T.C.
DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YABANİ OTLARDAN ÜRETİLEN BİYOKARBON VE ONUN $MnFe_2O_4$ NANOPARÇACIK YÜKLÜ KOMPOZİTİNİN SULU ÇÖZELTİDEN BAZI AĞIR METALLERİ GİDERMEK İÇİN DEĞERDİRİLMELERİ

Cumali YILMAZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

DİYARBAKIR
HAZİRAN - 2019

T.C

DİCLE UNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ

DİYARBAKIR

Cumali YILMAZ tarafından yapılan "***Yabani Otlardan Üretilen Biyokarbon ve Onun $MnFe_2O_4$ Nanoparçacık Yüklü Kompozitinin Sulu Çözeltiden Bazı Ağır Metalleri Gidermek İçin Değerlendirilmeleri***" konulu bu çalışma, jürimiz tarafından Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir

Jüri Üyesinin

	Unvanı	Adı Soyadı
Başkan:	Prof. Dr.	Fuat GÜZEL
Üye :	Prof. Dr.	Haluk AYDIN
Üye :	Dr. Öğr. Üyesi	Hasan SAYĞILI

Tez Savunma Sınavı Tarihi: 28/06/2019

Yukarıdaki bilgilerin doğruluğunu onaylarım.

.../...../2019

Prof. Dr. Sevtap SÜMER EKER

ENSTİTÜ MÜDÜRÜ

TEŞEKKÜR

Lisans döneminde bana kimyayı sevdiren, bilim ve hayat tecrübeleriyle beni yönlendiren, sevgi ve hoşgörüsü ile idolüm olan değerli hocam tez danışmanım *Prof. Dr. Fuat GÜZEL'*e,

Tez çalışmalarıma katkı sağlayan *Doç. Dr. Gülbahar AKKAYA SAYĞILI* ve *Dr. Öğr. Üyesi Hasan SAYĞILI'*ya ve özellikle *Filiz KOYUNCU'*ya,

Katkılarından dolayı *Erdal ERTAŞ* ve *Yekbun AVŞAR TEYMUR'a*,

Her daim beni destekleyen aileme ve arkadaşlarıma,

Bu tez çalışmasını DÜBAP: ZGEF-17-023 no'lu projeyle maddi olarak destekleyen *Dicle Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü*'ne teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

		Sayfa
TEŞEKKÜR		I
İÇİNDEKİLER		II
ÖZET		V
ABSTRACT		VI
ÇİZELGE LİSTESİ		VII
ŞEKİL LİSTESİ		VIII
KISALTMA VE SİMGELER		X
1.	**GİRİŞ**	1
1.1.	Çevre Kirliliği	2
1.1.1.	Su Kirliliği ve Nedenleri	3
1.2.	Adsorpsiyon Hakkında Genel Bilgiler	4
1.2.1.	Adsorplayıcılar	5
1.2.2.	Çözeltiden Adsorpsiyon	7
1.2.2.1.	Adsorpsiyon Kinetiği	8
1.2.2.2.	Adsorpsiyon İzotermi	10
1.2.2.3.	Adsorpsiyon Termodinamiği	11
1.3.	Çalışmada Kullanılan Metaller Hakkında Genel Bilgiler	12
2.	**ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR**	15
3.	**MATERYAL ve METOT**	19
3.1.	Kullanılan Kimyasallar	19
3.2.	Kullanılan Cihazlar	19

3.3. Yabanı Otun Biyokarbonu ve Magnetik Nano-Kompozitinin Hazırlanması..... 19

3.4. Hazırlanan Adsorplayıcıların Karakterizasyonu..... 20

3.4.1. Yabani Otun Proksimate ve Aproksimate analizi..... 20

3.4.2. Yabani Otun Termal Gravimetrik Analizi (TGA)..... 20

3.4.3. Hazırlanan Adsorplayıcıların Gözenek Analizi..... 20

3.4.4. Yabani Ot ve Ondan Hazırlanan Adsorplayıcıların SEM Analizi..... 20

3.4.5. Yabani Ot ve Ondan Hazırlanan Adsorplayıcıların FT-IR Analizi..... 21

3.4.6. Yüzey Manyetik Özellik Analizi..... 21

3.4.7. Yüzey Sıfır Yük Analizi..... 21

3.4.8. Yüzey Boehm Titrasyon Analizi..... 21

3.5. Çözeltiden Adsorpsiyon Çalışmaları..... 22

3.5.1. Kalibrasyon ve Ölçüm Yöntemleri..... 22

3.5.2. Sulu Çözeltiden Kullanılan Ağır Metal İyonlarının Adsorpsiyon Koşullarının Optimize Edilmesi Çalışmaları..... 22

3.5.2.1. pH Etkisi..... 22

3.5.2.2. Adsorplayıcı Miktarının Etkisi..... 22

3.5.2.3. Kullanılan Ağır Metal İyonlarının Başlangıç Derişimi ve Denge Temas Süresi Etkisi-Kinetik Modelleme Çalışmaları..... 23

3.5.2.4. Sıcaklık Etkisi-İzoterm Modelleme Çalışmaları..... 23

3.5.2.5. Tuz (İyonik Şiddet) Etkisi..... 23

4. BULGULAR VE TARTIŞMA..... 25

4.1 YO ile Ondan Üretilen Adsorplayıcılara İlişkin Bazı Fizikokimyasal Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi..... 25

4.1.1. YO'nun Termal Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi..... 25

4.1.2. YO'un Biyokimyasal Bileşen, Proksimate ve Aproksimate Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi..... 26

4.1.3. Gözenek Analizi Sonuçlarının Değerlendirilmesi..... 27

4.1.4. SEM Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi..... 28

4.1.5. Yüzey Fonksiyonel Gruplarının Nitel ve Nicel Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi..... 29

4.1.5.1. FT-IR..... 29

4.1.5.2 Boehm Titrasyonu..... 30

4.1.5.3. Yüzey Sıfır Yük pH (pH_{SYN})..... 31

4.2. Titreşimli Yüzey Manyetik (VSM) Analiz Sonucun Değerlendirilmesi..... 31

4.3. YOK ve YOK/MnFe2O4 Üzerinde Cu(II) ve Pb(II) İyonlarının Adsorpsiyon Sonuçlarının Değerlendirilmesi..... 32

4.3.1. Cu(II) ve Pb(II) İyonlarının Adsorpsiyon Koşullarının Optimize Edilmesi..... 32

4.3.1.1. pH Etkisi..... 32

4.3.1.2 Adsorplayıcı Miktarının Etkisi..... 34

4.3.1.3. Başlangıç Derişimi ve Denge Temas Süresinin Etkisi-Kinetik Modelleme ve Difüzyon Mekanizması..... 36

4.3.1.4. Sıcaklık Etkisi - İzoterm Modelleme ve Termodinamik Analiz..... 46

4.3.1.5 Tuz (İyonik Şiddet) Etkisi..... 59

5. SONUÇ VE ÖNERİLER..... 61

6. KAYNAKLAR..... 63

ÖZGEÇMİŞ..... 75

ÖZET

YABANİ OTLARDAN ÜRETİLEN BİYOKARBON VE ONUN $MnFe_2O_4$ NANOPARÇACIK YÜKLÜ KOMPOZİTİNİN SULU ÇÖZELTİDEN BAZI AĞIR METALLERİ GİDERMEK İÇİN DEĞERDİRİLMELERİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Cumali YILMAZ

DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

2019

Yüksek yüzey alanı ve gözeneklilik yapısından dolayı yüksek adsorplama kapasitesine sahip olan aktif karbonun kullanım alanı çok geniştir. Bu avantajlarının yanında yüksek maliyetli olması bilim insanlarını alternatif yollar aramaya teşvik etmiştir. Son zamanlarda ekonomik oluşu, çevre dostu oluşu ve yenilenebilir olmasından dolayı biyo-karbonların kullanımı yaygınlaşmıştır.

Bu tez çalışmasında, üniversitemiz kampüs alanında binlerce ton atık halde yinelenebilen zararlı yabani otları, düşük maliyetli ve çevre dostu yeni bir tür biyokarbon ile onun $MnFe_2O_4$ yüklü nanokompozit adsorplayıcı hazırlamasında ilk kez değerlendirildi. Bu amaçla, temin edilen yabani otlar, kirliliği gidene kadar önce musluk suyu ile daha sonra saf suyla defalarca yıkanıp, gün ışığında kurutuldu. Kurutulmuş yabani otların TGA/DTA, XRD, SEM, proksimate ve aproksimate analizleri yapıldı. Sonra, kurutulmuş yabani otlar, tüp fırında azot gazı atmosferinde belirlenen minimum karbonlaşma sıcaklığında karbonize edilerek bio-karbonu hazırlandı. Yabaniotlardan elde edilen biyokarbonu manyetik biyokarbona dönüştürmek için, yapısına $MnFe_2O_4$ nanoparçacıkları yüklenerek biyokarbon/$MnFe_2O_4$ kompoziti hazırlandı. Elde edilen biyokarbon ve onun kompoziti BET, SEM, FT-IR, sıfır yük pH'sı ile Boehm titrasyonu gibi fiziksel ve kimyasal yöntemlerle karakterize edildi. Ayrıca, hazırlanan adsorplayıcılar sulu çözeltiden ağır metal uzaklaştırılmasında adsorplayıcı olarak kullanılabilirliği karakterize edildi. Adsorpsiyon koşullarını optimize etmek için, çözelti pH'ı, adsorplayıcı miktarı, adsorplanan derişimi, temas süresi ve ortam sıcaklığı gibi adsorpsiyona etki eden parametrelerin etkisi incelendi. Adsorplayıcı ve adsorplanan arasındaki etkileşimi fizikokimyasal açıdan değerlendirmek için kinetik ve izoterm çalışmaları yapıldı. Bu verilerden yararlanarak, adsorpsiyon sistemine ilişkin kinetik, izoterm ve termodinamik parametreler belirlendi. Ayrıca, hazırlanan adsorpsiyon sonrası tekrar kullanılabilirliğini test etmek amacıyla desorpsiyon çalışmaları yapıldı.

Anahtar kelimeler: Yabani Otlar, Biyokarbon, Biyokarbon/$MnFe_2O_4$ kompoziti, İzoterm, Kinetik, Ağır Metal Adsorpsiyonu,

ABSTRACT

EVALUATİON OF THE BİO-CARBON PRODUCED FROM WEEDS AND ITS MAGNETİC NANOCOMPOSİTE LOADED WİTH $MnFe_2O_4$ NANOPARTİCLES TO REMOVE SOME HEAVY METALS FROM AQUEOUS SOLUTİON

MSc THESIS

Cumali YILMAZ

DİCLE UNIVERSITY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
DEPARTMENT OF CHEMISTRY

2019

Activated carbons are widely used as they have high adsorption capacity due to their wide surface area and porosity structure. However, because of their high cost, scientists have sought to look for alternative methods to prepare cheaper adsorbents. Recently, biocarbons are widely used as alternative adsorbents due to their economic, eco-friendly and renewable properties.

In this thesis study, weeds (W) in the campus area of Dicle University were evaluated for the first time in the preparation of a low cost and eco-friendly new biocarbon and its $MnFe_2O_4$ loaded nano-composite adsorbents. For this purpose, the provided Ws were washed several times with tap water, then with distilled water and dried in the daylight until the pollution was removed. TGA/DTA, XRD, SEM, proksimate and aproksimate analyzes of dried Ws were performed. The dried Ws were then convert to biocarbon (WC) by carbonization in the nitrogen gas atmosphere in the tube furnace. Its WC/$MnFe_2O_4$ composite was prepared by loading $MnFe_2O_4$ nanoparticles into the WC. The resulting WC and its WC/$MnFe_2O_4$ composite were characterized by physical and chemical methods such as BET, SEM, FT-IR, Boehm's titration and zero charge pH. In addition, the prepared adsorbents were characterized as being adsorbent in the removal of heavy metal from the aqueous solution. İn order to optimize the adsorption conditions, the effect of the parameters acting on the adsorption, such as solution pH, adsorbent amount, adsorbent concentration, contact time and solution temperature were examined. Kinetic and isotherm studies were performed to evaluate the physicochemical interaction between adsorbent and adsorbent. Using the kinetic and isotherm data, kinetic, isotherm and thermodynamic parameters of the adsorption system were determined.

Keywords: Weeds, Biocarbon, Biocarbon / $MnFe_2O_4$ composite, Isotherm, Kinetic, Heavy Metal Adsorption

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge No		Sayfa
Çizelge 1.1.	Bakır ve Kurşunun Özellikleri	14
Çizelge 4.1.	YO'nun Biyokimyasal Bileşen, Proksimate ve Aproksimate Analiz Sonuçları	26
Çizelge 4.2.	YOK ve YOK/$MnFe_2O_4$'un Gözenek Analiz Sonuçları	28
Çizelge 4.3.	YOK ve YOK/$MnFe_2O_4$'un Yüzey Nicel Analiz Sonuçları	30
Çizelge 4.4.	YOK ve YOK/$MnFe_2O_4$ Üzerinde Cu(II) ve Pb(II) İyonlarının Değişik Başlangıç Derişimlerindeki Adsorpsiyonlarına İlişkin Kinetik Parametreler	46
Çizelge 4.5.	YOK ve YOK/$MnFe_2O_4$ Üzerinde Cu(II) ve Pb(II) İyonlarının Adsorpsiyonlarına İlişkin İzoterm Parametreler	56
Çizelge 4.6.	YOK ve YOK/$MnFe_2O_4$ Üzerinde Cu(II) ve Pb(II) İyonlarının Adsorpsiyonlarına İlişkin Termodinamik Parametreler	59
Çizelge 5.1.	YOK ve YOK/$MnFe_2O_4$ ile Bazı Karbonlu Adsorplayıcıların Cu(II) ve Pb(II) İyonlarını Adsorplama Kapasitelerinin Karşılaştırılması	61

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil No		Sayfa
Şekil 1.1.	Çözeltiden Adsorpsiyonda Giles Sınıflandırması	8
Şekil 4.1.	YO'a İlişkin TGA Eğrisi	26
Şekil 4.2.	YOK ve YOK/$MnFe_2O_4$'un Azot Adsorpsiyon-Desorpsiyon İzotermleri ve Gözenek Boyut Dağılımı Analiz Çizimleri (iç kısımda)	28
Şekil 4.3.	SEM Analiz Görüntüleri: YO (a), YOK (b) ve YOK/$MnFe_2O_4$ (c)	29
Şekil 4.4.	YO, YOK ve YOK/$MnFe_2O_4$'un FTIR Spektrumları	30
Şekil 4.5.	YOK ve YOK/$MnFe_2O_4$'a İlişkin pH_{SYN} Çizimleri	31
Şekil 4.6.	YOK/$MnFe_2O_4$'ün Manyetik Histerezis Eğrisi	32
Şekil 4.7.	Cu(II) ve Pb(II) İyonlarının YOK(a) ve YOK/$MnFe_2O_4$ (b) Üzerindeki Adsorpsiyonlarına pH Etkisi Çizimleri	34
Şekil 4.8.	Cu(II) ve Pb(II)Adsorpsiyonları üzerinde YOK (a) ve YOK/$MnFe_2O_4$ (b) Miktarlarının Etkisi Çizimleri	35
Şekil 4.9.	YOK ve YOK/$MnFe_2O_4$ Üzerinde Cu(II) (a,c) ve Pb(II) (b,d) İyonları Adsorpsiyonlarına İlişkin Başlangıç Derişimi ve Denge Süresi Etkisi Çizimleri	38
Şekil 4.10.	YOK ve YOK/$MnFe_2O_4$ Üzerinde Değişik Cu(II) (a,c) ve Pb(II) (b,d) İyonları Adsorpsiyonlarına İlişkin Çizgisel Lagergren Kinetik Çizimleri	40
Şekil 4.11.	YOK ve YOK/$MnFe_2O_4$ Üzerinde Değişik Cu(II) (a,c) ve Pb(II) (b,d) İyonları Adsorpsiyonlarına İlişkin Çizgisel Ho-McKay Kinetik Çizimleri	42
Şekil 4.12.	YOK ve YOK/$MnFe_2O_4$ Üzerinde Değişik Cu(II) (a,c) ve Pb(II) (b,d) İyonları Derişimlerindeki Adsorpsiyonlarına İlişkin Çizgisel Weber-Morris Kinetik Çizimleri	44
Şekil 4.13.	Değişik Sıcaklıklarda YOK ve YOK/$MnFe_2O_4$ Üzerinde Cu(II) (a) ve Pb(II) (b) İyonları Adsorpsiyonlarına İlişkin İzoterm Çizimleri	50
Şekil 4.14.	Değişik Sıcaklıklarda YOK ve YOK/$MnFe_2O_4$ Üzerinde Cu(II) (a,c) ve Pb(II) (b,d) İyonları Adsorpsiyonlarına İlişkin Çizgisel Freundlich, Çizgisel İzoterm Çizimleri	52
Şekil 4.15.	Değişik Sıcaklıklarda YOK ve YOK/$MnFe_2O_4$ Üzerinde Cu(II) (a,c) ve Pb(II) (b,d) İyonları Adsorpsiyonlarına İlişkin Çizgisel İzoterm Langmuir Çizimleri	54

Şekil 4.16 YOK ve YOK/$MnFe_2O_4$ Üzerinde Cu(II) ve Pb(II) İyonlarının Adsorpsiyon Sonrası SEM Görüntüleri 57

Şekil 4.17. Cu(II) ve Pb(II) Metal İyonlarının YOK(a) ve YOK/$MnFe_2O_4$ (b) Üzerinde Adsorpsiyonlarına ilişkin Van't Hoff Çizimleri 58

Şekil 4.18. YOK (a) ve YOK/$MnFe_2O_4$ (b) Üzerinde Cu(II) ve Pb(II) İyonları Adsorpsiyonlarına Tuz Etkisine İlişkin Çizimleri 60

KISALTMA VE SİMGELER

b	: Adsorpsiyon Enerjisi veya Adsorplananın Adsorplanma Eğilimi ile İlgili Langmuir İzoterm Sabiti (L/mg)
BET	: Brunauer-Emmett-Teller
C_e	: Adsorplananın Denge Derişimi (mg/L)
C_o	: Adsorplananın Başlangıç Derişimi (mg/L)
D_p	: Ortalama Gözenek Yarıçapı (nm)
FT-IR	: Fourier Transform Infrared
IUPAC	: Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
k_1	: Lagergren Adsorpsiyon Hız Sabiti (1/dk)
k_2	: Ho-McKay Adsorpsiyon Hız Sabiti (g/mg dk)
K_F	: Adsorplayıcının Adsorplama Eğilimi ile İlgili Freundlich İzoterm Sabiti $[(mg/g)(mg/L)^{-1/n}]$
K_L	: Adsorpsiyon Denge Sabiti (q_{mb})
m	: Adsorplayıcı Miktarı (g)
n_F	: Adsorplananın Adsorplanma Eğilimi ile İlgili Freundlich İzoterm Sabiti
pH_b	: Başlangıç pH'sı
pH_s	: Son pH'sı
pH_{SYN}	: Sıfır Yük Noktası
q_e	: Denge Durumunda Adsorplayıcı Miktarı Tarafından Adsorplanan Miktar (mg/g)
$q_{e,d}$	: Deneysel Olarak Denge Anında Birim Adsorplayıcı Miktarı Tarafından Adsorplanan Miktar (mg/g)
$q_{e,h}$	: Teorik Olarak Denge Anında Birim Adsorplayıcı Miktarı Tarafından Adsorplanan Miktar (mg/g)
q_m	: Tek Tabaka Adsorpsiyon veya Adsorplayıcının Adsorplama Kapasitesi ile İlgili Langmuir İzoterm Sabiti (mg/g)
q_t	: t Anında Birim Adsorplayıcı Miktarı Tarafından Adsorplanan Miktar (mg/g)
R	: Evrensel Gaz Sabiti (8.314 J/mol K)

R^2	: Korelasyon Katsayısı
R_L	: Ayırma Faktörü
rpm	: Dakikadaki Devir Sayısı
S_{BET}	: B.E.T Yüzey Alanı (m^2/g)
SEM	: Scanning Electron Microscopy
T	: Çözelti Sıcaklığı (K)
t	: Denge Temas Süresi (dk)
TG	: Termal Gravimetrik Analiz
UV-vis	: Ultraviole-visible
V	: Adsorplayıcının Birim Kütlesi Başına Adsorplanan Gaz Hacmi (mL/g)
V_M	: Mezogözenek Hacmi (cm^3/g)
V_m	: Mikrogözenek Hacmi (cm^3/g)
V_T	: Toplam Gözenek Hacmi (cm^3/g)
YO	: Yabani Ot
YOK	: Yabani Ottan Elde Edilen Biyo-karbon
YOK/$MnFe_2O_4$	: YOK Manyetik nano-kompoziti
ΔG^o	: Gibbs Serbest Enerji Değişimi (kJ/mol)
ΔH^o	: Entalpi Değişimi (kJ/mol)
ΔS^o	: Entropi Değişimi (kJ/mol K)
λ_{max}	: Maksimum Dalga Boyu (nm)

1.GİRİŞ

Temiz içme suyu kaynakları, bütün canlılar için dünyanın en önemli yaşam kaynağıdır. Yeryüzündeki tüm canlı organizmaların yeterli temiz suya erişmesi önemlidir. Ancak, Dünya nüfusunun artması, gelişmekte olan endüstrilerin yanı sıra ekolojik dengenin bozulması nedeniyle mevcut su kaynakları azalmaktadır (Malato ve ark. 2009, Kang ve Cao 2012). Su sıkıntısını kısa sürede kontrol etmek için yağış akışlarını veya yağmur suyunu depolamak mümkündür. En iyi yol, atık suları (sanayi, işyeri ve konutlardan gelen kirli su) arıtmak ve yeniden kullanmaktır (Cong ve ark. 2010). Atık sular, her zaman çevre dostu tekniklere sahip olmayan madencilik veya tarımsal bitkiler veya volkanlar, depremler veya fırtınalar gibi doğal güçler gibi herhangi bir insan kaynaklı sanayiden gelen zehirli kirleticiler içermektedir (İpek 2005). Bu kirleticiler üçe ayrılır: organik, inorganik ve biyolojik. Bunlar arasında en yaygın olanı inorganik kirleticiler arasında en tehdit oluşturanı ağır metallerdir (Gupta ve Ali 2013).

Hava, toprak ve sudaki zehirli ağır metaller, çevreye karşı giderek büyüyen bir tehdit oluşturan küresel problemlerdir. Ağır metaller çevreye doğal ve yapay yollarla girer. Yüzey ve yeraltı sularının en önemli kirleticilerinden biridir. Endüstriyel ve belediye atık suları, aquatik yaşama ve insan sağlığına zararlı olabilecek metal iyonları içerir (Aydın ve ark. 2011). Sanayide en çok bulunan ağır metal iyonları krom (Cr), kobalt (Co), nikel (Ni), bakır (Cu), çinko (Zn), arsenik (As) kurşun (Pb) ve civa (Hg) dır. Ağır metaller, biyolojik olarak parçalanamayacakları için uzun süre kalıcı bir şekilde insan vücudunda kalır ve kanserojen etkisi oluşturur (Hahladakis ve ark. 2013, Diagomanolin ve ark. 2014). Bu nedenle, içme suyuna geçmiş ağır metallerin uzaklaştırılması gereklidir

Ağır metal içerikli atık suların arıtımında kimyasal çöktürme, membran filtrasyonu, iyon değişimi, elektrokimyasal çöktürme, ters ozmos, çözücü ekstraksiyonu ve adsorpsiyon yöntemleri uygulanmaktadır. Adsorpsiyon yöntemi, deneysel kurgusunun basit, ekonomik ve verimli oluşu nedeniyle daha çok uygulanmaktadır. Bu amaçla, adsorplayıcı olarak uzaklaştırma verimi ve maliyetli düşük doğal materyaller yanı sıra en çok uzaklaştırma verimi ve maliyeti yüksek olan aktif karbonlar kullanılmaktadır. Son zamanlarda, adsorpsiyon yönteminde maliyeti daha da düşürmek

için biyokarbon gibi daha düşük maliyetli ve etkili adsorplayıcı üretim çalışmaları ile adsorpsiyon sonrası ayırma zorluklarını gidermek için manyetik adsorplayıcı hazırlama çalışmaları hız kazanmıştır.

Bu tez çalışmasında, yenilenebilir biyokarbon üretimi için Dicle Üniversitesi Ziya Gökalp Eğitim Fakültesi bahçesinde toplanan atık durumundaki yabani otları (YO) değerlendirmek üzere biyokarbon (YOK) üzerine $MnCl_2$ ve $FeCl_3$ eklenerek nanoparçacık yüklü manyetik kompozit ($MnFe_2O_4$/YOK) üretildi. Bunlar, azot gazı adsorpsiyonu, taramalı elektron mikroskobu (SEM), Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), titreşimli numune manyetometresi (VSM), Boehm titrasyon, yüzey sıfır yük pH'ı (pH_{SYN}) gibi analiz yöntemleri ile fizikokimyasal olarak karakterize edildi. Ayrıca, sulu çözeltiden ağır metal uzaklaştırma yeteneğini test etmek üzere model olarak seçilen bakır ve kurşun iyonlarının adsorpsiyon çalışmaları yapıldı. Onların optimal adsorpsiyon koşulları, pH, adsorplayıcı doz, adsorplanan başlangıç derişimi, denge temas süresi, sıcaklık, tuz gibi parametrelerin etkileri incelenerek belirlendi. Adsorpsiyon süreçleri, elde edilen adsorpsiyon verilerinin yaygın kullanılan kinetik ve izoterm denklemlerinde değerlendirilerek kinetik ve termodinamik parametreler belirlenerek karakterize edildi.

1.1. Çevre Kirliliği

Ekosistem, canlı unsurların (biyolojik unsurlar) dünya üzerinde yaşamını devam ettirdiği dış ortamdır. Canlı unsurları insan, bitki, hayvan ve mikroorganizmalar oluştururken cansız unsurları ise toprak, hava, su oluşturur. Ekosistemin cansız öğeleri üzerinde olumsuz etkilerin oluşması ile oluşan ve canlı öğelerin hayati aktivitelerini olumsuz etkileyen cansız çevre öğeleri üzerinde yapısal zararlar meydana getiren ve onların niteliklerini bozan yabancı maddelerin hava, su ve toprağa yoğun bir şekilde karışmasına çevre kirliliği denir. Bunlar, su, hava, toprak, gürültü, ışık ve görüntü kirlilikleridir. Çevre kirlilikleri doğaya çok ciddi bir şekilde zarar verir. Bu da bu alanda yaşamını sürdüren bütün canlıların doğrudan veya dolaylı olarak zarar görmesine neden olmaktadır (http://cevreonline.com/cevre-kirliligi-cesitleri).

1.1.1. Su Kirliliği ve kirliliğin nedenleri

Dünya Sağlık Örgütünün (WHO) belirlemiş olduğu belli bir değerin üstünde toksik organik ve inorganik maddeler içeren sular kirli kabul edilir (Olaniran 1995). Su kirliliğine, genellikle kanalizasyon kaçakları, yüksek nüfus yoğunluğu, boya ve ağır metaller içeren endüstriyel atıklar, tarım ilaçları, hayvansal atıklar, ev kimyasalları vb. unsurlar neden olmaktadır.

Su kirliliği genellikle yerleşmenin olduğu alanlarda insanların yaşam kalitesini yükseltmek için gerçekleştirdiği bazı eylemlerin sonucunda meydana gelir. Nüfusunun artması, endüstriyel ve tarımsal uygulamalarının gittikçe büyümesi ve farklılaşması, kirliliğin başlıca nedenlerindendir (Eguabori, 1998). Kentsel alanların gün geçtikçe büyümesi sonucunda su kirliliği daha da artmaktadır. Tarımsal, evsel ve endüstriyel atıklar, doğal yaşamın başlıca kirleticilerindendir (Ogwuasor, 1998).

Su kirliliğinin insanlar ve diğer canlılar üzerinde çok çeşitli etkileri mevcuttur. Gelişmekte olan ülkelerde işlenmemiş kanalizasyon atıkları nedeniyle çoğunlukla içme suyunun kirlenmesine bağlı günde yaklaşık 14.000 canlının ölümüne neden olmaktadır, birçok ülkede de yeteri kadar temiz su temini sağlanamamaktadır. Okyanuslara dereler, göller ve kıyı sularından çok miktarda toksik madde salındığından biyokütle ve çeşitliliği beklenebilir. Sudaki kirliliğine birçok organik atığın baskın olduğu kanalizasyonlar neden olmaktadır; bu atık su, topluluğun karakterini değiştirirken ikincil verimliliği de artırabilir. Özellikle insanlar tarafından tüketilen balık türleri, kirlilik yoğunluğunun en az olduğu ortamlarda bile ortadan kaybolan hassas türler arasındadır.

Su kirliliği insan sağlığına zarar verir. Bakteri ve virüsler gibi hastalık taşıyan maddeler yüzeye ve yeraltı sularına taşınır. İçme suyunu etkiler ve diğer canlılar üzerinde tehdit oluşturur. Bitki ve hayvanların beslenmesi sırasında alınan bu hastalıklar insan sağlığını da etkiler. Azot, fosfor ve sucul bitki ömrünün uzamasını destekleyen diğer maddeler de dâhil olmak üzere bitki ve besin maddeleri sulak alanlarda fazla miktarda olabilir bu da yosun ağrısına ve aşırı ot büyümesine neden olabilir. Bu, suyun kokusu, tadı ve bazen rengine sahip olmasını sağlar. Sonuçta, bir su kütlesinin ekolojik dengesi değişmiştir. Sülfür dioksit ve nitrojen oksitler, topraktaki pH değerini düşüren ve karbondioksit salımına neden olan asit yağmurunu oluşturur; bu durum okyanusun asitlenmesine neden olur (Zhao ve ark. 2016).

Atık sulardaki ağır metallerin giderilmesinde birçok yöntem kullanılabilmesine rağmen en iyi yöntem; uygun, pratik aynı zamanda kirlilikleri gidermede maksimum seviyede karşılayabilmesi istenmektedir (Zhao ve ark. 2016). Ağır metallerin giderilmesini sağlamak için değişik yöntemler vardır (Syukor ve ark. 2016). Geleneksel yöntemler arasında kimyasal çökeltme, membran filtrasyonu, iyon değişimi ve adsorpsiyon yer almaktadır. Kimyasal çökeltme, çamur içeren metallerle uğraşmak için aşırı miktarda kimyasal ve daha fazla arıtma gerektirmesine rağmen uygulama basitliği için fazla tercih edilir (Aziz ve ark. 2008, Mirbagheri ve Hosseini 2005). Kimyasal çöktürme gibi membran filtrasyonu da uygulama maliyeti yüksek bir yöntemdir (Mishra 2014). İyon değiştirme yöntemi, çevredeki materyallerden katyonları veya anyonları değiştirebilen bir tabakadır. Bununla birlikte, adsorplayıcının yüzeyi atık suda organik ve diğer katı maddeler tarafından kolayca kirlendiğinden yüksek derişimlerdeki metal iyonlarını adsorplama kapasitesi azalır (Mani ve Kumar 2014, Zhang ve ark. 2015).

Son yıllarda, adsorpsiyon yöntemi işlem kurgusunun ve maliyetinin düşük olmasından dolayı diğer geleneksel yöntemlere göre büyük bir hızla artan uygulama alanlarıyla önem kazanmıştır, özellikle düşük maliyetli ve etkili adsorplayıcılar (Jabłońska ve Siedlecka 2015). Adsorplayıcılar, organik veya biyolojik kökenli modifiye edilmiş materyaller, nano-kaplama materyaller, endüstriyel ürünler, mineral maddeler, modifiye edilmiş biyopolimerler, biyokütle biyo-emiciler, manyetik karbonlu kompozit materyaller, modifiye edilmiş tarımsal ve biyolojik atıklar olabilir (Kurniawan ve ark. 2006, Lim ve Aris 2014, Xu ve ark. 2012, Troca-Torrado ve ark. 2011).

1.2. Adsorpsiyon Hakkında Genel Bilgiler

Akışkan fazdaki bir maddenin bir katı yüzeyine tutunarak derişiminin artması olayına adsorpsiyon denir. Yüzeyde tutunan maddeye adsorplanan, yüzeyinde adsorpsiyonunun gerçekleştiği maddeye ise adsorplayıcı denir.

Adsorplayıcı ve adsorplanan arasındaki çekim kuvvetlerine göre fiziksel adsorpsiyon (fizisorpsiyon) ve kimyasal adsorpsiyon (kemisorpsiyon) olmak üzere iki adsorpsiyon türü vardır. Fizisorpsiyon olayında etkin olan kuvvetler zayıf Van der Waals çekim kuvvetleridir. Fizisorpsiyon adsorplayıcı üzerinde adsorplananın çok katmanlı tutunması ile gerçekleşir. Bundan dolayı düşük entalpi değerlerine (20-40 kJ/mol) sahiptir. Fizisorpsiyonun aktivasyon enerjisi de çok düşüktür bu nedenle tersinir

bir işlemdir. Ayrıca, fizisorpsiyon ekzotermik bir olaydır; bundan dolayı daha düşük sıcaklıklarda daha kolay gerçekleşir ve sıcaklık artışıyla azalır. Kemisorsiyonda ise adsorplayıcı ve adsorplanan arasındaki çekim gücü, kimyasal bağ kuvvetleri mertebesindedir. Kemisorpsiyon adsorplayıcı üzerinde adsorplananın tek tabaka oluşumu ile gerçekleşir, yüksek adsorpsiyon entalpisine sahiptir, her sıcaklıkta gerçekleşebilir. kemisorpsiyon sıcaklık artışlarında önce artar, sonra azalır. Kemisorpsiyon ayrıca ekzotermik bir işlemdir ve kimyasal bağların oluşmasını içerdiği için entalpi değerleri yüksektir (80-240 kJ mol^{-1}). Kemisorpsiyonun aktivasyon enerjisi yüksektir ve yavaşça gerçekleşir, bu nedenle aktif adsorpsiyon olarak da adlandırılır ve tersinmezdir (Güzel 1991).

1.2.1.Adsorplayıcılar

Adsorpsiyonda işlem verimliliği açısından en önemli bileşen olan adsorplayıcının sahip olduğu fiziksel ve kimyasal özelliklerdir. Uygulamada bir adsorplayıcıdan üretim maliyetinin düşük olması, polar ve apolar adsorplananların tutunmasına uygun yüzey özelliklerine ve gözenek yapısı gibi özelliklere sahip olması yanı sıra yeniden kullanılabilme özellikleri de aranmaktadır. Endüstride genellikle oksijen, karbon ve polimerik temelli adsorplayıcılar kullanılmaktadır. Oksijenli adsorplayıcılar hidrofilik ve polar özellikli silika jel ve zeolitler, karbonlu adsorplayıcılar hidrofobik ve apolar özellikli aktif karbon ve grafit, polimerik adsorplayıcılar ise gözenekli bir polimer matrisinde polar veya apolar fonksiyonel gruplar içeren malzemelerdir. Bunlar arasında sahip olduğu yüzey ve gözenek yapısından dolayı uygulamadaki verimliliğinden en çok kullanılanı karbonlu adsorplayıcıların en önemli üyesi aktif karbonlardır. Aktif karbon, iyi gelişmiş iç gözenek yapıları, geniş bir yüzey alanı ve geniş bir yüzey fonksiyonel gruplarına sahip olmasından dolayı oldukça yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olan evrensel ve çok yönlü bir adsorplayıcı grubuna verilen addır (Koyuncu 2016). Toz, pellet ve granül halinde bulunur. Bunlar, fazlardan organik ve inorganik kirlilikleri uzaklaştırma, katalizör destekleyici, enerji depolama, farmakoloji, elektrokimyasal kapasitör yapımında vb. birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır (Gao ve ark. 2015). Aktif karbonların özellikleri, üretildiği ham maddeye ve uygulanan aktivasyon koşullarına bağlıdır. Hazırlamada, Fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki aktivasyon koşulu mevcuttur: Fiziksel aktivasyon, hammaddenin inert bir ortamda karbonizasyonu veya

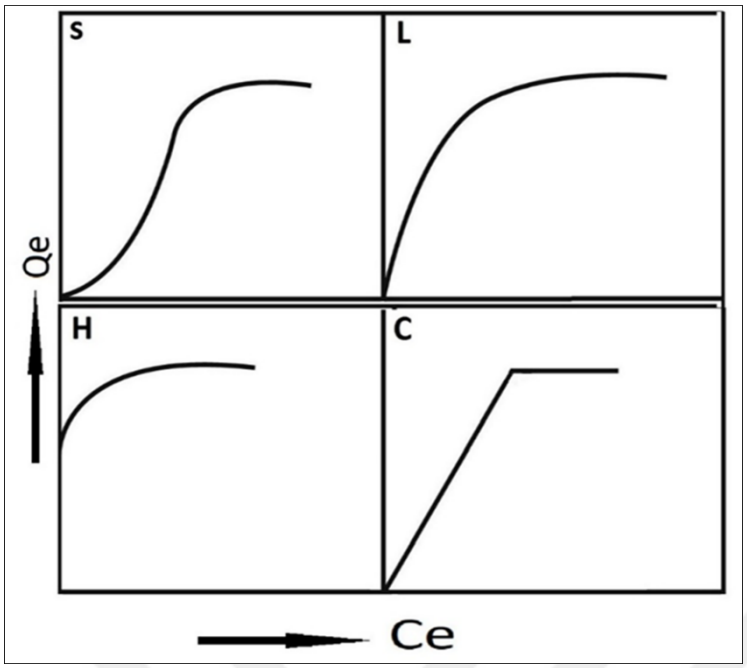
karbonize edilmiş halinin CO_2, su buharı ve hava ortamında aktive edilmesi işlemidir (Qada ve ark. 2008). Kimyasal aktivasyon ise, kimyasallar ($ZnCl_2$, H_3PO_4, KOH, NaOH, $AlCl_3$, $CaCl_2$, vb., gibi) ile işlenmiş hammaddenin inert bir ortamda karbonizasyon işlemidir (Yavuz ve ark. 2010). Aktif karbonların üretiminde önceleri maden kömürü, zift, Hindistan cevizi kabuğu, fenol-reçineler gibi yenilemeyen kaynaklar kullanılmaktaydı (Gao ve ark. 2015). Bu hammaddeler, oldukça pahalıdır ve gelişmiş ülkelerden ithal edilmektedir. Bu nedenle endüstride, içme suyu arıtmada ve atık su arıtımında kullanmak üzere ucuz ve yaygın bulunabilen tarımsal atıklardan karbonlu adsorplayıcı üretim çalışmalarının yoğunluğu artmıştır (Kyzas ve ark. 2016). Bunların üretim aşamasının maliyetinin yüksek olduğundan son zamanlarda daha düşük maliyetli biyokarbonlar da çok yaygın kullanılmaktadır. Biyokarbonlar, oksijenle sınırlı bir ortamda karbon bakımından zengin biyokütlenin termal bozunmasından türetilen pirojenik siyah karbonlardır. Son yıllarda, biyokarbonlar toprak verimliliği artışı (Laird ve ark. 2010), biyoenerji üretimi (Field ve ark. 2013) ve çevresel iyileştirme (Mohan ve ark. 2014) gibi birçok işlevi olmasından dolayı bu maddeye talepler artmaktadır.

Ancak kirletici adsorpsiyonundan sonra, bu malzemelerin toz olması nedeniyle geri kazanımı zor ve pahalıdır. Doymuş adsorblayıcıların sudan ayrılmasının zor olması, kullanılan adsorplayıcıların yeniden üretilmesi ve yeniden kullanılması zordur. Biyokarbonların avantajlarına rağmen, adsorpsiyon sonrası çözeltiden ayrılmasını engelleyen küçük parçacık boyutlu ve düşük yoğunluklu olmaları nedeniyle uygulama alanlarını sınırlandırmaktadır (Son ve ark. 2018). Bu nedenle, etkili bir şekilde ayrılabilen ve yeniden üretilebilen yeni adsorplayıcıların geliştirilmesi önemlidir. Bu amaçla, etkili yüzey adsorpsiyon alanlarını arttırarak veya yüzeysel fonksiyonel grupların eklenmesiyle, çevresel iyileştirme işlemlerinde biyokarbonların performansını iyileştirmek için çeşitli modifikasyon stratejileri uygulanmaktadır. Bu modifikasyonlar yüzey oksidasyonu ve yüzey fonksiyonelliğini değiştirmektir (Yao ve ark. 2014). Son zamanlarda, biyokarbonların kullanımını sınırlayan dezavantajları gidermek üzere manyetik nanoparçacıklarla yüzey modifikasyonu yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu amaçla, çevresel problemleri çözmek için manyetik parçacık teknolojisinin uygulanması son yıllarda büyük ilgi görmüştür. Manyetik ayırma, diğer klasik ayırma yöntemlerinden daha ucuz olması ve yüksek verimli olmasından dolayı biyo-kütlelerden ve onların biyokarbonlarından manyetik adsorplayıcı hazırlama çalışmalarına son yıllarda ilgi artmıştır (Li ve ark. 2018) Biyokarbon malzemelerin manyetik özelliklerini

elde etmek için çeşitli manyetik parçacıklar kullanılmıştır. Bununla birlikte genel AFe_2O_4 formülü (A=Mn, Zn, Ni, Co, Fe, vb.) ile spinel ferrit, demirin değişken valansı nedeniyle mükemmel yapısal kararlılık ve manyetik özellik göstermektedir. Bu nedenle son yıllarda spinel ferritleri kullanarak manyetik kompozitlerin geliştirilmesi çalışmaları artmıştır (Chen ve ark. 2011, Zhang ve ark. 2013, Mubarak ve ark. 2013, Mohan ve ark. 2014, Reddy ve ark. 2013, Ai, ve ark. 2011). Şimdiye kadar araştırmacılar tarafından manyetik iyon değiştirici reçineler, manyetik çözücü ekstraktanlar, manyetik zeolitler, manyetik aktif karbon fiberler, manyetik kompozitler, manyetize kitosan boncuklar, manyetik nano-parçacıklar, manyetik nano makaralar, manyetik nanopartiküller, emdirilmiş çay atıkları ve manyetik polimer adsorplayıcıları vb. gibi adsorplayıcılar hazırlanmış ve başarıyla uygulanmıştır. Ancak, manyetik aktif karbonlar ve biyokarbonlar tam olarak araştırılamamıştır (Mohan ve ark.2011).

1.2.2. Çözeltiden Adsorpsiyon

Adsorplayıcılar, çözeltide çözünmüş maddeleri hatta çözücüyü adsorplayabilir. Çözeltiden adsorpsiyona adsorplananın molekül ağırlığı, moleküler boyutu ve polaritesi yanı sıra adsorplayıcının yüzey özellikleri ve gözenek boyutu gibi parametreler oldukça etkilemektedir (Bernardin 1976; Güzel 1991; Raji ve Anirudhan 1998). Çözeltiden adsorpsiyonda, adsorplayıcı, adsorplanan ve çözücü ilişkisine bağlı olarak Giles, çözeltiden adsorpsiyon izotermlerini S-, L-, H- ve C- olmak üzere dört farklı grup altında tanımlamıştır (Giles ve ark. 1974, Kipling 2017) (Şekil 1.1).



Şekil.1.1. Çözeltiden adsorpsiyonda Giles sınıflandırması

S-Tipi: Bu adsorpsiyon izotermi, x eksenine taraf içbükeydir. Adsorplayıcının tek fonksiyonlu olması ve çözünen ile arasında kuvvetli bir etkileşim söz konusu olduğunda bu izoterm tipi gözlenmektedir.

L-Tipi: Langmuir izoterm tipi olup x eksenine iç bükeydir. Çözücünün yarışmalı olmadığı durumlarda gözlenir. Bu izoterm tipinde eğim başlangıç derişimi ile değişmez.

H-Tipi: Başlangıç noktaları y ekseni üzerinde toplanmıştır bunun nedeni adsorplayıcı ile adsorplanan arasındaki yüksek ilgiden kaynaklanan kimyasal adsorpsiyonda gözlemlenir.

C-Tipi: Bu izoterm tipinde doğru orjinden geçer. Adsorplayıcı ile çözücü arasında sabit bir ilgi olması durumunda gözlenir. Derişim artıkça adsorplanan miktar artar.

1.2.2.1.Adsorpsiyon Kinetiği

Çözeltiden adsorpsiyon kinetik çalışmaları, kütle transferini ve temas süresini düzenleyen bir süreçtir. Adsorpsiyon işlemlerinin kontrol edilmesi, kinetik parametrelerin belirlenmesi, adsorpsiyon sürecinin tasarlanması ve modellenmesi için önemli bilgiler sağlamaktadır (Alexandro ve ark. 2011). Ayrıca, adsorpsiyon kinetik

çalışmaları, adsorplayıcı seçiminde de önemli bir bilgi sağlamaktadır (Akkaya ve Güzel 2014).

Çözeltiden adsorpsiyonda, adsorpsiyon sistemine ilişkin kinetik parametrelerin belirlenmesinde Lagergren'in sözde-birinci derece, Ho-McKay'in sözde-ikinci derece ve Weber-Morris'in parçacık içi diffüzyon kinetik modelleri yaygın olarak kullanılmaktadır.

Lagergren'in sözde-birinci mertebeden modeli, adsorbe edilmiş çözünenin zamanla değişim hızının denge adsorpsiyon kapasitesi ve adsorbe edilen miktardaki farkla orantılı olduğu varsayımına dayanmaktadır. Bu kinetik model, *Denk.(1.1)'*deki gibi ifade edilmektedir (Lagergren 2001).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \tag{1.1}$$

Denk..1.1'in t=0 t_o, t=t ve q_t=0 t_o q_t=q_t sınırlı koşullar altında integrasyonu ile *Denk.1.2*'deki integre edilmiş lineer şekli elde edilir:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - (\frac{k_1}{2.303})t \tag{1.2}$$

Burada, q_e ve q_t (mg/g) sırasıyla dengede ve herhangi bir t (dk) anındaki adsorplayıcının birim miktarı başına adsorplanan miktarını, k_1 (1/dk) sözde-birinci derece hız sabitini ifade etmektedir.

Ho-McKay'in sözde-ikinci mertebeden kinetik modeli, hız sınırlayıcı adımın kemisorpsiyonu içerdiği varsayımına dayanmakta ve *Denk.1.3'*deki gibi temsil edilmektedir (Ho ve McKay 1999):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \tag{1.3}$$

*Denk.(1.3)'*in t = 0'da q_t=0 olduğu koşullar altında, integrali alındıktan sonra *Denk.(1.4)*'da ifade edilen lineer sözde-ikinci mertebeden denklemi elde edilir:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e}t \tag{1.4}$$

Burada, k_2 (g/mg dk) sözde-ikinci mertebeden hız sabitini simgelemektedir.

Sözde birinci derece ve sözde-ikinci derece kinetik modelleri, adsorpsiyon sürecini etkileyen difüzyon mekanizmasını ve hız kontrol adımlarını açıklayamaz. Bu amaçla, Weber ve Morris tarafından önerilen teoriye dayanan parçacık-içi difüzyon modeli kullanılmaktadır. Bu teori, *Denk.(1.5)'*deki gibi ifade edilmektedir (Weber ve Morris 1963):

$$q_t = k_i t^{1/2} + C \tag{1.5}$$

Burada, k_i (mg/g $dk^{1/2}$) parçacık-içi difüzyon hız sabitini ve C (mg/g) ise sınır tabaka kalınlığı hakkında bir fikir veren bir sabittir, bunun sıfıra yakın bir değeri difüzyonun adsorpsiyon sürecinin tek kontrol adımı olduğunu göstermektedir (Ahmed ve Theydan 2012). Bu modele göre bir adsorpsiyon işlemi ile herhangi bir adsorplananın uzaklaştırılması için adsorpsiyon mekanizmasının dört adımda gerçekleştiği varsayılmaktadır: (i) bulk (yığın) difüzyon, (ii) film difüzyonu, (iii) gözenek difüzyonu veya parçacık-içi difüzyon ve (iv) adsorplananın adsorplayıcı yüzeyinde adsorpsiyonu (Khaled ve ark. 2009).

1.2.2.2. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon olayının dengede iken adsorplanan moleküllerin sıvı ve katı faz arasında nasıl dağıldığını gösterir. Adsorplayıcı ve adsorplanan arasındaki etkileşmeyi anlamak için, Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich (D-R) gibi izoterm modelleri yaygın olarak kullanılmaktadır.

Langmuir izoterm modeli, tüm adsorpsiyon bölgelerinin enerji olarak özdeş (tek tabaka adsorpsiyon) olduğu ve adsorpsiyonun yapısal olarak homojen bir adsorplayıcı üzerinde gerçekleştiği varsayımına dayanmaktadır (Langmuir 1918). Katı-sıvı sistemler için, *Denk.(1.6)*'de gösterildiği gibi ifade edilmektedir:

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

Langmuir denkleminin lineer şekli *Denk.(1.7)'*deki gibidir:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m} \tag{1.7}$$

Burada, Ce(mg/L) sıvı ortamda kalan adsorplanan derişimini, qe(mg/g) dengede adsorplayıcı yüzeyinde adsorplanan adsorplananın derişimini, qm(mg/g) adsorplayıcının doygun tek tabaka adsorpsiyon kapasitesini veya maksimum adsorplanan miktarını, K_L(L/mg) ise adsorpsiyon enerjisi ile ilgili Langmuir sabitini ifade etmektedir. Langmuir parametreleri, adsorpsiyon sürecinin olumlu veya olumsuz olduğunu tahmin etmek için de kullanılmaktadır. Bunun için boyutsuz denge sabiti, R_L, *Denk.(1.8)* kullanılarak hesaplanır (Hall ve ark. 1966.)

$$R_L = \frac{1}{(1+bC_0)} \tag{1.8}$$

R_L değeri, izotermin tersinmez (R_L=0), uygun (0<R_L<1), lineer (R_L=1) veya uygun olmayan (R_L>1) olması için değişik doğasını göstermektedir.

Freundlich izoterm modeli, adsorplayıcı yüzeyinde adsorpsiyon ısısının tek tipli olmayan heterojen bir adsorbent üzerinde gerçekleştiği ideal varsayımına dayanmakta ve *Denk.(1.9)'*da gösterildiği gibi ifade edilmektedir (Freundlich 1906).

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \tag{1.9}$$

Freundlich izoterm denkleminin logaritmik lineer şekli *Denk.(1.10)'*deki gibidir:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n}\log C_e \tag{1.10}$$

Burada, K_F (mg/g)(mg/L)$^{1/n}$ ve n sırasıyla, adsorpsyon kapasitesi ve adsorpsiyon yoğunluğunu (boyutsuz) gösteren Freundlich sabitleridir. n sabiti adsorpsiyon olayının uygun olup olmadığı hakkında bilgi vermektedir. Bir adsorpsiyon işleminde 1/n<1 ve 1/n>1 değerleri aldığında sırasıyla, işlemin uygun olup ve uygun olmadığını ifade etmektedir (Sayğılı ve Güzel, 2016).

1.2.2.3. Adsorpsiyon Termodinamiği

Çeşitli sıcaklıklardaki denge adsorpsiyon çalışmaları adsorpsiyon termodinamiği hakkında değerli bilgiler sağlanabilmektedir. Bu amaçla çeşitli sıcaklıklardaki izoterm verilerinden yararlanarak serbest entalpi (ΔG^o, kJ/mol), Entalpi (ΔH^o, J/mol) ve entropi (ΔS^o, J/mol K) gibi termodinamik parametreler sırasıyla Gibbs denklemi *(Denk.1.14)* ve Van't Hoff denkleminden *(Denk. 1.15)* hesaplanır (El-Sayed 2011).

$$\Delta G^o = -RT \ln K_L \tag{1.11}$$

$$\ln K_L - \frac{\Delta H^o}{RT} + \frac{\Delta S^o}{R} \tag{1.12}$$

Burada, K_L adsorpsiyon denge sabitini ifade etmekte ve qm ve b Langmuir sabitlerinin çarpımına eşittir. R (8.314 J/mol K) ve T (K) sırasıyla evrensel gaz sabitini ve sıcaklığı ifade etmektedir. ΔG^o'de adsorpsiyonun fiziksel ya da kimyasal mekanizma üzerinde yürüyüşü hakkında bilgi verir. ΔG^o'ın değeri -20 ile 0 kJ mol^{-1} arasında ise fiziksel, -20 ile -80 kJ/mol arasında bir değere sahip ise kimyasal olduğunu göstermektedir (Feng ve ark 2011). ΔH^oın pozitif ve negatif değer alması da sırasıyla adsorpsiyon olayının endotermik ve ekzotermik oluşunu göstermektedir. ΔS^o'ın pozitif veya negatif değerleri ise sırasıyla adsorpsiyon işlemi esnasında adsorplayıcı ile çözelti ara yüzeyindeki düzensizlik veya düzenlilik hakkında bilgi vermektedir (Sayğılı ve Güzel 2016).

1.3. Çalışmada Kullanılan Metaller Hakkında Genel Bilgiler

Ağır metal terimi, pratik olarak atomik yoğunluk değeri 6 g/cm^3'ten daha fazla olan bir grup elemente denir (O.Connell ve ark. 2008). Ağır metaller arsenik (As), bakır (Cu), kadmiyum (Cd), krom (Cr), nikel (Ni), çinko (Zn), kurşun (Pb), cıva (Hg) ve manganez (Mn) gibi tatlı su rezervlerinin ağır kirleticileridir (Babarinde ve ark. 2006). Toksik, biyo bozunur olmaması ve kalıcı olması nedeniyle metallerin çoğu kanserojen, teratojeniktir; organ hasarı, az büyüme ve gelişme, sinir sistemi bozuklukları ve oksidatif stres gibi ciddi sağlık problemleri oluşturur (Lee ve ark. 2012). Artan endüstriyel büyüme, hava, su, toprak ve biyosfer gibi çevrenin farklı bölümlerine giriş yaparak başlıca ağır metal kaynağını oluşturur (Lee ve ark. 2012). Bu endüstriyel kaynaklar arasında madencilik, eritme, elektro kaplama, elektroliz, elektrikli aletler ve elektrik panoları/devreleri imalat sanayilerinde yanı sıra tarım sektöründe böcek ilaçları ve gübrelerde kullanılmaktadır (Wang ve Chen 2009). Bu tez çalışmasında, adsorplanan olarak bakır ve kurşun metalleri kullanıldı.

Bakır (Cu), bitkiler, hayvanlar ve insanlar için, özellikle bitki büyümesi için, gerekli olan bir mikro besin olarak ortamda bulunur (Gong ve ark. 2012). Bakır'ın çok az miktarı insanlar için enzim sentezi, insanların dokuları ve kemik gelişimi açısından

gerekli olan önemli bir elementtir (Akar ve ark. 2009). Bakır en zehirli metallerden biri olarak kabul edilir ve düşük derişimlerde bile insan sağlığı ve çevre için potansiyel bir tehdit oluşturur. İnsan vücudundaki bakır birikiminin beyin, deri, pankreas ve kalp hastalıklarına neden olduğu bildirilmiştir (Veli ve Alyuz 2007). Birleşik Devlet Çevre Koruma Ajansı, endüstriyel atık sularda Cu^{2+} izin verilen limitlerini 1.3 mg/L olarak belirlemiştir (Shawabkeh ve ark. 2004). Dünya Sağlık Örgütü (WHO), içme suyunda Cu^{2+} izin verilen 1.5 mg/L sınırını tanımlamaktadır (Kalavathy ve ark. 2005).

Kurşun (Pb) ise, yoğunluğu ve aşınma direnci yüksek; ısı ve elektrik iletkenliği düşük olan; yumuşaklığından dolayı kolay şekillenebilen bir metaldir (Casas ve ark. 2011). Kurşun, kurşun-asit akümülatörler için inşaat amaçlı (levha ve borular olarak), kablo kılıfı, radyasyon kalkanında, alaşımlarda ve diğer küçük uygulamalarda kullanılmaktadır. Kurşun bileşikleri ayrıca piller, PVC katkı maddeleri, boyalar ve diğer boya katkı maddeleri, cam, sır, emayeler ve fonksiyonel seramiklerde de mevcuttur. Çok eskiden beri kullanım alanı geniş olduğu için kurşun çok kullanılmaktadır; fakat bu aşırı kullanım kurşun kirliliğini de beraberinde getirmiştir. Vücut metabolik faaliyetler için eser miktarda kurşuna ihtiyaç duyar fakat fazlası çok fazla etki yaratır. Bunlar: tansiyon, baş ağrısı, sinirsel bozukluklar, aşırı kilo kaybı, kansızlık, hamile bayanlarda düşük, erkeklerde kısırlık, kanser hatta ölümle sonuçlanabilir. Bitkiler kurşunu kökleriyle emerek zehirlenir, hayvanlar da insanlar gibi solunum ya da beslenme yolu ile alır. Kurşunun zararlı etkilerinden dolayı Dünya Sağlık Örgütü (WHO) sulardaki kurşunun en üst sınır değerini 0,05 mg/L'den, 0,02 mg/L'ye düşürdü. Kurşunun içme sularındaki ve havadaki sınır değeri EPA standartlarına göre sırasıyla 0,015 mg/L, 1,5 mg/L'dir. Ülkemizde ise içme sularındaki sınır kurşun miktarı TS-266 standartlarına göre 0.01 mg/L'dir (Sarkar 2002, TS-266 2005). Çizelge 1.1'de Cu(II) ve Pb(II) metallerine ilişkin bazı özellikler verilmiştir.

Çizelge 1.1.Bakır ve Kurşunun bazı özellikleri (Bohli ve ark.2015; http://www.wikiwand.com/tr)

	Cu(II)	Pb(II)
Moleküler ağırlık (g/mol)	63.56	207.2
Standart İndirgenme Elektrot Potansiyeli (eV)	0.342	-0.130
İyonik yarıçap (Å)	1.57	1.81
Hidratlı iyonik yarıçap (Å)	4.19	4.01
Elektronik konfigürasyon	[Ar] $3d^{10}4S^{1}$	[Xe]$4f^{14}5d^{10}6S^{2}6P^{2}$
Elektronegatiflik (Pauiling)	1.90	2.33
Çözünürlük (nitratlı hali) (g/100g H_2O)+	156.0	54.3

+1 atm ve 30 ^{o}C

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALARI

Momcilovic ve arkadaşları, hammadde olarak kozalaktan H_3PO_4 kullanarak kimyasal aktivasyonu ile aktif karbon üretmiş ve sulu çözeltiden Pb(II) adsorpsiyonuna pH'ın etkisini incelemişlerdir. Artan pH ile aktif karbonların Pb(II) adsorpsiyon kapasitelerinin arttığı görülmüştür. Ancak pH değerinin 6'dan büyük olması durumunda Pb(II) iyonlarının $Pb(OH)_2$ olarak çöktüğü belirtilmiştir. Bu durumda pH'ın 7, 8, 9 ve 10 olduğu çözeltilerde Pb(II) iyonlarının çözeltiden uzaklaşmasının adsorpsiyon mekanizmasıyla olmadığı belirlemişlerdir (Momcilovic ve ark. 2011).

Zeng ve arkadaşları sentezledikleri $Ni_{0.6}Fe_{2.4}O_4$ nanoparçacıkların, sulu çözeltiden adsorpsiyon özelliklerini incelemişler. Sentezledikleri nanoparçacıkların BET ölçümünde spesifik yüzey alanı 113.95 m^2/g ve gözenek yarıçapını yaklaşık 5.86 nm olarak bulmuşlar. Doyma manyetizasyonu ve zorlayıcı alan sırasıyla 0.73 emu/g, 27,3 Oe ve bu sonuçlarla elde edilen numunenin oda sıcaklığında ferromanyetik davranış sergilediği ve çözeltide manyetik olarak ayrılabilir olduğu gözlemlemişler. Hazırlanan gözenekli $Ni_{0.6}Fe_{2.4}O_4$ nanoparçacıklar, sulu çözeltide Kongo kırmızı adsorplama kapasitesi 72.73 mg/g ve kinetik modellemede yalancı ikinci mertebe modeline uyduğunu belirlemişler (Zeng ve ark. 2014).

Duan ve arkadaşları $Co_{0.6}Fe_{2.4}C_2O_{4.2}H_2O$'dan termal ayrışma ile $Co_{0.6}Fe_{2.4}O_4$ mikro tanecikleri sentezlemişlerdir. Hazırlanan numunenin spesifik yüzey alanı 97.155 m^2/g ve gözenek boyutu dağılımı eğrisinden ortalama gözenek yarıçapını yaklaşık 7.432 nm'de olarak ölçmüşler. Doyma manyetizasyonu ve zorlayıcı alan sırasıyla 3.68 emu/g, 274.77 Oe ve bu sonuçlarla elde edilen $Co_{0.6}Fe_{2.4}O_4$ mikro tanecikleri oda sıcaklığında ferromanyetik davranış sergilediğini ve bu da manyetik olarak dış manyetik alan altında ayrılabilir olduğu gözlemlemlemişler. Manyetik $Co_{0.6}Fe_{2.4}O_4$ mikro tanecikleri, sulu çözeltiden Pb(II) adsorpsiyon kapasitesine 80.32 mg/g olarak bulmuşlar. Adsorpsiyon kinetiğinin sözde ikinci derece modeline ve izotermin langmuir izoterm modeline uyduğunu belirlemişler. D-R izoterm modeli ile hesaplanan ortalama serbest enerji (E) adsorpsiyon sürecinin kimyasal iyon değiştirme mekanizmasına uyduğunu belirtmişler (Duan ve ark. 2015).

Sayğılı ve arkadaşları domates atıklarından elde ettikleri nanogözenekli karbon üzerine maghemi ($Y\text{-}Fe_2O_3$) nanoparçacıkları emdirerek, manyetik bileşik

sentezlemişler. Sentezlenen manyetik bileşik ile karakterize edilmesi, tetrasilini sulu çözeltiden uzaklaştırmak için kullanılması ve daha sonra ortamdan manyetik bir teknikle kolayca ayrılabilirliğini incelemişler. Yapılan VSM ölçüm sonuçları doyma manyetizasyonu, kalıcı mıknatıslanma ve zorlayıcı alan değerleri sırasıyla 51.38 emu/g, 1.34 emu/g ve 14.38 Oe olarak bulmuşlar. Adsorpsiyon çalışmaları sonucunda sözde ikinci dereceden modeline ve izoterm çalışmalarının Langmuir izoterm modeline uyduğunu belirtmişler. pH 4 ve 50 °C'de maksimum adsorpsiyon kapasitesi 60.60 mg/g olarak belirlemişler (Sayğılı ve ark. 2015).

Wu ve arkadaşları Melamin ile modifiye edilmiş yeni bir gözenekli manyetik kitosan (MA-CS/Fe_3O_4) sentezlediler. Yüzey özellikleri sırasıyla X-ışını kırınımı analizi, termogravimetrik analiz ve taramalı elektron mikroskopu ile karakterize etmişler. Adsorpsiyon kinetik ve izoterm sonuçlarının sırasıyla sahte-ikinci derece kinetik ve Langmuir izoterm modellerine uyduğunu gözlemişler. Cu (II) için maksimum adsorpsiyon kapasitesi optimum deney koşullarında (pH=5.5, t=25 dakika, Co=5.0 mmol/L) 2.58 mmol/g olarak belirlemişler (Wu ve ark. 2015).

Fan ve arkadaşları Cu (II) ve Pb (II)'nin tekli ve ikili sulu çözeltiden karşılaştırmalı ve yarışmalı adsorpsiyonunu incelemek için tetraetilenpentamin (TEPA) modifikasyonuyla kitosan/$CoFe_2O_4$ parçacıkları sentezlemişler. SEM, FTIR ve XRD' nin karakteristik sonuçları maddenin başarıyla üretildiğini göstermişler. Manyetik özellikteki sonuçlar, doymuş mıknatıslanma değerinin 63.83 emu/g olduğu parçacıkların hızlı bir manyetik tepki göstereceğini ortaya koymuşlar. Elde edilen adsorpsiyon sonuçları adsorpsiyon kinetiklerinin sözde ikinci derece modeline uyduğunu gözlemlemişler. Cu(II) ve Pb(II) adsorpsiyonu için tek bileşenli çözeltide 168.067 ve 228.311 mg/g maksimum adsorplama, iki bileşenli çözeltide maksimum adsorplama kapasitesi, sırasıyla 139.860 ve 160.256 mg/g olarak belirlemişler (Fan ve ark. 2017).

Wang ve arkadaşları folik asit ile fonksiyonelleştirilmiş manyetik grafen oksit (FA-mGO) yeni bir adsorbent sentezlemişler. Yapılan VSM ölçüm sonuçları doyma manyetizasyonu, kalıcı mıknatıslanma ve zorlayıcı alan değerleri sırasıyla 25.97 emu/g, 1.32 emu/g ve 42.21 Oe olarak belirlemişler. Sentezledikleri materyal ile atık sulardan Cu (II) adsorlama yeteneğini incelemişler. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi 283.29

mg/g pH=5 ve 318 K'de adsorpsiyon kinetiğinin sahte ikinci derece modeline uyduğunu belirtmişler (Wang ve ark. 2017).

Xiao ve arkadaşları polietilenimin (PEI) modifiye polistiren/Fe_3O_4/kitosan manyetik bileşimi (PS/Fe_3O_4/CS-PEI), Cu(II) iyonlarının sulu çözeltiden uzaklaştırılması için yeni bir adsorban olarak sentezlemişler. Doyma manyetizasyonu 9.45 emu/g olarak ölçüldü. Manyetizma nedeniyle çözeltiden bir mıknatıs ile rahatça ayrıldığını gözlemlemişler. PS/Fe_3O_4/CS-PEI'nun sulu çözeltiden Cu(II) Adsorpsiyonu izoterm ve kinetik modellere uygulanmıştır. İzoterm ve kinetik verilerinin sırasıyla Langmuir izoterm ve yalancı-ikinci dereceden kinetik modeline uyduğunu ve maksimum Cu(II) adsorlama kapasitesini 204.6 mg/g olarak gözlemlemişler (Xiao ve ark. 2017).

Rwiza ve arkadaşları tarımsal atık miktarı oldukça yüksek olan mısır ve pirinç kabuklarından 500 ^oC 1 saat N_2 ortamında biyokarbon ve daha sonra buna $ZnCl_2$ ve KOH emdirilip 500 ^oC 1 saat N_2 ortamında yeniden karbonizasyon işlemi yapmışlar. Üretilen numunelerin spesifik yüzey alanları yeniden karbonizasyon sonucu artış gösterdiğini gözlemlemişler. Sentezlenen numunelerin sulu çözeltiden Pb(II) adsorplama kapasiteleri incelemişler (Rwiza ve ark. 2018).

Zhou ve arkadaşları sulu çözeltiden ağır metallerin giderilmesi için biyokarbon ve Ferromanganez oksit-biyokarbon (FMBK) sentezleleyip, fizikokimyasal olarak karakterize etmişler. Cu(II) ve Cd(II)'nin adsorpsiyon kinetik ve izoterm verilerinin sırasıyla sahte-ikinci derece kinetik ve langmuir izoterm modellerine uygun olduğunu belirtmişler. Hazırlanan FMBK ve biokarbonun, Cu(II) ve Cd(II) adsorpsiyonları için maksimum adsorplama kapasiteleri sırasıyla 64.9 ve 101.0 mg/g ile 21.7 ve 28.0 mg/g olarak belirlemişler (Zhou ve ark. 2018).

3. MATERYAL ve METOT

3.1. Kullanılan Kimyasallar

Çalışma sürecinde kullanılan yüksek saflıktaki azot gazı Diyarbakır Medikal Sanayi Gazlar (MSG) firmasından temin edildi. Kompozit hazırlarken $MnCl_2$ ve $FeCl_3$ kullanıldı. Ağır metal içerikli çözelti hazırlamak için; Kurşun nitrat $Pb(NO_3)_2$ ve bakır nitrat $Cu(NO_3)_2$, pH ayarlamasında sodyum hidroksit (NaOH) ve hidroklorik asit (HCl), tuz etkisinde sodyum klorür (NaCl) kimyasalı, boehm titrasyonunda indikatör olarak metil oranj ve fenolftalein kullanıldı. Bu kimyasallar; Sigma-Aldrich, Merck ve Fluka firmalarından temin edildi.

3.2. Kullanılan Cihazlar

Dicle üniversitesi eğitim fakültesi bahçesinden toplanan yabani otların belli bir boyuta getirilmesinde (IKA 20); termal davranışları gözlemlemek için simultane termal analiz cihazı (TG/DTA) (Shimadzu); yabani otları char haline getitmek için tüp fırın (Protherm PZF12/105/750); yabani ot karbonizasyonun (YOK) kül içeriğinin belirlenmesinde kül fırını (Protherm PLF 110/8) kullanıldı. Elementel analizi için (Leco CHNS 628), gözeneklerdeki değişimleri incelemek için SEM görüntülerinin alımında taramalı elektron mikroskobu (FEI QUANTA 250 FEG) cihazı; gözenek karakterizasyonu için yüzey alanı ve gözenek analiz (Micromeritics, TriStar II Plus) cihazı; yüzey kimyasal yapısını oluşturan fonksiyonel grupların nitel olarak analizinde FT-IR spektrofotometre (Perkin Elmer Spectrum 100) cihazı kullanıldı. Sulu çözeltiden adsorplama özelliğinin karakterizasyonu için yapılan çözeltiden adsorpsiyon çalışmalarında ortam homojenizasyonunu sağlamada çalkalama özellikli ve sıcaklık ayarlı su banyosu (Wisebath-WIS 30); pH ölçümleri için pH metre (Microprocessor HI9321);sulu çözeltilerde ağır metal tayini için PerkinElmer AAnalyst400 Atomik adsorpsiyon spektrometre(AAS) kullanıldı.

3.3. Yabanı Otun Biyokarbonu ve Magnetik Nano-Kompozitinin Hazırlanması

Bu tez çalışmasında, Dicle Üniversitesinin bahçesinden yabani otlar toplandı, kir, toz ve rengi gide kadar 70 ^{o}C de tekrar tekrar yıkandı ve gün ışığında kurutuldu. Ağırlıkca 1:10 oranında su ile etkileştirilerek bulamaç(çamurumsu) haline getirildi, 600

^{o}C'de yüksek saflıktaki azot atmosferinde 1 saat yakıldı saf su ile yıkanıp 12 saat boyunca 105 ^{o}C'da kurutuldu ve parçacık boyutu 40-80 mesh olarak ayarlandı. Daha sonra bu char 200 ml saf su ile $MnCl_2$ ve $FeCl_3$ bileşikleri ile belli miktarlarda karıştırılarak 60 ^{o}C'da pH 10-11 arasında bir saat karıştırıldı. Daha sonra 4 saat 100 ^{o}C'daki su banyosunda bekletildi. Daha sonra süzüldü, saf su ile yıkandı ve 110 ^{o}C'da kurutularak kompozit haline getirildi.

3.4. Hazırlanan Adsorplayıcıların Karekterizasyonu

3.4.1. Yabani Otun Proksimate ve Aproksimate Analizi

Yabani otların, biochar üretiminde kullanılabilirliğini tespit etmek üzere standart analiz yöntemleri olan proksimate analizleri yapıldı. Proksimate analizler, kül (ASTM D 1102-84), uçucu madde (ASTM E 897-82), nem (ASTM D 2016-74) standart test yöntemlerine göre belirlendi. Sabit karbon miktarı ise nem, kül ve uçucu madde yuzdeleri toplamı 100'den çıkarılarak tespit edildi. Yabani otun biochar öncesi ve sonrası karbon, hidrojen, azot ve kükürt içeriklerinin belirlenmesinde elementel analizi yapıldı.

3.4.2. Yabani Otun Termal Gravimetrik Analizi (TGA)

Yabani otların termal davranışlarını belirlemek amacıyla, otlardan yaklaşık 15 mg alınarak 10 ^{o}C/dk ısıtma hızı, 28-1000 ^{o}C sıcaklık aralığı ve 100 cm^3/dk sabit azot gazı akış hızında gerçeklestirildi.

3.4.3. Hazırlanan Adsorplayıcıların Gözenek Analizi

Hazırlanan adsorplayıcıların S_{BET}, V_T, V_m, V_M ve D_p gibi gözenek karakteristikleri, 77 K'deki azot gazı adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm verileri, kullanılan yüzey ve gözenek analiz cihazında BET, t-plot, DR ve BJH yöntemlerini içeren yazılım programı ile otomatik olarak Dicle-Eğitim Fakültesi araştırma labında tespit edildi. V_M ise V_T'den V_m çıkarılarak belirlendi.

3.4.4. Yabani Ot ve Ondan Hazırlanan Adsorplayıcıların SEM Analizi

Adsorplayıcının ağır metal adsorpsiyonu öncesi ve adsorpsiyon sonrası yapısal ve şekil bilgisini (morfolojinini) mikro (10^{-6}) ve nano (10^{-9}) mertebesinde incelemek için, SEM görüntüleri TÜBİTAK-KOÇ Araştırma Merkezi tarafından alındı.

3.4.5. Yabani Ot ve Ondan Hazırlanan Adsorplayıcıların FT-IR Analizi

Adsorpsiyon öncesi adsorplayıcının yüzeyindeki fonksiyonel gruplarını nitel olarak belirlemek ve adsorpsiyon sonrası Pb(II) ve Cu(II)nin hangi foksiyonel gruba bağlandğını ve mekanzimasını görmek için FTIR spekrumlarına Dicle üniversitesi Eğitim Fakültesi araştırma labında bakıldı.

3.4.6. Yüzey Manyetik Özellik Analizi

Hazırlanan YOK/$MnFe_2O_4$'ün manyetik özelliklerini belirlemek için titreşimli numune manyetometresi; manyetik alan, sıcaklık ve zamanın bir fonksiyonu olarak malzemelerin DC manyetik özelliklerini karakterize etmek için kullanıldı. Numune ölçümü İnönü Üniversitesi Merkezi Araştırma labında ölçüm alındı.

3.4.7. Yüzey Sıfır Yük Analizi

Adsorplayıcılarımızın yüzey yükünü (pH_{SYN}) belirlemek için 0,01 mol/L NaCl çözeltisi hazırlandı ve bu çözelti 50 ml'lik erlenlerle bırakılarak pH'ları 2-12 (sırasıyla birinci erlen 2, ikinci erlen 3….ve 11. erlen pH 12) ayarlandı. Daha sonra bu erlenlere 0,15 g adsorplayıcı eklenerek 120 rpm çalkalama hızı ile çalkalayıcıya bırakılarak 48 saat bekletildi. Daha sonra pH_{SYN}'ler ölçüldü. pH_i'ye karşı ΔpH (pH_i - pH_s) grafiğe geçirildi (Preethi ve Sivasamy 2006).

3.4.8. Yüzey Boehm Titrasyon Analizi

Kullandığımız adsorplayıcıların yüzey asitliklerini (fonksiyonel grupları) nicel olarak belirlemek için ağır metal adsorpsiyonu öncesi Boehm titrasyonu (Boehm 1994) yapıldı. Her bir adsorlayıcı için 0,05 mol/L 50 ml NaOH, HCl, Na_2CO_3 ve $NaHCO_3$ çözeltileri hazırlandı. Bu çözeltilerin üzerine 0,25 g adsoplayıcı bırakılarak oda koşullarında 24 saat 120 rpm hızla su banyosunda karıştırıldı. Numunelerin süzüntülerinden 5 ml alınıp HCl ile tire edilenler fenolftalein indikatörü yardımı ile ve NaOH çözelti titre edilenler metil oranj indikatörü kullanıldı. Bu yönteme göre; Na_2CO_3 karboksil ve lakton gruplarını, NaOH ise karboksil, lakton ve fenol gruplarının ve $NaHCO_3$ karboksil gruplarını nötralleştirir.

3.5. Çözeltiden Adsorpsiyon Çalışmaları

3.5.1. Kalibrasyon Ve Ölçüm Yöntemleri

Bu tez kapsamında sulu çözeltilerden Pb(II) ve Cu(II) ağır metallerin uzaklaştırılmasında kesikli yöntem kullanıldı. Adsorpsiyon öncesi (C_o) ve adsorpsiyon sonrası (denge derişimi) ortamda kalan derişim (C_e), Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi (AAS) yardımı ile belirlendi. *Denk.3.1* yardımı ile q (adsorplanan miktar) *Denk.3.2* yardımı ile de %R (metal iyonunun uzaklaşma yüzdesi) belirlendi.

$$q = \frac{(Co-Ce)V}{m} \quad (3.1)$$

$$\%R = \frac{(Co-Ce)}{Co} x100 \quad (3.2)$$

3.5.2. Sulu Çözeltiden Kullanılan Ağır Metal İyonlarının Adsorpsiyon Koşullarının Optimize Edilmesi Çalışmaları

3.5.2.1. pH Etkisi

Cu(II) ve Pb(II) iyonları adsosorpsiyonun pH ile nasıl değiştiğini incelemek için, C_o'ları 100 mg/L'lik Cu(II) ve Pb(II) çözeltileri hazırlandı. Her bir çözeltiden 50ml alınarak pH'ları 2-6 aralığında (yok için 5 erlen kompzt için 5 erlen) 0,1 mol/L NaOH ve 0,1 mol/L HCl yardımı ile ayarlanarak üzerine YOK ve onun kompozitinden (YOK/$MnFe_2O_4$) 0,05 g numune eklendi. Bir saat 298 K'de 120 rpm de su banyosunda çalkalandı. sonuçlar AAS de ölçülüp pH'a kaşı q grafiğinden optimal pH hem Cu(II) hem de Pb(II) için doğal pH (5,26) olarak belirlendi.

3.5.2.2. Adsorplayıcı Miktarının Etkisi

Cu(II) ve Pb(II) iyonların optimal doz adsosorpsiyonu için YOK ve onun YOK/$MnFe_2O_4$'inden 0,05 g ile 0,5 g aralığında numuneler alınıp 100 mg/L daha önce belirlenmiş Cu(II) ve Pb(II) çözeltilerin doğal pH'larında 298K'de 120 rpm'de su banyosunda 50 ml'lik erlenlerde bir saat çalkalanmaya bırakıldı. Sonuçlar AAS ölçülüp, *qe*'ye karşı *m* grafiğinden 0,05 g optimal doz seçildi.

3.5.2.3. Kullanılan Ağır Metal İyonlarının Başlangıç Derişimi ve Denge Temas Süresi Etkisi-Kinetik Modelleme Çalışmaları

Pb(II) ve Cu(II) iyonlanları adsorpsiyonun dengeye gelene kadar zamanla (5 dk, 10 dk, 20 dk, 40 dk, 60 dk, 90 dk, 120 dk, 180 dk, 240 dk, 300 dk, 360 dk, 420 dk) değişimini incelemek için 298 K'de 120 rpm'de 50 ml'lik erlenlerde daha önce belirlenmiş optimal koşullarda (0,05 g ve doğal pH) su banyosunda çalkalandı. Bu koşullar sabit sıcaklıkta (298K) her bir derişim (50 mg/L, 100 mg/L, 200 mg/L, 300 mg/L) her bir başlangıç maddesi (YOK ve YOK/$MnFe_2O_4$) her bir adsorplayıcı için ayrı ayrı uygulandı ve zamana bağlı *qe* grafiğine geçirilerek Ho-McKay, Weber-Morris ve Lagergren denklemlerine göre parametreler hesaplanark R^2 ve $\Delta q(\%)$ değerlerinin büyüklüğüne göre modelleme seçildi.

3.5.2.4. Sıcaklık Etkisi-İzoterm Modelleme Çalışması

Cu(II) ve Pb(II)iyonlarının adsorpsiyonlarını izotermal olarak incelemek için 297 K, 303 K, 313 K ve 323 K de 0,05 g YOK'un Pb(II)'nin farklı farklı derişimleri, 0,05 g YOK'un Cu(II)'nin farklı derişimleri, 0,05 g YOK/$MnFe_2O_4$'in Pb(II)'nin farklı derişimleri, 0,05 g YOK/$MnFe_2O_4$'in Cu(II)nin farklı derişimleri için ayrı ayrı 120 rpm çalkalama hızında su banyosunda 8 saat çalışıldı. İzoterm modellerine göre *Ce*'ye karşı *qe* eğrileri grafiğe geçirildi. Langmuir ve Freundlich çizgisel adsorpsiyon denklemri yardımı ile her bir izoterm modelinin R^2 ve R_L'leri hesaplanarak izoterm modeli tespit edildi.

3.5.2.5. Tuz (İyonik Şiddet) Etkisi

Cu(II) ve Pb(II) iyonları adsorpsiyonu üzerine tuz etkisini incelemek amacıyla, 100'er mg/L Cu(II) ve Pb(II) derişimi olan 0,0 mol/L ile 0,5 mol/L arasında NaCl çözeltileri hazırlanıp 50 ml'lik erlenlere 0,05 g adsorplayıcı bırakarak 298 K'de bir saat su banyosunda 120rmp çalkalama hızında karıştırılıp AAS'de ölçüm alınıp *qe*'ye karşı derişim (mol/L) grafiğe geçirildi.

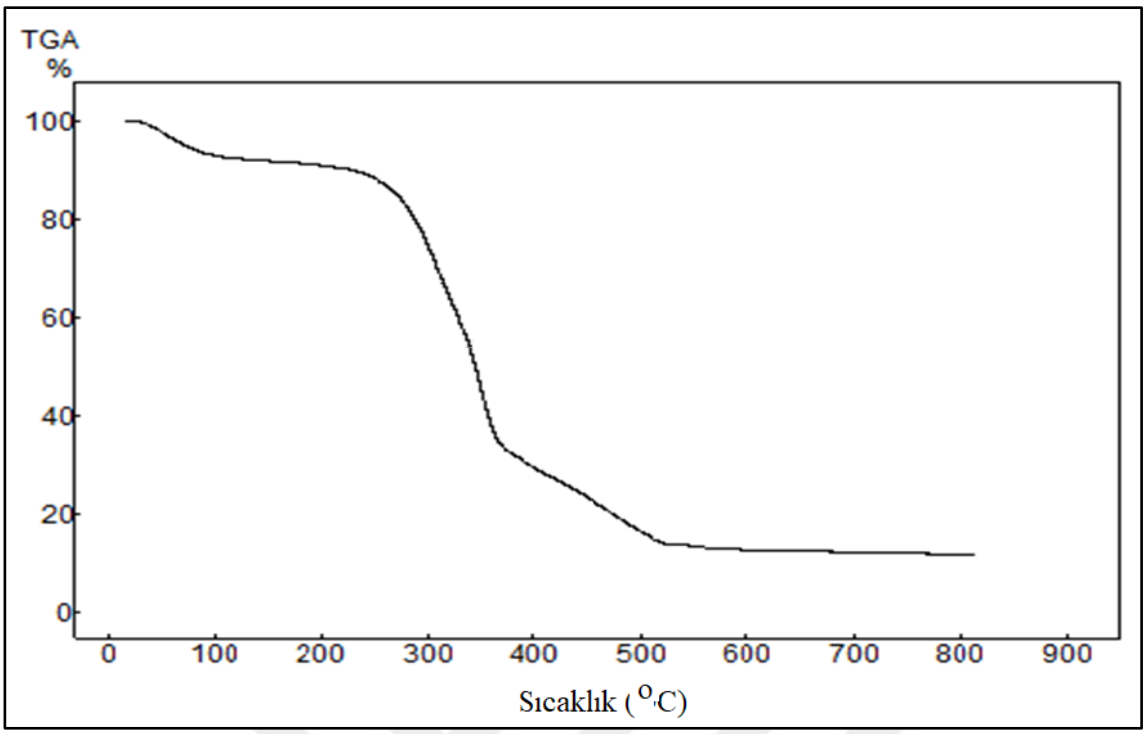
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. YO ile Ondan Üretilen Adsorplayıcılara İlişkin Bazı Fizikokimyasal Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi

4.1.1. YO'nun Termal Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Biyokütleler genellikle holoselüloz (selüloz+hemiselüloz) ve lignin içermektedir. YO'nun TGA analiz eğrisi Şekil 4.1'de verilmiştir. Bu eğri incelendiğinde, sıcaklığın etkisi ile dört aşamada kütle kaybı gerçekleştiği görülmektedir. İlk basamaktaki (20-128 ^{o}C arası) yaklaşık %11'lik kütle kaybı yapıdan uzaklaşan nem içeriğine, ikinci aşamadaki (128- 365 ^{o}C arası) yaklaşık %52 'luk kütle kaybı yapıdaki hemiselülozun bozulmasına, üçüncü aşamadaki (368-451.28 ^{o}C) yaklaşık %32'lik kütle kaybı yapıdaki selüloz ve ligninin bozulmasına ve dördüncü aşamadaki ise (600 ^{o}C'den sonra) kütle kaybı yok denecek kadar az olduğu görülmemektedir. Bu YO'dan biyokarbon hazırlamak için en düşük sıcaklığın 600 ^{o}C olması gerektiğini göstermektedir.

Çizelge 4.1, YO'nun biyokimyasal bileşen analiz sonuçlarını içermektedir. YO'nun %46.92 holoselüloz (%14.24 selüloz + %32.68 hemiselüloz), %40.31 lignin, %5.70 ekstraktif maddeler içerdiğinden biyokimyasal olarak lignoselülozik olduğu görülmektedir. Lignin içeriğinin (%54.40) yüksek olması AK hazırlamada uygun hammadde olduğunu desteklemektedir (Ncibi ve ark. 2014).



Şekil 4.1. YO'a ilişkin TGA eğrisi

4.1.2. YO'un Biyokimyasal Bileşen, Proksimate ve Aproksimate Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi

YO'nun biyokimyasal bileşen, proksimate ve aproksimate analiz sonuçları *Çizelge 4.2'*de verilmiştir. Bu çizelgeden, YO'nun lignin içeriğinin yüksek, karbon miktarının yüksek, uçucu maddse miktarlarının yüksek ve kül içeriğinin düşük olmaları hammadde olarak biyokarbon hazırlamada elverişli olduğunu göstermektedir (Ncibi ve ark. 2014).

Çizelge 4.1. YO'nun biyokimyasal bileşen, proksimate ve aproksimate analiz sonuçları

Analizler				
Bileşen	**Selüloz**	**Hemiselüloz**	**Lignin**	**Ekstraktif Madde**
	14.24	32.68	40.31	5.70
Proksimate	**Nem**	**Kül**	**Uçucu Madde**	**Sabit Karbon**
	7.45	7.07	68.86	16.62

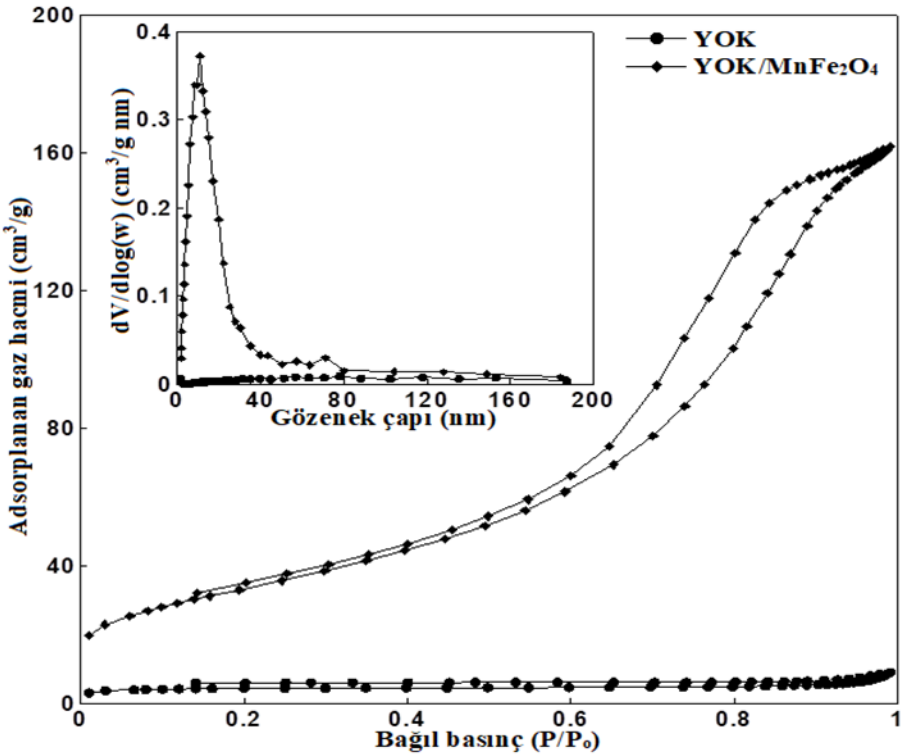
[a] Kuru şekilde; [b] farktan

4.1.3. Gözenek Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Şekil 4.2 ve *Çizelge 4.2* sırasıyla YOK ve YOK/$MnFe_2O_4$'nin 77 K'de belirlenen azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri ile gözenek boyut dağılımı analiz çizimleri ve gözenek analiz sonuçlarını göstermektedir. *Şekil 4.2'*deki, azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri incelendiğinde, YOK' un azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermlerinden adsorplanan gaz miktarı çok az bir kılcal yoğunlaşma sonucu belirgin olmayan bir histerezis ile yüksek bağıl basınçlara ($P/P_o \leq 0.95$) kadar aynı kaldığı ve sonradan hafifçe arttığı görülmektedir. YOK/$MnFe_2O_4$'ün ise düşük bağıl basınçlarda ($P/P_o<0.4$) başlayan kılcal yoğunlaşma sonucu oluşan histerezis ilmekli hızlı bir şekilde artan adsorpsiyon-desorpsiyon izotermine sahip olduğu görülmektedir. YOK ve YOK/$MnFe_2O_4$'nin azot adsorpsiyon izotermlerinin sırasıyla IUPAC'ın B.D.D.T (Brunauer, Deming, Deming ve Teller) sınıflandırmasında yer alan Tip I ile Tip II ve Tip II ile Tip IV' izoterm tiplerinin bileşimine uyduğu söylenebilir (Sing, ve ark.1985). Bu durum, YOK'un eşit oranlarda mikro- ve mezogözeneklere, YOK/$MnFe_2O_4$'un ise daha az mikrogözenek ve daha fazla gelişmiş mezogözeneklere sahip olduğunu göstermektedir. Bunu, *Çizelge 4.2'*deki gözenek karakteristikleri özellikle YOK' un %50 oranında mikrogözenekliliğe ($\%V_m$) ve %50 oranında mezogözenekliliğe ($\%V_M$), YOK/$MnFe_2O_4$'un ise %0.42 oranında mikrogözenekliliğe ($\%V_m$) ve %99.58 oranında mezogözenekliliğe ($\%V_M$) sahip olmaları desteklemektedir.

IUPAC tarafından adsorplayıcı gözenekleri üç grupta sınıflandırılmıştır (Sing ve ark. 1985). Bunlar mikrogözenek (çap<2nm), mezogözenek (2<çap>50nm) ve makrogözenek (çap>50nm) dir. *Şekil 4.2'*de iç kısmında verilen gözenek boyut dağılım eğrileri incelendiğinde YOK'un ve YOK/$MnFe_2O_4$'un sırasıyla geniş bir gözenek çap aralığında keskin bir pik vermediği ve 0-40 nm arası keskin bir pike sahip olduklarını göstermektedir. Bu eğrilerden, D_P değeri YOK için 2.34 nm YOK/$MnFe_2O_4$ için ise 7.90 nm olarak belirlendi (*Çizelge 4.2*). Bu veriler de, YOK'un eşit oranda mikro- ve mezogözeneklere, YOK/$MnFe_2O_4$'nin ise ağırlıklı olarak gelişmiş mezogözeneklere sahip olduklarını teyit etmektedir. Ayrıca, S_{BET} değeri YOK için 16.45 m^2/g YOK/$MnFe_2O_4$ için ise 120.80 m^2/g olarak belirlendi (*Çizelge 4.2*). *Çizelge 4.2*'deki YOK ve YOK/$MnFe_2O_4$'a ilişkin gözenek karakteristikleri incelendiğinde YOK/$MnFe_2O_4$' un S_{BET}, $\%V_m$, $\%V_M$, ve D_p değerlerinin YOK'unkinden daha büyük olduğu görülmektedir. Bunun nedeni, muhtemelen magnetizyasyonda kullanılan Mn ve

Fe elementlerinin gözenekleri bloke etmediği, aksine kimyasal aktivatör olarak etki edip gözenekleri genişletmesinden kaynaklanmaktadır.



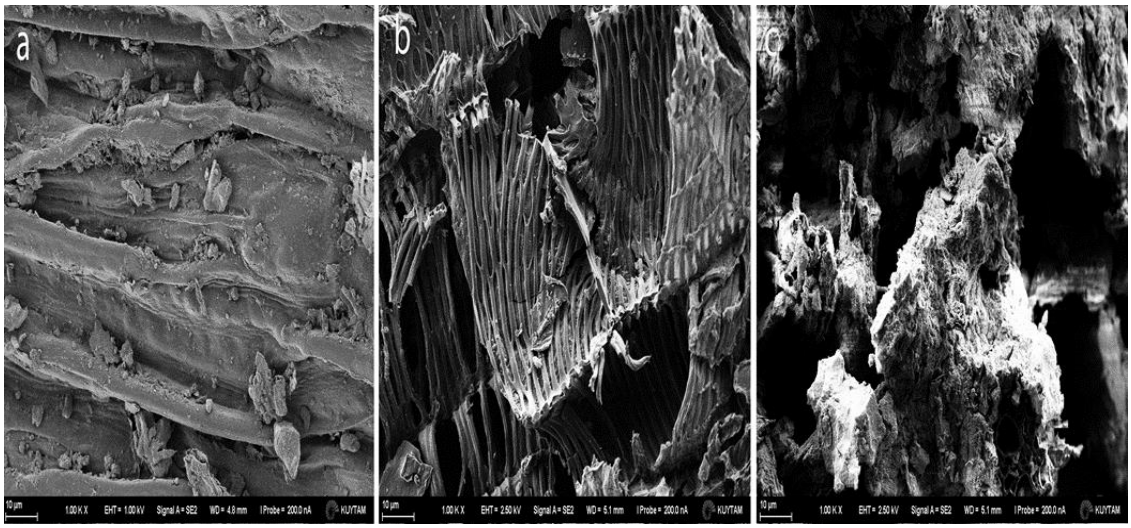
Şekil 4.2. YOK ve YOK/$MnFe_2O_4$ ilişkin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri gözenek boyut dağılımı analiz çizimleri (iç kısımda).

Çizelge 4.2. YOK ve YOK/$MnFe_2O_4$'un gözenek analiz sonuçları

	S_{BET} (m^2/g)	V_T (cm^3/g)	V_m (cm^3/g)	V_m (%)	V_M (cm^3/g)	V_M (%)	D_p (nm)
YOK	16,45	0,010	0,005	50	0.005	50	2,34
YOK/$MnFe_2O_4$	120,80	0,239	0,001	0.42	0.238	99.58	7,90

4.1.4. SEM Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi

*Şekil 4.3'*de YO, YOK ve YOK/$MnFe_2O_4$'e ilişkin SEM görüntüleri verilmiştir. Bu görüntülerden, YO'nun yumuşak pürüzlü bir yüzeye, YOK'un karbonizasyon sıcaklığı etkisi ile buharlaşan maddelerin bıraktığı yer yer pürüzlü ve değişik boyutlu gözenekler ve oyuklar içeren bir yüzeye ve YOK/$MnFe_2O_4$ ise yukarda belirtildiği gibi magnetizasyonda kullanılan maddelerin kimyasal aktivatör etkisi yaparak oluşturduğu gözenekli bir yüzeye sahip oldukları görülmektedir.



Şekil 4.3. SEM analiz görüntüleri: YO (a), YOK (b) ve YOK/$MnFe_2O_4$ (c)

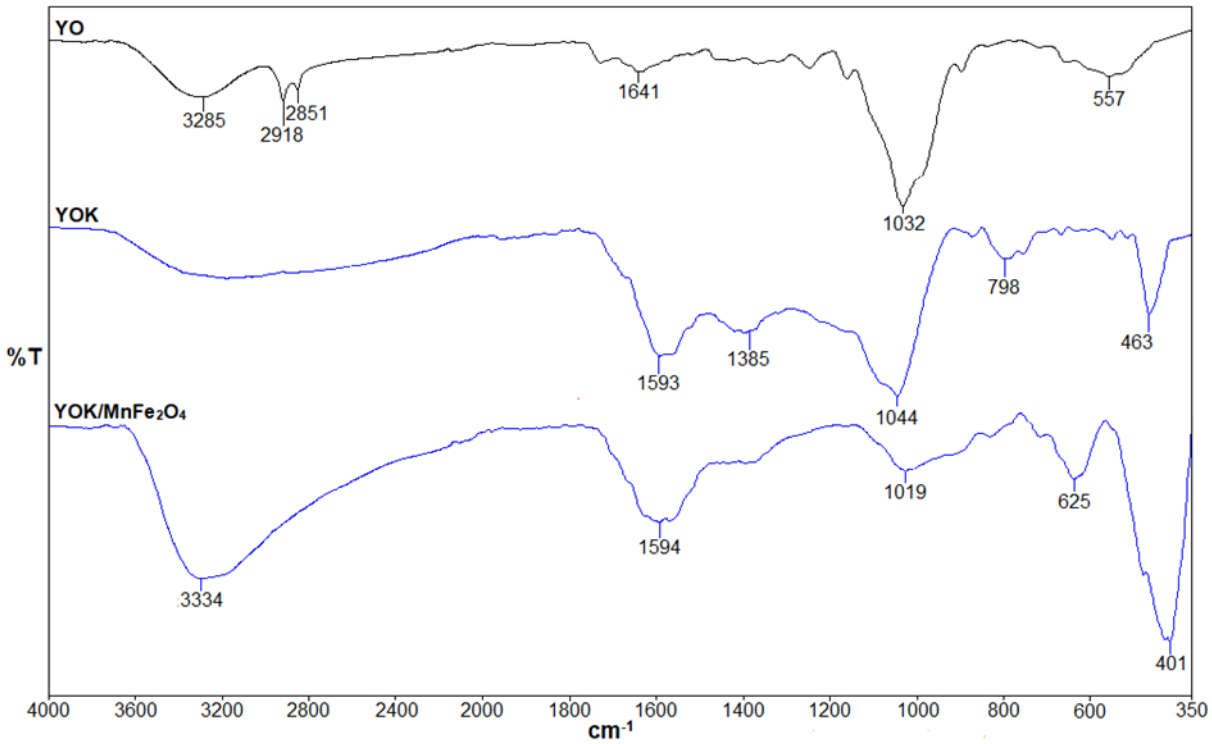
4.1.5. Yüzey Fonksiyonel Gruplarının Nitel ve Nicel Analiz Sonuçlarını Değerlendirilmesi

4.1.5.1. FT-IR

Şekil 4.4. YO, YOK ve YOK/$MnFe_2O_4$'un FTIR spektrumlarını göstermektedir. YO'nun spektrumunda, 3285 cm^{-1}'de görülen pik hidroksil piki olup YO'nun selüloz yapısında bulunan O-H gerilimi ile ilişkilidir. 2918 ve 2851 cm^{-1}'de görülen pikler ise alifatik C-H geriliminden kaynaklanmaktadır. 1641 cm^{-1}'de gözlenen pik karbonil gruplarında bulunan C=O geriliminden kaynaklanmaktadır ve yapıda asetil türevleri, aldehit grupları gibi grupların varlığını göstermektedir. 1032 cm^{-1}'deki pik C-O gerilimine ait olup yapıda ester, anhidrit, alkol ve fenol gruplarının var olabileceği anlamına gelmektedir.

YOK'un spektrumunda, 1593 cm^{-1}'de görülen pik karbonil gruplarında bulunan C=O geriliminden kaynaklanmaktadır. 1385 cm^{-1}'deki pik genellikle biyokarbonların yüzeyinde bulunan C=C geriliminden kaynaklanmaktadır. YO ve YOK spektrumları karşılaştırıldığında 3285 cm^{-1}'deki kaybolan ve 1385 cm^{-1}'de oluşan yeni pikler, biyokarbonun başarılı bir şekilde sentezlendiğini göstermektedir. 1044 cm^{-1}'deki pik ise yapıda C-O bağlarının olduğu anlamına gelmektedir.

YOK/$MnFe_2O_4$'un spektrumunda, YOK spektrumunda görülen piklerden farklı olarak 625 cm^{-1}'de oluşan yeni pik, YOK yapısına yüklenen $MnFe_2O_4$ nanoparçacıklarının Fe-O bağından kaynaklanan gerilme titreşimlerine aittir.



Şekil 4.4. YO, YOK ve YOK/$MnFe_2O_4$'un FTIR spektrumları

4.1.5.2. Boehm Titrasyonu

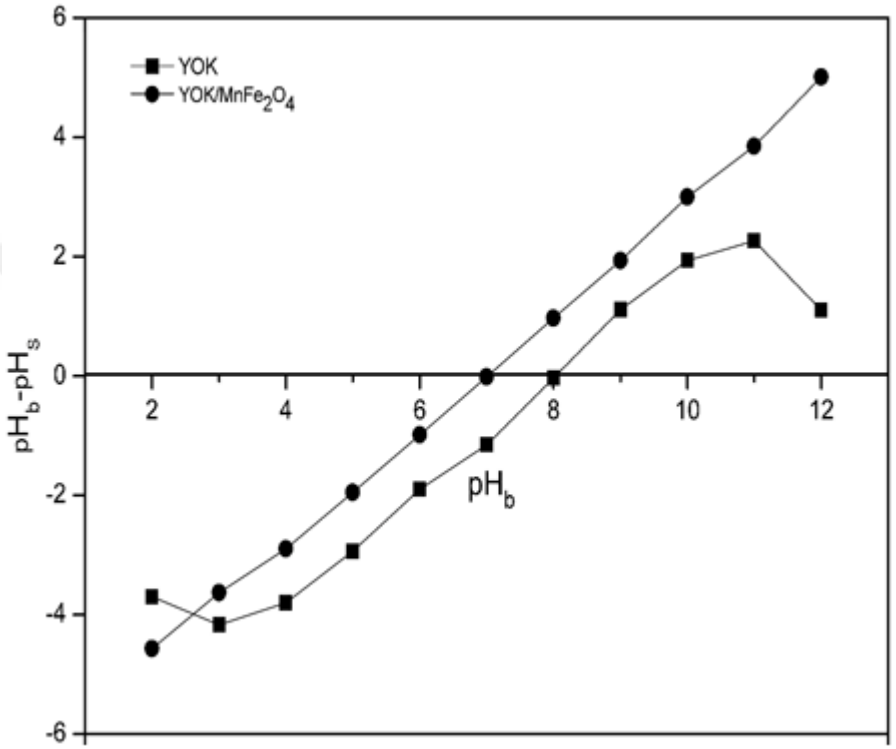
Çizelge 4.4 YOK ve YOK/$MnFe_2O_4$'ün Boehm titrasyonuyla belirlenen yüzey fonksiyonel gruplarının niceliğini göstermektedir. Belirlenen yüzey fonksiyonel grupların nicel değerlerine bakıldığında değerlerin birbirine oldukça yakın olduğu ve yüzeylerinde bazik grupların baskın olduğu görülmektedir. Ayrıca, YOK'un ve YOK/$MnFe_2O_4$'e dönüşümü sonrasında asidik grup miktarlarının kısmi ölçüde artmış ve bazik grup miktarları azalmıştır.

Çizelge 4.3. YOK ve YOK/$MnFe_2O_4$'ın yüzey nicel analiz sonuçları

	Fonksiyonel gruplar (meq/g)			**Toplam asitlik** (meq/g)	**Toplam baziklik** (meq/g)
	Karboksilik	**Fenolik**	**Laktonik**		
YOK	0.50	0.18	0.45	1.13	1.44
YOK/$MnFe_2O_4$	0.48	0.25	0.41	1.14	1.23

4.1.5.3. Yüzey Sıfır Yük pH (Ph_{SYN})

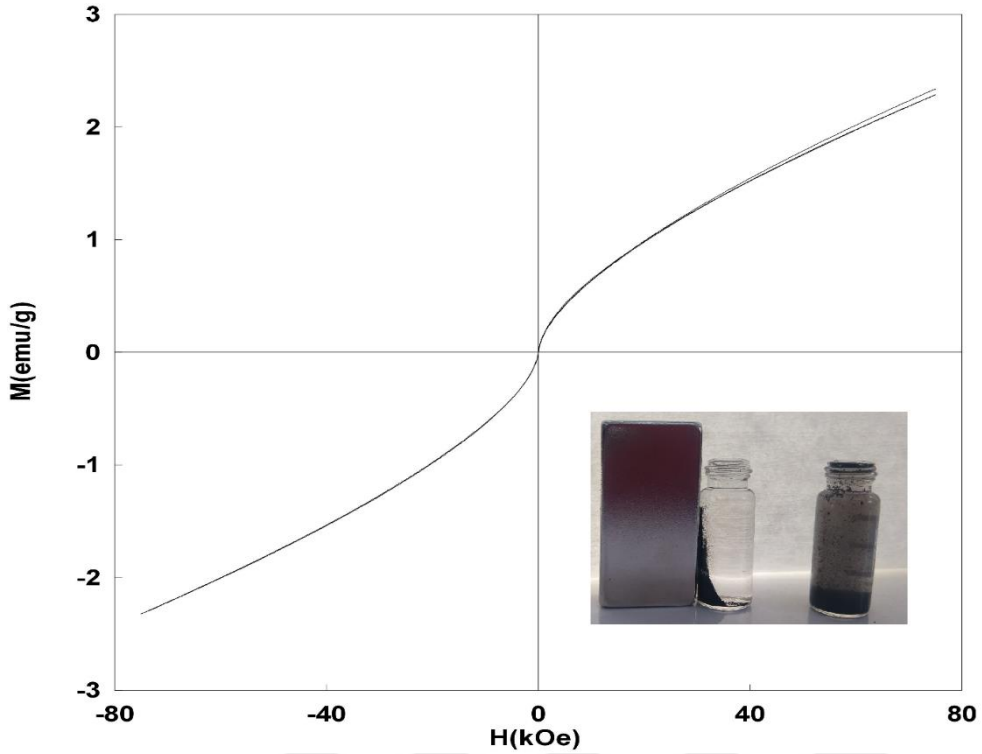
Şekil 4.5. YOK ve YOK/$MnFe_2O_4$ İlişkin pH_{SYN} çizimleri görülmektedir. Bu şekildeki eğrilerin pH_I kestiği yerlerden YOK ve YOK/$MnFe_2O_4$ İlişkin pH_{SYN} değerleri sırasıyla 8.0 ve 7.0 olarak belirlendi. Bu sonuçlarda Boehm titrasyon sonuçlarını desteklemektedir. Bu değerlerden YOK yüzeyi bazik ve YOK/$MnFe_2O_4$'ün ise nötr bir yüzeye sahip oldukları söylenebilir.



Şekil 4.5. YOK ve YOK/$MnFe_2O_4$ ilişkin pH_{SYN} çizimleri

4.2. Titreşimli Yüzey Manyetik (VSM) Analiz Sonucunun Değerlendirilmesi

YOK/$MnFe_2O_4$ ilişkin manyetik histerezis eğrileri *Şekil 4.6'*da verilmiştir. Bu şekilden, YOK/$MnFe_2O_4$'ün manyetik performans değerinin düşük (0.28 emu/g) olduğu görülmektedir. YOK/$MnFe_2O_4$'ün manyetik ayırabilme yeteneği de, adsorpsiyon sonrası YOK/$MnFe_2O_4$-Cu(II)/Pb(II) çözeltisi bırakılan cam kabın kenarına temas ettirilerek gerçekleştirildi. *Şekil.4.6'*nın iç kısmındaki resimde görüldüğü gibi çok kuvvetli olmamakla beraber siyah renkte olan YOK/$MnFe_2O_4$'ün çekildiği görülmektedir



Şekil 4.6. YOK/$MnFe_2O_4$'ün manyetik histerezis eğrisi

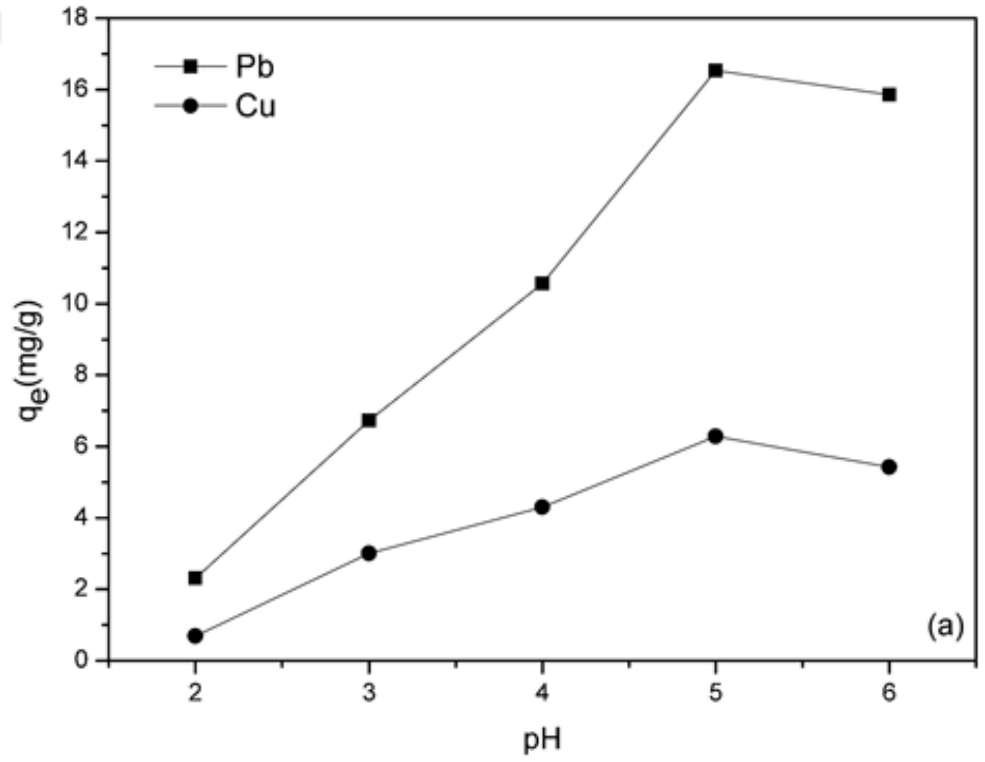
4.3. YOK ve YOK/$MnFe_2O_4$ Üzerinde Cu(II) ve Pb(II) İyonlarının Adsorpsiyon Sonuçlarının Değerlendirilmesi

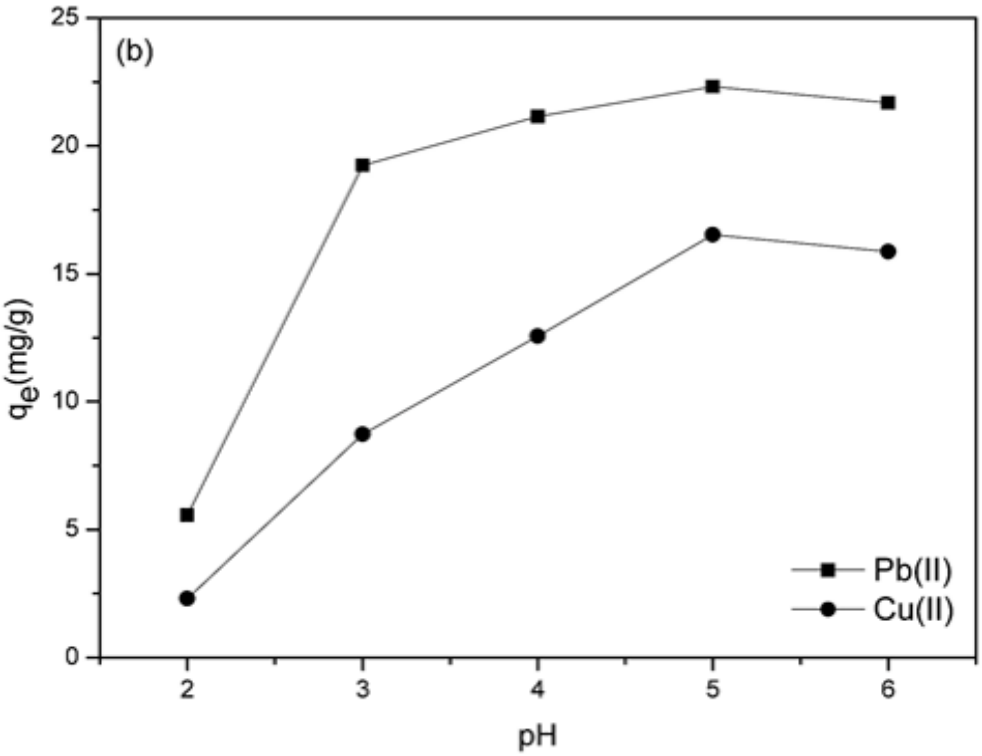
4.3.1. Cu(II) ve Pb(II) İyonlarının Adsorpsiyon Koşullarının Optimize Edilmesi

4.3.1.1. pH Etkisi

YOK ve YOK/$MnFe_2O_4$ üzerindeki Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonlarına pH etkisi çizimleri sırasıyla *Şekil 4.7a* ve *Şekil 4.7b'*de gösterilmiştir. Bu şekillerdeki çizimlerden, pH 2 ve 5 arasında YOK üzerinde Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının adsorplanan miktarlarının sırasıyla 0.69 mg/g'dan 6.28 mg/g'a ve 2.31 mg/g' dan 16.53 mg/g'a ve YOK/$MnFe_2O_4$ üzerinde ise Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının adsorplanan miktarlarının sırasıyla 2.31 mg/g'dan 11.53 mg/g'a ve 5.56 mg/g'dan 2..31 mg/g'a arttıkları görülmektedir. Her iki adsorplayıcıda her iki metal iyonları için düşük pH'da düşük adsorpsiyon göstermesi ya ortamda bol miktarda bulunan hidrojen iyonlarının (H^+), pozitif yüklü metal iyonları ile yüzeydeki negatif yüklü tutunma yerlerine tutunmak için yarışması veya adsorplayıcıların belirlenen pH_{SYN}'lerinden (YOK için 8.0 ve YOK/$MnFe_2O_4$ için 7.0) düşük *pH*'lardaki adsorpsiyon çalışıldığında

adsorplayıcı yüzeyleri pozitif yüklü olduğundan pozitif yüklü metal iyonlarının itilmesi neden olabilir. pH 5'e kadar her iki adsorplayıcı üzerinde her iki metal iyonlarının adsorpsiyonunun artması ise, artan *pH* ile azalan H^+ iyonları ile metal iyonlarının yarışmalı tutunmasının azalması ve adsorplayıcıların pH_{SYN}'lerine yaklaştıkça yüzeyin gittikçe negatifleşme oranının artmasından kaynaklanmaktadır. *pH* 5'den daha yüksek *pH* değerlerinde Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonunun azalması sırasıyla Cu(II) iyonlarının, $Cu(OH)$, $Cu(OH)_2$, Cu(OH)$^-$ $Cu(OH)_3^-$, $Cu(OH)_4^{2-}$ şeklinde hidroksitleri halinde çökmesinden (Özçimen ve ark. 2009) ve Pb(II) iyonlarının ise, solvatasyonu, hidrolizi ve polimerleşmeleri (Stumm ve Morgan 1996) neden olabilir. Bundan dolayı, daha ileri çalışmalar için en uygun pH olarak 5 seçildi.

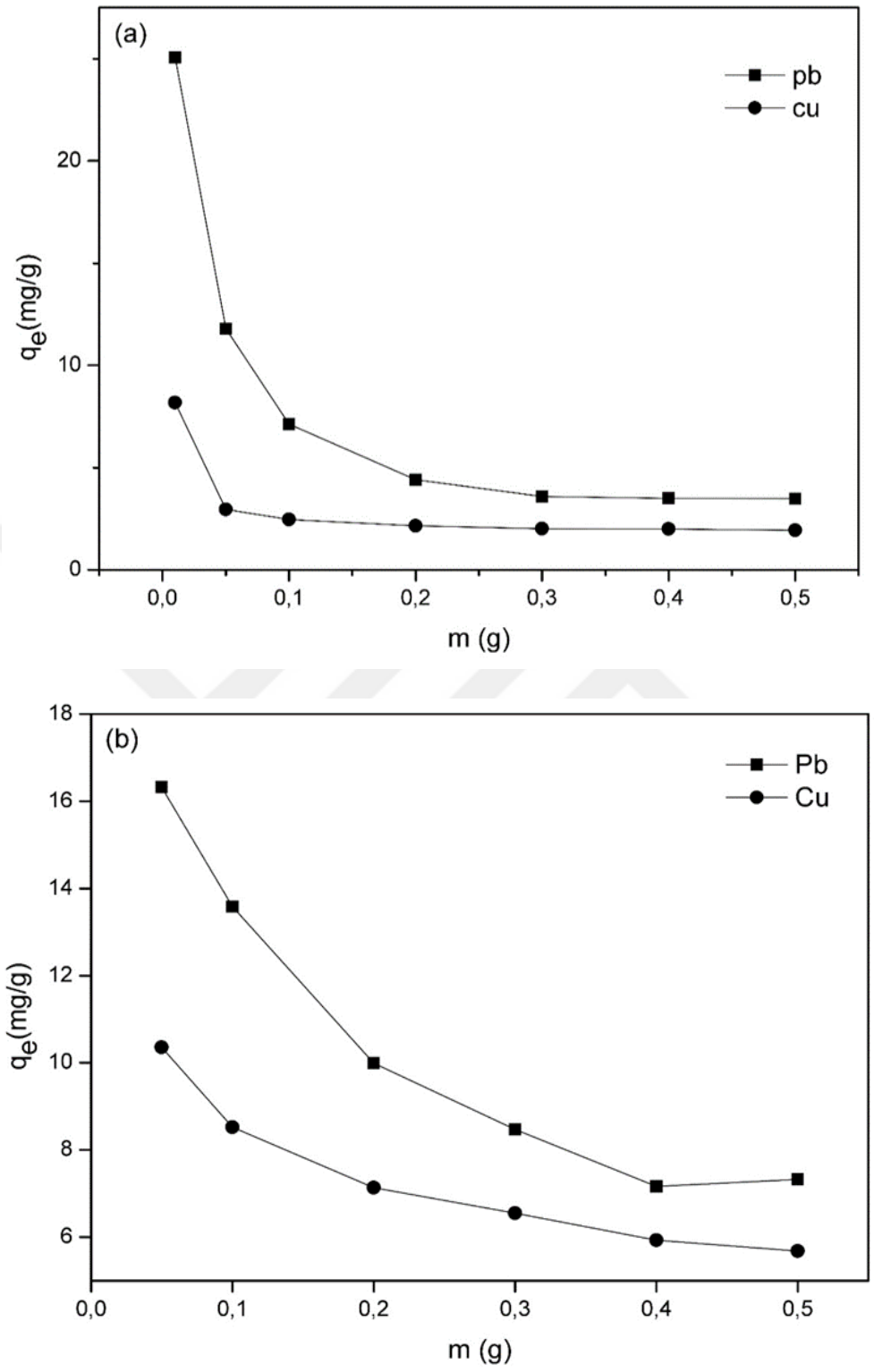




Şekil 4.7. Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının YOK(a) ve YOK/$MnFe_2O_4$ (b) üzerindeki adsorpsiyonlarına pH etkisi çizimleri

4.3.1.2. Adsorplayıcı Miktarının Etkisi

YOK ve YOK/$MnFe_2O_4$ üzerindeki Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonlarına YOK ve YOK/$MnFe_2O_4$ miktarlarının etkisi çizimleri sırasıyla *Şekil 4.8a* ve *Şekil 4.8b'*de gösterilmiştir. Bu şekillerdeki çizimlerden, her iki adsorplayıcının miktarları 0.01 g'dan 0.5 g'a artırıldığında YOK üzerinde Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının adsorplanan miktarlarının sırasıyla 8.17 mg/g'dan 1.93 mg/g'a ve 25.07 mg/g' dan 3.48 mg/g'a ve YOK/$MnFe_2O_4$ üzerinde ise Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının adsorplanan miktarlarının sırasıyla 10.35 mg/g'dan 5.68 mg/g'a ve 16.32 mg/g'dan 7.32 mg/g'a azaldıkları görülmektedir. Bu azalmaların YOK ve YOK/$MnFe_2O_4$'un miktarları arttıkça, yüzeylerinin üst üste örtüşmesi sonucu metal iyonlarının tutunacakları aktif merkezlerin azalması neden olabilir (Xiao ve ark. 2012). Böylece, ileri çalışmalar için her iki adsorplayıcı için en uygun doz 0.05 g seçildi.



Şekil 4.8. Cu(II) ve Pb(II) adsorpsiyonları üzerinde YOK(a) ve YOK/$MnFe_2O_4$(b) miktarlarının etkisi çizimleri

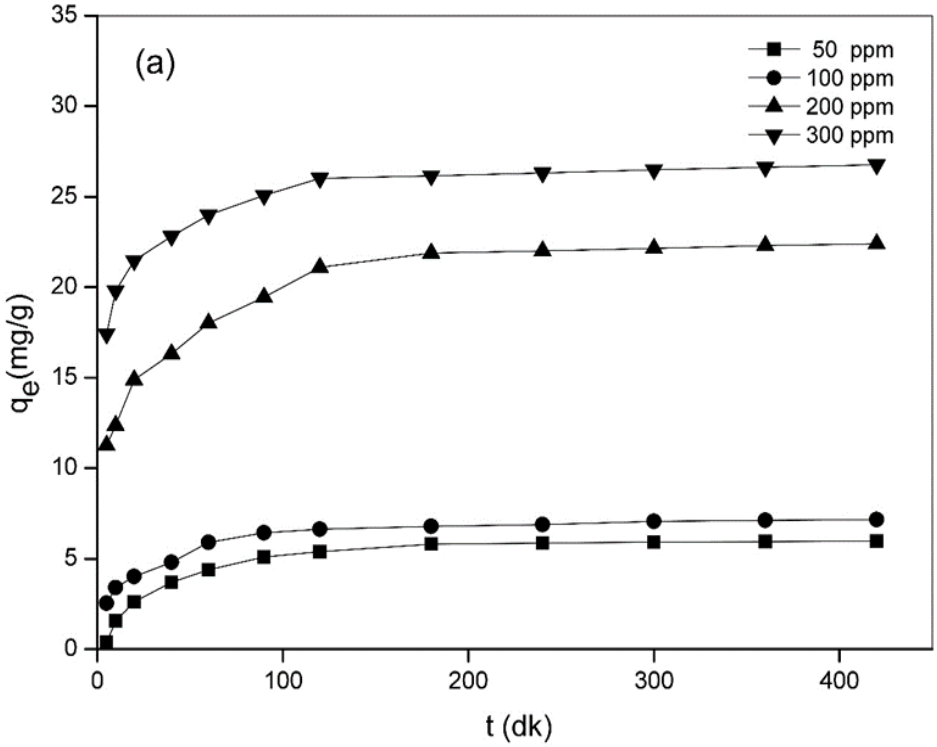
4.3.1.3. Başlangıç Derişimi ve Denge Temas Süresinin Etkisi-Kinetik Modelleme ve Difüzyon Mekanizması

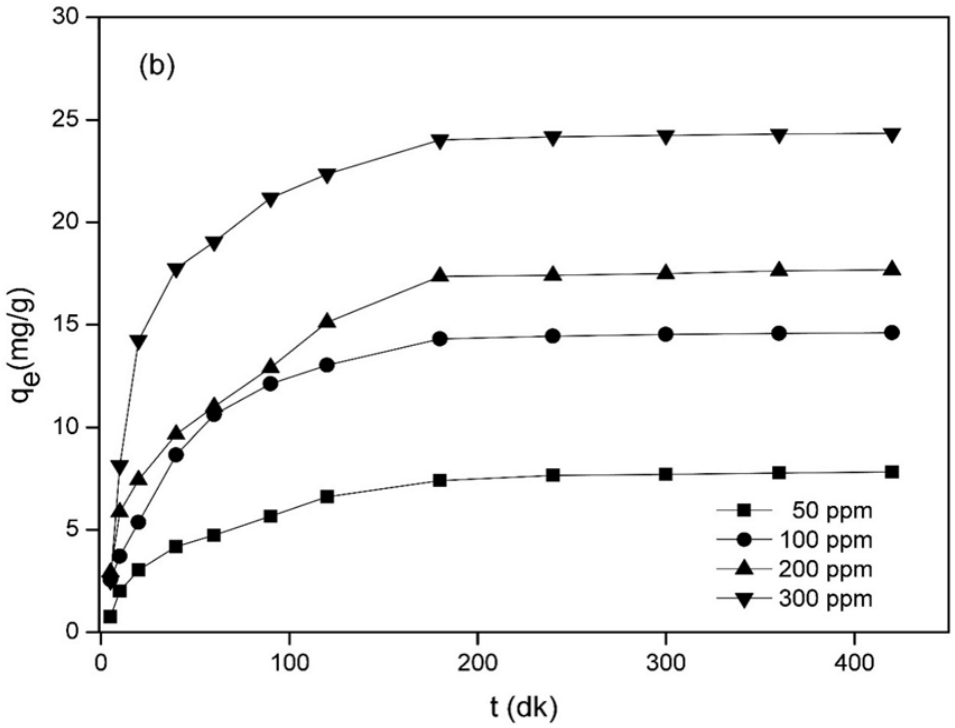
Şekil 4.9 YOK ve YOK/$MnFe_2O_4$ üzerinde Cu(II) ve Pb(II) iyonları adsorpsiyonuna metal iyonları başlangıç derişimleri ve temas sürelerinin etkisi grafiklerini göstermektedir. Bu grafiklerden, her iki metal iyonlarının başlangıç derişimlerinin artmasıyla adsorplanan miktarlarının arttığı görülmektedir. Bu artma, büyük olasılıkla başlangıç derişimlerinin artışı ile kütle transferinin yürütücü kuvvetinin daha etkin hale gelmesi neden olabilir (Santhi ve ark. 2010). Ayrıca, *Şekil 4.9*'dan her iki Adsorplayıcı üzerinde her iki metal iyon adsorpsiyonlarının başlangıçta hızlı sonradan aşamalı olarak azaldıkları görülmektedir. Başlangıçta, adsorplanan miktarlarının hızlı olmaları yüzeydeki tutunma yerlerinin fazlalığından, zamanla azalması ise tutunma yerlerinin azlığından dolayı olabilir (Santhi ve ark. 2010). *Şekil 4.9'*daki grafiklerden, her iki metal iyonunun 50, 100, 200 ve 300 mg/g başlangıç derişimlerindeki temas süreleri göz önünde bulundurularak, izoterm çalışmaları için YOK-Cu(II), YOK-Pb(II), YOK/$MnFe_2O_4$-Cu(II) ve YOK/$MnFe_2O_4$-Pb(II) adsorpsiyon sistemlerinde etkileşimlerin tamamlanmasına imkan vermek için denge temas süreleri 5 saat olarak belirlenlendi.

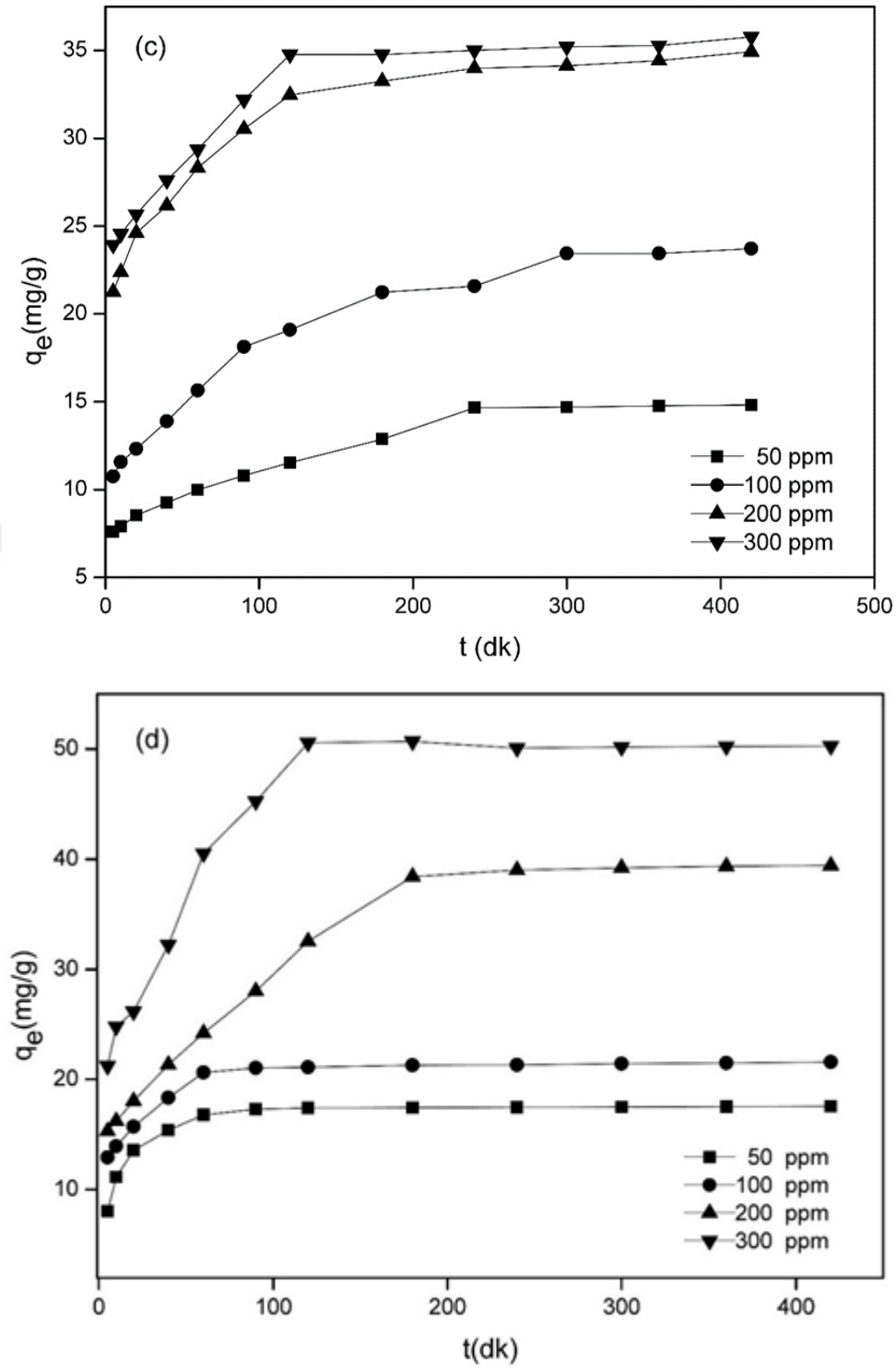
Her iki Adsorplayıcının her iki metal adsorpsiyonlarına ilişkin Şekil 4.9'daki kinetik grafiklerin çiziminde kullanılan kinetik verilerin, Lagergren, Ho-McKay ve Weber-Morris kinetik modellerin çizgisel denklemlerinde (*Denk. 1.2, Denk.1.4 ve Denk. 1.5*) değerlendirilmesiyle elde edilen çizgisel kinetik çizimleri sırasıyla *Şekil 4.10, Şekil 4.11 ve Şekil 4.12'*de verilmiştir. Bu şekillerdeki çizgisel çizimlerin eğim ve kayma değerlerinden kinetik parametreler ve kinetik modellere uygunluğunu tespit etmek için bu çizgisel çizimlere ilişkin korelasyon katsayıları, R^2 değerleri belirlendi (*Çizelge 4.4*). Bu çizelgeden, her iki adsorplayıcı üzerinde her iki metal iyonların adsorpsiyonuna ilişkin kinetik çizimlerden belirlenen yüksek R^2 değerli Ho-McKay kinetik modeline uyduğu görülmektedir. Bunu, *Çizelge 4.4*'de yer alan kinetik modellere ilişkin hesaplanan q_e ($q_{e,h}$) ile deneysel q_e ($q_{e,d}$) değerleri karşılaştırıldığında, Ho-McKay kinetik modelinde birbirine daha yakın olması da Ho-McKay kinetik modeline uyduğunu desteklemektedir (Güzel ve ark. 2015). Bundan başka, *Çizelge 4.6'*daki her iki adsorplayıcı üzerinde her iki metal iyonların adsorpsiyonuna ilişkin hız sabitlerinin başlangıç derişimleri arttıkça azaldığı görülmektedir. Bu azalma büyük bir olasılıkla

derişimin artması ile birim hacimdeki artan metal iyonlarının birbirini engelleyerek yüzeye yönelimlerindeki zorluklar nedeniyle gecikmeden kaynaklanmaktadır.

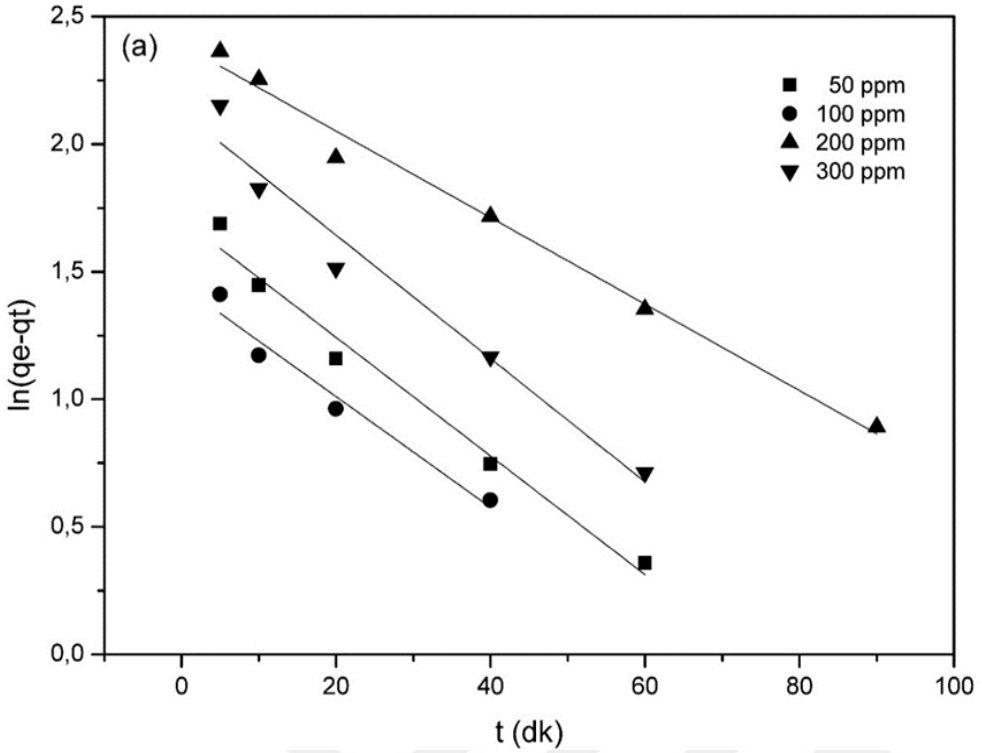
Şekil 4.12, kinetik verilerden (*Şekil 4.9*) yararlanarak her iki adsorplayıcı üzerine her iki metal iyonlarının adsorpsiyon süreçleri esnasında difüzyon mekanizmasını açıklamak için çizilen Weber-Morris çizimlerini göstermektedir. Bu çizimlerden, orijinden geçmeyen iki aşamalı bir mekanizma üzerinden yürüdüğü görülmektedir. Bu çizimlerin orijinden geçmemesi metal iyonlarının difüzyonunda belirleyici sadece parçacık içi difüzyon değil, sınır tabaka kontrollü olduğu da söylenebilir. *Şekil 4.12'*deki çizimlerin ikinci aşamanın eğim ve kaymalarından belirlenen k_{id} ve *I*' değerleri *Çizelge 4.4*'de verilmiştir. Bu çizelgeden görüldüğü gibi, başlangıç derişimi arttıkça sınır tabaka kalınlığını gösteren *I* değerlerinin artmaktadır. Bu artma her iki adsorplayıcı üzerinde her iki metal iyonunun adsorpsiyonunda sınır tabaka kalınlığının etkili olduğunu ve bu da, başlangıç derişimi arttıkça difüzyon hız sabitini ifade eden k_{id} değerleri azalmasına neden olmaktadır (Khaled ve ark. 2009).

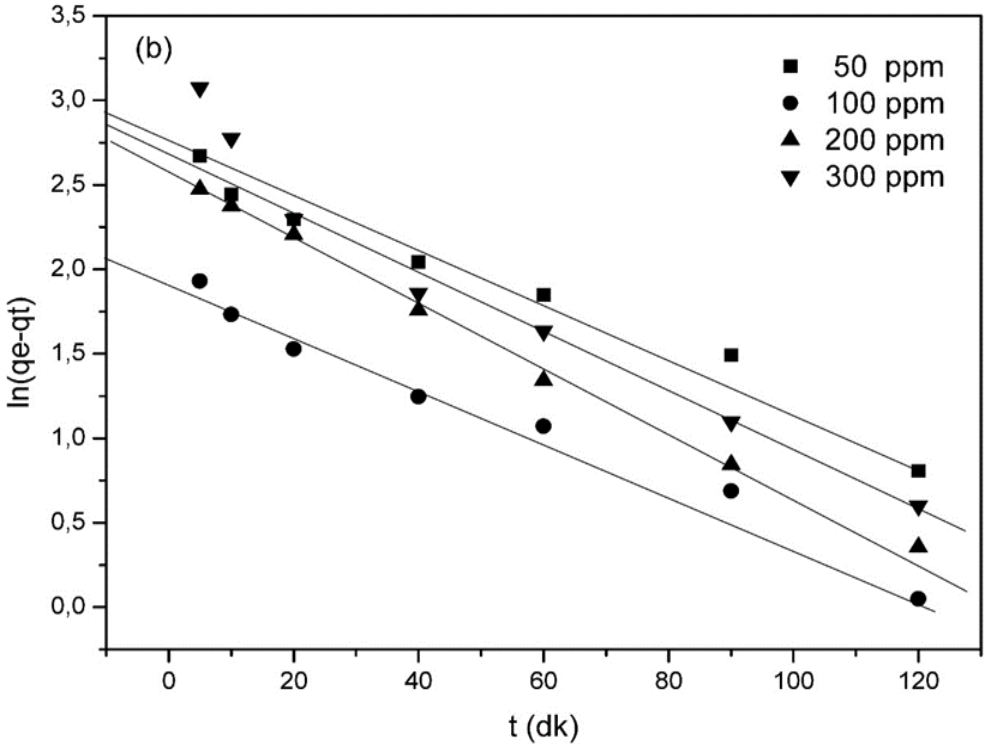

(a)
50 ppm
100 ppm
200 ppm
300 ppm
q_e(mg/g)
t (dk)
0
5
10
15
20
25
30
35
0
100
200
300
400

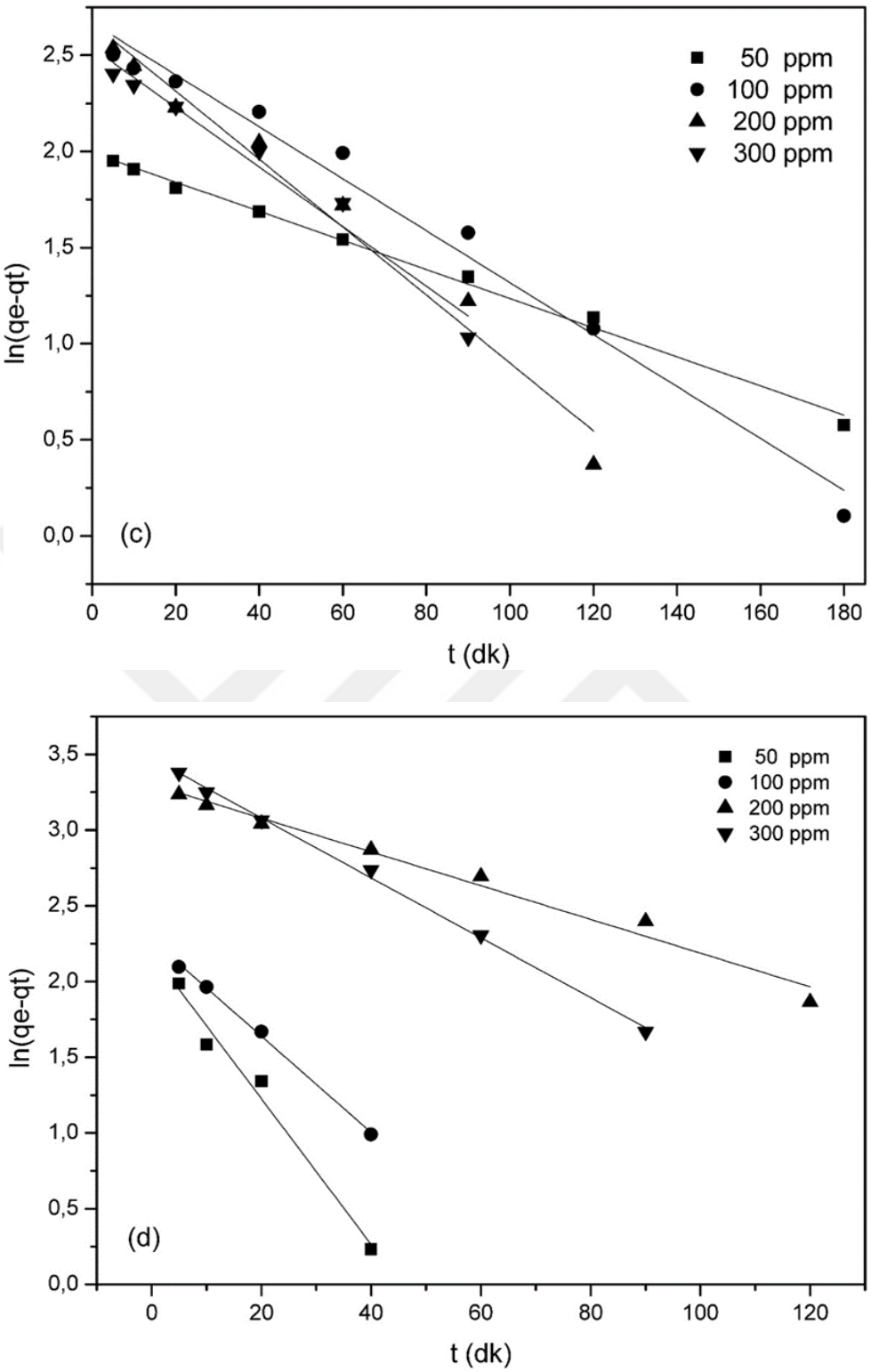

(b)
50 ppm
100 ppm
200 ppm
300 ppm
q_e(mg/g)
t (dk)
0
5
10
15
20
25
30
0
100
200
300
400



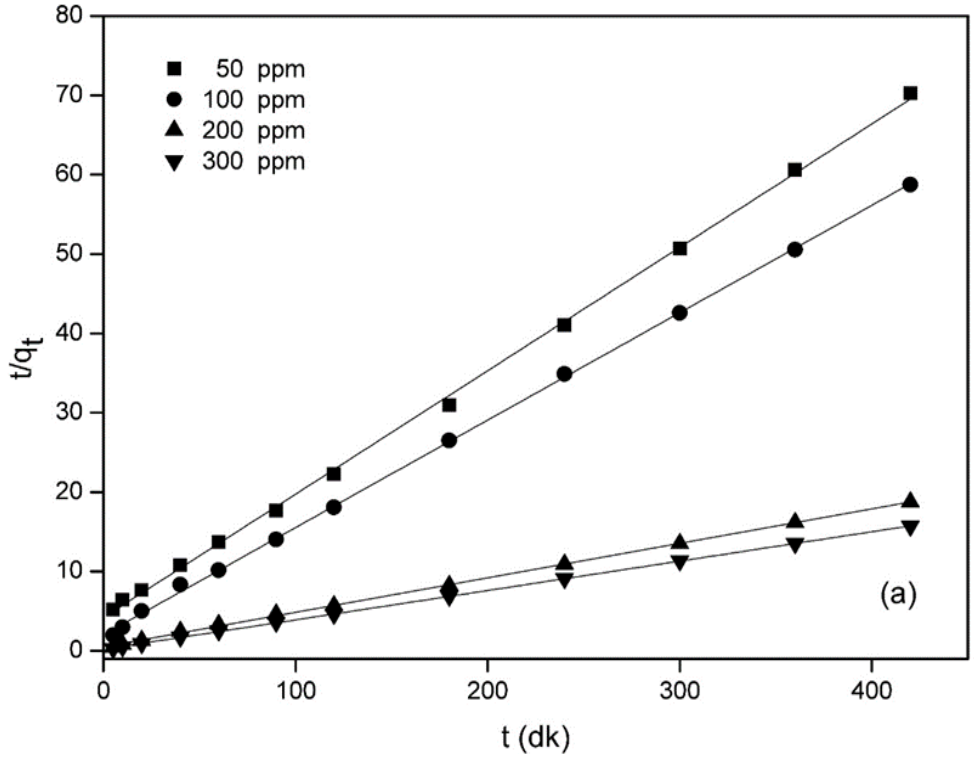
Şekil 4.9. YOK ve YOK/$MnFe_2O_4$ üzerinde Cu(II) (a,c) ve Pb(II) (b,d) iyonları adsorpsiyonlarına ilişkin başlangıç derişimi ve denge süresi etkisi çizimleri

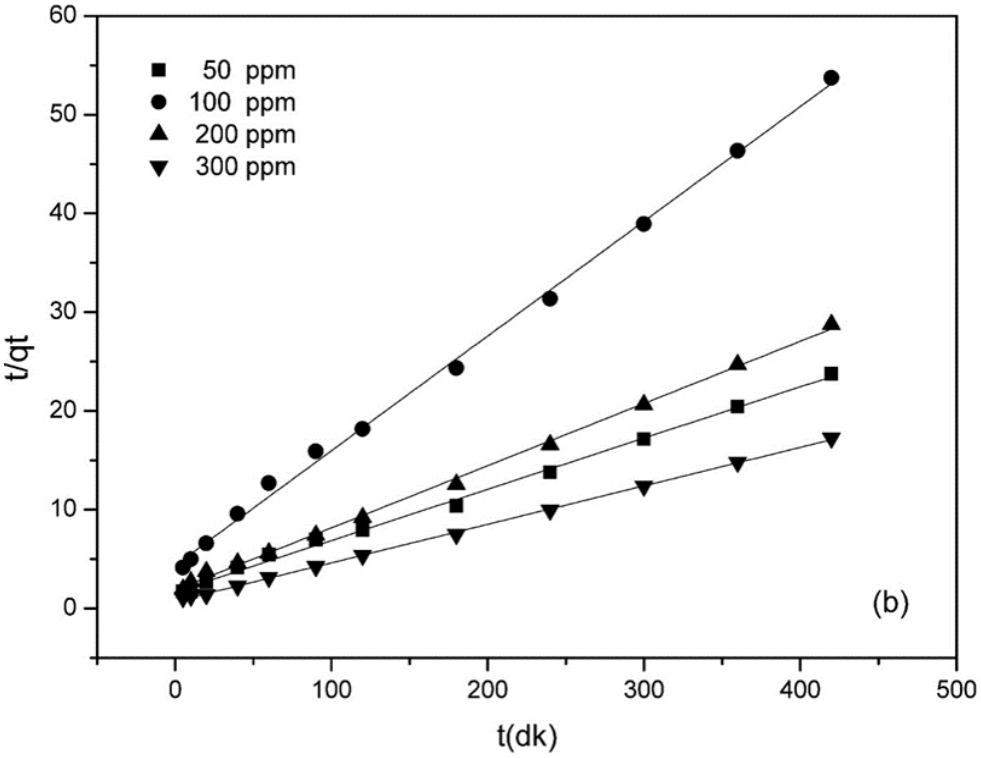

(a)
50 ppm
100 ppm
200 ppm
300 ppm
ln(qe-qt)
t (dk)
2,5
2,0
1,5
1,0
0,5
0,0
0
20
40
60
80
100

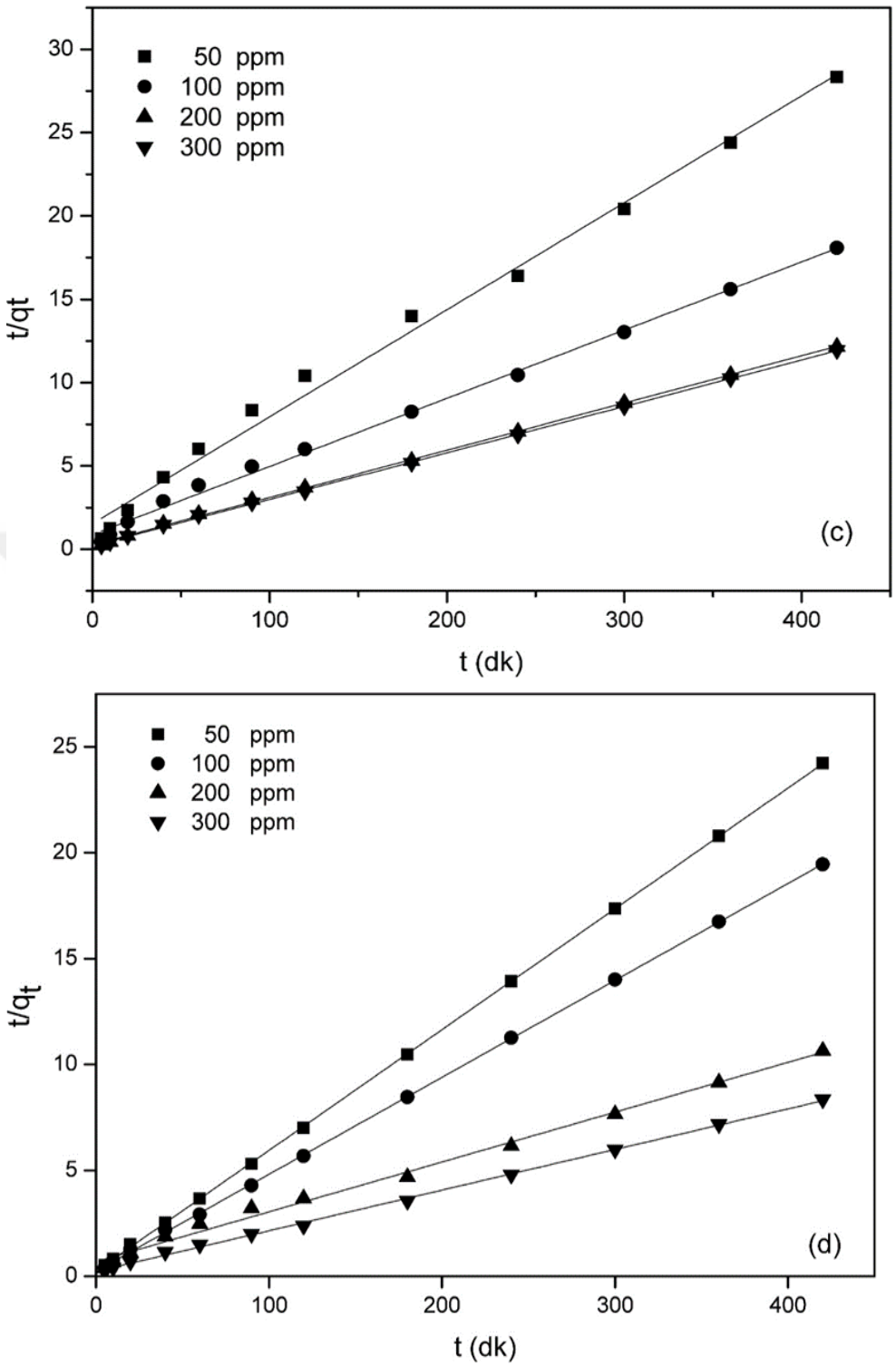

(b)
50 ppm
100 ppm
200 ppm
300 ppm
ln(qe-qt)
t (dk)
3,5
3,0
2,5
2,0
1,5
1,0
0,5
0,0
0
20
40
60
80
100
120



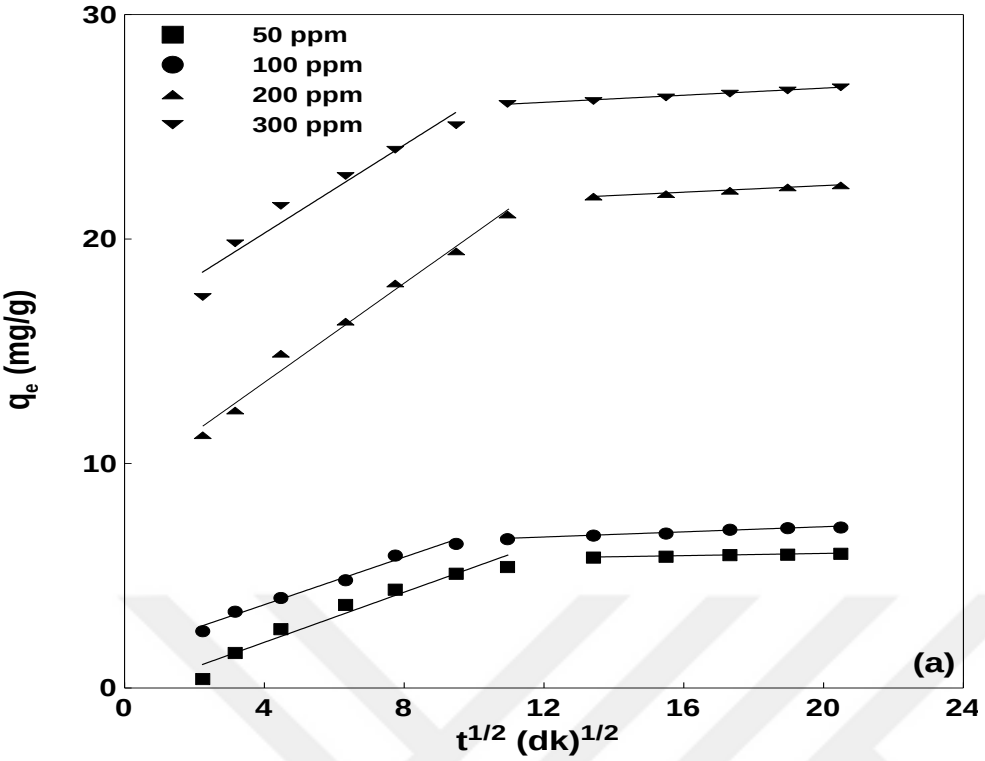
Şekil 4.10. YOK ve YOK/$MnFe_2O_4$ üzerinde Cu(II) (a,c) ve Pb(II) (b,d) iyonları adsorpsiyonlarına ilişkin çizgisel Lagergren kinetik çizimleri

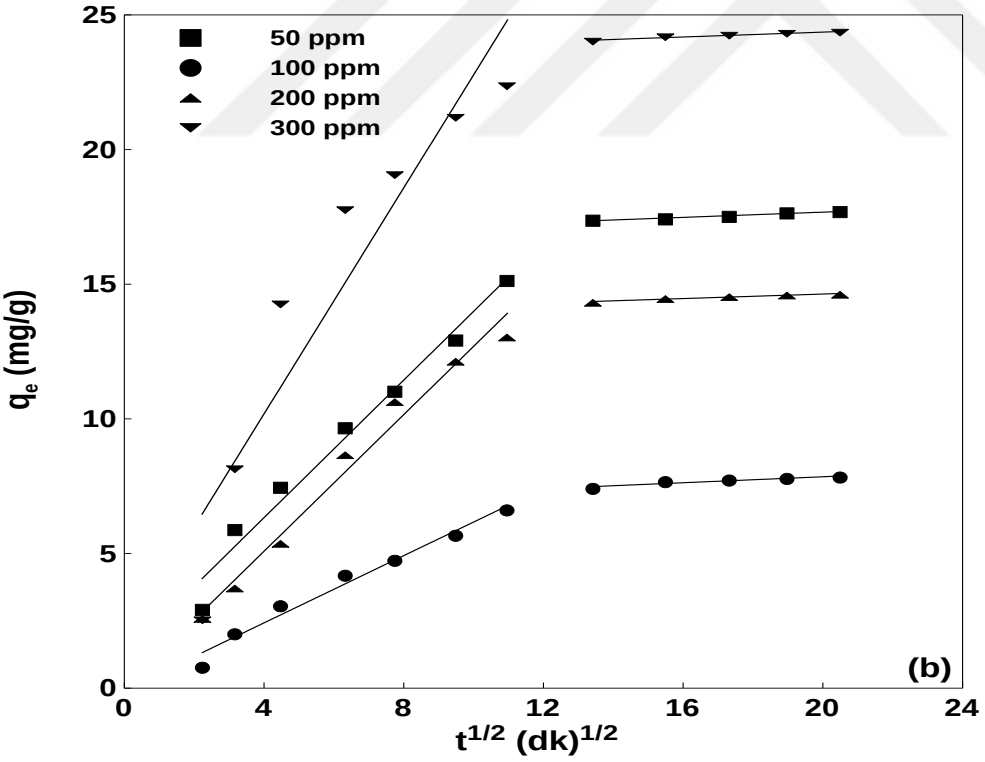

50 ppm
100 ppm
200 ppm
300 ppm
t/qt
t (dk)
(a)

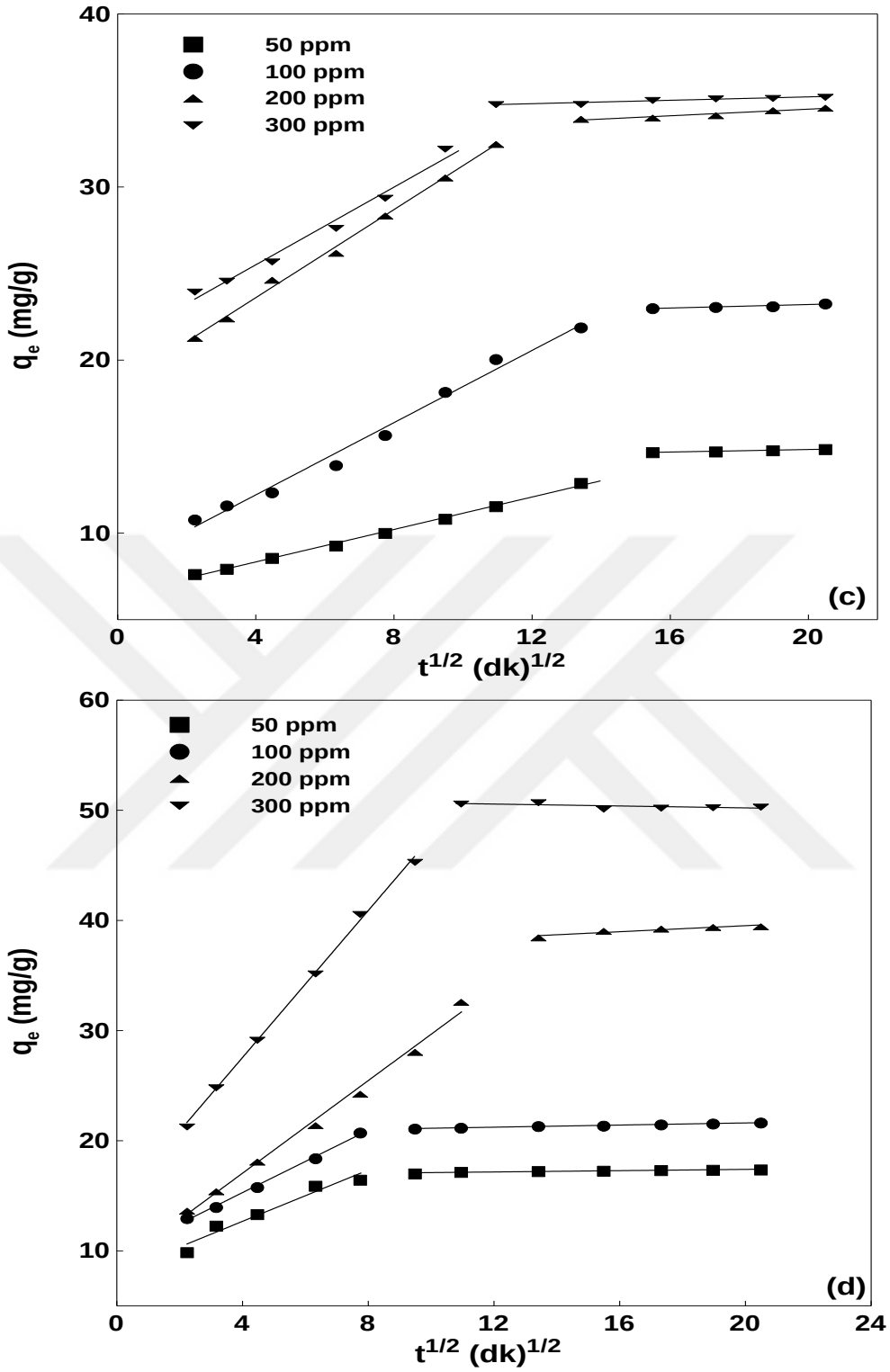

50 ppm
100 ppm
200 ppm
300 ppm
t/qt
t(dk)
(b)



Şekil 4.11. YOK ve YOK/$MnFe_2O_4$ üzerinde Cu(II) (a,c) ve Pb(II) (b,d) iyonları adsorpsiyonlarına ilişkin çizgisel Ho-McKay kinetik çizimleri


50 ppm
100 ppm
200 ppm
300 ppm
q_e (mg/g)
$t^{1/2}$ (dk)$^{1/2}$
(a)


50 ppm
100 ppm
200 ppm
300 ppm
q_e (mg/g)
$t^{1/2}$ (dk)$^{1/2}$
(b)



Şekil 4.12. YOK ve YOK/$MnFe_2O_4$ üzerinde Cu(II) (a,c) ve Pb(II) (b,d) iyonları derişimlerindeki adsorpsiyonlarına ilişkin çizgisel Weber-Morris kinetik çizimleri

Çizelge 4.4. YOK ve YOK/$MnFe_2O_4$ üzerinde Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının değişik başlangıç derişimlerindeki adsorpsiyonlarına İlişkin kinetik parametreler

C_o	$q_{e,d}$	Lagergren			Ho-Mckay			Weber-Morris		
(mg/L)	(mg/g)	$q_{e,h}$ (mg/g)	k_1x10^{-2} (1/dk)	R^2	$q_{e,h}$ (mg/g)	k_2x10^{-3} (g/mg dk)	R^2	k_{id} (mg/g $dk^{1/2}$)	I (mg/g)	R^2
YOK-Cu(II)										
50	15.81	5.51	2.42	0.9825	15.57	9.15	0.9933	0.98	0.23	0.9948
100	16.79	4.24	2.32	0.9825	16.42	7.15	0.9996	0.56	1.56	0.9842
200	21.89	10.91	2.17	0.9893	22.99	6.73	0.9993	0.53	1.79	0.9694
300	26.02	8.39	1.69	0.9657	27.02	2.59	0.9999	0.48	6.29	0.9412
YOK-Pb(II)										
50	17.36	6.26	2.01	0.9774	19.30	3.09	0.9969	2.10	0.04	0.9783
100	17.40	12.26	1.87	0.9722	18.61	3.03	0.9979	1.27	0.10	0.9773
200	23.31	14.72	1.49	0.9966	24.87	2.12	0.9986	0.62	1.18	0.9803
300	24.01	18.06	1.45	0.9587	25.64	2.08	0.9995	0.61	1.73	0.8761
YOK/$MnFe_2O_4$-Cu(II)										
50	14.65	7.33	7.62	0.9946	15.57	3.75	0.9932	1.27	6.44	0.9968
100	22.97	14.42	1.77	0.9838	24.45	2.94	0.9968	1.12	7.99	0.9875
200	33.91	14.40	1.55	0.9775	35.34	2.69	0.9994	1.04	18.47	0.9967
300	34.76	12.67	1.35	0.9713	35.84	1.91	0.9995	0.47	20.97	0.9425
YOK/$MnFe_2O_4$-Pb(II)										
50	17.12	8.93	4.47	0.9817	17.54	13.76	1.0000	3.33	7.95	0.9478
100	20.65	9.74	3.18	0.9979	21.84	8.86	0.9997	2.10	8.55	0.9970
200	38.41	27.16	1.98	0.9818	42.55	1.80	0.9948	1.41	9.56	0.9935
300	50.57	32.31	1.11	0.9977	52.08	1.60	0.9989	1.16	14.10	0.9983

4.4.1.4. Sıcaklık Etkisi - İzoterm Modelleme

Şekil 4.13 YOK ve YOK/$MnFe_2O_4$ üzerinde değişik sıcaklıklardaki Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının adsorpsiyon izotermlerini göstermektedir. Bu şekildeki izoterm eğrilerinden, sıcaklığın 20 ^oC'den 50 ^oC'ye artmasıyla YOK üzerinde Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının adsorplanan miktarları sırasıyla 16.42 mg/g'dan 23.45 mg/g'a ve 18.22 mg/g'dan 33.25 mg/g'a, YOK/$MnFe_2O_4$ üzerinde ise Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının

adsorplanan miktarlarının sırasıyla 26.13 mg/g'dan 44.35 mg/g'a ve 79.18 mg/g'dan 119.44 mg/g'a arttıkları görülmektedir. Bu artma, büyük olasılıkla sıcaklık artışı ile metal çözeltilerinin vizkozluğunun azalması nedeniyle hareketliği artan metal iyonlarının çözeltiden adsorplayıcı yüzeyi ve gözeneklerdeki aktif merkezlere taşınan iyon sayılarının artmasından kaynaklanıyor olabilir. Ayrıca, sıcaklıkla her iki metal iyonunun her iki adsorplayıcı üzerindeki adsorplanan miktarlarının artması, adsorpsiyon süreçlerinin endotermik olduğunu göstermektedir.

Şekil 4.13'daki her iki adsorplayıcı üzerindeki her iki metal iyonunun değişik sıcaklıktaki adsorpsiyon izoterm verilerinin Freundlich ve Langmuir çizgisel denklemlerinde (*Denk. 1.9 ve Denk. 1.10*) değerlendirilmesi ile *Çizelge 4.5'*de verilen izoterm parametreleri ile R_L ve R^2 değerleri belirlendi. Bu çizelgedeki, R^2 değerlerinden, incelenen tüm sıcaklıklarda Langmuir izoterm modeli, Freundlich izoterm modelinden daha yüksek R^2 değerlerine sahip olduğundan her iki adsorplayıcı üzerindeki her iki metal iyonları adsorpsiyonunun Langmuir izoterm modeline uyduğu görülmektedir. Ayrıca, her iki adsorplayıcı üzerindeki her iki metal iyonlarının adsorpsiyonlarına ilişkin adsorplananın adsorplanma eğilimi ile ilgili *b'* Langmuir izoterm parametrelerinin sıcaklığın artmasıyla arttığı görülmektedir. Bu, her iki adsorplayıcı üzerinde her iki metal iyonu adsorpsiyonlarının yüksek sıcaklıkta istemli olduklarını göstermekte ve bu da sıcaklığın 20 ^{o}C'den 50 ^{o}C'ye artmasıyla YOK üzerinde Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının q_m' değerlerinin sırasıyla 15.34 mg/g'dan 24.21 mg/g'a ve 30.39 mg/g'dan 50.25 mg/g'a, YOK/$MnFe_2O_4$ üzerinde ise Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının q_m' değerlerinin sırasıyla 19.72 mg/g'dan 30.96 mg/g'a ve 90.09 mg/g'dan 129.87 mg/g'a artmalarını desteklemektedir (*Çizelge.4.5*). Her iki adsorplayıcının her iki metal iyonunu farklı miktarlarda adsorplaması adsorplayıcının gözenek karakteristikleri ve yüzey kimyasal özelikleri yanı sıra metallerin moleküler ağırlığına, çözünürlüğü, standart indirgenme elektrot potansiyeline, hidratize olmuş atom yarıçapına ve elektronegatifliği gibi özeliklerine de bağlıdır. Pb(II) iyonlarının, Cu(II) iyonlarından daha fazla adsorplanmasını, *Çizelge 3.1*'de verilen özellikler ve her iki adsorplayıcının yüzey ve gözenek özellikleri göz önünde bulundurarak olası nedenleri açıklayabiliriz. Şöyleki; 1) Pb' nun molekül ağırlığı (207.2 g/mol), Cu' nunkinden (63.55 g/mol) daha büyüktür. Molekül ağırlığı büyük olanın yüzeye yöneliminin daha fazla olması, 2) Pb' nin indirgenme elektrot potansiyeli (-0.130 eV), Cu'ınkinden (0.342 eV) daha düşüktür. Buna göre, Pb'nin indirgenme eğilimi Cu'ınkinden daha azdır. Bundan dolayı, Pb'

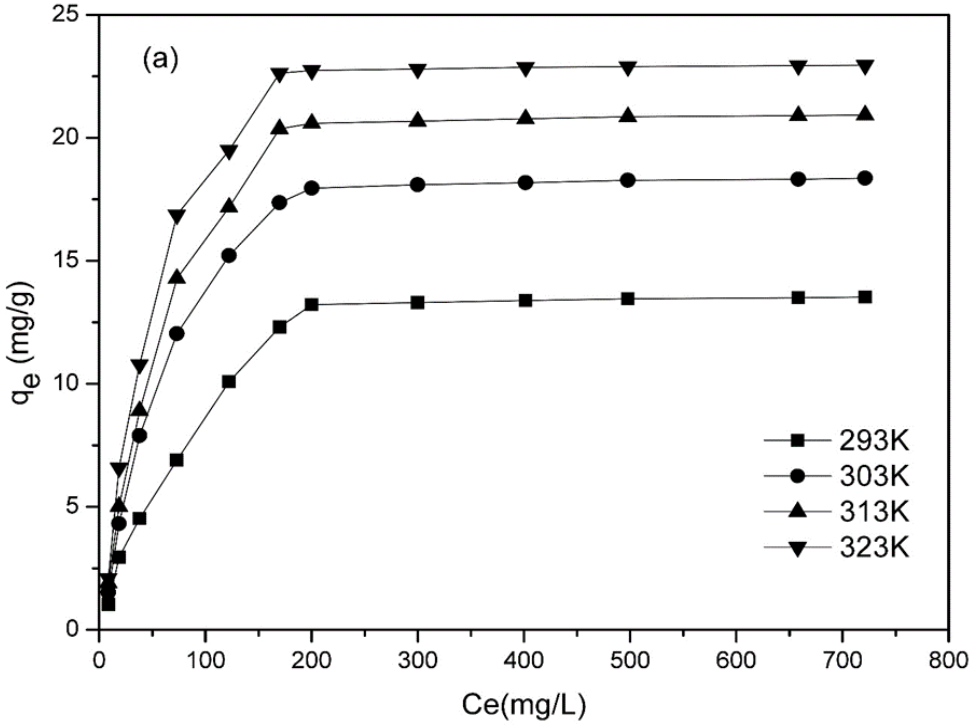
Cu'ya göre adsorplayıcı yüzeyindeki negatif yükü alıp metalik hale geçme yerine elektrostatik çekim kuvvetleri ile bağlanması, 3) Pb' nin hidratize olmuş halinin iyon yarıçapı (0.401 nm), Cu'nunkinden (0.419 nm) daha küçüktür. Her ikisi de her iki adsorplayıcının sahip oldukları gözeneklere (YOK için D_p 2.34 nm ve YOK/$MnFe_2O_4$ için D_p 7.90) girebilir. Ancak, Cu'nun giremediği gözeneklere Pb' girebilmesi, 4) Pb' nin elektronegatifliği (2.33 Pauling), Cu'nunkinden (1.90 Pauling) daha büyüktür. Buna göre, yüzeydeki negatif yüklü gruplar tarafından Pb'nun Cu'dan daha fazla çekilebilmesi, 5) Çalışmada metal çözeltilerinin hazırlanmasında kullanılan $Pb(NO)_3$ ve $Cu(NO)_3$' ün 100 gram suda 1atm ve 30 ^oC' de sırasıyla 54.3 g ve 156.0 g' dır. Çözeltiden adsorpsiyonda çözünürlük fazla olan adsorplananların adsorpsiyonları azdır. Pb' nitratlı bileşiğinin çözünürlüğü Cu'nunkinden daha az olduğundan Pb'nin Cu'a göre çözeltiden adsorplayıcı yüzeyine yönelimi daha fazla olması neden olabilir.

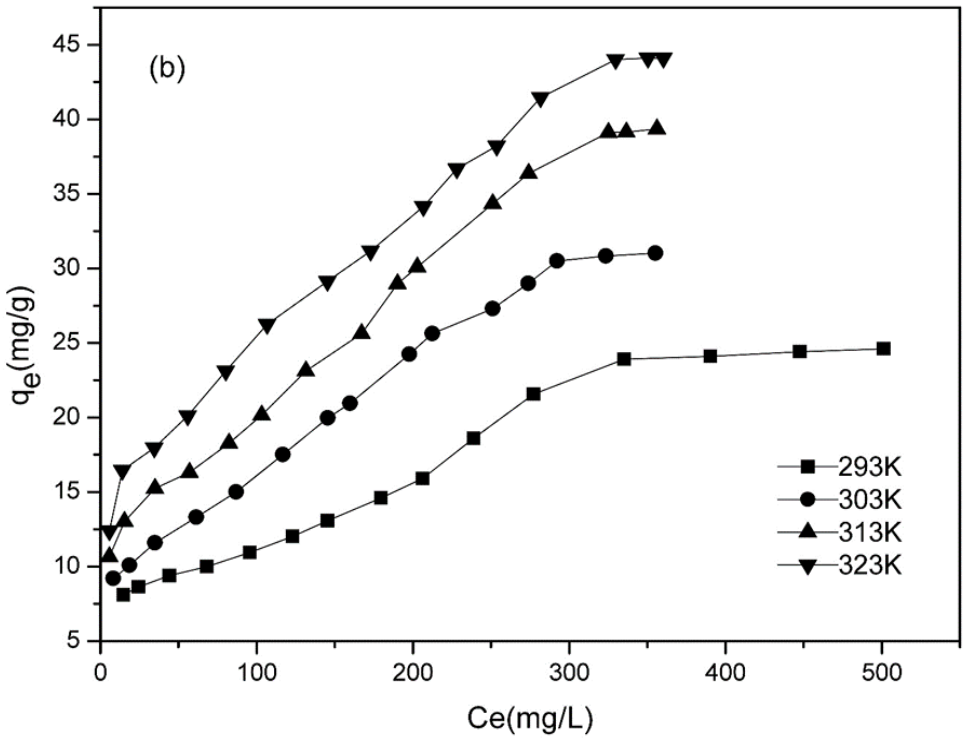
Ayrıca, *Çizelge 4.7'*de her iki adsorplayıcı üzerinde her metal iyonunun farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyonlarına ilişkin langmur çizgisel izotermlerinden belirlenen *b*sabitlerinin *Denk. 1.8*'de değerlendirilerek hesaplanan R_L değerlerinin 0 ile 1 arasında olması adsorpsiyonlarının elverişli olduklarını göstermektedir. Sıcaklık arttıkça, YOK üzerinde Cu(II) iyonları adsorpsiyonları için R_L değerleri 0.254'den 0.153'e, Pb(II) için 0.267'den 0.159'a ve YOK/$MnFe_2O_4$ için ise Cu(II) iyonları adsorpsiyonları için 0.037'den 0.014'e, Pb(II) için 0.122'den 0.077'e azalmaları adsorplanmalarının yüksek sıcaklıkta daha istemli olduklarını ve ayrıca, her iki Adsorplayıcı üzerinde Pb(II) iyonları adsorpsiyonlarının R_L değerlerinin, Cu(II) iyonlarınkinden daha sıfıra yakın değerlere sahip olması daha istemli ve dolayısıyla daha fazla adsorplanmalarını teyit etmektedir. Bunu, ayrıca her iki adsorplayıcı üzerinde Cu(II) ve Pb(II) iyon adsorpsiyonlarının Freundlich çizgisel izoterm denleminden belirlenen *1/n*' sabitlerinin (*Çizelge 4.5)* sıcaklık arttıkça azalarak sıfıra yakın değerler alması da desteklemektedir.

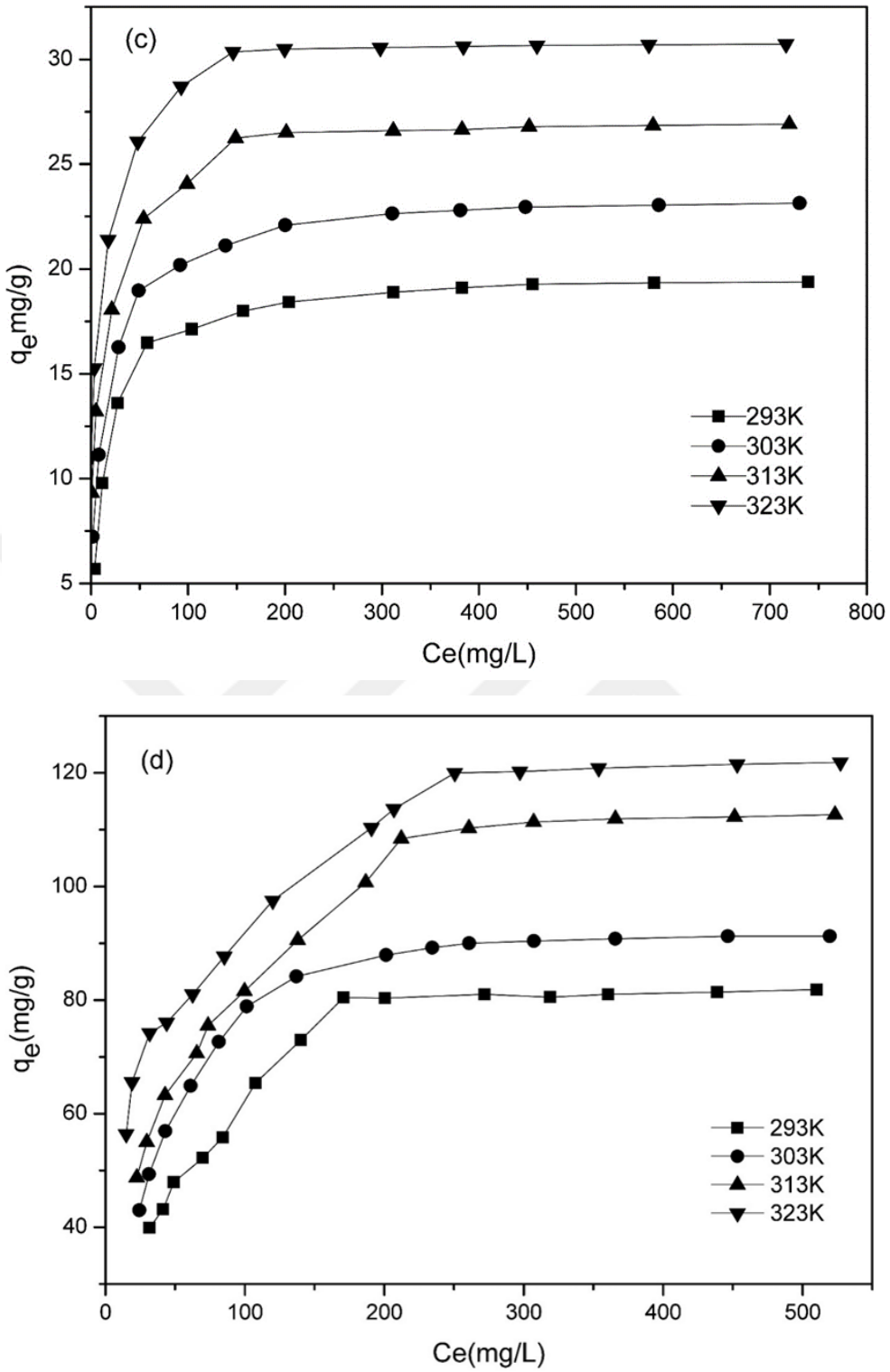
Şekil 4.16' YOK ve YOK/$MnFe_2O_4$' un Cu(II) ve Pb(II) iyon adsorpsiyonları sonrası SEM görüntülerini göstermektedir. Bu görüntüler ile *Şekil 4.3*'deki YOK ve YOK/$MnFe_2O_4$ görüntüleri karşılaştırıldığında, her iki metal adsorpsiyonları sonrası yüzeylerin açık renge dönüştüğü görülmektedir. Bu, Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının, her iki adsorplayıcı yüzeyinde adsorplanmalarından kaynaklanmaktadır.

Her iki adsorplayıcı üzerinde her iki metal iyonunun adsorpsiyonlarına ilişkin termodinamik parametreler *Çizelge 4.6*'da verilmiştir. Bunlar, Langmuir izoterm parametrelerinin (q_m ve *b*) *Denk. 1.11* ile *Denk. 1.10*'da değerlendirilerek çizilen Van't

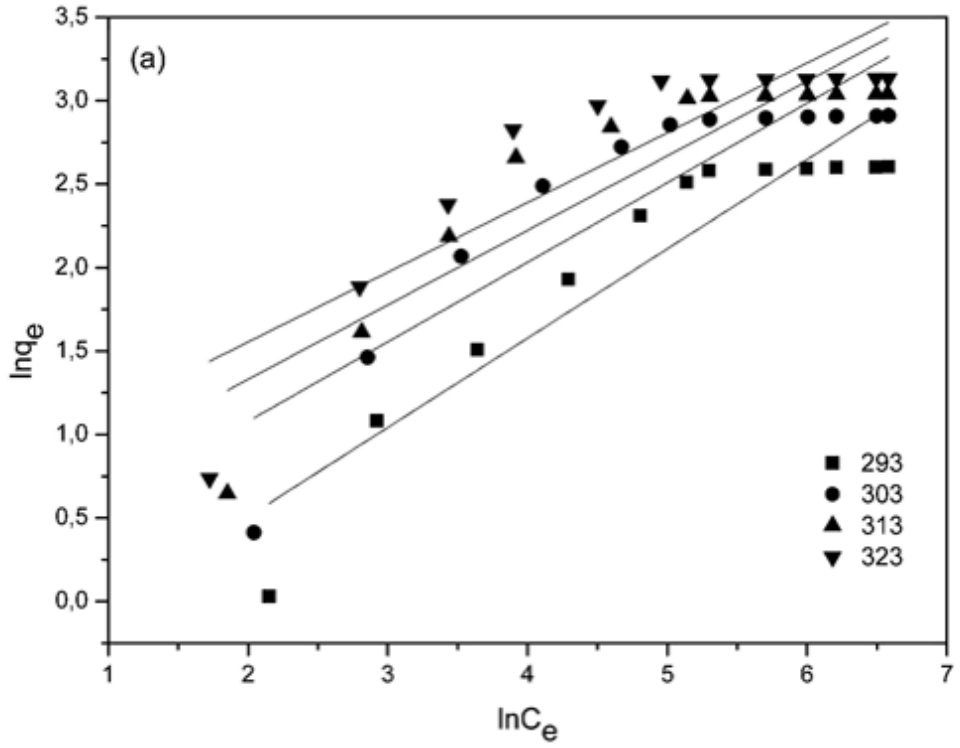
Hoff çizimlerinin (*Şekil 4.17*) eğim ve kayma değerlerinden belirlendi. *Çizelge 4.6*'daki ΔH^o değerlerinin pozitif olması olayın endotermik olduğunu ve sıcaklık arttıkça adsorplanan miktarlarının artmasını doğrulamaktadır. ΔS^o değerlerinin pozitif olmaları ise her iki metal iyonunun yüzeye ilgilerinin yüksek olduğunu, Pb(II) iyonlarının Cu(II) iyonlarınkinden daha küçük pozitif olması da Pb(II) iyonlarının yüzeye ilgilerinin Cu(II) iyonlarından daha fazla olduğunu ve yüzeye daha fazla tutunduklarından düzensizliği azaltmasından kaynaklanmaktadır. *Çizelge 4.6*'daki ΔG^o değerleri incelendiğinde, sıcaklık arttıkça YOK üzerinde Cu(II) ve Pb(II) iyonları için gittikçe azalan pozitif değerler alması, YOK/$MnFe_2O_4$' üzerinde Cu(II) ve Pb(II) iyonları için gittikçe artan negatif değerler alması yüksek sıcaklıklarda daha istemli olduklarını teyit etmektedir.

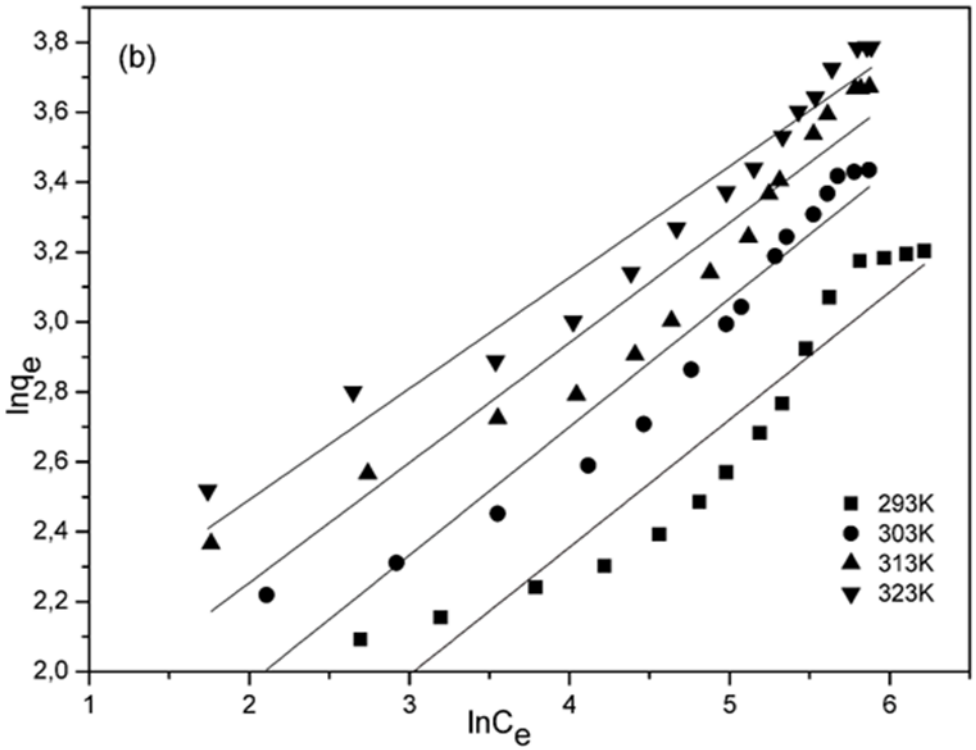

(a)
q_e (mg/g)
Ce(mg/L)
293K
303K
313K
323K

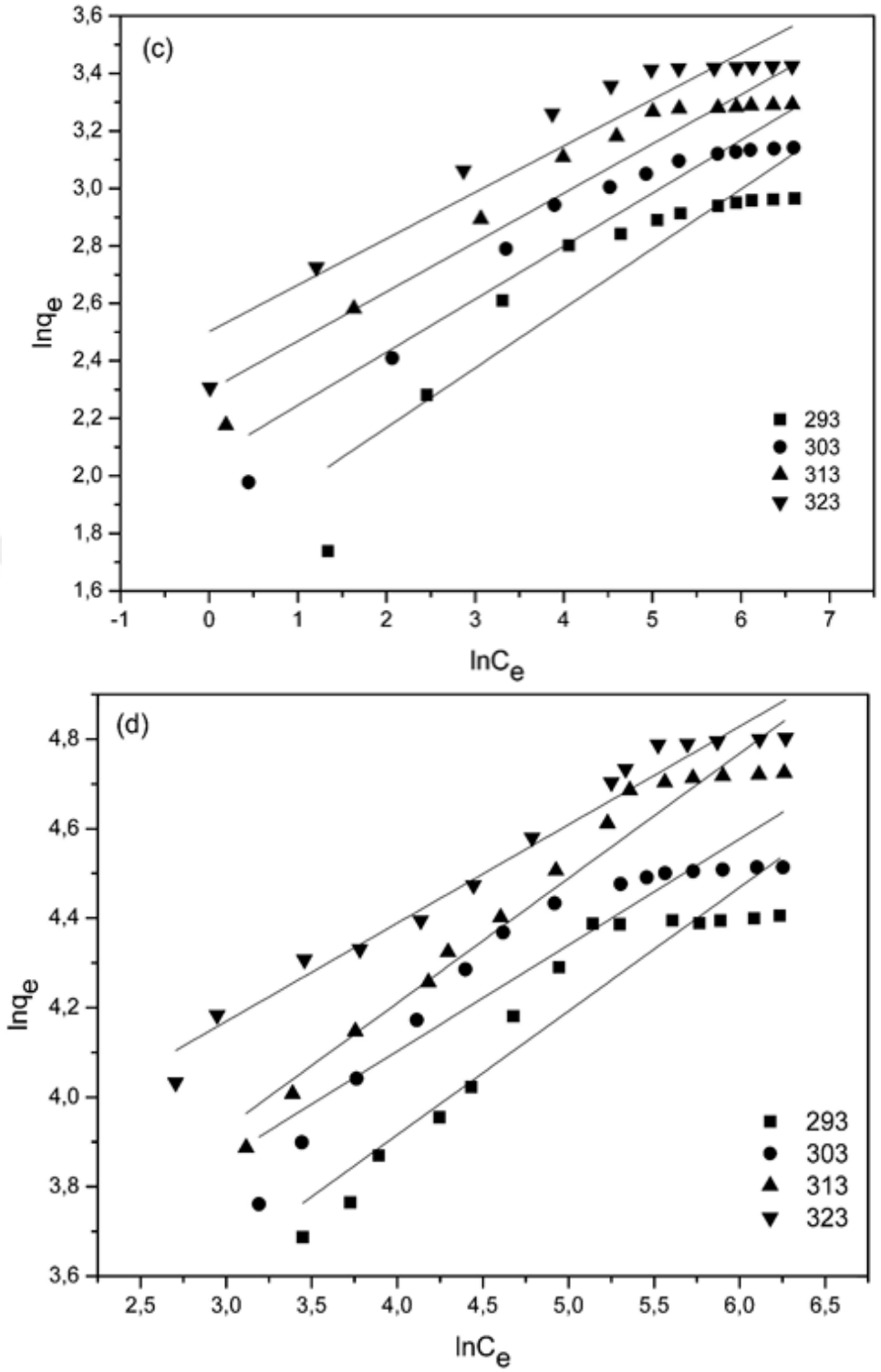

(b)
q_e(mg/g)
Ce(mg/L)
293K
303K
313K
323K



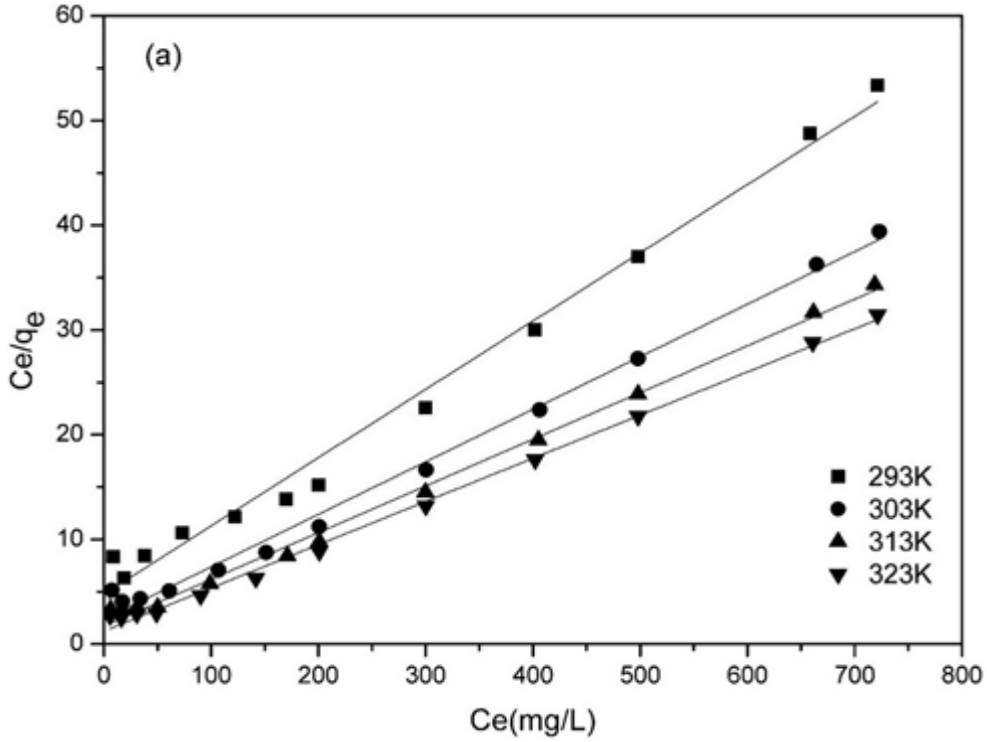
Şekil 4.13. Değişik sıcaklıklarda YOK ve YOK/$MnFe_2O_4$ üzerinde Cu(II) (a,c), Pb(II) (b,d) adsorpsiyonlarına ilişkin izoterm çizimleri

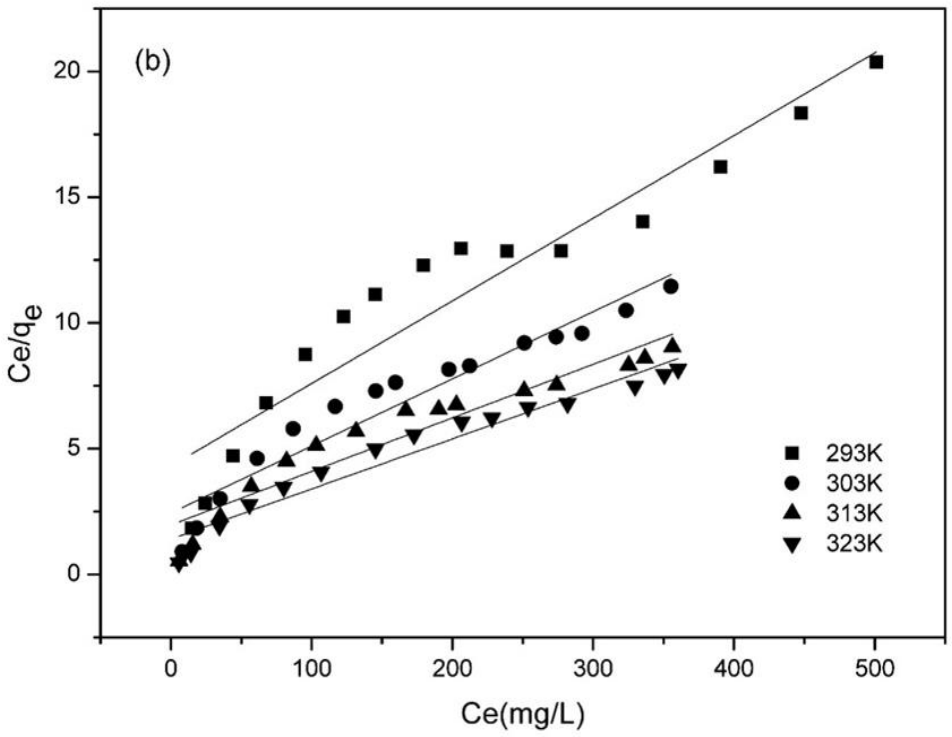

(a)
lnqe
lnCe
293
303
313
323

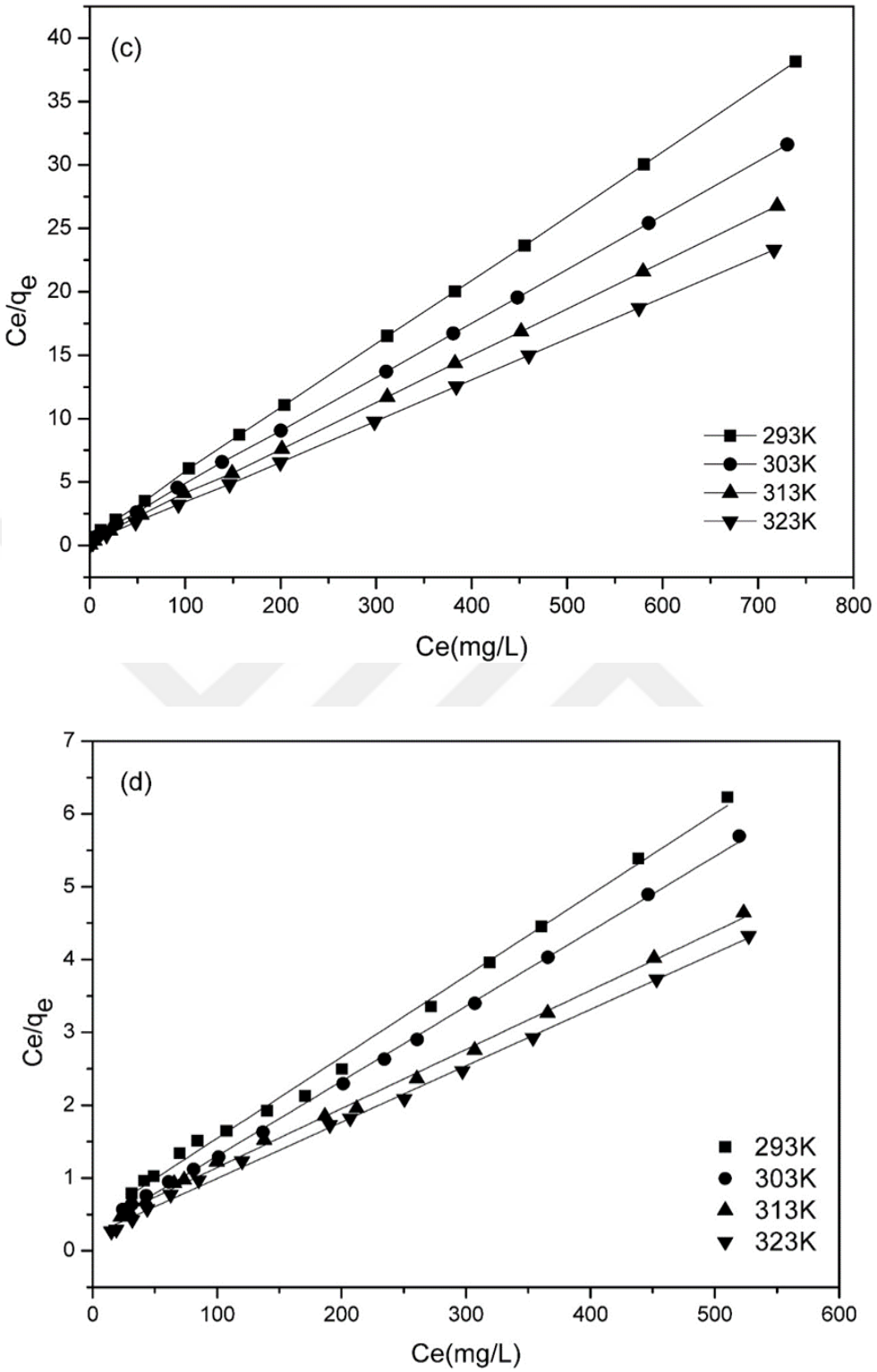

(b)
lnqe
lnCe
293K
303K
313K
323K



Şekil 4.14. Değişik sıcaklıklarda YOK ve YOK/$MnFe_2O_4$ üzerinde Cu(II) (a,c), Pb(II) (b,d) adsorpsiyonlarına ilişkin çizgisel Freundlich çizimleri


(a)
Ce/qe
Ce(mg/L)
293K
303K
313K
323K

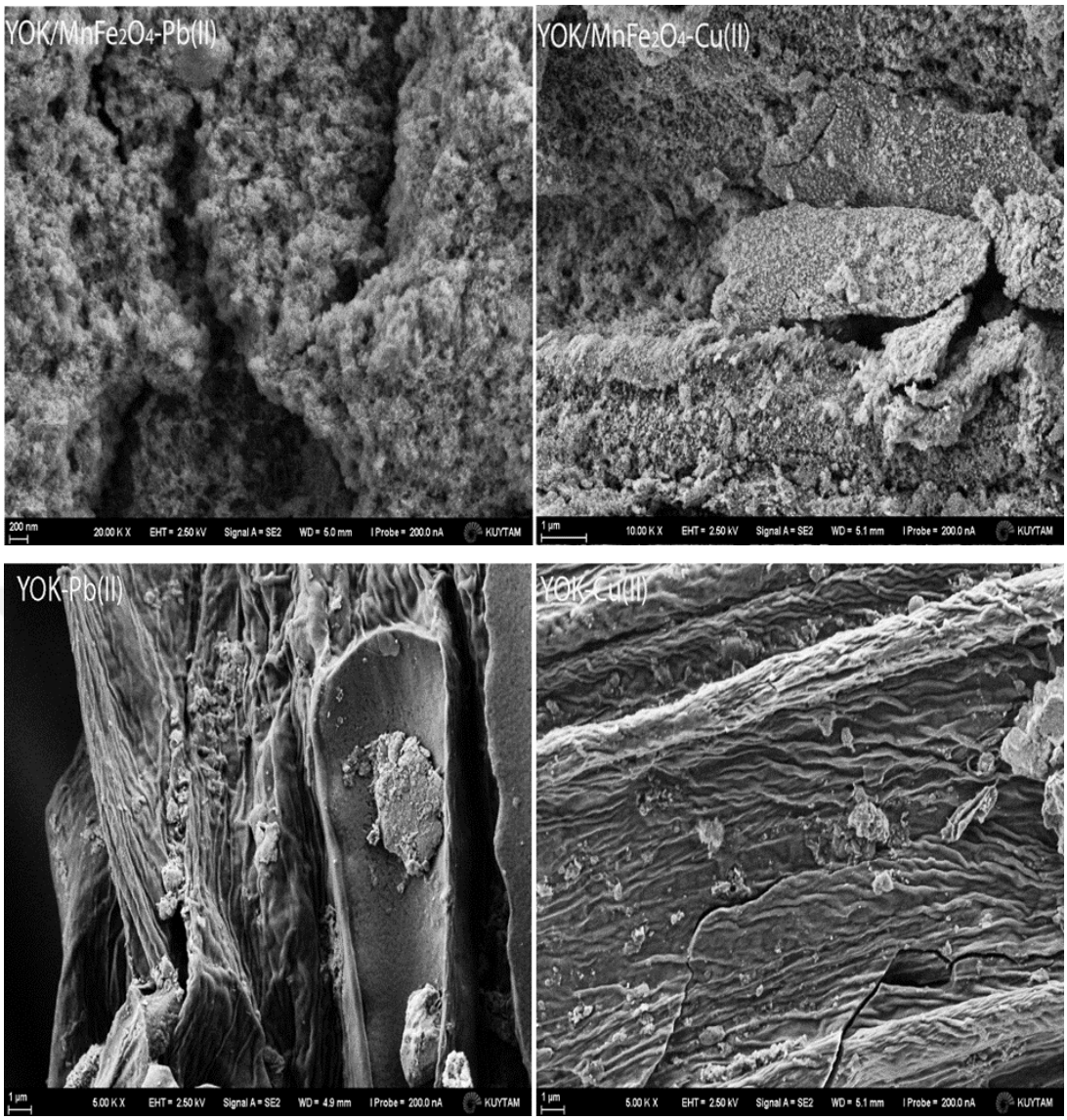

(b)
Ce/qe
Ce(mg/L)
293K
303K
313K
323K



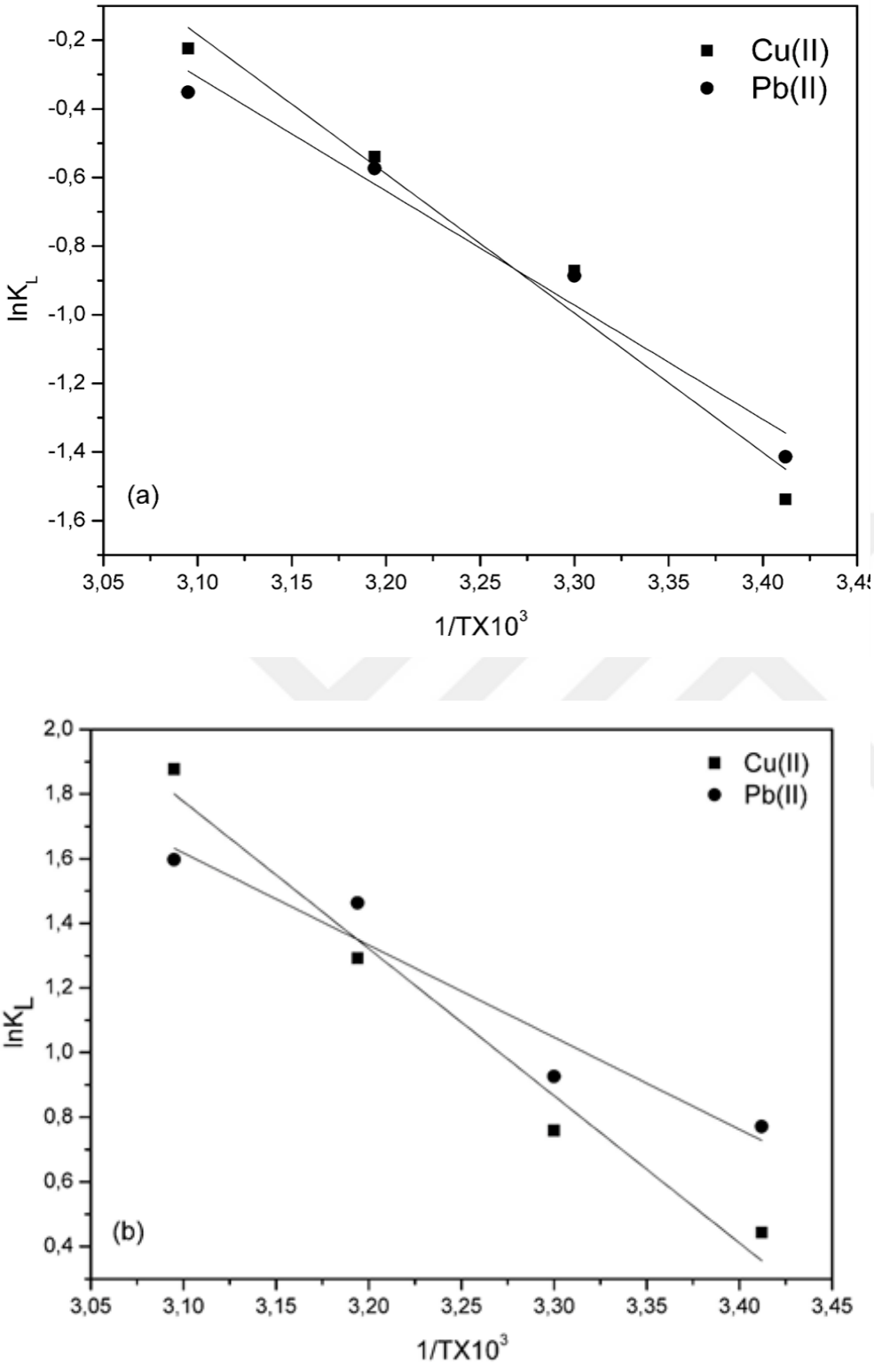
Şekil 4.15. Değişik sıcaklıklarda YOK ve YOK/$MnFe_2O_4$ üzerinde Cu(II) (a,c), Pb(II) (b,d) adsorpsiyonlarına ilişkin çizgisel Langmuir çizimleri

Çizelge 4.5. YOK ve YOK/$MnFe_2O_4$ üzerinde değişik sıcaklıklarda Cu(II) ve Pb(II) adsorpsiyonlarına ilişkin izoterm parametreleri

T(K)	Freundlich			Langmuir			
	K_F	1/n	R^2	q_m	b	R^2	R_L
	$(mg/g)(L/mg)^{-(1/n)}$			(mg/g)	(L/mg)		
			YOK-Cu(II)				
293	1.75	2.39	0.8751	15.34	0.014	0.9895	0.254
303	1.13	2.24	0.8116	19.92	0.021	0.9935	0.176
313	1.55	2.09	0.8186	22.42	0.026	0.9964	0.167
323	2.05	1.87	0.7827	24.21	0.033	0,9969	0.153
			YOK-Pb(II)				
293	2.45	3.14	0.9039	30.39	0.008	0.9099	0.267
303	3.43	2.91	0.9397	37.45	0.011	0.9277	0.231
313	4.79	2.74	0.9273	46.95	0.012	0.9127	0.253
323	6.40	2.72	0.9578	50.25	0.014	0.9505	0.159
			YOK/$MnFe_2O_4$-Cu(II)				
293	5.77	9.60	0.8511	19.72	0.079	0.9999	0.037
303	7.85	6.31	0.9165	23.47	0.091	0.9998	0.031
313	10.67	5.42	0.9464	27.17	0.134	0.9998	0.021
323	16.60	4.81	0.9379	30.96	0.211	0,9999	0.014
			YOK/$MnFe_2O_4$-Pb(II)				
293	16.62	4.55	0.8948	90.09	0.024	0.9962	0.122
303	23.44	4.22	0.8855	97.08	0.026	0.9992	0.099
313	22.08	3.62	0.9574	123.45	0.035	0.9978	0.083
323	33.44	3.59	0.9694	129.87	0.038	0.9984	0.071



Şekil 4.16. YOK ve YOK/$MnFe_2O_4$ üzerinde Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının adsorpsiyon sonrası SEM görüntüleri



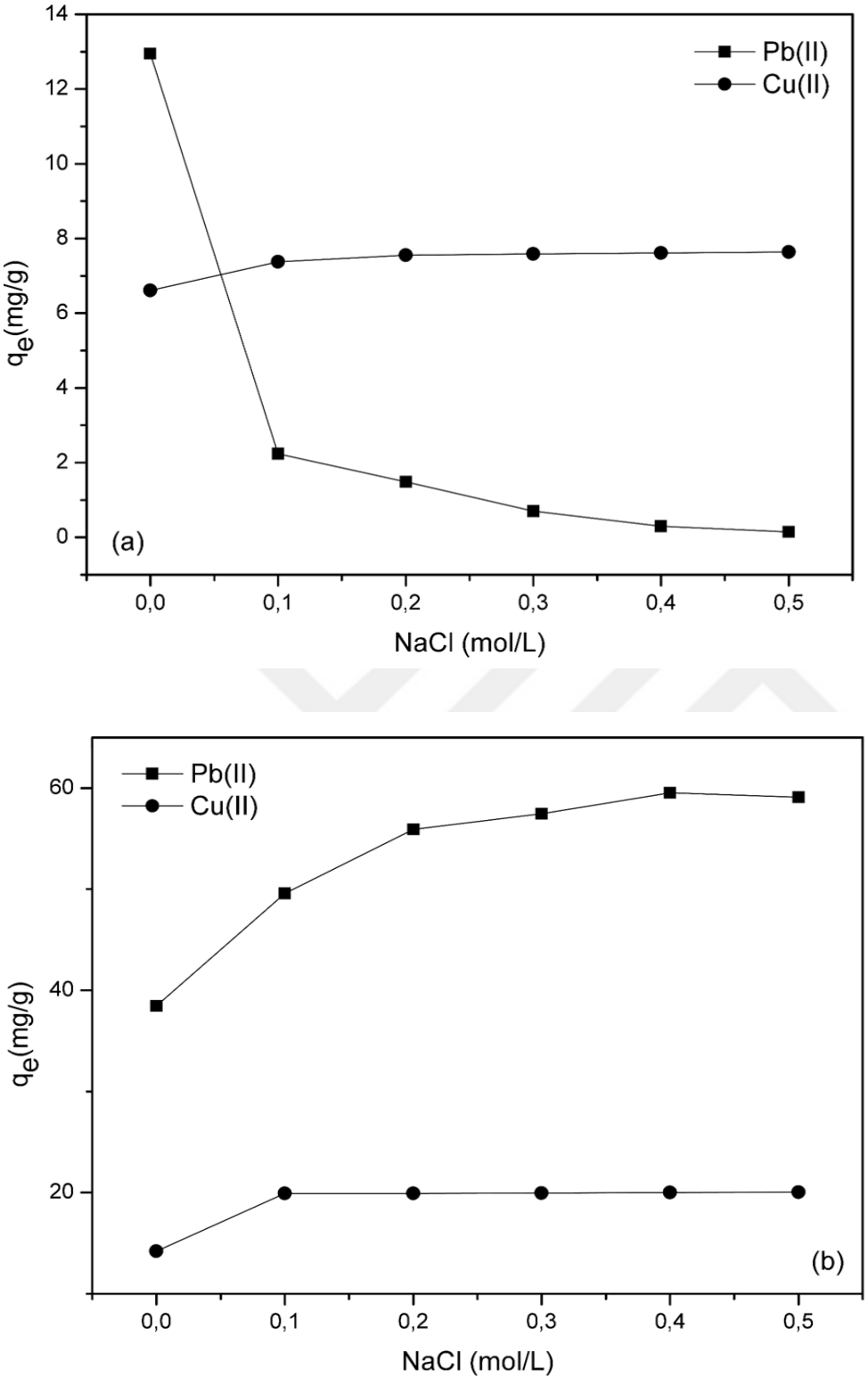
Şekil 4.17. Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının YOK(a) ve YOK/MnFe2O4 (b) üzerinde adsorpsiyonlarına ilişkin Van't Hoff çizimleri

Çizelge 4.6. YOK ve YOK/$MnFe_2O_4$ üzerinde Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonlarına ilişkin termodinamik parametreler

	ΔH°(kJ/mol)	**ΔS°(kJ/mol K)**	**ΔG°(kJ/mol)**			
Sıcaklık (K)			**293**	**303**	**313**	**323**
		YOK				
Cu(II)	33.78	0.10	3.75	2.20	1.40	0.60
Pb(II)	27.68	0.08	3.44	2.23	1.49	0.94
		YOK/$MnFe_2O_4$				
Cu(II)	37.87	0.13	-1.08	-1.91	-3.36	-5.04
Pb(II)	23.70	0.09	-1,88	-2.33	-3.81	-4.29

4.3.1.5. Tuz (İyonik Şiddet) Etkisi

Şekil 4.18a ve *Şekil 4.18b* sırasıyla YOK ve YOK/$MnFe_2O_4$ üzerinde Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının adsopsiyonları üzerine tuz (iyonik şiddet) etkisini göstermektedir. Bu şekillerden, YOK' üzerinde Cu(II) iyonu adsorpsiyonunun 6.72 mg/g'dan 7.81mg/g'a arttığı, Pb(II) iyonlarının ise 13.16 mg/g'dan 0.48 mg/g'a azaldığı ve YOK/$MnFe_2O_4$ üzerinde Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının adsopsiyonları ise sırasıyla 7.26 mg/g'dan 21.55 mg/g'a ve 38.48 mg/g'dan 57.06 mg/g'a arttıkları görülmektedir. Tuz etkisi ile adsorpsiyon miktarında azalma, muhtemelen yüzey üzerindeki negatif yüklü adsorplanma merkezlerine tutunmak için metal iyonları ile Na+ iyonlarının yarışmasından kaynaklanmaktadır. Artma ise, artan tuz derişimi ile ortamda derişimi artan Cl- iyonlarının yüzeydeki metal iyonlarını iten pozitif yüklere elektrostatik çekim kuvveti ile bağlanması sonucu metal iyonlarına olan itme kuvvetlerinin azalması neden olabilir.



Şekil 4.18. YOK (a) ve YOK/$MnFe_2O_4$ (b) üzerinde Cu(II) ve Pb(II) İyonları adsorpsiyonlarına tuz etkisine ilişkin çizimler

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, Dicle üniversitesi kampüsünden toplanan atık haldeki yabani otlardan hazırlanan çevre dostu ve oldukça ekonomik olan biyokarbon ve onun manyetik kompoziti hazırlandı. Bunların belirlenen gerek gözenek karakteristikleri ve gerekse sulu çözeltiden model olarak seçilen Cu(II) ve Pb(II) iyonları adsorpsiyonları sonuçları literatürlerde verilen bazı bitkisel kökenli hammaddelerden hazırlananlar ile karşılaştırıldığında Çizelge 5.1, yabani otlardan endüstriyel boyutta kullanılan ticari adsorplayıcılara alternatif adsorplayıcılar hazırlanabileceği ve bunların sulu çözeltiden metal adsorpsiyonlarında adsorplayıcı olarak kullanılabileceği önerilmektedir.

Çizelge 5.1. YOK ve YOK/$MnFe_2O_4$ ile bazı karbonlu adsorplayıcıların Cu(II) ve Pb(II) iyonlarını adsorplama kapasitelerinin karşılaştırılması

Karbonlu Adsorplayıcılar	$q_{Cu(II)}$ (mg/g)	$q_{Pb(II)}$ (mg/g)	Kaynaklar
Commercial AK	1.8	-	(Han ve ark. 2013)
Fıstık samanı-BK	38.4	-	(Tong ve Xu, 2013)
Pirinç samanı-BK	15.5	-	(Tong ve Xu, 2013)
Zeytin atığı-BK	15.2	-	(Pellera ve ark. 2012)
Pirinç kabuğu-BK	4.6	-	(Pellera ve ark. 2012)
Kitosan -MBK	54.7	-	(Xiao ve ark. 2019)
Hindistan cevizi kabuğu-BK	-	162.8	(Yasp ve ark. 2017)
Kahve Atığı-AK	-	71.4	(Boudrahem ve ark. 2009)
Hindistan cevizi kabuğu-AK	-	151.5	(Moreno-Pirajan ve ark. 2011)
Karbon nanotüp	28.5	97.1	(Li ve ark. 2003)
Kahve kalıntısı-AK	-	17.2	(Song ve ark. 2010)
Karbon nanofiber	-	166.7	(Ahmed ve ark. 2015)
Şeker kamışı küspesi-AK	-	135.5	(Tao va ark. 2015)
YOK	24.2	50.3	Bu çalışma

YOK/$MnFe_2O_4$	31.0	129.9	Bu çalışma

BK: Biyokarbon; AK: Aktif karbon; MBK: Manyetik biyokarbon

.

6. KAYNAKLAR

Abdolali, A., Guo, W. S., Ngo, H. H., Chen, S. S., Nguyen, N. C., & Tung, K. L., 2014. Typical lignocellulosic wastes and by-products for biosorption process in water and wastewater treatment: a critical review. ***Bioresource technology***, 160, 57-66.

Adhoum, N., Monser, L., Bellakhal, N., & Belgaied, J. E.,2004. Treatment of electroplating wastewater containing Cu^{2+}, Zn^{2+} and Cr (VI) by electrocoagulation. ***Journal of hazardous materials***, 112(3), 207-213.

Ahmad, R., Kumar, R., 2010. Adsorptive removal of Congo red dyefrom aqueous solution using bael shell carbon. ***Appl. Surf. Sci***.257, 1628–1633.

Ahmed, M. B., Zhou, J. L., Ngo, H. H., Guo, W., Johir, M. A. H., & Belhaj, D., 2017. Competitive sorption affinity of sulfonamides and chloramphenicol antibiotics toward functionalized biochar for water and wastewater treatment. ***Bioresource technology***, 238, 306-312.

Ahmed, M. J., & Theydan, S. K., 2012. Adsorption of cephalexin onto activated carbons from Albizia lebbeck seed pods by microwave-induced KOH and K_2CO_3 activations. ***Chemical engineering journal***, 211, 200-207.

Ahmed, Y. M., Al-Mamun, A., Al Khatib, M. A. F. R., Jameel, A. T., AlSaadi, M. A. H. A. R., 2015. Efficient lead sorption from wastewater by carbon nanofibers. ***Environ. Chem. Lett***., 13(3), 341-346.

Ai, L., Li, M., & Li, L., 2011. Adsorption of methylene blue from aqueous solution with activated carbon/cobalt ferrite/alginate composite beads: kinetics, isotherms, and thermodynamics. ***Journal of Chemical & Engineering Data***, 56(8), 3475-3483.

Akar, S. T., Akar, T., Kaynak, Z., Anilan, B., Cabuk, A., Tabak, Ö., ... & Gedikbey, T., 2009. Removal of copper (II) ions from synthetic solution and real wastewater by the combined action of dried Trametes versicolor cells and montmorillonite. ***Hydrometallurgy***, 97(1-2), 98-104.

Akkaya, G., & Güzel, F., 2014. Application of some domestic wastes as new low-cost biosorbents for removal of methylene blue: kinetic and equilibrium studies. ***Chemical Engineering Communications***, 201(4), 557-578.

Akkaya, G., 2012. Doktora Tezi, D.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü., Diyarbakır

Aksu, Z., Equilibrium and kinetic modelling of cadmium (II) biosorption by C. vulgaris in a batch system: Effect of temperature. ***Sep. Purif. Technol***, 21(3), 285-294.

Al-Qodah, Z., 2000. Adsorption of dyes using shale oil ash. ***Water research***, 34(17), 4295-4303.

Annadurai, G., Ling, L. Y., & Lee, J. F., 2008. Adsorption of reactive dye from an aqueous solution by chitosan: isotherm, kinetic and thermodynamic analysis. ***Journal of hazardous materials***, 152(1), 337-346.

Aydin, F., Yasar, F., Aydin, I., & Guzel, F., 2011. Determination of lead separated selectively with ion exchange method from solution onto BCW in Sirnak, East Anatolia of Turkey. ***Microchemical Journal***, 98(2), 246-253.

Aziz, H. A., Adlan, M. N., & Ariffin, K. S., 2008. Heavy metals (Cd, Pb, Zn, Ni, Cu and Cr (III)) removal from water in Malaysia: post treatment by high quality limestone. ***Bioresource technology***, 99(6), 1578-1583.

B. Chen, Z. Chen, S. Lv, ***Bioresour. Technol***. 102 (2011) 716–723.

Babarinde, N. A., Babalola, J. O., & Sanni, R. A., 2006. Biosorption of lead ions from aqueous solution by maize leaf. ***International Journal of Physical Sciences***, 1(1), 23-26.

Bernardın, F., 1976. ***Chemical Engineering Deskbook Issue. Oct***, 18, 77.

Bhattacharya, P., Frisbie, S. H., Smith, E., Naidu, R., Jacks, G., & Sarkar, B., 2002. Arsenic in the environment: a global perspective. Handbook of heavy metals in the environment. Marcell Dekker Inc., New York, 147-215.

Bohli, T., Ouederni, A., Fiol, N., Villaescusa, I., 2015. Evaluation of an activated carbon from olive stones used as an adsorbent for heavy metal removal from aqueous phases. ***C. R. Chimie***, 18(1), 88-99.

Borba, C. E., Guirardello, R., Silva, E. A., Veit, M. T., & Tavares, C. R. G., 2006. Removal of nickel (II) ions from aqueous solution by biosorption in a fixed bed column: experimental and theoretical breakthrough curves. ***Biochemical Engineering Journal***, 30(2), 184-191.

Boudrahem, F., Aissani-Benissad, F., Ait-Amar, H., 2009. Batch sorption dynamics and equilibrium for the removal of lead ions from aqueous phase using activated carbon developed from coffee residue activated with zinc chloride. ***J. Environ. Manage***. 90(10), 3031-3039.

Brusick, D., 1993. Genotoxicity of phenolic antioxidants. ***Toxicology and industrial health***, 9(1-2), 223-230.

Casas, José S., and José Sordo, eds. Lead: chemistry, analytical aspects, environmental impact and health effects. ***Elsevier***, 2011.

Chong, M. N., Jin, B., Chow, C. W., & Saint, C., 2010. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review. ***Water research***, 44(10), 2997-3027.

Cobas, M., Danko, A. S., Pazos, M., & Sanromán, M. A., 2016. Removal of metal and organic pollutants from wastewater by a sequential selective technique. ***Bioresource technology***, 213, 2-10.

Crini, G., 2006. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. ***Bioresource technology***, 97(9), 1061-1085.

Derbyshire, F., Jagtoyen, M., Andrews, R., Rao, A., Martin-Gullon, I., & Grulke, E. A.,2001. Carbon materials in environmental applications. ***Chemistry and physics of carbon***, 1-66.

Diagomanolin, V., Farhang, M., Ghazi-Khansari, M., & Jafarzadeh, N., 2004. Heavy metals (Ni, Cr, Cu) in the karoon waterway river, Iran. ***Toxicology letters***, 151(1), 63-67.

Eguabor, V., 1998. Strategies for Teaching water pollution in secondary schools. ***Stan Journal Environmental Education series*** (2), 49.

El Qada, E. N., Allen, S. J., & Walker, G. M., 2008. Influence of preparation conditions on the characteristics of activated carbons produced in laboratory and pilot scale systems. ***Chemical Engineering Journal***, 142(1), 1-13.

El-Sayed, G. O., 2011. Removal of methylene blue and crystal violet from aqueous solutions by palm kernel fiber. ***Desalination***, 272(1-3), 225-232.

Feng, Y., Yang, F., Wang, Y., Ma, L., Wu, Y., Kerr, P. G., & Yang, L., 2011. Basic dye adsorption onto an agro-based waste material–Sesame hull (Sesamum indicum L.). ***Bioresource technology***, 102(22), 10280-10285.

Freundlich, H. M. F.,1906. Over the adsorption in solution. ***J. Phys. Chem***, 57(385471), 1100-1107.

Fry, L. M., Mihelcic, J. R., & Watkins, D. W., 2008. Water and nonwater-related challenges of achieving global sanitation coverage. ***Environmental Science & Technology***, 42(12), 4298-4304.

Fu, F., & Wang, Q.,2011. Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. ***Journal of environmental management***, 92(3), 407-418.

Fu, M., Jiao, Q., & Zhao, Y., 2013. In situ fabrication and characterization of cobalt ferrite nanorods/graphene composites. ***Materials Characterization***, 86, 303-315.

Gao, Y., Yue, Q. Y., Sun, Y. Y., Xiao, J. N., Gao, B. Y., Zhao, P., & Yu, H., 2015. Optimization of high surface area activated carbon production from Enteromorpha prolifra with low-dose activating agent. ***Fuel Processing Technology***, 132, 180-187.

Garg, V. K., Amita, M., Kumar, R., & Gupta, R., 2004. Basic dye (methylene blue) removal from simulated wastewater by adsorption using Indian Rosewood sawdust: a timber industry waste. ***Dyes and pigments***, 63(3), 243-250.

Giles, C. H., Smith, D., & Huitson, A., 1974. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. ***I. Theoretical. Journal of colloid and interface science***, 47(3), 755-765.

Gong, J. L., Wang, X. Y., Zeng, G. M., Chen, L., Deng, J. H., Zhang, X. R., & Niu, Q. Y., 2012. Copper (II) removal by pectin–iron oxide magnetic nanocomposite adsorbent. ***Chemical Engineering Journal***, 185, 100-107.

Grimm, J., Bessarabov, D., & Sanderson, R., 1998. Review of electro-assisted methods for water purification. ***Desalination***, 115(3), 285-294.

Gupta, V. K., Ali, I., Saleh, T. A., Siddiqui, M. N., & Agarwal, S., 2013. Chromium removal from water by activated carbon developed from waste rubber tires. ***Environmental Science and Pollution Research***, 20(3), 1261-1268.

Güzel, F. 1991. Doktora Tezi, D.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü., Diyarbakır

Güzel, F., Aksoy, Ö., & Akkaya, G., 2014. Evaluation of Pomegranate (Punica Granatum L.) Pulps for the Removal of Copper (II) Ions: Kinetic, Equilibrium, and Desorption Studies. ***Journal of Dispersion Science and Technology***, 35(4), 482-493.

Güzel, F., Sayğılı, H., Sayğılı, G. A., Koyuncu, F., 2015. New low-cost nanoporous carbonaceous adsorbent developed from carob (Ceratonia siliqua) processing industry waste for the adsorption of anionic textile dye: characterization, equilibrium and kinetic modeling. ***J. Mol. Liq***. 206, 244-255.

Hahladakis, J., Smaragdaki, E., Vasilaki, G., & Gidarakos, E., 2013. Use of sediment quality guidelines and pollution indicators for the assessment of heavy metal and PAH contamination in Greek surficial sea and lake sediments. ***Environmental monitoring and assessment***, 185(3), 2843-2853.

Hall, K. R., Eagleton, L. C., Acrivos, A., & Vermeulen, T., 1966. Pore-and solid-diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions. ***Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals***, 5(2), 212-223.

Hameed, B. H., 2009. Grass waste: A novel sorbent for the removal of basic dye from aqueous solution. ***Journal of Hazardous Materials***, 166(1), 233-238.

Han, X., Wang, W., & Ma, X., 2011. Adsorption characteristics of methylene blue onto low cost biomass material lotus leaf. ***Chemical Engineering Journal***, 171(1), 1-8.

Han, Y., Boateng, A.A., Qi, P.X., Lima, I.M., Chang, J., 2013. Heavy metal and phenol adsorptive properties of biochars from pyrolyzed switchgrass and woody biomass in correlation with surface properties. ***J. Environ. Manage***. 118, 196-204.

Ho, Y. S., & McKay, G., 1999. Pseudo-second order model for sorption processes. ***Process biochemistry***, 34(5), 451-465.

Hong, S., Wen, C., He, J., Gan, F., & Ho, Y. S., 2009. Adsorption thermodynamics of methylene blue onto bentonite. ***Journal of Hazardous Materials***, 167(1-3), 630-633.

http://cevreonline.com/cevre-kirliligi-cesitleri

http://www.wikiwand.com/tr

Hunsom, M., Pruksathorn, K., Damronglerd, S., Vergnes, H., & Duverneuil, P., 2005. Electrochemical treatment of heavy metals (Cu2+, Cr6+, Ni2+) from industrial effluent and modeling of copper reduction. ***Water Research***, 39(4), 610-616.

Ipek, U. (2005). Removal of Ni (II) and Zn (II) from an aqueous solutionby reverse osmosis. ***Desalination***, 174(2), 161-169.

Jabłońska, B., & Siedlecka, E., 2015. Removing heavy metals from wastewaters with use of shales accompanying the coal beds. ***Journal of environmental management***, 155, 58-66.

Kalavathy, M. H., Karthikeyan, T., Rajgopal, S., & Miranda, L. R., 2005. Kinetic and isotherm studies of Cu (II) adsorption onto H3PO4-activated rubber wood sawdust. ***Journal of colloid and interface science***, 292(2), 354-362.

Kang, G. D., & Cao, Y. M., 2012. Development of antifouling reverse osmosis membranes for water treatment: a review. ***Water research***, 46(3), 584-600.

Khaled, A., El Nemr, A., El-Sikaily, A., & Abdelwahab, O., 2009. Treatment of artificial textile dye effluent containing Direct Yellow 12 by orange peel carbon. ***Desalination***, 238(1-3), 210-232.

Khaled, A., El-Nemr, A., El-Sikaily, A., Abdelwahab, O., 2009. Removal of direct N blue-106 from artificial textile dye effluent using activated carbon from orange peel: adsorption isotherm and kinetic studies. ***J. Hazard. Mater***. 165, 100-110.

Kipling, J. J. (2017). Adsorption from Solutions of Non-electrolytes. Academic Press.

Koyuncu, F., Güzel, F., & Sayğılı, H., 2018. Role of optimization parameters in the production of nanoporous carbon from mandarin shells by microwave-assisted chemical activation and utilization as dye adsorbent. ***Advanced Powder Technology***, 29(9), 2108-2118.

Koyuncu. F., 2016. yükksek lisans Tezi, D.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır.

Kurniawan, T. A., Chan, G. Y., Lo, W. H., & Babel, S., 2006. Comparisons of low-cost adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals. ***Science of the total environment***, 366(2-3), 409-426.

Kurniawan, T. A., Chan, G. Y., Lo, W. H., & Babel, S., 2006. Physico–chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals. ***Chemical engineering journal***, 118(1-2), 83-98.

Kyzas, G. Z., Deliyanni, E. A., & Matis, K. A., 2016. Activated carbons produced by pyrolysis of waste potato peels: cobalt ions removal by adsorption. Colloids and Surfaces A: ***Physicochemical and Engineering Aspects***, 490, 74-83.

Lagergren, S., 2001. Zur Theorie der Sogenannten Adsorption gelöster Stoffe. Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens, Handlingar Band, 24: 4 (1898) 1–39.

Lamb, D. T., Naidu, R., Ming, H., & Megharaj, M., 2012. Copper phytotoxicity in native and agronomical plant species. ***Ecotoxicology and environmental safety***, 85, 23-29.

Langmuir, I., 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. ***Journal of the American Chemical society***, 40(9), 1361-1403.

Lee, H., & Choi, W., 2002. Photocatalytic oxidation of arsenite in TiO2 suspension: kinetics and mechanisms. ***Environmental science & technology***, 36(17), 3872-3878.

Lee, J. A., Marsden, I. D., & Glover, C. N., 2010. The influence of salinity on copper accumulation and its toxic effects in estuarine animals with differing osmoregulatory strategies. ***Aquatic toxicology***, 99(1), 65-72.

Lee, J. C., Son, Y. O., Pratheeshkumar, P., & Shi, X., 2012. Oxidative stress and metal carcinogenesis. ***Free radical biology and medicine***, 53(4), 742-757.

Lee, S. M., Laldawngliana, C., & Tiwari, D., 2012. Iron oxide nano-particles-immobilized-sand material in the treatment of Cu (II), Cd (II) and Pb (II) contaminated waste waters. ***Chemical Engineering Journal***, 195, 103-111.

Lehmann, J., da Silva Jr, J. P., Rondon, M., Cravo, M. D. S., Greenwood, J., Nehls, T., & Glaser, B., 2002. August). Slash-and-char-a feasible alternative for soil fertility management in the central Amazon. ***In Proceedings of the 17th World Congress of Soil Science*** (pp. 1-12). Thailand.

Li, Y. H., Ding, J., Luan, Z., Di, Z., Zhu, Y., Xu, C., Dehai Wu, D., Wei, B. 2003. Competitive adsorption of Pb2+, Cu2+ and Cd2+ ions from aqueous solutions by multiwalled carbon nanotubes. ***Carbon***, 41(14), 2787-2792.

Li, Z., Tang, X., Liu, K., Huang, J., Peng, Q., Ao, M., & Huang, Z., 2018. Fabrication of novel sandwich nanocomposite as an efficient and regenerable adsorbent for

methylene blue and Pb (II) ion removal. ***Journal of environmental management***, 218, 363-373.

Lim, A. P., & Aris, A. Z., 2014. A review on economically adsorbents on heavy metals removal in water and wastewater. ***Reviews in Environmental Science and Bio/Technology***, 13(2), 163-181.

Malato, S., Fernández-Ibáñez, P., Maldonado, M. I., Blanco, J., & Gernjak, W., 2009. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends. ***Catalysis Today***, 147(1), 1-59.

Mani, D., & Kumar, C., 2014. Biotechnological advances in bioremediation of heavy metals contaminated ecosystems: an overview with special reference to phytoremediation. ***International Journal of Environmental Science and Technolog***y, 11(3), 843-872.

Merzouk, B., Yakoubi, M., Zongo, I., Leclerc, J. P., Paternotte, G., Pontvianne, S., & Lapicque, F., 2011. Effect of modification of textile wastewater composition on electrocoagulation efficiency. ***Desalination***, 275(1-3), 181-186.

Metzger, E. D., Brozek, C. K., Comito, R. J., & Dincă, M., 2016. Selective dimerization of ethylene to 1-butene with a porous catalyst. ***ACS central science***, 2(3), 148-153.

Mirbagheri, S. A., & Hosseini, S. N., 2005. Pilot plant investigation on petrochemical wastewater treatmentfor the removal of copper and chromium with the objective of reuse. ***Desalination***, 171(1), 85-93.

Mishra, V., 2014. Biosorption of zinc ion: a deep comprehension. ***Applied Water Science***, 4(4), 311-332.

Mohan, D., Kumar, H., Sarswat, A., Alexandre-Franco, M., & Pittman Jr, C. U., 2014. Cadmium and lead remediation using magnetic oak wood and oak bark fast pyrolysis bio-chars. ***Chemical Engineering Journal***, 236, 513-528.

Mohan, D., Sarswat, A., Ok, Y. S., & Pittman Jr, C. U., 2014. Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent–a critical review. ***Bioresource technology***, 160, 191-202.

Mohan, D., Sarswat, A., Singh, V. K., Alexandre-Franco, M., & Pittman Jr, C. U., 2011. Development of magnetic activated carbon from almond shells for trinitrophenol removal from water. ***Chemical Engineering Journal***, 172(2-3), 1111-1125.

Montgomery, M. A., & Elimelech, M., 2007. Water and sanitation in developing countries: including health in the equation.

Moreno-Pirajan, J.C., Garcia-Cuello, V.S., Giraldo, L., 2011. ***The removal and kinetic***

Mubarak, N. M., Alicia, R. F., Abdullah, E. C., Sahu, J. N., Haslija, A. A., & Tan, J., 2013. Statistical optimization and kinetic studies on removal of Zn^{2+} using functionalized carbon nanotubes and magnetic biochar. ***Journal of Environmental Chemical Engineering***, 1(3), 486-495.

O.Connell, D. W., Birkinshaw, C., & O'Dwyer, T. F., 2008. Heavy metal adsorbents prepared from the modification of cellulose: a review. ***Bioresource technology***, 99(15), 6709-6724.

Olaniran, B. A., & Williams, D. E., 1995. Communication distortion: An intercultural lesson from the visa application process. ***Communication Quarterly***, 43(2), 225-240.

Owa, F. W., 2014. Water pollution: sources, effects, control and management. ***International Letters of Natural Sciences, 3***.

Oyaro, N., Juddy, O., Murago, E. N., & Gitonga, E., 2007. The contents of Pb, Cu, Zn and Cd in meat in nairobi, Kenya.

Özçimen, D., Ersoy-Meriçboyu, A., 2009. Removal of copper from aqueous solutions by adsorption onto chestnut shell and grapeseed activated carbons. ***J. hazard. Mater***., 168(2-3), 1118-1125.

Pannucci, C. J., & Wilkins, E. G., 2010. Identifying and avoiding bias in research. ***Plastic and reconstructive surgery***, 126(2), 619.

Pellera, F.-M., Giannis, A., Kalderis, D., Anastasiadou, K., Stegmann, R., Wang, J.-Y., Gidarakos, E., 2012. Adsorption of Cu(II) ions from aqueous solutions on biochars prepared from agricultural by-products. ***J. Environ. Manage***. 96, 35-42.

Raji, C., & Anirudhan, T. S.,1998. Batch Cr (VI) removal by polyacrylamide-grafted sawdust: kinetics and thermodynamics. ***Water Research***, 32(12), 3772-3780.

Ramezani, S., Pourbabaee, A.A., Javaheri, D.H., 2013.Biodegradation of Malachite green by klebsiella terrigena ptcc1650: the critical parameters were optimized using Taguchioptimization method. ***J. Bioremedit. Biodegrad***. 4, 1–6.

Reddy, D. H. K., & Lee, S. M., 2013. Three-dimensional porous spinel ferrite as an adsorbent for Pb (II) removal from aqueous solutions. ***Industrial & Engineering Chemistry Research***, 52(45), 15789-15800.

Rosales, E., Ferreira, L., Sanromán, M. Á., Tavares, T., & Pazos, M., 2015. Enhanced selective metal adsorption on optimised agroforestry waste mixtures. ***Bioresource technology***, 182, 41-49.

Rosales, E., Meijide, J., Pazos, M., & Sanromán, M. A. (2017). Challenges and recent advances in biochar as low-cost biosorbent: from batch assays to continuous-flow systems. ***Bioresource technology***.

Ruthven, D. M.,1984. Principles of adsorption and adsorption processes. ***John Wiley & Sons***.

Santhi, T., Manonmani, S., Smitha, T., 2010. Removal of malachite green from aqueous solution by activated carbon prepared from the epicarp of Ricinus communis by adsorption. ***J. Hazard. Mater***. 179(1-3), 178-186.

Savci, S., Inal-Ince, D., Arikan, H., Guclu-Gunduz, A., Cetisli-Korkmaz, N., Armutlu, K., & Karabudak, R., 2005. Six-minute walk distance as a measure of functional exercise capacity in multiple sclerosis. ***Disability and Rehabilitation***, 27(22), 1365-1371.

Sayğılı, H. 2015. Doktora Tezi, D.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü. Diyarbakır

Sayğılı, H., & Güzel, F., 2016. Effective removal of tetracycline from aqueous solution using activated carbon prepared from tomato (Lycopersicon esculentum Mill.) industrial processing waste. ***Ecotoxicology and environmental safety***, 131, 22-29.

Shawabkeh, R., Al-Harahsheh, A., & Al-Otoom, A., 2004. Copper and zinc sorption by treated oil shale ash. ***Separation and Purification Technology***, 40(3), 251-257. shells. Adsorption 17 (3), 505–514.

Shukla, A., Zhang, Y. H., Dubey, P., Margrave, J. L., & Shukla, S. S., 2002. The role of sawdust in the removal of unwanted materials from water. ***Journal of Hazardous Materials***, 95(1-2), 137-152.

Sing, K.S.W., Everett, D.H., Haul, R.A.W., Moscou, L., Pierotti, R.A., Rouquerol, J., Siemieniewska, T., 1985. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. ***Pure Appl. Chem***. 57 (4), 603-619.

Son, E. B., Poo, K. M., Mohamed, H. O., Choi, Y. J., Cho, W. C., & Chae, K. J. 2018. A novel approach to developing a reusable marine macro-algae adsorbent with chitosan and ferric oxide for simultaneous efficient heavy metal removal and easy magnetic separation. ***Bioresource technology***, 259, 381-387.

Song, X., Liu, H., Cheng, L., Qu, Y., 2010. Surface modification of coconut-based activated carbon by liquid-phase oxidation and its effects on lead ion adsorption. ***Desalination*** 255, 78-83.

Stumm W. and Morgan J. J., 1996 Aquatic Chemistry. John Wiley, New York.

Tong, X., Xu, R., 2013. Removal of Cu(II) from acidic electroplating effluent by biochars generated from crop straws. ***J. Environ. Sci***. 25, 652-658.

Troca-Torrado, C., Alexandre-Franco, M., Fernández-González, C., Alfaro-Domínguez, M., & Gómez-Serrano, V., 2011. Development of adsorbents from used tire rubber: Their use in the adsorption of organic and inorganic solutes in aqueous solution. ***Fuel Processing Technology***, 92(2), 206-212.

Uğurlu, M., 2009. Adsorption of a textile dye onto activated sepiolite. ***Microporous and Mesoporous Materials***, 119(1-3), 276-283.

Veli, S., & Alyüz, B., 2007. Adsorption of copper and zinc from aqueous solutions by using natural clay. ***Journal of hazardous materials***, 149(1), 226-233.

Wang, J., & Chen, C., 2009. Biosorbents for heavy metals removal and their future. ***Biotechnology advances***, 27(2), 195-226.

Weber, W. J., & Morris, J. C., 1963. Kinetics of adsorption on carbon from solution. ***Journal of the Sanitary Engineering Division***, 89(2), 31-60.

Xiao, F., Cheng, J., Cao, W., Yang, C., Chen, J., & Luo, Z., 2019. Removal of heavy metals from aqueous solution using chitosan-combined magnetic biochars. ***J. Colloid Interface Sci***., 540, 579-584.

Xu, P., Zeng, G. M., Huang, D. L., Feng, C. L., Hu, S., Zhao, M. H., Liu, Z. F.,2012. Use of iron oxide nanomaterials in wastewater treatment: a review. ***Science of the Total Environment***, 424, 1-10.

Yao, Y., Gao, B., Fang, J., Zhang, M., Chen, H., Zhou, Y., Yang, L.,2014. Characterization and environmental applications of clay–biochar composites***. Chemical Engineering Journal***, 242, 136-143.

Yap, M. W., Mubarak, N. M., Sahu, J. N., Abdullah, E. C., 2017. Microwave induced synthesis of magnetic biochar from agricultural biomass for removal of lead and cadmium from wastewater. ***J. Ind. Eng. Chem***., 45, 287-295.

Yavuz, R., Akyildiz, H., Karatepe, N., & Çetinkaya, E., 2010. Influence of preparation conditions on porous structures of olive stone activated by H_3PO_4. ***Fuel Processing Technology***, 91(1), 80-87.

Zhang, C., Zhang, S., Zhang, L., Rong, H., & Zhang, K., 2015. Effects of constant pH and unsteady pH at different free ammonia concentrations on shortcut nitrification for landfill leachate treatment. ***Applied microbiology and biotechnology***, 99(8), 3707-3713.

Zhang, M., Gao, B., Varnoosfaderani, S., Hebard, A., Yao, Y., & Inyang, M. 2013. Preparation and characterization of a novel magnetic biochar for arsenic removal. ***Bioresource technology***, 130, 457-462.

Zhao, M., Xu, Y., Zhang, C., Rong, H., & Zeng, G., 2016. New trends in removing heavy metals from wastewater. ***Applied microbiology and biotechnology***, 100(15), 6509-6518.

Zheng, H., Wang, J., Lofland, S. E., Ma, Z., Mohaddes-Ardabili, L., Zhao, T., ... & Viehland, D., 2004. Multiferroic batio3-cofe2o4 nanostructures. ***Science***, 303(5658), 661-663.

Zuane, J. D., 1990. Drinking water quality standards and controls.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı: Cumali YILMAZ

Doğum Yeri: DİYARBAKIR

Doğum Tarihi: 01.01.1987

Medeni Hali: Bekar

Yabancı Dili: İngilizce

e-posta: yilmazcumali216@gmail.com

Eğitim Bilgileri:

Derece:	**Eğitim Birimi:**	**Yıl**
Lisans	Dicle Üniversitesi Kimya Öğretmenliği	2010-2015
Lise	Süleyman DEMİREL Lisesi	2005-2009

Yayınlar

Güzel, F., Sayğılı, H., Akkaya Sayğılı, G., Koyuncu F., Yılmaz, C., 2017. Optimal oxidation with nitric acid of biochar derived from pyrolysis of weeds and ıts application ın removal of hazardous dye methylene blue from aqueous solution, ***J. Clean. Prod.,*** 0959-6526, 144, 0, 260-265

Bildiriler

Güzel, F., Sayğılı, H., Akkaya Sayğılı, G., Koyuncu F., Yılmaz, C., Use of nitric acid as an oxidizing agent in the modification process for the generation of weeds-based biochar: process optimization an characterization, Özet Bildiri, International Conference On Advances And Innovations In Engineering (Icaıe), 10 Mayıs 2017, 12 Mayıs 2017.

Projeler

114Y453, Tarımsal Drenaj Sularının Geri Kazanımı, 1003 - Öncelikli Alanlar (2. Aşama), Burslu, Sonuçlandı, ARDEB, ÇAYDAG - Çevre, Atmosfer, Yer Ve Deniz Bilimleri Araştırma Destek Grubu, Projeye Katılma/Ayrılma Tarihleri: 20.11.2017 - 15.12.2017, Proje Başlangıç/Bitiş Tarihleri: 15.05.2015 - 15.05.2018.

DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
TEZ İNTİHAL FORMU

ÖĞRENCİ BİLGİLERİ	
ADI VE SOYADI	Cumali YILMAZ
ÖĞRENCİ NO	16803013
EĞİTİM – ÖĞRETİM YILI	2018-2019
YARIYIL	☐ Güz ☒ Bahar
ANABİLİM DALI	
PROGRAM	Yüksek Lisans
TEZ KONUSU	Yabani Otlardan Üretilen Biyokarbon ve Onun $MnFe_2O_4$ Nanoparçacık Yüklü Kompozitinin Sulu Çözeltiden Bazı Ağır Metalleri Gidermek İçin Değerlendirilmeleri
İNTİHAL RAPORU BİLGİLERİ	
RAPOR TÜRÜ	Tez Savunma Sınavı Sonrası
SAYFA SAYISI	89
BENZERLİK ORANI	%11
RAPORLAMA TARİHİ	02/07/2019

Yukarıda başlığı/konusu gösterilen tez çalışmamın kapak sayfası, giriş, ana bölümler, sonuç ve tartışma kısımlarından oluşan toplam 89 sayfalık kısmına ilişkin, 02/07/2019 tarihinde şahsım/tez danışmanım tarafından *Turnitin,* adlı intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtrelemeler uygulanarak alınmış olan intihal raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 11'tür.

Uygulanan filtrelemeler:

☒Kabul/Onay sayfaları hariç,
☒Kaynakça hariç
☐Alıntılar hariç/dâhil
☐Diğer

Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Programlarda Tez Çalışması İntihal Raporu Uygulama Esasları'nı inceledim ve bu Uygulama Esasları'nda belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edilmesi durumunda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini saygılarımla arz ederim.

Cumali YILMAZ
03. 07. 2019

Prof. Dr. Fuat GÜZEL **Tez Danışmanı** 03.07.2019	Prof. Dr. Haluk AYDIN **Anabilim Dalı Başkanı**

Formdaki bilgiler bilgisayar ortamında doldurulmalıdır. El yazısı ile doldurulan formlar geçersiz sayılmaktadır.