

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SULU ÇÖZELTİLERDEN ADSORPSİYON YÖNTEMİ  
ile Cr(VI) GİDERİMİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Mehtap KARAKAŞ**

**Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA**

**Enstitü Bilim Dalı : ORGANİK KİMYA**

**Tez Danışmanı : Doç. Dr. Esra ALTINTIĞ**

**Haziran 2019**

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SULU ÇÖZELTİLERDEN ADSORPSİYON YÖNTEMİ  
İLE Cr(VI) GİDERİMİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Mehtap KARAKAŞ

Enstitü Anabilim Dalı

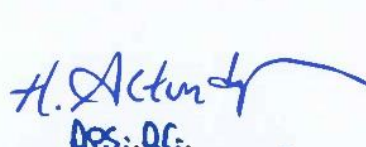
KİMYA


Enstitü Bilim Dalı

ORGANİK KİMYA

Bu tez 19.06/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği/oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

  
Drs.:Dr.  
ESRA ALTINTIĞ  
Jüri Başkanı

  
Drs.:Dr.  
HÜSEYİN ALTINBAŞ  
Üye

  
Drs.:Dr.  
FATİH ŞENMEZ  
Üye

## **BEYAN**

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

Mehtap KARAKAŞ

20.05.2019

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim süresince bilgi ve deneyimlerinden faydalandığım, çalışmalarımızın her safhasında bilgi ve desteğini almaktan çekinmediğimiz, araştırma ve çalışmalarımız sırasında göstermiş olduğu sabır, emek ve desteklerinden ötürü değerli danışman hocam Doç. Dr. Esra ALTINTIĞ'a teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışma aşamasında laboratuvar olanak ve imkânlar konusunda Sakarya Su ve Kanalizasyon İdaresi Genel Müdürü Sayın Rüstem KELEŞ'e, Çevre Koruma ve Kontrol Dairesi Başkanı İbrahim BAL'a ve Atıksu Arıtmalar Şube Müdürü Murat İKİNCİ'ye teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarımın tüm aşamalarında bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım Havza Koruma Şube Müdürü Vedat KAHYAOĞLU'na, bu süreçte içerisinde bulunduğum zorlukta anlayış gösteren, her türlü teşvik ve fedakârlığı esirgemeyen ve hayatımda olduğu için çok şanslı hissettiğim kıymetli arkadaşım Nilgün BAŞOK'a, desteklerini ve yardımlarını esirgemeyen mesai arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Eğitimime vermiş oldukları destek ve bana vermiş oldukları güçle her zaman maddi ve manevi yanımda hissettiğim kıymetli aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

# İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER .....	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ .....	v
ŞEKİLLER LİSTESİ .....	vii
TABLOLAR LİSTESİ.....	ix
ÖZET.....	x
SUMMARY .....	xi
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ .....	1
1.1. Önceki Çalışmalar .....	3
BÖLÜM 2.	
Cr (VI) ve ÖZELLİKLERİ .....	5
2.1. Cr (VI)'nın tanımı .....	5
2.2. Cr (VI) nin Kaynakları.....	6
2.3. Sulardaki Cr (VI) ve Zararlı Etkileri .....	7
2.3.1. Sulardaki Cr (VI) değerleri .....	7
2.3.2. Sularda bulunan krom türleri.....	8
2.4. Cr (VI) Kirliliğinin Canlı Sağlığı Üzerindeki Etkileri .....	10
2.5. Cr (VI) Giderim Yöntemleri.....	11
BÖLÜM 3.	
ADSORPSİYON.....	13
3.1. Adsorpsiyon Tipleri.....	14
3.1.1. Fiziksel adsorpsiyon.....	14

3.1.2. Kimyasal adsorpsiyon .....	14
3.1.3. Değişim adsorpsiyonu .....	15
3.2. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler .....	15
3.2.1. Adsorbanın yüzey alanı .....	15
3.2.2. Adsorbanın tanecik boyutu.....	15
3.2.3. Adsorbanın yüzeyindeki fonksiyonel gruplar .....	16
3.2.4. pH.....	16
3.2.5. Sıcaklık.....	16
3.3. Adsorpsiyon Dengesi .....	16
3.4. Adsorpsiyon İzotermi.....	17
3.4.1. Langmuir izotermi.....	18
3.4.2. Freundlich İzotermi .....	18

#### BÖLÜM 4.

AKTİF KARBON .....	20
4.1. Aktif Karbon .....	20
4.2. Aktif Karbonun Genel Özellikleri.....	20
4.2.1. Fiziksel özellikler .....	23
4.2.1.1. Yüzey alanı .....	23
4.2.1.2. Gözenek yapısı.....	23
4.3. Aktif Karbonun Kimyasal Özellikleri .....	24
4.4. Aktif Karbonun Türleri .....	25
4.4.1. PAC (toz aktif karbon) .....	25
4.4.2. GAC (granüler aktif karbon).....	25
4.4.3. Pellet AC (pellet aktif karbon) .....	25

#### BÖLÜM 5.

MATERYAL VE METOD .....	26
5.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler.....	26
5.2. Hammadde ve Hazırlanması .....	26
5.3. Kullanılan Cihazlar .....	26
5.4. Aktif Karbonun Hazırlanması .....	28

5.5. Cr (VI) Çözeltilerinin Hazırlanması.....	28
5.7. Sulu Çözeltiden Cr (VI) Adsorpsiyonu .....	29

## BÖLÜM 6.

DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA.....	31
6.1. Yapısal, Kimyasal Karakterizasyon Sonuçları.....	31
6.2. FTIR Analizleri .....	33
6.3. SEM Görüntüleri .....	34
6.4. XRD Görüntüsü.....	35
6.5. SEM/EDS Görüntüleri .....	36
6.6. Cr (VI) Gideriminde pH Etkisi.....	38
6.7. Karıştırma Süresinin Giderim Verimi Üzerine Etkisi .....	39
6.8. Adsorban Miktarının Cr(VI) Giderimi Üzerine Etkisi .....	40
6.9. Başlangıç Cr (VI) Derişiminin Adsorpsiyon Verimine Etkisi .....	41
6.10. Adsorpsiyon İzotermleri.....	42
6.11. Adsorpsiyon Termodinamiği.....	46
6.12. Adsorpsiyon Kinetiği .....	49
6.13. Hazırlanan AK Sorbentlerinin Cr(VI) Giderilmesi İçin Adsorpsiyon Kapasitelerinin Karşılaştırılması .....	51

## BÖLÜM 7.

SONUÇLAR .....	53
KAYNAKÇA.....	54
ÖZGEÇMİŞ .....	61

## SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

Å	:	Angstrom
cm	:	Santimetre
cm <sup>3</sup>	:	Santimetreküp
dk	:	Dakika
g	:	Gram
kg	:	Kilogram
mg	:	Miligram
µg	:	Mikrogram
kcal	:	Kilokalori
°C	:	Santigrat Derece
K	:	Kelvin
L	:	Litre
atm	:	Atmosfer basıncı
mm	:	Milimetre
mmol	:	Milimol
mg	:	Miligram
mL	:	Mililitre
M	:	Molarite
N	:	Normalite
m <sup>2</sup>	:	Metrekare
nm	:	Nanometre
ppm	:	Milyonda bir kısım
ppb	:	Milyarda bir kısım
Θ	:	Teta
µm	:	Mikrometre



rpm	:	1 dk içerisinde gerçekleştirilen dönüş/devir sayısı
d	:	Aktif karbon gözenek çapı
%	:	Yüzde
AK	:	Aktif Karbon
BET	:	Brunauer-Emmet-Teller
EDS	:	Energy Dispersive Spectroscopy (Enerji Dağılım Spektroskopisi)
FTIR	:	Fourier Transform İnfrared (Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi)
SEM	:	Scanning Electron Microscope (Taramalı Elektron Mikroskobu)
XRD	:	X-Ray Diffraction (X-Işını Kırınımı)
Maks	:	Maksimum
UV-Vis	:	Ultraviyole görünür bölge
Cr(VI)	:	Krom + 6

## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Pourbaix Diyagramı (Kotas J. and Stasicka Z., 2000).....	9
Şekil 3.1. Çok Moleküllü Tabakalarda Gazların Adsorpsiyonu (Brown, Kenneth H. Salem Press Encyclopedia of Science, 2018). ....	13
Şekil 3.2. Polielektrolit Adsorpsiyonunun Tabaka Tabaka Yöntemini Gösteren Basit Şekil (Brown, Kenneth H., Salem Press, 2018). ....	13
Şekil 4.1. Elmasın Kristal Yapısı (Bogatryeva ve ark., 2000). ....	21
Şekil 4.2. Grafitin Kristal Yapısı (Cheremisinoff ve Ellerbusch, 1978). ....	21
Şekil 4.3. Karbon Allotropları ve Bazı Karbon Yapıları (Cheung ve ark., 2007). .	22
Şekil 4.4. Aktif Karbonun Gözenek Yapısı ((Tanyıldızı, M. Ş., 1999). (Avcıata, O., 2009). ....	24
Şekil 5.1. Cr (VI) İçin Kalibrasyon Grafiği. ....	29
Şekil 5.2. Cr (VI)'nın AK Adsorbenti Üzerine Adsorpsiyonunun Şematik Olarak Gösterimi. ....	30
Şekil 6.1. a)Adsorpsiyon Öncesi AK ve b)Adsorpsiyon Sonrası AK'nun FTIR Spektrumları.....	34
Şekil 6.2. a)Adsorpsiyon Öncesi b)Adsorpsiyon Sonrası AK'nun SEM Görüntüleri ((10 µm). ....	35
Şekil 6.3. a)Adsorpsiyon Öncesi AK b)Adsorpsiyon Sonrası AK'nin XRD Spektrumları. ....	36
Şekil 6.4. Adsorpsiyon Öncesi AK EDS Analizi Sonuçları. ....	37
Şekil 6.5. Adsorpsiyon Sonrası AK EDS Analizi Sonuçları.....	37
Şekil 6.6. AK ile Cr (VI) Giderimine pH'ın Etkisi (Co=250mg/L, T=293K, X=0,10g/L, 150rpm karıştırma hızı) .....	38
Şekil 6.7. Karıştırma süresinin Cr (VI) adsorpsiyonunun üzerindeki etkisi (pH: 2, Konsantrasyonu: 100 ve 250 mg/L, Sıcaklık: 293 K, Adsorban miktarı: 0,1 g/100mL). ....	40

Şekil 6.8. Adsorban Miktarının Cr(VI) Giderimi Üzerine Etkisi .....	41
Şekil 6.9. Başlangıç Konsantrasyonlarının Cr(VI) Giderim Verimine Etkisi (pH: 2, sıcaklık: 293K, adsorban miktarı: 0,1 g/100 mL). .....	42
Şekil 6.10. AK Sorbenti Üzerine Cr (VI) Adsorpsiyonu İçin 293K'de Elde Edilen Langmuir İzotermleri Grafiği. ....	44
Şekil 6.11. AK Sorbenti Üzerine Cr (VI) Adsorpsiyonu İçin 293K'de Elde Edilen Freundlich İzotermleri Grafiği. ....	44
Şekil 6.12. Sıcaklığa Bağlı Olarak K Değerlerinin Değişimi. ....	46
Şekil 6.13. 293K'de Cr (VI) 'nin AK ile Adsorpsiyonunun Psödo a) 1. Dereceden Kinetiği b) 2. Dereceden Kinetiği (Cr (VI) Konsantrasyonu: 100mg/L, AK Miktarı: 0,1g/100 mL, pH: 2) .....	50
Şekil 6.14. 293K'de Cr (VI) 'nin AK ile Adsorpsiyonunun Psödo a) 1. Dereceden Kinetiği b) 2. Dereceden Kinetiği (Cr (VI) Konsantrasyonu: 250mg/L, AK miktarı: 0,1g/100mL, pH: 2).....	50

## TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1. Kromun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri (Nordberg, G., 2004.). .....	5
Tablo 6.1. Aktif Karbon ve Kestanesi İç Kabuğunun Elementel ve Kimyasal Analizi .....	32
Tablo 6.2. AK'nun Yapısal Parametreleri.....	33
Tablo 6.3. 293K'de pH'ın Cr(VI) Giderimi Etkisine Ait Elde Edilen Veriler. ....	38
Tablo 6.4. Karıştırma Süresinin 293K'de Cr(VI) Adsorpsiyonunun Üzerindeki Etkisine Ait Denklem Verileri.....	39
Tablo 6.5. Madde Miktarının 293K'de Cr(VI) Adsorpsiyonu Üzerine Etkisi.....	41
Tablo 6.6. 293 K ve 0,10g/100 mL Cr(VI) Başlangıç Konsantrasyonlarına Ait Denklem Verileri.....	41
Tablo 6.7. 293K'de AK Sorbenti Üzerine Cr (VI) Adsorpsiyonu İçin Elde Edilen Langmuir ve Freundlich İzotermleri Verileri. ....	43
Tablo 6.8. Langmuir İzotermleri Denklem Parametreleri.....	45
Tablo 6.9. Freundlich İzotermleri Denklem Parametreleri. ....	45
Tablo 6.10. Cr(VI)'nın AK Adsorpsiyonu İçin Hesaplanan Termodinamik Parametreler. ....	48
Tablo 6.11. 100 mg/L Cr (VI)'nin AK ile Adsorpsiyonunun Psödo 1. Ve 2. Dereceden Kinetiği Denklem Verileri .....	49
Tablo 6.12. 250 mg/L Cr(VI)'nin AK ile Adsorpsiyonunun Psödo 1. Ve 2. Dereceden Kinetiği Denklem Verileri .....	50
Tablo 6.13. Cr (VI) Adsorpsiyonu için Psödo 1. ve 2. Dereceden Denklem Parametreleri.....	51
Tablo 6.14. Cr (VI)'nın Uzaklaştırılması İçin Üretilen AK ile Farklı Adsorbenbtlerin Adsorpsiyon Kapasitelerinin Karşılaştırılması. ....	52

## ÖZET

Anahtar kelimeler: Aktif karbon, krom (VI), adsorpsiyon, termodinamik, kinetik, atıksu

Bu çalışmada, tarımsal atık olan kestane iç kabuklarının  $H_3PO_4$  ile aktifleştirilmesi ile elde edilmiş olan aktif karbon ile Cr (VI) giderimi incelenmiştir. Adsorpsiyona başlangıç pH' ı (1-8), başlangıç Cr (VI) konsantrasyonu (25-250 mg/L), adsorbent miktarı (0,05-1,0 g/100 mL), sıcaklık (293-313 K) ve temas süresi (5-120 dakika) gibi farklı parametrelerin etkisi incelenmiştir. Cr (VI) adsorpsiyonunun Langmuir ve Freundlich izotermine uygunlukları araştırılmıştır. Deneysel çalışmalar sonucunda en yüksek Cr (VI) gideriminin 60 dakikada olduğu belirlenmiştir. En yüksek Cr (VI) giderim verimi pH 2' de elde edilmiştir. pH yükseldikçe adsorpsiyon veriminin düştüğü belirlenmiştir. pH 2' de, 293K sıcaklıkta, 250 rpm karıştırma hızında, yapılan deneylerde, aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesi 227,27 mg/g dır. Adsorbent miktarı 0,1 gram ve sıcaklığın 293 K olduğu belirlenmiştir. Elde edilen deneysel verilere göre denge adsorpsiyonunun Langmuir izotermine uyduğu görülmüştür.

İki farklı konsantrasyonda kinetik çalışmalar yapılmış ve bunların sonucunda Cr(VI) adsorpsiyonunun psödo ikinci derecede uyduğu belirlenmiştir. Termodinamik çalışmalarda iki farklı konsantrasyonda yapılmıştır ve bu sonuçlar ışığında 100 mg/L Cr (VI) çözültüsü için  $\Delta H= 63,20$  kJ/mol ve  $\Delta S=231,03$  kJ/molK iken 250 mg/L Cr (VI) çözültüsü için  $\Delta H= 84,07$  kJ/mol ve  $\Delta S=303,32$  kJ/molK olarak bulunmuştur. Elde edilen sonuçlardan, standart Gibbs Serbest enerjisi değerlerinin negatif, standart entalpi ve standart entropi değerlerinin ise pozitif olduğu belirlenmiştir. Tüm deneysel sonuçlar, kestane iç kabuklarının  $H_3PO_4$  ile aktivasyonu sonucu elde edilen aktif karbon ile sulu çözültüden Cr (VI) iyonunun uzaklaştırılmasında çevreyle dost, düşük maliyetli ve kolay elde edilebilir adsorbent olduğunu göstermiştir.

# Cr(VI) REMOVAL WITH ADSORPTION METHOD FROM AQUATIC SOLUTIONS

## SUMMARY

Keywords: Activated carbon, chromium(VI), adsorption, thermodynamic, kinetic, wastewater

In this study, the removal of Cr (VI) with activated carbon obtained by activation of chestnut inner shells with  $H_3PO_4$  agricultural waste, was examined. The effect of different parameters such as, initial pH to adsorption (1-8), initial Cr (VI) concentration (25-250 mg / L), amount of adsorbent (0.05 - 1.0 g / 100 mL), temperature (293-313 K) and contact time (5-120 minutes) ,were examined. The suitability of Cr (VI) adsorption to Langmiur and Freundlich isotherms was investigated. As a result of experimental studies, the highest Cr (VI) removal was identified as 60 min. The highest yield of Cr (VI) was obtained at pH 2. It is seen that, as the pH increased, the adsorption yield decreased. In the experiments, pH 2, temperature 293K, stirring speed of 250 rpm, the adsorption capacity of activated carbon is 227.27 mg / g. Contact time 60 min., to adsorbent amount 0.1 g and temperature were identified to be 293 K. According the obtained experimental data, it was observed that the equilibrium adsorption was consistent with the Langmuir isotherm.

Kinetic studies were performed at two different concentrations and Cr (VI) adsorption was determined to be in pseudo second order. The result were found as  $\Delta H=63.20$  kJ/mol ve  $\Delta S= 231.03$  kJ/molK for 100 mg/L and  $\Delta H=84.07$  kJ/mol ve  $\Delta S= 303.32$  kJ/molK for 250 mg/L . It is determined from the obtained results, the standard Gibbs free energy values were negative, standard enthalpy and standard entropy values were positive. All experimental results showed that the environmentally friendly, low-cost and easily available adsorbent for the removal of Cr (VI) ion from aqueous solution by activated carbon obtained with activation of chestnut inner shells with  $H_3PO_4$  .

## **BÖLÜM 1. GİRİŞ**

Su yaşamın devamı için hayati bir öneme sahiptir. Yeryüzündeki su miktarının %98'ini okyanuslar, tortul kayalar ve buzullar oluştururken %2 sini tatlı su kaynakları oluşturmaktadır. Su kaynakları bilinçli kullanılması gereken doğal zenginliklerdir. Günümüzde su kaynaklarının korunması ve iyileştirilmesi önem arz etmektedir. Nüfus artışı ile birlikte evsel ve endüstriyel atıkların artması, zirai amaçlı kullanılan gübre ve tarım ilaçları, yaygınlaşan turizm faaliyetleri, küresel ısınmadan kaynaklanan iklim değişikliği su kirliliğine neden olmaktadır. Kirleticiler fiziksel, kimyasal ve fizikokimyasal, biyolojik kirleticiler olarak sınıflandırılır. Hızla gelişen endüstri, büyük miktarlarda kirleticinin çevreye boşalmasına neden olmuştur. Su kirliliği, toksik ağır metallerin ve organik kirleticilerin devam etmesinden dolayı en kötü çevresel sorunlardan biridir (Grupta ve ark., 2012). Suyun kendisinin yanında kalitesi de insan hayatı için önem arz etmektedir. 1988 yılında hukuki ve teknik esasları ortaya koymak ve su kirliliğinin kontrolünü sağlamak amaçlı Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği yürürlüğe girmiştir. Bu Yönetmeliğin amacı, Ülkenin yeraltı ve yerüstü su kaynakları potansiyelinin korunması ve en iyi bir biçimde kullanımının sağlanması için, su kirlenmesinin önlenmesini sürdürülebilir kalkınma hedefleriyle uyumlu bir şekilde gerçekleştirmek üzere gerekli olan hukuki ve teknik esasları belirlemektir. Bu Yönetmelik su ortamlarının kalite sınıflandırmaları ve kullanım amaçlarını, su kalitesinin korunmasına ilişkin planlama esasları ve yasaklarını, atıksuların boşaltım ilkelerini ve boşaltım izni esaslarını, atıksu altyapı tesisleri ile ilgili esasları ve su kirliliğinin önlenmesi amacıyla yapılacak izleme ve denetleme usul ve esaslarını kapsar (Resmi Gazete Tarihi: 31.12.2004 Resmi Gazete Sayısı: 25687).

Su kirliliği, ağır metallerin endüstriyel, belediye ve tarımsal atıklardan çevreye deşarj edilmesinden dolayı dünya çapında büyük bir sorundur (Salam ve ark., 2011; Khosravi ve ark., 2017). Ağır metaller (Cr, Ni, Pb, Cd,... gibi) biyolojik olarak parçalanamazlar

ve sulu ortamdaki varlığı canlı organizmalarda biyolojik birikimine neden olurlar, bu da hayvanlarda, bitkilerde ve insanlarda sağlık sorunlarına neden olmuştur (Dubey ve Gopal, 2007; Wongsasuluk ve ark., 2014; Eslami ve ark., 2017). Bu nedenle kimyasal çökeltme (Mohan ve Pittman, 2006), iyon değişimi (Dabrowski ve ark., 2004), membran ayırma, ultrafiltrasyon, elektrokoagülasyon (Akbal ve Camcı, 2011), ters osmoz (Dubey ve Gopal, 2007), diyaliz /elektrodiyaliz (Mohammadi ve ark., 2005) ve nanomalzemeler tarafından adsorpsiyon (Rafati ve ark., 2016; Fu ve ark., 2017), Cr (VI) gibi ağır metallerin kirli su ve atık sudan uzaklaştırılması için geliştirilmiştir. Süreç verimliliği, sermaye ve işletme maliyetleri, bu yöntemlerin özellikle reel ölçeklerde uygulanması için temel sınırlamalardır (Mohan ve ark., 2014; Ebrahimi ve ark., 2018). Adsorpsiyon işlemi, özellikle ağır metallerin sulu ortamlardan uzaklaştırılması için basit, düşük maliyetli ve yüksek verimli bir yöntemdir (Inyang ve ark., 2016; Rafati ve ark., 2018). Bu teknikte, malzeme, sıvı ve katı fazlar arasındaki arayüzde biriktirilir (Gupta, 2009). Son zamanlarda, talaş, pirinç cilasası, atık çay, kil ve uçucu kül gibi düşük maliyetli ve etkili adsorbanlar, ağır metallerin sulu ortamlardan uzaklaştırılması için araştırmacılar tarafından modifiye edilmiştir (Kamranifar ve ark., 2014; Gupta ve ark., 2015).

Aktif karbon, çözünmüş kirletici maddeleri sudan (Christian ve ark., 2015) arındırmak için atık su tesislerinde (Saleh ve ark., 2012) yaygın olarak kullanılan gözenekli, katı bir adsorban, katalizördür. Aktif yüzeyde (Avciata, 2009) döşenmiş geniş yüzey alanı (Xinyu ve ark., 2016) ve reaktivitesi (Grupta ve ark., 1998), oldukça gelişmiş gözenekliliği (Davila ve ark., 2016) tadı, kokusu da dahil olmak üzere suda çözünmüş kirleticileri (Mittal ve ark., 2009) yakalayan fiziksel adsorpsiyonu (A.Mittal ve ark., 2010) mümkün kılar. Van der Waal kuvvetleri (Jeon ve ark., 2017) ve indüklenen dipol etkileşimleri (Mittal ve ark., 2015) vasıtasıyla kirletici-karbon yüzeyleri (V.K Grupta ve ark., 2012) arasında yüzey etkileşimi (Grupta ve ark., 2011) meydana geldiğinde adsorpsiyon başlar. Bu gibi etkileşimler, moleküllerin (Young ve ark., 2015) yüzeyde (Grupta ve ark., 2011) nano boyutlu gözeneklerde (Grupta ve Nayak, 2015) birbirine yapışmasına neden olabilir ve bu durum, erken yoğunlaşma (Agarwal ve ark., 1988) olarak adlandırılır.



Bu çalışmada kestane iç kabuklarının  $H_3PO_4$  ile aktivasyonundan elde edilen aktif karbon ile Cr (VI) adsorpsiyonu yapılmıştır. Elde edilen aktif karbonun karakterizasyon çalışması yapıldıktan sonra optimum adsorpsiyon şartları belirlenmiştir.

### 1.1. Önceki Çalışmalar

Literatürde S.Suganya ve arkadaşları (2017), farklı deney koşulları altında Cr (VI) iyonlarının sulu çözeltilerden uzaklaştırılması için kahve atığı bazlı karbonların kullanılmasının uygulanabilirliğini araştırmışlar ve aktif karbonların karakteristikleri, maksimum karbon verimi ve adsorpsiyon alımı ile sonuçlanmıştır. Sonikasyon yoluyla önemli çalışma yararları sağlayan dar bir parçacık büyüklüğü dağılımı, aktif karbonların ince boyutlu dağılması için incelenerek Langmuir adsorpsiyon kapasitesi 156,7 mg/g olarak ölçülmüştür (Suganya ve ark., 2017).

Yingxin Zhao ve arkadaşları (2013), sulu çözeltilerden Cr (VI) giderimi için doğal Akadama kili kullanmışlardır. Temas süresi, başlangıç pH'ı ve adsorban dozunun Cr (VI) adsorpsiyon üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Doğal Akadama kili üzerinde Cr (VI) adsorpsiyonunun 180 dakikada dengeye ulaştığını, pH ayarlaması olmadan % 46,8'lik Cr (VI) uzaklaştırma verimliliği, 2 optimum başlangıç pH'sinde % 73,8'e yükseldiğini, maksimum adsorpsiyon kapasitesi, 50,0 mg/L başlangıç konsantrasyonunda 4,29 mg/g ve adsorban dozu 5 g/L olduğunu gözlemlemişlerdir (Zhao ve ark., 2013).

Chao Lin ve arkadaşları (2018), Cr (VI) 'nın sulu çözeltilerden çıkarılması için amine pirinç samanı aşılantı polimeri (vinil alkol) (ARS / PVA) kullanmışlardır. A-RS / PVA, Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR), taramalı elektron mikroskopu (SEM), element ve zeta potansiyel ölçümü ile tanımlanmış ve toplu adsorpsiyon deneyleri, Elovich modelinin ve Freundlich izoterm modelinin adsorpsiyon verilerini çok iyi yerleştirdiğini ve A-RS / PVA'nın Cr (VI) adsorpsiyon kapasitesinin, başlangıçtaki pH 2 ve 60 ° C' de 140,39 mg/L'e kadar olduğunu göstermiştir. Orijinal pirinç samanından daha büyük (34,90 mg/L). Serbest enerji değişimi  $\Delta G$ , entalpi

değişimi  $\Delta H$  ve entropi değişimi  $\Delta S$  gibi termodinamik parametreler değerlendirilmiş ve reaksiyonun doğada kendiliğinden ve endotermik olduğu bulunmuştur (Lin ve ark., 2018).

R. Davarnejad ve arkadaşları (2018), Cr (VI) iyonlarının giderilmesi için Kına'nın yeni adsorban olarak kitosan mikropartikülleri ile harmanlanması kabiliyeti incelemiştir. pH, konsantrasyon, miktar, temas süresi çalışılmıştır. Adsorpsiyon, pH 2' den 9'a değişmezken, Cr (VI) başlangıç konsantrasyonunun arttırılmasıyla % 100' den % 98,67' ye indiği, adsorpsiyon miktarı arttırılarak adsorpsiyon % 98,04' ten % 100' e yükseldiği gözlenmiştir. İzoterm çalışmasının sonucunun Langmuir modeline uyduğu gözlemlenmiştir (Davarnejad ve ark., 2018).

Youyuan Chen ve arkadaşları (2018), Enteromorpha prolifera'dan türetilen ve manyetik olarak değiştirilmiş (BCF600) biocharı, fizikokimyasal özellikleri ve Cr (VI) adsorpsiyon davranışı ve mekanizması için değerlendirmiştir. Sonuçlar, modifiye edilmiş biyocharın yüzeyde daha az gözenekli olduğunu ve  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> parçacıkları ile yüklendiğini göstermiştir. BCF600 ün, 88,17 mg/L Langmuir modelinden elde edilen Cr(VI) için maksimum adsorpsiyon kapasitesi verimi sergilediği gözlenmiştir (Chen ve ark., 2018).

## BÖLÜM 2. Cr (VI) VE ÖZELLİKLERİ

### 2.1. Cr (VI)'nın Tanımı

Doğada en çok bulunan elementler arasında 21. sırada yer alan Krom, bir geçiş elementidir ve periyodik tablonun VI-B grubunda yer alır. Krom elementi çeşitli renklerde bileşiklere sahip olduğundan adını, Yunanca 'renkli' anlamına gelen 'chroma' kelimesinden almıştır (Nordberg, 2004.).

Tablo 2.1. Kromun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri (Nordberg, G., 2004.).

Atom Numarası	24
Atom ağırlığı (g/mol)	51,996
Erime Noktası (°C)	1550
Kaynama Noktası (°C)	2482
Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	6,9
Buharlaşma ısısı (kJ/mol)	305
Erime ısısı (kJ/mol)	14,6
İzotopları	50, 52, 53, 54

Krom, kokusuz ve tatsız bir elementtir. Krom, doğal olarak kayalarda, bitkilerde, toprakta, volkanik tozda ve hayvanlarda bulunur. Çevrede bulunan doğal sularda en sık görülen krom türleri şunlardır: Üç değerli krom (krom (III)) Altı değerlikli krom (krom (IV)) Kromun krom (-II) ila krom (+ VI) arasında değişen oksidasyon basamağı vardır. Krom, hem krom (III) hem de krom (VI) formlarında çok sayıda bileşik oluşturur. Krom bileşikleri üç değerlikli durumda stabildir, altı değerlikli formu ikinci en kararlı durumdur. Krom (VI) bileşikleri suda kolayca çözünürken, Krom (III) bileşikleri suda az miktarda çözünür ve suda çözünebilen krom (III) kompleksleri olarak bulunabilir (EPA, 1999). Krom doğada +3 yüklüdür, indirgenme reaksiyonuyla +6 değerlik alır. Toz formdaki krom, deri tabaklamada uzun yıllardır kullanılmaktadır. Deriye uzun süre dayanma özelliği kazandırır.

## 2.2. Cr (VI)' nın Kaynakları

Suyun tüm tehlikeli kirleticileri arasında, metal iyonları, gıda zincirleri ve ayrıca besin piramitleri gibi farklı besin zincirlerinden insan vücuduna toksik olarak giren en önemli kategorilerden biridir. Çeşitli endüstriyel faaliyetler tarafından su kütlelerine boşaltılan bu toksik ağır metal iyonları, çevre kirliliğinin nedenine büyük katkıda bulunur (Sethy ve ark., 2018).

Krom, kayalarda, hayvanlarda, bitkilerde, toprakta ve volkanik toz ve gazlarda doğal olarak bulunan bir elementtir. Atmosferdeki en önemli endüstriyel krom kaynakları ferrokrom üretimi ile ilgili olanlardır. Cevher rafineri, kimyasal ve refrakter işleme, çimento üreten tesisler, otomobil fren balatası ve otomobiller için katalitik konvertörler, deri tabaklamaları ve krom pigmentler de atmosferik krom yüküne katkıda bulunur (EPA, 1998).

Krom, kanserojenliği ve teratojenitesi nedeniyle en zehirli metallere biridir. Başlıca mevcut formları doğal ortamda Cr (III) ve Cr (VI) 'dır.

Cr (III) temel bir insan diyet elemanıdır. Birçok sebze, meyve, et, tahıl ve mayada bulunur. Cr(VI), doğal krom birikintilerinin aşınmasından doğada doğal olarak oluşur. Ayrıca endüstriyel işlemlerle de üretilebilir. Sızıntı, yetersiz depolama veya yetersiz endüstriyel atık imha uygulamaları ile çevreye salınan krom örnekleri vardır (EPA, 1998).

Cr (VI), toksikliğinin üç değerlikli kromdan 300 kat daha fazla olması nedeniyle daha fazla dikkat çeker. Sudaki çok düşük konsantrasyonları bile insanlığa zarar verebilir (Miretzky ve Cirelli, 2010). Sanayi üretimi, krom cevheri madenciliği, boya ve pigment üretimi, elektro kaplama, deri tabaklama, tekstil endüstrisi, refrakter malzeme ve odun koruma da dahil olmak üzere başlıca krom kirliliği kaynaklarıdır (Ngah ve Hanafiah, 2008).

Çelik üretimi, elektro kaplama, çimento, boyama, metal ve tekstil işleme gibi çeşitli endüstrilerde kromun (Cr) yaygın olarak kullanılması, uygun olmayan arıtma teknikleri nedeniyle doğal suların kirlenmesine yol açmıştır (Abramian ve Rassy, 2009; Grupta ve Balomajumder, 2015).

### **2.3. Sulardaki Cr (VI) ve Zararlı Etkileri**

İnsanlara ve çevreye olan ağır zararları nedeniyle, sulu sistemdeki Cr (VI) ortamdaki uzaklaştırılmalı veya zamanında daha az toksik bir forma dönüştürülmelidir. Sucul ekosistemlerdeki krom kirliliği, doğal süreçler (hava koşullarına ve biyokimyasal) ve deri tabaklama, pigmentler, metalurji, madencilik tarafından ve birçok endüstriyel ve imalat işleminde kullanımının artması nedeniyle dünya çapında kritik bir konudur (Nriagu ve Nieboer, 1988). Sulu ortamda, krom esas olarak düşük toksik üç değerlikli krom Cr (III) ve yüksek toksik altı değerlikli krom Cr (VI) olarak bulunur. Bu nedenle, Cr (VI), Üstün Öncelikli Tehlikeli Maddeler Listesinde yer alan ilk 20 toksik kirletici arasında yer almaktadır (Jiang ve ark., 2015). Buna karşılık, Cr (III) esansiyel bir mikro besin maddesidir ve doğal killerle kolayca sekestre edilebilir veya nispeten düşük hareket kabiliyetinden dolayı Cr(OH)<sub>3</sub> formunda sudan çöktürülebilir (Barrera ve Diaz, 2012). Bu nedenle, toksik Cr (VI) ile bağlantılı aşırı tehlikeleri büyük ölçüde azaltmak için, etkili " iyileştirme - azaltma" stratejilerinin geliştirilmesi, Cr (VI) kirletici maddenin giderilmesi için önemli ancak zor bir görev olmuştur.

Cr (VI) 'ya maruz kalma, rinit, tüberküloz, ishal, bronşit, dermatit ve akciğer kanseri gibi ciddi olumsuz sağlık koşulları geliştirme riskini artırır (Abreu ve ark., 2018; Yoshinaga ve ark., 2018).

#### **2.3.1. Sulardaki Cr (VI) değerleri**

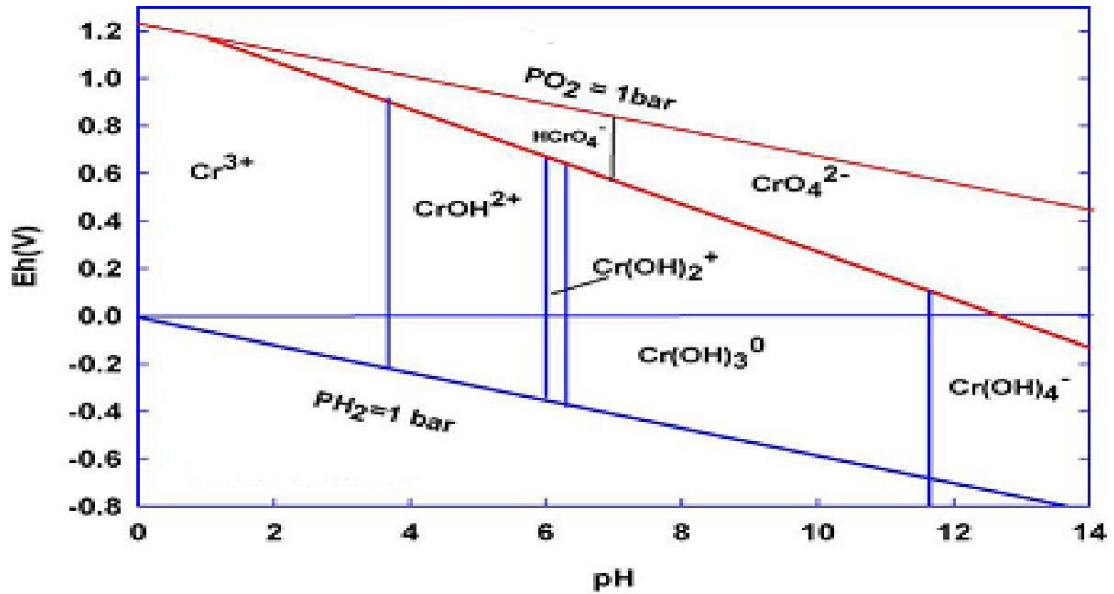
Halk, Cr (VI) hakkında daha fazla endişe duyuyor çünkü toksisitesi Cr (III) 'ten 100 kat daha fazla ve biyolojik sistemlerde kanserojenliği, mutajenitesi ve teratojenliği nedeniyle insanların sağlığına ciddi şekilde zarar verebilir (Yin ve ark., 2009). ABD EPA tarafından önerilen içme suyunda Cr (VI) sınırı 0,05 mg/L iken, endüstriyel atık sularda maksimum sınır 0,10 mg/L 'dir (Wang, 2010). Dünya Sağlık Örgütü'nün

(WHO) (Grupta ve Balomajumder, 2015) önerdiği şekilde deşarj edilen atık suyun derişimi atık sularda 0,10 mg/L ve içme suyunda 0,05 mg/L olmalıdır. Atık sulardaki Cr (VI) konsantrasyonu genellikle içme suyundan (Qi, 2016) 1000 kat daha fazla olan 50-100 mg / L (Chun ve ark., 2004) civarındadır. Doğal su için krom kuralları, suyun sertliği veya alkalınlığı ile bağlantılıdır (yani, su ne kadar yumuşaksa, krom için izin verilen seviye o kadar düşük olur). Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü sulama suları için önerilen maksimum seviye 100 mikrogram / L'dir. ABD EPA birincil içme suyu standardı MCL, toplam krom için 100 mikrogram / L'dir (SM, 2017).

### 2.3.2. Sularda bulunan krom türleri

Krom elementi dünyanın en bol bulunan elementidir ve 0 ile +6 arasında değerlik alır. 0 değerlikli krom doğada bulunmaz iken Cr (II) kararsızdır ve hidroliziyle ilgili yeterli bilgi yoktur. Sulu ortamda üç değerlikli Cr (III) ( $H_3CrO_3$ ) ve altı değerlikli Cr (VI) formunda ( $H_2Cr_2O_7$ ) bulunur. (Rafati ve ark., 2010). Cr (VI) oksoanyonu, suda yüksek çözünürlük ve hareketlilik nedeniyle Cr (III) 'den daha toksiktir (Tahar ve ark., 2018). Cr (VI) türleri çok toksiktir ve kanserojen ve mutajenik gibi ciddi olumsuz etkilere sahiptir (Dubey ve Gopal, 2007; Cronje ve ark., 2011).

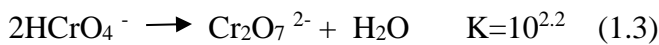
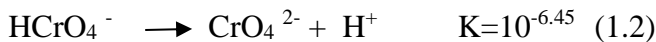
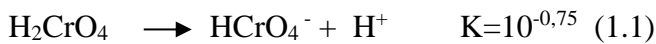
Krom doğal sularda ise Cr (III) ve Cr (VI) olmak üzere 2 oksidasyon basamağında bulunmaktadır. Kimyasal ve fotokimyasal redoks reaksiyonları, çökme/çözünme reaksiyonları ve adsorpsiyon/desorpsiyon reaksiyonları ortamdaki Cr (III)/Cr (VI) oranını belirler. Cr (III) anoksik koşullardaki tek türdür. pH, çözülmüş oksijen konsantrasyonu, indirgen, yükseltgen ve kompleks yapıcı maddelerin varlığı gibi parametreler aerobik ortamlarda hangi türün baskın olacağını belirler. Hidrojen peroksit ve mangan oksit bileşikleri varlığında Cr (VI), Cr (III)'e indirgenmektedir. Amino asit, humik asit ve fulvik asit gibi organik maddelerin varlığında ise Cr (III) kompleksler oluşturarak katı yüzeylere adsorblanma eğilimi gösterir. Bu şekilde Cr (III)'ün sulu ortamlardaki biyoaktifliği ve mobilitesi azalmaktadır (Kotas ve Stasicka, 2000). Aksine Cr (VI)'nın inorganik yüzeylere adsorblanma eğiliminin düşük olması nedeni ile sulu ortamlarda hareketliliği ve biyoelverişliliği oldukça fazladır.



Şekil 2.1. Pourbaix Diyagramı (Kotas ve Stasicka, 2000).

Şekil 2.1.'deki Pourbaix diyagramı sulu ortamda hangi krom türünün baskın olacağını göstermektedir. Diyagram, krom türlerinin farklı pH aralıklarında ve redoks potansiyelindeki termodinamik kararlılığını göstermektedir (Kotas ve Stasicka, 2000).

Cr(VI) türlerinin iyonlaşma sabitleri ve reaksiyonları:



$H_2CrO_4$  kuvvetli bir asittir ve  $pH > 1$  olduğunda deprotone türleri oluşmaktadır.  $pH > 7$  olduğunda ortamda  $CrO_4^{2-}$  iyonları bulunmaktadır.  $1 < pH < 6$  aralığında krom konsantrasyonu  $10^{-2}$  M değerinden düşük ise  $HCrO_4^-$  iyonları, yüksek ise  $Cr_2O_7^{2-}$  iyonları baskın olacaktır (Whitacre, 2008). Atıksulardaki krom bileşiklerinin davranışı doğal sulara göre farklılık gösterebilmektedir. Endüstri koluna göre atıksudaki krom bileşiklerinin tür dağılımı ve konsantrasyonları değişiklik göstermektedir. Cr (VI) metalurji endüstrisi, metal kaplama endüstrisi, refraktör endüstrisi, pigment üretimi, korozyon inhibasyon uygulamaları sonucu oluşan atıksularda; Cr (III) ise tekstil, deri

ve dekoratif kaplama endüstrisinde baskın türdür. Krom türlerinin çözünürlüğünü, sorpsiyon ve redoksiyon reaksiyonlarını inorganik ve organ ligantların varlığı ve pH etkiler. Örneğin, Cr (III) değerlikli kromun baskın tür olması deri atıksularında beklenirken, biyolojik arıtma çamurunda meydana gelen redoks reaksiyonu sonucu Cr (VI) konsantrasyonunun artış göstermesi beklenir (Kotas ve Stasica, 2000).

#### **2.4. Cr (VI) Kirliliğinin Canlı Sağlığı Üzerindeki Etkileri**

Genel popülasyon, yiyerek, içme suyuyla ve kimyasal içeren havanın solunmasıyla kroma (genellikle krom (III)) maruz kalır. Hava, su ve yiyeceklerden ortalama günlük alımın sırasıyla 0,2 ila 0,4 mikrogram ( $\mu\text{g}$ ), 2,0  $\mu\text{g}$  ve 60  $\mu\text{g}$ 'den az olduğu tahmin edilmektedir (Atlanta, 1998).

Cr (VI), gıda alımı, solunum veya cilt geçirgenliği yoluyla insan ve hayvanlarda organ hasarına neden olan ciddi bir sağlık tehlikesi oluşturabilir (Lu ve ark., 2017). Cr (VI) türleri çok toksiktir ve kanserojen ve mutajenik gibi ciddi olumsuz etkilere sahiptir (Dubey ve Gopal, 2007; Cronje ve ark., 2011). Sudaki çok düşük konsantrasyonları bile insanlığa zarar verebilir (Miretzky ve Cirelli, 2010). Toksik bir metal olan Cr (VI) genellikle düşük kozmetik hammaddelerinde, metalurjik, deri hazırlığında, kimya sanayilerinde, kauçuk ve seramik hammaddelerinde bulunur ve atmosfere salınabilir ve birçok hastalığa yol açar (Jobby, 2018). Cr (VI) 'nın kanserojen mekanizması üzerinde yapılan çoğu çalışma oksidatif strese ve çeşitli hücre reaksiyonlarına odaklanarak hücre malign transformasyonuna yol açar (Kim ve ark., 2016). Ancak, Cr (VI) 'nın kardiyovasküler hastalıkların (CVD) gelişimindeki rolü nadiren rapor edilmektedir. Bazı ağır metal iyonlarına kronik olarak maruz kalmak, kandaki hemoglobin (Hb) iyonlarının kombinasyonuna yol açar, sonuçta anemi ve CVD'lere yol açabilir (Kumar ve ark., 2016; Hernández ve ark., 2017). Ray, fazla Cr (VI) 'nın eritrositlere girdiğini ve kemirgenlerde mikrositik anemiye yol açtığını bildirdi (Ray, 2016).

Krom, ortamda iki değerlikli durumda, üç değerlikli krom (Cr III) ve altı değerlikli kromda (Cr VI) meydana gelir. Maruz kalma, doğal veya endüstriyel krom



kaynaklarından meydana gelebilir. Krom III, kromdan (VI) çok daha az toksiktir. Solunum yolu, ayrıca krom (VI) 'ya benzer şekilde krom (III) toksisitesi için ana hedef organdır. Krom (III) insanlarda önemli bir elementtir. Vücut, bir miktar kromu (VI) kroma (III) detoksifiye edebilir (EPA, 1998).

Solunum yolu, akut (kısa süreli) ve kronik (uzun süreli) inhalasyon maruziyetleri için krom (VI) toksisitesi için ana hedef organdır. Nefes darlığı, öksürük ve hırıltının, krom (VI) 'ya akut maruz kalması durumunda rapor edilirken, septumun perforasyonları ve ülserasyonları, bronşit, solunum fonksiyonlarında azalma, zatürree ve diğer solunumsal etkilerin kronik maruziyetten kaynaklandığı bildirildi. İnsan çalışmaları, solunmuş kromun (VI) kanserojen olduğunu ve akciğer kanseri riskinin artmasına neden olduğunu açıkça ortaya koymuştur. Hayvan çalışmaları, kromun (VI) solunması halinde akciğer tümörlerine neden olduğunu göstermiştir (EPA, 1998).

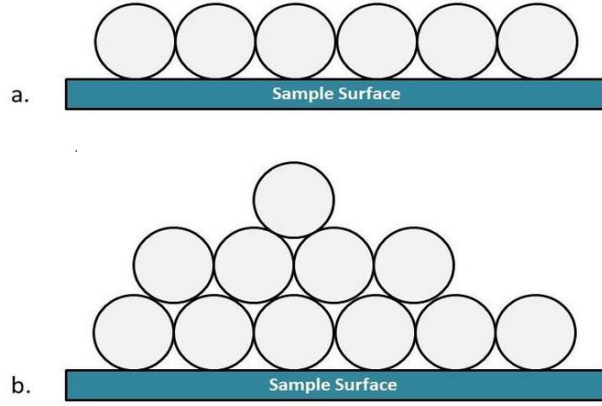
## **2.5. Cr (VI) Giderim Yöntemleri**

Son yıllarda, endüstriyel atık suyun çevreye deşarjı nedeniyle yüzey sularındaki Cr (VI) seviyesi yükseliyor (Dubey ve Gopal, 2007). Kimyasal çökeltme (Mohan ve Pittman, 2006), iyon değişimi (Dabrowski ve ark. 2004), membran ayırma, ultrafiltrasyon, elektrokoagülasyon (Akbal ve Camcı, 2011), ters osmoz (Dubey ve Gopal, 2007), diyaliz /elektrodiyaliz (Mohammadi ve ark., 2005) ve nanomalzemeler tarafından adsorpsiyon (Rafati ve ark., 2016; Fu ve ark., 2017), Cr (VI) 'nın kirli su ve atık sudan uzaklaştırılması için geliştirilmiştir. Süreç verimliliği, sermaye ve işletme maliyetleri, bu yöntemlerin özellikle reel ölçeklerde uygulanması için temel sınırlamalardır (Mohan ve ark., 2014; Ebrahimi ve ark., 2018). Geleneksel fiziksel ve kimyasal yöntemlerin zaman zaman yüksek işletme maliyetinden ve katı reaksiyon koşullarından muzdarip olduğu ve biyolojik yöntemlerin düşük giderim verimliliğine sahip olduğu bildirilmektedir (Pereira ve ark., 2003). Adsorpsiyon işlemi, özellikle ağır metallerin sulu ortamlardan uzaklaştırılması için basit, düşük maliyetli ve yüksek verimli bir yöntemdir (Inyang ve ark., 2016; Rafati ve ark., 2018). Bu teknikte, malzeme, sıvı ve katı fazlar arasındaki arayüzde biriktirilir (Gupta, 2009). Son zamanlarda, talaş, pirinç cilası, atık çay, kil ve uçucu kül gibi düşük maliyetli ve etkili

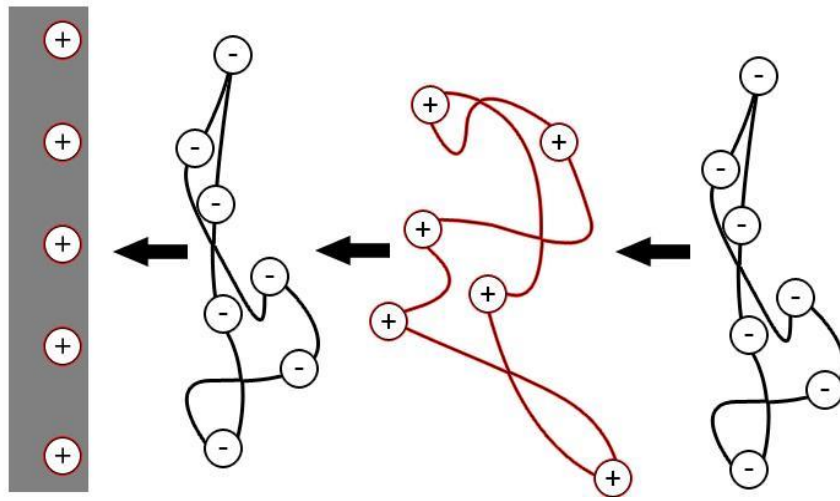
adsorbanlar, ağır metallerin sulu ortamlardan uzaklaştırılması için araştırmacılar tarafından modifiye edilmiştir (Gupta ve ark., 2015; Kamranifar ve ark., 2018). Adsorpsiyon, diğer yöntemlere kıyasla, ağır metalleri sulu çözeltiden çıkarmak için yaygın olarak kullanılmaktadır. Adsorpsiyon, yüksek verimi, geniş hammadde kaynaklarının mevcudiyeti, kolay işletimi, ikincil kirliliği olmaması ve yeniden kullanımı nedeniyle gözde olmuştur (Fu ve Wang, 2011). Bununla birlikte, aktif karbon ve iyon değiştirme reçinesi gibi bazı etkili ticari adsorbanlar, büyük ölçekli Cr (VI) atık su arıtımında uygulanacak şekilde aşırı fiyatlandırılır. Bu nedenle, emici madde geliştirmek için düşük maliyetli doğal biyomalzemelerden faydalanmak bir odak haline gelmiştir (Mohan ve Jr, 2006; Miretzky ve Cirelli, 2010; Qi ve ark., 2016).

### BÖLÜM 3. ADSORPSİYON

Çok yüksek vakum koşulları altında, karışmayan fazlar arasındaki tüm arayüzler yabancı maddelerle kaplıdır. Bu malzeme kalın bir veya birkaç moleküler katman olabilir ve kuvvetli veya zayıf şekilde tutturulabilir. Bunun gibi arayüzey yüzeylerinde tutulan malzemenin yüzeyde adsorbe edildiği söylenir (Brown ve ark., 2018).



Şekil 3.1. Çok Moleküllü Tabakalarda Gazların Adsorpsiyonu (Brown, Kenneth H. Salem Press Encyclopedia of Science, 2018).



Şekil 3.2. Polielektrolit Adsorpsiyonunun Tabaka Tabaka Yöntemini Gösteren Basit Şekil (Brown, Kenneth H., Salem Press, 2018).

Atom düzeyinde, bir sıvı veya katı fazın bir yüzeyinin eksik olduğu görülebilir. Faz içinde, atomlar her tarafta o malzemenin diğer atomları tarafından çevrenir ve diğer atomlara güçlü kuvvetlerle tutulur. Yüzeyde simetri eksikliği vardır. Yüzey atomlarının bağlanma potansiyeli, yalnızca yoğunlaştırılmış faz yönünde tamamen karşılanır. Yüzey atomlarının aşırı bağlanma potansiyeli, yüzeyin etrafındaki maddeyi çekmesi ve bu malzemelere bağlar oluşturması ile sonuçlanır. Bu adsorpsiyon süreci olarak bilinir (Brown ve ark., 2018).

Yüzeyde tutunan maddeye adsorban, tutan katıya adsorblayıcı ve tutulan maddenin yüzeyden ayrılmasına ise desorpsiyon denir. Aktif karbon, silika jel, aktive edilmiş alüminyum, alüminosilikatlar yaygın kullanılan adsorbentlerdir.

3 tip adsorpsiyon yöntemi vardır. Bu kirleticinin bağlanma şekline göre değişir.

### **3.1. Adsorpsiyon Tipleri**

#### **3.1.1. Fiziksel adsorpsiyon**

Fiziksel adsorpsiyonda adsorplanan atom, iyon veya molekül ile adsorblayıcı madde arasında Van der Waals çekimi vardır. Bu çekim uzun mesafeli ama bağı zayıftır. Adsorpsiyon hem polar hem polar olmayan yüzeylerde gerçekleşebilir. Aktivasyon enerjisi (2-5 kJ/mol), bağlar tersinir ve çabuk gerçekleşir (Berkem, 1994).

Tanecik yüzeyden kolay ayrılır. Yüzeyden ayrılma yer değiştirme ile meydana gelir. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun farkı bu ayrılma sayesinde anlaşılır (Savcı, 2005).

#### **3.1.2. Kimyasal adsorpsiyon**

Adsorbat ve adsorbent arasındaki yüzeye tutunma kovalent bağ ile gerçekleşiyorsa buna kimyasal aktivasyon denir (Savcı, 2005). Kimyasal adsorpsiyonlar tersinmezdir ve açığa çıkan ısı reaksiyon ısısından fazladır. Kimyasal adsorpsiyon fiziksel

adsorpsiyona göre daha kuvvetlidir (Savcı, 2005). Aktivasyon enerjisi (10-50 kJ/mol) sıcaklıklar artar ve hızını aktivasyon enerjisi belirler (Savcı, 2005).

### **3.1.3. Değişim adsorpsiyonu**

İyon değişimi, değişim adsorpsiyonunun varlığını gösterir. Yüzeyde yüklü bulunan bölgelere elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisiyle iyonik adsorbatların tutunmasına iyonik adsorpsiyon denir. Pozitif yüklü adsorbat iyonları ile negatif yüklü adsorbent parçacıkları arasındaki elektriksel çekim, difüzyon arasındaki engelleri azaltır. Bu sayede adsorpsiyon verimi artar. İyonun yükü ve moleküler büyüklüğü değişim adsorpsiyonu için belirleyicidir (Nas, 2006).

## **3.2. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler**

### **3.2.1. Adsorbanın yüzey alanı**

Adsorpsiyon yüzeyde gerçekleşen bir olaydır. Bu yüzden maksimum adsorpsiyon miktarıyla yüzey alanı doğru orantılıdır. Toplam yüzey alanının adsorpsiyonda kullanılabilir kısmı spesifik yüzey alanı olarak tanımlanır. Bu yüzden belli ağırlıktaki katı adsorbanın oluşturacağı adsorpsiyon miktarı, katının daha küçük parçalara ayrılmış ve poroz (gözenekli) hali için daha büyüktür (Sengül ve Küçükgül, 1997)

Yüzey alanının çok gözenekli ve iyi bölünmüş olması adsorpsiyon miktarını artırır. Yüzey alanın genişlemesi adsorpsiyon miktarını arttıracaktır.

### **3.2.2. Adsorbanın tanecik boyutu**

Tanecik büyüklüğü adsorpsiyon hızını etkiler. Parçacık boyutuyla adsorplama hızı ters orantılıdır. Tanecik boyutu küçüldükçe hız artar. Aynı boyuttaki parçacıkların adsorplama oranı ve hızı adsorbentin miktarına bağlı olarak değişmektedir. Toz adsorbentin hızı, küçük parçalar halinde olan adsorbentin hızından büyüktür (Keskinler, 1994).

### 3.2.3. Adsorbanın yüzeyindeki fonksiyonel gruplar

Fonksiyonel grupların oluşumu aktivasyon adımına bağlıdır ve adsorpsiyon hızı ve kapasitesini etkilemektedir. Yüksek sıcaklıkta aktive edilmiş karbona bazik karbon, düşük sıcaklıkta aktive edilmiş karbona asidik karbon denir. Bazik karbon hidrofobik, asidik karbon hidrofiliktir. Fonksiyonel gruplara göre reaktivite değişmektedir. Karbonun asidik ve bazik yapısını hidroksil grupları belirleme ve yüzey reaktivitesini etkilemektedir. Laktonik, fenolik, karbonil, karboksilik ve eterik olarak da yüzey grupları bulunmaktadır.

### 3.2.4. pH

$H_3O^+$  ve  $OH^-$  iyonları güçlü adsorbe oldukları için, diğer iyonların adsorpsiyonunda çözelti pH'ı etkilidir. Asidik ya da bazik bileşiklerin iyonizasyon derecesi de adsorpsiyon üzerinde etkilidir. Sulu çözeltilerde pH azaldıkça organik elektrolitlerin adsorpsiyonunun arttığı gözlenmektedir (Yuana ve ark., 2009).

### 3.2.5. Sıcaklık

Sıcaklık adsorpsiyon hızını ve miktarını etkileyen önemli bir parametredir (Baran, 2012). Sıcaklığın üzerine iki etkisi bulunan adsorpsiyon prosesi genellikle ekzotermiktir. Sıcaklığın artmasıyla, çözeltinin yoğunluğuna bağlı olarak adsorbat moleküllerinin adsorban partikülü gözeneklerine doğru sınır tabakasından difüzyon oranı artar (Wang ve Ariyanto, 2007).

## 3.3. Adsorpsiyon Dengesi

Denge reaksiyonu olan adsorpsiyonda çözeltide adsorplanan maddenin konsantrasyonu, adsorplayıcı yüzeyindeki derişimle dengeye gelene kadar azalır. Çözeltideki adsorpsiyon dengeye geldiğinde derişim sabit kalır. Adsorbent ve adsorplanan madde miktarı, sabit sıcaklıkta derişim fonksiyonu olarak saptanır. Adsorpsiyon izotermi denge durumunda sabit sıcaklıkta çözünenin derişimine karşı,

birim adsorbent ağırlığında, adsorplanan çözünen miktarı grafiğe geçirilerek elde edilir (Şencan, 2001).

Adsorpsiyon bir denge prosesidir ve adsorban yüzeyinde biriken madde konsantrasyonu ve çözültide kalan madde konsantrasyonu arasında bir denge oluşuncaya kadar devam eder (Muslu, 2002).

### 3.4. Adsorpsiyon İzotermi

Sabit sıcaklıkta adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı veya konsantrasyonu arasındaki bağıntıya “adsorpsiyon izotermi” denir (Boysan, 2008).

Adsorpsiyon izotermi, adsorbent üzerinde biriken adsorbatın miktarı ile sabit sıcaklıkta sıvı fazda kalan adsorbat konsantrasyonu arasındaki denge ilişkilerini açıklar. Adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyonun arıtma prosesi olarak kullanılabilirliği hakkında bilgi verir (Şencan, 2006).

Ağır metal iyonlarının biyosorbent yüzeyine bağlanması, adsorpsiyon izotermine uygunluk gösterir. Bunlar Freundlich, Langmuir ve BET (Brunauer, Emmett ve Teller) izotermidir (İleri, 2000).

Adsorpsiyon izotermi matematiksel olarak ;

$$q = f(C) \text{ ile ifade edilir.}$$

$q$ : adsorbe olan madde miktarı/ adsorbent miktarı, (g/L)

$C$ : çözültide adsorplanan maddenin denge konsantrasyonu, (mg/L)

Adsorplanacak kirleticiyi içeren çözülti, adsorbentle denge anına kadar muamele edilir. Denge anındaki çözültiden numune alınır. Analiz edildikten sonra çözülti içinde kalan madde miktarından izoterm denklemlerine uyum çalışması yapıp adsorpsiyonun özelliği belirlenir.

### 3.4.1. Langmuir izotermi

Langmuir izotermi tek tabaka izotermdir.

Adsorbentin yüzeyinde alıcı noktaların olduğunu kabul eden izoterme Langmuir İzotermi denir. Her alıcı bir molekül adsorplar. Langmuir izotermi, katı yüzeyler üzerindeki tutulmanın fiziksel veya kimyasal olduğunu diğer izotermlere göre daha iyi açıklar.

Langmuir izotermi lineer olmayan denklemi:

$$q_e = \frac{KL.C_e}{(1+aL).C_e}$$

Langmuir izotermi lineer denklemi:

$$C_e/q_e = 1 / KL + (aL / KL).C_e$$

$C_e/q_e$  değerinin,  $C_e$  değerine karşı çizilen grafiğin eğimi  $aL / KL$  sabitinin değerini verirken, kesim noktası  $1 / KL$  sabitini verecektir.

$q_e$ : Adsorbentin birim kütlede adsorplanan madde miktarı (mM/g adsorbent),

$C_e$ : Adsorpsiyon sonrası çözültide kalan maddenin konsantrasyonu (mM/L),

$aL$ : Langmuir sabiti (L/mM),

$KL$  : Adsorbentin adsorptivitesine bağlı olan sabit (L/g).

$Q_{max}$ : Adsorbentin maksimum adsorplama kapasitesi (mM/g).

### 3.4.2. Freundlich izotermi

Freundlich, çok katlı izoterm modelinden ilk defa 1906 yılında bahsetmiştir. Bu modele göre; heterojen yüzeylerde adsorpsiyon, çok katlı olarak meydana gelmektedir. Adsorpsiyon, adsorbat moleküllerinin heterojen yüzeylerde birbiri üzerine katlanmasıyla gerçekleştirilmektedir. Aynı zamanda bu model logaritmik olarak karşımıza çıkmaktadır (Freundlich, 1906).



Adsorban ve adsorbat arasında meydana gelen kuvvetli bağ yani kimyasal adsorpsiyon Langmuir izotermi ile tanımlanırken, basit fiziksel adsorpsiyon Freundlich izotermi ile tanımlanır. Adsorban yüzeyinin heterojenliği Freundlich izotermine uygunlukla ifade edilir (Goldberg, 2005).

$$q_e = K_f \cdot C_e^{1/n}$$

Ce: Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan Cr(VI) konsantrasyonu (mM/g)

qe: Birim adsorbent üzerine adsorplanan madde miktarı (mM/g)

Kf: Adsorpsiyonun kesin bir işaretidir. Adsorbat ile adsorbent arasındaki ilişkinin gücünü gösterir.

n: Adsorpsiyon yoğunluğunun bir ifadesidir. n değerlerinin 1-10 arasında olması adsorpsiyonun iyi olduğunun bir göstergesidir.

1/n : Heterojenite faktörüdür. Değer aralığı 0-1 dir. Yüzeyin heterojenliği ne kadar yüksekse, 1/n değeri sıfıra o kadar yakın olur. Heterojen adsorpsiyon sistemlerinde bu izotermi doğruluğu, Langmuir izotermine göre daha iyidir. Freundlich izoterm denkleminde eşitliğin her iki yanının da logaritmasını alarak lineer hale getirirsek:

$$\log q_e = \log K_f + (1/n) \cdot \log C_e$$

logqe'nin logCe'ye karşı değişim grafiğinden Kf ve n sabitleri bulunur.

logKf : y ekseninin kesim noktası

1/n : Eğim

Freundlich izoterm sabitleri olarak bulunan bu değerler adsorpsiyonun doğasını anlayabilmede bize yardımcı olurlar (Chiou ve Li, 2002).

## **BÖLÜM 4. AKTİF KARBON**

### **4.1. Aktif Karbon**

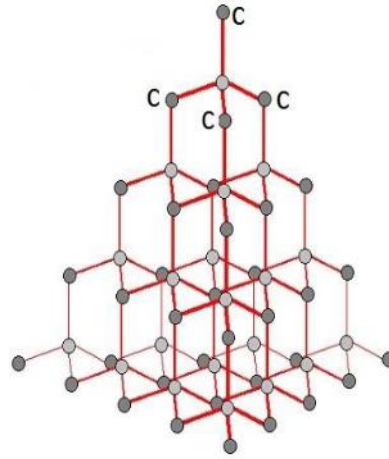
Karbonun belirli bir geometrik yapıya sahip olmayan şekline Aktif Karbon denir. Yüksek iç yüzey alanına ve gözenek hacmine sahip karbonlu adsorban malzeme olarak da tanımlanmaktadır. Aktif karbonun genişletilmiş yüzey alanı, mikro gözenekli yapısı, yüzey reaktivitesi ve yüksek adsorpsiyon kapasitesi mükemmel bir adsorban olarak kullanılmasını sağlar. % 87-97 oranlarında karbon içeriğine sahip olan aktif karbonlar organik temelli olup, kalan oranlarda ise hidrojen, oksijen, azot ve kükürt içerebilmektedir (Dural, 2005; Akyıldız, 2007).

Endüstriyel kullanımlar ve laboratuvar çalışmaları için hammadde olarak çok sayıda maddeden hazırlanmaktadır. Kömür, linyit, odun ve hindistan cevizi kabuğu en çok kullanılan ticari aktif karbon hammaddeleridir. Bunlardan hazırlanan aktif karbonlar çoğunlukla 500-1500 m<sup>2</sup>/g derecesinde bir yüzey alanına sahiptir (Orbak, 2002).

### **4.2. Aktif Karbonun Genel Özellikleri**

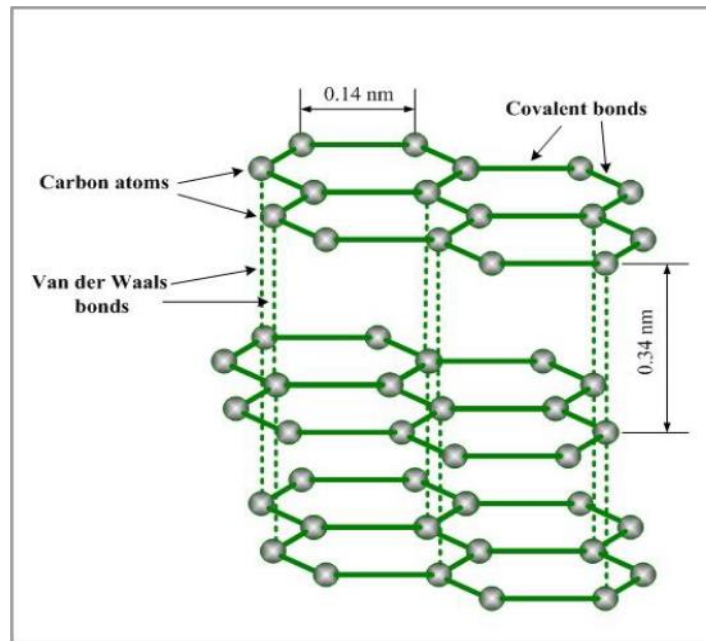
Büyük kristal yapısı ve geniş ölçüdeki por (gözenek) çapı ile yapısında karbon bulunan adsorban türleri ifade etmede en yaygın terim olan aktif karbon, geniş iç yüzey alanına sahip ve insan sağlığı açısından da oldukça güvenlidir. Çözeltideki molekül ve iyonları gözenekli yapısı sayesinde kolayca iç yüzeylerine çekebildiklerinden dolayı adsorban olarak nitelendirilirler (Bogatyeva ve ark., 2000).

Karbonun doğal yollarla elde edilen iki kristalize allotropu elmas ve grafitir. En sert madde olarak bilinen elmas kararlı yapıdadır. Atomları arasındaki bağ elektronlarının hareketsizliğinden dolayı iletkenlik özelliği hayli düşüktür (Bogatyeva ve ark., 2000).



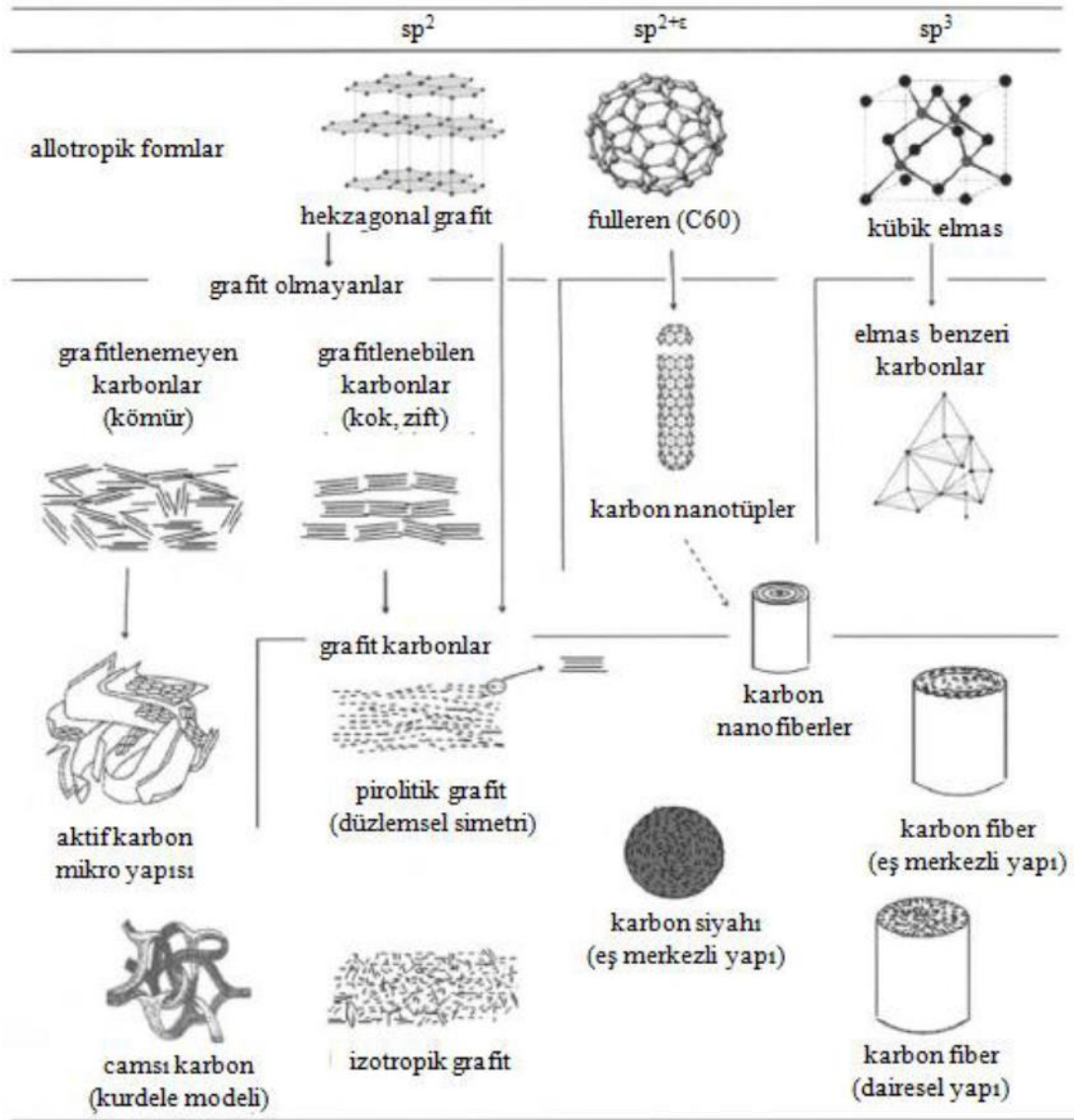
Şekil 4.1. Elmasın Kristal Yapısı (Bogatyeva ve ark., 2000).

Zayıf Van der Waals bağları ile birbirlerine 3.354 0A uzaklıkta olup altıgen biçiminde bağlanarak karbon atomları grafit kristallerini meydana getirir. C-C bağı mesafesi 1.415 <sup>0</sup>A dur. Grafit kristalleri karbonlarının 3 e- nun kovalent bağ yaptığı gözlemlenirken, dördüncünün C atomları arasında çift bağ yaptığı gözlenmektedir (Şekil 4.2.) (Cheremisinoff ve Ellerbusch, 1978).



Şekil 4.2. Grafitin Kristal Yapısı (Cheremisinoff ve Ellerbusch, 1978).

Grafite kıyasla aktif karbonun kristal yapısı daha düzensizdir. Bu durum aktivasyon sürecinden kaynaklıdır. Aktivasyon sırasında grafitin maruz kaldığı sıcaklık, grafit kristal yüzeyindeki karbon bağlarının kırılmasına ve kristallerin düzensiz sıralanmasına sebep olmaktadır. Karbonun temel allotropları ve bunlardan elde edilmiş karbon yapıları aşağıdaki şekilde gibidir (Şekil 2.7.) (Cheung ve ark., 2007).



Şekil 4.3. Karbon Allotropları ve Bazı Karbon Yapıları (Cheung ve ark., 2007).

#### 4.2.1. Fiziksel özellikler

##### 4.2.1.1. Yüzey alanı

Yüzey alanı aktif karbonun en önemli fiziksel özelliğidir. Yüzey alanı BET ( Brunauer Emmet-Teller) yöntemiyle belirlenir ( Patrick, P.J.W. (Ed.)). Genellikle bu yöntemde adsorplanan madde olarak azot - helyum gaz karışımı kullanılmaktadır. BET, gazların katı malzemelerin yüzey alanına fiziksel adsorpsiyonu hakkında bilgi verir. Monotabaka prensibi baz alınır. Katı yüzeyine adsorbe olmuş farklı basınçlarda gaz karışımı miktarlarından sonuca gidilir (Müller ve Mehnert, 1997).

BET Ölçümü :

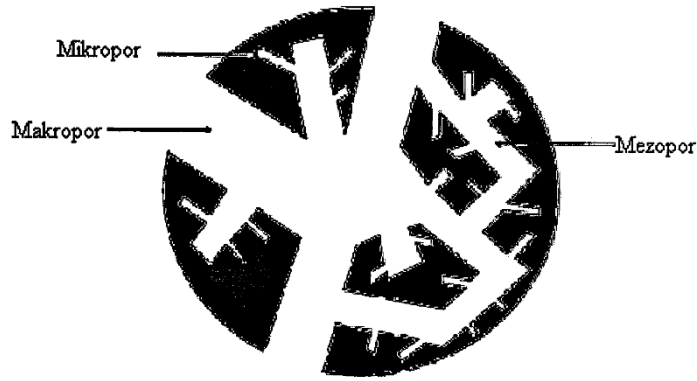
- Numune odacığına girebilecek numune hazırlanır.
- Numune tartılır.
- Cihaz içinde numuneye tekrar vakum uygulanır. ( Outgasing )
- Adsorpsiyon için uygun Numune vakum altında ısıtılarak porların boşaltılması sağlanır.
- Uygun gaz ya da gaz karışımı seçilir. Gazın inert olması, küresel moleküllerden oluşması, porlara girebilecek ebatta olması gerekir.

Numunenin gözenek hacmi, porozitesi, aktif yüzey alanı hakkında Bet cihazından detaylı bilgi alınabilir (Müller ve Mehnert, 1997).

##### 4.2.1.2. Gözenek yapısı

Temel birim yapısı grafitte benzeyen aktif karbon grafitteki gibi tabakalar halinde olup tabakalar arası uzaklık 3-3,5 Å kadardır. Karbonizasyon işlem süresince, birçok aromatik çekirdek oluşmaktadır. Bu yapıların altıgen olarak bağlanmış karbon atomlarını içeren mikrokristaller olduğu X-ışını kırınımı yöntemiyle belirlenmiştir. Mikrokristaller arasındaki uzaklık 20-50 Å'dur.

Aktif karbonun yapısı grafitte göre biraz düzensiz daha düzensizdir. Oluşan boşluklar adsorpsiyon olaylarında gerekli gözenekleri ortaya çıkarır. Aktif karbonun iyi bir adsorplayıcı olarak seçilmesinin en önemli nedeni oluşan bu gözenekli yapılarıdır. Aktif karbonun yapısındaki gözenekler 3 gruba ayrılır. Bunlar; mikro, mezo ve makro gözeneklerdir. Yarıçapları genel olarak 2 nm ve daha küçük olan gözeneklere mikro gözenekler denir. Mikro gözenekler toplam yüzey alanının yaklaşık % 95'ini oluşturur ve adsorpsiyon işleminde büyük öneme sahiptir. Mezo gözenekler, kılcal yoğunlaşmanın meydana geldiği gözenek gruplarını oluştururlar. Bu gözeneklerin yarıçapları 2-50 nm arasında değişir ve toplam yüzey alanının sadece % 5'ini oluştururlar. Yarıçapları 50 nm'den daha büyük olan gözenekler kılcal yoğunlaşmayla doldurulamayacak kadar büyük olan makro gözeneklerdir (Avcıata, 2009).



Şekil 4.4. Aktif karbonun gözenek yapısı (Avcıata, 2009).

### 4.3. Aktif Karbonun Kimyasal Özellikleri

Karbon canlılarda en çok bulunan elementlerden biri olmasına rağmen doğada saf halde çok az bulunur. Karbonun doğada bulunan üç izotopu ( $^{11}\text{C}$ ,  $^{12}\text{C}$  ve  $^{13}\text{C}$ ) mevcuttur. Karbonun farklı allotropik şekilleri de vardır. Bunlar amorf ve kristal karbonlardır. Elmas ve grafit kristal karbon grubunda yer alır. Aktif karbon, karbon siyahı, kömür ve odun kömürü gibi organik bileşenlerin piroliziyle elde edilen aktive edilmemiş karbonlu türleri de amorf karbon grubunda yer alır. Fakat bu sınıflandırma çok da geçerli değildir. Karbonlu malzemelerin amorf kristal bir yapıda olduğunu X-ışını kırınımı yöntemiyle yapılan çalışmalar göstermiştir (Saygılı, 2015).

#### **4.4. Aktif Karbonun Türleri**

İhtiyaca göre toz, granül ya da lif şeklinde aktif karbonlar üretilmektedir (Kroschwitz, 1993).

##### **4.4.1. PAC (toz aktif karbon)**

Öğütülmüş toz halinde ve boyutları 0,18 mm den küçük aktif karbonlardır. Sıvı ve gaz faz uygulamalarında kullanılmaktadır. Atıksularda tat ve koku gideriminde, gaz faz uygulamalarında ise baca gazı arıtımlarında kullanılır (Şamdan, 2013).

##### **4.4.2. GAC (granüler aktif karbon)**

0.18 mm (US. 45 mesh)'den küçük boyutlardaki öğütülmüş karbonlara denir. Genellikle baca gazı arıtımında ve sıvı faz uygulamalarında kullanılır (Küçükgül, 2004).

##### **4.4.3. Pellet AC (pellet aktif karbon)**

0.8-5 mm çapında basınçla sıkıştırılmış silindirik yapıdadır. Düşük basınç sağlamasından, yüksek mekanik dayanıklılığında ve düşük toz içeriğinden dolayı başlıca gaz fazı uygulamalarında kullanılır (Küçükgül, 2004).

## **BÖLÜM 5. MATERYAL VE METOD**

### **5.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler**

Bu çalışmada kullanılan kimyasallar, çözeltilerin pH ayarlamaları için 0,1 M HCl, 0,1 M NaOH, deney sırasında kullanılan H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 1,5 difenil karbazit, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O, Meck firmasından (Darmstadt, Germany) temin edilmiştir. Deneylerde Cr (VI) elementi konsantrasyonu 1000 mg/L olan sertifikalı High-Purity Standards markalı referans madde satın alınarak herhangi bir saflaştırma yapılmadan deneysel çalışmada kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan tüm kimyasal maddeler analitik saflıktadır ve deneysel çalışmalar için taze hazırlanarak kullanılmıştır. Deiyonize su (kimyasal direnci: 18 MΩ cm) ile seyreltilerek hazırlanmıştır.

### **5.2. Hammadde ve Hazırlanması**

Bu çalışmada aktif karbon eldesi için kestane iç kabukları (KİK) kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan kestane iç kabukları Sakarya Bölgesi çevresinden toplanmıştır. Kestane kabuklarındaki kirlilikleri gidermek için kestane kabukları yıkanarak 24 saat boyunca 378K'de etüvde kurutulmuştur. Kurutulan kabuklar havan yardımı ile 4 mm'den daha ufak oluncaya kadar parçalanması sağlanarak elek yardımı ile toz halinde elde edilmiştir.

### **5.3. Kullanılan Cihazlar**

Elde edilen aktif karbon numuneleri destile deiyonize su Nüve NS112 marka cihazdan temin edilerek yıkanmıştır. Yapılan deneysel çalışmaların miktar analizleri Precisa XB 220A marka cihaz ile belirlenmiş olup bu analizlerin kimyasal maddelerle karışımı



IKA-WERKE GmbH & Co.kG KS 501 digital marka magnetik karıştırıcı ile yapılmıştır.

Deneysel çalışmalardaki aktif karbon üretimi aktivasyon ve karbonizasyon olmak üzere iki aşamada gerçekleşmiştir. Karbonizasyon işlemi Proterm marka PTF 12/105/900 model tüp fırın kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Maddelerin kurutma işlemleri Nüve marka etüv kullanılarak yapılmıştır.

Aktif karbonun adsorpsiyon öncesi ve sonrası fonksiyonel gruplarının analizinde SHIMADZU IR Prestige 21 unit marka FT-IR (ATR yöntemi ile) spektrometresi kullanılmıştır. 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyu aralığında yapısındaki fonksiyonel grupların absorbans değerleri belirlenmiş ve yapısı aydınlatılmaya çalışılmıştır.

Aktif karbonun adsorpsiyon öncesi ve sonrası görüntülenmesinde için SEM analizleri yapılmıştır. Analizler Jeol JSM-6060 LV marka cihazda ve yüksek vakum altında 20 kV'de gerçekleştirilmiştir. Elde edilen AK' nun iletkenliğinin sağlanması için önce altın kaplama yapılmıştır, ardından taramalı elektron mikroskopuyla 1.000x-300.000x büyütme ve 50 $\mu\text{m}$ -200 nm çözünürlük aralığında görüntüler alınmıştır. EDS analizleri ise numune üzerinde belirli bir noktaya odaklanılarak bu alanın taranması ile görüntülenmiştir. Sonuçlar % elementel oranı olarak grafiğe yansıtılmıştır.

Aktif karbonun adsorpsiyon öncesi ve sonrası nitel yapı analizinde X-ray diffractometer (Rigaku) markalı XRD cihazı kullanılmıştır. Numune 10°-80° 2 $\theta$  açısı arasındaki konumlarda analiz edilmiştir.

Adsorpsiyon denemelerinde Cr (VI) miktarı Hach Lange DR 6000 UV-Visible Spectrophometer marka cihaz, pH ayarlaması WTW 31.5i marka cihazı yapılmıştır.

Elde edilen ürünlerin BET yüzey alanı ölçümleri Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi'nde MICROMERITIC markalı ASAP 2020 model cihazı ile ölçümleri

gerçekleştirilmiştir. BET yüzey alanı, yüzey alanı ve gözenek boyutu analizörü ile (Gemini Model 2380) N<sub>2</sub> adsorpsiyon verileri kullanılarak tespit edilmiştir.

Öğütme ve eleme işlemlerinin ardından, 150–425 µm parçacık boyut aralığındaki aktif karbonların içerdiği azot, hidrojen, kükürt ve karbon miktarlarının elementel analiz ölçümleri Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi'nde LECO marka CHNS 932 model cihaz ile yapılmıştır. Oksijen içeriği ise aradaki farklardan hesaplanarak belirlenmiştir. Yakın miktardaki kül, nem ve uçucu maddelerin miktar analizleri ASTM D3173-74 standartlarına göre hesaplanmıştır.

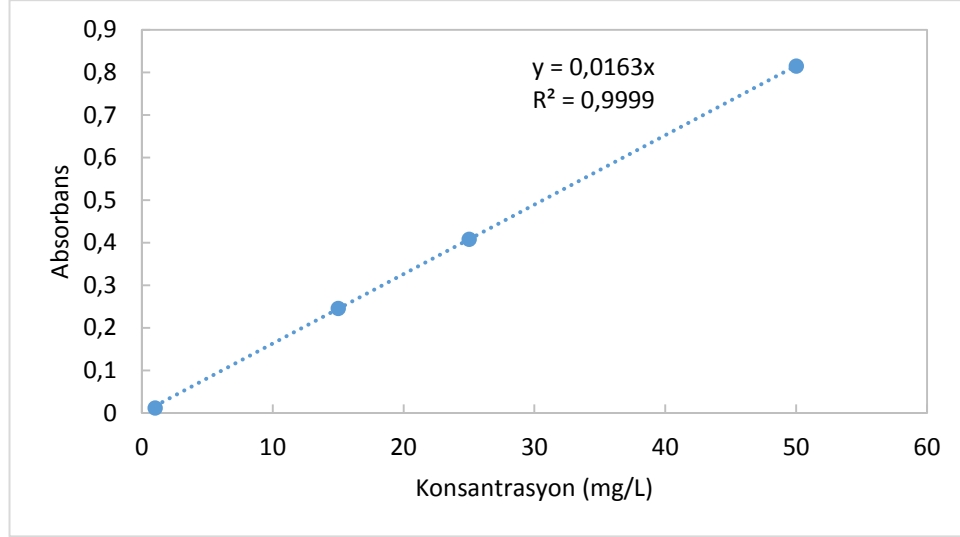
#### **5.4. Aktif Karbonun Hazırlanması**

250 mL'lik bir erlene 10 g öğütülmüş at kestanesi iç kabuğu ve 10 mL fosforik asit çözeltisi ilave edilmiştir. %50'lik (w/v) H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> çözeltisi ile aktivasyon işlemi sağlanmıştır. Emdirme oranları (AKİK (g)/ H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (mL)) 1/1 olarak belirlenmiştir. 70°C'de 120 dakika AKİK ve fosforik asit karışımı manyetik karıştırıcıda karıştırılarak aktivasyonu sağlanmıştır. Mavi bantlı süzgeç kağıdıyla süzülerek katı örnekler karışımdan ayrılmış ve etüvde 105°C sıcaklıktaki 24 saat boyunca kurutulmuştur. Kestane iç kabuklarının karbonizasyon işlemi için kurumuş olan katı örnek 600°C sıcaklıkta 60 dakika boyunca nitrojen gazı akışı (150 cm<sup>3</sup>/dk) altında yapılmıştır. Karbonizasyon sıcaklığı istenilen maksimum sıcaklık değerine ulaştıktan sonra sistem oda sıcaklığında soğumaya bırakılmıştır. Süzülen örnekler 24 saat boyunca 90°C'de kurutulmaya bırakılmıştır. Kurutulan örnekler saf su yardımıyla iyice yıkanıp ardından bir beher içerisinde 1M 100 mL HCl çözeltisi ile birlikte 30 dk boyunca ısıtılıp ve pH değeri 7 oluncaya kadar yıkama işlemlerine devam edilmiştir (Acı ve ark., 2008).

#### **5.5. Cr (VI) Çözeltilerinin Hazırlanması**

Cr (VI) çözeltilerini hazırlamak için, öncelikle 1000 ppm'lik (mg/L) stok çözeltisi hazırlanmıştır. 1000 mg/L derişiminde hazırlanan çözelti deiyonize su ile seyreltilerek 1; 15, 25, 50 mg/L derişimindeki çözeltiler elde edilmiştir. 540 Maksimum dalga

boylarında UV-VIS spektrofotmetrede absorpsanları ölçülmüş ve değerler grafiğe geçirilerek kalibrasyon grafiği Şekil 5.1.'de gösterilmiştir.



Şekil 5.1. Cr (VI) İçin Kalibrasyon Grafiği.

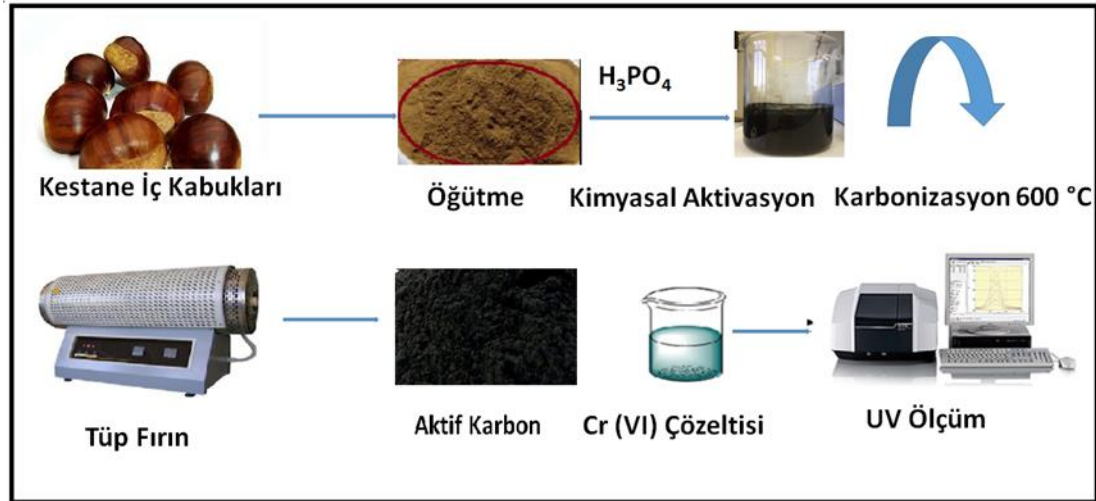
### 5.7. Sulu Çözeltilerden Cr (VI) Adsorpsiyonu

Bu çalışmada elde edilen sonuçların sulu çözeltilerden Cr (VI) adsorpsiyon özellikleri için 1000 mg/ L Cr (VI) stok çözeltisi hazırlanmıştır.

AK'nun adsorpsiyon kapasitelerini belirleyebilmek için pH'ı (1-8), işlem süresi (5-120 dk), Cr (VI) konsantrasyonu (25-250 mg/L), adsorbent miktarı (0,05-1 g) ve işlem sıcaklığı (293-313K) parametrelerinin etkileri ayrı olarak incelenmiştir.

Denge, sıcaklık ve kinetik çalışmalarla 0,1 g adsorbent tartılıp istenilen konsantrasyon oluşturularak 100 mL Cr (VI) ile karıştırılmıştır. pH=2'ye ayarlanarak 60 dk'da çalkalayıcıda çalkalanarak mavi bantlı süzgeç kağıdı ile süzümüştür. İşlem sonunda çözelti konsantrasyonlarının belirlenmesi için Hach Lange DR 6000 marka UV-Vis spektrofotometre cihazı ile 540 nm dalga boyunda ölçümler kaydedilmiştir. pH ayarlamaları 0,1 mol/L NaOH ve 0,1 mol/L HCl kullanılarak ölçümüştür. Belirlenen optimum şartlara göre adsorpsiyon durumları önceden belirlenen koşullarda tekrarlanmıştır. Çözücü olarak ise deiyonize su ve 1cm'lik quartz küvetler kullanılmıştır.

Cr(VI)'nın AK adsorbenti üzerine adsorpsiyonunun şematik olarak gösterimi Şekil 5.2.'de gösterilmiştir.



Şekil 5.2. Cr (VI)'nın AK Adsorbenti Üzerine Adsorpsiyonunun Şematik Olarak Gösterimi.

Adsorpsiyon işlemi sırasında sistem dengeye ulaştığında adsorban maddenin birim kütlesinin adsorpladığı madde miktarı, sıcaklık, derişim, basınç veya denge basıncının bir fonksiyonudur. Adsorbanın birim kütlesi başına Cr (VI)'nın giderilme verimi (%), adsorbe edilmiş miktarı ve sıcaklığın sabit tutulduğu durumlarda bu fonksiyon aşağıdaki denkleme eşit olmaktadır;

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)}{m} \times V \quad (5.1)$$

$$Giderim(\%) = 100 \times \frac{C_o - C_e}{C_o} \quad (5.2)$$

$q_e$  : Adsorbentin adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

$C_o$  : Adsorbatın (adsorplanan maddenin) başlangıç konsantrasyonu (mg/L)

$C_e$  : Adsorbatın (adsorplanan maddenin) denge anındaki (adsorplanmadan kalan) konsantrasyonu (mg/L)

$V$  : Çözelti hacmi (L)

$m$  : Adsorban ağırlığı (g)

## BÖLÜM 6. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

### 6.1. Yapısal ve Kimyasal Karakterizasyon Sonuçları

Yapılan çalışmada düşük kül içeriği ve yüksek uçucu madde içeriği bulunan kestane iç kabuğu kullanılmıştır ve kimyasal analiz sonuçları Tablo 6.1.'de, elementel analiz sonuçları Tablo 6.2.'de gösterilmiştir.

Nem miktarı, ağırlık yüzdesi olarak eşitlik 6.1 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\%Nem = \left[ \frac{g_1 - g_2}{g_1} \right] \times 100 \quad (6.1)$$

$g_1$  : Örneğin başlangıçtaki ağırlığı

$g_2$  : Örneğin fırında kurutulduktan sonraki ağırlığı

Kül miktarı, ağırlık yüzdesi olarak eşitlik (6.2) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\%Kül = \left( \frac{g_1}{g_2} \right) \times 100 \quad (6.2)$$

$g_1$  : Fırındaki kuru örneğin ağırlığı

$g_2$  : Kül ağırlığı

Uçucu madde miktarı, eşitlik (6.3) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\%Uçucu\ Madde\ Miktarı = \left[ \frac{g_1 - g_2}{g_1} \right] \times 100 - M \quad (6.3)$$

$g_1$  : Örneğin ilk ağırlığı

$g_2$  : Örneğin ısıtıldıktan sonraki ağırlığı

$M$  : Örneğin nem yüzdesi

Tablo 6.1. Aktif Karbon ve Kestanesi İç Kabuğunun Elementel ve Kimyasal Analizi

Özellik	At kestanesi kabuğu	Aktif karbon	ASTM test standartı
Kimyasal analiz (w.%)			
Nem	4,62	1,42	D 2016
Uçucu madde	67,40	20,52	
Sabit karbon <sup>a</sup>	23,62	75,48	
Kül	4,36	2,58	D 1102
Elementel Analiz (w.%)			
Karbon	48,52	73,08	
Hidrojen	5,62	1,45	
Oksijen <sup>b</sup>	45,52	23,69	
Nitrojen	0,34	1,78	
Sülfür	-	-	

<sup>a,b</sup> Aradaki farktan

AK üretiminde adsorbentinin üretimi sırasında literatürde sabit karbon miktarı arttıkça nem ve uçucu madde miktarlarının azaldığı görülmektedir. Literatür incelendiğinde farklı atıklardan elde edilen AK'lar için benzer sonuçlar bulunmaktadır (Hadoun ve ark., 2013).

Kestane iç kabuğunun düşük kül içerikli, karbon ve oksijen yönünden zengin olduğu görülmektedir. Oksijence zengin olması ham materyalin fonksiyonel gruplar bakımından zengin olduğunu gösterir. Aktif karbonun kimyasal aktivasyon sonucunda ham materyale göre karbon içeriğinin artarken, hidrojen ve oksijen değerinin azaldığı görülmüştür. Bu durum, kimyasal aktivasyon neticesinde olması beklenen bir sonuçtur. C/H oranının artması ile aktif karbon yapısında grafitleşme meydana geldiği tespit edilmiştir (Hadoun ve ark., 2013).

AK yüzeysel özellikleri Tablo 6.2.'de verilmektedir.

Tablo 6.2. AK'nun Yapısal Parametreleri.

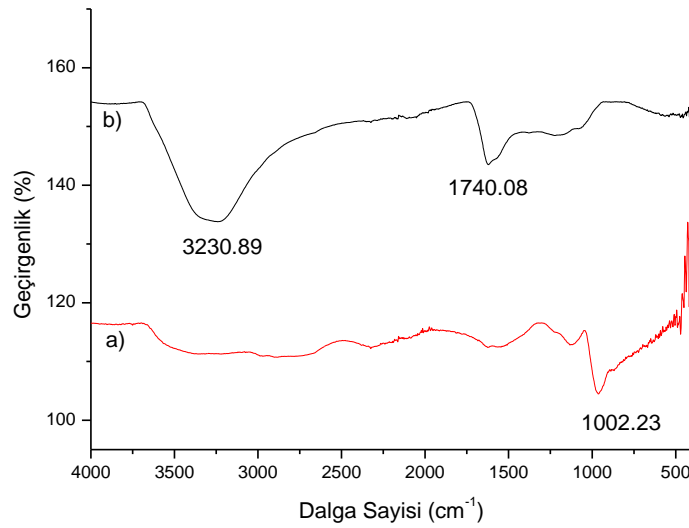
Textural parameter	AC
BET yüzey area ( $S_{BET}$ ) ( $m^2/g$ )	508
Langmuir Yüzey Alanı( $m^2/g$ )	746,46
Mikro gözenek alanı ( $m^2/g$ )	447,71
BJH ortalama gözenek uzunluğu width ( $4V/A$ ) nm	50,71
t-plot dış yüzey alanı ( $m^2/g$ )	60,58

Adsorpsiyon bir yüzey olayı olduğundan, adsorpsiyonun büyüklüğü, spesifik yüzey alanı ile orantılıdır. Adsorplayıcının geniş yüzey alanına, gözenek hacmine, belirli bir gözenek dağılımına sahip olması, parçacıklı bir yapıda olması istenmektedir (Elif Ünal Çakır, Dergipark, 2013). Adsorbent konsantrasyonunun artması yüzey alanını artıracığından birim adsorbent kütleinde adsorp-lanan metal miktarı artmaktadır (Çakır, 2013).

Aktif karbon kestane iç kabuklarından elde edildiğinde nem, uçucu madde ve kül miktarı azaldığı, sabit karbon miktarının ise arttığı gözlemlenmiştir. Bu sonuçlar göz önünde bulundurulduğunda bizim çalışmamızda kestane iç kabuğunun aktif karbon üretimi için uygun bir adsorban olduğu düşünülmektedir. Sonuç olarak, düşük kül ve uçucu madde, AK üretimi için uygunluğunu göstermiştir. Benzer sonuçlar literatürde de görülebilir (Altıntığ ve ark., 2015).

## 6.2. FTIR Analizleri

Adsorpsiyon öncesi ve adsorpsiyon sonrası AK'nin yapısında gerçekleşen yapısal değişimler FTIR analizi ile incelenmiştir. Her iki numunenin FTIR spektrumları Şekil 6.1.'de verilmiştir.



Şekil 6.1. a)Adsorpsiyon Öncesi AK ve b)Adsorpsiyon Sonrası AK'nun FTIR Spektrumları

Yaklaşık  $3230,89 \text{ cm}^{-1}$  bandında görülen pikler OH gerilim bandı alkol, fenol veya karboksilik asitlerin varlığını göstermektedir (Liu ve ark., 2013).

$1740 \text{ cm}^{-1}$  bandında görülen pik aromatik yapılarda bulunan olefinik C=C titreşimlerinin etkisiyle oluşmuştur. Kestane kabuğunun lignin aromatic yapılardan meydana gelmiştir (İskeçeli, 2010).  $1002,23 \text{ cm}^{-1}$  bandında görülen pik C-OH gerilmesi sonucu oluşmuştur. Bu pik lignin varlığını da desteklemektedir (Shen ve ark., 2008; Tan ve ark., 2008; Hameed ve ark., 2008).

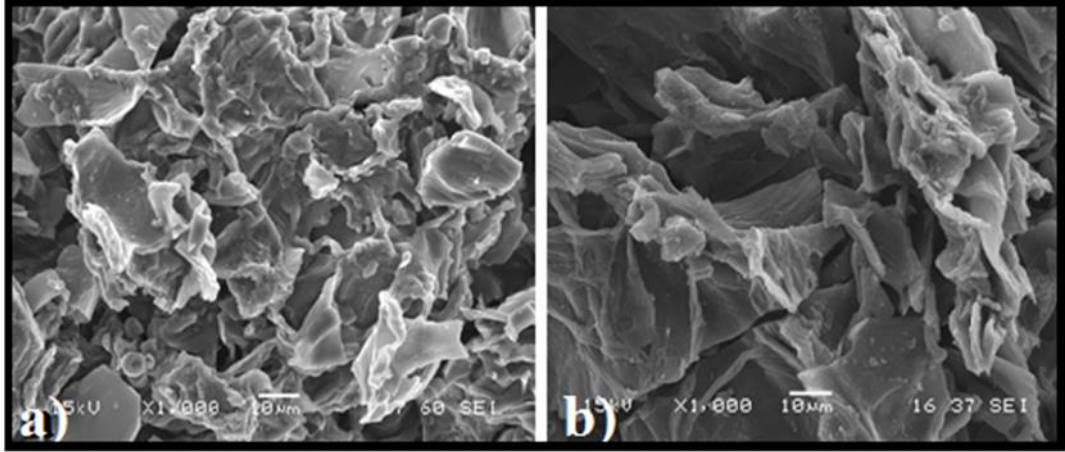
Şekil 6.1.'de görüldüğü gibi  $3230,89 \text{ cm}^{-1}$  bandında görülen pik  $\text{H}_3\text{PO}_4$ 'ün dehidrasyonu sonucunda asetik asit, metanol gibi uçucu kimyasal maddelerin serbest kalmasına neden olmasındır. Ayrıca  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ham maddenin yapısında bulunan birçok alifatik ve aromatik türlerin kırılmasına ve serbest kalmasına neden olmuştur. Karbonizasyon ile ham maddede bulunan oksijen uzaklaşarak ham maddede bulunan aromatik yapılar kırar ve çapraz bağlı daha sağlam karbon ağırlıklı bir yapıya dönüşür.

### 6.3. SEM Görüntüleri

Cr (VI) adsorpsiyonu öncesi ve sonrası aktif karbonun yüzey morfolojisi SEM ile incelenmiştir. Alınan SEM görüntülerinde (Şekil 6.2.a) aktif karbonun yüzey yapısı



görülmektedir. (Şekil 6.2.b) de ise Cr (VI) adsorpsiyonu sonrası aktif karbonun SEM görüntüleri ile desteklenmektedir.

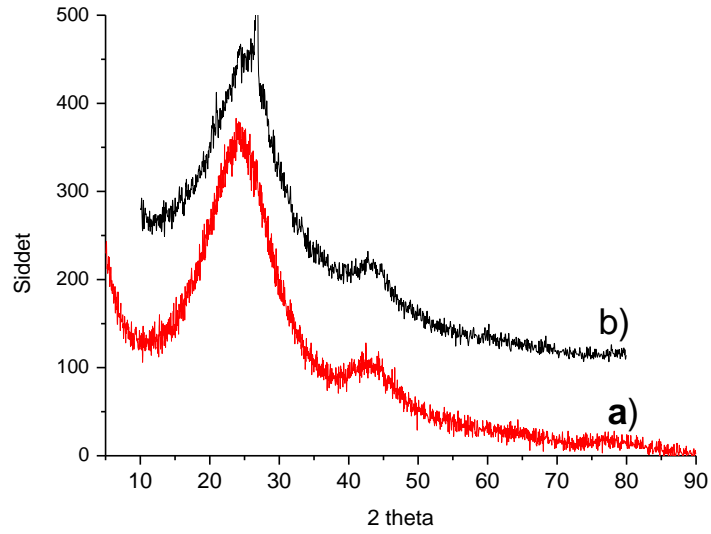


Şekil 6.2. a)Adsorpsiyon Öncesi b)Adsorpsiyon Sonrası AK'nun SEM Görüntüleri ((10 µm).

Şekil 6.2.a daki SEM fotoğraflarına bakıldığında  $H_3PO_4$  ile aktifleştirilmiş olan AK'nin yüzeyi gözenekli ve homojen yapıdadır. Şekil 6.2.b'deki SEM fotoğraflarına bakıldığında Cr (VI) adsorpsiyonundan sonra AK'nin yüzeyi heterojen görünüm almıştır. Bu da bize AK üzerine Cr (VI) adsorpsiyonunun gerçekleştiğini göstermektedir.

#### 6.4. XRD Görüntüsü

AK ile Cr (VI) adsorpsiyon öncesi ve sonrası örneklerin XRD analizi Rigaku X-Ray difraktometre cihazı (adım aralığı  $0,02^\circ 2\theta$ ,  $2^\circ 2\theta/\text{min}$  artış hızı) ile yapılmıştır. XRD spektrumu ile yapılan analizin sonuçları Şekil 6.3.'te gösterilmiştir.

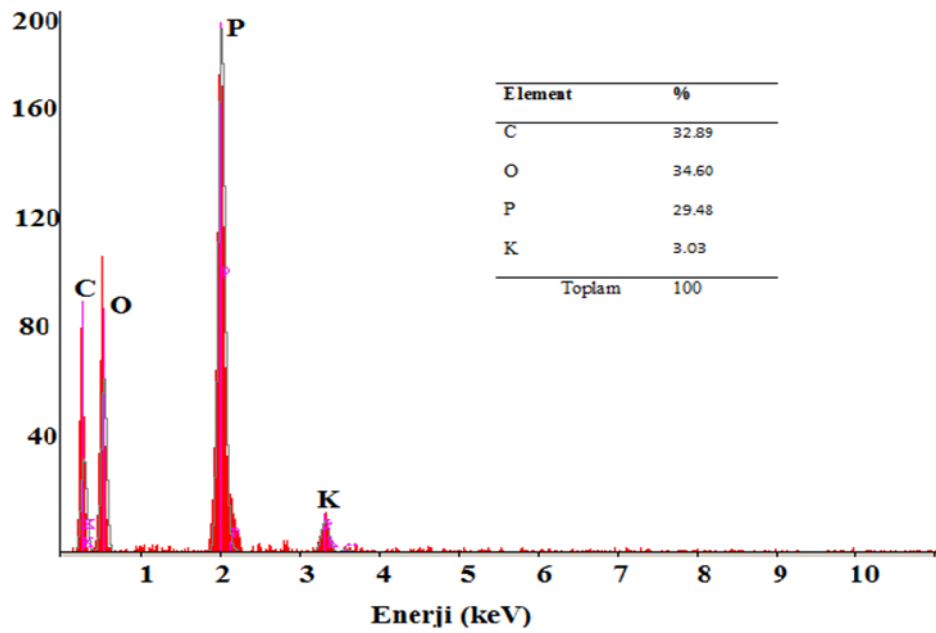


Şekil 6.3. a)Adsorpsiyon Öncesi AK b)Adsorpsiyon Sonrası AK'nin XRD Spektrumları.

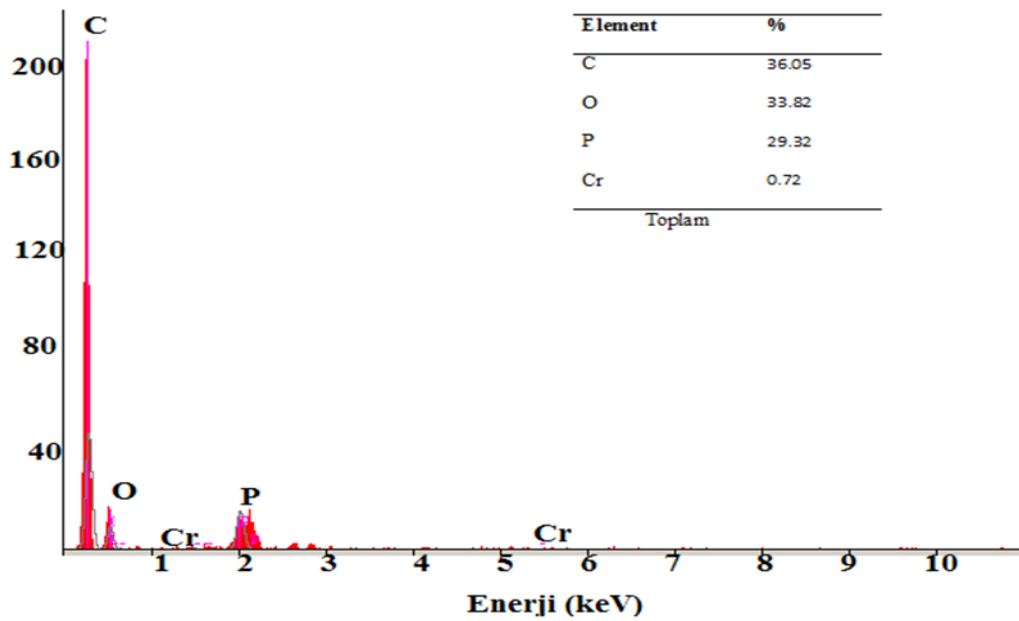
Şekil 6.3.'e bakıldığında adsorpsiyon öncesi ve sonrası AK'nun 21.31 ve 44.46° zayıf difraksiyon pikleri verdiği görülmektedir. Görülen bu pikler AK'nın amorf yapıda olduğunu göstermektedir. Cr (VI) adsorpsiyon sonrasında yapıda herhangi bir değişiklik gözlenmemiştir. Literatürde benzer çalışmalar vardır.

### 6.5. SEM/EDS Görüntüleri

Adsorpsiyon öncesi ve sonrası AK'nun element yapısı hakkında bilgi elde etmek için SEM görüntüsünden EDS analizi yapılmıştır. Elde edilen SEM/EDS görüntüleri Şekil 6.4. ve 6.5. te gösterilmiştir.



Şekil 6.4. Adsorpsiyon Öncesi AK EDS Analizi Sonuçları.



Şekil 6.5. Adsorpsiyon Sonrası AK EDS Analizi Sonuçları.

Şekil 6.4.'de AK' na ait örneğin SEM/EDS Görüntüsü görülmektedir. Şekil 6.5.'de ise Cr (VI) 'nın Adsorpsiyonu EDS analizi ile doğrulanmıştır. Şekil 6.4.'de, AK yüzeyinde bulunan farklı elementlerin piklerlerinin adsorpsiyon öncesi ve Cr (VI) adsorpsiyonu sonrasında EDS analizleri görülmektedir. Şekil 6.5.'de görülen farklı pikler AK'nin yüzeyine adsorplanan Cr (VI) yı göstermektedir. Şekil 6.4.'te verilen EDS grafiğinde gösterildiği gibi, AK adsorbentinin yüzeyinde en yüksek oranda % 32,89 C ve % 34,60

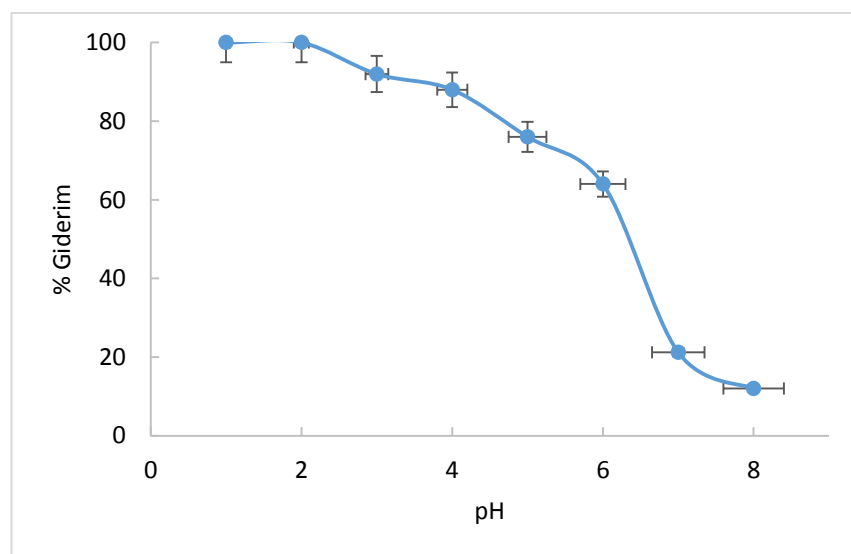
oranında O bulunmaktadır. C ve O elementi kestane iç kabuklarının aktifleşmesi sonucunda oluşmaktadır. P ise aktif karbonun  $H_3PO_4$  ile aktifleştirme sonucunda oluşmaktadır. Literatürde benzer sonuçlar görülmektedir (Zuo ve Balasubramanian, 2013; Santhana ve ark., 2012).

### 6.6. Cr (VI) Gideriminde pH Etkisi

AK ile Cr (VI) gideriminde başlangıç pH' (1-8) nın etkisi belirlemek için, 250 mg/L konsantrasyonda, 0,1 g adsorban, 293K sıcaklık ve 60 dakika temas süresi ile çalışılmıştır. Aşırı alkali şartlarda, krom hidroksit halinde çökelmeler olabileceği için daha yüksek pH değerlerinde deneyler yapılmamıştır. Tablo 6.4.'de gösterildiği gibi, pH'daki artış ile aktif karbonun adsorpsiyon giderimi azalmıştır.

Tablo 6.3. 293K'de pH'ın Cr(VI) Giderimi Etkisine Ait Elde Edilen Veriler.

pH	Ce	qe	%
1	0,021	249,98	99,99
2	0,001	249,99	100
3	20,07	229,93	91,97
4	30	220	88
5	60	190	76
6	90	160	64
7	197	53	21,20
8	220	30	12



Şekil 6.6. AK ile Cr (VI) Giderimine pH'ın Etkisi ( $C_0=250\text{mg/L}$ ,  $T=293\text{K}$ ,  $X=0,10\text{g/L}$ , 150rpm karıştırma hızı)

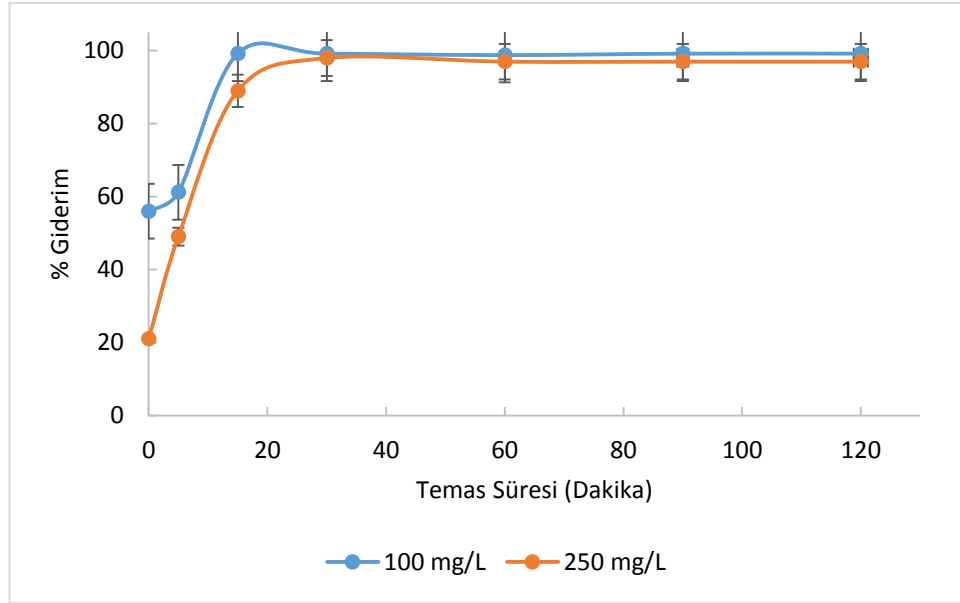
Şekilde görüldüğü gibi pH arttıkça AK'nin adsorpsiyon kapasitesi azalmıştır. Düşük pH'larda  $H_3O^+$  iyonu çözültide büyük miktarlarda bulunmaktadır. Bu aşırı düşük pH'larda,  $H_3O^+$  iyonu, adsorbanın negatif yüzey yükünü nötralize ederek, dikromat iyonlarının difüzyonuna olan engelin etkisini azaltmaktadır (Malkoç, 2006). Bu etkiden dolayı pH 2 de adsorpsiyon verimi artmaktadır. pH 5 den sonra ise çözültideki  $OH^-$  iyonlarının artmasından dolayı adsorpsiyon verimi gittikçe azalmaktadır. Bizim çalışmamızda da Cr (VI) adsorpsiyonu, asidik pH'lardaki adsorpsiyonlarda daha yüksektir.

### 6.7. Karıştırma Süresinin Giderim Verimi Üzerine Etkisi

Adsorpsiyon veriminden söz edebilmek için incelenmesi gereken en önemli parametrelerden biri de temas süresidir (Altun ve Parlayıcı 2017). Bu çalışmada, diğer tüm parametreler sabit tutularak farklı temas süreleri ve zamana karşı elde edilen metal giderim oranları belirlenmiştir. 0,1 g adsorban; pH' ı 2 olan 100 ve 250 mg/L derişimindeki Cr (VI) ile farklı temas süreleri uygulanarak karıştırılmış ve zamana karşı adsorpsiyon verimine ait grafik elde edilmiştir. Şekil 6.7.'de görüldüğü gibi karıştırma süresi arttıkça her iki konsantrasyon içinde adsorpsiyon hızı azalmıştır.

Tablo 6.4. Karıştırma Süresinin 293K'de Cr (VI) Adsorpsiyonunun Üzerindeki Etkisine Ait Denklem Verileri.

Zaman (dk)	Co	Ct	qt	%	Zaman (dk)	Co	Ct	qt	%
1	100	48,36	51,64	51,64	1	250	67,33	182,67	73,07
5	100	31,22	68,78	68,78	5	250	59,37	190,63	76,25
15	100	6,73	93,27	93,27	10	250	1,84	248,16	99,27
30	100	1,84	98,16	98,16	30	250	1,84	248,16	99,27
60	100	1,22	98,78	98,78	60	250	1,22	248,78	99,51
90	100	1,22	98,78	98,78	90	250	1,22	248,78	99,51
120	100	1,22	98,78	98,78	120	250	1,22	248,78	99,51



Şekil 6.7. Karıştırma süresinin Cr (VI) adsorpsiyonunun üzerindeki etkisi (pH: 2, Konsantrasyonu: 100 ve 250 mg/L, Sıcaklık: 293 K, Adsorban miktarı: 0,1 g/100mL).

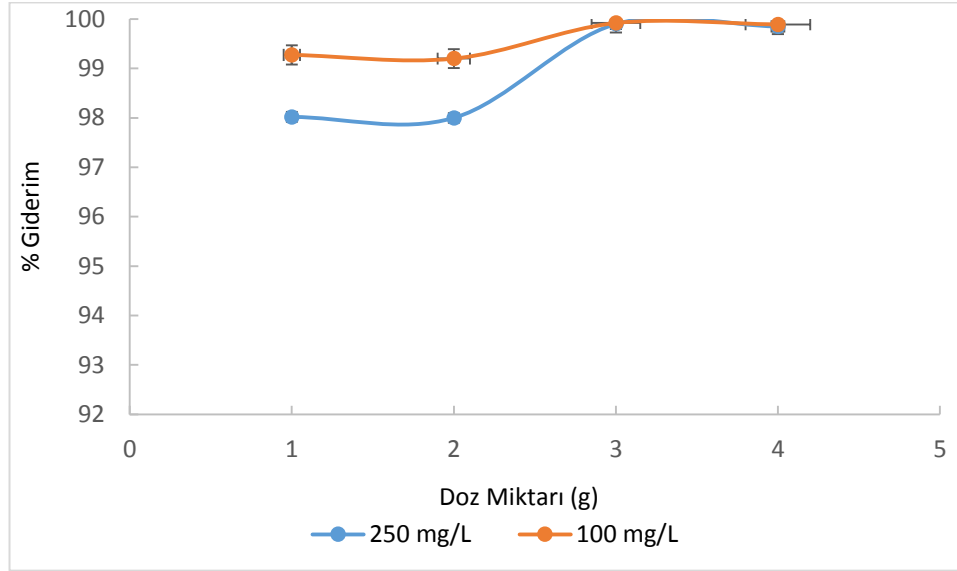
Şekil 6.7. İncelendiğinde, 30 dakikaya kadar olan temas sürelerinde adsorplanan metal miktarı giderek artmakta, ancak 60 dakika sonrasındaki ölçümlerde anlamlı bir fark görülmemekte ve ihmal edilebilecek düzeydedir. Sonraki çalışmalarda optimum temas süresi olarak 60 dakika belirlenmiş ve çalışmalara bu sürede devam edilmiştir.

### 6.8. Adsorban Miktarının Cr (VI) Giderimi Üzerine Etkisi

Adsorpsiyon çalışmalarında uygun adsorban miktarının belirlenmesi, prosesin etkinliği ve maliyeti açısından önem taşımaktadır. Ayrıca adsorbanın yüzey bağlanma noktalarında yer alan fonksiyonel grupların fazlalığı ya da eksikliği hedef metallerin uzaklaştırılmasında önemli bir rol üstlenmektedir. Çalışmamızda 100 ve 250 mg/L konsantrasyonundaki krom(VI) çözeltileri ve farklı adsorban miktarları ile bir seri deney yapılmış ve sonuç olarak değişen adsorban miktarının Cr (VI) adsorpsiyonu üzerine etkisi incelenmiştir.

Tablo 6.5. Madde Miktarının 293K’de Cr(VI) Adsorpsiyonu Üzerine Etkisi

Co	0,05 g Ce	%	0,1 g Ce	%	0,25 g Ce	%	0,5 g Ce	%
100	1,98	99,3	2	99,2	0,1	99,9	0,15	99,89
250	1,81	98,02	2	98	0,2	99,9	0,27	99,85



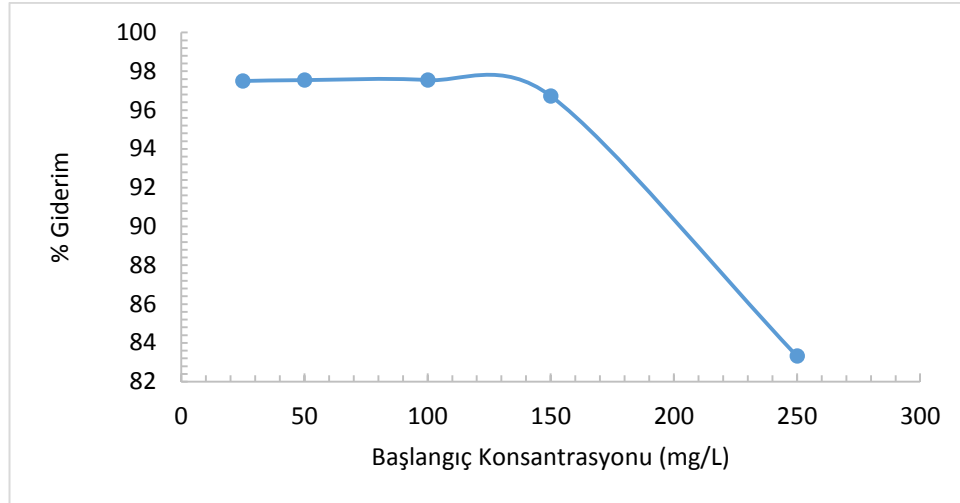
Şekil 6.8. Adsorban Miktarının Cr(VI) Giderimi Üzerine Etkisi

### 6.9. Başlangıç Cr (VI) Derişiminin Adsorpsiyon Verimine Etkisi

Başlangıç Cr(VI) konsantrasyonundaki giderimi incelemek için çalışmalarımız sonucunda elde ettiğimiz veriler ile pH:2, sıcaklık 293 K ve madde miktarı 0,1g/100mL olacak şekilde 100-250 mg/L aralığında konsantrasyon çalışması yapılmıştır. Şekil 6.8.’de başlangıç konsantrasyonlarının giderim verimine etkisi ve Tablo 6.6.’da da 293 K’de giderim verimi üzerindeki Cr(VI) başlangıç konsantrasyonlarına ait denklem verileri gösterilmektedir.

Tablo 6.6. 293 K ve 0,10g/100 mL Cr(VI) Başlangıç Konsantrasyonlarına Ait Denklem Verileri

Co(mg/L)	Ce	%
25	0,06	99,76
50	0,12	99,76
100	0,24	99,76
150	0,47	97,68
250	4,64	83,45



Şekil 6.9. Başlangıç Konsantrasyonlarının Cr(VI) Giderim Verimine Etkisi (pH: 2, sıcaklık: 293K, adsorban miktarı: 0,1 g/100 mL).

Eğrilerden gözlemlendiği gibi Cr(VI) nın giderim yüzdesi konsantrasyon ve miktar arttıkça artmaktadır. Burada gözlemlenen duruma göre buradaki Cr(VI) giderimine ait adsorpsiyon miktarının başlangıç konsantrasyonuna bağlı olarak değiştiğini göstermektedir.

### 6.10. Adsorpsiyon İzotermeleri

0,1 g AK ve 100 mL farklı başlangıç Cr (VI) konsantrasyonları ( $25-250 \text{ mgL}^{-1}$ ) kullanılarak yapılan bu çalışmada ulaşılan denge derişimleri ile birim adsorbat başına adsorplanan madde miktarı arasındaki ilişkinin ortaya konması ile izotermelerin kullanılması gerekmektedir. Adsorbent birim başına Cr (VI) miktarları arasındaki ilişkiyi göstermek için Langmuir ve Freundlich izoterm modeli kullanılarak modelleme yapılmıştır (Erdoğan, A. Y., 2005). Denklem (6.4) ve (6.5)'te verilen eşitlik ve eğri oluşumu ile bu ilişki açıklanmış, sonrasında eğrinin eğim değerlerinden izoterm sabitleri elde edilmiştir. Elde edilen bu eşitliklerde;  $q_e$ , adsorban tarafından adsorplanan madde miktarını (mg/g);  $C_e$ , dengedeki madde konsantrasyonunu (mg/L) ifade etmektedir.

Langmuir ve Freundlich izoterm modellerinin matematiksel ifadeleri denklem (6.4) ve denklem (6.5)' te gösterilmiştir.



$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{K_L} \frac{1}{q_m} \quad (6.4)$$

Adsorpsiyonun elverişliliğini bulabilmek için  $R_L$  (dağılma) sabiti (6.2) numaralı denklem kullanılarak hesaplanır. Bu sabitin 0 ile 1 arasında değerler alması elverişlilik durumunu göstermektedir.

$$RL = \frac{1}{1+b C_0} \quad (6.5)$$

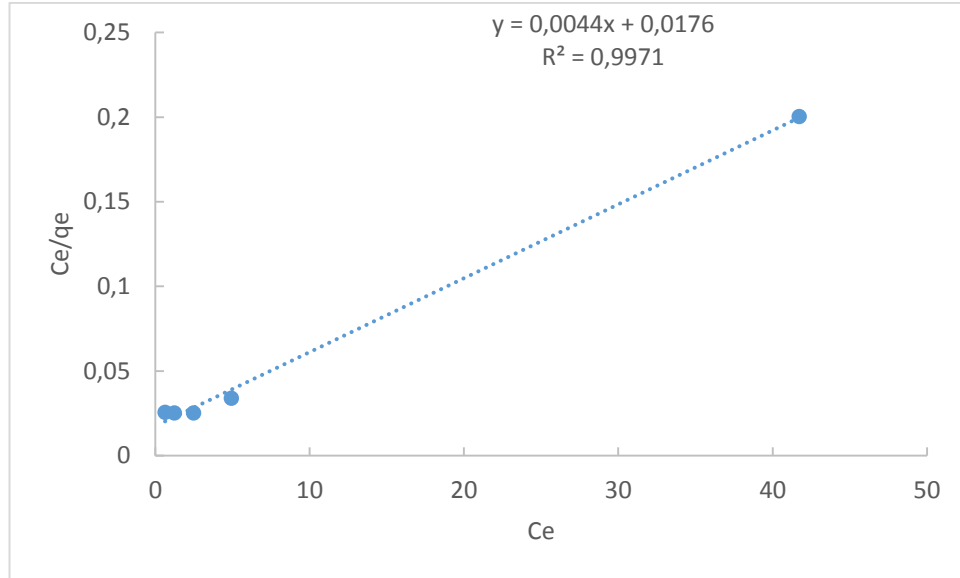
Bu denklemlerde  $q_e$  (mg/g) adsorbe edilen Cr(VI) miktarını belirlemektedir.  $C_e$  (mg/L) dengedeki Cr(VI) konsantrasyonudur.  $q_m$  (mg/g) maksimum adsorpsiyon kapasitesidir.  $K_L$  Langmuir konsantrasyonu,  $K_f$  (L/g) ve  $1/n$  model parametreleridir.

Dengeye erişildiğindeki durumda adsorpsiyon verilerinin analizi, adsorpsiyon işleminin optimizasyonu için önemlidir. Bu amaçla farklı çalışmalarda elde edilen verilerden de yararlanılarak, adsorpsiyonun ne şekilde değişiklik gösterdiği farklı adsorpsiyon izotermi yardımıyla (Langmuir ve Freundlich izotermi) incelenmiştir. Eşit miktardaki numuneler 540 nm'de UV görünür spektrofotometre ile analiz edilmiştir.

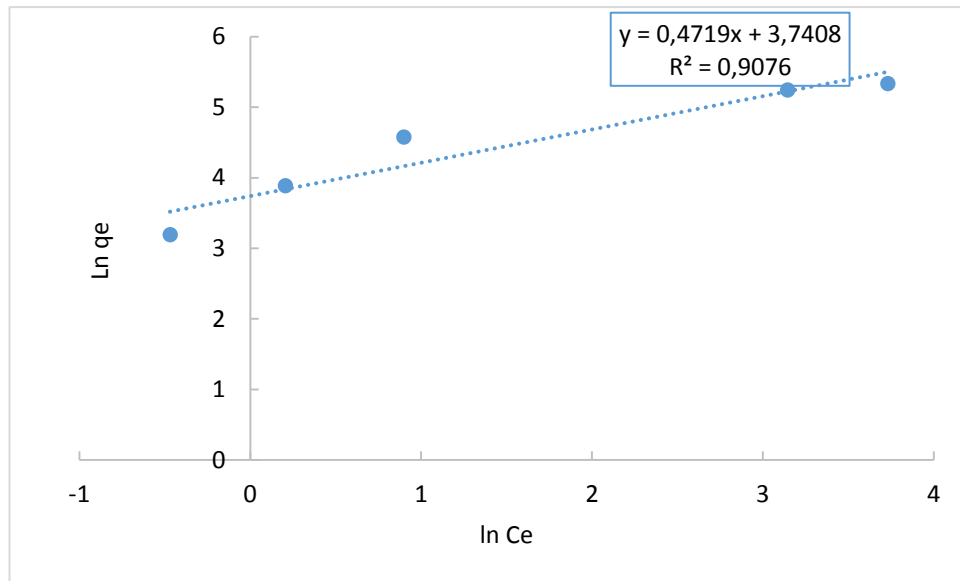
Tablo 6.7.'de 293K'de AK sorbenti üzerine Cr(VI) adsorpsiyonu için Freundlich ve Langmuir İzotermi verileri verilmiştir. Bu verilmiş olan verilere bağlı olarak 293K için Şekil 6.9.'da Langmuir İzotermi grafiği ve Şekil 6.10'da ise Freundlich İzotermi grafiği çizilmiştir.

Tablo 6.7. 293K'de AK Sorbenti Üzerine Cr (VI) Adsorpsiyonu İçin Elde Edilen Langmuir ve Freundlich İzotermi Verileri.

Başlangıç Cr (VI) (mgL <sup>-1</sup> )	C <sub>e</sub> (mgL <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	C <sub>e</sub> /q <sub>e</sub>	lnC <sub>e</sub>	lnq <sub>e</sub>
25	0,63	24,38	0,03	-0,47	3,19
50	1,23	48,77	0,03	0,21	3,88
100	2,45	97,55	0,03	0,89	4,58
150	4,91	145,09	0,03	3,73	5,34
250	41,72	208,28	0,20	3,15	5,24



Şekil 6.10. AK Sorbenti Üzerine Cr (VI) Adsorpsiyonu İçin 293K’de Elde Edilen Langmuir İzotermleri Grafiği.



Şekil 6.11. AK Sorbenti Üzerine Cr (VI) Adsorpsiyonu İçin 293K’de Elde Edilen Freundlich İzotermleri Grafiği.

Maksimum adsorpsiyon kapasitesi  $q_m$  ve Langmuir sabiti  $K_L$ , grafiklerde eğim ve kesişim noktalarına göre hesaplanmış ve elde edilen veriler, (6.4) ve (6.5) eşitlikleri kullanılarak grafiklerden uygun parametreler alınarak hesaplandığında oluşan veriler Tablo 6.8.’de gösterilmiştir.

Tablo 6.8. Langmuir İzotermi Denklem Parametreleri.

Sıcaklık (K)	Numune	$q_m(\text{mg/g})$	$b(\text{l/mg})$	$R^2$
293	AK	227,27	0,25	0,99

$$\log q_e = \log k_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (6.6)$$

$k_f$  : Deneysel olarak hesaplanır ve adsorpsiyon kapasitesini ifade etmektedir.

$n$  : Adsorpsiyon yoğunluğu

Adsorpsiyon sonucunda elde edilen adsorplanan madde miktarları ve (6.6) numaralı Freundlich eşitliği kullanılarak elde edilen Freundlich izoterm grafikleri verilmiştir. Burada uygun bulunan parametreler eşliğinde denklemden faydalanılarak,  $k_f$  ve  $n$  sabitleri hesaplanır. Hesaplanan bu değerler Tablo 6.9.'da gösterilmiştir.

Tablo 6.9. Freundlich İzotermi Denklem Parametreleri.

Sıcaklık (K)	Numune	$K_f$	$n(\text{l/mg})$	$R^2$
293	AK	42,09	2,12	0,91

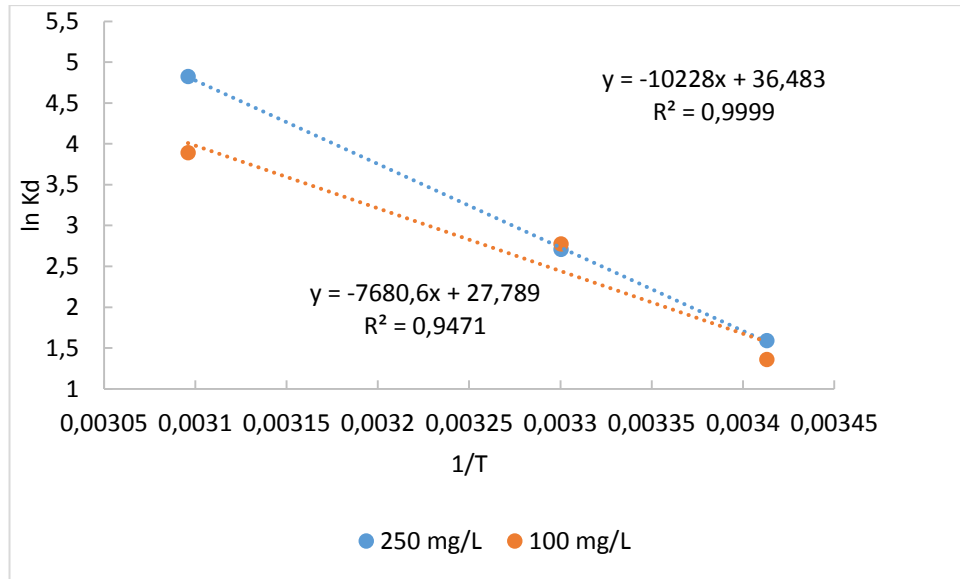
Elde edilen deneysel verilere bakıldığında korelasyon katsayısı ( $R^2$ ) değeri (incelenen tüm sıcaklıklarda 0,99) yüksek korelasyon değerinden dolayı Langmuir izotermine uygunluk gösterdiği söylenebilmektedir. Langmuir izotermine uyumlu adsorbent yüzeyinin homojen olduğuna ve yüzeyin tek tabaka ile kaplandığını göstermektedir.

Langmuir sabiti değerlerinden adsorpsiyon kapasitesini ifade eden  $Q_{max}$  değeri, AK için en yüksek 293K'de,  $q_m=227,27$  mg/g ve adsorpsiyon enerjisine işaret eden  $b$  değeri ise,  $b=0,25$  L/mg olarak bulunmuştur.

Langmuir izotermine uygunluğu, yüzeyin tek bir tabaka ile kaplanması nedeniyle adsorpsiyon sürecinin homojenliğini göstermektedir.

### 6.11. Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyon sırasındaki entalpi, entropi, serbest entalpi değişimi ve denge sabiti belirlenerek adsorpsiyon olayı termodinamik olarak incelenir. Adsorpsiyon işleminin termal özelliklerini belirleyebilmek için önemli olan parametrelerden birisi de sıcaklıktır. Çalışmamızda 0,1 g AK ve AK'nin 100 mg/L konsantrasyonundaki Cr (VI) çözeltileri kullanılarak, denge süreleri üç farklı sıcaklıkta (293, 303, 313K) gerçekleştirilmiş ve farklı sıcaklık değişimlerinin Cr(VI) adsorpsiyonuna etkisi çalışılmıştır. Şekil 6.11.'de sıcaklığın Cr (VI) adsorpsiyon üzerindeki etkisi görülmektedir. Bu bakımdan adsorpsiyon denge sabitleri (K) Şekil 6.11.'de görüleceği üzere 1/T değerlerine karşılık olarak çizilmiştir. Şekilde de görüleceği gibi adsorpsiyon kapasiteleri sıcaklıktaki artışa bağlı olarak artmıştır. Bu artış, Cr (VI) nın AK adsorbentine adsorpsiyonunun endotermik özelliğinin açık bir göstergesidir (İmamoğlu, 2015).



Şekil 6.12. Sıcaklığa Bağlı Olarak K Değerlerinin Değişimi.

Termodinamik parametreler, Gibbs serbest enerjisi ( $\Delta G^\circ$ ), entalpi ( $\Delta H^\circ$ ) ve entropi ( $\Delta S^\circ$ ), 100 ve 250 mg/L AK üzerine Cr(VI) adsorpsiyonunu termodinamik olarak tanımlamak için uygulanmıştır.  $\ln K_D - 1/T$  grafiği aşağıda verilen eşitlikler kullanılarak hesaplanmıştır.

$\Delta G^\circ$  değerleri aşağıdaki eşitlik (6.7) ile hesaplanabilir.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_D \quad (6.7)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (6.8)$$

Burada;

$\Delta G^\circ$  : Serbest enerjideki değişimi kJ/mol

$\Delta H^\circ$  : Entalpi değişimi, kJ/mol

$\Delta S^\circ$  : Entropi değişimi, J/K.mol

$T$  : Mutlak sıcaklık (K)

$R$  : Evrensel gaz sabitidir (8,314 J mol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>)

$K_D$  : Dağılma sabitidir (cm<sup>3</sup>/g)

Dağılma sabiti,  $K_D = [(C_o - C_s)/C_s] \times V/m$  şeklinde tanımlanabilir (Zang ve ark., 2013).

Burada;

$C_o$  : Başlangıç çözeltili konsantrasyonudur (mol/L)

$C_s$  : Çözeltideki metal iyonu denge konsantrasyonudur (mol/L)

$V$  : Çözelti hacmi (cm<sup>3</sup>)

$m$  : Adsorban miktarı (g)

Eşitlik (6.4) ve (6.5)'ten;

$$\log K_D = \frac{\Delta S^\circ}{2,303R} - \frac{\Delta H^\circ}{2,303RT} \quad (6.9)$$

elde edilebilir. Bu eşitlik esas alınarak log  $K_D$ 'ye karşı 1/T grafiği çizildiğinde elde edilen doğrunun eğiminden  $\frac{\Delta H^\circ}{2,303R}$  ve kesim noktasından da  $\frac{\Delta S^\circ}{2,303R}$  değerleri elde edilir.

Bu şekilde Van't Hoff eşitliğinin grafiksel değerlendirmesinden  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  ve  $\Delta S^\circ$  termodinamik parametreleri hesaplanabilir.

Cr(VI) adsorpsiyonu için elde edilen termodinamik parametreler Tablo 6.10.'da verilmektedir.

Tablo 6.10. Cr(VI)'nın AK Adsorpsiyonu İçin Hesaplanan Termodinamik Parametreler.

Co(mg/L)	T (K)	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (j/mol.K)
100	293	-3,31	63,20	231,03
	303	-6,97		
	313	-10,12		
250	293	-3,84	84,07	303,32
	303	-6,82		
	313	-12,54		

Standart entropi değerleri ( $\Delta S^\circ$ ) tüm sıcaklıklar için pozitif değerde bulunmuştur.  $\Delta S^\circ$  değerinin pozitif değerde bulunması ise adsorbent ile Cr(VI) arasında yapısal bir değişimin olabileceğini göstermektedir.  $\Delta H^\circ$ 'ın pozitif değerde olması sistemin endotermik olduğunu gösterir. Her ne kadar sistem bütün sıcaklıklarda yürüse de ( $\Delta G^\circ$  =negatif değer) adsorpsiyon kapasitesinin düşük olmasına neden olabileceği düşünülmektedir. Bir adsorpsiyonun kendiliğinden olup olmadığı Gibbs serbest enerjisine bağlıdır ve  $\Delta G^\circ$ 'nin negatif sonuçta bulunması adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu ortaya koymaktadır (Liu, 2012). Negatif Gibbs serbest enerjisi adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiği ve kendiliğinden gerçekleşme derecesi artan sıcaklıkla artmakta olduğu gözlenmektedir. Ayrıca negatif  $\Delta G^\circ$  değerleri dikkate alındığında Cr (VI)'nın AK sorbentinin adsorpsiyon proseslerinde artan sıcaklıklarda daha elverişli olduğunu belirtir. Aynı zamanda  $\Delta G^\circ$ 'nin sıcaklığın yükselmesi ile birlikte Cr (VI)'nın yüksek sıcaklıklarda daha az adsorplandığını göstermektedir.  $\Delta H^\circ$ 'ın pozitif bulunması adsorpsiyonun endotermik karakterde olduğunu göstermektedir.  $\Delta S^\circ$ 'nin çözelti fazındaki Cr(VI) moleküllerinin AK sorbentinde katı yüzeylere adsorpsiyonu sırasında arttığını göstermiştir.

## 6.12. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorbe edilen maddenin, adsorbent yüzeyine adsorpsiyonu sırasında hangi mekanizmalara uyduğunu belirlemek için adsorpsiyon kinetiği kullanılmaktadır. Adsorpsiyon kinetiği Psödo birinci ve ikinci dereceden denklemleri ile açıklanır (Tanyol, 2017). Psödo birinci ve Psödo ikinci dereceden denklem eşitlikleri aşağıda gösterilmiştir (Denklem 2) ve (Denklem 3).

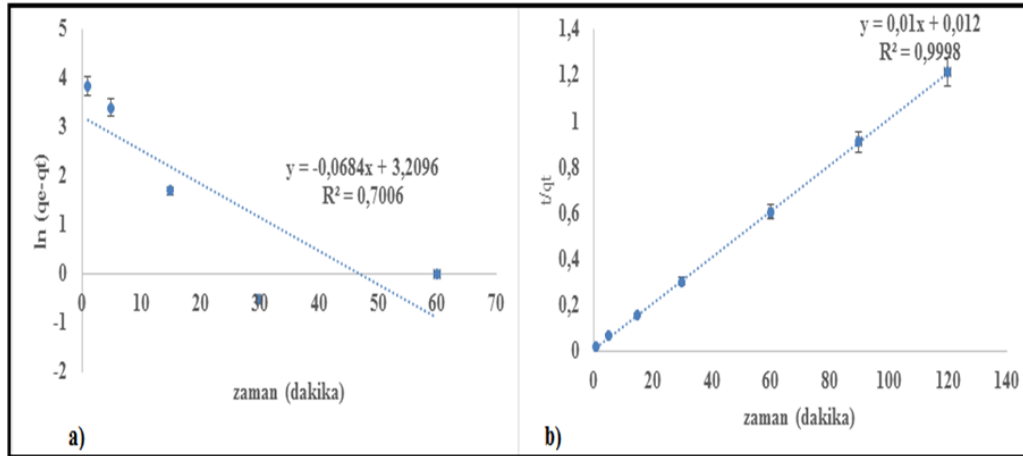
Cr (VI)'nin AK adsorbenti yüzeyine adsorpsiyonunun kinetik mekanizması psödo 1. ve psödo 2. dereceden kinetik modeller yardımıyla belirlenmiştir. Lagergren (1898) tarafından yapıldığı belirtilen psödo birinci dereceden kinetik modelin mekanizma aşağıda verilmiştir:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_t) - \frac{k_1}{2,303} t \quad (6.10)$$

$k_1$  psödo 1. dereceden hız sabiti ( $dk^{-1}$ ) ve adsorpsiyon  $q_e$  ve  $q_t$  ( $mg.g^{-1}$ ) dengede adsorbe edilen boya moleküllerinin adsorpsiyon miktarıdır ve aynı zamanda  $t$  zaman ( $dk$ ) cinsinden belirtilmektedir.  $\ln(q_e - q_t)$ 'nin  $t$ 'ye karşı çizilen grafiği, 1. dereceden kinetiğinin uygulanmasını sağlamalıdır. Bu sonuçlardan da görüleceği üzere ilk modelleme  $R^2$  değerinin ( $<0,80$ ) düşük olması nedeniyle adsorpsiyon sürecinin kinetik mekanizmasını tanımlamak için uygun değildir. 293K'de Cr (VI)'nin AK ile adsorpsiyonunun psödo 1. ve 2. dereceden kinetiğinin denklem parametreleri Tablo 6.11.'de, denklem grafiği Şekil 6.12.'de verilmiştir.

Tablo 6.11. 100 mg/L Cr (VI)'nin AK ile Adsorpsiyonunun Psödo 1. Ve 2. Dereceden Kinetiği Denklem Verileri

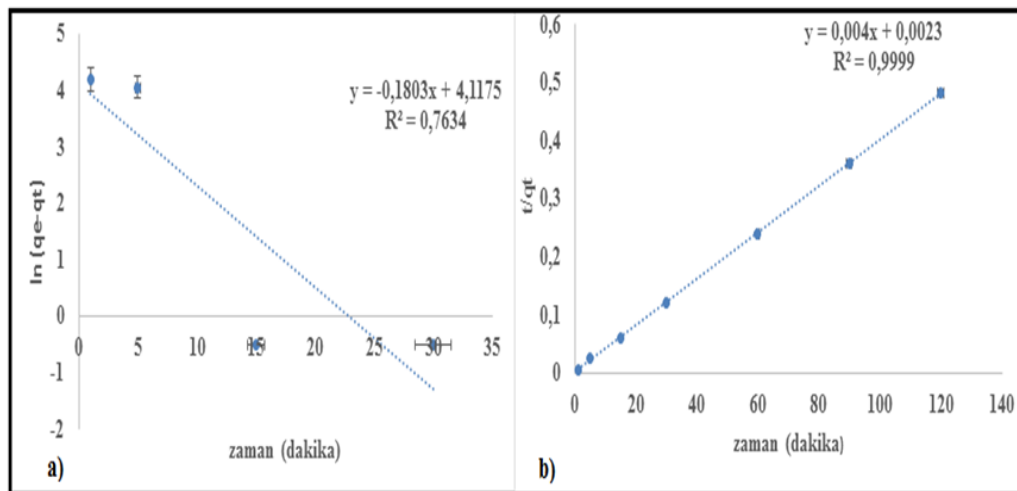
Zaman (dk)	Co	Ct	qt	%	Psödo 1. dereceden	Psödo 2. dereceden
					$\ln(q_e - q_t)$	$t/q_t$
1	100	48,36	51,64	51,64	3,85	0,02
5	100	31,22	68,78	68,78	3,40	0,07
15	100	6,73	93,27	93,27	1,71	0,16
30	100	1,84	98,16	98,16	-0,500	0,31
60	100	1,22	98,76	98,16		0,61
90	100	1,22	98,76	98,16		0,91
120	100	1,22	98,76	98,16		1,21



Şekil 6.13. 293K’de Cr (VI) ’nin AK ile Adsorpsiyonunun Psödo a) 1. Dereceden Kinetiği b) 2. Dereceden Kinetiği (Cr (VI) Konsantrasyonu: 100mg/L, AK Miktarı: 0,1g/100 mL, pH: 2)

Tablo 6.12. 250 mg/L Cr(VI)’nin AK ile Adsorpsiyonunun Psödo 1. Ve 2. Dereceden Kinetiği Denklem Verileri

Zaman (dk)	Co	Ct	qt	Psödo 1. dereceden	Psödo 2. dereceden
				ln(qe-qt)	t/qt
1	250	67,33	182,67	4,19	0,005
5	250	59,37	190,63	4,06	0,026
15	250	1,84	248,16	-0,49	0,060
30	250	1,84	248,16	-0,49	0,120
60	250	1,22	248,78	-11,11	0,241
90	250	1,22	248,78	-11,11	0,362
120	250	1,22	248,78	-11,11	0,482



Şekil 6.14. 293K’de Cr (VI) ’nin AK ile Adsorpsiyonunun Psödo a) 1. Dereceden Kinetiği b) 2. Dereceden Kinetiği (Cr (VI) Konsantrasyonu: 250mg/L, AK miktarı: 0,1g/100mL, pH: 2)

Buna ek olarak, adsorpsiyon denge kapasitesine dayanan psödo 2. dereceden bir denklem (6.11) aşağıdaki gibi ifade edilebilir:



$$\frac{t}{q_t} = \left[ \frac{1}{k_2 q_e^2} \right] + \frac{1}{q_e} t \quad (6.11)$$

Burada  $k_2$  ( $\text{gmg}^{-1}\text{dk}^{-1}$ ) 2. dereceden reaksiyon hızı denge sabitidir.  $t/q_t$ 'nin  $t$ 'ye karşı grafiği, 2. dereceden bir kinetik modellemesi için doğrusal bir ilişki göstermelidir.

Kinetik modellerin doğrusallığı adsorpsiyon sistemi için modelin uygunluğuna karar verebilmek açısından oldukça önemlidir (Tzvetkov ve ark., 2017).

Tablo 6.13. Cr (VI) Adsorpsiyonu için Psödo 1. ve 2. Dereceden Denklem Parametreleri.

Örnek	$C_0$ mg/L	$q_e$ , deneysel (mg/g)	Psödo 1. dereceden			Psödo 2. Dereceden		
			$k_1$ ( $\text{dk}^{-1}$ )	$q_e$ , cal (mg/g)	$R^2$	$k_2$ (1/dk)	$q_e$ , cal (mg/g)	$R^2$
AK	100	98,76	0,024	24,53	0,70	1,77	97,09	0,99
AK	250	248,78	0,032	60,94	0,76	1,096	107,52	0,99

Elde edilen veriler neticesinde adsorpsiyon kinetik mekanizması yüksek  $R^2$  değerleri ( $>0,999$ ) nedeni ve her iki konsantrasyon için psödo ikinci derecede deneysel olarak bulunan  $q_e$  değerleri ile hesaplanan  $q_e$  değerinin yakınlığından dolayı psödo ikinci mertebeden denklem ile uyumluluğunu göstermektedir. Bu durum, Cr (VI) moleküllerinin AK'ye tutunduğunu ve bunun kimyasal aktivasyonla oluştuğunu göstermektedir. Bunun sonucu olarak, Cr (VI) 'nın AK üzerindeki adsorpsiyonu, Psödo ikinci derece kinetik modeline uygunluğunu göstermektedir. Dolayısıyla, Cr (VI) adsorpsiyonu için ikinci derece denklem ile daha uyumlu olduğu sonucuna varılmıştır. Benzer yaklaşımlar literatürde Cr (VI) adsorpsiyonu için yapılmıştır (Turan, 2012).

### 6.13. Hazırlanan AK Sorbentlerinin Cr(VI) Giderilmesi İçin Adsorpsiyon Kapasitelerinin Karşılaştırılması

Literatürde farklı adsorbent maddelerinin Cr(VI) giderilmesinde adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması Tablo 6.14.'te gösterilmiştir.

Tablo 6.14. Cr (VI)'nın Uzaklaştırılması İçin Üretilen AK ile Farklı Adsorbentlerin Adsorpsiyon Kapasitelerinin Karşılaştırılması.

Adsorbent	pH	Sıcaklık (K)	Miktar (g/mL)	Başlangıç Konsantrasyonu (mg/L)	Adsorpsiyon Kapasitesi (mg/g)	Referans
Çay atıkları	7	303	0,15/100	100-450	199,523	Gupta and Balomajumder
Akadama Kili	2	293	5/1000	50	4,29	Yingxin Zhao
Öğütülmüş Kahve	2	303-323	2/1000	10-30	87,72	Wachiraphorn Cherdchoo
Pirinç Samanı	2	333	2/1000	100	140,39	Chao Lin
Chitosan	2	29	3,22/100	100	112,9	Tianyi Zhu
AK	2	293	0,1	25-250	227,27	Bu çalışmada

Hazırlanan AK adsorbentinin, sulu çözeltiden Cr (VI) adsorpsiyonu için maksimum adsorpsiyon kapasitesi 293K'de ve 0,1 g da 227,27 mg/g bulunmuştur. Tablo 6.14. literatürde farklı sorbentlerdeki adsorpsiyon kapasitelerinin AK adsorbentlerle karşılaştırılmasını göstermektedir (Gautam ve ark.,

2015). Tabloda verilen bu veriler göz önünde bulundurulduğunda, bizim çalışmamızda hazırlanan adsorbentin diğer çalışmalarda ki adsorbentlerden daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu görülmektedir. Bu nedenle çalışmamız diğer çalışmalarla kıyaslandığında kestane iç kabuklarından H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> aktivasyonu ile üretilen AK'nun ile Cr (VI) gideriminde etkin bir adsorbent olduğu düşünülmektedir.

## BÖLÜM 7. SONUÇLAR

Çalışmamızda kullanılan AK kestane iç kabuklarının  $H_3PO_4$  ile aktivasyonundan üretilmiştir. Adsorpsiyon öncesi sonrası AK'nun yapısal analizi FTIR, XRD, BET, element analizi ise SEM-EDS analiz yöntemleri kullanılarak yapılmıştır. Maksimum Cr (VI) giderimi için optimum şartların pH=2, temas süresi 60 dk, adsorbent miktarı 0,1 g ve sıcaklık için uygun değer 293 K olarak bulunmuştur. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda AK ile Cr (VI) gideriminin yüksek verimle gerçekleştiği görülmüştür. Krom (VI) gideriminde, adsorbent miktarı arttıkça giderimin arttığı buna karşılık adsorpsiyon kapasitesinin azaldığı görülmüştür Aynı zamanda, başlangıç metal konsantrasyonunun artmasıyla Cr (VI) gideriminin azaldığı da görülmüştür. Elde edilen sonuçlar ışığında Cr (VI) adsorpsiyonunun Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğunu göstermiştir.

Çalışmamızda AK üzerine Cr (VI) adsorpsiyonunun maksimum adsorpsiyon kapasitesi  $Q_{max} = 227,27$  mg/g olarak bulunmuştur. Langmuir izoterminde  $R^2$  değerinin genel olarak  $0,95 \geq$  daha büyük değerde olması kimyasal adsorpsiyonun (kompleksleşme) daha etkili olduğunu göstermektedir. AK adsorbentinin yüksek yüzey alanı ve gözeneklilik, doğal kaynak gereksinimi, düşük maliyet ve kolay üretilebilirlik gibi bazı avantajlı özelliklerinden dolayı Cr (VI) gideriminde uygun bir adsorbent olabileceği düşünülmektedir.

## KAYNAKÇA

- Abramian, L., El-Rassy H. 2009. Adsorption kinetics and thermodynamics of azo-dye Orange II onto highly porous titania aerogel. *Chem. Eng. J.*, 150: 403–410.
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). 2012. Toxicological Profile for Chromium. U.S. Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services, 1-592.
- Alemayehu, E., Thiele-Bruhn, S., Lennartz, B. 2011. Adsorption behaviour of Cr (VI) onto macro and micro-vesicular volcanic rocks from water. *Sep. Purif. Technol.*, 78(1): 55-61.
- Altıntıĝ, E., Acar, İ., Altundaĝ, H., Özyıldırım, O. 2015. Production of AC from rice husk to support Zn<sup>+2</sup> ions. *Fresen. Environ. Bull.*, 24(2): 1499-1506.
- Altun, T., Parlayıcı Ş. 2017. Sepiolit-Kitosan kompozitlerinin sentezi ve bu kompozit ile sulu çözeltilerden Cr (VI) adsorpsiyonunun incelenmesi. Selçuk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi.
- Avcıata, O. 2009. Nano tozların sentezi ve karakterizasyonu. Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Doktora Tezi.
- Baran, E. 2012. Tekli ve ikili sistemde zeolit yüzeyine malachite green ve rhodamine B'nin adsorpsiyonunun araştırılması. Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Yüksek Lisans Tezi.
- Barrera-Diaz, C.E., Lugo-Lugo, V., Bilyeu, B. 2012. A review of chemical, electrochemical and biological methods for aqueous Cr (VI) reduction, *J. Hazard. Mater.*, 223:1–12.
- Berkem, A. R., Baykurt, S., ve Berkem, M. L. 1994. *Fizikokimya*, 2.Cilt. İstanbul Üniversitesi, İletişim Fakültesi Basımevi ve Film Merkezi, 1-1191.
- Cao, X., Wang, S., Bi, R., Tian, S., Huo, Y., Liu, J. 2019. Toxic effects of Cr (VI) on the bovine hemoglobin and human vascular endothelial cells: Molecular interaction and cell damage. *222:355-363*.

- Cherdchoo, W., Nithettham, S. 2019. Jittima Charoenpanich Removal Of Cr (VI) From Synthetic Wastewater by Adsorption Onto Coffee Ground And Mixed Waste Tea. *Chemosphere.*, 221: 758-767.
- Christian, K., Seung, B.B., Wang, G.L., Meyyappan, M., Kwang, S.K. 2015. Nanotechnology. *Environ. Sci. Pollut.*, 26-35.
- Chun, L., Chen, H.Z., Li, Z.H. 2004. Adsorptive removal of Cr (VI) by Fe-modified steam exploded wheat straw. *Process Biochem*, 39: 541–545.
- Davila, G., Cerino, C., Loreda, M., Rangel, M.J.R., Gomez, G.R., Soto, R., 2016. Influence of ultrasonic waves on preparation of active carbon from coffee waste for the reclamation of effluents containing Cr (VI) ions. *Int. J. Chem. Eng.*, 1.
- Devi, A. S., Kalavathy, M. H., and Miranda, L. R., 2015. Optimization of the process parameters for the preparation of activated carbon from low cost phoenix dactylifera using response surface methodology. *Austin Chem Eng.*, 2 (2): 1021-1029.
- Erdoğan, A. Y. 2005. Atıksulardan çeşitli adsorbanlarla arsenik giderimi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi.
- Gautam, R. K., Rawat, V., Banerjee, S., Sanroman, M. A., Soni, S., Sing, S. K., Chattopadhyaya, M. C., Synthesis of biometallic Fe-Zn nanoparticles and its application towards adsorptive removal of carcinogenic dye malachite green and congo red in water. *J. Mol. Liq.*, 212: 227-236, 2015.
- Ge, X., Wu, Z., Yujun, Y., Giancarlo, C., Ye, B.C. 2016. Microwave-assisted modification of activated carbon with ammonia for efficient pyrene adsorption. *J. Ind. Eng. Chem.*, 39: 27-36.
- Gupta, A., Balomajumder, C. 2015. Simultaneous removal of Cr (VI) and phenol from binary solution using *Bacillus* sp. immobilized onto tea waste biomass, *J. Water Process Eng.*, 1–10.
- Gupta, V.K, Jain, R., Mittal, A., Saleh, T.A., Nayak, A., Agarwal, S., Sikarwar, S. 2012. Photo-catalytic degradation of toxic dye amaranth on TiO<sub>2</sub>/UV in aqueous suspensions. *Mater. Sci.*, 32-1: 12.
- Gupta, V.K., Agarwal, S., Saleh, T.A. 2011. Synthesis and characterization of alumina-coated carbon nanotubes and their application for lead removal. *J. Hazard. Mater.*, 185-1: 17-23.
- Gupta, V.K., Ali, I., Saleh, T.A., Nayak, A., Agarwal, S. 2012. Chemical treatment technologies for waste-water recycling—an overview. *RSC Adv.*, 2-16: 6380.

- Gupta, V.K., Jain, R., Nayak, A., Agarwal, S., Shrivastava, M. 2011. Removal of the hazardous dye—Tartrazine by photodegradation on titanium dioxide surface. *Mater. Sci. Eng. C.*, 1062-1067.
- Gupta, V.K., Nayak, A. 2012. Cadmium removal and recovery from aqueous solutions by novel adsorbents prepared from orange peel and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles. *Chem. Eng.*, 80: 81-90.
- Gupta, V.K., Srivastava, S.K., Mohan, D., Sharma, S. 1998. Design parameters for fixed bed reactors of activated carbon developed from fertilizer waste for the removal of some heavy metal ions. *Waste Manag.*, 17-8: 517-522.
- Hadoun, H., Sadaoui, Z., Souami, N., Sahel, D., Toumert, I. 2013. Characterization of mesoporous carbon prepared from date stems by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> chemical activation. *App. Surf. Sci.*, 28(1): 1-7.
- Hameed, B. H. 2009. Evaluation of Papaya Seeds as a Novel Nonconventional Lowcost Adsorbent for Removal of Methylene Blue. *J Hazard Mater.*, 162: 939-944.
- İmamoğlu, M., Yıldız, H., Altundağ, H., Turhan, Y., Efficient removal of Cd(III) from aqueous solution by dehydrated hazelnut husk carbon. *J. Disper. Sci. Technol.*, 36(2): 284-290, 2015.
- İskeçeli, M. 2010. Kestane kabuklarından sentetik aktif karbon hazırlanması ve metilen mavisi gideriminde kullanılması. Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi.
- Jeon, C. 2017. Adsorption and recovery of immobilized coffee ground beads for silver ions from industrial wastewater. *J. Ind. Eng. Chem.*, 261-263.
- Jiang, B., Liu, Y., Zheng, J., Tan, M., Wang, Z., Wu M. 2015. Synergetic transformations of multiple pollutants driven by Cr (VI)–sulfite reactions. *Environ. Sci. Technol.*, 49: 12363–12371.
- Keskinler, B., Çakıcı, A., Yıldız. 1994. Çevre Mühendisliği temel işlemler ve prosesler ders notları. Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Ders Notları, 35: 148-175.
- Kotas, J., Stasicka Z. 2000. Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation. *Environ Pollut*, 107: 263-283.
- Kroschwitz, J.I. 1992. Kirk-Othmer Encyclopedia Of Chemical Technology, 4<sup>th</sup>. Ed. Chemie Ingenieur Technik, 1015-1035.

- Küçükgül, E.Y. 2004. Ticari Aktif Karbon Üretimi Ve Özelliklerinin Belirlenmesi (Production Of The Commercial Activated Carbon And Determination Of The Properties. Deü Mühendislik Fakültesi Fen Ve Mühendislik Dergisi, Cilt: 6. 41-56.
- Lin, C., Luo, W., Luo, T., Zhou, Q., Li, H., Jing, L. 2018. A study on adsorption of Cr (VI) by modified rice straw: Characteristics, performances and mechanism., 196: 626-634.
- Liu, L., Lin, Y., Liu Y., Zhu, H., He, Q. 2013. Removal of methylene blue from aqueous solutions by sewage sludge based granular activated carbon: Adsorption equilibrium, Kinetics and Thermodynamics. J. Chem. Eng. Data, 58: 2248-2253.
- Liu, T. Y., Zhao, L., Wang, Z. L. 2012. Removal of hexavalent chromium from wastewater by Fe-nanoparticles-chitosan composite beads: characterization, kinetics and thermodynamics. Water Sci. Technol, 64: 1044-1051.
- Lu, W., Li, J., Sheng, Y., Zhang, X., You, J., Chen, L. 2017. One-pot synthesis of magnetic iron oxide nanoparticle-multiwalled carbon nanotube composites for enhanced removal of Cr (VI) from aqueous solution. J. Colloid Interface Sci., 505: 1134–1146.
- Mayers, D. 1999. Surfaces, Interfaces and Colloids: Principles and Applications, 2<sup>th</sup> edition. Wiley-VCH, 1-519.
- Mittal, A., Kaur, D., Malviya, A., Mittal, J. Gupta, V.K. 2009. Adsorption studies on the removal of coloring agent phenol red from wastewater using waste materials as adsorbents. J. Colloid Interface Sci., 337(2): 345-54.
- Mittal, A., Kaur, D., Malviya, A., Mittal, J. Gupta, V.K. 2009. Adsorptive removal of hazardous anionic dye "Congo red" from wastewater using waste materials and recovery by desorption. Colloid Interface Sci., 340(1): 16-26
- Mittal, A., Mittal, J., Malviya, A., Kaur, D., Gupta, V.K. 2010. Decoloration treatment of a hazardous triarylmethane dye, Light Green SF (Yellowish) by waste material adsorbents. J. Colloid Interface Sci., 342(2): 518-27
- Mittal, A., Mittal, J., Malviya, A., Kaur, D., Gupta, V.K. 2010. Removal and recovery of Chrysoidine Y from aqueous solutions by waste materials. J Hazard Mater., 137(1): 591-602
- Müller, R.H., Mehnert, W. 1997. Particle And Surface Characterisation Methods. Medharm Scientific Publishers.
- Nas, Z. M. 2006. Tekstil boyalarının sulu çözeltilerden adsorpsiyon yöntemiyle giderimi. Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.

- Nordberg, G. 2004. Handbook on the toxicology of metals, 3rd Edition. Elsevier. 487-511.
- Nriagu, J.O., Nieboer, E. 1988. Chromium in the Natural and Human Environments, xiii. Advances in environmental science and technology, 1-571.
- Patrick, P.J.W. 1995. Porosity in carbons, 1rd Edition. Hodder Arnold, 209-253.
- Pereira, M. F. R., Soares, S. F., Orfao, J. J. M., Figueiredo, J. L. 2003. Adsorption of dyes on activated carbons: Influence of surface chemical groups. Carbon. Els Ser Therm Fluid, 41: 811-821.
- Press, S. 2018. Encyclopedia of Science, 3rd Edition.
- Qi, W.F., Zhao, X.Y., Zheng, M., Ji, Z.Y. Zhang, X. 2016. Adsorption behavior and mechanism of Cr (VI) using Sakura waste from aqueous solution. Appl. Surf. Sci., 360-B: 470–476.
- Ridah, L., Anoua, B.F., Hafiane, A., Bassim, H.H. 2014. Korean J. Chem. Eng. Springer US, 1-231.
- Ruthven, M.D. 1984. Principles of Adsorption and Adsorption Processes, 1rd Edition. Wiley, 1-464.
- S. Goldberg. (2005) Equations and Models Describing Adsorption Processes in Soils, 1rd Edition. 1-517.
- Saleh, T.A., Gupta, V.K. 2012. Chromium removal from water by activated carbon developed from waste rubber tires. Environ. Sci. Pollut. Res. Int., 19:4 1224-1228.
- Savcı, S. 2005. Basic blue 41 boyar maddesinin canlı ve inaktif sucul bitki *Myriophyllum Spicatum* tarafından adsorplanabilirliğinin incelenmesi. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi.
- Saygılı, H. 2015. Bazı bitkisel posalardan nano-gözenekli aktif karbon üretilmesi ve bazı absorpsiyon uygulamalarında kullanılabilirliğinin incelenmesi. Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi.
- Sethy, T.R., Sahoo, P.K. 2019. Highly toxic Cr (VI) adsorption by (chitosan-g-PMMA)/silica bionanocomposite prepared via emulsifier-free emulsion polymerisation. *Int J Biol Macromol.*, 122:1184-1190.
- Shen, W., Li, Z., Liu, Y. 2008. Surface Chemical Functional Groups Modification of Porous Carbon. Recent Patents on Chemical Engineering, 1: 27-40.
- Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 2017. 23<sup>th</sup> Edition.



- Şamdan, C.A. 2013. Kabak çekirdeği kabuğundan kimyasal aktivasyonla aktif karbon üretimi. Boya ve ağır metal gideriminde değerlendirilmesi. Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi.
- Tanyıldızı, M. Ş. 1999. Şekerpancarı küspesinden aktif karbon elde edilmesi, karakterizasyonu ve Cu (II) iyonlarının adsorpsiyonunda kullanılması. Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Tanyol, M. 2017. Ham ve modifiye edilmiş bentonit kullanılarak sulu çözeltilerden Remazol Brilliant Blue R giderimi. Munzur Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi.
- Turan Z. 2012. Atıksulardan Cr<sup>+6</sup> iyonunun biyosorpsiyon yöntemi ile giderimi. Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi.
- Tzvetkov, G., Kaneva, N., Spassov, T. 2017. Room-temperature fabrication of core-shell nano-ZnO/pollen grain biocomposite for adsorptive removal of organic dye from water. *App. Surf. Sci.*, 400: 481-491.
- U.S. Environmental Protection Agency. 1999. Integrated Risk Information System (IRIS) on Chromium VI. National Center for Environmental Assessment, Office of Research and Development.
- U.S. Environmental Protection Agency. 1998. Toxicological Review of Trivalent Chromium. National Center for Environmental Assessment, Office of Research and Development.
- United States Department of Agriculture, Coffee: World Markets and Trade. 2015. <http://apps.fas.usda.gov/psdonline/circulars/coffee.pdf>. Erişim Tarihi: 05.04.2019.
- Wang, S., Ariyanto, E. 2007. Competitive adsorption of malachite green and Pb<sup>+2</sup> ions on natural zeolite. *J. Colloid Interf. Sci.*, 314: 25-31.
- Wang, X.S., Chen, L.F., Li, F.Y., Chen, K.L., Wan, W.Y., Tang, Y.J. 2010. Removal of Cr (VI) with wheat-residue derived black carbon: reaction mechanism and adsorption performance. *J. Hazard. Mater.* 175: 816-822.
- Whitacre D.M., 2008. Reviews of Environmental Contamination and Toxicology, 1st Edition. Springer., 70-75.
- Yin, S., Ellis, D.E. 2009. DFT studies of Cr (VI) complex adsorption on hydroxylated hematite (11<sup>-</sup>02) surfaces. *Surf. Sci.* 603-736.

- Yorgun, S., Vural, N., Demiral, H. 2009. Preparation of high-surface area activated carbons from paulownia wood by  $ZnCl_2$  activation. *Micropor. Mesapor. Mater.*, 122: 189-194.
- Young, S.Y., Min, H.P., Sung, J.H., Min, E.L., Yung, W.P., Hyoung, J.J. 2015. Hierarchically Porous Carbon Nanosheets from Waste Coffee Grounds for Supercapacitors. *Appl. Mater. Interfaces.*, 7:6 3684-3690.
- Yuana, H., Zhanga, J., Lua, Z., Mina, H., and Wuc, C. 2009. Studies on biosorption equilibrium and kinetics of  $Cd^{2+}$  by *Streptomyces* sp. K33 and HL-12. *J. Hazard. Mater.*, 164: 423-431.
- Zhao, Y., Yang, S., Ding, D., Chen, J., Yang, Y., Lei, Z., Feng, C., Zhang, Z. 2013. Effective adsorption of Cr (VI) from aqueous solution using natural Akadama clay. *J Colloid Interf Sci.*, 395:198-204.
- Zhou, L. 2006. Adsorption: Progress in fundamental and application research, 4<sup>th</sup> edition. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 1-263.
- Zhua, T., Huangb, W., Zhanga, L., Gaoa, J., Zhanga, W. 2017. Adsorption of Cr (VI) on cerium immobilized cross-linked chitosan composite in single system and coexisted with Orange II in binary system. *Int J Biol Macromol.*, 103:605-612.

## ÖZGEÇMİŞ

Mehtap KARAKAŞ, 08.06.1985 tarihinde Sakarya'da doğdu. İlköğretim ve Liseyi Sakarya Adapazarı'nda tamamladı. 2011 yılında Gazi Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünü'den mezun oldu. 2016 yılında Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Anorganik Kimya Bilim Dalında Yüksek Lisans Öğrenimine başladı. Aynı zamanda 2012 yılından bu yana Sakarya Büyükşehir Belediyesi Su ve Kanalizasyon İdaresi (SASKİ) Su ve Atıksu Kontrol Laboratuvarı'nda Kimyager olarak görev yapmaktadır.