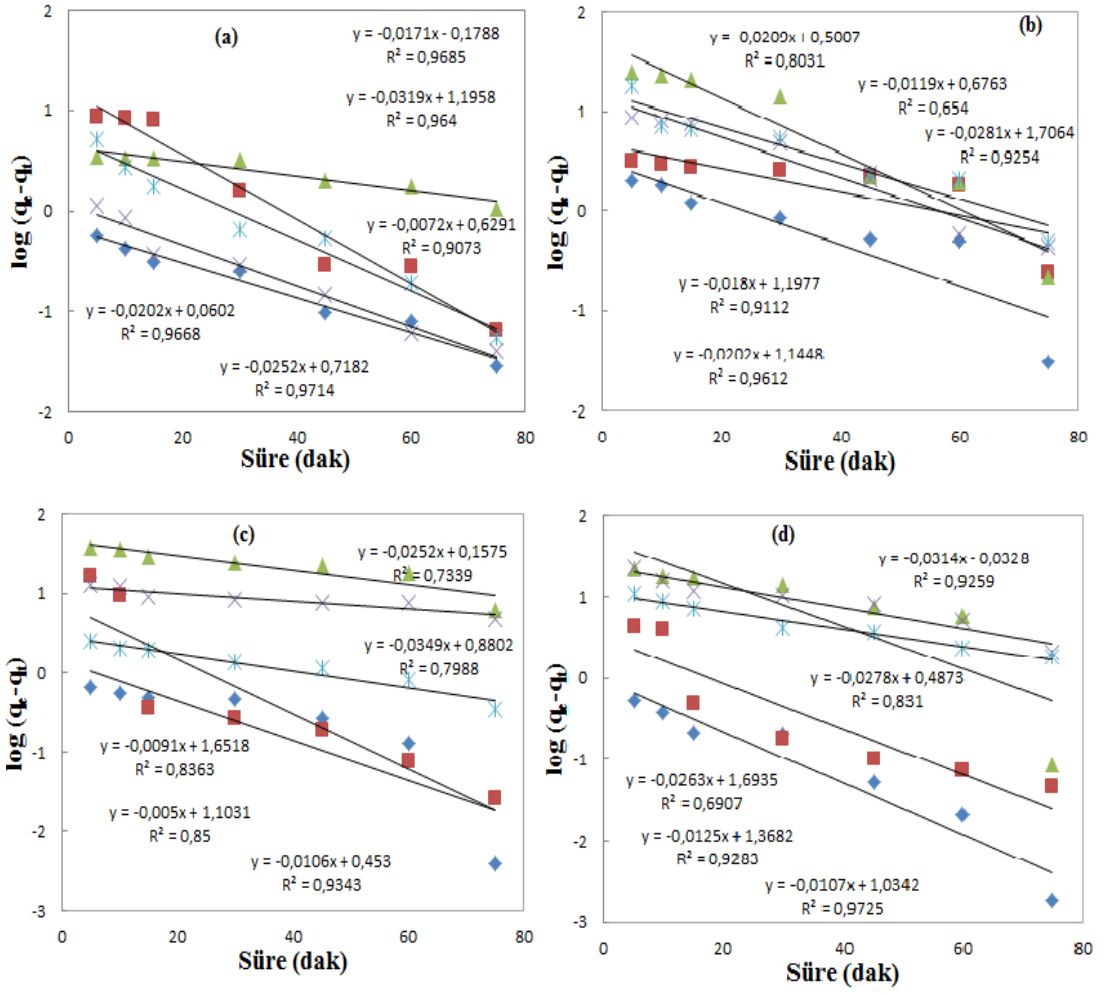
Şekil 21. BC-550 ile Cr(III) adsorpsiyon sonuçlarının ikinci mertebe kinetik modeline uygulanması sonucu elde edilen eğriler. Sırasıyla (a) 20, (b) 30, (c) 40 ve (d) 50°C. ◆ 100 ppm ■ 150 ppm ▲ 300 ppm × 450 ppm * 600 ppm



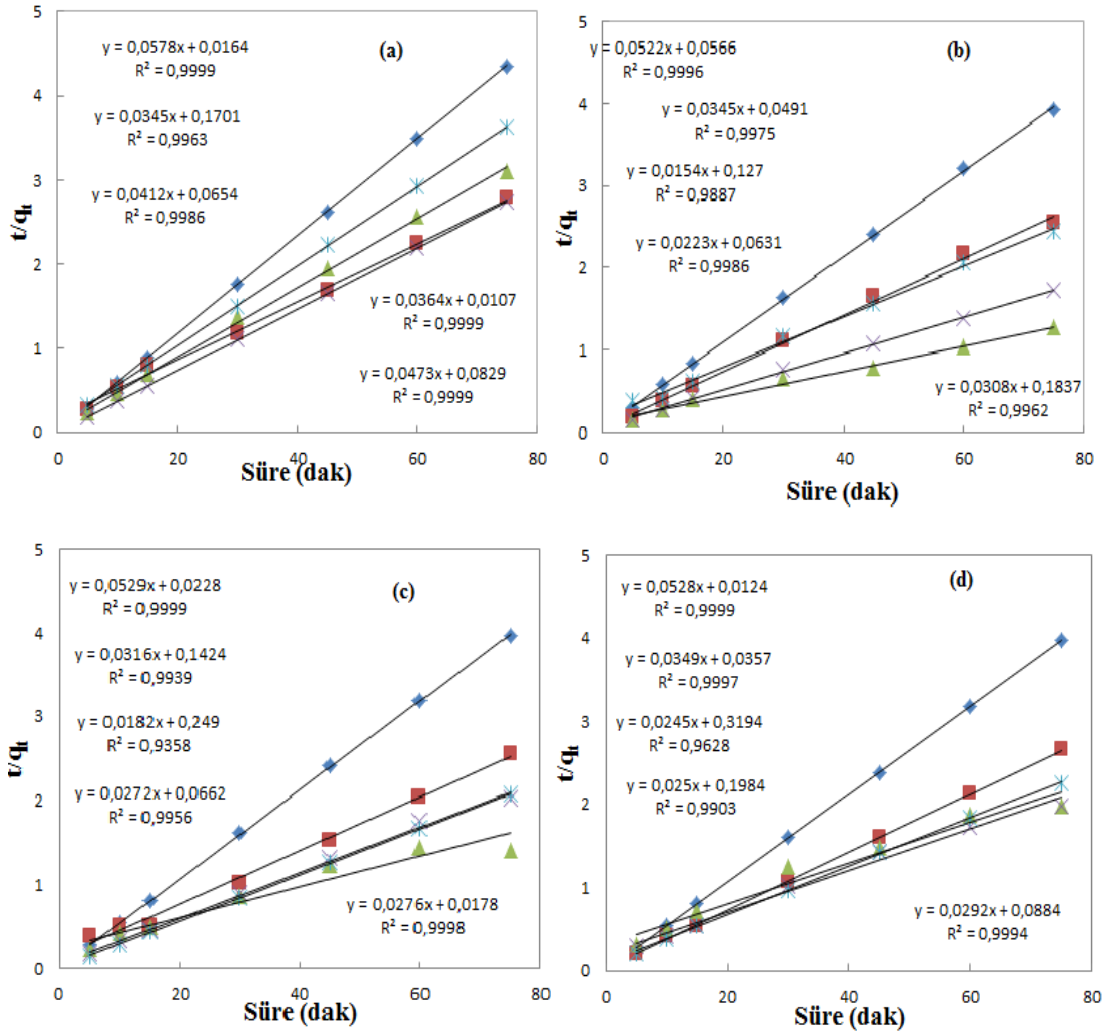
Şekil 22. BC-550 ile Cr(III) adsorpsiyon sonuçlarının Elovich kinetik modeline uygulanması sonucu elde edilen eğriler. Sırasıyla (a) 20, (b) 30, (c) 40 ve (d) 50°C. ◆ 100 ppm ■ 150 ppm ▲ 300 ppm × 450 ppm * 600 ppm



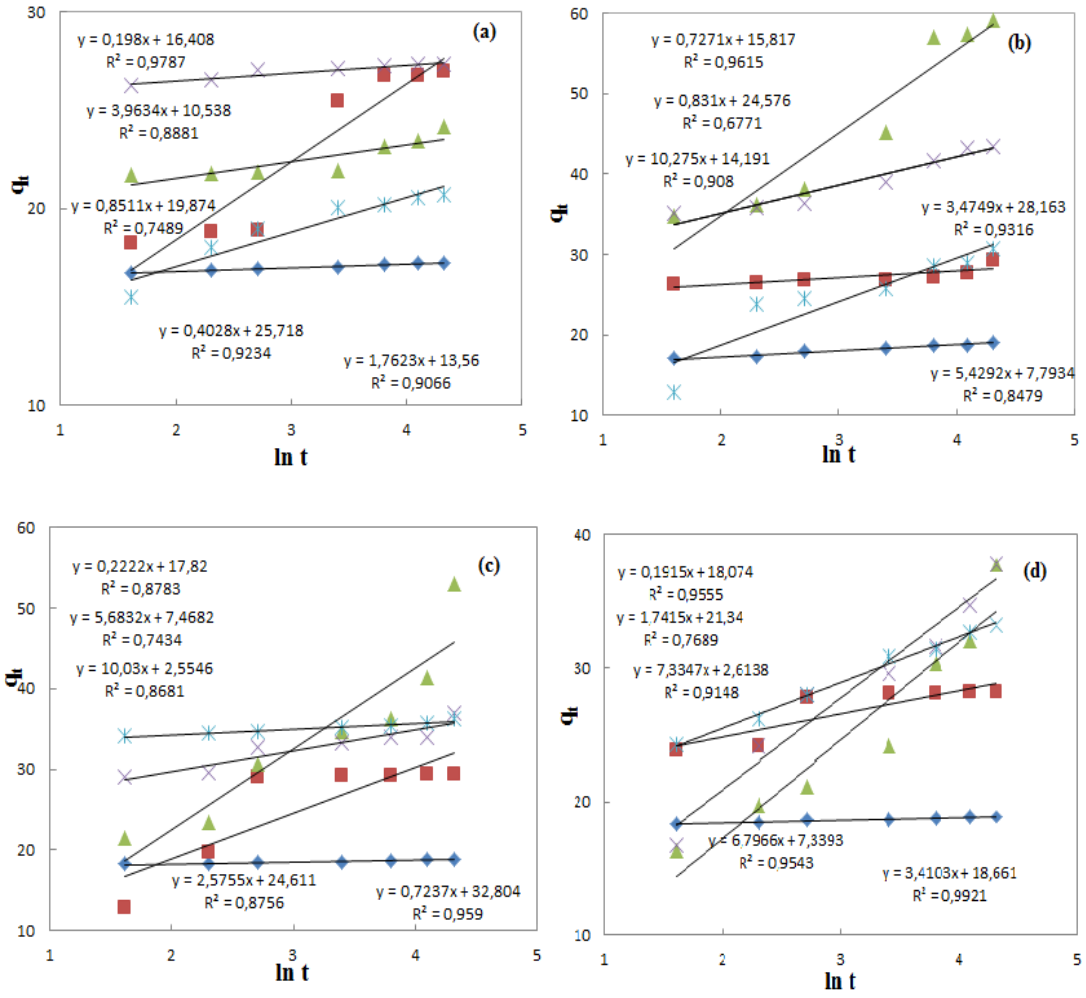
Şekil 23. BC-550 ile Fe(III) adsorpsiyon sonuçlarının partikül içi difüzyon modeline uygulanması sonucu elde edilen eğriler. Sırasıyla (a) 20, (b) 30, (c) 40 ve (d) 50°C. ◆100 ppm ■ 150 ppm ▲ 300 ppm × 450 ppm * 600 ppm



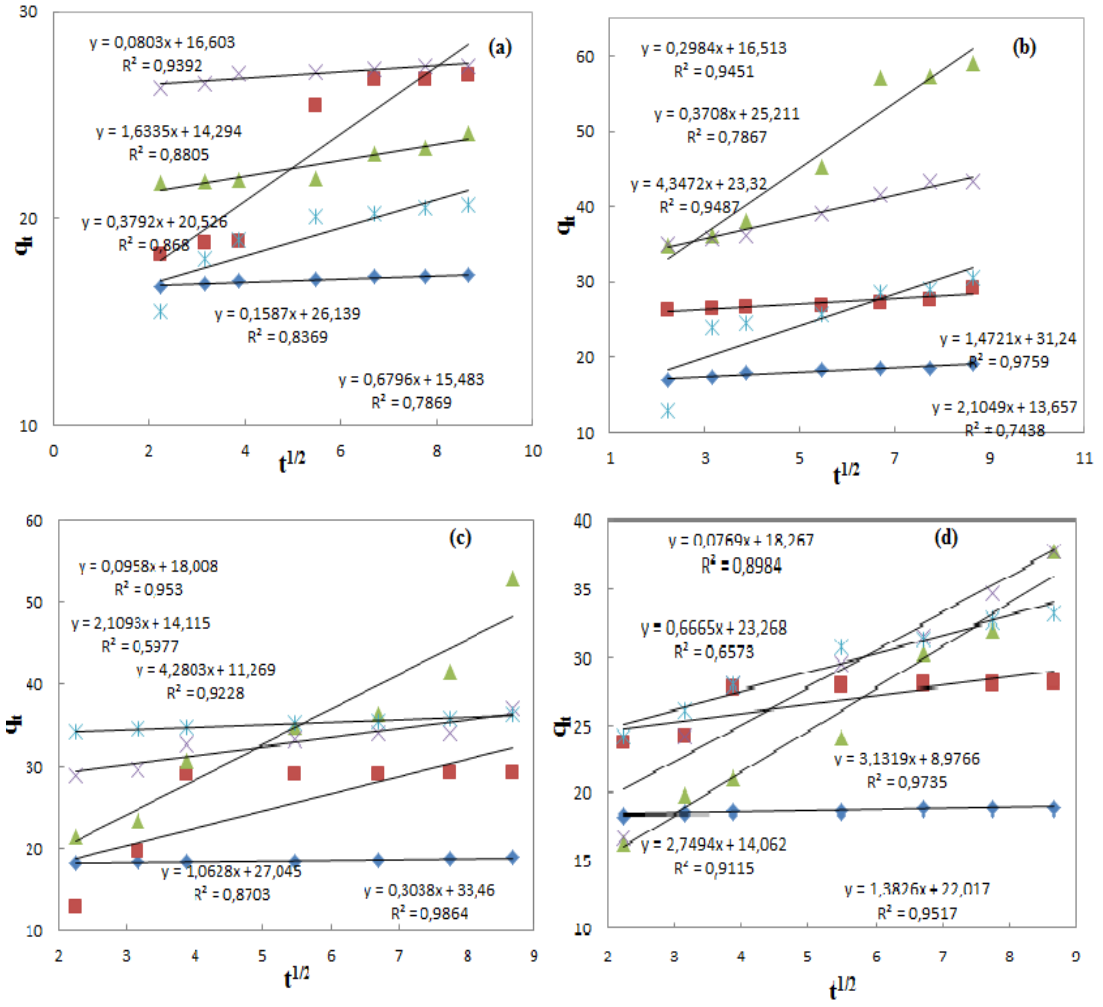
Şekil 24. AK-KOH ile Fe(III) adsorpsiyon sonuçlarının birinci mertebe kinetik modeline uygulanması sonucu elde edilen eğriler. Sırasıyla (a) 20, (b) 30, (c) 40 ve (d) 50°C. ◆ 100 ppm ■ 150 ppm ▲ 300 ppm × 450 ppm * 600 ppm



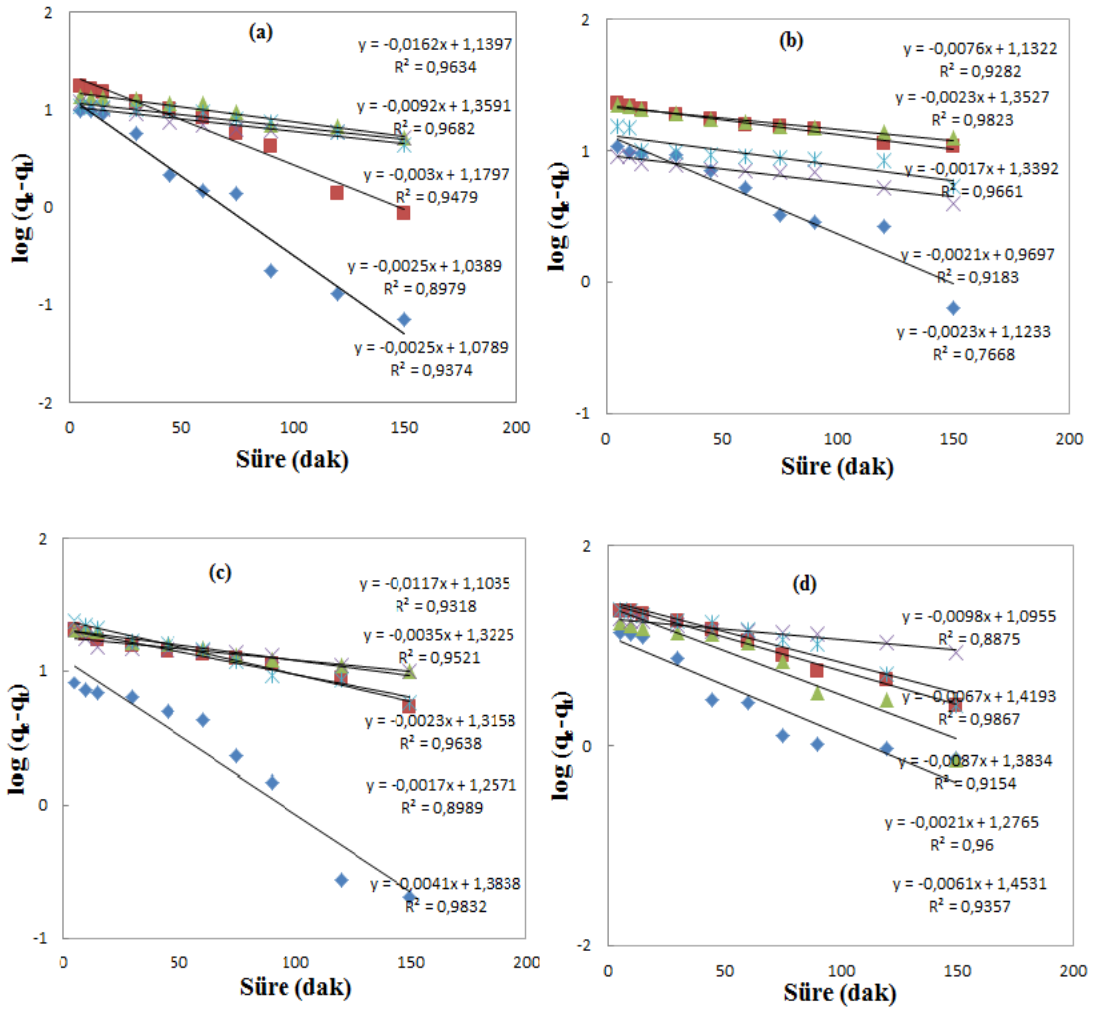
Şekil 25. AK-KOH ile Fe(III) adsorpsiyon sonuçlarının ikinci mertebe kinetik modeline uygulanması sonucu elde edilen eğriler. Sırasıyla (a) 20, (b) 30, (c) 40 ve (d) 50°C. ◆ 100 ppm ■ 150 ppm ▲ 300 ppm × 450 ppm * 600 ppm



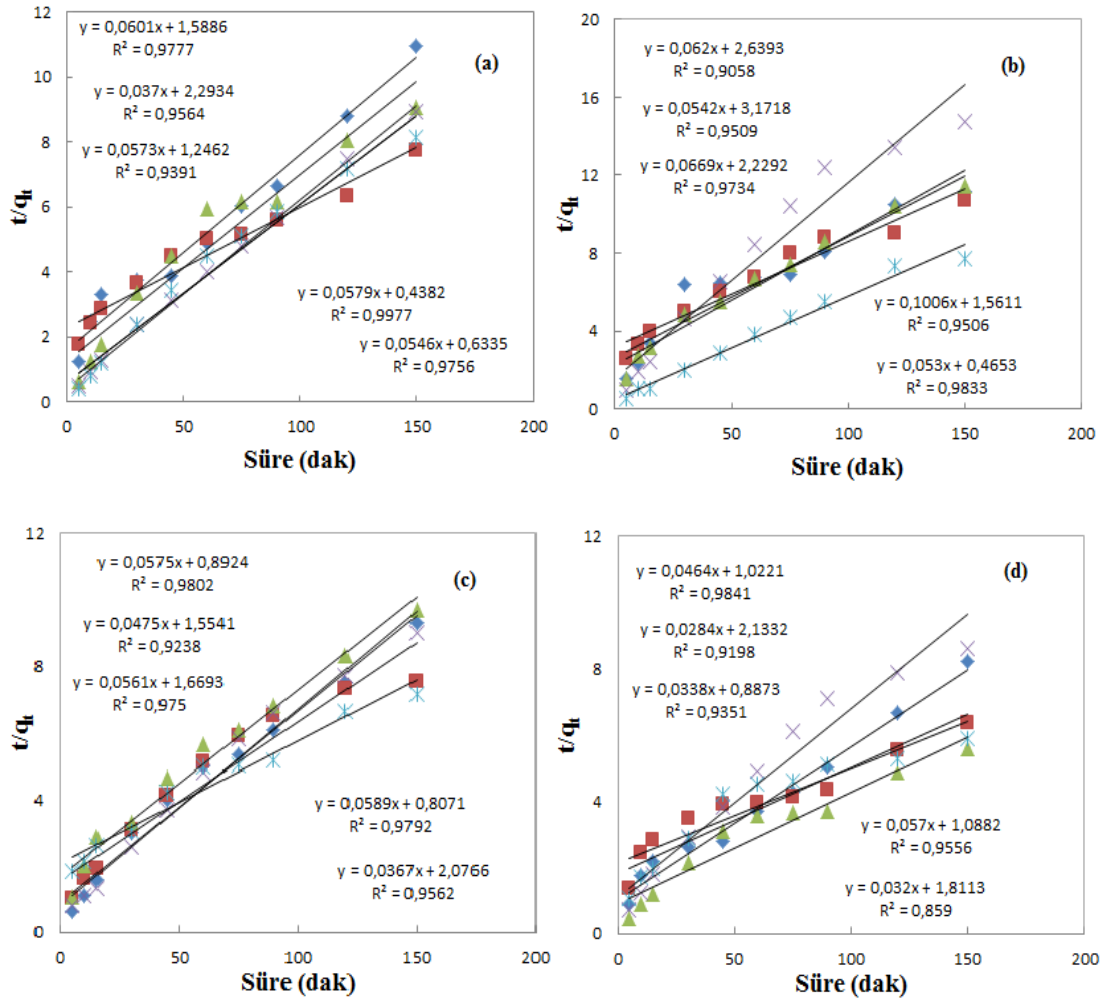
Şekil 26. AK-KOH ile Fe(III) adsorpsiyon sonuçlarının Elovich kinetik modeline uygulanması sonucu elde edilen eğriler. Sırasıyla (a) 20, (b) 30, (c) 40 ve (d) 50°C. ◆ 100 ppm ■ 150 ppm ▲ 300 ppm × 450 ppm * 600 ppm



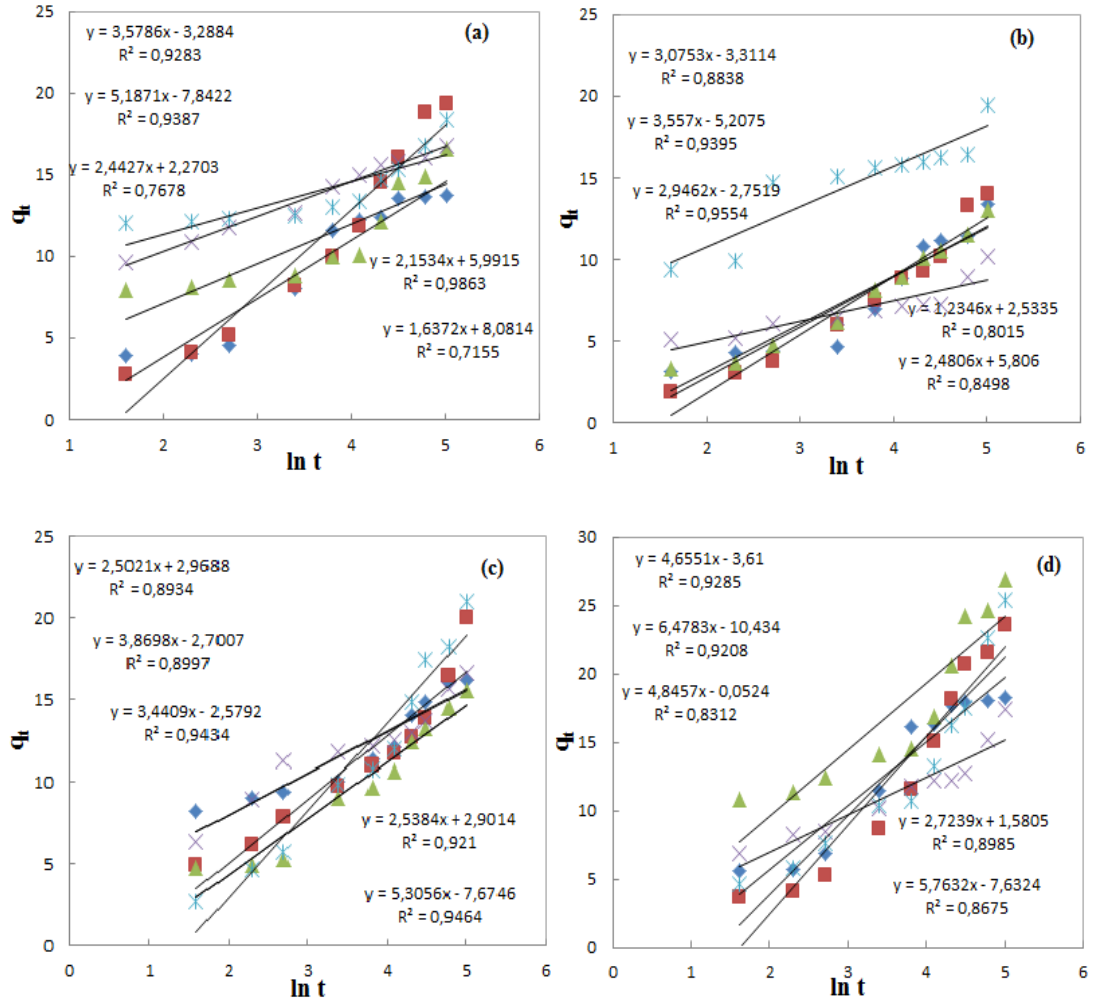
Şekil 26. AK-KOH ile Fe(III) adsorpsiyon sonuçlarının partikül içi difüzyon modeline uygulanması sonucu elde edilen eğriler. Sırasıyla (a) 20, (b) 30, (c) 40 ve (d) 50°C. ◆ 100 ppm ■ 150 ppm ▲ 300 ppm × 450 ppm * 600 ppm



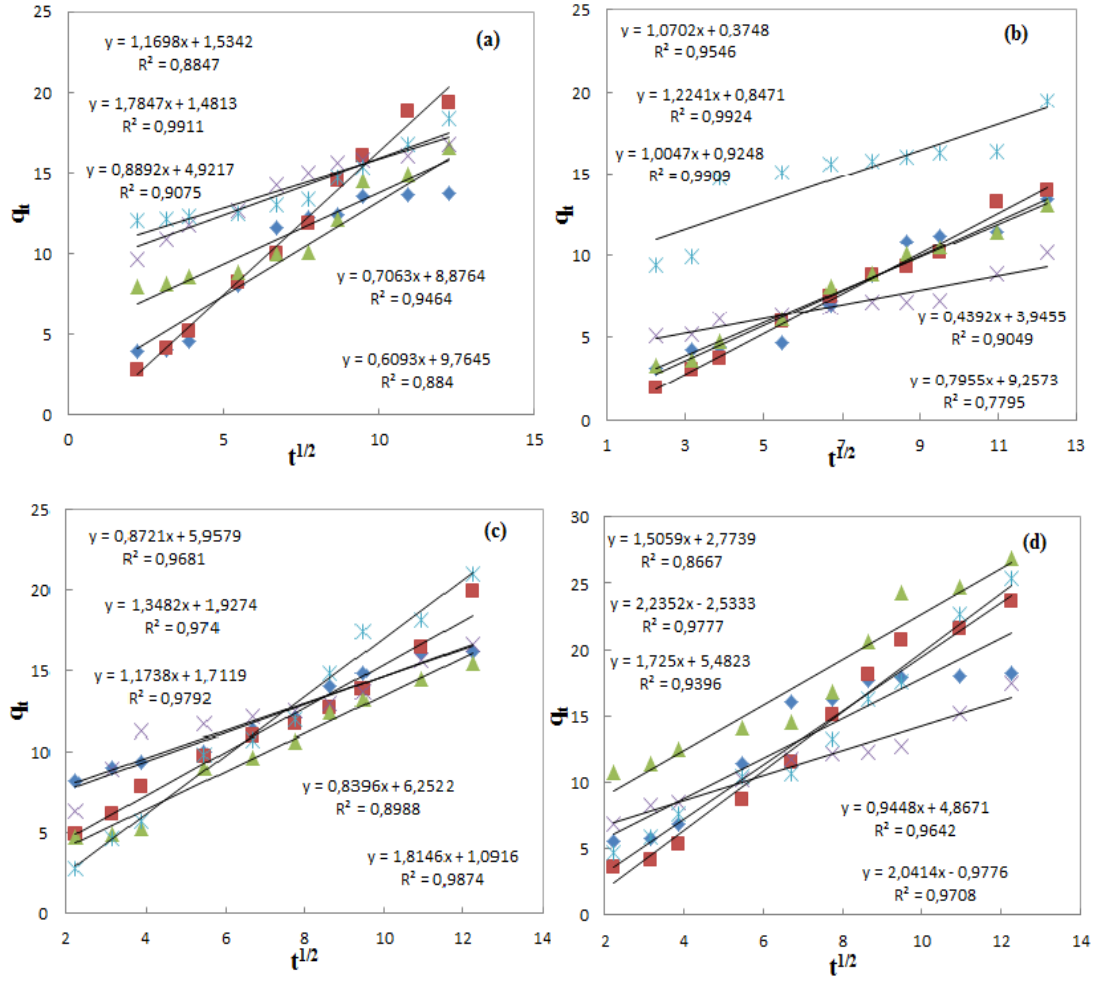
Şekil 27. AK-KOH ile Cr(III) adsorpsiyon sonuçlarının birinci merteye kinetik modeline uygulanması sonucu elde edilen eğriler. Sırasıyla (a) 20, (b) 30, (c) 40 ve (d) 50°C. ◆ 100 ppm ■ 150 ppm ▲ 300 ppm × 450 ppm * 600 ppm



Şekil 28. AK-KOH ile Cr(III) adsorpsiyon sonuçlarının ikinci mertebe kinetik modeline uygulanması sonucu elde edilen eğriler. Sırasıyla (a) 20, (b) 30, (c) 40 ve (d) 50°C. ◆ 100 ppm ■ 150 ppm ▲ 300 ppm × 450 ppm * 600 ppm

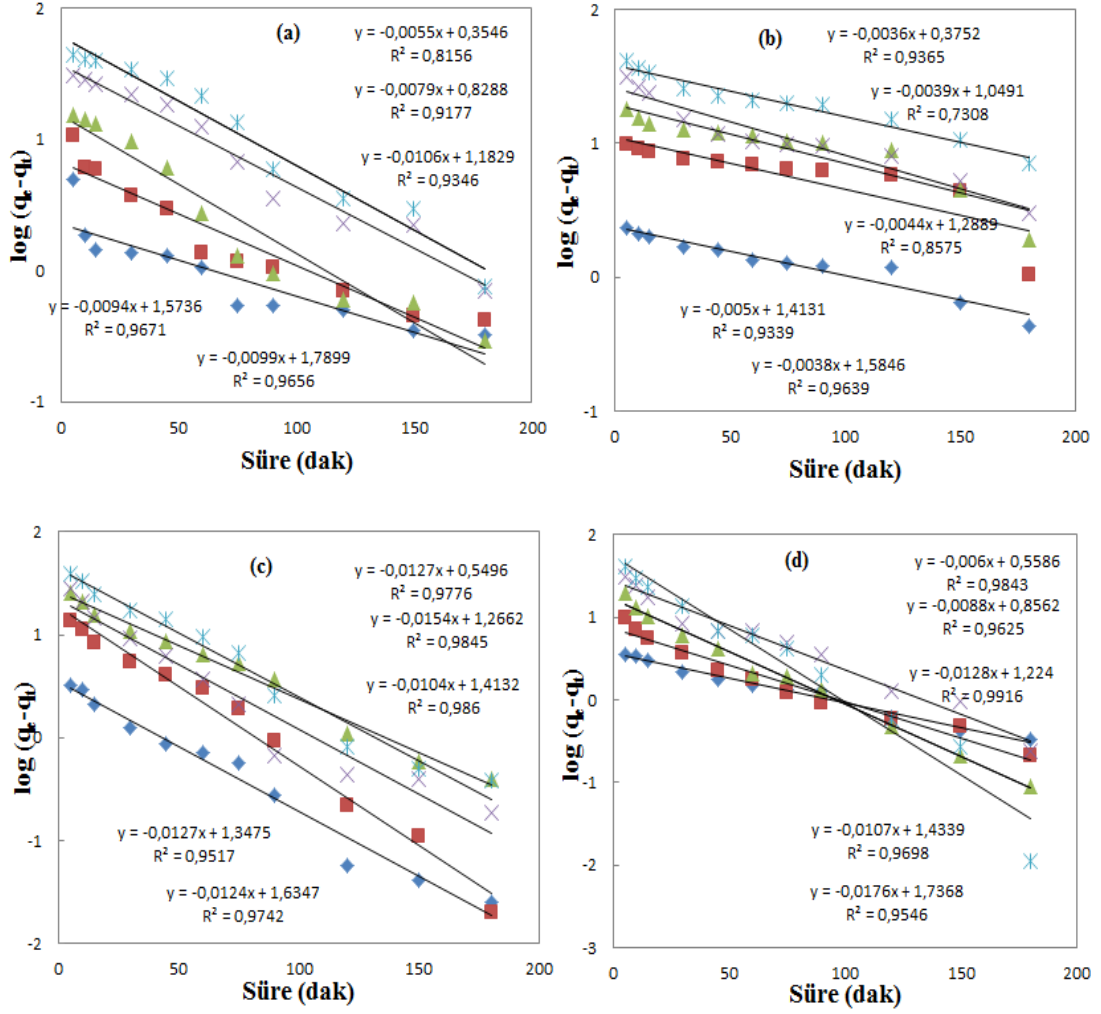


Şekil 29. AK-KOH ile Cr(III) adsorpsiyon sonuçlarının Elovich kinetik modeline uygulanması sonucu elde edilen eğriler. Sırasıyla (a) 20, (b) 30, (c) 40 ve (d) 50°C. ◆ 100 ppm ■ 150 ppm ▲ 300 ppm × 450 ppm * 600 ppm

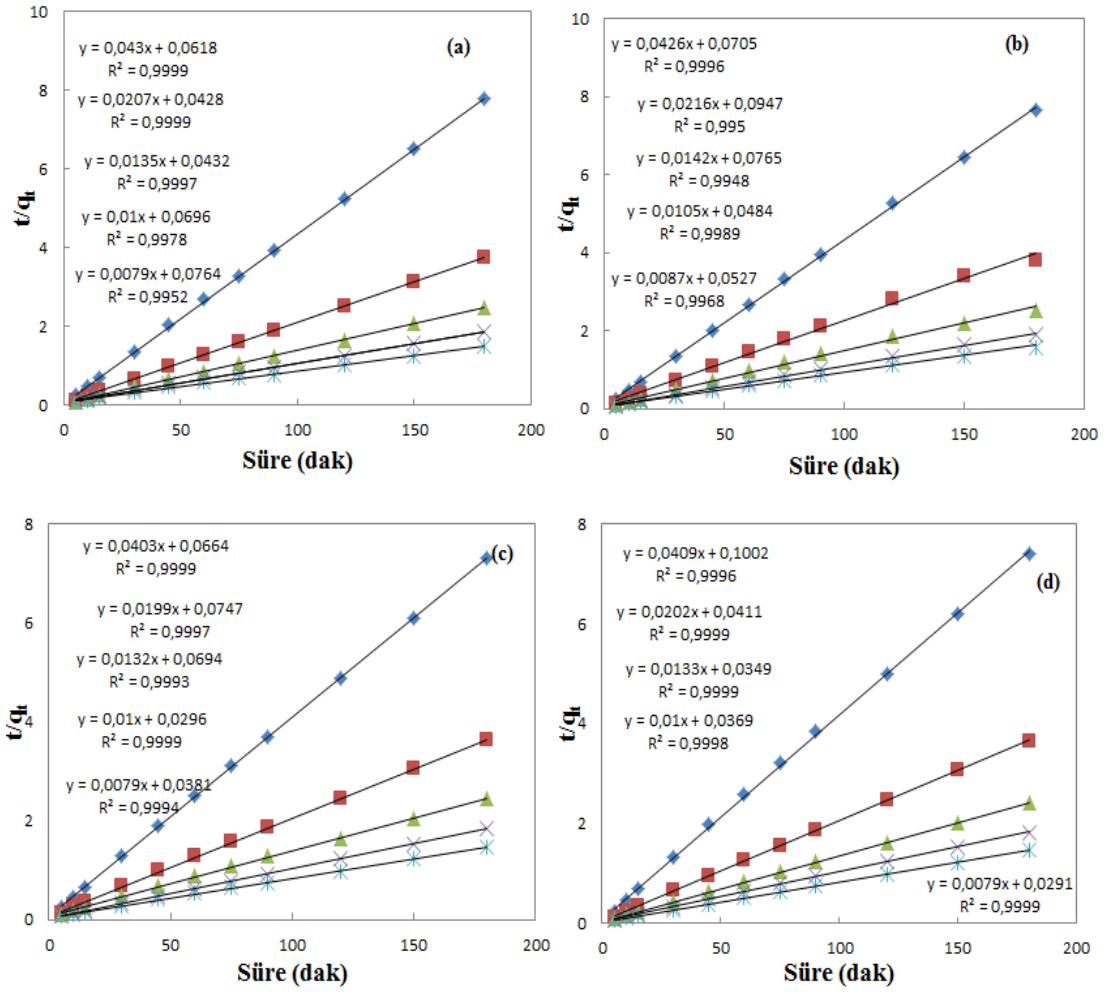


Şekil 30. AK-KOH ile Cr(III) adsorpsiyon sonuçlarının partikül içi difüzyon modeline uygulanması sonucu elde edilen eğriler. Sırasıyla (a) 20, (b) 30, (c) 40 ve (d) 50°C. ◆ 100 ppm ■ 150 ppm ▲ 300 ppm × 450 ppm * 600 ppm

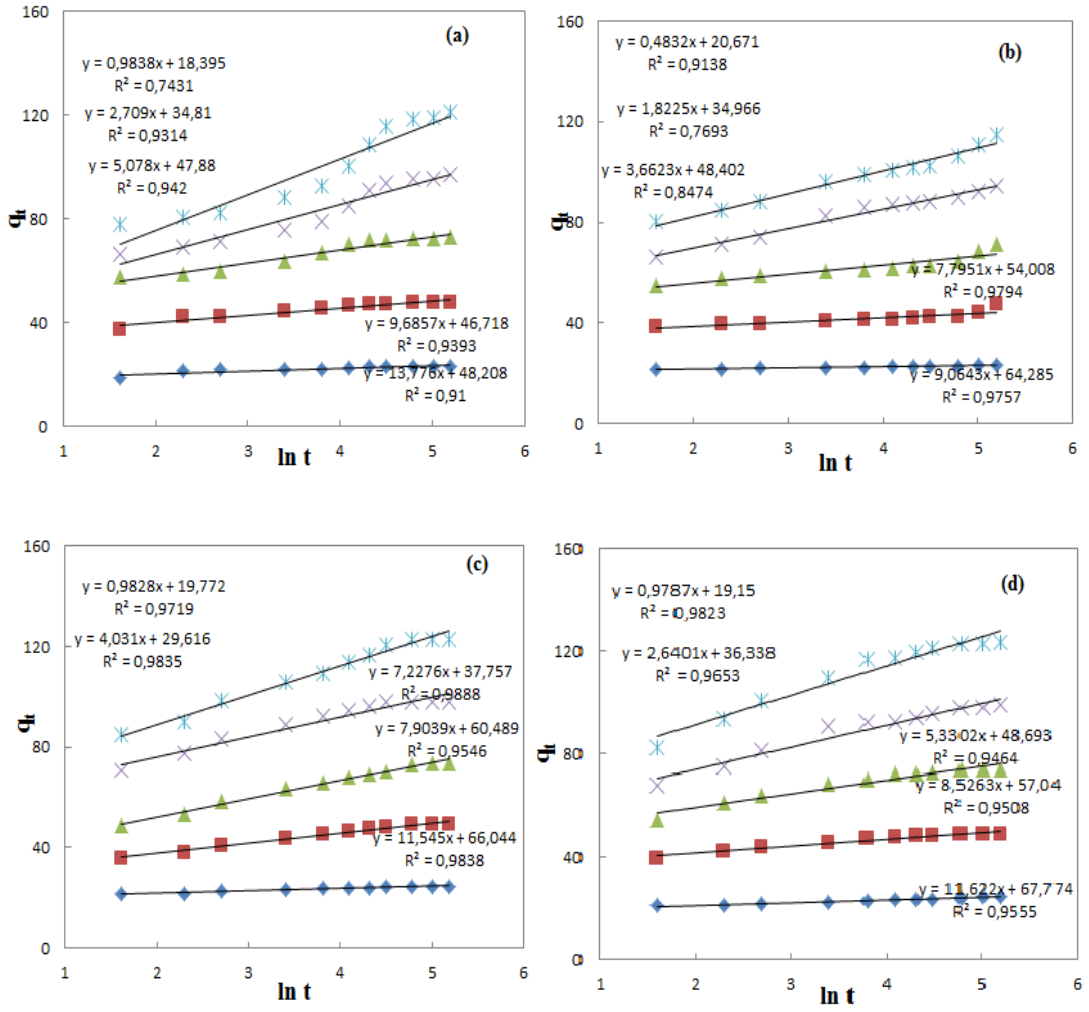
EK-4: 2,4-D adsorpsiyonunun birinci mertebe, ikinci mertebe, Elovich modeli ve partikül içi difüzyon modeline uygulanması sonucu elde edilen eğriler.



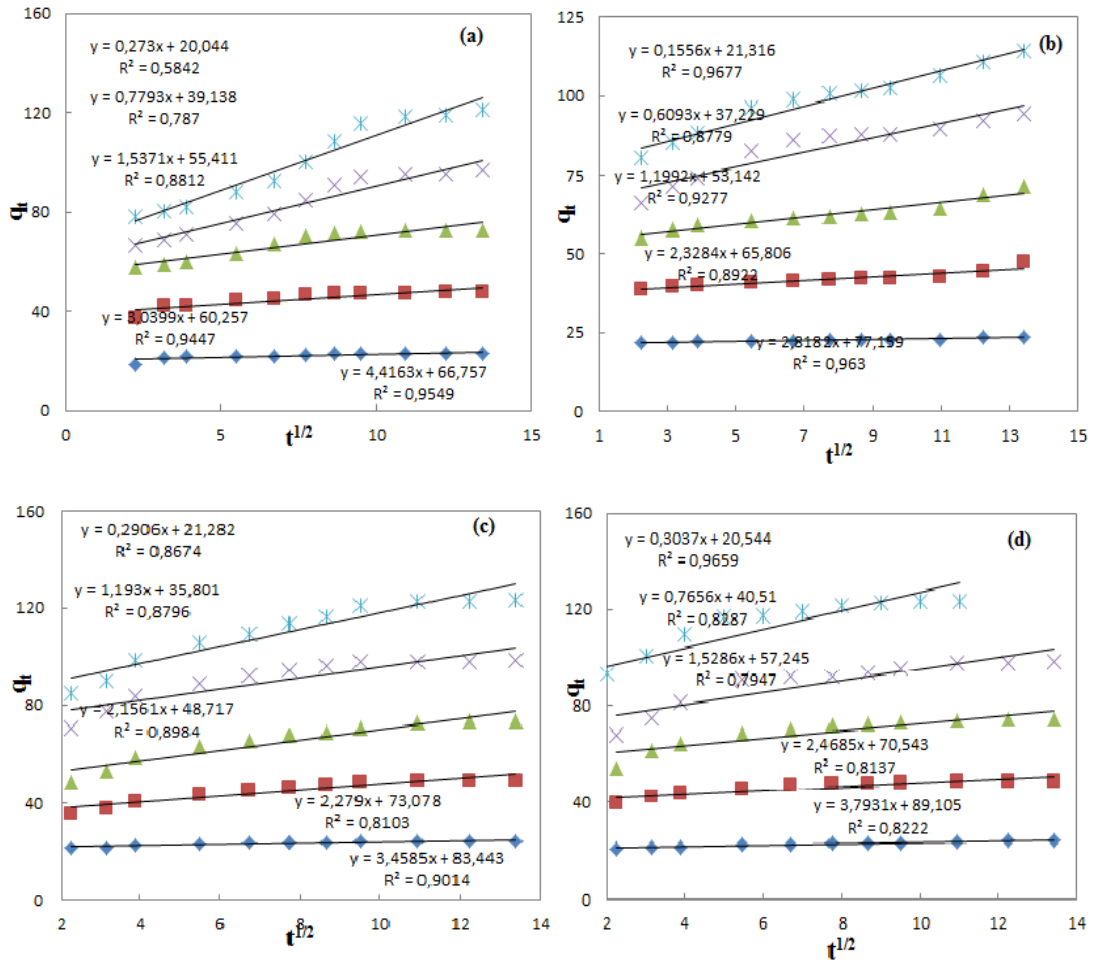
Şekil 31. AK-ZnCl₂ ile 2,4-D adsorpsiyon sonuçlarının birinci mertebe kinetik modeline uygulanması sonucu elde edilen eğriler. Sırasıyla (a) 20, (b) 30, (c) 40 ve (d) 50°C. ◆ 100 ppm ■ 150 ppm ▲ 300 ppm × 450 ppm * 600 ppm



Şekil 32. AK-ZnCl₂ ile 2,4-D adsorpsiyon sonuçlarının ikinci mertebe kinetik modeline uygulanması sonucu elde edilen eğriler. Sırasıyla (a) 20, (b) 30, (c) 40 ve (d) 50°C. ◆ 100 ppm ■ 150 ppm ▲ 300 ppm × 450 ppm * 600 ppm

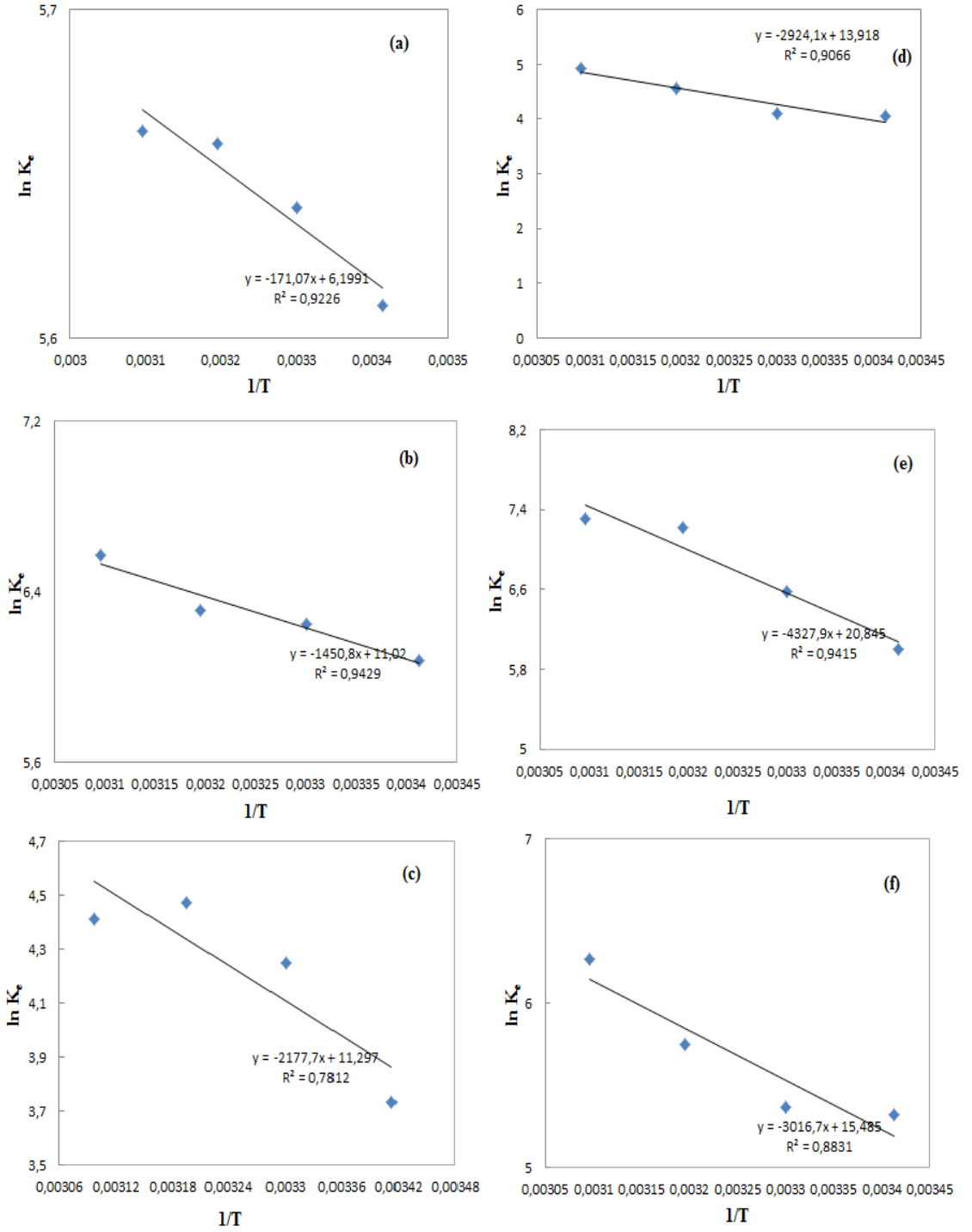


Şekil 33. AK-ZnCl₂ ile 2,4-D adsorpsiyon sonuçlarının Elovich kinetik modeline uygulanması sonucu elde edilen eğriler. Sırasıyla (a) 20, (b) 30, (c) 40 ve (d) 50°C. ◆ 100 ppm ■ 150 ppm ▲ 300 ppm × 450 ppm * 600 ppm

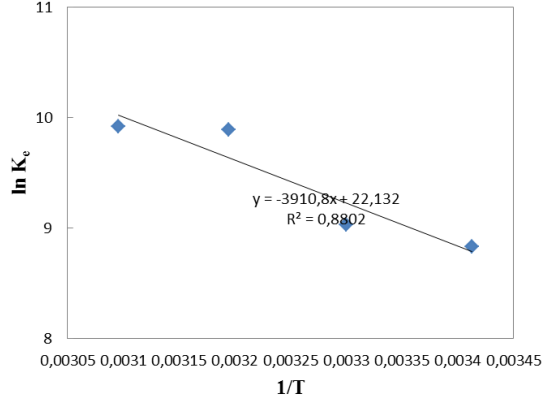


Şekil 34. AK-ZnCl₂ ile 2,4-D adsorpsiyon sonuçlarının partikül içi difüzyon modeline uygulanması sonucu elde edilen eğriler. Sırasıyla (a) 20, (b) 30, (c) 40 ve (d) 50°C. ◆ 100 ppm ■ 150 ppm ▲ 300 ppm × 450 ppm * 600 ppm

EK-5: Fe(III), Cr(III) ve 2,4-D adsorpsiyonunun termodinamiği



Şekil 35. Adsorpsiyon sonuçlarının termodinamik uygulanması sonucu elde edilen eğriler. Sırasıyla (a) SS ile Fe(III), (b) BC-550 ile Fe(III), (c) AK-KOH ile Fe(III), (d) SS ile Cr(III), (e) BC-550 ile Cr(III) ve (f) AK-KOH ile Cr(III) giderimi termodinamiği



Şekil 36. AK-ZnCl₂ ile 2,4-D adsorpsiyon sonuçlarının termodinamik uygulanması sonucu elde edilen eğri

EK-6: Süreç boyunca hesaplamalarda kullanılan matematiksel ifadeler

		V: Çözelti	
Adsorpsiyon Kapasitesi	$q_e = \frac{(C_i - C_e)V}{W}$	hacmi W: Adsorban miktarı	Adsorpsiyon Yüzdesi (%) = $\frac{(C_i - C_e)}{C_i} \times 100$
İzoterm		Kinetik	
Langmuir	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m}$	Sözde (Yalancı) Birinci Mertebe	$\log(q_e - q_i) = \log q_e \frac{k_1 t}{2.303}$
Freundlich	$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$	Sözde (Yalancı) İkinci Mertebe	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$
D-R	$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2$ $\varepsilon = RT \ln \left[1 + \frac{1}{C_e} \right]$ $E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}}$	Elovich	$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t$
Temkin	$q_e = B \ln K_T + B \ln C_e$ $B = \frac{RT}{b_T}$	Partikül içi difüzyon	$q_t = k_p (t^{1/2}) + C$
Termodinamik		$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$ $\Delta G^\circ = -R T \ln K_L$ $\ln(K_L) = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$ $K_L = \frac{q_e}{C_e}$	

EK-7: Fe(III) ağır metal iyonlarının gideriminde belirlenen denge süreleri ve bu süreler sonunda adsorplanan Fe(III) metal iyon % miktarları

SS							
Sıcaklık	Denge Süresi(dk)	ppm	Adsorplanan (%)	Sıcaklık	Denge Süresi(dk)	ppm	Adsorplanan (%)
20°C	180	100	80,50	30°C	180	100	78,89
		150	64,71			150	73,14
		300	57,73			300	58,45
		450	40,73			450	42,10
		600	25,06			600	30,05
Sıcaklık	Denge Süresi(dk)	ppm	Adsorplanan (%)	Sıcaklık	Denge Süresi(dk)	ppm	Adsorplanan (%)
40°C	180	100	76,66	50°C	180	100	70,20
		150	72,77			150	70,52
		300	53,15			300	53,46
		450	36,57			450	37,22
		600	32,26			600	32,69
BC-550							
Sıcaklık	Denge Süresi(dk)	ppm	Adsorplanan (%)	Sıcaklık	Denge Süresi(dk)	ppm	Adsorplanan (%)
20°C	180	100	97,52	30°C	180	100	99,22
		150	96,85			150	97,50
		300	68,56			300	68,81
		450	32,64			450	35,68
		600	23,69			600	17,81
Sıcaklık	Denge Süresi(dk)	ppm	Adsorplanan (%)	Sıcaklık	Denge Süresi(dk)	ppm	Adsorplanan (%)
40°C	180	100	97,60	50°C	180	100	97,43
		150	98,30			150	98,93
		300	73,42			300	78,10
		450	38,58			450	60,65
		600	15,77			600	19,72
AK-KOH							
Sıcaklık	Denge Süresi(dk)	ppm	Adsorplanan (%)	Sıcaklık	Denge Süresi(dk)	ppm	Adsorplanan (%)
20°C	90	100	86,45	30°C	90	100	95,64
		150	90,15			150	98,35
		300	41,99			300	98,83
		450	30,46			450	48,71
		600	15,96			600	23,93
Sıcaklık	Denge Süresi(dk)	ppm	Adsorplanan (%)	Sıcaklık	Denge Süresi(dk)	ppm	Adsorplanan (%)
40°C	90	100	94,46	50°C	90	100	94,41
		150	98,01			150	94,04
		300	98,74			300	98,80
		450	46,38			450	44,25
		600	28,11			600	26,97

EK-8: Cr(III) ağır metal iyonlarının gideriminde belirlenen denge süreleri ve bu süreler sonunda adsorplanan Cr(III) metal iyon % miktarları

SS							
Sıcaklık	Denge Süresi(dk)	ppm	Adsorplanan (%)	Sıcaklık	Denge Süresi(dk)	ppm	Adsorplanan (%)
20°C	180	100	25,72	30°C	180	100	36,48
		150	16,59			150	24,06
		200	17,29			200	14,95
		250	16,54			250	15,61
		300	17,40			300	17,79
Sıcaklık	Denge Süresi(dk)	ppm	Adsorplanan (%)	Sıcaklık	Denge Süresi(dk)	ppm	Adsorplanan (%)
40°C	180	100	36,46	50°C	180	100	45,56
		150	27,08			150	35,08
		200	21,93			200	28,73
		250	19,74			250	16,33
		300	15,16			300	20,63
BC-550							
Sıcaklık	Denge Süresi(dk)	ppm	Adsorplanan (%)	Sıcaklık	Denge Süresi(dk)	ppm	Adsorplanan (%)
20°C	180	100	91,85	30°C	180	100	96,10
		150	98,45			150	96,04
		200	76,35			200	85,26
		250	37,47			250	85,86
		300	26,76			300	30,23
Sıcaklık	Denge Süresi(dk)	ppm	Adsorplanan (%)	Sıcaklık	Denge Süresi(dk)	ppm	Adsorplanan (%)
40°C	180	100	91,64	50°C	180	100	93,17
		150	93,05			150	97,75
		200	97,18			200	98,13
		250	71,01			250	79,11
		300	45,65			300	61,42
AK-KOH							
Sıcaklık	Denge Süresi(dk)	ppm	Adsorplanan (%)	Sıcaklık	Denge Süresi(dk)	ppm	Adsorplanan (%)
20°C	180	100	55,13	30°C	180	100	56,30
		150	54,02			150	65,98
		200	43,36			200	34,04
		250	35,05			250	22,70
		300	30,40			300	33,22
Sıcaklık	Denge Süresi(dk)	ppm	Adsorplanan (%)	Sıcaklık	Denge Süresi(dk)	ppm	Adsorplanan (%)
40°C	180	100	65,38	50°C	180	100	75,99
		150	67,48			150	69,77
		200	51,07			200	55,22
		250	42,69			250	41,60
		300	35,63			300	37,19

EK-9: 2,4-D iyonlarının gideriminde belirlenen denge süreleri ve bu süreler sonunda adsorplanan 2,4-D iyon % miktarları

AK-ZnCl ₂							
Sıcaklık	Denge Süresi(dk)	ppm	Adsorplanan (%)	Sıcaklık	Denge Süresi(dk)	ppm	Adsorplanan (%)
20°C	180	100	92,40	30°C	180	100	94,07
		200	95,65			200	94,99
		300	97,05			300	95,03
		400	96,81			400	94,62
		500	96,97			500	91,68
Sıcaklık	Denge Süresi(dk)	ppm	Adsorplanan (%)	Sıcaklık	Denge Süresi(dk)	ppm	Adsorplanan (%)
40°C	180	100	98,30	50°C	180	100	97,15
		200	98,71			200	98,36
		300	98,38			300	98,97
		400	98,16			400	98,74
		500	98,39			500	98,75