KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA
ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KARBONİZE EDİLMİŞ ENDÜSTRİYEL PROSES ATIKLARINDAN BİLYALI ÖĞÜTME YOLUYLA ELDE EDİLEN YENİ BİR KOMPOZİT

HAMZA ÖZKARAASLAN

KOCAELİ 2021

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA

ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KARBONİZE EDİLMİŞ ENDÜSTRİYEL PROSES ATIKLARINDAN BİLYALI ÖĞÜTME YOLUYLA ELDE EDİLEN YENİ BİR KOMPOZİT

HAMZA ÖZKARAASLAN

Prof.Dr. Deniz BİNGÖL		
Danışman,	**Kocaeli Üniversitesi**	**.....**
Doç.Dr. Seda KARAYÜNLÜ BOZBAŞ		
Jüri Üyesi,	**Kocaeli Üniversitesi**	**.....**
Doç.Dr. Hüseyin ALTUNDAĞ		
Jüri Üyesi,	**Sakarya Üniversitesi**	**.....**

Tezin Savunulduğu Tarih: 01.02.2021

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasında, geleneksel modifikasyon ve karmaşık kimyasal reaksiyon koşullarına ihtiyaç duyulmadan çözücüsüz bilyalı öğütme yöntemi kullanılarak endüstriyel atık ürünlerin karbonize formları ile elde edilen yeni bir kompozitin, iki işlevli bir adsorban olarak hem anyonik hem de katyonik kirleticilerin giderilmesinde değerlendirilmesi amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda, çevreye salınan endüstriyel atık ürünlerin termal ve mekanokimyasal işlemlerden sonra yeniden kullanılabilir forma dönüştürülerek yeni, etkin ve alternatif bir adsorban malzeme olarak kullanımı literatüre sunulmuştur.

Tez çalışmamın tüm aşamalarında tecrübelerinden yararlandığım, karşılaştığım zorluklar karşısında desteğini ve katkılarını esirgemeyen, tüm dünyayı olumsuz etkileyen bu sıkıntılı pandemi süresince bana hoşgörüyle yol gösteren saygıdeğer danışmanım Sayın Prof.Dr. Deniz BİNGÖL'e en içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans eğitimimin her aşamasında kendi yoğun temposundan zaman ayırıp yanımda olan tüm samimiyetiyle bilgi ve tecrübelerini paylaşan Dr. Seda ÇETİNTAŞ'a sonsuz teşekkür ediyor ve bu cömertliğinin tüm kariyerine ışık tutmasını diliyorum.

Laboratuvar çalışmalarım sırasında hoşgörü ve yardımları için Araş.Gör. Elif CERRAHOĞLU KAÇAKGİL'e çok teşekkür ederim.

Yüksek lisans öğrenimim boyunca desteklerini esirgemeyen tüm değerli hocalarıma teşekkür ederim.

Hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen babam Hasan ÖZKARAASLAN ve annem Zeynep ÖZKARAASLAN'a teşekkür ederim.

Ayrıca, bu tez çalışmasına sağladığı finansal katkılarından dolayı Kocaeli Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Koordinasyon Birimi'ne (FYL-2020-2056) teşekkürlerimi sunarım.

Şubat – 2021 Hamza ÖZKARAASLAN

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR i
İÇİNDEKİLER ii
ŞEKİLLER DİZİNİ iv
TABLOLAR DİZİNİ v
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ vi
ÖZET viii
ABSTRACT ix
GİRİŞ 1
1. GENEL BİLGİLER 5
1.1. Su Kirliliği 5
1.2. Ağır Metal ve Boyar Madde Giderimi için Geleneksel Yöntemler 5
1.2.1. Kimyasal çöktürme 6
1.2.2. İyon değişimi 6
1.2.3. Elektrokoagülasyon 7
1.2.4. Elektrodiyaliz 7
1.2.5. Fotokataliz 7
1.2.6. Çözücü ekstraksiyonu 8
1.2.7. Adsorpsiyon 8
1.2.7.1. Adsorpsiyon türü 10
1.2.7.2. Adsorpsiyon işleminde kullanılan adsorbanlar 10
1.2.8. Yüzey modifikasyonun adsorbanların performansı üzerine etkisi 13
1.2.8.1. Kimyasal modifikasyon 13
1.2.8.1.1. Asit modifikasyonu 14
1.2.8.1.2. Alkali modifikasyonu 16
1.2.8.1.3. Modifikasyon için kullanılan diğer kimyasal yöntemler 17
1.2.8.2. Mekanik/mekanokimyasal aktivasyon 18
1.3. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler 21
1.4. Adsorpsiyon Kinetiği 21
1.5. Adsorpsiyon Termodinamiği 22
1.6. Adsorpsiyon İzotermi 23
1.7. Deneysel Tasarım Yaklaşımı (DOE) 25
1.8. Desorpsiyon ve Tekrar Kullanılabilirlik 27
2. MALZEME VE YÖNTEM 28
2.1. Kullanılan Malzemeler ve Cihazlar 28
2.2. cHWP/cMWP Kompozitinin Hazırlanması 29
2.3. cHWP/cMWP Kompozitinin Karakterizasyonu 30
2.4. cHWP/cMWP Kompozitinin Adsorpsiyon Performansı 30
2.4.1. Klasik tek değişkenli yöntem 31
2.4.2. Çok değişkenli yöntem: RSM yaklaşımı, istatistiksel analiz ve modellerin doğrulanması 31
2.5. Adsorpsiyon Kinetiği ve Termodinamik Çalışmalar 32

2.6. Adsorpsiyon İzotermi 33
2.7. Desorpsiyon ve Tekrar Kullanılabilirlik 33
3. BULGULAR VE TARTIŞMA 34
3.1. Yapısal ve Morfolojik Özelliklerin Belirlenmesi 34
3.1.1. BET analizi 34
3.1.2. SEM analizi 35
3.1.3. FTIR analizi 37
3.1.4. XRD analizi 38
3.1.5. TGA-DTA analizi 40
3.1.6. Sıfır yük noktasının belirlenmesi (pH_{pzc}) 41
3.2. cHWP/cMWP Kompoziti ile RBBR ve Hg(II) Adsorpsiyonunu Etkileyen Parametreler 42
3.2.1. pH 42
3.2.2. Adsorban miktarı 43
3.2.3. Başlangıç adsorbat derişimi 43
3.2.4. Temas süresi 44
3.2.5. Sıcaklık 45
3.3. Adsorpsiyon İşleminin Optimizasyonu 48
3.4. Kinetik Modelleme 52
3.5. Adsorpsiyon Termodinamiğinin Değerlendirilmesi 54
3.6. Adsorpsion İzoterm Modellemesi 56
3.7. Desorpsiyon ve Tekrar Kullanılabilirlik 58
4. LİTERATÜR ÖZETİ 62
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 68
KAYNAKLAR 69
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER 79
ÖZGEÇMİŞ 80

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Adsorpsiyon işleminin şematik diyagramı 9
Şekil 1.2. (a) Bilyalı öğütme yönteminin ilkeleri ve mekanizmaları, (b) azot katkılı grafen sentezi için kuru bilyalı öğütme yaklaşımı ve (c) yüksek enerjili yaş bilyalı öğütme deneysel süreci 19
Şekil 2.1. Kompozit ve bileşenleri (a) ham mermer tozu (MWP), (b) karbonize mermer tozu (cMWP) (c) ham alıç sirkesi posası (HWP), (d) karbonize alıç sirkesi posası (cHWP), (e) kompozit (cHWP-cMWP) 28
Şekil 3.1. SEM mikrografları; (a,b) ham ve karbonize mermer tozu (MWP ve cMWP), (c,d) ham ve karbonize alıç sirkesi posası (HWP ve cHWP), (e) cHWP/cMWP kompozit, (f) Hg(II) adsorbe cHWP/cMWP ve (g) RBBR adsorbe cHWP/cMWP 36
Şekil 3.2. Karbonizasyon öncesi ve sonrası örneklerin FTIR spektrumları (a) HWP, (b) cHWP, (c) MWP, (d) cMWP, (e) cHWP/cMWP kompoziti, (f) adsorpsiyondan önce cHWP/cMWP kompoziti, (g) Hg(II) adsorbe edilmiş cHWP/cMWP, (h) RBBR adsorbe edilmiş cHWP/cMWP 37
Şekil 3.3. XRD paternleri: (a) cHWP, (b) cMWP ve (c) cHWP/cMWP 39
Şekil 3.4. TGA-DTA analiz sonuçları: (a) cHWP, (b) cMWP ve (c) cHWP/cMWP (Düz çizgi: TGA eğrisi, Kesikli çizgi: DTA eğrisi 41
Şekil 3.5. cHWP/cMWP kompozitine ait pH_{pzc} 41
Şekil 3.6. cHWP/cMWP kompoziti üzerine RBBR adsorpsiyonu için çeşitli parametrelerin etkisi 46
Şekil 3.7. cHWP/cMWP kompoziti üzerine Hg(II) adsorpsiyonu için çeşitli parametrelerin etkisi 47
Şekil 3.8. RBBR gideriminde *R* (%) için yanıt yüzey grafikleri (Sabit değerler: C_o= 275 mg/L, m= 0,130 g and pH= 6,5) 51
Şekil 3.9. Hg(II) gideriminde *R* (%) için yanıt yüzey grafikleri (Sabit değerler: C_o= 275 mg/L, m= 0,026 g ve pH= 3,5) 51
Şekil 3.10. cHWP/cMWP kompoziti üzerine RBBR (t= 60 dk.) ve Hg(II) (t= 30 dk.) adsorpsiyonu için (a,b) yalancı birinci derece, (c,d) yalancı ikinci derece, (e,f) parçacık içi difüzyon kinetik modellerine ait nonlineer eğriler 53
Şekil 3.11. cHWP/cMWP kompoziti üzerine RBBR ve Hg(II) adsorpsiyonu için T = 298 K'de elde edilen (a,b) Langmuir, (c,d) Freundlich, (e,f) Temkin izoterm denklemlerinin doğrusallaştırılması 59
Şekil 3.12. cHWP/cMWP kompoziti üzerine RBBR ve Hg(II) adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda elde edilen (a,b) Langmuir, (c,d) Freundlich, (e,f) Temkin izoterm denklemlerinin doğrusallaştırılması 60

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 3.1. cHWP, cMWP ve cHWP/cMWP'nin BET yüzey alanları, toplam gözenek hacimleri ve ortalama gözenek boyutlarının karşılaştırılması 34
Tablo 3.2. cHWP/cMWP kompoziti ile (a) RBBR ve (b) Hg(II) giderimi için CCD matrisi..... 49
Tablo 3.3. (a) RBBR ve (b) Hg(II) adsorpsiyonu için *R* (%)'ye dayalı ANOVA sonuçları 50
Tablo 3.4. cHWP/cMWP kompoziti ile (a) RBBR ve (b) Hg(II)'nin giderilmesi için kinetik modelleme verileri 55
Tablo 3.5. cHWP/cMWP kompoziti üzerine (a) RBBR ve (b) Hg(II)'nin adsorpsiyonu için elde edilen termodinamik parametreler 55
Tablo 3.6. cHWP/cMWP kompoziti üzerine (a) RBBR ve (b) Hg(II) adsorpsiyonu için farklı derişimlerde elde edilen izoterm sabitler 61
Tablo 3.7. cHWP/cMWP kompoziti üzerine (a) RBBR ve (b) Hg(II) adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda elde edilen izoterm sabitler 61
Tablo 4.1. (a) RBBR ve (b) Hg(II) giderimi için farklı adsorbanların maksimum adsorpsiyon kapasitesi 62

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

$\Delta G°$: Gibbs serbest enerji değişimi, (kJ/mol)
$\Delta H°$: Entalpi değişimi, (kJ/mol)
$\Delta S°$: Entropi değişimi, (J/mol)
A : Arrhenius sabiti
b_T : Temkin adsorpsiyon enerjisi değişim sabiti (J/mol)
$CaCO_3$: Kalsit
C_e : Dengede çözeltideki adsorbat derişimi (mg/L)
C_f : Desorpsiyon sonrası elüsyondaki adsorbat derişimi (mg/L)
C_o : Başlangıç adsorbat derişimi (mg/L)
Ea : Aktivasyon enerjisidir (kJ/mol).
k_1 : Yalancı birinci derece adsorpsiyon hız sabiti (1/dk.),
k_2 : Yalancı ikinci dereceden hız sabiti (g/mg.dk.)
K_D : Adsorpsiyon denge sabiti
k_d : Partikül içi difüzyon hız sabiti (mg/g.dk.^{2})
K_f : Freundlich sabiti(L/g)
K_L : Adsorpsiyon enerjisi (L/mg)
K_T : Temkin izoterm dengesi bağlanma sabiti(L/mg)
M : Derişim birimi (mol/L)
mm : Milimetre
nm : Nanometre
Q : Langmuir tabaka kalınlığı sabiti
qe : Adsorbe edilen adsorbat miktarı (mg/g)
$q\text{e}_{\text{desorpsiyon}}$: Desorpsiyon kapasitesi (mg/g)
R (%) : Giderim verimi
R : İdeal gaz sabiti (8,314 J/mol.K)
R^2 : Belirleme katsayısı
R^2(adj) : Düzeltilmiş belirleme katsayısı
R_L : Langmuir boyutsuz ayırma faktörü
S : Standart sapma
T : Sıcaklık (K)
β_1 : Temkin adsorpsiyon ısısı sabiti
µm : Mikrometre

Kısaltmalar

ANOVA : Analysis of Variance (Varyans Analizi)
BBD : Box–Behnken Design (Box–Behnken Tasarım)
BET : Brunauer-Emmett-Teller
BOD : Biological Oxygen Demand (Biyolojik Oksijen İhtiyacı)
CCD : Central Composite Design (Merkezi Kompozit Tasarım)
DOE : Design of Experiments (Deneysel Tasarım)
DTA : Differential Thermal Analysis (Diferansiyel Termal Analiz)

FFD : Full Factorial Design (Tam faktöriyel tasarım)
FTIR : Fourier Transform Infrared Spectrophotometer (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrofotometresi)
HWP : Alıç Sirkesi Posası
MWP : Mermer Tozu
pH_{pzc} : Point of Zero Charges (Sıfır Yük Noktası)
RBBR : Remazol Brillant Blue R
RSM : Response Surface Methodology (Yanıt Yüzey Yöntemi)
SEM : Scanning Electron Microscope (Taramalı Elektron Mikroskobu)
TGA : Thermogravimetric Analysis (Termogravimetrik Analiz)
USEPA : United States Environmental Protection Agency (Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı)
VIF : Variance Inflation Factors (Varyans Artış Faktörü)
WHO : World Health Organization (Dünya Sağlık Örgütü)
XRD : X-Ray Diffractometer (X-Işını Difraktometresi)
rpm : Revelution Per Minute (r/dk.)

KARBONİZE EDİLMİŞ ENDÜSTRİYEL PROSES ATIKLARINDAN BİLYALI ÖĞÜTME YOLUYLA ELDE EDİLEN YENİ BİR KOMPOZİT

ÖZET

Bu çalışmada, alıç sirkesi posası ve mermer tozu gibi endüstriyel atıkların karbonize formları kullanılarak kolay bilyalı öğütme yöntemi ile hazırlanan yeni, uygun maliyetli ve çift fonksiyonlu bir kompozitin (cHWP/cMWP), adsorban olarak sulu ortamlardan Remazol Brillant Blue R (RBBR) ve Hg(II) gideriminde kullanım potansiyeli araştırıldı. Deneysel faktörlerin adsorpsiyon üzerindeki etkisini tanımlamak ve işlem koşullarını optimize etmek için yanıt yüzey yöntemi (Response Surface Methodology, RSM) uygulandı. Optimum koşullarda, her iki adsorpsiyon işlemi için %95'in üzerinde giderim verimleri elde edildi. Adsorpsiyonun doğasını ve adsorpsiyon hız kontrol basamağını belirlemek için adsorpsiyon verileri, kinetik ve termodinamik özellikler bakımından değerlendirildi. Ek olarak, izoterm çalışmaları yapıldı. Termodinamik değerlendirmeler, her iki adsorpsiyon işleminin de endotermik, kendiliğinden ve artan bir entropiye sahip olduğunu gösterdi. Ayrıca, işlemlerin hız sınırlayıcı adımı, yalancı ikinci derece kinetik model ile tanımlandı. Her iki adsorpsiyon dengesi için en uygun olan Langmuir modeli, adsorpsiyon işlemlerinin tek tabakalı homojen yüzeylerde gerçekleştiğini gösterdi. Buna ilaveten, adsorpsiyon mekanizmasının açıklanabilmesi için hazırlanan kompozitin adsorpsiyon öncesi ve sonrası yüzey morfolojisinde meydana gelen değişimler Brunauer-Emmett-Teller (BET), taramalı elektron mikroskobu (SEM), Fourier dönüşümü kızılötesi spektrofotometre (FTIR) ve X-Işını Difraktometresi (XRD) kullanılarak belirlendi. Elde edilen sonuçlar, cHWP/cMWP kompozitinin adsorpsiyon yapabilen fonksiyonel yapılara ve aktif yüzeylere ek olarak iyi gelişmiş bir gözeneklilik ve yüksek yüzey alanına sahip olduğunu gösterdi.

Anahtar Kelimeler: Endüstriyel Atık, Hg(II), Kompozit, Mekanokimya, Remazol Brillant Blue R (RBBR).

A NOVEL COMPOSITE DERIVATED FROM CARBONIZED INDUSTRIAL PROCESS WASTE BY BALL MILLING

ABSTRACT

In this study, the usability potential of composite (cHWP/cMWP) as a novel, cost-effective and dual function adsorbent, prepared by easy ball milling method using carbonized forms of industrial wastes such as hawthorn pulp and marble powder was investigated to remove of Remazol Brillant Blue R (RBBR) and Hg(II) from aqueous environments. Response Surface Methodology (RSM) was applied to define the effect of variables on adsorption and to optimize process conditions. In optimum conditions, removal efficiencies were obtained over 95% for both adsorption processes. In order to determine the nature of the adsorption and adsorption rate control step, the adsorption data were evaluated in terms of kinetic and thermodynamic properties. In addition, isotherm studies were done. Thermodynamic evaluations indicated that both adsorption processes were endothermic, spontaneous, and have increasing entropy. Also, the rate-limiting step of the processes was defined by the pseudo-second-order kinetic model. Langmuir model was the most appropriate for both adsorption equilibria indicated that the adsorption processes occurred in single-layer homogeneous surfaces. In addition to this, in order to explain the adsorption mechanism, the changes in the surface morphology of the prepared composite before and after adsorption were determined using Brunauer-Emmett-Teller (BET), scanning electron microscope (SEM), Fourier transform infrared spectrophotometer (FTIR) and X-Ray Diffractometer (XRD). The results obtained showed that the cHWP/cMWP composite has a well-developed porosity and high surface area in addition to functional structures and active surfaces capable of adsorption.

Keywords: Industrial Waste, Hg(II), Composite, Mechanochemistry, Remazol Brillant Blue R (RBBR).

GİRİŞ

Günümüzde su kirliliği, çevresel sürdürülebilirlik konusunda küresel bir sorundur. Dünya Sağlık Örgütü'nün (WHO) 2019 raporuna göre; iklim değişikliği, dünya nüfusunun yarısının temiz suya erişimini kısıtlayacaktır. Dolayısıyla, mevcut su kaynaklarının korunması insanlığın geleceği için önemli bir güven sağlamaktadır (Gupta ve Suhas, 2009). Bu nedenle, son yıllarda yapılan çalışmaların çoğu, su ortamlarında bulunan tehlikeli ve toksik organik ve inorganik kirleticilerin tespiti ve giderilmesi için ileri teknolojilerin geliştirilmesine odaklanmıştır (Anfar ve diğ., 2019). Çeşitli endüstrilerde üretilen boyaların, pigmentlerin, toksik kimyasalların, ağır metallerin ve radyoaktif kirleticilerin kontrolsüz bir şekilde çevreye salınımı su kirliliğinin ana sorunlarından biridir (Mate ve Mishra, 2020). Bu tür kirleticiler arasında boyalar, karmaşık yapıları, biyolojik olarak parçalanamazlıkları, toksisiteleri (sitotoksisite, mutajenisite, genotoksisite) ve kanserojen olmaları nedeniyle kullanımları ve kullanım sonrası işlemleri açısından özel ilgi gerektirir. Su ekosistemlerindeki düşük boya derişimleri bile ışık penetrasyonunu önleyerek fotosentetik olayları azaltır, bu da biyolojik oksijen talebinin (BOD) artmasına, gaz çözünürlüğünün azalmasına ve su kalitesinin bozulmasına neden olur. Remazol Brilliant Blue R (RBBR) boyar maddesi, görünüşte polisiklik aromatik hidrokarbona benzeyen antrakinon bazlı bir boyadır. RBBR, genellikle polimerik malzeme üretiminde bir başlangıç malzemesi olarak kullanılır. Başlıca toksik, kanserojen ve kalıcı organo-kirleticilerden biridir. Boyanın elyafa bağlanmasına izin veren bir kromofor ve fonksiyonel bir gruptan oluşur. Fonksiyonel grup ayrıca suya bağlanır ve böylece hidrolizi tetikler. Bu nedenle, boyama işleminde kullanılan boyaların yaklaşık %10-15'inin liflere bağlanmadığı ve çevreye atıldığı tahmin edilmektedir (Sathishkumar ve diğ., 2012).

Bugün karşı karşıya olduğumuz bir diğer ciddi çevresel tehdit, bozunmazlık, yüksek toksisite özellikleri yanında kanserojenik ve mutajenik etkileri olan ağır metal iyonlarının neden olduğu su kirliliğidir. Madencilik, petrol, metal kaplama ve pil imalatı gibi çeşitli endüstrilerin atık su deşarjı ağır metal kirliliğine neden olan ana

kaynaklardır. Hg(II), çeşitli biyotalarda bulunan biyolojik birikiminden dolayı çok düşük dozlarda bile en toksik ağır metallerden biridir ve ekolojik sistem ve insan sağlığı için ciddi bir tehdit oluşturmaktadır. Canlı organizmalarda birikerek sindirim sistemine ve merkezi sinir sistemine zarar verebilir ve uzun süreli maruziyet durumunda ölüme neden olabilirler (Zhao ve diğ., 2020). Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı (USEPA) tarafından atık sudaki toplam Hg(II) salınımı için izin verilen sınır değer 10 μg/L iken, içme suyundaki maksimum miktar 2 μg/L'dir (Qin ve diğ., 2019). Bu kirliliklerin kontrolsüz bir şekilde alıcı su sistemlerine boşaltılması, sadece su yaşamına değil insanlara da zarar vermektedir (Baskaralingam ve diğ., 2007).

Su ekosisteminde boyaların ve ağır metallerin ayrıştırılması veya uzaklaştırılması gibi etkili bir şekilde iyileştirmeye yönelik zorluklar devam etmektedir. Fenton yöntemi, elektrokoagülasyon/pıhtılaşma, ultrason, elektrooksidasyon, adsorpsiyon, gelişmiş oksidasyon yöntemleri, ozonlama, membran filtrasyonu ve biyolojik arıtma gibi çeşitli yöntemler, bu kirleticilerin su ve atık sulardan uzaklaştırılması için sıklıkla kullanılır. Bu yöntemlerin uygulanabilirliği, yetersiz temizleme, yüksek enerji tüketimi, maliyet ve çamur üretimi gibi teknik veya ekonomik dezavantajları nedeniyle sınırlamalara sahiptir (Anfar ve diğ., 2019). Adsorpsiyon, ekonomik olması, kolay uygulanabilirliği ve kirleticilerin tamamen uzaklaştırılmasını sağlaması ile diğer yöntemlere göre daha etkili ve avantajlı bir yöntemdir. Özellikle toksik olmaması, geniş bir derişim aralığı için kullanılabilir olması ve çok sayıda ve çeşitli adsorbanların varlığı gibi çekici avantajları nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır (Zhang ve diğ., 2019a; Zhang ve diğ., 2019b).

Günümüzde araştırmacılar, etkili bir adsorpsiyon yöntemi için ekonomik olmayan kaynaklardan, atıklardan ve/veya çeşitli endüstriyel işlemlerde üretilen yan ürünlerden yeni ve uygun maliyetli bir adsorban geliştirmeyi amaçlamaktadır. Son çalışmalarda, bu atık malzemelerin çeşitli ön işlemlere, fiziksel ve/veya kimyasal modifikasyon yöntemlerine tabi tutulmasıyla hazırlanan aktif karbonlar, kompozitler, biyopolimerler ve hidrojeller, organik ve inorganik kirleticileri uzaklaştırmak için adsorpsiyon işlemlerinde yaygın olarak kullanılan adsorban malzemelerdir. Böylelikle, bu çalışmalarda atık malzemelerin yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve özellikleri ile adsorban olarak yeniden kullanılması sağlanırken, aynı zamanda temel çevre

sorunlarından olan atık malzemelerin işlenmesine ve uygun şekilde bertaraf edilmesine katkı sağlanmaktadır. Sürdürülebilir sanayileşme ve ekonomik büyüme için bu durum büyük önem taşımaktadır.

Alıç (*Crataegus spp.*), besinler ve faydalı biyoaktif bileşikler açısından zengin, meyve, çiçek ve yaprak içeren bitkilerden biridir. Kuzey Amerika, Doğu Asya, Orta Asya ve Avrupa'da bulunan yaklaşık 280 türle *Rosaceae* familyasına aittir (Nazhand ve diğ., 2020). Alıç meyvesi, piyasada bulunan limon ve elma gibi diğer yetiştirilen meyvelerden daha yüksek pektin içeriği nedeniyle çok daha yüksek viskozite sergiler. Yoğunlaştırıcı, jelleştirici ve diyet lifi gibi davranan alıç pektini, üstün viskozitesi nedeniyle gıda katkı maddesi olarak ve şarap fermantasyon işlemlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Guo ve diğ., 2019).

Mermer, esas olarak kalsit ($CaCO_3$), dolomit ($Ca.Mg(CO_3)_2$) veya her iki mineralin bir kombinasyonundan oluşan kristalli, kompakt bir metamorfize kireç taşı çeşididir (Singh ve diğ., 2016). Metalleri ve anyonları gidermek için üstün kapasite sergileyen karbonat bazlı malzemeler oldukları bilinmektedir. Portekiz, İtalya, İspanya, Yunanistan, Hindistan, Türkiye, Çin, Mısır ve Brezilya gibi bazı ülkelerde bol miktarda mermer çıkarılıp üretilmektedir. Mermer, doğal parlaklık ve ısıya dayanıklılık gibi önemli özelliklerinden dolayı özellikle heykel, süs taşları ve mimari amaçlarla yaygın olarak kullanılmaktadır (Guimarães ve diğ., 2020). Ortaya çıkan mermer israfının yılda 5-6 milyon ton civarında olduğu tahmin edilmektedir. Mermerin kesilmesi ve parlatılması sırasında ortaya çıkan mermer atıklarının çoğu 1 mm'den küçüktür. Mermer atıkları zehirli ve radyoaktif kirletici olmamasına rağmen, uygun bertaraf sistemlerinin yokluğunda, biriken kontrolsüz atık yığınları nedeniyle çevre kirliliğine neden olur (Mehta ve diğ., 2016).

Üstün adsorpsiyon ve rejenerasyon kapasitesine sahip malzemelerin geliştirilmesi, operasyonel uygulamalar için adsorpsiyonun uygun maliyetli olmasını sağlayabilir. Ancak, atıktan yeni adsorbanlar geliştirmeyi ve sorpsiyon performansını iyileştirmeyi amaçlayan aktivasyon, modifikasyon ve karbonizasyon gibi çoğu uygulama ve yöntem, karmaşık sentez süreçleri, pahalı kimyasalların kullanımı ve adsorpsiyon kapasitesinin sınırlı iyileştirilmesi gibi bazı dezavantajları içerir (Baláž ve diğ., 2014).

Bu çalışmada, atık ürünlerin kullanılabilir forma dönüştürülmesiyle yeni malzemeler geliştirmek amacıyla geleneksel olarak kullanılan uygulamaların sınırlamalarını önlemek için alternatif bir yöntem olarak mekanokimyasal yöntem kullanılmıştır. Gezegensel bilyalı değirmende çözücüsüz ortamda mekanokimyasal işlemlerin kullanılması, reaktif tüketiminin azaltılması ve reaksiyon süresinin kısaltılması gibi birçok avantaja sahip olduğundan, geleneksel kimyasal veya fiziksel modifikasyon yöntemlerine kıyasla daha verimli malzeme ve enerji kullanımı ile daha yüksek verim sağlar (Baláž ve diğ., 2014). Son zamanlarda kimya alanında yapılan birçok çalışmada kolay, hızlı ve çevreci bir teknoloji olan mekanokimyaya ilgi artmaktadır. Organik sentezde, biyo ve polimer bazlı nanokompozitlerin hazırlanmasında ve proses mühendisliğinde bilyalı öğütme kullanımı üzerine çeşitli çalışmalar yapılmıştır (Piras ve diğ., 2019).

Bu tez çalışması kapsamında, geleneksel modifikasyon ve karmaşık kimyasal reaksiyon koşulları gerektirmeyen çözücüsüz bilyalı öğütme yöntemi kullanılarak alıç sirkesi posası (HWP) ve mermer tozu (MWP) endüstriyel atık ürünlerinin karbonize formları ile yeni bir kompozitin (cHWP/cMWP) elde edilmesi amaçlandı. Elde edilen kompozit, fizikokimyasal özellikler açısından karakterize edildi ve iki işlevli bir adsorban olarak sorpsiyon performansı, sulu çözeltilerden hem anyonik hem de katyonik kirleticileri temsilen RBBR ve Hg(II) gideriminde değerlendirildi. Ayrıca, adsorpsiyon işlemlerinin optimizasyonunda çok değişkenli bir optimizasyon yöntemi olarak yanıt yüzey yöntemi (RSM) yaklaşımının da kullanıldığı bu çalışma, işlem maliyetini düşürerek daha az malzeme tüketimi ve daha kısa sürede çevre dostu bir yöntemin geliştirilmesine olanak sağladı.

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Su Kirliliği

Günümüzde, su kirliliği çevre kirliliğine dair küresel bir endişe olarak kabul edilmektedir. Su, canlı organizmaların varlığı için çok önemlidir, ancak temiz su kaynakları, modernleşme ve sanayileşmedeki hızlı artıştan maalesef olumsuz etkilenmektedir. İnsanlar, çeşitli organik ve inorganik tehlikeli kimyasalların su sistemlerine boşaltılmasının neden olduğu ciddi su kirliliği tehdidi altındadır. Yüksek derecede toksik ve biyolojik olarak parçalanamayan ağır metaller ve organik boyalar gibi kirleticiler, su kaynaklarının kirlenmesine katkıda bulunarak ekolojik çevre ve insan sağlığı için ciddi bir tehdit oluşturmaktadır. Sularda boyaların varlığı, düşük konsantrasyonlarda bile su ekosistemini etkiler ve ışık geçişini geciktirerek sucul yaşamın fotosentez etkinliğini azaltır. Boyalar toksik, mutajenik ve kanserojendir. Deri, göz, solunum yolu tahrişi, boğaz ağrısı ve astım, organik boyalara maruz kalmanın tehlikelerinden bazılarıdır. Öte yandan, ağır metallerin toksisiteleri ve biyolojik birikimleri nedeniyle konsantrasyonlarına bağlı olarak insanlara ve su yaşamına zararlı olduğu, böylece karaciğer ve böbreğe zarar verdiği bildirilmiştir (Garba ve diğ., 2020).

Su kirliliğini azaltmak için boyaları ve ağır metalleri sudan uzaklaştırmak amacıyla çok sayıda arıtma yöntemi çeşitli başarı dereceleri ile uygulanmıştır.

1.2. Ağır Metal ve Boyar Madde Giderimi için Geleneksel Yöntemler

Kimyasal çöktürme, iyon değişimi, elektrokoagülasyon, elektrodiyaliz, fotokataliz, çözücü ekstraksiyonu ve adsorpsiyon, organik ve inorganik kirleticilerin sulu çözeltilerden giderimi için en yaygın olarak kullanılan yöntemlerdir. Bu bölümde, bu yöntemlerin endüstriyel uygulamalardaki avantajları ve sınırlamaları özetlendi.

1.2.1. Kimyasal çöktürme

Kimyasal çöktürme, basit prosedürü nedeniyle atık sudan ağır metallerin uzaklaştırılmasında en yaygın kullanılan yöntemlerden biridir (Minas ve diğ., 2017). Bu işlemde, ağır metal iyonları içeren sulu çözeltiye demir tuzları, kireç veya polimerler gibi bir çöktürücü maddenin (pıhtılaştırıcı) eklenmesiyle çökelebilir. Kimyasal çöktürücüler, çözelti içindeki ağır metal iyonları ile reaksiyona girer ve bunları hidroksit, sülfit, karbonat ve fosfat gibi çözünmez çökeltiye dönüştürür. Katı çökeltiyi ağır metal iyonları çözeltisinden ayırmak için filtrasyon, sedimantasyon veya yerçekimi ile çöktürme kullanılır (Matis ve diğ., 2004). pH ayarlaması, bu yöntemle ağır metal giderimini anlamlı şekilde artıran ana parametredir. pH'sı 11 olan bazik koşullar, ağır metal giderimini iyileştirmek için tercih edilir (Kurniawan ve diğ., 2006). Kireçtaşı ve kireç, işlemin basitliği, güvenli olması ve düşük maliyeti nedeniyle en yaygın kullanılan çöktürücülerdir (Aziz ve diğ., 2008).

1.2.2. İyon değişimi

İyon değişimi, endüstride atık sulardan ağır metallerin uzaklaştırılması için yaygın olarak kullanılan bir başka yöntemdir. Bu yöntemde, katı ve sıvı fazlar arasında tersinir bir iyon değişimi gerçekleşir. Çözünmeyen bir madde (reçine) metal iyonlarını çözeltiden uzaklaştırır ve aynı şekilde yüklü olan diğer iyonları reçine yapısını değiştirmeden deşarj eder (Azimi ve diğ., 2017). Ağır metal iyonlarının fiziksel emilimi ve fonksiyonel grup ile karşı iyon arasında bir kompleks oluşur. İyon değişim reçineleri ya sentetik olarak üretilmiş organik reçinelerdir ya da doğal olarak oluşan inorganik zeolitlerdir. Bu iyon değişim reçineleri, suda çözünmez ve elektrolitten negatif veya pozitif yüklü iyonları adsorbe edebilir ve bu ortama aynı miktarda diğer iyonları serbest bırakabilir. Katyonik reçinelerdeki sodyum ve hidrojen iyonları gibi pozitif yüklü iyonlar, ağır metal çözeltilerinde bakır, çinko ve nikel iyonları gibi pozitif yüklü iyonlarla yer değiştirir. Ayrıca reçinelerdeki klorür ve hidroksil iyonları gibi negatif yüklü iyonlar, çözünmüş organik karbonun yanı sıra negatif yüklü iyonlar olan sülfat, kromat, nitrat ve siyanür ile yer değiştirebilir.

1.2.3. Elektrokoagülasyon

Elektrokoagülasyon (EK), küçük ölçekli atık su arıtmanın gerekli olduğu endüstrilerde kullanılan elektrokimyasal bir yöntemdir. EK işleminde, çözünmüş metalleri, askıda katı maddeleri, boyaları ve tanenleri çıkarmak için atık su çözeltisinden bir elektrik akımı geçirilir. EK reaktörü, anot ve katot içeren bir elektrolitik hücredir (Daij ve diğ., 2017). Elektrotlar, atık su arıtımı için Fe veya Al plakalarından yapılabilir. Katotta hidrojen gazı salınırken anotta ağır metal iyonları üretilir. Ağır metal iyonları nötralize edilir ve flok adı verilen küçük agregalar halinde birbirine bağlanır. Bu topakların çıkarılması için filtrasyon kullanılabilir (Khandegar ve Saroha, 2013). EK, kimyasal katkı maddelerine ihtiyaç olmadığı için çevre dostu yöntemlerden biridir. EK ile çok çeşitli ağır metal (Cr, Cu, Zn, Mn ve Ni) ve organik kirleticilerin pıhtılaşma ile uzaklaştırılabilmesini sağlanır.

1.2.4. Elektrodiyaliz

Elektrodiyaliz (ED), çözeltideki iyonize metalleri ayırmak için iyon değişimli yarı geçirgen bir membrandan elektrik potansiyelinin uygulandığı bir işlemdir (Oztekin, 2016). Membranlar, anyonik veya katyonik özelliklere sahip ince plastik malzeme tabakalarıdır. İyon değişimli yarı geçirgen membran, elektrolitik hücrelerdeki iki elektrot arasına yerleştirilir. Elektrik akımı uygulandığında, ilişkili metal iyonları hareket ederek ağır metallerin çözeltiden yeniden yakalanmasına izin verir. İyon değiştirici yarı geçirgen zar iki temel türe ayrılabilir: ilk tip, pozitif iyonların (katyonların) katoda doğru ilerlediği katyon değişimi ve ikinci tip, negatif iyonların (anyonların) anoda hareket ettiği anyon değişimi ve iyon değiştirici yarı geçirgen membranları geçer (Chen, 2004).

1.2.5. Fotokataliz

Araştırmacılar tarafından keşfedilen birçok atık su iyileştirme teknolojisi arasında, fotokataliz hala en iyi yöntemlerden biridir, çünkü sadece kirleticileri hafifletmek, yakalamak veya izole etmekle kalmayıp, kirleticileri ortadan kaldırabilir veya azaltabilir. Fotokataliz, ışık varlığında katalizör tarafından reaksiyonun hızlanması olarak tanımlanabilir. Foto-katalizör, yarı iletken bant aralığından daha büyük enerjiye sahip ışık dalgalarını soğurduğunda, yarı iletkenin iletiminde ve değerlik bandında

sırasıyla elektron çiftleri ve delikler üretecektir. Fotokatalistin değerlik bandının elektronu ışıkla aydınlatıldığında uyarılır. Bu uyarılmış elektronun fazla enerjisi, elektronu fotokatalizörün iletim bandına yükseltir, bu nedenle yarı iletkenin yüzeyine aktarılan negatif elektron (e^-) ve pozitif delik (h^+) çiftlerini oluşturur ve sırayla -OH ve O_2 gibi güçlü oksidatif serbest radikaller üretir. Yarı iletken yüzeyine göç eden bu yük taşıyıcıları, uygun redoks potansiyeline sahip çözeltideki türleri azaltabilir veya oksitleyebilir (Herrmann, 1999). Çevre dostu bir süreç olarak fotokataliz, ışık enerjisini kimyasal enerjiye dönüştürebilir ve genellikle hidrojen salınımı, kirletici maddelerin bozulması ve CO_2'nin azaltılması için umut verici bir yöntem olarak kabul edilir (Qin ve diğ., 2020; Subramaniam ve diğ., 2019). TiO_2, Fe_2O_3, CeO_2, CdS, ZnS, ZnO gibi yarı iletken malzemeler fotokatalizör olarak araştırmacıların ilgisini çekmiştir (Cheng ve diğ., 2020; Hasanzadeh ve diğ., 2020). Bu yarı iletkenler, güçlü oksitleyici serbest radikaller üretebilir. Bir ışık kaynağıyla ışınlandığında, bu serbest radikaller çok sayıda organik kirletici maddeyi yok edebilir ve ağır metal iyonlarını azaltabilir.

1.2.6. Çözücü ekstraksiyonu

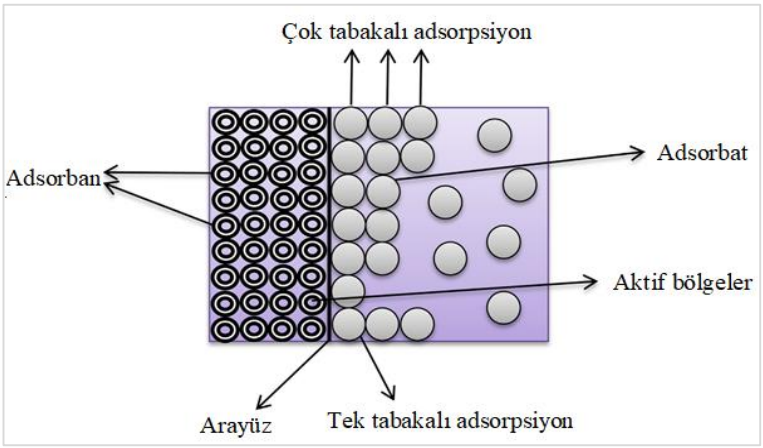
Çözücü ekstraksiyonu, metal iyonlarını seçici olarak ayırabilen organik reaktiflerin kullanımına dayanmaktadır. Çözücü ekstraksiyon teknolojisi, farmasötik ve biyokimyasal endüstriler, inorganik, analitik ve organik kimya ve büyük ölçekli endüstriyel ayırma ve atık arıtma alanında çok çeşitli uygulamalara sahiptir. Ayırma teknolojisinde, ekstraksiyon yöntemleri rutin bir prosedür haline gelmiştir. Ayrıca hızı, basitliği ve geniş uygulama yelpazesi nedeniyle metal geri kazanımında en çok kullanılan ayırma teknolojilerinden biridir. Nispeten basit ekipman kullanarak, daha az uygulama süresi gerektiren solvent ekstraksiyon prosedürlerinde ayırma için oldukça seçici çözücülere ihtiyaç vardır (Cheng ve diğ., 2011).

1.2.7. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, katı bir fazın yüzeyinde atomların, moleküllerin veya iyonların birikmesini içeren bir yüzey olayıdır. Katı veya sıvı yüzeyler tarafından gazların veya çözünen maddelerin sorpsiyonuna yol açan bir kütle transfer işlemidir (Crawford ve Quinn, 2017). Adsorbe edilen madde adsorbat, üzerinde biriktiği katı adsorbandır. Adsorpsiyon, adsorbanın yüzeyinde dengesiz bir çekim kuvvetinin yarattığı yüzey

enerjisi nedeniyle oluşur. Adsorpsiyon işlemi fiziksel veya kimyasal olabilir. Fiziksel adsorpsiyon, adsorban ve adsorbat molekülleri arasındaki çekimin nedeni van der Waals ve elektrostatik kuvvetler olduğunda meydana gelir. Fiziksel adsorpsiyon, doğası gereği ekzotermik ve tersinirdir. Öte yandan, kimyasal adsorpsiyon, adsorbat molekülleri ile adsorban yüzey arasındaki kimyasal bağlanmadan kaynaklanan adsorpsiyondur ve endotermik doğası gereği tersinmezdir. Basit, toksik olmayan ve ekonomik bir teknik olan adsorpsiyon, araştırmacılar arasında çevresel sürdürülebilirliğe yönelik popülerliğini korumaya devam etmektedir (Olasehinde ve Abegunde, 2020b). Adsorpsiyon, malzemelerin ayrılması ve saflaştırılması, kirlilik kontrolü, endüstriyel üretim süreci, rafineri, madencilik ve ekstraksiyon alanlarında yaygın olarak uygulanmaktadır. Su arıtma ve atık su arıtımı için çeşitli yöntemler bildirilmiş olsa da, adsorpsiyon yöntemi su arıtmada önemli bir ilgi görmüştür. Son yıllarda, adsorpsiyon, atık su arıtımı için en verimli, ekonomik ve seçici arıtma yöntemi olarak kabul edilmektedir (Dana, 2017; Gayathri ve diğ., 2019; Kyzas ve diğ., 2019; Sharma ve diğ., 2019; Sun ve diğ., 2019). Bu yöntem, tehlikeli kirleticilerin atık sudan tamamen geri kazanılmasında tasarım ve işletim bakımından kolaylık sağlar.

Adsorpsiyon yönteminde temel belirleyiciler olan çözelti pH'ı, adsorbatın başlangıç derişimi, ortam sıcaklığı, katı faz miktarı ve temas süresi gibi çeşitli deneysel koşulların etkin yönetimi ile işlem sırasında optimum performans elde edilebilir (Vadivelan ve Kumar, 2005). Pek çok araştırmacı, yüzey modifikasyonuna tabi tutulduktan sonra adsorban olarak kullanılan çeşitli malzemelerin yüzeylerinde genellikle önemli iyileşmeler olduğunu bildirmişlerdir.



Şekil 1.1. Adsorpsiyon işleminin şematik diyagramı (Soliman ve diğ., 2020)

1.2.7.1. Adsorpsiyon türü

Adsorpsiyon işlemi, adsorbat ve adsorban arasındaki çekim kuvvetine göre iki ana kategoriye ayrılabilir.

Fiziksel adsorpsiyon (fizisorpsiyon), adsorbatın iyon/molekülleri ve adsorban yüzeyi arasındaki zayıf Van der Waals çekim kuvveti ile elektrostatik etkileşimlere dayanan tersinir bir işlemdir (Dakbrowski, 2001). Fiziksel adsorpsiyon, genellikle düşük sıcaklıkta gerçekleşir ve Le-Chatelier ilkesine göre artan sıcaklıkla azalır. Adsorbat iyonlarını/moleküllerini adsorban yüzeyinde tutan kuvvet, Van der Waals çekim kuvvetidir. Bu tür adsorpsiyon özelliği, düşük adsorpsiyon ısısı ile herhangi bir aktivasyon enerjisi gerektirmez ve tersinir yapıda çok moleküllü bir tabaka oluşturur. Fiziksel adsorpsiyon esas olarak adsorbanların yüzey alanına bağlıdır, bu nedenle adsorpsiyon, adsorbanın yüzey alanı arttıkça artar. Fiziksel adsorpsiyon işleminin zayıf çekim kuvveti nedeniyle, adsorpsiyon entalpisi oldukça düşüktür (20-40 kJ/mol) (Soliman ve diğ., 2020). Genel olarak fiziksel adsorpsiyon, kimyasal adsorpsiyona kıyasla daha yüksek sıcaklık ve daha uzun etkileşim süresi gerektirir (Gupta ve Suhas, 2009; Anfar ve diğ., 2019).

Kimyasal adsorpsiyon (kemisorpsiyon), adsorbat ve adsorban yüzeyin güçlü bir kimyasal bağ (kovalent bağ) oluşturduğu tersinmez bir işlemdir. Kimyasal adsorpsiyon, yalnızca, adsorban ve adsorbat arasında bir kimyasal bağ oluşturma kabiliyetinin olduğu durumlarda gözlemlenir. Kimyasal adsorpsiyon, yüksek özgüllük ile monomoleküler tabaka adsorpsiyonu oluşturur ve yüksek sıcaklıkta meydana gelir, ayrıca aktivasyon enerjisi ve yüksek adsorpsiyon ısısı gerektirir. Kimyasal adsorpsiyon işlemi, yeni bir bileşiğin oluşumunu içerir, bu nedenle tersinmez bir yapıya ve yüksek entalpi değerine (80-240 kJ/mol) sahiptir. Fiziksel adsorpsiyon gibi kimyasal adsorpsiyon işlemi de, adsorban yüzey alanına ve adsorpsiyon sıcaklığına bağlıdır, adsorpsiyon sıcaklığı ve adsorban yüzey alanı arttıkça artar (Soliman ve diğ., 2020).

1.2.7.2. Adsorpsiyon işleminde kullanılan adsorbanlar

Adsorban, yüzeyine sıvı veya gaz moleküllerin bağlanmasına izin veren katı bir malzemedir. Adsorbanın performansı, adsorban yüzeyin kimyasal ve fiziksel özelliklerine olduğu kadar çözünür maddelerin özelliklerine de bağlıdır (Ip ve diğ.,

2009). Uygun bir adsorban malzeme, geniş bir yüzey alanı ve minimum bir hacim içermeli, yüksek mekanik mukavemet, kimyasal ve termal stabilite, yüksek gözeneklilik ve küçük gözenek çapından oluşmalıdır. Bu da daha fazla maruz kalınan yüzey alanına ve dolayısıyla yüksek adsorpsiyon kapasitesine yol açan uygun yüzey kimyasına neden olur (Adeyemo ve diğ., 2017). Su arıtımı, ayırma, kataliz, indikatörler ve kurutucular gibi çeşitli uygulamalar için adsorban olarak birçok malzeme kullanılmıştır. Ayrıca, adsorpsiyon işleminin etkinliği ve maliyeti, büyük ölçüde adsorbanların performansına bağlıdır. Yani ideal bir adsorban, yüksek adsorpsiyon kapasitesi, yüksek adsorpsiyon verimi, ucuz üretim maliyetleri ve çevre dostu olma gibi birçok temel özelliğe de sahip olmalıdır. Yaygın olarak kullanılan bazı adsorbanlar arasında tarım ve endüstriyel atıklar, aktif karbon, killer, biyopolimerler ve nanomalzemeler bulunur (Garba ve diğ., 2020).

Aktif karbon (AC), yüksek yüzey alanı ve ağır metaller ve boya molekülleri için yüksek afinitesi nedeniyle atık suyun arıtılması için en yaygın kullanılan adsorbandır (Kaveeshwar ve diğ., 2018). AC, grafit kafesli mikrokristalitlerden oluşan gözenekli, amorf bir katıdır. Aktif karbon üretimi iki aşamadan oluşur. Aktif karbon, karbon bakımından zengin bir öncüden, uçucu karbon olmayan bileşenlerin çoğunu ve orijinal karbon içeriğinin belirli bir bölümünü uzaklaştırmak için termal veya kimyasal araçlar kullanılarak hazırlanır (Ani ve diğ., 2020). Piroliz adı verilen ısıtma yoluyla malzemenin karbon açısından zengin kısmını saf karbona dönüştürme işlemi, karbonizasyon olarak bilinir. Başlangıçta çok yoğun karbonlu malzeme kullanılır, çünkü aktif karbon olarak amaçlanan son ürünün ekstra gözenekli olması gerekir. İkinci aşama, AC'yi yüksek sıcaklıkta oksitleyici bir maddeye maruz bırakarak karbonize parçacıkların aktivasyonunu içerir. Bu aktive edici ajan, karbonizasyon işlemi sırasında yüzey gözeneklerini tıkayan yapıları yakar (Lee ve diğ., 2014). Aktif karbon farklı şekillerde bulunur. Granül aktif karbon (GAC), toz haline getirilmiş aktif karbon (PAC) ve dokuma karbon veya aktif karbon kumaşı (ACC) içerirler. Üç form, farklı kirletici türlerini gidermek için su ve atık su arıtımında kullanılır (Ajmal ve diğ., 1998).

Kil, doğal ve değiştirilmiş formlarında, çeşitli ağır metalleri sulu çözeltilerden gidermek için etkili bir şekilde kullanılmaktadır. Toprak, doğal olarak oluşan bir malzemedir, uygun su içeriklerinde plastikleşebilen ve kurutulduğunda veya

pişirildiğinde sertleşen ince taneli minerallerden oluşur (Vardhan ve diğ., 2019). Islandığında plastisite geliştiren sulu alüminyum filosilikatlar içeren bir tür doğal toprak malzemesidir. Kil malzemeler çevrede kolayca bulunur ve aynı zamanda ucuz bir malzemedir. Son zamanlarda kil, sulu çözeltide bulunan ağır metalleri uzaklaştırmak için etkili bir adsorban olarak kullanılması nedeniyle çok fazla ilgi çekmektedir. Kil mineralleri yüzeyinde çoğunlukla negatif yüklü iyonlardan oluşur; bu durum onu pozitif iyonları atık sulardan gidermek için son derece güçlü yapar ve katyon değiştirilebilirliği, gözenek hacmi ve daha geniş spesifik yüzey alanı nedeniyle yaygın olarak kullanılır (Ghorbel-Abid ve Trabelsi-Ayadi, 2015). Kil mineralleri, diğer geleneksel adsorbanlara göre daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi, tehlikeli olmayan yapısı, düşük maliyeti, kapsamlı kullanılabilirlik ve yüksek spesifik alana sahip olması gibi avantajlara sahiptir.

Tarımsal atıklar, çeşitli tarım ve ormancılık faaliyetlerinden kaynaklanan kalıntılardır. Tarımsal atıkları atık su arıtımı için adsorban olarak kullanmanın avantajları olarak düşük maliyet, bol miktarda bulunabilirlik, kısa geri kazanım döngüsü, kimyasal stabilite, düşük işlem gereksinimi, tasarruf ve çevre dostu olması sayılabilir (Dai ve diğ., 2018). Tarımsal atıklar ve yan ürün adsorbanlar, su arıtımı için uygun bir adsorban için gerekli olan yüksek gözeneklilik ve geniş yüzey alanı sağlar (Saxena ve diğ., 2019). Tarımsal atık/yan ürünler, ana bileşenler olarak selüloz, lignin ve hemiselülozdan oluşur. Adsorban, adsorptif kapasitesiteye sahip eter, aldehitler, ketonlar, alkoller, karboksilik ve fenolik gruplar gibi polar fonksiyonel lignin grupları içerebilir (Vardhan ve diğ., 2019). Son zamanlarda pirinç kabuğu, soğan kabuğu, buğday atıkları ve kil gibi çeşitli tarımsal yan ürünler/atıklar su ve atık su arıtımında kirletici maddelerin uzaklaştırılması için kullanılmıştır (Olasehinde ve Abegunde, 2020a; Olasehinde ve Abegunde, 2020b; Olasehinde ve diğ., 2018). Su ve atık su arıtımı için adsorban olarak endüstriyel yan ürünler/atıkların kullanımı geniş çapta rapor edilmiştir. Bu adsorban sınıfı ucuzdur, çünkü yan ürünler kolaylıkla elde edilebilir ve daha az işlem gerektirir. Çamur, uçucu kül, lignin, yüksek fırın cürufu ve kırmızı çamur gibi endüstriyel atıklar, atık sudan kirletici maddelerin uzaklaştırılması için ticari adsorbanlara alternatif etkili adsorbanlar olarak kullanılmaktadır. Son yıllarda, endüstriyel atıkların adsorban olarak kullanımına ilişkin çok sayıda çalışma literatürde bildirilmiştir (Abegunde ve diğ., 2020; Soliman ve diğ., 2020).

1.2.8. Yüzey modifikasyonun adsorbanların performansı üzerine etkisi

Adsorpsiyon, su ve atık su arıtımı için en eski ve kapsamlı olarak çalışılmış yöntemlerden biridir. Bir yüzey olayı olarak, adsorpsiyon verimi büyük ölçüde doğal ve modifiye edilmiş materyalin yüzey kimyasına dayanır. Yüzey modifikasyon tipi ve öncülün doğası, yüzey işlevsellikleri üzerinde önemli etkilere sahiptir. Yüzey modifikasyonu, bir malzemenin yüzeyinin fiziksel, kimyasal veya biyolojik özelliklerini malzeme yüzeyinde bulunan orijinal formlardan farklı biçimlere ayarlayarak istenen amaca uygun hale getirme işlemidir. Malzemenin yüzeylerinde fiziksel ve kimyasal değişiklikler oluşturmak için yüzey safsızlıklarının giderilmesini içerir. Katı malzemelerin yüzey enerjisi, yüzey yükü, pürüzlülük, yüzey alanı, hidrofobiklik, reaktivite ve fonksiyonel gruplar gibi çeşitli yüzey özelliklerini değiştirmek için genellikle modifikasyon yapılır (Bertazzo ve Rezwan, 2010). Malzeme yüzeyindeki bu iyileştirme, arayüzün özelliklerinde istenen değişiklikleri veya gelişmeleri üretmek için bazı seçilmiş elemanların veya fonksiyonel grupların dahil edilmesi veya ortadan kaldırılması yoluyla gerçekleşir. Yüzey modifikasyonu; adsorpsiyon yöntemi, korozyon bilimi, kaplama, malzeme geliştirme, plastik endüstrisi ve kataliz gibi birçok alanda kullanılan yaygın bir uygulamadır. Adsorbanın hazırlanmasında adsorban yüzey, çeşitli yöntemlerle değiştirilebilir. Bu mekanik işlem, gözenekler oluşturmak için termal bir işlem veya yüzey alanını iyileştirmek için kimyasal bir işlem kullanılarak yapılabilir. Kimyasal yöntem, yüzey fonksiyonel gruplarını iyileştirmek için asit, baz veya tuz kullanımını içerir. Fiziksel yöntem ise yoğunluk ve çözünürlük gibi fiziksel özellikleri geliştirir. Yüzey modifikasyonu, mekanokimyasal ve termokimyasal işlemler gibi yöntemlerin kombinasyonu yoluyla da yapılabilir (Tole ve diğ., 2019).

1.2.8.1. Kimyasal modifikasyon

Adsorpsiyon bir yüzey tekniğidir. Bir adsorbanın başarısı, yüzey kimyasına bağlıdır. Bir malzemenin dış çevre ile sınır olan yüzeyi, malzemenin düzgün çalışması için temeldir ve genellikle işlemin başarısını belirler. Bu nedenle, bir adsorbanın yüzeyinin kalitesini iyileştirmek önemlidir. Yüzey modifikasyonu, fiziksel ve kimyasal işlem dahil olmak üzere birçok yolla yapılabilir (Olasehinde ve Abegunde, 2020a). Yüzey modifikasyon yöntemleri arasında, kimyasal yüzey modifikasyonu, materyalin yüzey

kimyasını doğrudan etkilediği için adsorbanlar için tercih edilir. Bu yöntem, farklı öncüllerin pahalı olmayan materyallerinin yüksek adsorptif kapasiteye sahip, değerli ürünlere dönüştürülmesine yardımcı olur (Abegunde ve diğ., 2020). Kimyasal modifikasyon, modifiye edici bir madde ile malzeme yüzeyinin kimyasal etkileşimleri nedeniyle malzeme yüzeylerinin iskeleti ve özellikleri üzerinde önemli bir etki sağlar (Rostami ve diğ., 2018). Son zamanlarda adsorbanların özelliklerini iyileştirmek için uygulanan kimyasal modifikasyon yöntemleri çok sayıda modifiye edici kimyasal madde, asit, baz ve nötr çözeltilerin kullanımını içerir (Abegunde ve diğ., 2020).

1.2.8.1.1. Asit modifikasyonu

Asit modifikasyonu, tipik bir yaş oksidasyon modifikasyon yöntemine örnektir. Asit modifikasyonu, mineral asitler ve HNO_3, H_2O_2, HClO, H_2SO_4, H_3PO_4 ve HCl gibi diğer oksidanlar kullanılarak yapılabilir. Asetik asit, karboksilik asit, formik asit ve okzalik gibi organik asitler, düşük dirençleri nedeniyle etkileri daha zayıf olduğu için nadiren kullanılır (Abegunde ve diğ., 2020). Adsorban yüzeyinin asitlendirilmesi, mineral içeriğini azaltarak adsorban yüzeyin asidik davranışını ve hidrofilik yapısını geliştirir (Rehman ve diğ., 2019). Adsorban; karboksil, karbonil, kinon, hidroksil, lakton ve karboksilik anhidrit gibi oksijen içeren fonksiyonel gruplardan oluşan asidik bir yüzeye sahip olur. Bu tür fonksiyonel gruplar genellikle aktif karbon üzerindeki bazal düzlemin dış yüzeylerinde veya kenarlarında bulunur ve malzemenin kimyasal yapısını kontrol etmede önemli bir rol oynar. Bir asit muamelesi, yüzeyde pozitif bir yük oluşturur ve ardından pozitif yüklü metal iyonlarının adsorpsiyonunu artırır (Abegunde ve diğ., 2020).

Huang ve arkadaşları (2019), nitrik asidi linyit için modifiye edici bir madde olarak kullanmışlardır. Araştırmacılar, hidroksil, karbonil ve karboksil grupları gibi işlevsel gruplar içeren polar oksijen içeriğinde bir artış ve malzemenin yüzeyine nitro gruplarının dahil edildiğini bildirmişlerdir. Yeni malzemenin negatif yüklü özellikleri, linyit yüzeyinin polaritesini ve metal iyon adsorpsiyon performansını artırdı (Huang ve diğ., 2019).

Lesaoana ve arkadaşları (2019), Macadamia aktif karbonunu %20 ila 60 (v/v) arasında değişen farklı derişimlerde sülfürik, nitrik ve fosforik asitlerle emprenye ettiler ve krom iyonlarının giderimini artırmak için adsorbanların yapısal özelliklerini

iyileştirmek için bir kül fırında ısıttılar. İşlem, 1213, 1531, 1204 ve 1214 cm^{-1}'de sırasıyla CN, NO, sülfür ve fosfor pikleri gibi fonksiyonel grupların eklenmesine yol açarak, AC'nin asit muamelelerine bağlı olarak fonksiyonel grupların etkili bir şekilde bağlanması sağlandı. Ayrıca, orjinalde 545 m^2/g olan yüzey alanında, asit işlemiyle aktifleştirildikten sonra 824 m^2/g'a bir artış gözlemlendi (Lesaoana ve diğ., 2019).

Olasehinde ve Abegunde (2020a), Raphia taedigera tohumundan hazırlanan aktif karbon için modifiye edici madde olarak hidroklorik asit kullanmışlardır. Araştırmacılar, SEM analiz verilerinde yüzeyde doğal malzemeye göre daha fazla gözenek oluşturan yüzey parçacıkları arasındaki bağlantılarla kümelenmiş ve pürüzlü yüzey morfolojisini gözlemlediler. Ayrıca, bant kayması, bant kaybolmaları ve yeni bant oluşumları açısından malzemenin yüzeyinde önemli değişiklikler gözlemlediler. FTIR spektrumlarındaki ve malzemelerin yüzey morfolojisindeki değişiklikleri, yüzey modifikasyonları için aktive edici maddelerin kullanılmasına bağladılar. Elde edilen sonuçlara göre araştırmacılar, malzemenin adsorban olarak yüksek kullanılma potansiyeline sahip olduğuna işaret etmiş ve ileri çalışmalar önermişlerdir (Olasehinde ve Abegunde, 2020a).

Gao ve arkadaşları (2017), atık sudan fenol, 2-metil fenol, 4-metil fenol ve anilin gibi organik kirleticilerin giderimi için adsorban olarak koklaşabilir taş kömürünün kullanımını bildirdiler. Koklaşabilir taş kömürünün yüzey özelliklerini ve adsorpsiyon yeteneğini artırmak için yüzey modifikasyonu, değişik derişimlerde sülfürik asit kullanılarak yapıldı. Araştırmacıların, mikro gözeneklerin yüzey alanı ve gözenek hacminde, lipofilik ve hidrofobik özelliklerde ve zeta potansiyel büyüklüğünde gözlemledikleri artış, kömür ile organik kirleticiler arasında hidrofobik ve Van der Waals kuvvetlerinin artmasına neden oldu. 1 M H_2SO_4 çözeltisi ile işlem sonrası giderim verimi %23'ten %42'ye arttı. Araştırmacılar, asit aktivasyonunun lipofilik ve hidrofobik özellikleri, yüzey yük özelliklerini, yüzey alanını ve gözenek hacmini, oksijen fonksiyonel gruplarının içeriğini etkilediği sonucuna varmışlardır ve bunların tümü atık sulardan kirleticilerin adsorpsiyonunda potansiyel olarak yararlı olabileceğini bildirmişlerdir (Gao ve diğ., 2017).

1.2.8.1.2. Alkali modifikasyonu

Adsorban yüzeyin fonksiyonel grupları, indirgeyici maddelerle modifiye edilebilir. Bu işlem, alkali gruplarının bağıl içeriğini ve polar olmayan yüzeyi artırabilir, dolayısıyla, malzemenin polar olmayan maddeler için adsorpsiyon kapasitesini artırır. Alkali muameleye tabi tutulan bir adsorbanın yüzeyinde negatif yüklü türler arttığından, pozitif yüklü türleri adsorbe eder (Rehman ve diğ., 2019). Yüzey indirgeme, NaOH, KOH, LiOH, Na_2SiO_3, Na_2CO_3 ve oksitlerle işlenerek yapılabilir.

Ofudje ve arkadaşları (2015), sulu çözeltiden Pb(II) giderimi için bir biyosorbent olarak ham ve alkali ile modifiye edilmiş hindistan cevizi kabuğu kullanmışlardır. Araştırmacılar, pH 4,0'te işlenmemiş ve alkali ile işlenmiş biyokütle ile 17,6 ve 22,1 mg/g'lık optimum Pb(II) giderimi elde ettiler. FTIR sonuçları, hindistan cevizi kabuğunun hücre duvarlarında alkoller, aminler, karboksilik asitler, eterler ve esterler gibi fonksiyonel grupların varlığını ortaya çıkardı. Alkali ile muamele edilerek aktive edilmiş hindistan cevizini adsorpsiyon kapasitesindeki iyileşmenin, malzemenin geliştirilmiş yüzey özelliklerinin bir sonucu olduğu sonucuna varmışlardır (Ofudje ve diğ., 2015).

Gao ve arkadaşları (2013), asit kırmızısının adsorpsiyonu için potansiyel adsorban olarak $H_4P_2O_7$ (PAC) ve KOH (KAC) ile kimyasal modifiye *Enteromorpha prolifera* bazlı aktif karbonu kullandılar. Araştırmacılar, KAC için daha yüksek bir yüzey alanı (3500 m^2/g) ve daha büyük bir toplam gözenek hacmi (2,872 cm^3/g) gözlemlediler. Asit kırmızısının KAC üzerine adsorpsiyonu 2500 mg/g maksimum tek tabakalı adsorpsiyon kapasitesiyle, 454 mg/g PAC'den beş kat daha fazlaydı. Araştırmacılar, KOH aktivasyonu ile hazırlanan aktif karbonun etkili, alternatif ve düşük maliyetli bir adsorban olduğu sonucuna varmışlardır (Gao ve diğ., 2013).

Zheng ve arkadaşları (2013), aktif karbonun modifikasyonu için NaOH kullandılar. Yüzeyde oksijen içeren fonksiyonel gruplarda önemli bir azalma keşfettiler. Bununla birlikte, spesifik yüzey alanı ve gözenek hacmi, artan alkali derişimi ile artmış ve bu da daha yüksek bir metan adsorpsiyon kapasitesi ile sonuçlanmıştır (Zheng ve diğ., 2013).

1.2.8.1.3. Modifikasyon için kullanılan diğer kimyasal yöntemler

Asidik ve alkali adsorban yüzey modifikasyonları dışında, kimyasal modifikasyon, oksitleyici maddeler (potasyum permanganat ve hidrojen peroksit), nötr maddeler ($ZnCl_2$ ve NaCl), metal emprenye (demir klorür, seryum, zirkonyum, hidroksitler, karbonatlar, kromatlar veya nitratlar) ve organik maddeler (etanol) gibi kimyasal maddelerle yapılabilir.

- Oksitleyici maddeler, adsorbanlar üzerindeki oksijen içeren fonksiyonel grupların içeriğini artırır (Enaime ve diğ., 2020). Wang ve arkadaşları (2015), $KMnO_4$ ile muamele edilmiş Hikori odun biyokömürünün Pb(II), Cu(II) ve Cd(II) giderimi için adsorpsiyon kapasitesini inceledi. Yüzey analiz sonuçları, biyokömür yüzeyinin daha fazla oksijen içeren fonksiyonel grup ve çok daha büyük yüzey alanına sahip olduğunu ve yüzeyin MnOx ultra ince partiküllerle kaplandığını gösterdi. Ayrıca Pb(II), Cu(II) ve Cd(II) için maksimum adsorpsiyon kapasitelerini sırasıyla 153,1, 34,2 ve 28,1 mg/g olarak rapor ettiler ve bunlar, bozulmamış biyokömürünkinden önemli ölçüde daha yüksekti. Metallerin değiştirilmiş biyokömür ile gideriminin esas olarak hem yüzey MnOx parçacıklarını hem de oksijen içeren grupları içeren yüzey adsorpsiyon mekanizmaları yoluyla olduğu sonucuna vardılar (Wang ve diğ., 2015).
- Emprenye, belirli bir gözenekli malzemeyi bir metal bileşenle katı halde (her iki bileşen de katı halde) veya ıslak emdirme (katı halde destek ve metal bileşen bir çözelti içinde çözülmüş olarak) yükleme işlemidir. Emprenye, gözenekli malzemenin iç yüzeyindeki kimyasalların homojen dağılımıdır (Rehman ve diğ., 2019). Kuru emprenye yönteminde, adsorbanın gözeneklerini doldurmaya yetecek kadar çözücü eklenirken, ıslak emdirmede fazla çözücü, gözenekler doldurulduktan sonra eklenir. Emprenye malzemeleri, genellikle pH üzerinde önemli bir etkisi olmayan metaller veya polimerik maddeler olabilir. Fazla kimyasalın kurumasına izin verilir ve kimyasal türlerin yüklenmesi kontrol edilebilir. Emprenye edilmiş adsorban, stabilite avantajına ve ümit verici bir rejenerasyon kapasitesine sahiptir (Girish, 2018). Shah ve arkadaşları (2015), yaş oksidasyon yoluyla demir emdirilmiş aktif karbon (FeAC) üretmiş ve emprenye edilmiş materyali ve orjinal aktif karbonu çeşitli deneysel koşullar altında metilen mavisi'nin (MB) gideriminde kullanmışlardır. Araştırmacılar, FeAC'nin pH'nın 7-10 aralığında MB giderimi için orjinal aktif karbondan daha yüksek (%95'e kadar) olduğunu bildirdi. Ayrıca, rejenerasyon çalışması sırasında tekrarlanan 10

döngüye kadar bile FeAC tarafından ≥%90 MB giderimi açıkladılar. FeAC'nin yüksek adsorpsiyon/desorpsiyon etkinliğinin mevcut bulguların uygulanabilirliğini öngördüğü sonucuna varmışlardır (Shah ve diğ., 2015).

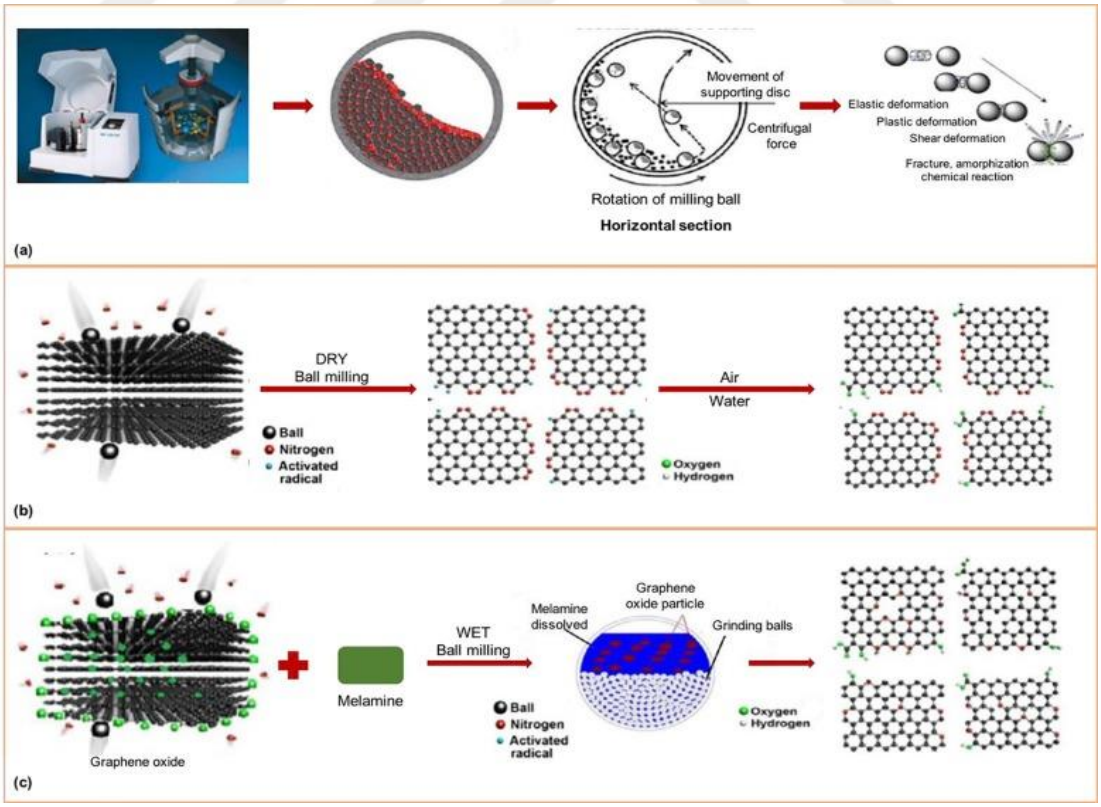
- Organik çözücüler, yıllar içinde adsorpsiyon işleminde yüzey değiştiriciler olarak kullanılmaktadır. Organik maddeler, metal iyonlarının ve boya moleküllerinin adsorbe edilmelerini sağlayabilecek çeşitli fonksiyonel grupları malzeme yüzeyine dahil edebilir (Sonal ve diğ., 2020). Bununla birlikte, organik maddelerin pratik uygulaması, yüksek maliyetleri, güvenilirlikleri ve kararlı olmamaları nedeniyle sınırlı olabilir. Wong ve arkadaşları (2020), sulu çözeltiden Congo red ve Reactive Black 5'in, polietilenimin ile modifiye edilmiş kahve atığı ile adsorpsiyonunu inceledi. Polietilenimin derişiminin artmasıyla her iki boyanın giderim veriminin de arttığını gözlemlediler. Araştırmacılar, organik modifikasyondan sonra Reactive Black 5 ve Congo red için giderim verimlerinin sırasıyla, %7,42 ve %14,35'ten %80 ve %76'ya arttığını bildirdiler ve artan performansı adsorbanlara daha fazla sayıda fonksiyonel grubun eklenmesine bağladılar (Wong ve diğ., 2020). Olasehinde ve arkadaşları (2018), Pb(II) iyonlarının sulu çözeltiden giderimi için alternatif düşük maliyetli adsorbanlar olarak modifiye edilmemiş ve tiyoglikolik asitle modifiye edilmiş soğan kabuklarının etkinliğini araştırdılar. Her iki adsorban için 150 dakika sonra pH 4'te optimum Pb(II) adsorpsiyonuna ulaşıldı. Modifiye edilmemiş ve modifiye edilmiş soğan kabuğu için kaydedilen maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla, 4,878 ve 6,173 mg/g olarak bulundu ve modifiye edilmiş adsorban daha iyi bir performansa sahipti (Olasehinde ve diğ., 2018).

1.2.8.2. Mekanik/mekanokimyasal aktivasyon

Mekanik/mekanokimyasal aktivasyon yöntemi, bilyalı öğütme yoluyla kusur oluşumu ile katı tanenin nano ölçeğe (<1000 nm) boyut ayarlaması arasında bir denge kurmayı amaçlamaktadır (Ullah ve diğ., 2014). İşlem sırasında, yüksek enerjili bir değirmen kullanılır ve öğütme ortamına belirli bir toz malzeme yerleştirilir (Lin ve diğ., 2017). Hareket eden bilyaların hareketi sırasında üretilen kinetik enerji, toz malzemeye uygulanır, böylece ilgili moleküllerin kimyasal bağlarını kırar ve parçacık boyutunu azaltır. Kütle ve enerji aktarımı ve öğütme nedeniyle mekanik stres oluşumu malzemelerin kafes yapısının kırılmasına yol açar (Boldyreva, 2013). Bilyalı öğütme yöntemi, malzemelerde kristal deformasyonu, daha yüksek kusur yoğunluğu ve artan

sıcaklık ile ilişkilidir. Üretilen enerjiler, bağların kırılmasını ve radikallerin üretimini çeşitli şekillerde şiddetlendirebilir (Zhuang ve diğ., 2016; Užarević ve diğ., 2015).

Bilyalı öğütme işlemini yöneten bir dizi parametre vardır. Değirmen tipi (örneğin, gezegensel bilyalı değirmenler, tamburlu bilyalı değirmenler, titreşimli değirmenler ve aşındırma değirmeni), karbonlu toz malzemeye aktarılan bilyaların kinetik enerjisinin yoğunluğunu belirler. Bilyalar, hammaddeler ve reaktifler birlikte karıştırılırken, öğütme hazneleri belirli bir yönde dönerek malzemelere çarpma veya çekim kuvvetlerine neden olur (Howard ve diğ., 2018). Her bir değirmen türü belirli bir amaç için tasarlanmıştır. Değirmenin hızı, işlem süresi ve malzeme yüklemesi kinetik enerjiyi belirlemede potansiyel faktörlerdir. Gezegensel bilyalı değirmen, yaygın olarak kullanılan hem kesme hem de darbe kuvvetlerinin oluşturulmasını içerir (Dash ve diğ., 2016). Gezegensel bir bilyalı değirmenin ekipman düzenlemesi, yönü öğütme haznesinin tersi olan bir çarka takılmış bir öğütme haznesi içerir. Bilyalar ve öğütme hazneleri farklı hızlarda döndürülerek, yüksek kinetik enerjiler oluşturmak için sürtünme ve çarpma kuvvetleri meydana getirir.



Şekil 1.2. (a) Bilyalı öğütme yönteminin ilkeleri ve mekanizmaları, (b) azot katkılı grafen sentezi için kuru bilyalı öğütme yaklaşımı ve (c) yüksek enerjili yaş bilyalı öğütme deneysel süreci (Kumar ve diğ., 2020)

Çevresel iyileştirme ve enerji depolaması için iyileştirilmiş özelliklere sahip adsorbanların geliştirilmesi yönünde yüksek enerjili bilyalı öğütmenin kullanıldığı çok sayıda çalışma yapılmıştır (Piras ve diğ., 2019; Lyu ve diğ., 2018a; Lyu ve diğ., 2018b). Metaller/metal oksitler/tasarlanmış nanopartiküller ile emprenye ve asit/alkali aktivasyonları dahil olmak üzere çeşitli ön işlemlerin, malzemelerin adsorpsiyon kapasitelerinin iyileştirilmesi için yararlı olduğu bildirilmiştir. Bu modifikasyon yöntemlerinin zaman alıcı ve süreci daha pahalı hale getiren gereksinimleri yanında karmaşık prosedürleri uygulamalarında bazı sınırlamalara neden olmaktadır.

Yüksek enerjili bilyalı öğütme, malzemelerin fizikokimyasal modifikasyonu için geniş bir iyileştirme kapsamına sahiptir; malzemelerin fiziksel, kimyasal, katalitik ve genel adsorplama özelliklerini geliştirebilir. Bilyalı öğütme, denge dışı koşullar altında tane boyutunu mekanik olarak ultra ince veya nano ölçeğe düşürür (Lyu ve diğ., 2017). Bilyalı öğütme yoluyla elde edilen karbon bazlı malzemelerin, öğütülmemiş muadillerine kıyasla daha yüksek adsorpsiyon yeteneği, oksijen içeren fonksiyonel grupların oluşumu ve çevresel uygulamalarda geliştirilmiş verimlilik elde edeceği bildirilmiştir (Gao ve diğ., 2015).

Bilyalı öğütme işleminin mekanizmaları arasında difüzyon iyileştirme, yapısal, elektronik ve iyonik kusurlar ve substratlar arasındaki etkileşimler bulunur. Öğütme ortamının ve substratların hareketi, büyük moleküllerin kimyasal bağlarını kırabilen veya esnetebilen kinetik enerjiyi oluşturur, bu da katı malzemelerin parçalanmasına, elektrokimyasal elementlerin oluşumuna, glikozidik bağların bölünmesine, yük transferine vb. neden olur. Çok fazlı reaksiyonlar için mekanokimyasal yöntem, arayüzlerdeki teması kolaylaştırır ve böylece reaksiyonları teşvik eder. Ayrıca, belirli bileşiklerin erime noktasında termal ayrışma meydana geldiğinden reaktiflerin erimesini ve süblimleşmesini tetikleyebilir (Boldyreva, 2013).

Yüksek enerjili bilyalı öğütme, organik çözücü kullanımından kaçınan basit, hızlı ve uygun maliyetli çevre dostu bir teknoloji içeren yeni bir yöntemdir. Proses mühendisliği, organik sentez, biyo ve polimer nanokompozitlerin hazırlanması için alternatif bir yöntem olarak kullanımı yaygınlaşmaktadır (Piras ve diğ., 2019; Lyu ve diğ., 2018a; Lyu ve diğ., 2018b).

1.3. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Adsorpsiyon işleminde, adsorban miktarı, pH, temas süresi, derişim ve sıcaklık her zaman optimize edilmesi gereken anahtar parametrelerdir ve adsorpsiyon mekanizmasının açıklanması konusunda önemli bilgiler sağlamaktadır.

- Adsorban miktarı, adsorpsiyon işleminin ekonomik değerlendirmesi için dikkate alınması önemli bir parametredir. Artan adsorban miktarı daha fazla yüzey alanı ve artan sayıda aktif bağlanma alanı sağladığından, adsorban miktarının artırılmasıyla daha yüksek giderim verimi beklenir.
- pH, adsorpsiyon yapısının fizikokimyasal davranışını tanımlamak için önemli bir diğer parametredir. Örneğin, bazik pH'da katyonik türler, anyonik türlerden daha iyi adsorbe edilir. Bununla birlikte, bu etkiyi tam olarak açıklamak için genellikle sıfır yük noktası (pH_{pzc}) belirlenir. pH_{pzc}, adsorban yüzeyindeki net yükün sıfır olduğu ve pozitif yüzey alanının negatif yüzey alanlarına eşit olduğu pH olarak tanımlanır (Öztürk ve diğ., 2020). Ortamın pH'sı ile adsorbanın pH_{pzc} değeri arasındaki ilişki, adsorbat molekülleri ve/veya iyonları ile adsorban arasındaki elektrostatik etkileşimlerin etkisini gösterir.
- Başlangıç adsorbat derişimi, kütle transferi için itici bir güç sağladığından adsorpsiyonda çok önemli bir rol oynamaktadır. Yüksek başlangıç derişimlerinde artan kütle transfer eğilimi nedeniyle, aktif adsorpsiyon alanlarının daha kolay doygunluğa ulaşması beklenmektedir (Goswami ve Phukan, 2017).
- Sıcaklık, adsorpsiyon işleminin termodinamik davranışı hakkında fikir veren (adsorpsiyon doğasının ekzotermik veya endotermik bir işlem olup olmadığının göstergesi olarak) oldukça önemli bir parametredir. Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen adsorpsiyon işlemleri ile adsorban-adsorbat etkileşiminin türüne göre, adsorpsiyon kapasitesi azaltılabilir veya arttırabilir (Anfar ve diğ., 2019).

1.4. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiği, adsorpsiyon verimini değerlendirmek için tercih edilen bir yaklaşımdır. Genel olarak, adsorpsiyon tepkimelerinin sınırlayıcı mekanizmasını ve termodinamik olarak mümkün olup olmadığını belirleyen adsorpsiyon olgusunu açıklamak için adsorpsiyon kinetiğini incelemek çok önemlidir. Adsorpsiyon kinetiği,

adsorbat ve adsorban arasındaki afiniteye (elektrostatik etkileşim, hidrojen bağı, yüzey çökmesi, *p-p* etkileşimi, *n-p* etkileşimi ve katyon değişimi gibi) bağlı olarak çok hızlı veya çok yavaş olabilir (Tran ve diğ., 2017).

Yalancı birinci dereceden kinetik model, sıvı-katı sistemdeki adsorpsiyon çalışması için geçerlidir. Literatürde, ilk olarak Lagergren tarafından sunulan yalancı birinci dereceden kinetik eşitlik, genellikle Ho ve McKay tarafından önerildiği gibi kullanılır. Model denklemi, Eşitlik (1.1)'de verilmiştir;

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \tag{1.1}$$

burada, q_e ve q_t (mg/g) sırasıyla denge ve t (dk.) süresindeki giderim miktarıdır. k_1 (1/dk.), yalancı birinci derece adsorpsiyon hız sabitidir.

Yalancı ikinci derece kinetik model, adsorbanın aktif bölgelerinin ve çözeltideki adsorbat sayısının aynı anda belirlenebileceğini varsayar. Modelin doğrusallaştırılmış matematiksel denklemi, Eşitlik (1.2)'de verilmiştir;

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \tag{1.2}$$

burada, q_t ve q_e (mg/g), sırasıyla herhangi bir zamanda ve denge zamanında adsorbe edilen adsorbat miktarıdır. k_2, ikinci dereceden hız sabitidir (g/mg.dk.).

Partikül içi difüzyon modeli, Weber ve Morris tarafından kademeli denge sistemlerindeki hız değişimini açıklamak için öne sürülmüş olup hız denklemi Eşitlik (1.3)'te verilmiştir;

$$q_t = k_d t^{1/2} + Q \tag{1.3}$$

k_d (mg/g.dk.^{2}), partikül içi difüzyon hız sabitidir ve Q, adsorban ve adsorbat arasında oluşan tabaka kalınlığı hakkında bilgi sağlayan bir sabittir.

1.5. Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyon mekanizmasını sınırlayan hız tepkimeleri ve bu tepkimelerin gerçekleşme olasılığı, bazı termodinamik parametrelerin incelenmesi ile belirlenebilir. Adsorpsiyon işlemini daha kapsamlı bir şekilde anlamak için bazı termodinamik

parametrelerin değişiminin hesaplanması gereklidir (Wang ve diğ., 2020a). Adsorpsiyon termodinamiğinin önemli parametreleri, kinetik verilerin Eşitlik (1.4) ve (1.5)'te verilen denklemlere uygulanmasıyla hesaplanır;

$$\Delta G° = -RT \ln K_D \quad (1.4)$$

$$\Delta G° = \Delta H° - T\,\Delta S° \quad (1.5)$$

Eşitlik (1.6), Eşitlik (1.4) ve (1.5)'in yeniden düzenlenmesinden türetilmiştir;

$$\ln K_D = -\frac{\Delta H°}{RT} + \frac{\Delta S°}{R} \quad (1.6)$$

$\Delta G°$ (kJ/mol) Gibbs serbest enerji değişimi, $\Delta H°$ (kJ/mol) ve $\Delta S°$ (J/mol), sırasıyla izotermal adsorpsiyonda entalpi ve entropi değişimini ifade eder. T sıcaklık (K), R ideal gaz sabiti (8,314 J/mol.K) ve K_D en uygun doğrusal olmayan izoterm denge modeli kullanılarak hesaplanan adsorpsiyon denge sabitidir.

Bir diğer önemli parametre ise aktivasyon enerjisidir (Ea, kJ/mol). Ea değeri, adsorpsiyon hızının sıcaklığa bağlı olarak değiştiği hızı gösterir ve Eşitlik (1.7)'de verilen Arrhenius denklemi ile hesaplanır (Özcan ve Özcan, 2004);

$$\ln k = \ln A - \frac{E\mathrm{a}}{RT} \quad (1.7)$$

burada, A Arrhenius sabiti ve k hız sabitidir. Ea, ln k'nın 1/T'ye karşı çizilen grafiğin eğiminden hesaplanır.

1.6. Adsorpsiyon İzotermi

Dengede, adsorban ve adsorbat miktarı arasındaki ilişkiyi belirlemek ve adsorpsiyonun doğasını tanımlamak için adsorpsiyon denge izotermleri kullanılır. Deneysel verilerin izoterm model denklemlerine uygulanmasıyla elde edilen regresyon grafiklerinden hesaplanan model parametreleri, adsorpsiyon dengesini açıklayabilecek en uygun izoterm modelin seçimi için kullanılır.

Langmuir modeli, denge çözeltisindeki adsorbat türlerinin, çözünmüş moleküller arasında etkileşim olmaksızın adsorban üzerinde homojen ve tek tabakalı bir yüzey

oluşturduğunu varsayar (Xiyili ve diğ., 2017). Langmuir izoterm denklemi, Eşitlik (1.8) ile ifade edilir;

$$\frac{C_e}{qe} = \frac{1}{K_L \times q_m} + \frac{C_e}{q_m} \tag{1.8}$$

burada, qe (mg/g) dengede adsorpsiyon kapasitesidir, Ce (mg/L) adsorbatın denge derişimidir, Langmuir sabitleri q_m (mg/g) ve K_L (L/mg) sırasıyla, maksimum adsorpsiyon kapasitesi ve adsorpsiyon enerjisidir.

Adsorban-adsorbat etkileşimini tahmin etmek için kullanılan temel Langmuir parametrelerinden biri, Eşitlik (1.9)'da ifade edilen boyutsuz ayırma faktörüdür (R_L)'dir. R_L değeri, izoterm tipini ifade eder. $0<R_L<1$ olduğunda, Langmuir modelin varsayımı uygun, $R_L>1$ elverişsiz, $R_L=0$ tersinmezdir.

$$R_L = \frac{1}{1 + (K_L \times C_O)} \tag{1.9}$$

Freundlich izoterm modeli, adsorpsiyonun düzensiz enerji dağılımına sahip heterojen bir adsorban yüzey üzerinde çok tabakalı oluştuğunu öngörür (Öztürk ve diğ., 2020). Freundlich izotermi, Eşitlik (1.10)'da verilen model denklemi ile ifade edilir;

$$\text{In } qe = \ln K_F + \frac{1}{n_f} \text{ In } C_e \tag{1.10}$$

qe (mg/g), adsorbe edilen adsorbat miktarıdır ve C_e (mg/L), dengede çözeltideki adsorbat derişimidir. K_f (L/g), Freundlich sabiti, $1/n_f$, 0-1 aralığında yüzey heterojenliğini gösteren ampirik bir parametredir.

Temkin izotermi, sorpsiyon ısısındaki azalmanın logaritmik bir değişimden çok doğrusal olduğunu varsayar. İzoterm modeli, Eşitlik (1.11)'de verilen matematiksel denklem ile ifade edilir;

$$qe = \beta_1 \text{In } K_T + \beta_1 \text{In } C_e \tag{1.11}$$

qe (mg/g), dengede adsorpsiyon kapasitesi; C_e (mg/L), dengede çözeltide kalan adsorbat derişimi; β_1 adsorpsiyon ısısı sabiti ve K_T (L/mg) Temkin izoterm dengesi bağlanma sabitidir (Vijayaraghavan ve diğ., 2006).

1.7. Deneysel Tasarım Yaklaşımı (DOE)

Bir değerlendirme yaklaşımı olan klasik tek değişkenli yöntemler, farklı test aralıkları hakkında daha iyi bilgi sağlar; bu nedenle, özellikle yöntemin optimizasyonu için tavsiye edilir. Klasik yöntemlerin son adımı, genellikle bir yöntemi etkileyebilecek değişkenleri verimli bir şekilde optimize etmek, bir yöntemin performans özelliklerini iyileştirmek ve deneysel hatayı en aza indirmek için kullanılan deney tasarımının (DOE) başlatılması olabilir.

Deneysel tasarım yaklaşımında, en az sayıda deney yapılarak, farklı faktörlerin ve faktörler arasındaki etkileşimlerin yanıt üzerindeki etkisi, her faktörün sayısal değerinin seçilen bir yanıta göre hesaplanabileceği matematiksel bir denklem veya modelden belirlenir.

RSM, tasarım matrisini seçip deneyleri yaptıktan sonra bir model ve yanıt yüzeylerinin geliştirilmesine, verilerin belirli bir yazılımla değerlendirilmesine izin veren deneysel tasarım yaklaşımlarından biridir. RSM'nin amacı, sistemin çeşitli parametrelerinden etkilenen yanıtı optimize etmektir (Zhang ve diğ., 2016).

Yanıtın matematiksel bir modelle tahmin edilmesini içeren optimizasyon işleminde, merkezi kompozit tasarım (CCD), Box-Behnken tasarım (BBD) ve tam faktöriyel tasarım (FFD) gibi RSM yaklaşımlarına dayalı deneysel tasarım yöntemleri yaygın olarak kullanılır. Matematiksel modellerin geliştirilmesini sağlayan bir matris kullanan bu tasarımların her birinin kendine özgü bir avantajı vardır. Optimizasyon işleminde yanıtlar Eşitlik (1.12)'de verilen regresyon denklemi kullanılarak belirlenir;

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^{k} \beta_i x_i + \sum_{i=1}^{k} \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{1 \le i \le j}^{k} \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \qquad (1.12)$$

burada, x_1, x_2, …., x_k, tahmin edilen yanıtı etkileyen girdi değişkenleri (y), β_0, β_i (i=1, 2,…., k), β_{ii} ve β_{ij} (i=1, 2,…., k; j = 1, 2,…., k) sırasıyla model sabiti, doğrusal katsayı, ikinci dereceden katsayı ve etkileşim katsayılarını ve ε rastgele hatayı gösterir (Montgomery, 2008; Van Thuan ve diğ., 2017).

RSM tasarımları arasında CCD, farklı parametrelerin etkisini araştırmak ve ikinci dereceden modeli fit etmek için yaygın olarak uygulanan matrislerden biridir. CCD

matrisi, '2^k' faktöriyel noktalardan, '2k' eksenel noktalardan ve C_o merkez noktalardan oluşur; burada k, bağımsız değişkenlerin sayısıdır. CCD'de, 2^k faktör noktaları (±1), 2k eksenel noktaları (± α) ve C_o merkez noktaları (0) değerlerine kodlanmıştır.

Deneysel testlerin sayısı Eşitlik (1.13)'te verilen denklemden hesaplanır. Bu nedenle, ikinci dereceden terimleri tahmin etmek için '2^k' ve '2k' noktaları kullanılırken, merkez noktaların 'C_o' tekrarı, rastgele hatanın tahminini sağlar (Singh ve diğ., 2011).

$$N = 2^k + 2k + C_o \tag{1.13}$$

BBD, (-1, 0 ve +1) olarak kodlanan ikinci dereceden modeli fit etmek için etkili üç seviyeli olarak Box ve Behnken tarafından geliştirmiştir. Bu tasarımın deneysel test sayısı, Eşitlik (1.14) ile hesaplanır;

$$N = 2k\,(k-1) + C_o \tag{1.14}$$

BBD etkili bir seçenektir ve faktör sayısı 3 olduğunda CCD'ye önemli bir alternatiftir. BBD'nin bir diğer önemli özelliği de, çok sayıda merkez deneylerin kullanılmasını öneren küresel bir tasarım olması (BBD için üç ila beş merkez deney kullanılması önerilir) ve faktörlerin sadece üç seviyede çalışılmasını gerektirmesidir.

Deneysel tasarım seçildikten sonraki adım, bu tasarımın (CCD, BBD, vb.) verdiği matrise göre adsorpsiyon deneylerini yapmaktır. Her bir deney için sonuç yanıt (adsorpsiyon durumunda, giderim verimi ve/veya adsorbe edilen miktar) hesaplanır. Tüm deneysel yanıtlar kaydedildiğinde, bir sonraki adım belirli bir istatistiksel yazılımı kullanarak ikinci dereceden bir matematiksel model geliştirmeyi amaçlamaktır. Böylece, tüm deneysel yanıtlar, aralarındaki ilişkilerin yanı sıra faktörlere bağlı olarak yanıtı veren matematiksel bir denkleme dönüştürülür.

Modelin performansı, çeşitli istatistiksel testler kullanılarak değerlendirilir. Çoklu regresyonun önemini belirlemek için kullanılan varyans analizi (ANOVA), modelin doğruluğu hakkında bilgi sağlar. *F*-değeri ve *P*-değerine göre faktörlerin önemini gösterir. ANOVA analizine göre, eğer *P*-değeri<0,05 ve $F_0 > F_{0,05}$ ise faktör veya model anlamlıdır. Belirleme katsayısı (R^2), bir regresyon modelinin yanıtları ne kadar iyi tahmin edebileceğini gösterir. Bazı regresyon model üreticileri, düzeltilmiş belirleme katsayısı (R^2(adj)) kullanmayı tercih eder. Çünkü belirleme katsayısı (R^2), modele

terimler eklendiğinde daima artacaktır. Bir regresyon modelinin geçerliliği için elde edilen R^2 ve R^2(adj) değerleri büyük önem taşımaktadır.

Son adım, başlangıç hedeflerini (optimizasyon) bulmak için parametrelerin seviyelerini belirlemektir. RSM'de, her zaman bir parametre tanımlanmış bir noktada sabit tutulur ve diğer iki değişken değiştirilir. Bu amaçla, 3D yanıt yüzey grafikleri ve 2D kontur grafikleri kullanılır. Ayrıca, bu adımda, deneysel ve öngörülen yanıtlar arasında anlamlı bir fark olup olmadığını belirlemek için deneysel doğrulama (kontrol) deneyleri yapılır (Anfar ve diğ., 2019).

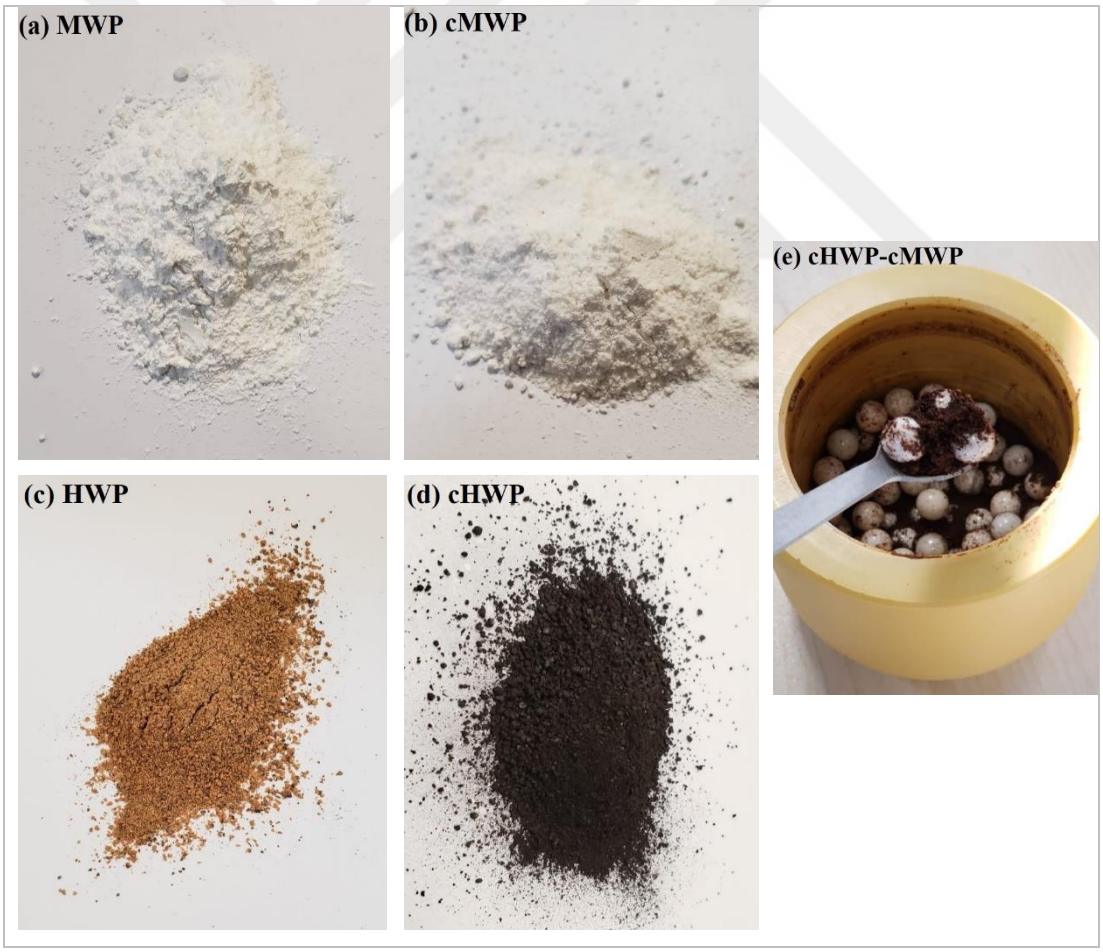
1.8. Desorpsiyon ve Tekrar Kullanılabilirlik

Desorpsiyon, adsorbanın yüzeyinde adsorbe olan türlerin katı yüzeyde kendisinden daha güçlü adsorbe olabilen başka bir türle yer değiştirerek sıvı veya gaz fazına geçiş işlemi olup, adsorpsiyon işleminin tam tersidir. Kullanılmış adsorbanın yeniden kullanılabilirliği, adsorpsiyon çalışmalarında en önemli parametrelerden biridir. Herhangi bir kirletici madde ile yüklü adsorbanın yeniden kullanılabilirliği, kirletici maddelerin adsorban yüzeyden desorpsiyonu ile elde edilebilir. Yeniden oluşturulmuş adsorban, daha fazla döngü için kullanılabilir ve bu işlem adsorbanın yeniden kullanılabilirliğine bağlı olarak birkaç adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsü için tekrarlanır. Adsorbanın tekrar kullanılabilmesi için tekrarlanan adsorpsiyon-desorpsiyon işlemleri sonucunda adsorbanın adsorpsiyon kapasitesini, önemli bir değişim olmaksızın koruması gerekmektedir. Adsorbanın yeniden kullanılabilirliği aynı zamanda tüm işlemin maliyetini düşürür, işlemi uzun vadede etkili kılar ve böylece çalışmanın çevresel amacına ulaşması sağlanır (Siddiqui ve diğ., 2019).

2. MALZEME VE YÖNTEM

2.1. Kullanılan Malzemeler ve Cihazlar

Alıç sirkesi posası (HWP) örnekleri, Kocaeli'deki yerel bir sirke üreticisinden 2019-2020 sonbahar döneminde elde edildi. Atık malzemeler birkaç kez ultra saf su ile yıkandı ve daha sonra Memmert marka etüvde 333 K'de ~48 saat kurutuldu. Kurutulan malzemeler öğütüldü, elendi ve 24 saat 333 K'de tekrar kurutuldu ve desikatörde deneysel çalışmalar için saklandı. Mermer tozu (MWP) örnekleri, Kocaeli'deki yerel bir mermer işletmesinden temin edildi ve herhangi bir ön işlem yapılmadan kullanıldı.



Şekil 2.1. Kompozit ve bileşenleri (a) ham mermer tozu (MWP), (b) karbonize mermer tozu (cMWP) (c) ham alıç sirkesi posası (HWP), (d) karbonize alıç sirkesi posası (cHWP), (e) kompozit (cHWP-cMWP)

1 g/L derişiminde RBBR ve Hg(II) stok çözeltileri ve bunların seyreltilmiş çalışma çözeltileri, ultra saf su (18,2 MΩ) (Elga PURELAB Flex 1) ile hazırlandı. İstenilen derişimlerdeki çalışma çözeltileri, bu stok çözeltiler seyreltilerek her deneyden önce taze olarak hazırlandı. Diğer tüm kimyasallar analitik saflık derecesindeydi.

Stok Hg(II) çözeltisi, Merck'ten (EMSURE® ACS) temin edilen civa(II) asetat ($Hg(CH_3COO)_2$, MW: 318,68 g/mol) kullanılarak hazırlandı. Stok çözelti, standart ve çalışma çözeltileri hazırlamak için seyreltildi. Hg(II) miktarı, %0,1'lik 1,5-difenilkarbazid çözeltisinin kullanıldığı "difenilkarbazid yöntemi" uygulanarak belirlendi (Bingöl ve diğ., 2015). RBBR, molekül formülü, $C_{22}H_{16}N_2Na_2O_{11}S_3$ (MW: 626,54 g/mol) olan ''disodyum-1-amino-9,10-diokso-4-[3-(2-sülfonatoksietilsülfonil) anilino] antrasen-2-sülfonat'' olarak adlandırılan anyonik antrakinon bir boyar maddedir.

Dengede, çözelti içinde kalan RBBR ve Hg(II) miktarları, UV/VIS Spektrofotometre (T80 + UV-VIS, PG Instruments Ltd.) ile RBBR ve Hg(II)'nin her birinin λ_{max} değerinde bilinen derişimlere karşı absorbans değeri sunan kalibrasyon grafikleri kullanılarak belirlendi.

2.2. c**HWP/cMWP Kompozitinin Hazırlanması**

İlk olarak, 50 g HWP örneği 1,0 M fosforik asit (H_3PO_4) çözeltisi (1 L) ile 2 saat oda sıcaklığında 450 rpm'de manyetik olarak karıştırıldı. Daha sonra, H_3PO_4 ile muamele edilen HWP, fazla fosforik asitin uzaklaştırılması için pH≅7,0 olana kadar ultra saf su ve 1,0 M NaOH çözeltisi kullanılarak nötralize edildi. Elde edilen ürün daha sonra azot gazı (300 mL/dk N_2 gaz akışı) altında fırında (PROTHERM Chamber Laboratory Furnace) 523 K'de 2 saat boyunca karbonize edildi. Elde edilen ürün 'cHWP' olarak etiketlendirilerek daha sonra kullanılmak üzere desikatörde saklandı.

MWP örneği, bir kül fırınında (PROTHERM Chamber Laboratory Furnace) 773 K'de 2 saat boyunca karbonize edildi. Elde edilen malzeme kül ve safsızlıkları gidermek için yıkandı, etüvde kurutuldu ve 'cMWP' olarak etiketlendirilerek daha sonra kullanılmak üzere desikatörde saklandı.

Daha sonra, kompoziti hazırlamak için kullanılan mekanokimyasal aktivasyon yöntemi, gezegensel bilyalı değirmen (FRITSCH Pulverisette 6 model) kullanılarak gerçekleştirildi. Kompoziti elde etmek için her karbonize atık örneğinden 7,5 g, bilya/atık kütle oranı 10/1 olacak şekilde 10 mm çapında zirkonyum oksit bilya içeren 250 mL'lik zirkonyum oksit öğütme haznesine eklendi ve mekanokimyasal aktivasyon işlemi gezegensel bilyalı değirmende 600 rpm'de 9 saat boyunca gerçekleştirildi.

2.3. cHWP/cMWP Kompozitinin Karakterizasyonu

Kimyasal kayma ve fonksiyonel grup değişikliklerini belirlemek için Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FTIR, Perkin Elmer 400/Bruker IFS 66/S), yüzey morfolojisini gözlemlemek için taramalı elektron mikroskobu (SEM, QUANTA 400F) ve gözenek boyut dağılımını belirlemek için Brunauer-Emmett-Teller (BET, Quantachrome Corporation, Autosorb-6) gibi yöntemler, atık malzemelerin (HWP ve MWP) ve kompozitin (cHWP/cMWP) adsorpsiyon öncesi ve sonrası yapısal karakterizasyonunu ve yüzey morfolojisini belirleyerek adsorpsiyon mekanizmasını aydınlatmak için kullanıldı. Yapıda meydana gelen değişiklikleri ve dönüşümleri gözlemlemek için X-ışını difraktometresi (XRD, Rigaku Ultima-IV Cu-hedefli bir X-ışını tüpü ile 2θ tarama) kullanıldı. Termal analiz yöntemleri, kompozitin termal kararlılığını ve ayrıca mekanokimyasal işlemler sırasında meydana gelen reaksiyon kinetiğini araştırmak için kullanıldı. Eş zamanlı olarak TGA-DTA analizi (Setaram Labsys TGA-DTA), azot atmosferinde 25-900 ºC sıcaklık aralığında, 10 ºC/dakika ısıtma hızında gerçekleştirildi. Sıfır yük noktasını (pH_{pzc}) belirlemek için 'pH kayma' yöntemi kullanıldı.

2.4. cHWP/cMWP Kompozitinin Adsorpsiyon Performansı

Adsorpsiyon deneyleri, orbital çalkalayıcı (N-Biotech Orbital Shaker/NB-101S) ile 50 mL amber şişelerde, çeşitli başlangıç derişimlerinde 25 mL RBBR ve Hg(II) çözeltilerine belirli miktarda adsorban eklenerek elde edilen süspansiyonların çalkalanmasıyla gerçekleştirildi. Sıcaklık etkisinin incelendiği kinetik çalışmalar dışında tüm deneyler oda sıcaklığında (298 K) gerçekleştirildi. pH değişiminin etkisinin incelendiği deneylerde, çözeltinin pH değerleri HANNA/pH 211 model bir pH metre ile ölçüldü. pH değerleri, RBBR adsorpsiyonu için 0,1 M NaOH ve 0,1 M HCl kullanılarak 2-11 aralığında ayarlandı. pH değişiminin Hg(II)'nin adsorpsiyonu

üzerindeki etkisinin incelendiği deneylerde, çözelti pH'ını 2-5 aralığında ayarlamak için asetik asit/sodyum asetat tamponu kullanıldı.

Adsorpsiyon denge süresinin sonunda, süspansiyonlar RBBR analizi için santrifüjlendi ve Hg(II) analizi için Millex-LCR hidrofilik PTFE membran filtre (0,45 µm gözenek boyutu, 25 mm çap) ile süzüldü. Çözeltide kalan RBBR ve Hg(II) derişimleri, sırasıyla 592 nm (doğrudan) ve 530 nm (1 mL alikot + 1 mL deiyonize su + 1 mL %0,1'lik 1,5-difenilkarbazid) olan λ_{max} değerlerinde UV-VIS spektrofotometre ile belirlendi.

Adsorpsiyon sonrası RBBR ve Hg(II) adsorpsiyon dengesinin tanımlanması için giderim verimi (*R*, %) ve adsorbe edilen adsorbat miktarı (*q*e, mg/g) gibi yanıtlar Eşitlikler (2.1) ve (2.2) dikkate alınarak hesaplandı;

$$R\ (\%) = \frac{(C_o - C_e)}{C_o} \times 100 \tag{2.1}$$

$$q\text{e}\ (\text{mg/g}) = \frac{(C_o - C_e) \times \text{V}}{\text{m}} \tag{2.2}$$

burada; C_o (mg/L) başlangıç adsorbat derişimi, C_e (mg/L) dengede çözeltideki adsorbat derişimi, V (mL) adsorbat çözelti hacmi ve *m* (g) adsorban miktarıdır.

2.4.1. Klasik tek değişkenli yöntem

Bu çalışma kapsamında, cHWP/cMWP kompoziti ile RBBR ve Hg(II)'nin giderilmesi için adsorban miktarı, başlangıç çözelti pH'sı, başlangıç adsorbat derişimi, sıcaklık ve temas süresi gibi faktörlerin etkisi, diğerleri sabit kalırken bir parametrenin değiştirildiği klasik tek değişkenli yöntem optimizasyonu ile incelendi.

2.4.2. Çok değişkenli yöntem: RSM yaklaşımı, istatistiksel analiz ve modellerin doğrulanması

Klasik tek değişkenli optimizasyon yöntemi ile elde edilen sonuçlar göz önünde bulundurularak belirlenen deneysel aralıklarda, adsorpsiyon için etkili olan faktörler RSM yaklaşımı ile optimize edildi. Optimizasyon sürecinde, parametrelerin etkisini incelemek ve bu etkileri yanıt ile ilişkilendirmek için adsorpsiyon deneyleri CCD matrisinden elde edilen deneysel plana göre gerçekleştirildi. RBBR ve Hg(II)'nin

cHWP/cMWP kompoziti üzerine adsorpsiyonu yoluyla giderilmesi kapsamında gerçekleştirilen adsorpsiyon deneyleri, iki seviyeli faktöriyel (sekiz küp noktalı tam faktörlü CCD matris, küpte altı merkez nokta ve altı eksenel nokta (α= ± 1,682) kullanılarak gerçekleştirildi. Toplam 40 deney, iki tekrarlı 20 temel deneyden oluşur. Her bir koordinat sistemi için yanıtları (giderim verimi ve adsorplanan adsorbat miktarı) hesaplamak ve ardından ikinci dereceden bir matematiksel modeli geliştirmek için Minitab 17 istatistiksel yazılımı kullanıldı. Modelin performansı, çeşitli istatistiksel testler kullanılarak değerlendirildi. Çoklu regresyonun önemini belirlemek için model doğruluğu hakkında bilgi sağlayan varyans analizi (ANOVA) uygulandı.

ANOVA sonuçları, faktörlerin veya modellerin istatistiksel önemini gösteren *F*-değeri ve *P*-değerine göre %95 güven düzeyinde değerlendirildi. Deneysel verilerin RSM ile değerlendirilmesi sonucunda, RBBR ve Hg(II) adsorpsiyonu için *R* (%) ve *q*e (mg/g) önemli deneysel faktörlerin etki ve etkileşimleri yanında kuadratik etkilerinin de modellendiği ikinci dereceden model denklemleri ile ifade edildi. Regresyon modelinin geçerliliği, modelin yanıtları ne kadar iyi tahmin edebildiğini gösteren belirleme katsayısı (R^2) ve düzeltilmiş belirleme katsayısı (R^2(adj)) ile kontrol edildi. Yüksek giderim verimleri elde etmek için etkili faktör seviyelerinin seçilmesiyle optimum giderim koşulları belirlendi. Ayrıca, deneysel ve tahmin edilen yanıtlar arasında önemli bir farklılık olup olmadığını belirlemek için deneysel doğrulama (kontrol) deneyleri yapıldı (Anfar ve diğ., 2019).

2.5. Adsorpsiyon Kinetiği ve Termodinamik Çalışmalar

cHWP/cMWP kompoziti ile RBBR ve Hg(II) adsorpsiyonuna ait kontrol mekanizmasının belirlenmesi ve reaksiyon hız sabitinin hesaplanabilmesi için farklı sıcaklıklarda (298-318 K), çözeltilerin oda koşullarındaki pH değerlerinde elde edilen kinetik veriler yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve partikül içi difüzyon kinetik model denklemlerine uygulandı. Sürenin bir fonksiyonu olarak sıcaklık etkisinin adsorpsiyon sürecine olan etkisinin incelendiği çalışmalar 100 mg/L Hg(II) için 0,1 g/L cHWP/cMWP kompozit ilave edilerek; 100 mg/L RBBR için 0,2 g/L cHWP/cMWP kompozit ilave edilerek gerçekleştirilmiştir.

2.6. Adsorpsiyon İzotermi

cHWP/cMWP kompoziti ile RBBR ve Hg(II) giderimi için gerçekleşen adsorpsiyon sürecinin oluşum mekanizmasının ve doğasının belirlenmesi için adsorpsiyon denge süresince elde edilen veriler Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm model denklemlerine uygulandı. Adsorpsiyon denge çalışmaları, farklı adsorbat derişimlerinde (100, 200, 300, 400, 500 mg/L) RBBR ve Hg(II) için önceden belirlenmiş denge koşullarında (RBBR için 4 g/L cHWP/cMWP kompozit ilave edilerek 30 dk. ve Hg(II) için 0,4 g/L cHWP/cMWP kompozit ilave edilerek 60 dk.) gerçekleştirilmiştir.

2.7. Desorpsiyon ve Tekrar Kullanılabilirlik

Desorpsiyon çalışmaları ile cHWP/cMWP kompozitinin RBBR ve Hg(II) adsorpsiyonu sonrası tekrar kullanılabilirlik özellikleri incelendi. Desorpsiyon işlemlerinde farklı derişimlerde NaOH (0,1-1,0 M) ve HCl (0,1-1,0 M) çözücü olarak kullanıldı. Optimum adsorpsiyon koşullarında elde edilen ve adsorplanan RBBR ve Hg(II) miktarı bilinen yüklü cHWP/cMWP malzemeler, 25 mL eluent ile orbital çalkalayıcıda 200 rpm'de 2 saat karıştırıldı. Desorpsiyon işlemi sonrasında, desorbe edilen RBBR ve Hg(II) derişimleri UV-VIS ile analiz edildi. Desorpsiyon kapasitesi ($q\mathrm{e}_{\mathrm{desorpsiyon}}$, mg/g) ve desorpsiyon verimi (D, %) Eşitlik (2.3) ve Eşitlik (2.4) kullanılarak hesaplandı;

$$q\mathrm{e}_{\mathrm{desorpsiyon}} = \frac{\mathrm{C_f\ x\ V}}{\mathrm{m}} \tag{2.3}$$

$$D\ (\%) = \frac{q\mathrm{e}_{\mathrm{desorpsiyon}}}{q\mathrm{e}_{\mathrm{adsorpsiyon}}}\ \mathrm{x}\ 100 \tag{2.4}$$

burada, $q\mathrm{e}_{\mathrm{desorpsiyon}}$(mg/g) dengede doymuş adsorban gram başına desorbe edilen adsorbat miktarı, $\mathrm{C_f}$ (mg/L) desorpsiyon sonrası elüsyondaki adsorbat derişimi; V (L) çözücü hacmi ve m (g) yüklü adsorban miktarı ve D (%) desorpsiyon verimidir.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Yapısal ve Morfolojik Özelliklerin Belirlenmesi

3.1.1. BET analizi

cHWP/cMWP kompozitinin yapısal ve morfolojik özellikleri, BET ve SEM analizleri ile değerlendirildi ve cHWP/cMWP'nin ham bileşenlerinin özellikleri ile karşılaştırıldı. Tablo 3.1'de verilen sonuçlar, cHWP/cMWP kompozitinin BET yüzey alanının, HWP ve MWP'nin neredeyse altı katından daha fazla olduğunu gösterdi. HWP ve MWP iyi bir şekilde birleştiği için (cHWP/cMWP) kompozitin toplam gözenek hacmi ve ortalama gözenek boyutu da HWP ve MWP'ninkinden daha yüksekti. cHWP/cMWP kompoziti, daha geniş spesifik yüzey alanı ve bol gözenekli yapısı sayesinde ideal adsorpsiyon yetenekleri sergilemiştir. cHWP/cMWP kompozit yüzey alanı çok noktalı BET analizi ile 41,50 m^2/g, ayrıca Barrett-Joyner-Halenda (BJH) analizine göre kümülatif adsorpsiyon yüzey alanı 55,23 m^2/g olarak belirlendi. cHWP/cMWP yüzeyinin toplam gözenek hacmi ve ortalama gözenek boyutu gibi özellikleri de sırasıyla, 0,075 cm^3/g ve 3,918 nm olarak belirlendi. Ayrıca, adsorpsiyon sonrası (cHWP/cMWP)-RBBR ve (cHWP/cMWP)-Hg(II)'nin BET yüzey alanı, toplam gözenek hacmi ve ortalama gözenek boyutu, cHWP/cMWP kompozitinden daha düşük bulundu. Bu, adsorbat moleküllerinin ve/veya iyonlarının adsorban gözeneklerine yerleştiğini ve iç yüzeyine adsorbe edildiğini gösterdi (Wang ve diğ., 2020c).

Tablo 3.1. cHWP, cMWP ve cHWP/cMWP'nin BET yüzey alanları, toplam gözenek hacimleri ve ortalama gözenek boyutlarının karşılaştırılması

Örnek	BET yüzey alanı (m^2/g)	Toplam gözenek hacmi (cm^3/g)	Ortalama gözenek boyutu (nm)
cHWP	8,38	0,027	1,994
cMWP	6,26	0,013	1,996
(cHWP/cMWP)	41,50	0,075	3,918
(cHWP/cMWP)-RBBR	12,82	0,047	1,998
(cHWP/cMWP)-Hg(II)	5,42	0,029	2,812

3.1.2. SEM analizi

cHWP/cMWP kompozitinin oluşumunda ve adsorpsiyon sonrasında yüzey morfolojisinde oluşabilecek değişiklikleri gözlemlemek için SEM analizi yapıldı.

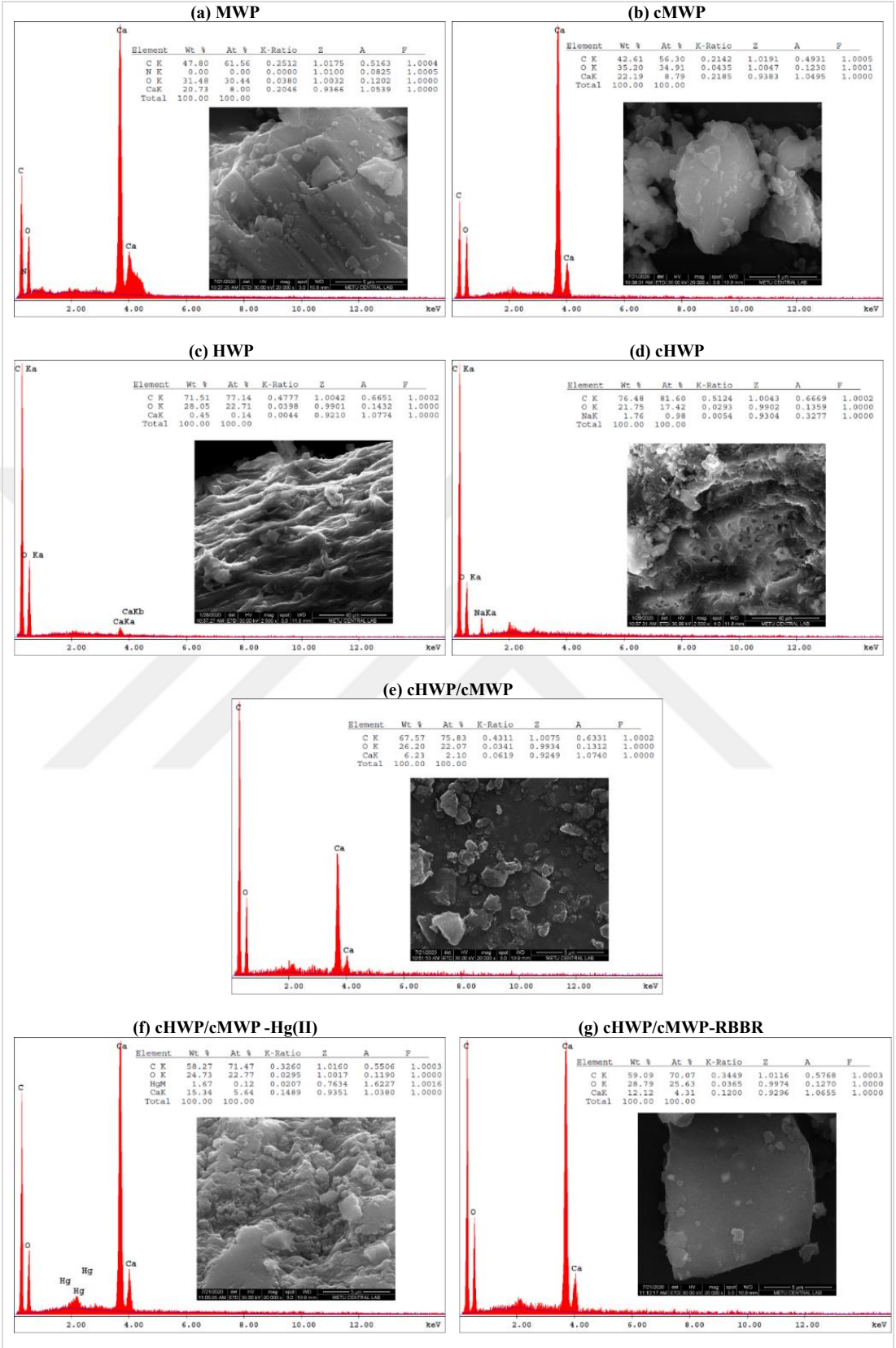
Karbonize ve karbonize edilmemiş MWP örneklerinin SEM mikrografları sırasıyla, Şekil 3.1(a) ve Şekil 3.1(b)'de verildi.

Şekil 3.1(a), karbonizasyon işleminden önce MWP örneklerindeki parçacıkların, farklı şekillerde keskin kenarlara ve geniş bir boyut aralığına sahip bölünmüş yapı sergilediğini göstermiştir (Guimarães ve diğ., 2020). Şekil 3.1(b)'de, cMWP'nin SEM mikrografları, ayrı taneler halinde ve küre benzeri yapılar olarak bulunan parçacıkların, karbonizasyon işlemi sırasında sıcaklık artışı ile karbonatların ayrışmasıyla yeni fazların (CaO ve MgO) oluşabileceğini gösterdi (Mehta ve diğ., 2016).

HWP'nin karbonize yüzeylerinin SEM mikrografları (Şekil 3.1(d)), karbonize edilmemiş HWP'ye (Şekil 3.1(c)) kıyasla çok sayıda yeni gözeneklerin oluştuğunu açıkça gösterdi ve bunların varlığı, spesifik yüzey alanını artırmada önemli bir rol oynayabilir.

Şekil 3.1(e)'de, kompozitin hazırlanması için gerçekleştirilen mekanokimyasal işlem nedeniyle, cHWP/cMWP kompozitinin morfolojisinde konkoidal kırılmalar ve düzensiz parçacık geometrilerinin yanı sıra aglomerasyon eğilimi kolayca gözlemlenebilir.

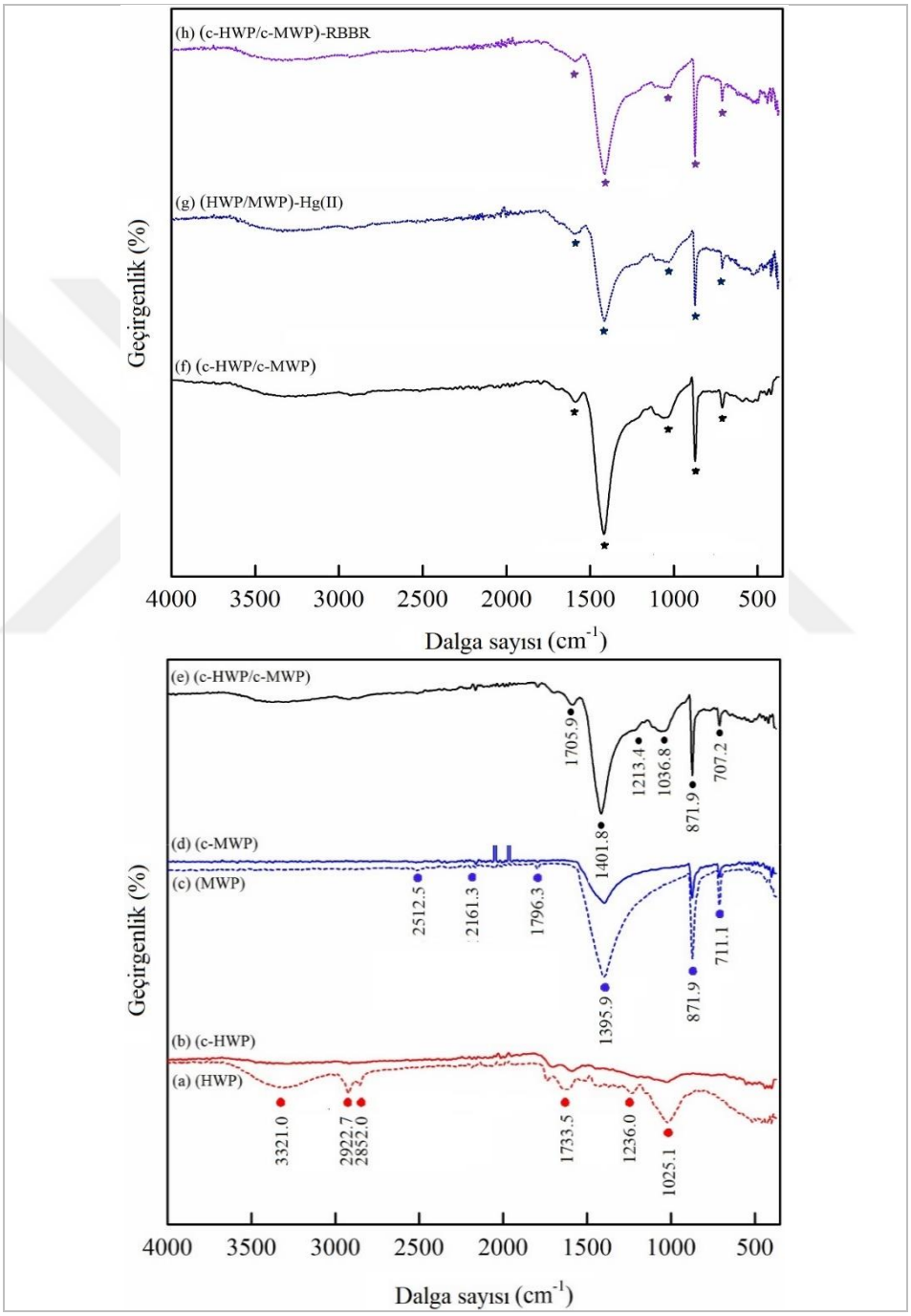
Adsorpsiyondan sonra, cHWP/cMWP yüzey dokusu, Hg(II) iyonları ile etkileşim nedeniyle küçük aglomeraların dağıldığı bir yüzey morfolojisi sunarken (Şekil 3.1(f)), RBBR molekülleri ile etkileşim nedeniyle pürüzsüz bir yüzey morfolojisi (Şekil 3.1(g)) sundu. cHWP/cMWP yüzeyinde oluşan bu yeni morfolojiler, RBBR ve Hg(II)'nin sulu çözeltilerden giderilmesi sırasında sorpsiyon mekanizmasının oluştuğunu doğruladı.



Şekil 3.1. SEM mikrografları; (a,b) ham ve karbonize mermer tozu (MWP ve cMWP), (c,d) ham ve karbonize alıç sirkesi posası (HWP ve cHWP), (e) cHWP/cMWP kompozit, (f) Hg(II) adsorbe cHWP/cMWP ve (g) RBBR adsorbe cHWP/cMWP

3.1.3. FTIR analizi

FTIR spektrumları, adsorbat ve adsorban arasındaki kimyasal etkileşim hakkında bilgi sağlamaya yardımcı olur. Şekil 3.2, karbonizasyon öncesi ve sonrası atık ürünlere ve elde edilen cHWP/cMWP kompozit malzemesine ait spektrumları göstermektedir.

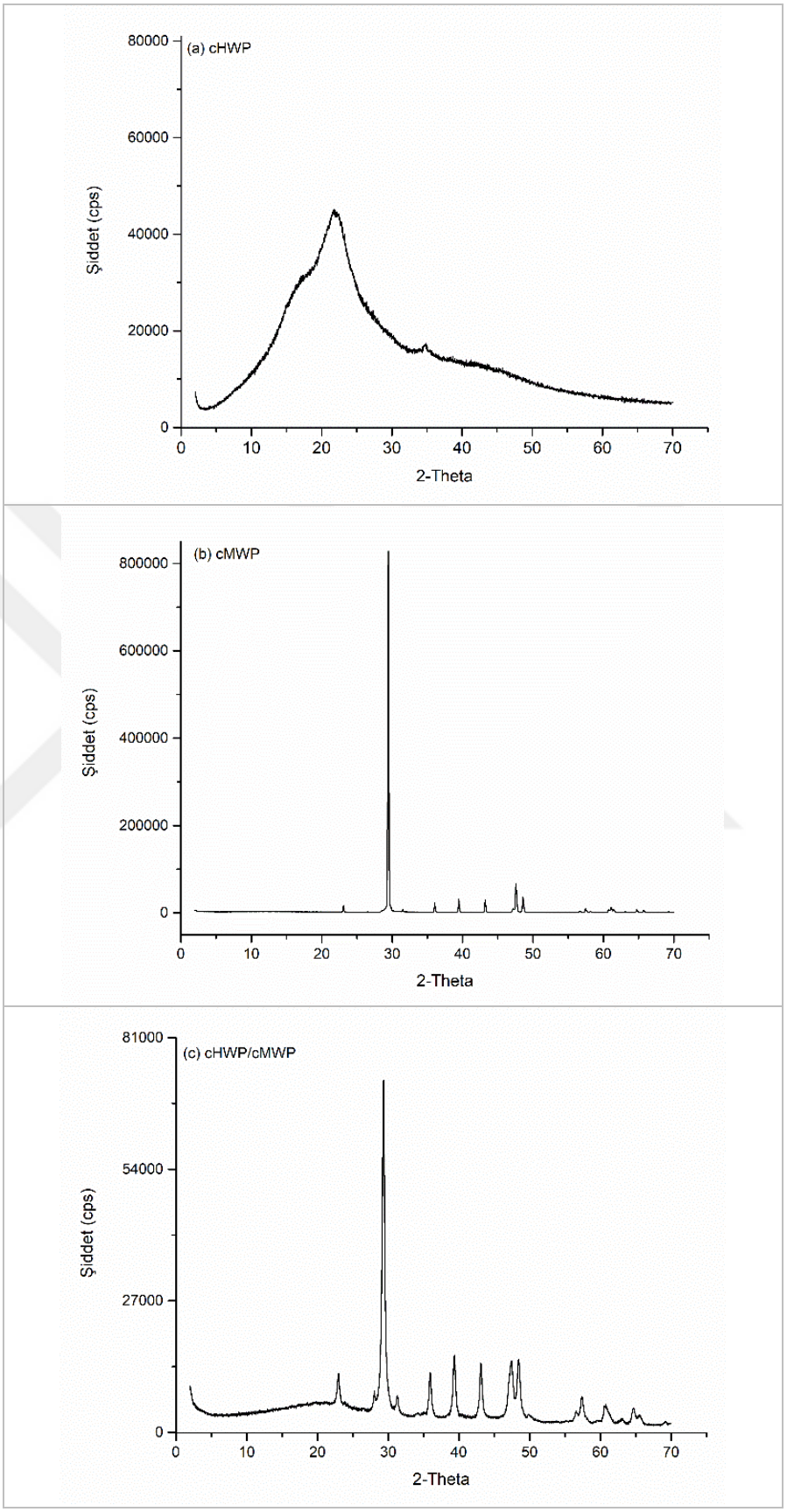


Şekil 3.2. Karbonizasyon öncesi ve sonrası örneklerin FTIR spektrumları (a) HWP, (b) cHWP, (c) MWP, (d) cMWP, (e) cHWP/cMWP kompoziti, (f) adsorpsiyondan önce cHWP/cMWP kompoziti, (g) Hg(II) adsorbe edilmiş cHWP/cMWP, (h) RBBR adsorbe edilmiş cHWP/cMWP

711,1 ve 871,9 cm^{-1}'deki şiddetli bir pike sahip adsorpsiyon bantları, MgO bağlarının varlığını gösterir. 2512,5; 2161,3; 1796,3 ve 1395,9 cm^{-1}'de açıkça gözlenen pikler, hem MWP hem de cMWP'de bulunan kalsit ($CaCO_3$) varlığından kaynaklanmaktadır. Karbonizasyon sırasında $CaCO_3$'ın CaO ve CO_2'e ayrışması nedeniyle bazı piklerin cMWP spektrumunda kaybolduğu, bazı piklerin şiddetlerinin azaldığı görüldü (Mehta ve diğ., 2016). Karbonize edilmemiş HWP spektrumunda 3321,0 cm^{-1}'de gözlenen geniş bant, hidroksil fonksiyonel grupların –OH gerilme titreşimi ile ilişkilidir. Bu pik, cHWP/cMWP kompozit spektrumunda yeniden ortaya çıktı. Bu durum, kompozit yapıdaki hidrojen bağı oluşumunun bir göstergesidir, çünkü bu aralıktaki –OH grubunun geniş bantı (3000-3700 cm^{-1}), hidrojen bağı dahil hidroksil fonksiyonel grupların –OH gerilme titreşimine atfedilir. 2922,7 ve 2852,0 cm^{-1}'deki pikler, alkan grubunun simetrik C-H gerilmesi ile ilişkilidir ve selüloz-hemiselüloz yapısındaki HWP'nin C-H gerilme titreşimini temsil eder (Öztürk ve diğ., 2020). Bu pikler, cHWP/cMWP kompozit spektrumunda düşük şiddetli bantlar olarak da görüldü. 1025,1 cm^{-1}'de $-NH_2$'nin C-N gerilmesi ile ilgili bandın şiddeti, karbonizasyondan sonra azaldı, ardından kompozitte 1036,8 cm^{-1}'e kaydığı tespit edilen bir pik görüldü. HWP'de, C=O ve C-O fonksiyonel grupları nedeniyle, karbonizasyon sonrası cHWP yapısında 1733,5 cm^{-1} ve 1236 cm^{-1}'deki pikler 1705,9 ve 1213,4 cm^{-1}'e kaydı. Kompozit spektrumda bu piklerin varlığı, cHWP'nin kompozit yapıya katılımının göstergelerinden biridir. Benzer şekilde, cHWP/cMWP spektrumunda 1401,8; 871,9 ve 707,2 cm^{-1}'de gözlenen pikler, cMWP'nin kompozit yapıya dahil edildiğini gösterdi. Ayrıca FTIR spektrumları, cHWP/cMWP kompozitinin fonksiyonel gruplarını ve bunların adsorbatlarla olası etkileşimlerini tanımlamayı sağlar. Şekil 3.2(g) ve Şekil 3.2(h), sırasıyla RBBR ve Hg(II)'nin adsorpsiyonundan sonra cHWP/cMWP kompozitinin FTIR spektrumlarını gösterir. Kompozitteki bazı pikler, adsorpsiyondan sonra kayboldu, azaldı veya yer değiştirdi. Adsorpsiyondan sonra bu piklerdeki değişiklikler, bu piklerle ilişkili fonksiyonel grupların potansiyel aktif adsorpsiyon bölgeleri olduğunu gösterdi.

3.1.4. XRD analizi

cHWP/cMWP kompoziti ve karbonize bileşenlerinin (cHWP ve cMWP) mineralojik bileşimi, Şekil 3.3'te gösterildi.



Şekil 3.3. XRD paternleri: (a) cHWP, (b) cMWP ve (c) cHWP/cMWP

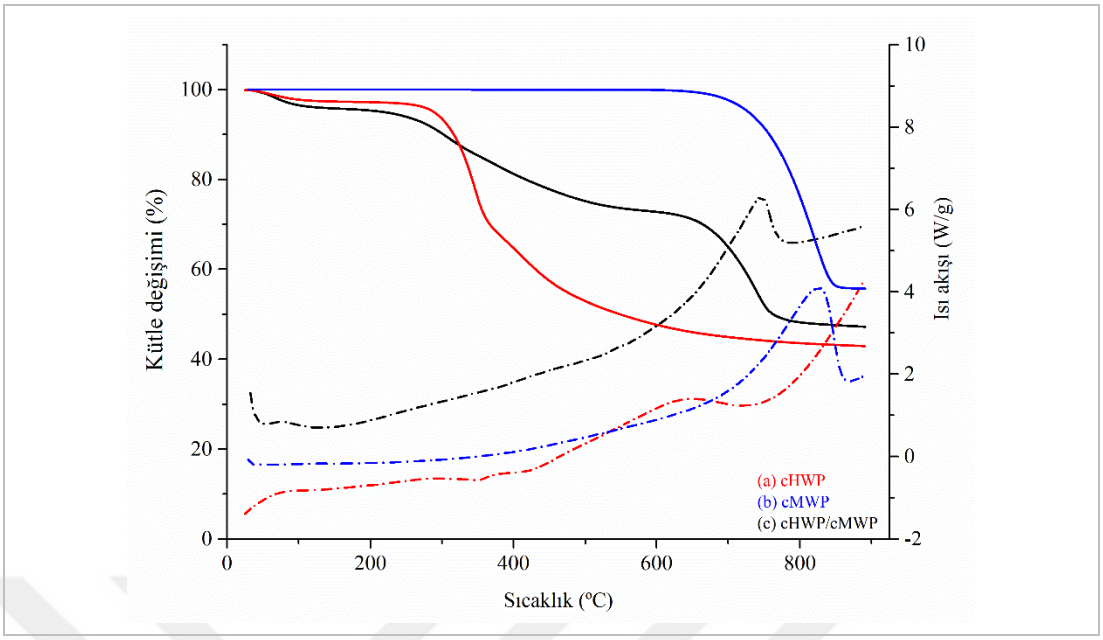
Selüloz içeriğinin yüksek olduğu malzemelerde genellikle boyutu küçük olan selüloz kristalitlerin XRD modelinin çözünürlüğü yapı içindeki kristal kafesler hakkında kesin bilgi elde etmek için yeterli değildir. Selüloz kristalitlerinin kusurlu olduğu kabul edilir ve bu nedenle selüloz yapısının önemli bir kısmının daha az düzenli olduğu amorf kısım XRD ile tanımlanabilir (Park ve diğ., 2010). Şekil 3.3(a)'da, 2θ=21,5º civarındaki geniş pik, selülozun amorf katkısı ile ilişkilendirilir. Şekil 3.3(b)'de verilen XRD modeli, cMWP'nin ana faz olarak kalsitten ($CaCO_3$) oluştuğunu kanıtladı. Az miktarda dolomit ($CaCO_3.MgCO_3$) ($2\theta \cong 29,5º$, 47–48º) ayrıca safsızlık olarak kuvars (SiO_2) tanımlandı (El-Didamony ve diğ., 2020). Şekil 3.3(c)'de verilen cHWP/cMWP kompozitinin XRD paterninde, tipik cMWP ana piklerinin daha düşük yoğunluğa kayması, selüloz zincirinin bir mineral kafesine girmesiyle ilişkilendirildi. Ana piklerin yoğunluğu değişti, ancak piklerin konumu aynı kaldı. Bu da, mineral ve selüloz zincirleri arasındaki etkileşimin göstergesiydi (Perez ve diğ., 2020). Sonuçlar, cHWP/cMWP kompozitinin oluşumunu doğruladı.

3.1.5. TGA-DTA analizi

Sıcaklığı artan karbonize alıç sirkesi posası numunelerine ait TGA-DTA eğrilerinde, incelenen ısıtma hızında iki farklı kütle kaybı aşamasında numunede sürekli kütle kaybı gözlendi (Şekil 3.4(a)).

İlk aşama, hemiselüloz, selüloz ve ligninin ayrışmasıyla ilgili olarak 209-395 ºC civarında gerçekleşti. İkinci aşama, termal olarak kararlı lignoselüloz yapının yanmasıyla ilgili olarak 395-571 ºC civarında gerçekleşti (Kok ve Ozgur, 2017).

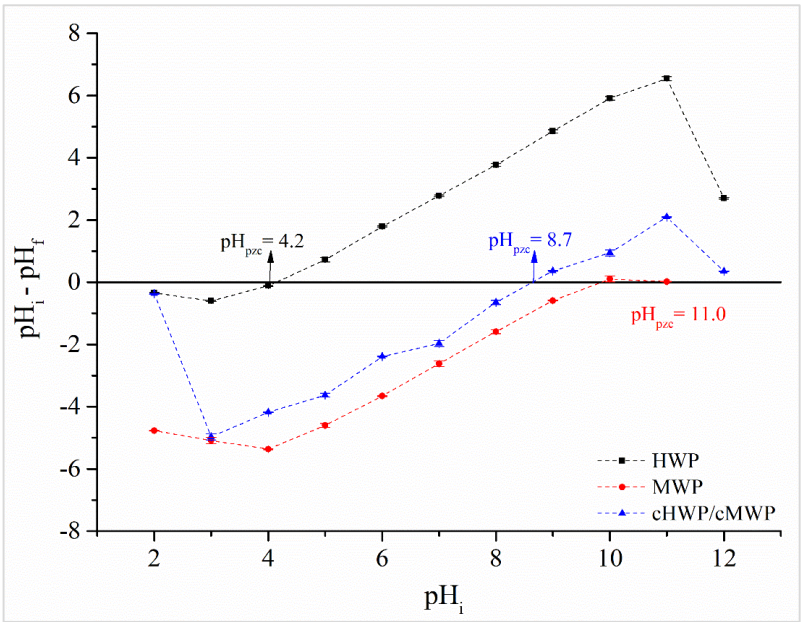
Şekil 3.4(b)'de verilen TGA-DTA eğrilerinde, cMWP, 630 ile 840 ºC arasında pürüzsüz ve yüksek bir ayrışma ile tipik saf kalsiyum karbonatınkine benzer bir termal profil gösterdi (Asokan ve diğ., 2019). Kompozit bileşenlerde gözlemlenen karakteristik ayrışma/dönüşüm sıcaklıklarının daha düşük sıcaklıklara kayması, mekanokimyanın reaksiyon kinetiğine pozitif katkısını gösterirken, kalan kompozit kütlesi yaklaşık %52,4'tü ve bu da hazırlanan adsorbanın termal olarak daha kararlı olduğunu gösterdi.



Şekil 3.4. TGA-DTA analiz sonuçları: (a) cHWP, (b) cMWP ve (c) cHWP/cMWP (Düz çizgi: TGA eğrisi, Kesikli çizgi: DTA eğrisi)

3.1.6. Sıfır yük noktasının belirlenmesi (pH_{pzc})

Yüzeyin net yükünün sıfır olduğu pH değeri, sıfır noktası olarak tanımlanır. HWP, MWP ve cHWP/cMWP'nin pH_{pzc}'si, Şekil 3.5'te verilen eğrilerle belirlendi.



Şekil 3.5. cHWP/cMWP kompozitine ait pH_{pzc}

Çözelti pH'ı, cHWP/cMWP'nin pH_{pzc}'sinden büyük olduğunda ($pH>pH_{pzc}$), cHWP/cMWP'nin yüzey fonksiyonel grupları, çözelti içindeki OH^- iyonlarının varlığı

ile protondan arındırılacaktır. Bu nedenle, cHWP/cMWP'nin yüzeyi, adsorbatın pozitif iyonlarını adsorbe etmek için cazip hale gelen negatif yüklü bir durum sergiler. Çözelti pH'ı, pH_{pzc}'den küçük olduğunda ($pH<pH_{pzc}$), adsorbanın hidroksil grupları protonlanır, bu nedenle cHWP/cMWP'nin yüzeyi pozitif yüklü gibi davranır. Çözelti pH'sı artarken, cHWP/cMWP'nin pozitif yüzey yükleri azalır, bunun sonucunda adsorban ile adsorbatın pozitif yükleri arasındaki itme azalır. Öte yandan, çözelti pH'sı azalırken, artan pozitif adsorban yükleri ile adsorbatın negatif yükleri arasında elektrostatik kuvvetler artar (Guimarães ve diğ., 2020).

3.2. cHWP/cMWP Kompoziti ile RBBR ve Hg(II) Adsorpsiyonunu Etkileyen Parametreler

3.2.1. pH

2,0 ile 11,0 aralığında değişen çözelti pH'sının, cHWP/cMWP'nin RBBR giderimi için adsorpsiyon kapasitesi (*q*e) ve giderim verimi (*R*) üzerindeki etkisi Şekil 3.6(a)'da gösterildi. Sonuçlar, maksimum *q*e (34,48 mg/g) değerinin pH 2,0'de elde edildiğini, ancak 3,0 ile 10,0 arasında değişen daha yüksek pH değerlerinde azaldığını gösterdi. RBBR anyonik bir boyadır ve sulu çözeltideki RBBR'nin iyonik formunun yanı sıra cHWP/cMWP yüzeyinin elektrik yükü çözelti pH'ına bağlı olarak değişir. Bu nedenle, adsorban yüzey üzerindeki boya moleküllerinin ve fonksiyonel grupların iyonizasyonu/protonasyonu adsorpsiyon verimini ve adsorpsiyon kapasitesini etkiler (Silva ve diğ., 2016). Sulu çözelti içinde RBBR boyası, $X\text{-}SO_3Na \rightleftarrows X\text{-}SO_3^- + Na^+$ şeklinde ayrışır. Asidik koşullar altında, cHWP/cMWP'nin $CONH_2$ ve OH gibi fonksiyonel grupları protonlanır ve pozitif yük alır. Bu nedenle, asidik koşullar altında ve $pH<pH_{pzc}$ olduğunda, cHWP/cMWP'nin pozitif iyonları ile RBBR boyasının anyonları arasındaki artan elektrostatik etkileşim nedeniyle, daha yüksek adsorpsiyon verimi ve adsorpsiyon kapasitesi elde edildi. Öte yandan, daha yüksek pH değerlerine sahip bazik koşullar altında, adsorban yüzeyinin daha negatif hale gelmesi, elektrostatik itme ve RBBR anyonlarının sülfonik grupları ($-SO_3^-$) ile rekabet edebilen OH^- fazlalığı nedeniyle RBBR'nin adsorpsiyonunu desteklemez (Mate ve Mishra, 2020).

Genel olarak, elektrostatik etkileşimleri hesaba katarak, sorbentin Hg(II) iyonları gibi ağır metal katyonlarının sorpsiyonunu destekleyen negatif yüklü yüzey haline geldiği, $pH>pH_{pzc}$ koşulu tercih edilir. Bununla birlikte sonuçlar, Hg(II) giderimi için en yüksek verimin ve cHWP/cMWP'nin maksimum adsorpsiyon kapasitesinin pH 2,0'de asidik ortamda elde edildiğini gösterdi (Şekil 3.6(a)). Bu durum, Hg(II) iyonlarının cHWP/cMWP üzerindeki aktif bağlanma bölgelerine bağlanmasına izin veren Van der Waals bağları gibi zayıf etkileşimlerin, adsorbat iyonları ile adsorban arasındaki etkileşimlerde elektrostatik etkileşimlere göre daha baskın bir rol oynaması şeklinde açıklanabilir (Çetintaş ve diğ., 2020).

3.2.2. Adsorban miktarı

Farklı miktarlarda adsorbanın, hem RBBR ve Hg(II)'nin cHWP/cMWP ile giderim verimleri hem de adsorplanan miktarları üzerindeki etkisi sırasıyla, Şekil 3.6(b) ve Şekil 3.7(b)'de gösterildi.

cHWP/cMWP kompozit miktarının artmasıyla aktif sorpsiyon alanları arttığı için giderim verimi artmıştır. Öte yandan, cHWP/cMWP kompozit miktarının artırılarak mevcut aktif alanların artması, doymamış adsorpsiyon alanlarının sayısının artmasına ve adsorpsiyon kapasitesinin azalmasına neden oldu (Güler ve diğ., 2019).

RBBR'nin giderilmesinde, cHWP/cMWP miktarı 0,01 g'dan 0,10 g'a artırıldığında, giderim verimi %20,08'den %72,28'e yükselirken adsorpsiyon kapasitesi 50,21 mg/g'dan 18,10 mg/g'a düştü (Şekil 3.6(b)).

Adsorban miktarının etkisinin Hg(II) adsorpsiyonunda da *R* (%) ve *q*e (mg/g) için benzer bir eğilim gösterdiği görüldü. Hg(II) adsorpsiyon miktarı, 0,015 g cHWP/cMWP eklendikten sonra neredeyse sabit hale geldi. Elde edilen maksimum giderim verimi ve adsorplanan Hg(II) miktarı sırasıyla, %91,18 ve 151,97 mg/g olarak elde edildi. Buna göre, cHWP/cMWP miktarı, sonraki tüm adsorpsiyon deneylerinde 0,015 g'da sabit tutuldu (Şekil 3.7(b)).

3.2.3. Başlangıç adsorbat derişimi

Hem RRBR hem de Hg(II)'nin cHWP/cMWP ile adsorplanan miktarı, başlangıç adsorbat derişimleri ile yakından ilişkiliydi. Başlangıç adsorbat derişimlerindeki artış,

adsorpsiyon miktarında bir artış sağladı. Denge süresi boyunca (RBBR için 30 dk. ve Hg(II) için 60 dk.) farklı başlangıç adsorbat derişimlerinde (100-500 mg/L) elde edilen adsorpsiyon deneylerinin sonuçları, Şekil 3.6(c) ve Şekil 3.7(c)'de verildi.

Sonuçlar, yüksek adsorbat derişiminde oluşan itici kuvvetin adsorbat molekülleri/iyonları arasındaki rekabeti artırdığını, dolayısıyla moleküllerin/iyonların artan difüzyonunun kütle transferine katkıda bulunduğunu ve cHWP/cMWP adsorpsiyon kapasitelerinin her iki adsorbat için de arttığını gösterdi (Goswami ve Phukan, 2017; Wang ve diğ., 2020b).

RBBR adsorpsiyonu için 0,100 g cHWP/cMWP miktarı, 298 K sıcaklık ve her derişimin kendi pH değerlerine herhangi bir pH ayarlaması olmadan elde edilen sonuçlar, başlangıç RBBR derişiminin 100 mg/L'den 500 mg/L'ye artmasının, RBBR için denge adsorpsiyon miktarını 10,26 mg/g'den 33,77 mg/g'a çıkardığını gösterdi.

Hg(II) adsorpsiyonunda ise 0,015 g cHWP/cMWP miktarı, 298 K sıcaklık ve her derişimin kendi pH değerlerine pH ayarlaması yapılmadığı koşullarda, Hg(II) derişiminde 100 mg/L'den 500 mg/L'ye bir artış, Hg(II) için denge adsorpsiyon miktarını, 230,48 mg/g'den 349,93 mg/g'a yükseltti. Öte yandan, her iki adsorpsiyon işleminde de cHWP/cMWP üzerine adsorpsiyon verimleri, adsorban yüzey üzerindeki aktif alanların doygunluğuna bağlı olarak başlangıç adsorbat derişimindeki artışla azalmıştır (Güler ve diğ., 2019).

3.2.4. Temas süresi

cHWP/cMWP üzerine RBBR ve Hg(II) adsorpsiyonu için temas süresinin etkisi, 120 dk'lık sürede farklı temas sürelerinde elde edilen sonuçlar dikkate alınarak araştırıldı.

Şekil 3.6(d,e) ve Şekil 7(d,e)'de gösterildiği gibi hem RBBR hem de Hg(II) adsorpsiyon işlemlerinde, cHWP/cMWP'nin adsorpsiyon kapasiteleri ve giderim verimleri, ilk 30 dk.'lık temas süresinde hızla artmıştır. Bunun nedeni, adsorpsiyonun başlangıcında cHWP/cMWP yüzeyinin daha çok serbest aktif bağlanma bölgelerine sahip olmasıdır. Adsorpsiyon ilerledikçe, adsorpsiyon alanlarının yavaş yavaş adsorbat molekülleri ve iyonları ile dolması ve serbest aktif alanların azalması nedeniyle adsorpsiyon miktarı artar ve giderim verimi azaldı. Daha sonra, cHWP/cMWP

yüzeyinin doygunluğa ulaştığı denge süresinden sonra temas süresindeki artışın giderim verimi ve adsorpsiyon miktarı üzerinde önemli bir etkisi olmadığı gözlemlendi (Öztürk ve diğ., 2020).

RBBR adsorpsiyonunda 30 dk. olarak belirlenen denge süresinde cHWP/cMWP için 154,7 mg/g adsorpsiyon kapasitesi ile %63,91 giderim verimi elde edildi. Hg(II)'nin adsorpsiyonu, 60 dk.'lık temas süresinin sonunda dengeye ulaştı. Denge süresinde cHWP/cMWP üzerine Hg(II) adsorpsiyonu için giderim verimi ve adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla, %48,34 ve 241,7 mg/g olarak bulundu.

3.2.5. Sıcaklık

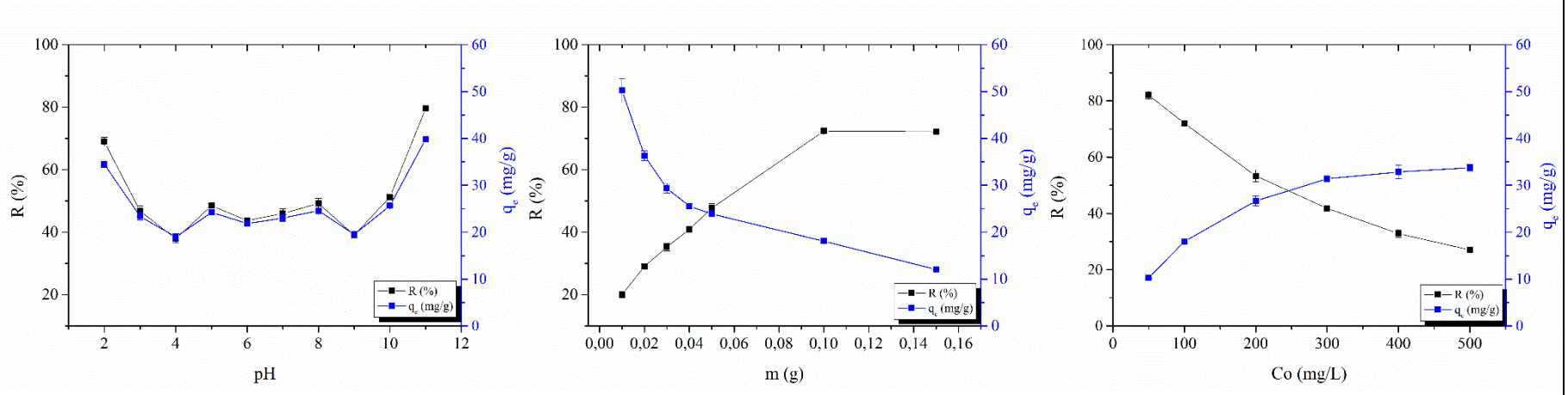
Sıcaklık, adsorpsiyon doğasını belirlemede önemli bir rol oynar. RBBR ve Hg(II) giderimi için adsorpsiyon deneyleri, cHWP/cMWP miktarı, temas süresi ve pH için önceden optimize edilen koşullar altında 298, 308 ve 318 K gibi farklı sıcaklıklarda gerçekleştirildi.

Sonuçlar, hem RBBR hem de Hg(II) adsorpsiyon işlemlerinde *R* (%) değerlerinin arttığını ve buna bağlı olarak *q*e (mg/g) değerlerinin de sıcaklık arttıkça arttığını gösterdi.

RBBR adsorpsiyonunda, sıcaklığın 298 K'den 318 K'e artmasıyla giderim verimleri %63,91'den %73,89'a artarken, cHWP/cMWP'nin adsorpsiyon kapasitesi 154,7 mg/g'dan 178,8 mg/g'e yükseldi (Şekil 3.6(d,e)).

Hg(II) adsorpsiyonu üzerine 298 ile 318 K arasında artırılan sıcaklığın etkisiyle adsorpsiyon kapasitesi ve giderim verimleri sırasıyla, 241,7 mg/g'den 286,5 mg/g'e ve %48,34'ten %57,31'e yükseldi (Şekil 3.7(d,e)).

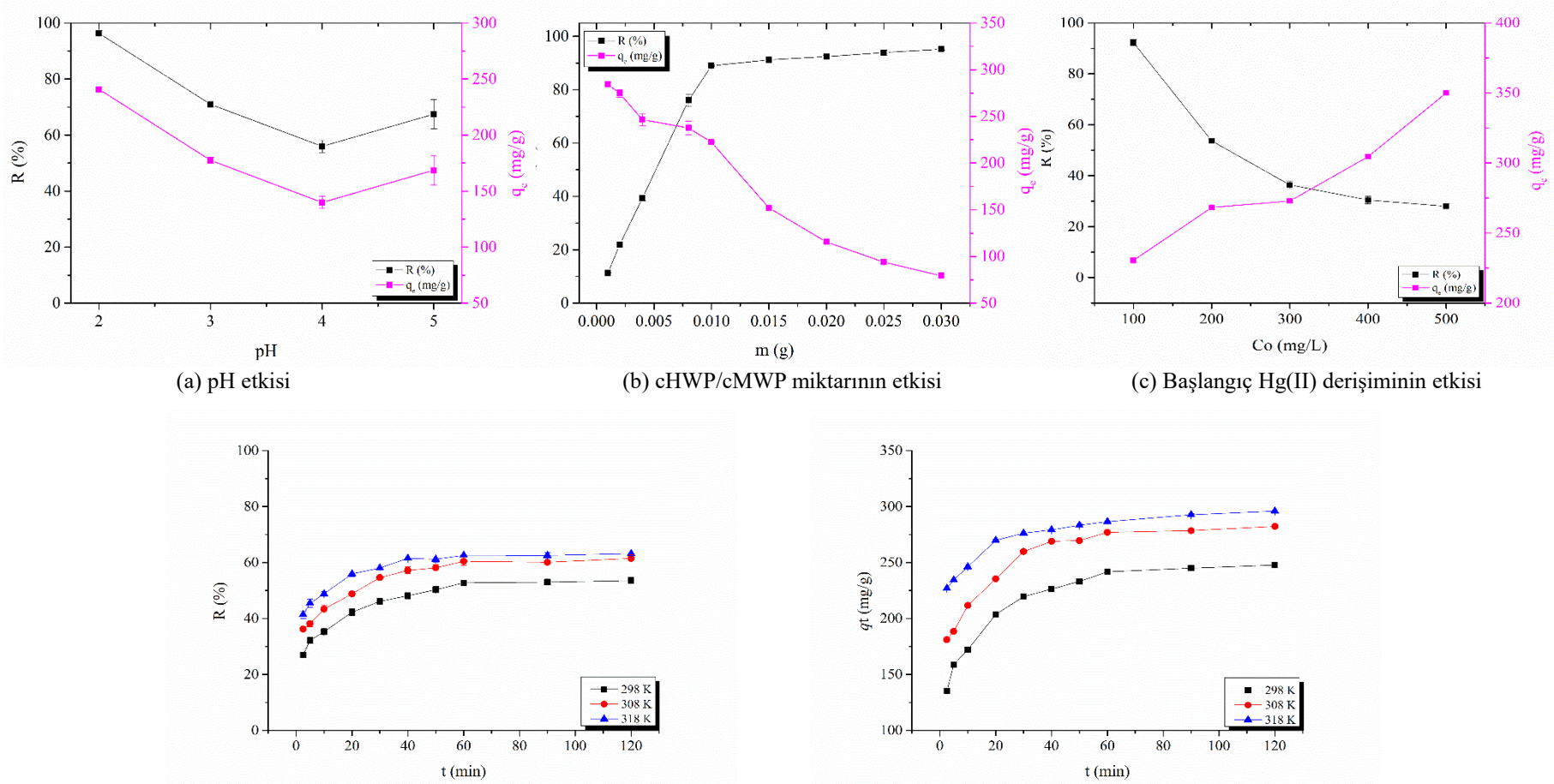
Bu, hem RBBR hem de Hg(II) adsorpsiyonunun doğasının endotermik olduğu anlamına gelir. Artan sıcaklık, daha fazla adsorbat molekülü ve/veya iyonunun aktif adsorban bölgeleri ile etkileşime girmek için yeterli enerjiye ulaşmasına izin verdi (Mate ve Mishra, 2020; Fabryanty ve diğ., 2017). Ayrıca sıcaklık artışının kütle transferini kolaylaştırdığı ve adsorpsiyon hızını artırdığı, böylece adsorpsiyon reaksiyonlarının daha kısa sürede tamamlanmasını sağladığı görüldü.



(a) pH etkisi (b) cHWP/cMWP miktarının etkisi (c) Başlangıç RBBR derişiminin etkisi

(d) Temas süresinin değişen sıcaklıklarda *R* (%) üzerindeki etkisi (e) Temas süresinin değişen sıcaklıklarda *q*t (mg/g) üzerindeki etkisi

Şekil 3.6. cHWP/cMWP kompoziti üzerine RBBR adsorpsiyonu için çeşitli parametrelerin etkisi



(a) pH etkisi (b) cHWP/cMWP miktarının etkisi (c) Başlangıç Hg(II) derişiminin etkisi

(d) Temas süresinin değişen sıcaklıklarda *R* (%) üzerindeki etkisi (e) Temas süresinin değişen sıcaklıklarda *q*t (mg/g) üzerindeki etkisi

Şekil 3.7. cHWP/cMWP kompoziti üzerine Hg(II) adsorpsiyonu için çeşitli parametrelerin etkisi

3.3. Adsorpsiyon İşleminin Optimizasyonu

Klasik tek değişkenli optimizasyon yöntemi ile elde edilen sonuçlar dikkate alınarak, adsorpsiyonda etkili parametreler için belirlenen deneysel aralıklar, RSM yaklaşımı ile optimize edildi.

cHWP/cMWP kompoziti ile sulu çözeltilerden hem RBBR hem de Hg(II) giderim işlemlerinin optimizasyonu için kullanılan başlangıç RBBR/Hg(II) derişimi (C_o, mg/L), cHWP/cMWP kompozit kütlesi (m, g) ve başlangıç çözelti pH'sı gibi parametrelerin etkileri incelendi. Önemli etki ve etkileşimler, giderim verimi R (%) gibi yanıtlar ile ilişkilendirildi.

cHVP/cMP kompoziti üzerine RBBR ve Hg(II) adsorpsiyonu için adsorpsiyon deneyleri, Tablo 3.2'de verilen CCD matrisinden elde edilen deneysel plana göre gerçekleştirildi. Adsorpsiyon verimini belirleyen faktörlerin etkilerini ve etkileşim etkilerini değerlendirmek ve adsorpsiyon işlem koşullarını optimize etmek için RSM-CCD yaklaşımı kullanıldı.

CCD matrisine göre elde edilen deneysel veriler, hem RBBR hem de Hg(II) giderimi için Tablo 3.3'te verilen ANOVA sonuçlarıyla değerlendirildi. Deneysel faktörlerin etkileri ve birbirleri üzerindeki etkileşimleri istatistiksel olarak belirlendi. %95 güven düzeyinde 0,05'ten büyük P-değerleri olan etkileşimler, aşamalı olarak modellerde ihmal edildi.

Bir yanıt olarak R (%), deneysel faktörlerin en önemli etkilerinin ve etkileşimlerinin yanı sıra ikinci dereceden etkilerinin de modellendiği regresyon denklemleri ile ifade edildi. İkinci dereceden regresyon modellerinin istatistiksel değerlendirmeleri, indirgenmiş modellerin tahmin yeteneklerinin çok daha etkili olduğunu doğruladı. İndirgenmiş modellerin R^2 ve R^2(adj) değerleri, hem RBBR hem de Hg(II) için %99'un üzerindeydi.

Tablo 3.2. cHWP/cMWP kompoziti ile (a) RBBR ve (b) Hg(II) giderimi için CCD matrisi

(a)

Faktörler	Sembol	Faktör seviyeleri				
		–α (–1,682)	–1	0	+1	+α (+1,682)
C_o (mg/L)	X_1	50	141	275	409	500
m (g)	X_2	0,0100	0,0586	0,1300	0,2014	0,2500
*p*H	X_3	2,0	3,8	6,5	9,2	11,0

Deney No	Kodlu seviye			Gerçek seviye			Yanıtlar*
	X_1	X_2	X_3	C_o (mg/L)	m (g)	*p*H	*R* (%)±*S*
1	–1	–1	–1	141	0,0586	3,8	49,8±0,6
2	+1	–1	–1	409	0,0586	3,8	29,2±0,8
3	–1	+1	–1	141	0,2014	3,8	88,2±0,6
4	+1	+1	–1	409	0,2014	3,8	63,9±0,4
5	–1	–1	+1	141	0,0586	9,2	47,8±0,6
6	+1	–1	+1	409	0,0586	9,2	30,2±0,8
7	–1	+1	+1	141	0,2014	9,2	88,0±0,6
8	+1	+1	+1	409	0,2014	9,2	70,8±0,2
9	–1,68	0	0	50	0,1300	6,5	83,0±1,7
10	+1,68	0	0	500	0,1300	6,5	40,6±0,8
11	0	–1,68	0	275	0,0100	6,5	18,6±0,9
12	0	+1,68	0	275	0,2500	6,5	23,3±0,9
13	0	0	–1,68	275	0,1300	2,0	90,9±0,3
14	0	0	+1,68	275	0,1300	11,0	94,3±0,6
15-20	0	0	0	275	0,1300	6,5	53,9±1,0

(b)

Faktörler	Sembol	Faktör seviyeleri				
		–α (–1,682)	–1	0	+1	+α (+1,682)
C_o (mg/L)	X_1	50	141	275	409	500
m (g)	X_2	0,0020	0,0117	0,0260	0,0403	0,0500
*p*H	X_3	2,0	2,6	3,5	4,4	5,0

Deney No	Kodlu seviye			Gerçek seviye			Yanıtlar*
	X_1	X_2	X_3	C_o (mg/L)	m (g)	*p*H	*R* (%)±*S*
1	–1	–1	–1	141	0,0117	2,6	91,5±1,7
2	+1	–1	–1	409	0,0117	2,6	33,4±2,6
3	–1	+1	–1	141	0,0403	2,6	97,7±0,1
4	+1	+1	–1	409	0,0403	2,6	45,9±2,4
5	–1	–1	+1	141	0,0117	4,4	60,9±0,3
6	+1	–1	+1	409	0,0117	4,4	34,1±4,4
7	–1	+1	+1	141	0,0403	4,4	98,2±0,2
8	+1	+1	+1	409	0,0403	4,4	69,5±0,3
9	–1,68	0	0	50	0,0260	3,5	94,4±0,2
10	+1,68	0	0	500	0,0260	3,5	40,3±0,9
11	0	–1,68	0	275	0,0020	3,5	15,8±1,1
12	0	+1,68	0	275	0,0500	3,5	83,3±0,3
13	0	0	–1,68	275	0,0260	2,0	98,3±0,9
14	0	0	+1,68	275	0,0260	5,0	79,9±0,0
15-20	0	0	0	275	0,0260	3,5	48,4±0,8

*(N=2)

Tablo 3.3. (a) RBBR ve (b) Hg(II) adsorpsiyonu için *R* (%)'ye dayalı ANOVA sonuçları

(a) Terimler	DF	Adj SS	Adj MS	*F*-değeri	*P*-değeri	VIF
Model	9	17655,6	1961,73	26,98	0,000	
Lineer	3	7193,3	2397,77	32,97	0,000	
C_o (mg/L)	1	3337,3	3337,27	45,89	0,000	1,00
m (g)	1	3836,4	3836,44	52,75	0,000	1,00
pH	1	19,6	19,60	0,27	0,607	1,00
Kare	3	10420,0	3473,34	47,76	0,000	
C_o*C_o	1	160,1	160,15	2,20	0,148	1,02
m*m	1	4197,5	4197,48	57,72	0,000	1,02
pH*pH	1	5057,6	5057,59	69,55	0,000	1,02
2-li Etkileşim	3	42,2	14,08	0,19	0,900	
C_o*m	1	2,5	2,48	0,03	**0,855**	1,00
C_o*pH	1	24,8	24,75	0,34	**0,564**	1,00
m*pH	1	15,0	15,02	0,21	**0,653**	1,00
Hata	30	2181,7	72,72			
Uyum Eksikliği	5	2162,6	432,52	566,97	0,000	
Saf Hata	25	19,1	0,76			
Toplam	39	19837,2				

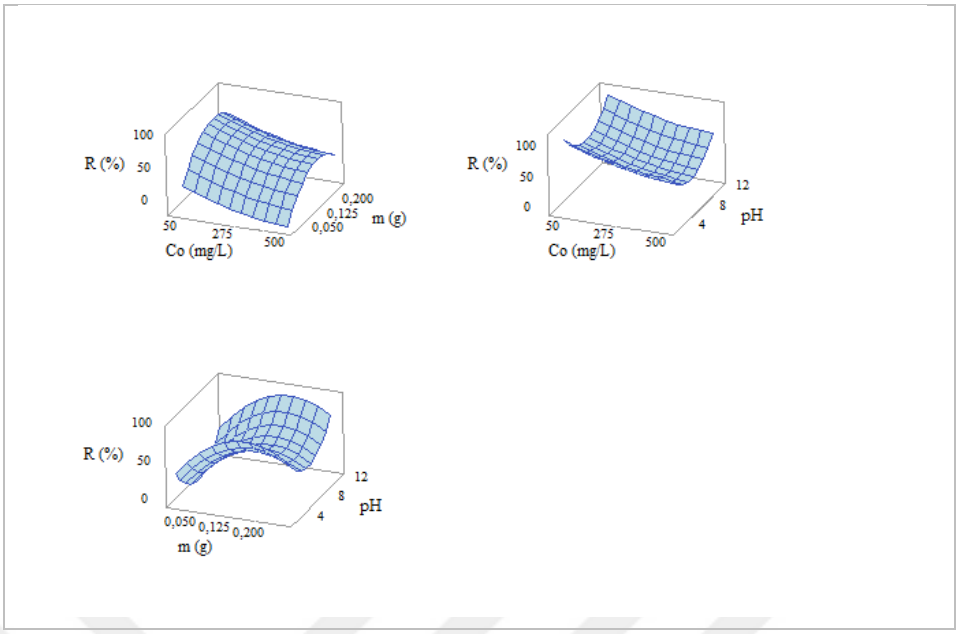
Model Özeti	: *S*= 8,53	R^2= %89,00	R^2(adj)= %85,70	R^2(pred)= %76,46
İndirgenmiş Model Özeti	: *S*= 1,13	R^2= %99,76	R^2(adj)= %99,72	R^2(pred)= %99,67

$$R\ (\%) = 55{,}023 - 11{,}054\ C_o + 11{,}852\ m - 0{,}847\ pH + 2{,}357\ C_o{*}C_o - 12{,}068\ m{*}m + 13{,}247\ pH{*}pH$$

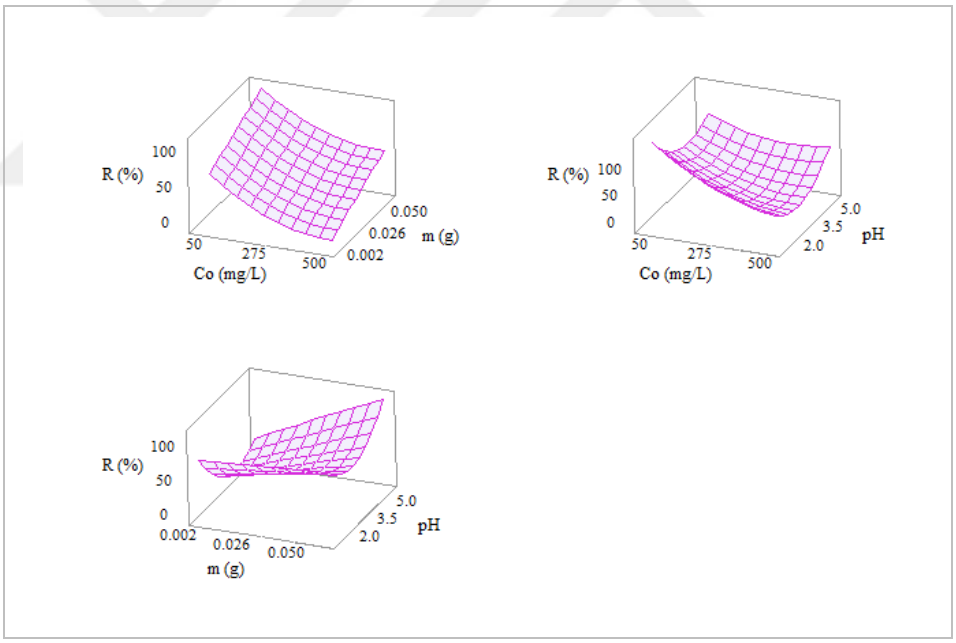
(b) Terimler	DF	Adj SS	Adj MS	*F*-değeri	*P*-değeri	VIF
Model	9	23544,8	2616,09	84,92	0,000	
Lineer	3	15970,2	5323,40	172,80	0,000	
C_o (mg/L)	1	9629,3	9629,33	312,58	0,000	1,00
m (g)	1	6144,0	6143,98	199,44	0,000	1,00
pH	1	196,9	196,89	6,39	0,017	1,00
Kare	3	6101,5	2033,83	66,02	0,000	
C_o*C_o	1	1018,4	1018,41	33,06	0,000	1,02
m*m	1	3,3	3,35	0,11	**0,744**	1,02
pH*pH	1	5357,5	5357,49	173,91	0,000	1,02
2-li Etkileşim	3	1473,1	491,03	15,94	0,000	
C_o*m	1	4,9	4,85	0,16	**0,694**	1,00
C_o*pH	1	737,1	737,08	23,93	0,000	1,00
m*pH	1	731,2	731,17	23,73	0,000	100
Hata	30	924,2	30,81			
Uyum Eksikliği	5	877,6	175,53	94,25	0,000	
Saf Hata	25	46,6	1,86			
Toplam	39	24469,0				

Model Özeti	: *S*= 5,50	R^2= %96,22	R^2(adj)= %95,09	R^2(pred)= %91,91
İndirgenmiş Model Özeti	: *S*= 0,51	R^2= %99,97	R^2(adj)= %99,96	R^2(pred)= %99,94

$$R\ (\%) = 48{,}282 - 18{,}776\ C_o + 14{,}998\ m - 2{,}685\ pH + 5{,}978\ C_o{*}C_o + 13{,}668\ pH{*}pH + 6{,}787\ C_o{*}pH + 6{,}760\ m{*}pH$$



Şekil 3.8. RBBR gideriminde R (%) için yanıt yüzey grafikleri (Sabit değerler: C_o= 275 mg/L, m= 0,130 g and pH= 6,5)



Şekil 3.9. Hg(II) gideriminde R (%) için yanıt yüzey grafikleri (Sabit değerler: C_o= 275 mg/L, m= 0,026 g ve pH= 3,5)

Modellerin tahmin kalitesi ANOVA, R^2, R^2(adj) ve R^2(pred) değerleri ile doğruladıktan sonra modellerin 3D gösterimleri (yanıt yüzey grafikleri), RBBR ve Hg(II) adsorpsiyon işlemlerini optimize etmek için kullanıldı (Şekil 3.8 ve Şekil 3.9).

Elde edilen modellerin sonuçları, hem C_o'ın (negatif olarak antagonistik etki) hem de m'nin (pozitif olarak sinerjik etki), RBBR ve Hg(II) giderim verimlerini önemli ölçüde

etkilediğini gösterdi. pH, her iki türün giderim verimi üzerinde negatif bir etkiye sahipti. Bununla birlikte, pH*pH etkileşimi (pozitif olarak), her iki türün giderim verimleri üzerinde sinerjistik bir etkiye sahip olan en önemli etkileşimdi. Sonuçlar, negatif m*m etkileşiminin giderim verimini azaltan antagonistik bir etkiye sahip olduğunu ve RBBR adsorpsiyonu için istatistiksel olarak anlamlı olduğunu gösterdi. Ancak m*m etkileşimi, Hg(II) adsorpsiyonu için istatistiksel olarak anlamlı değildi (*P*-değeri: 0,744) ve Hg(II) giderim verimi üzerinde hiçbir etkisi yoktu.

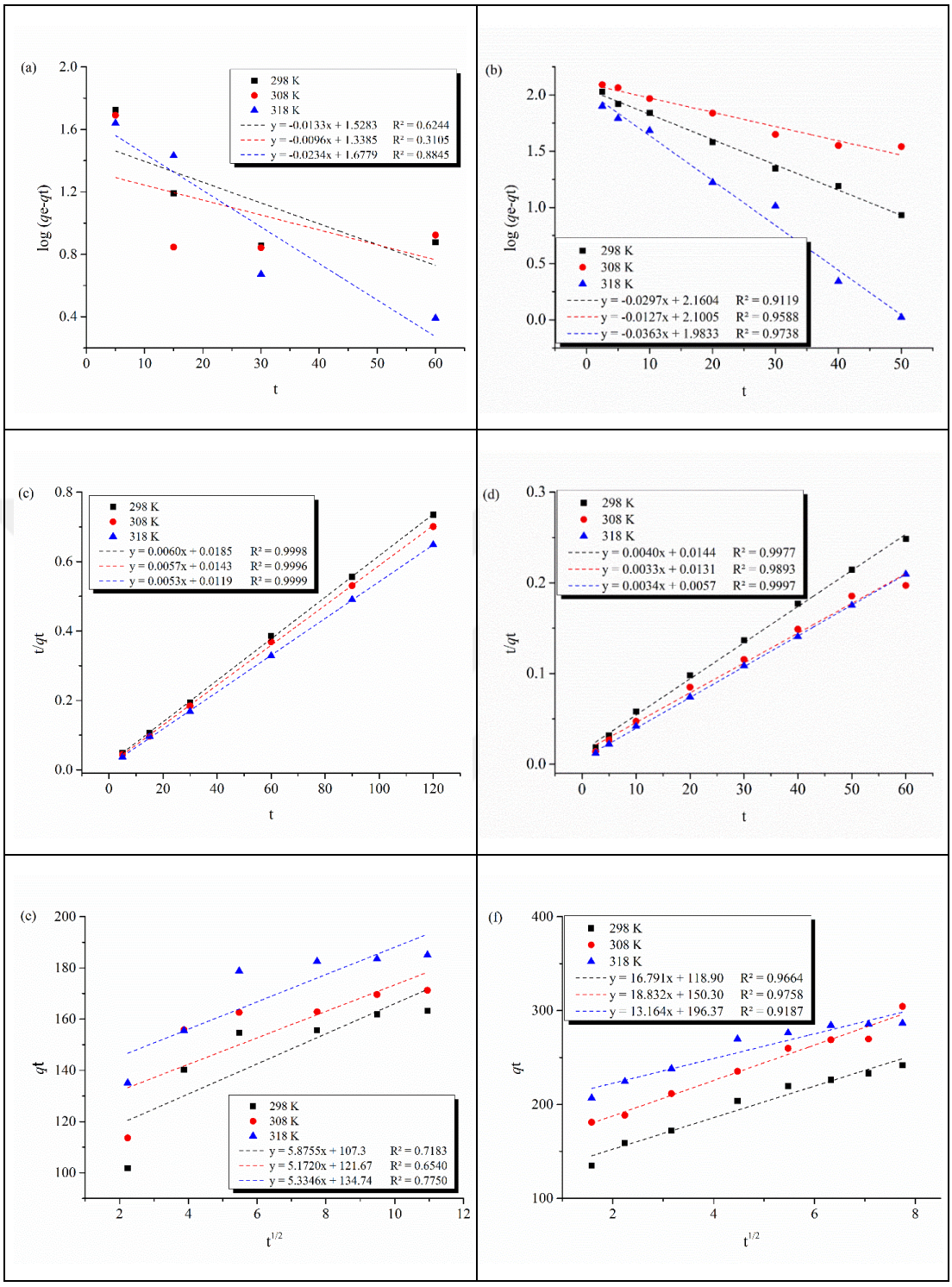
RSM yaklaşımı, RBBR ve Hg(II)'nin cHWP/cMWP üzerine adsorpsiyon işlemlerinin modellenmesinde başarıyla uygulandı.

CCD ile belirlenen optimum adsorpsiyon koşullarında, cHWP/cMWP üzerine hem RBBR hem de Hg(II) adsorpsiyonu için %95'ten fazla giderim verimi sağlandı. İkinci dereceden modellerden elde edilen cHWP/cMWP üzerine RBBR ve Hg(II) adsorpsiyonunun optimum giderim verimleri, pH 2,0'de 0,165 g kompozit miktarı, 250 mg/L başlangıç RBBR derişiminde RBBR için %96,12 ve pH 4,0'te 0,040 g kompozit miktarı ve 100 mg/L başlangıç Hg(II) derişiminde Hg(II) için %99,32 idi. Deneysel olarak elde edilen giderim verimleri ise standart sapmaları (N=2) ile birlikte, RBBR için %96,03±1,28 ve Hg(II) için %97,61±1,18 idi. İkinci dereceden modeller, deneysel sonuçların tahmininde yeterliydi.

Deneysel doğrulama (kontrol) deney sonuçlarına göre, hem RBBR hem de Hg(II) için yukarıdaki optimum koşullarda elde edilen tahmin edilen model yanıtları ve deneysel yanıtların oldukça uyumlu olduğu görüldü.

3.4. Kinetik Modelleme

RBBR ve Hg(II) için adsorpsiyon işlemlerinin kinetik modellemesi, yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve parçacık içi difüzyon model denklemlerine dayalı olarak 100 mg/L başlangıç derişimi için çeşitli sıcaklıklarda (298-318 K) elde edilen veriler değerlendirilerek gerçekleştirildi. Modellemeden elde edilen sonuçlar, Tablo 3.4 ve Şekil 3.10'da sunuldu.



Şekil 3.10. cHWP/cMWP kompoziti üzerine RBBR (t= 60 dk.) ve Hg(II) (t= 30 dk.) adsorpsiyonu için (a,b) yalancı birinci derece, (c,d) yalancı ikinci derece, (e,f) parçacık içi difüzyon kinetik modellerine ait nonlineer eğriler

Yalancı birinci dereceden ve parçacık içi difüzyon modelleri için R^2 değerleri, yalancı ikinci dereceden modele kıyasla çok küçüktü ve bu modellerin, cHWP/cMWP kompoziti üzerinde RBBR adsorpsiyon kinetiklerini tanımlamak için uygun olmadığını gösterdi. Yalancı ikinci dereceden kinetik model, cHWP/cMWP üzerine RBBR adsorpsiyonunun kinetik değerlendirmesi için çalışılan tüm sıcaklıklarda deneysel verilerle iyi bir uyum gösterdi (R^2>0,99). Hız sabiti (k_2) ve başlangıç reaksiyon hızı (h) artan sıcaklıkla arttı. Sıcaklık 298'den 318 K'ye arttığında, başlangıç reaksiyon hızının 54,08'den 83,68 mg/g.dk.'ya ve hız sabitinin 0,0019'dan 0,0024 g/mg.dk.'ya yükseldiği gözlendi.

Tablo 4'te gösterilen korelasyon katsayıları, yalancı ikinci dereceden kinetik modelin, RBBR adsorpsiyonunda olduğu gibi cHWP/cMWP üzerine Hg(II) adsorpsiyonunu tanımlayabilen en uygun model olduğunu açıkça gösterdi. Ayrıca, yalancı ikinci derece modelden hesaplanan ($q_{e_{cal}}$) ve deneysel olarak elde edilen dengede adsorplanan adsorbat miktarını ($q_{e_{exp}}$) ifade eden değerlerin tüm sıcaklıklar için birbiriyle uyumlu olduğu gözlendi. cHWP/cMWP üzerine Hg(II) adsorpsiyonunda, işlemin endotermik doğası nedeniyle sıcaklık 298 K'den 318 K'e artırıldığında, başlangıç reaksiyon hızında (69,30 ile 175,1 mg/g.dk.) ve hız sabitinde (0,0011 ile 0,0020 g/mg.dk.) artış gözlendi.

Bu sonuçlar, cHWP/cMWP ile hem RBBR hem de Hg(II) adsorpsiyon işlemlerinin, esas olarak hidrojen bağı, iyon değişimi, elektrostatik ve hidrofobik etkileşimi içeren kimyasal işlemlerin meydana geldiği kimyasal adsorpsiyon ile kontrol edildiğini gösterdi.

3.5. Adsorpsiyon Termodinamiğinin Değerlendirilmesi

Hem RBBR hem de Hg(II)'nin cHWP/cMWP üzerine adsorpsiyon işlemi için hesaplanan termodinamik parametreler ve denge sabitleri de Tablo 3.5'te özetlendi. Kinetik değerlendirme çalışmalarında görüldüğü gibi, hem RBBR hem de Hg(II)'nin adsorpsiyon hızları, 298 ila 318 K aralığında artan sıcaklıkla birlikte artmaktadır.

Tablo 3.4. cHWP/cMWP kompoziti ile (a) RBBR ve (b) Hg(II)'nin giderilmesi için kinetik modelleme verileri

	T (K)	qe_{exp} (mg/g)	Yalancı birinci derece			Yalancı ikinci derece				Parçacık içi difüzyon		
			k_1 (1/dk.)	qe_{cal} (mg/g)	R^2	k_2 (g/mg.dk.)	qe_{cal} (mg/g)	h (mg/g.dk.)	R^2	k_d (mg/g.dk^2.)	Q (mg/g)	R^2
	298	154,7	0,0307	33,75	0,6244	0,0019	**166,9**	54,08	**0,9998**	5,875	107,3	0,7183
(a)	308	162,6	0,0220	21,80	0,3105	0,0023	**173,9**	69,78	**0,9996**	5,172	121,7	0,6540
	318	178,8	0,0539	47,64	0,8845	0,0024	**188,7**	83,68	**0,9999**	5,335	134,7	0,7750
	298	241,7	0,0517	113,0	0,9119	0,0011	**250,6**	69,30	**0,9977**	16,79	118,9	0,9664
(b)	308	304,4	0,0293	126,0	0,9588	0,0008	**303,9**	76,57	**0,9893**	18,83	150,3	0,9758
	318	286,5	0,0919	109,0	0,9738	0,0020	**294,1**	175,1	**0,9997**	13,16	196,4	0,9187

Tablo 3.5. cHWP/cMWP kompoziti üzerine (a) RBBR ve (b) Hg(II)'nin adsorpsiyonu için elde edilen termodinamik parametreler

	T (K)	K_D	ΔH^o (kJ/mol)	ΔS^o (kJ/K.mol)	ΔG^o (kJ/mol)	E_a (J/mol)
	298	5,63	20,4	0,083	-4,21	7,62
(a)	308	6,70			-5,03	
	318	9,47			-5,86	
	298	5,12	16,2	0,007	-4,34	23,4
(b)	308	9,08			-5,02	
	318	7,65			-5,71	

Pozitif ΔH^o değerleri, adsorpsiyon işlemlerinin endotermik doğasını gösterdi. Ayrıca, <40 kJ/mol'den küçük ΔH^o değerleri cHWP/cMWP üzerine RBBR ve Hg(II) adsorpsiyonunun zayıf kemisorpsiyon süreçlerini destekledi (Sirajudheen ve diğ., 2020). Adsorpsiyon için verimli olabilecek karakteristik bağlanma enerjileri hakkında bilgi sağlayan ΔH^o değerleri, her iki adsorpsiyon işleminde de elektrostatik etkileşimlerin (ΔH^o = 6-80 kJ/mol) hidrojen bağlarından (ΔH^o = 4-13 kJ/mol) daha önemli bir rol oynadığını gösterdi (Monte Blanco ve diğ., 2017).

Negatif ΔG^o değerleri, reaksiyonların uygulanabilir ve kendiliğinden doğasını sergiledi ve ayrıca RBBR ve Hg(II) adsorpsiyonları sırasında enerji bariyerinin olmadığını gösterdi. Sıcaklığın artmasıyla artan negatif ΔG^o değerleri, daha yüksek bir adsorpsiyon itici kuvvetini gösterir ve bunun bir sonucu olarak, daha yüksek sıcaklıklarda daha yüksek adsorpsiyon kapasiteleri elde edilir, bu da cHWP/cMWP üzerindeki RBBR ve Hg(II) adsorpsiyonlarının kendiliğinden ve termodinamik açıdan olumlu olduğunu doğrulamaktadır.

Pozitif ΔS^o değerleri, adsorpsiyon sırasında katı çözelti arayüzünde yeniden düzenlemelerin meydana geldiğini gösterdi. Rastgelelikteki bu tür bir artış, adsorbatlar cHWP/cMWP üzerine adsorplandığında çözelti içinde salınan ve dağılan adsorbat moleküllerine ve/veya iyonlarına önceden bağlanan su moleküllerine atfedilebilir.

Aktivasyon enerjisi, sıcaklığın reaksiyon hızları üzerindeki etkisini tanımlamada önemli bir faktördür. Belirli bir sıcaklıkta, aktivasyon enerjisi ne kadar büyük olursa, reaksiyon o kadar yavaş olur; aktivasyon enerjisi ne kadar küçükse, reaksiyon o kadar hızlıdır. RBBR ve Hg(II)'nin cHWP/cMWP üzerine adsorpsiyonu için yalancı ikinci derece kinetik modele göre, görünür aktivasyon enerjileri sırasıyla 7,62 J/mol ve 23,4 J/mol olarak bulundu. Pozitif Ea değerleri, daha yüksek sıcaklıkların cHWP/cMWP üzerine adsorpsiyon yoluyla RBBR ve Hg(II) giderimini desteklediğini ve işlemlerin doğası gereği endotermik olduğunu doğruladı (Rossatto ve diğ., 2020).

3.6. Adsorpsion İzoterm Modellemesi

cHWP/cMWP üzerine RBBR ve Hg(II) adsorpsiyonu için farklı başlangıç derişimleri (100-500 mg/L) ve farklı sıcaklıklarda (298-318 K) elde edilen denge adsorpsiyon verileri Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm model denklemlerine uygulandı.

Adsorpsiyon mekanizmaları, her bir izoterm modeli için elde edilen karakteristik parametreler ve korelasyon katsayıları kullanılarak tanımlandı (Tablo 3.6 ve Tablo 3.7).

RBBR adsorpsiyonu, korelasyon katsayılarına göre aşağıdaki sırayı ortaya çıkaran modeller tarafından tanımlandı: Seçilen başlangıç RBBR derişimleri (100-500 mg/L) için oda sıcaklığında, Langmuir (R^2 = 0,9564)> Temkin (R^2 = 0,9449)> Freundlich (R^2 = 0,9330) (Tablo 3.6(a), Şekil 3.11 ve Şekil 3.12). Sonuçlar, Langmuir izoterminin, RBBR gideriminin adsorpsiyon denge verilerine diğer izoterm modellerinden daha iyi uyduğunu gösterdi. Langmuir izoterm sabiti (K_L = 0,021 L/mg) ve maksimum adsorpsiyon kapasitesi ($q_{max.cal}$ = 50,51 mg/g) gibi önemli parametreler, Langmuir modelinden türetildi. Ayırma faktörü (R_L) değerlerinin 1'den küçük olduğu bulundu ve mevcut adsorpsiyon mekanizmasının seçilen başlangıç RBBR derişimlerinde cHWP/cMWP ile RBBR giderimi için uygun olduğunu doğruladı. RBBR giderim mekanizması, her bir RBBR molekülünün cHWP/cMWP yüzeyine tek tabakalı sorpsiyonun homojen enerjilerini veren yüzey düzleminde adsorbat göçü olmaksızın farklı lokalize sorpsiyon bölgelerinde adsorbe edildiği fiziksel sorpsiyon mekanizmasını varsayan Langmuir modeli tarafından tanımlandı (Edet ve Ifelebuegu, 2020; Balouch ve diğ., 2013).

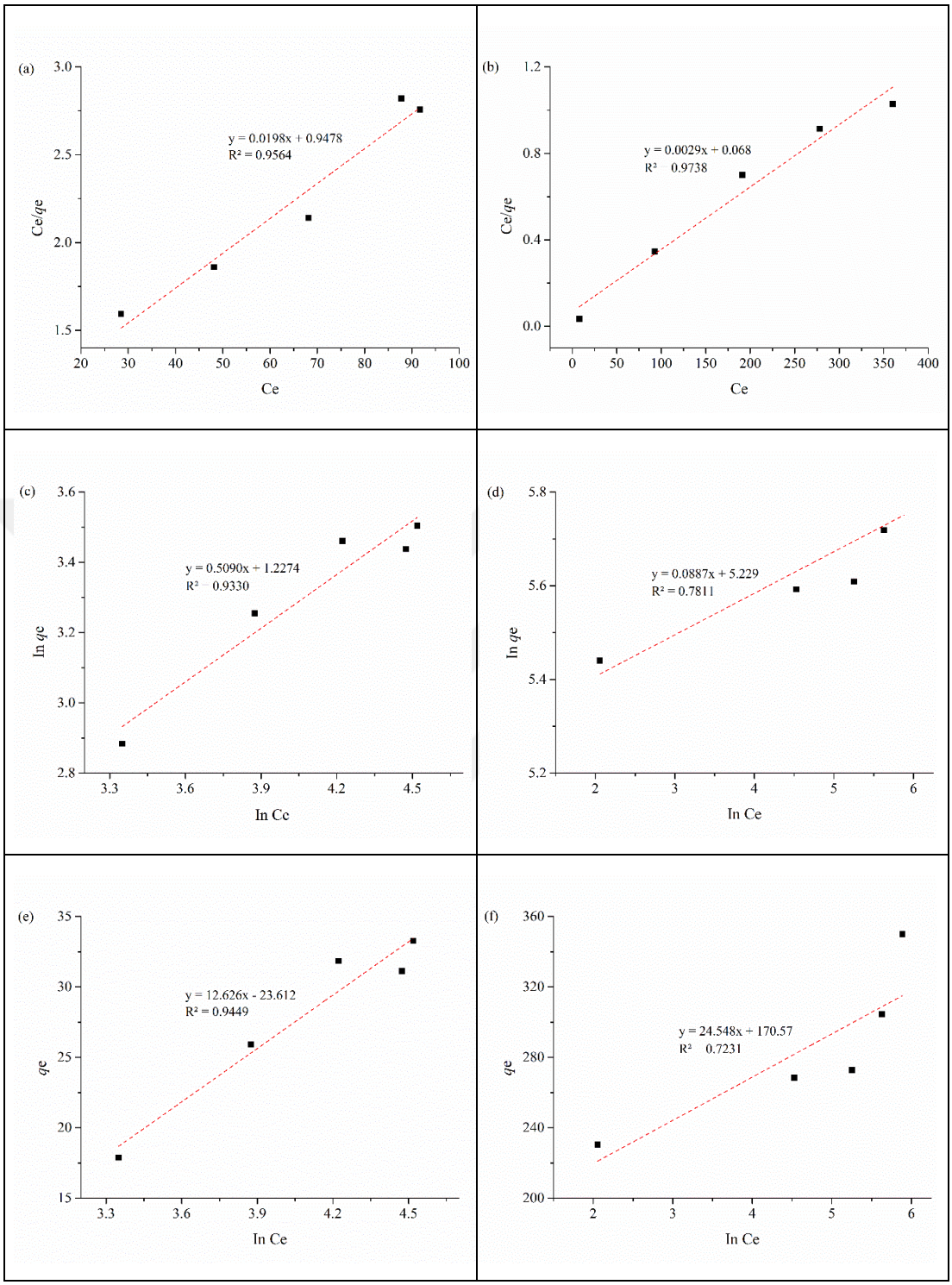
Ayrıca çeşitli sıcaklıklarda (298-318 K) elde edilen denge verilerinin izoterm modellerine uygulanmasıyla elde edilen sonuçlar, Tablo 3.7'de verildi. İzotermlerin Langmuir ve Freundlich modellerine göre doğrusallaştırılması yüksek korelasyon katsayıları sunmasına rağmen, Langmuir'un negatif R_L değerleri ve Freundlich'in negatif n_f değerleri, bu modellerin cHWP/cMWP üzerine RBBR adsorpsiyonunda mevcut adsorpsiyon mekanizmasını tanımlamak için uygun olmadığını gösterdi. Temkin izotermi, deneysel verilerle en iyi uyumu gösterdi (298 K için R^2 = 0,9568, 303 K için R^2 = 0,9425 ve 313 K için R^2 = 0,9540) (Tablo 3.7(a)). Temkin modeline dayanan maksimum bağlanma enerjisi (K_T) 298 K'de elde edildi. Temkin izotermi, K_T değerlerinin artan sıcaklıkla azaldığını yani, cHWP/cMWP yüzeyine adsorplanan RBBR'nin azaldığını gösterdi (Edet ve Ifelebuegu, 2020). Ayrıca elde edilen negatif β_1 değerleri, cHWP/cMWP üzerine RBBR adsorpsiyonunun endotermik olduğunu doğrulayarak kinetik çalışmaların sonuçlarını destekledi.

Hg(II) adsorpsiyonunun izoterm modelleme sonuçları, Langmuir izoterm modelinin yüksek korelasyon katsayısı (R^2) ve hesaplanan izoterm parametreleri ile Hg(II)'nin cHWP/cMWP üzerine denge adsorpsiyon verilerini açıklamak için yeterli ve kabul edilebilir olduğunu gösterdi. Freundlich ve Temkin modelleri, R^2 değerlerinin kayda değer ölçüde yüksek olmaması nedeniyle, cHWP/cMWP üzerine Hg(II) adsorpsiyonunu açıklamak için uygun değildi (Tablo 6(b)). Bu nedenle, Hg(II)'nin cHWP/cMWP kompoziti üzerine adsorpsiyonu, Langmuir izoterm modeline göre tek tabakalı sorpsiyon olarak açıklandı. R_L değerlerinin $0<R_L<1$ aralığında olması, Hg(II)'nin cHWP/cMWP kompoziti tarafından kolayca adsorbe edildiğini gösterdi. cHWP/cMWP üzerine Hg(II)'nin adsorpsiyonunun maksimum adsorpsiyon kapasitesi ($q_{max.cal}$) 347,2 mg/g olarak bulundu. Artan sıcaklıkla artan $q_{max.cal}$ değerleri, yüksek sıcaklıkların adsorpsiyonu desteklediğini gösterdi.

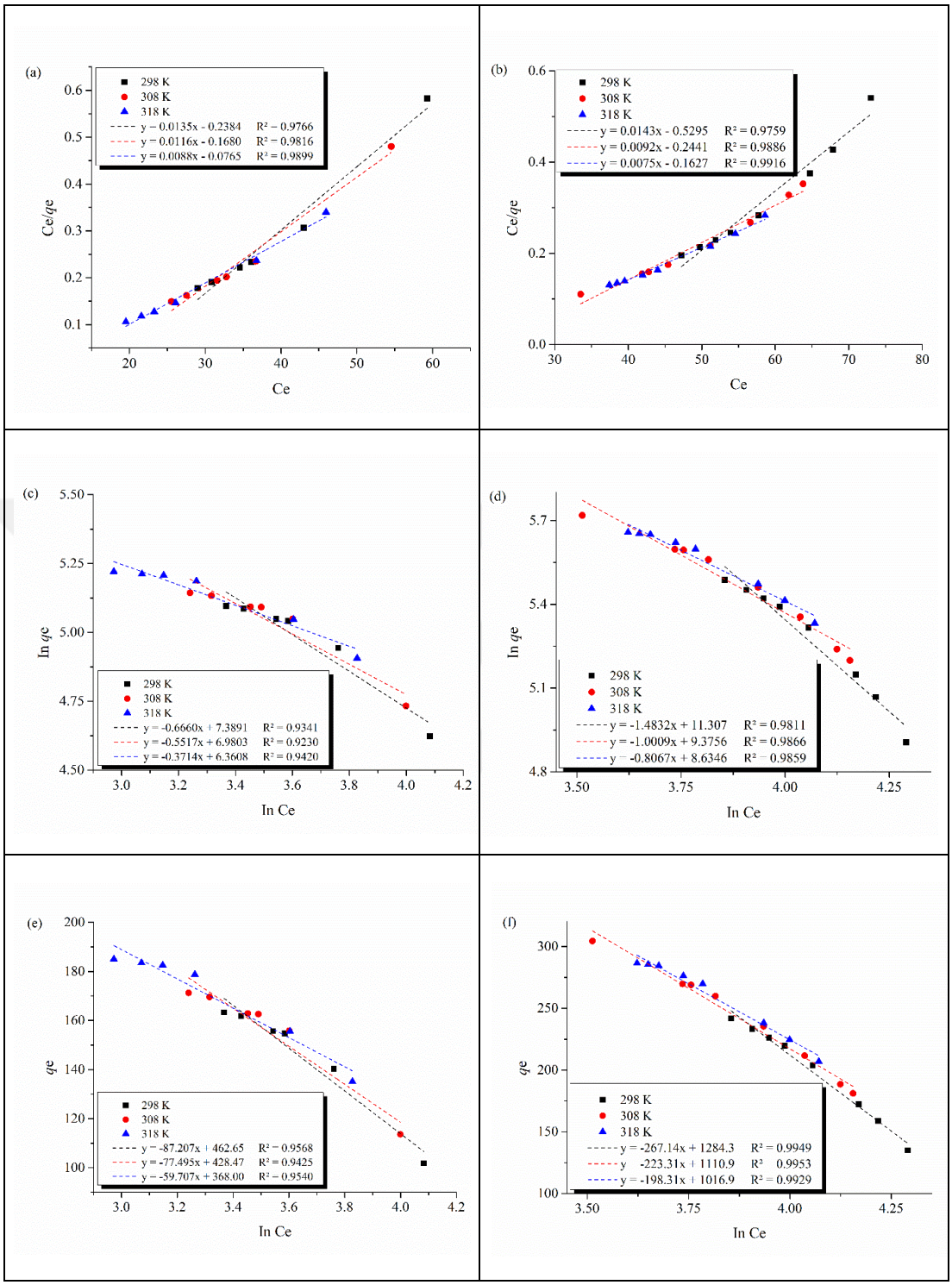
Çeşitli sıcaklıklarda (298-318 K) elde edilen cHWP/cMWP üzerine Hg(II) adsorpsiyonunun denge verilerinin izoterm modellerine uygulanmasıyla elde edilen sonuçlar, Tablo 3.7(b)'de verildi. Temkin izotermi, hem yüksek korelasyon katsayıları (298 K için R^2 = 0,9949, 308 K için R^2 = 0,9953 ve 318 K için R^2 = 0,9929) hem de kinetik ve termodinamik özellikleri destekleyen hesaplanan izoterm parametrelerinin kabul edilebilir aralıkları ile deneysel verilerle en iyi uyumu gösterdi. Maksimum bağlanma enerjisi, 298 K'da 0,0082 olarak elde edildi. Artan sıcaklıkla (298-318 K) azalan K_T değerleri (0,0082-0,0059) ve tüm sıcaklıklar için negatif β_1 değerleri, RBBR adsorpsiyonunda olduğu gibi Hg(II)'nin cHWP/cMWP ile endotermik reaksiyonuna dayanır.

3.7. Desorpsiyon ve Tekrar Kullanılabilirlik

cHWP/cMWP ile optimum adsorpsiyon koşullarında elde edilen yüklü adsorbanların tekrar kullanılabilirliğin araştırıldığı desorpsiyon işlemleri sonucunda, hem RBBR hem de Hg(II) için elde edilen %5'in altında desorpsiyon verimleri (sırasıyla, %0,6 ve %0,2) nedeniyle adsorpsiyon/desorpsiyon döngüsü sağlanamadı.



Şekil 3.11. cHWP/cMWP kompoziti üzerine RBBR ve Hg(II) adsorpsiyonu için T = 298 K'de elde edilen (a,b) Langmuir, (c,d) Freundlich, (e,f) Temkin izoterm denklemlerinin doğrusallaştırılması



Şekil 3.12. cHWP/cMWP kompoziti üzerine RBBR ve Hg(II) adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda elde edilen (a,b) Langmuir, (c,d) Freundlich, (e,f) Temkin izoterm denklemlerinin doğrusallaştırılması

Tablo 3.6. cHWP/cMWP kompoziti üzerine (a) RBBR ve (b) Hg(II) adsorpsiyonu için farklı derişimlerde elde edilen izoterm sabitleri

	C_o (mg/L)	$q_{max.exp}$ (mg/g)	Langmuir izotermi				Freundlich izotermi			Temkin izotermi			
			$q_{max.cal}$ (mg/g)	K_L (L/mg)	R_L	R^2	n_f	K_F (mg/g)	R^2	K_T (L/g)	β_1	b_T (kJ/mol)	R^2
	100	17,88	50,51	0,021	0,32	0,9564	1,96	3,41	0,9330	0,1541	12,63	192,9	0,9449
	200	25,91			0,19								
(a)	300	31,12			0,14								
	400	31,84			0,11								
	500	33,27			0,09								
	100	230,5	347,2	0,042	0,19	0,9738	11,27	186,6	0,7811	1040,7	24,55	99,23	0,7231
	200	268,3			0,11								
(b)	300	272,8			0,07								
	400	304,5			0,06								
	500	349,9			0,05								

Tablo 3.7. cHWP/cMWP kompoziti üzerine (a) RBBR ve (b) Hg(II) adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda elde edilen izoterm sabitleri

	T (K)	$q_{max.exp}$ (mg/g)	Langmuir izotermi				Freundlich izotermi			Temkin izotermi			
			$q_{max.cal}$ (mg/g)	K_L (L/mg)	R_L	R^2	n_f	K_F (mg/g)	R^2	K_T (L/g)	β_1	b_T (kJ/mol)	R^2
	298	154,7	74,07	-0,057	-0,21	0,9766	-1,50	1617,0	0,9341	4,968	-87,21	-27,93	0,9568
(a)	308	162,6	86,21	-0,069	-0,17	0,9816	-1,81	1074,5	0,9230	3,972	-77,50	-31,43	0,9425
	318	178,8	113,6	-0,115	-0,10	0,9899	-2,69	578,33	0,9420	2,106	-59,71	-40,80	0,9540
	298	203,6	69,93	-0,027	-0,59	0,9759	-0,67	81294,0	0,9811	0,0082	-267,1	-9,27	0,9949
(b)	308	259,8	108,7	-0,038	-0,36	0,9886	-1,00	11785,5	0,9866	0,0069	-223,3	-11,47	0,9953
	318	276,3	133,3	-0,046	-0,28	0,9916	-1,24	5617,9	0,9859	0,0059	-198,3	-13,33	0,9929

4. LİTERATÜR ÖZETİ

Bu çalışmada elde edilen kompozitin maksimum adsorpsiyon kapasitesinin literatürde mevcut diğer adsorbanlarınki ile karşılaştırılan değerlendirmesi, adsorban olarak uygulanabilirliği açısından önemlidir. Bu değerlendirmeler sırasında, farklı deneysel koşullarda elde edilen sonuçların değişkenliği dikkatlice incelenmelidir.

Tablo 4.1'de farklı fiziksel ve kimyasal yöntemler kullanılarak hazırlanan çeşitli adsorbanlar için adsorpsiyon kapasiteleri sunuldu. cHWP/cMWP, mevcut adsorbanlara kıyasla çok yüksek bir adsorpsiyon kapasitesi sergiledi. Bu sonuçlara dayanarak, cHWP/cMWP kompozitinin boyalar ve ağır metaller dahil olmak üzere anyonik ve katyonik kirliliklerin sulu çözeltilerden gideriminde uygulanabilirlik açısından umut verici bir adsorban olduğu söylenebilir.

Tablo 4.1. (a) RBBR ve (b) Hg(II) giderimi için farklı adsorbanların maksimum adsorpsiyon kapasitesi

Adsorban	q_{max} (mg/g)	Kaynaklar
(a)		
boraks çapraz bağlı Jhingan sakızı hidrojeli	9,88	Mate ve Mishra, 2020
atık çamur bazlı mezogözenekli aktif karbon	33,47	Silva ve diğ., 2016
cHWP/cMWP kompoziti	50,51	**Bu çalışma**
kitosan–lignin kompoziti	111,1	Nair ve diğ., 2014
fıstık kabuğu bazlı aktif karbon	149,3	Zhong ve diğ., 2012
(b)		
protonlanmış fıstık kabuğu atığı	48,70	Rajamohan, 2014.
kükürt ile fonksiyonelleştirilmiş pirinç kabuğu (RHS) kükürt ile fonksiyonelleştirilmiş pirinç samanı (RSS)	92,00 119,0	Song ve diğ., 2015
kurkumin bazlı manyetik nanokompozit (CMNC)	144,9	Naushad ve diğ., 2019
Polyamidoamine (PAMAM) ile modifiye atapuljit	200,8	Qin ve diğ., 2019
cHWP/cMWP kompoziti	347,2	**Bu çalışma**
manyetik mezogözenekli silika/kitosan kompoziti	478,5	He ve diğ., 2020
melamin-aşılı kitosan	490,7	Ge ve Du, 2020
polianilin/hümik asit kompoziti	671,0	Li ve diğ., 2011

Mate ve Mishra (2020), tarafından çapraz bağlayıcı olarak boraks kullanılarak mikrodalga destekli sentezlenen çapraz bağlı Jhingan sakız hidrojeli (Jh-g-AM-cl-B) RBBR adsorpsiyonu için kullanılmıştır. Adsorpsiyon mekanizması kapsamlı bir şekilde incelenmiş; Langmuir (0,8492–0,9147), Freundlich (0,9802–0,9932), Temkin (0,7744–0,9048) ve Sips (0,9832–0,9987) izoterm modellerinin korelasyon katsayısı (R^2) değerleri, adsorpsiyon sürecinin Freundlich ve Sips modelleri ile en iyi şekilde tanımlanabileceğini göstermiştir. Dubinin-Radushkevich izotermi kullanılarak hesaplanan sorpsiyon enerjisi (E) 0,971–0,989 kJ/mol değerleri adsorpsiyonun fizisorpsiyon olduğunu göstermiştir. Kinetik çalışma verileri, adsorpsiyonun yalancı ikinci derece kinetik model ile iyi tanımlandığını ve termodinamik olarak adsorpsiyon işleminin uygulanabilir olduğunu göstermiştir. Ayrıca, adsorpsiyon işleminin endotermik ve azalan rastgelelikle kendiliğinden olmadığı bildirilmiştir (Mate ve Mishra, 2020).

Silva ve arkadaşları (2016), endüstriyel çamaşırhane atık çamurundan piroliz ardından CO_2 ile fiziksel aktivasyon yoluyla mezogözenekli aktif karbon (AC) hazırlamışlardır. Termal aktivasyon sıcaklığının etkisinin araştırıldığı çalışmada, 750 ºC (AC750), 800 ºC (AC800) ve 850 ºC (AC850) sıcaklıklarda hazırlanan AC'ler, sırasıyla 159 m^2/g, 156 m^2/g ve 65 m^2/g BET yüzey alanları (SBET) ve ortalama 4,56 ila 5,88 nm arasında değişen gözenek çapları ile mezogözenek özellikleri sergilemiştir. pH_{pzc} değerlerine göre, AC750 (pH_{pzc} = 7,2) bazik özellik gösterirken; AC800 (pH_{pzc} = 6,1) ve AC850 (pH_{pzc} = 6,2) asidik özellik göstermiştir. AC750, sulu çözeltiden RBBR adsorpsiyonu için kullanılmıştır. Adsorpsiyon kinetiği ve adsorpsiyon dengesi, yalancı ikinci derece kinetik model ve Freundlich izoterm modellerinin deneysel verilere en iyi şekilde uyduğunu göstermiştir. RBBR adsorpsiyonu için Langmuir tek tabakalı maksimum adsorpsiyon kapasitesi 33,47 mg/g olarak bulunmuştur. Ayrıca, adsorpsiyon işleminin spontan ve endotermik bir süreç olduğu rapor edilmiştir (Silva ve diğ., 2016).

Nair ve arkadaşları (2014) tarafından yapılan çalışmada, RBBR ve Cr(VI) kirleticilerinin atık sulardan adsorpsiyonu için hazırlanan kitosan-alkali lignin kompoziti, kitosanın amid ve hidroksil grupları ve alkali ligninin eter ve hidroksil grupları arasındaki zayıf β-1,4-glikozidik bağ varlığı ile karakterize edilmiştir. Kompozitin kitosan içeriği, başlangıç çözelti pH'sı ve adsorban miktarı gibi çeşitli adsorpsiyon parametreleri optimize edilmiştir. Bu çalışmada, kütlece %50 lignin

katılarak hazırlanan kitosan-lignin kompozitinin, RBBR ve Cr(VI) için daha iyi adsorpsiyon verimleri elde edilebileceğini göstermiştir. Hem RBBR hem de Cr(VI) adsorpsiyonu Langmuir izotermi ile tanımlanırken; adsorpsiyon mekanizması yalancı ikinci dereceden kinetik model varsayımına göre açıklanmıştır. RBBR adsorpsiyonunda kitosan-alkali lignin kompoziti için Langmuir izotermi ile belirlenen q_{max} değeri 111,1 mg/g'dir (Nair ve diğ., 2014).

Zhong ve arkadaşları (2012), tarımsal bir atık olan yerfıstığı kabuğundan, mikrodalgayla indüklenen fosforik asit ile kimyasal aktivasyon yoluyla aktif karbon hazırlamışlardır. Hazırlama koşullarını optimize etmek için, fosforik asit derişiminin, mikrodalga gücünün ve radyasyon süresinin adsorpsiyon özelliği ve aktif karbon verimi üzerindeki etkileri yanıt yüzey RSM ile araştırılmıştır. Yerfıstığı kabuğu aktif karbonu, hacimce %33,04 fosforik asit derişiminde, 500,7 W mikrodalga gücü altında ve 9,8 dk. radyasyon süresi sonunda %42,12 karbon verimiyle elde edilmiştir. Optimum hazırlama koşullarında elde edilen aktif karbon, 952,6 m^2/g BET yüzey alanı ve 0,8807 cm^3/g toplam gözenek hacmi ile yüksek yüzey alanı ve iyi gelişmiş gözeneklilik sergilemiştir. RBBR için adsorpsiyon davranışı, Langmuir izoterm modeli ile tanımlanmış ve tek tabakalı adsorpsiyon kapasitesi (q_{max}) 149,25 mg/g olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon kinetiğinin incelenmesi ile süreç, yalancı ikinci dereceden bir kemisorpsiyon modeli olan parçacık içi difüzyon modeli ile tanımlanmıştır (Zhong ve diğ., 2012).

Rajamohan (2014), protonlanmış fıstık kabuğu atığının adsorban olarak uygulanabilirliğini incelemek için çözelti pH'sı, başlangıç metal derişimi, adsorban miktarı ve sıcaklığın metal giderim verimliliği üzerindeki etkisini değerlendirmiştir. Hg(II)'nin giderimi için optimum koşullar pH 7,0 ve adsorban miktarı 1,0 g/L olarak belirlenmiştir. Başlangıç metal derişiminin artmasıyla metal gideriminin arttığı gözlenmiştir. Hg(II)'nin adsorpsiyonu, doğası gereği yüksek sıcaklık kullanımını destekleyen endotermik bir süreç olarak tanımlanmıştır. Kinetik veriler, yalancı ikinci derece model ile tanımlanırken; ikinci derece hız sabiti ve maksimum giderim kapasitesi 50 mg/L Hg(II) ile $1{,}99.10^{-3}$ g/mg.dk. ve 48,78 mg/g olarak bulunmuştur. Termodinamik çalışmalar ile Hg(II) adsorpsiyonu için aktivasyon enerjisi 10,26 kJ/mol olarak bulunmuştur (Rajamohan, 2014).

Song ve arkadaşları (2015) tarafından yapılan bir çalışmada, biyosorpsiyon yöntemi ile sulu çözeltilerden ve petrol endüstrisi atık suyundan Hg(II) giderimi için pirinç atıklarının (pirinç kabuğu ve pirinç samanı) adsorban olarak kullanım potansiyeli incelenmiştir. Pirinç kabuğu ve pirinç samanı alkali durumda kükürt ile fonksiyonelleştirilmiştir. Ham ve modifiye edilmiş biyosorbentler ile pH, başlangıç iyon derişimi, temas süresi ve sıcaklığın Hg(II) giderimi üzerindeki etkilerini değerlendirmek için kesikli biyosorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Fonksiyonelleştirme işleminden sonra pirinç kalıntılarının Hg(II) biyosorpsiyon performansında önemli oranda iyileşme gözlendiği bildirilmiştir. 50 mg/L Hg(II) için 1,0 g/L adsorban ile 30 ºC ve 48 s. süren biyosorpsiyon işlemi sonunda elde edilen kükürt fonksiyonlu pirinç samanının (RSS) ve kükürt fonksiyonlu pirinç kabuğunun (RHS) maksimum Hg(II) adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 119 ve 92 mg/g olarak bulunmuştur. Biyosorpsiyon işlemi, doğası gereği endotermik, uygulanabilir ve spontan bir süreç olarak tanımlanmıştır. Biyosorpsiyon verileri, Langmuir izoterm model ve yalancı ikinci dereceden kinetik model ile uyumlu bulunmuş ve Hg(II)'nin biyosorbentler üzerine biyosorpsiyonunun tek tabakalı yüzeyde gerçekleşen ve kemisorpsiyon yoluyla kontrol edilen bir süreç olduğu bildirilmiştir (Song ve diğ., 2015).

Naushad ve arkadaşları (2019) tarafından, kurkumin Fe_3O_4 nanopartikülleri ile hazırlanan manyetik biyokompozit Hg(II) iyonlarının adsorpsiyonu için kullanılmıştır. Hazırlanan biyokompozit, 142 m^2/g BET yüzey alanı, 0,541 cm^3/g gözenek hacmi ve 8,24 nm ortalama gözenek çapı ile karakterize edilmiştir. CMNC, Adsorpsiyon kinetiği, yalancı birinci derece kinetik model ile tanımlanmış, termodinamik sonuçlar, incelenen sıcaklıklarda adsorpsiyon işleminin spontan ve ekzotermik olduğunu göstermiştir. Adsorpsiyon denge süresi sonunda (45 dk.) CMNC ile %85,4 Hg(II) giderimi sağlandığı bildirilmiştir. Deneysel veriler, Langmuir izoterm modeline göre 144,9 mg/g tek tabakalı adsorpsiyon kapasitesi ile tanımlanmıştır (Naushad ve diğ., 2019).

Qin ve arkadaşları (2019) tarafından yapılan çalışmada bir dizi PAMAM dendrimerleriyle (G1.0, G2.0, G3.0 ve G4.0) modifiye edilmiş atapuljit (ATP) adsorbanları (G1.0-G4.0 PAMAM-ATP) sulu çözeltilerden Hg(II) giderimi için kullanılmıştır. Adsorpsiyon sonuçları, pH 5,0'te işlemin hızlı olduğunu ve

Hg(II)'nin %90'ından fazlasının gideriminin 80 dk. içinde sağlandığını göstermiştir. PAMAM-ATP adsorbanlarının adsorpsiyon kapasitesi G2.0>G1.0>G3.0>G4.0 olarak bulunmuş ve maksimum adsorpsiyon kapasiteleri 5 mg/g (ham ATP), 90 mg/g (amin modifiye ATP, M-ATP), 192,5 mg/g (poliakrilamin ile modifiye ATP, PAM-ATP) olarak bulunduğu önceki çalışmalara kıyasla önemli oranda arttığı bildirilmiştir (G2.0-PAMAM-ATP için 200,8 mg/g). Sıcaklığın 283 K'den 303 K'e artırılmasıyla adsorpsiyon kapasitelerinin arttığı ve termodinamik özellikler bakımından adsorpsiyon işlemlerinin spontane ve endotermik olduğu rapor edilmiştir. Adsorpsiyon, tek tabakalı davranış ile Langmuir modeli tarafından tanımlanmıştır. G1.0-G4.0 adsorbanlarının adsorpsiyon kinetiği, yalancı ikinci dereceden kinetik model ile uyumlu bulunmuş ve adsorpsiyonun, kemisorpsiyon ile kontrol edildiği belirlenmiştir.

He ve arkadaşları (2021) tarafından sentezlenen manyetik mezogözenekli silika/kitosan (MMS/CS) kompoziti Hg(II)'nin adsorpsiyon ile giderimi için kullanılmıştır. Kinetik çalışmalar, sorpsiyon dengesine 20 dakika içinde ulaşılabildiğini ve sorpsiyon sürecinin yalancı ikinci dereceden model ile tanımlanabileceğini göstermiştir. Sorpsiyon izotermi, 298 K'de 478,5 mg/g maksimum sorpsiyon kapasitesi ile Langmuir modeli ile tanımlanmıştır. Rekabetçi iyonların varlığında gerçekleştirilen sorpsiyon deneyleri, MMS/CS'nin Hg(II) sorpsiyonu için yüksek seçiciliğe sahip olduğunu ve bir arada bulunan iyonlardan neredeyse hiç etkilenmediğini ortaya koymuştur (He ve diğ., 2021).

Ge ve Du (2020), kitosan ve melamin arasında bir çapraz bağlayıcı olarak glutaraldehit kullanılarak sentezledikleri kitosan modifiye adsorbanı (GMCS), Pb(II) ve Hg(II) iyonlarının adsorpsiyonu için kullanmışlardır. GMCS'nin, Pb(II) ve Hg(II) adsorpsiyonu için kitosandan daha iyi bir seçicilik gösterdiği ve daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu bildirilmiştir. Kinetik ve izotermal değerlendirmeler, adsorpsiyonun yalancı ikinci dereceden kinetik model ve Langmuir izoterm modeli ile tanımlanabileceğini göstermiştir. GMCS'nin, Pb(II) ve Hg(II) için sırasıyla pH 5 ve pH 6'da 618,2 mg/g ve 490,7 mg/g ile en yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu rapor edilmiştir. Adsorpsiyon, endotermik ve spontane bir kimyasal süreç olarak tanımlanmıştır.

Li ve arkadaşları (2011), anilin monomerlerinin kimyasal polimerizasyon işlemine hümik asit (HA) ekleyerek hazırladıkları PANI/HA kompozitinin adsorpsiyon özelliklerini değerlendirmek için Hg(II) ve Cr(VI) adsorpsiyon verilerini değerlendirmişlerdir. Çalışmada pH, adsorban derişimi, iyonik kuvvet ve rekabetçi anyonlar gibi adsorpsiyon davranışını etkileyen çeşitli faktörler incelenmiştir. Hg(II) ve Cr(VI) adsorpsiyonun, yalancı ikinci dereceden kinetik model varsayımına dayanan kimyasal bir mekanizma ile kontrol edildiği bildirilmiştir. Hg(II) adsorpsiyonu doğası gereği Langmuir modele göre 671 mg/g maksimum adsorpsiyon kapasitesi gösterirken; Cr(VI) adsorpsiyonu, Freundlich izotermi ile tanımlanmıştır. Hem iyonik kuvvet hem de rekabetçi anyonların Hg(II) ve Cr(VI) adsorpsiyonu üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu gözlenmiştir. Polianilin (PANI) kimyasal polimerizasyon işlemine hümik asit ilavesinin yüzey morfolojisinin değiştirilmesinde, PANI'nin agregat oluşturmasını önlemede ve pH 3,0-7,0 aralığında kompozit üzerinde Hg(II) ve Cr(VI) adsorpsiyon özelliklerini iyileştirmede önemli bir rol oynadığı bildirilmiştir. Hg(II) ve Cr(VI) giderimi için PANI/HA, PANI'e kıyasla daha yüksek adsorpsiyon özelliği sergilemiştir (Li ve diğ., 2011).

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, yeni ve çift fonksiyonlu cHWP/cMWP kompoziti, termal aktivasyonla karbonize edilmiş alıç sirkesi posası (HWP) ve mermer tozu (MWP) gibi endüstriyel atıklardan, çözücü içermeyen bir ortamda çevre dostu ve kolay bilyalı öğütme yöntemi kullanılarak başarıyla hazırlandı. Tez kapsamında elde edilen sonuçlar aşağıda sunuldu;

- RSM yaklaşımına dayanan CCD ile hem RBBR hem de Hg(II) için belirlenen optimum koşullarda %95'in üzerinde giderim verimi elde edildi. Elde edilen modellerden tahmin edilen yanıtlar ve deneysel yanıtlar oldukça uyumluydu.
- cHWP/cMWP kompoziti ile hem RBBR hem de Hg(II) adsorpsiyon işlemlerinin kimyasal adsorpsiyon ile kontrol edildiği belirlendi. Ayrıca, hesaplanan termodinamik parametreler ve denge sabitleri, cHWP/cMWP üzerine RBBR ve Hg(II) adsorpsiyonunun endotermik olduğunu doğrulayarak kinetik çalışmaların sonuçlarını destekledi.
- BET, SEM, FTIR ve XRD analizleri ile cHWP/cMWP kompozit yüzeyinde oluşan yeni morfolojilerin tanımlanması, cHWP/cMWP yüzeyinde gerçekleşen RBBR ve Hg(II) sorpsiyon mekanizmasını doğrulandı.

Böylece çevreye salınan bu endüstriyel atık ürünler, termal ve mekanokimyasal işlemlerden sonra yeniden kullanılabilir bir forma dönüştürüldü ve yüksek verimle RBBR ve Hg(II) giderimi için yeni, etkili ve alternatif bir adsorban malzeme olarak literatüre sunuldu. Buna ek olarak, adsorpsiyon koşullarının RSM yaklaşımı ile optimizasyonu, işlem maliyetini düşürerek daha az malzeme tüketimini ve daha kısa sürede çevre dostu bir yöntemin geliştirilmesini sağladı. Diğer aktivasyon yöntemleriyle karşılaştırıldığında bilyalı öğütme yöntemi, hedef kirleticiler için yeni kompozit malzemelerin geliştirilmesine yardımcı olabilir.

KAYNAKLAR

Abegunde S. M., Idowu K. S., Adejuwon O. M., Adeyemi-Adejolu T., A review on the influence of chemical modification on the performance of adsorbents, *Resources, Environ. Sustain.*, 2020, **1**, 0–8.

Adeyemo A. A., Adeoye I. O., Bello O. S., Adsorption of dyes using different types of clay: A review, *Appl. Water Sci.*, 2017, **7**(2), 543–568.

Ajmal M., Khan A. H., Ahmad S., Ahmad A., Role of sawdust in the removal of copper(II) from industrial wastes, *Water Res.*, 1998, **32**(10), 3085–3091.

Anfar Z., Ahsaine H. A., Zbair M., Amedlous A., El Fakir A. A., Jada A., El Alem N., 2019. Recent trends on numerical investigations of response surface methodology for pollutants adsorption onto activated carbon materials: A review, *Environ. Sci. Technol.*, DOI: 10.1080/10643389.2019.1642835

Ani J. U., Akpomie K. G., Okoro U. C., Aneke L. E., Onukwuli O. D., Ujam O. T., Potentials of activated carbon produced from biomass materials for sequestration of dyes, heavy metals, and crude oil components from aqueous environment, *Appl. Water Sci.*, 2020, **10**(2), 69.

Asokan P., Ranjan C., Prashant T., Anam K., Ravi P., Peters E., Conversion of Marble Waste into a Value Added Composite Materials for Civil Infrastructure, *Productivity*, 2019, **60**(3), 239–249.

Azimi A., Azari A., Rezakazemi M., Ansarpour M., Removal ofheavy metals from industrial wastewaters: a review, *Chem. Bio. Eng. Reviews*, 2017,**4**, 37–59.

Aziz H. A., Adlan M. N., Ariffin K. S., Heavy metals (Cd, Pb, Zn, Ni, Cu and Cr (III)) removal from water in Malaysia: posttreatment by high quality limestone, *Bioresour. Technol.*, 2008, **99**, 1578–83.

Baláž P., Baláž M., Bujňáková Z., Mechanochemistry in Technology: from Minerals to Nanomaterials and Drugs, *Chem. Eng. Technol.*, 2014, **37**(5), 747–756.

Balouch A., Kolachi M., Talpur F. N., Khan H., Bhanger M. I., Sorption Kinetics, Isotherm and Thermodynamic Modeling of Defluoridation of Ground Water Using Natural Adsorbents, *Am. J. Anal. Chem.*, 2013, **4**, 221–228.

Baskaralingam P., Pulikesi M., Ramamurthi V., Sivanesan S., Modified hectorites and adsorption studies of a reactive dye-technical note, *Appl. Clay Sci.*, 2007, **37**, 207–214.

Bertazzo S., Rezwan K., Control of alpha-alumina surface charge with carboxylic acids, *Langmuir*, 2010, **26**(5), 3364–3371.

Bingöl D., Saraydin D., Özbay D. S., Full Factorial Design Approach to Hg(II) Adsorption onto Hydrogels, *Arabian. J. Sci. Eng.*, 2015, **40**, 109–116.

Boldyreva E., Mechanochemistry of inorganic and organic systems: what is similar, what is different?, *Chem. Soc, Rev.*, 2013, **42**, 7719–7738.

Çetintaş S., Ergül H. A., Öztürk A., Bingöl D., 2020. Sorptive performance of marine algae (*Ulva lactuca Linnaeus*, 1753) with and without ultrasonic assisted to remove Hg(II) ions from aqueous solutions: optimisation, equilibrium and kinetic evaluation. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, DOI: 10.1080/03067319.2020.1738415.

Chen G., Electrochemical technologies in wastewatertreatment, *Sep. Purif. Technol.*, 2004, **38**, 11–41.

Cheng C. Y., Barnard K. R., Zhang W., Robinson D. J., Synergisticsolvent extraction of nickel and cobalt: a review of recentdevelopments, *Solvent Extr. Ion Exch*., 2011, **29**, 719–54.

Cheng L., Liu S., He G., Hu Y., The simultaneous removal ofheavy metals and organic contaminants over a Bi_2WO_6/mesoporous TiO_2 nanotube composite photocatalyst, *RSC Adv*, 2020, **10**, 21228–21237.

Crawford C. B., Quinn B., The interactions of microplastics and chemical pollutants, *Microplastic Pollutants*, 1st ed., Elsevier Science, Amsterdam, 131–157, 2017.

Dai Y., Sun Q., Wang W., Lu L., Liu M., Li J., Zheng W., Utilisations of agricultural waste as adsorbent for the removal of contaminants: A review, *Chemosphere*, 2018, **211**, 235–253.

Dana E., Adsorption of heavy metals on functionalised-mesoporous silica: A Review, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2017, **247**, 145–157.

Daij K. B., Bellebia S., Bengharez Z., Comparative experimentalstudy on the COD removal in aqueous solution of pesticidesby the electrocoagulation process using monopolar ironelectrodes, *Chem. Int.*, 2017, **3**, 420–427.

Dakbrowski A., Adsorption - from theory to practice, *Adv. Colloid. Interface Sci.*, 2001, **93**, 135–224.

Dash P., Dash T., Rout T. K., Sahu A. K., Biswal S. K., Mishra B. K., Preparation of graphene oxide by dry planetary ball milling process from natural graphite, *RSC Adv.*, 2016, **6**, 12657–12668.

Edet U. A., Ifelebuegu A. O., Kinetics, Isotherms, and Thermodynamic Modeling of the Adsorption of Phosphates from Model Wastewater Using Recycled Brick Waste. *Processes*, 2020, **8**, 665–680.

El-Didamony H., Hafez A. I., Mohammed M. S., Sabry R., Prepared and properties of filled and pozzolanic-filled cements from marble dust waste and granulated slag, *J. Therm. Anal. Calorim*., 2020, **139**, 839–847.

Enaime G., Baçaoui A., Yaacoubi A., Lübken M., Biochar for wastewater treatment–Conversion technologies and applications, *Appl. Sci.*, 2020, **10**, 3492.

Fabryanty R., Felycia C. V., Soetaredjo E., Putro J. N., Santoso S. P., Kurniawan A., Ju Y., Ismadji S., Removal of crystal violet dye by adsorption using bentonite–alginate composite, *J. Environ. Chem. Eng.*, 2017, **5**(6), 5677–5687.

Gao J., Wang W., Rondinone A. J., He F., Liang L., Degradation of trichloroethene with a novel ball milled Fe-C nanocomposite, *J. Hazard. Mater*., 2015, **300**, 443–450.

Gao L., Wen H., Tian Q., Wang Y., Li G., Influence of surface modification by sulfuric acid on coking coal's adsorption of coking wastewater, *Water Sci. Technol.*, 2017, **76**(3), 555–566.

Gao Y., Yue Q., Gao B., Sun Y., Wang W., Li Q., Wang Y., Comparisons of porous, surface chemistry and adsorption properties of carbon derived from enteromorpha prolifera activated by H4P2o7 and KOH, *Chem. Eng. J.*, 2013, **232**, 582–590.

Garba Z. N., Lawan I., Zhou W., Zhang M., Wang L., Yuan Z., Microcrystalline cellulose (MCC) based materials as emerging adsorbents for the removal of dyes and heavy metals – A review, *Sci. Total Environ.*, 2020, **717**, 135070.

Gayathri R., Gopinath K. P., Kumar P. S., Suganya S., Adsorption capability of surface-modified jujube seeds for Cd(II), Cu(II) and Ni(II) ions removal: Mechanism, equilibrium, kinetic and thermodynamic analysis, *Desalin. Water Treat.*, 2019, **140**, 268–282.

Ge H., Du J., Selective adsorption of Pb(II) and Hg(II) on melamine-grafted chitosan, *Int. J. Biol. Macromol.*, 2020, **162**, 1880–1887.

Ghorbel-Abid I., Trabelsi-Ayadi M., Competitive adsorption of heavy metals on local landfill clay, *Arab. J. Chem.*, 2015, **8**(1), 25–31.

Girish C. R., Various impregnation methods used for surface modification of the adsorbent: A review, *Int. J. Eng. Technol.*, 2018, **7**, 330–334.

Goswami M., Phukan P., Enhanced adsorption of cationic dyes using sulfonic acid modified activated carbon, *J. Environ. Chem. Eng.*, 2017, **5**, 3508–3517.

Guimarães T., Paquini L. D., Ferraz B. R. L., Profeti L. P. R., Profeti D., Efficient removal of Cu(II) and Cr(III) contaminants from aqueous solutions using marble waste powder, *J. Environ. Chem. Eng.*, 2020, **8**(4), 103972.

Güler M., Çetintaş S., Bingöl D., 2019. Cinnamon bark as lowcost and eco-friendly adsorbent for the removal of indigo carmine and malachite green dyestuffs, *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, DOI: 10.1080/03067319.2019.1670171.

Guo Q., Du J., Jiang Y., Goff H. D., Cui S. W., Pectic polysaccharides from hawthorn: Physicochemical and partial structural characterization, *Food Hydrocolloids*, 2019, **90**, 146–153.

Gupta V. K., Suhas, Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review, *J. Environ. Manage.*, 2009, **90**(8), 2313–2342.

Hasanzadeh D., Ashrafi S., Taghavi K., Naghipor D., Photocatalytic removal of hexavalet chromium from aqueous solution using zinc oxide nanoparticle stabilized on zeolite, *J. Health.*, 2020, **11**, 37–50.

He H., Meng X., Yue Q., Yin W., Gao Y., Fang P., Shen L., 2020. Thiol-ene click chemistrysynthesis of a novel magnetic mesoporous silica/chitosan composite for selective Hg(II) capture and highcatalytic activity of spent Hg(II) adsorbent, *Chem. Eng. J.*, DOI: 10.1016/j.cej.2020.126743.

Herrmann J. M., Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of varioustypes of aqueous pollutants, *Catal. Today*, 1999, **53**, 115–129.

Howard J. L., Cao C., Browne D. L., Mechanochemistry as an emerging tool for molecular synthesis: what can it offer?, *Chem. Sci.*, 2018, **9**, 3080.

Huang B., Liu G., Wang P., Zhao X., Xu H., Effect of nitric acid modification on characteristics and adsorption properties of lignite, *Processes*, 2019, **7**, 167.

Ip A. W. M., Barford J. P., McKay G., Reactive black dye adsorption/desorption onto different adsorbents: Effect of salt, surface chemistry, pore size and surface area, *J. Colloid Interface Sci.*, 2009, **337**(1), 32–38.

Kaveeshwar A. R., Kumar P. S., Revellame E. D., Gang D. D., Zappi M. E., Subramanian R., Adsorption properties and mechanism of barium (II) and strontium (II) removal from fracking wastewater using pecan shell based activated carbon, *J. Clean. Prod.*, 2018, **193**, 1–13.

Khandegar V., Saroha A. K., Electrocoagulation for thetreatment of textile industry effluent–a review, *J. Environ. Manag.*, 2013, **128**, 949–963.

Kok M. V., Ozgur E., Characterization of lignocellulose biomass and model compounds by thermogravimetry, *Energy Sources Part A*, 2017, **39**(2), 134–139.

Kumar M., Xiong X., Wan Z., Sun Y., Tsang D. C. W., Gupta J., Gao B., Cao X., Tang J., Ok Y. S., Ball milling as a mechanochemical technology for fabrication of novel biochar nanomaterials, *Bioresour. Technol.*, 2020, **312**, 123613.

Kurniawan T. A., Chan G. Y., Lo W. H., Babel S., Physico–chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals, *Chem. Eng. J.*, 2006, **118**, 83–98.

Kyzas G. Z., Bomis G., Kosheleva R. I., Efthimiadou E. K., Favvas E. P., Kostoglou M., Mitropoulos A. C., Nanobubbles effect on heavy metal ions adsorption by activated carbon, *Chem. Eng. J.*, 2019, **356**, 91–97.

Lee H. M., An K. H., Kim B. J., Effects of carbonisation temperature on pore development in polyacrylonitrile-based activated carbon nanofibers, *Carbon Lett.*, 2014, **15**(2), 146–150.

Lesaoana M., Mlaba R. P. V., Mtunzi F. M., Klink M. J., Ejidike P., Pakade V. E., Influence of inorganic acid modification on Cr (VI) adsorption performance and the physicochemical properties of activated carbon, *S. Afr. J. Chem. Eng.*, 2019, **28**, 8–18.

Li Q., Sun L., Zhang Y., Qian Y., Zhai J., Characteristics of equilibrium, kinetics studies for adsorption of Hg(II) and Cr(VI) by polyaniline/humic acid composite, *Desalination*, 2011, **266**, 188–194.

Lin X., Liang Y., Lu Z., Lou H., Zhang X., Liu S., Zheng B., Liu R., Fu R., Wu D., Mechanochemistry: a green, activation-free and top-down strategy to highsurface-area carbon materials, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2017, **5**, 8535–8540.

Lyu H., Gao B., He F., Ding C., Tang J., Crittenden J. C., Ball-milled carbon nanomaterials for energy and environmental applications, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2017, **5**, 9568–9585.

Lyu H., Gao B., He F., Zimmerman A. R., Ding C., Huang H., Tang J., Effects of ball milling on the physicochemical and sorptive properties of biochar: experimental observations and governing mechanisms, *Environ. Pollut.*, 2018a, **233**, 54–63.

Lyu H., Gao B., He F., Zimmerman A. R., Ding C., Tang J., Crittenden J. C., Experimental and modeling investigations of ball-milled biochar for the removal of aqueous methylene blue, *Chem. Eng. J.*, 2018b, **335**, 110–119.

Mate J., Mishra S., Synthesis of borax cross-linked Jhingan gum hydrogel for remediation of Remazol Brilliant Blue R (RBBR) dye from water: Adsorption isotherm, kinetic, thermodynamic and biodegradation studies, *Int. J. Biol. Macromol.*, 2020, **151**, 677–690.

Matis K. A., Zouboulis A. I., Gallios G. P., Erwe T., Blöcher C., Application of flotation for the separation of metal-loadedzeolites, *Chemosphere*, 2004, **55**, 65–72.

Mehta D., Mondal P., George S., Utilization of marble waste powder as a novel adsorbent for removal of fluoride ions from aqueous solution, *J. Environ. Chem. Eng.,* 2016, **4**(1), 932–942.

Minas F., Chandravanshi B. S., Leta S., Chemical precipitationmethod for chromium removal and its recovery fromtannery wastewater in Ethiopia, *Chem. Int.*, 2017, **3**, 392–405.

Monte Blanco S. P. D., Scheufele F. B., Módenes A. N., Espinoza-Quiñones F. R., Marin P., Kroumov A. D., Borba C. E., Kinetic, equilibrium and thermodynamic phenomenological modeling of reactive dye adsorption onto polymeric adsorbent, *Chem. Eng. J.*, 2017, **307**, 466–475.

Montgomery D. C., *Design and Analysis of Experiments*, 7th ed., John Wiley & Sons, New York, 2008.

Nair V., Panigrahy A., Vinu R., Development of novel chitosan–lignin composites for adsorption of dyes and metal ions from wastewater, *Chem. Eng. J.*, 2014, **254**, 491–502.

Naushad M., Ahamad T., AlOthman Z. A., Al-Muhtase Al., Green and eco-friendly nanocomposite for the removal of toxic Hg(II) metal ion from aqueous environment: Adsorption kinetics & isotherm modelling, *J. Mol. Liq.*, 2019, **279**, 1–8.

Nazhand A., Lucarini M., Durazzo A., Zaccardelli M., Cristarella S., Souto S. B., Silva A. M., Severino P., Souto E. B., Santini A., Hawthorn (*Crataegus* spp.): An Updated Overview on Its Beneficial Properties, *Forests*, 2020, **11**(5), 564.

Ofudje E. A., Akiode O. K., Oladipo G. O., Adedapo A. E., Adebayo L. O., Awotula A. O., Application of raw and alkaline-modified coconut shaft as a biosorbent for Pb^{2+} removal, *Bio. Resources*, 2015, **10**(2), 3462–3480.

Olasehinde E. F., Abegunde S. M., Adsorption of methylene blue onto acid modified raphia taedigera seed activated carbon, *Adv. J. Chem. A*, 2020a, **3**(5), 663–679.

Olasehinde E. F., Abegunde S. M., Preparation and characterisation of a new adsorbent from *raphia taedigera* seed, *Res. Eng. Struct. Mater.*, 2020b, **6**(2), 167–182.

Olasehinde E. F., Adegunloye A. V., Adebayo M. A., Oshodi A. A., Sequestration of aqueous lead (II) using modified and unmodified red onion skin, *Anal. Lett.*, 2018, **51**(17), 2710–2732.

Oztekin E, Altin S., Wastewater treatment by electrodialysissystem and fouling problems, *TOJSAT*, 2016, **6**, 91–99.

Özcan A. S., Özcan A., Adsorption of Acid Dyes from Aqueous Solutions onto Acid-Activated Bentonite, *J. Colloid Interface Sci.*, 2004, **276**(1), 39–46.

Öztürk A., Çetintaş S., Bingöl D., 2020. The use of pomegranate seed activated by mechanochemical process as a novel adsorbent for the removal of anionic dyestuffs: response surface method approach, *Chem. Eng. Commun.*, DOI: 10.1080/00986445.2020.1771321.

Park S., Baker J. O., Himmel M. E., Parilla P. A., Johnson D. K., Research Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on interpreting cellulase performance, *Biotechnol. Biofuels*, 2010, **3**, 2–10.

Perez J. J., Villanueva M. E., Sánchez L., Ollier R., Alvarez V., Copello G. J., Low cost and regenerable composites based on chitin/bentonite for the adsorption potential emerging pollutants, *Appl. Clay Sci.*, 2020, **194**, 105703.

Piras C. C., Fernández-Prieto S., De Borggraeve W. M., Ball milling: a green technology for the preparation and functionalisation of nanocellulose derivatives, *Nanoscale Adv.*, 2019, **1**, 937–947.

Qin F., Peng Y., Song G., Fang Q., Wang R., Zhang C., Zeng G., Huang D., Lai C., Zhou Y., Tan X., Cheng M., Liu S., Degradation of sulfamethazine by biochar-supportedbimetallic oxide/persulfate system in natural water: performance and reaction mechanism, *J Hazard. Mater.*, 2020, **398**, 122816.

Qin W., Qian G., Tao H., Wang J., Sun J., Cui X., Zhang Y., Zhang X., Adsorption of Hg(II) ions by PAMAM dendrimers modified attapulgite composites, *React. Funct. Polym.*, 2019, **136**, 75–85.

Rajamohan N., Biosorption of mercury onto protonated pistachio hull wastes–Effect of variables and kinetic experiments, *Int. J. Chem. Eng.*, 2014, **5**, 415–419.

Rehman A., Park M., Park S. J., Current progress on the surface chemical modification of carbonaceous materials, *Coatings*, 2019, **9**(103), 1–22.

Rossatto D. L., Netto M. S., Jahn S. L., Mallmann E. S., Dotto G. L., Foletto E. L., Highly efficient adsorption performance of a novel magnetic geopolymer/Fe_3O_4 composite towards removal of aqueous acid green 16 dye, *J. Environ. Chem. Eng.*, 2020, **8**(3), 103804.

Sathishkumar P., Arulkumar M., Palvannan T., Utilization of agro-industrial waste Jatropha curcas pods as an activated carbon for the adsorption of reactive dye Remazol Brilliant Blue R (RBBR), *J. Cleaner Prod.*, 2012, **22**(1), 67–75.

Saxena A., Bhardwaj M., Allen T., Kumar S., Sahney R., Adsorption of heavy metalsfrom wastewater using agricultural-industrial wastes as biosorbents, *Water Sci.*, 2019, **31**, 189–197.

Shah I., Adnan R., Wan Ngah W. S., Mohamed N., Iron impregnated activated carbon as an efficient adsorbent for the removal of methylene blue: Regeneration and kinetics studies, *PLoS One*, 2015, **10**(4), e0122603.

Sharma M., Singh J., Hazra S., Basu S., Adsorption of heavy metal ions by mesoporous ZnO and TiO_2@ZnO monoliths: Adsorption and kinetic studies, *Microchem. J.*, 2019, **145**, 105–112.

Siddiqui S. I., Zohra F., Chaudhry S. A., Nigella sativa seed based nanohybrid composite-Fe_2O_3-SnO_2/BC: A novel material for enhanced adsorptive removal of Methylene blue from water, *Environ. Res.*, 2019, **178**, 108667.

Silva T. L., Ronix A., Pezoti O., Souza L. S., Leandro P. K. T., Bedin K. C., Beltrame K. K., Cazetta A. L., Almeida V. C., Mesoporous activated carbon from industrial laundry sewage sludge: Adsorption studies of reactive dye Remazol Brilliant Blue R, *Chem. Eng. J.*, 2016, **303**, 467–476.

Singh K. P., Gupta S., Singh A. K., Sinha S., Optimizing adsorption of crystal violet dye from water by magnetic nanocomposite using response surface modeling approach, *J. Hazard. Mater.*, 2011, **186**(2–3), 1462–1473.

Singh M., Srivastava A., Bhunia D., Potential applications of marble dust in industrial use by characterization techniques – A review, *Int. J. Adv. Struct. Geotech. Eng.*, 2016, **5**(3), 99–106.

Sirajudheen P., Karthikeyan P., Vigneshwaran S., Meenakshi S., Synthesis and characterization of La(III) supported carboxymethylcellulose-clay composite for toxic dyes removal: Evaluation of adsorption kinetics, isotherms and thermodynamics, *Int. J. Biol. Macromol.*, 2020, **161**, 1117–1126.

Soliman N. K., Moustafa A. F., Industrial solid waste for heavy metals adsorption features and challenges; a review, *J. Mater. Res. Technol.*, 2020, **9**(5), 10235-10253.

Sonal S., Prakash P., Mishra B. K., Nayak G. C., Synthesis, characterisation and sorption studies of a zirconium (IV) impregnated highly functionalised mesoporous activated carbons, *RSC Adv.*, 2020, **10**(23), 13783–13798.

Song S. T., Saman N., Johari K., Mata H., Biosorption of Mercury from Aqueous Solution and Oilfield Produced Water by Pristine and Sulfur Functionalized Rice Residues, *Environ. Prog. Sustainable Energy*, 2015, **5**, 1298–1310.

Subramaniam M. N., Goh P. S., Lau W. J., Ismail A. F., The roles of nanomaterials in conventional and emerging technologies for heavy metal removal: a state-of-the-Art review, *Nanomater*., 2019, **9**, 625.

Sun S., Zhu J., Zheng Z., Li J., Gan M., Biosynthesis of β-cyclodextrin modified schwertmannite and the application in heavy metals adsorption, *Powder Technol.*, 2019, **342**, 181–192.

Tole I., Habermehl-Cwirzen K., Cwirzen A., Mechanochemical activation of natural clay minerals: An alternative to produce sustainable cementitious binders–review, *Mineral. Petrol.*, 2019, **113**(4), 449–462.

Tran H. N., You S. J., Hosseini-Bandegharaei A., Chao H. P., Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review, *Water. Res.*, 2017, **120**, 88–116.

Ullah M., Eaqub Ali M., Bee Abd Hamid S., Structure-controlled nanomaterial synthesis using surfactant-assisted ball milling-a review, *Curr. Nanosci.*, 2014, **10**, 344–354.

Užarević K., Halasz I., Friščić T., Real-time and in situ monitoring of mechanochemical reactions: A new playground for all chemists, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2015, **6**, 4129–4140.

Vadivelan V., Kumar K. V., Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk, *J. Colloid Interface Sci.*, 2005, **286** (1), 90–100.

Van Thuan T., Quynh B. T. P., Nguyen T. D., Ho V. T. T., Bach L. G., Response surface methodology approach for optimization of Cu^{2+}, Ni^{2+} and Pb^{2+} adsorption using KOH-activated carbon from banana peel, *Surf. Interfaces*, 2017, **6**, 209–217.

Vardhan K. H., Kumar P. S., Panda R. C., A review on heavy metal pollution, toxicity and remedial measures: Current trends and future perspectives, *J. Mol. Liq.*, 2019, **290**, 111197.

Vijayaraghavan K., Padmesh T. V. N., Palanivelu K., Velan M., Biosorption of nickel(II) ions onto Sargassum wightii: Application of two-parameter and three-parameter isotherm models, *J. Hazard. Mater.*, 2006, **133**(1–3), 304–308.

Wang B., Lian G., Lee X., Gao B., Li L., Liu T., Zhang X., Zheng Y., Phosphogypsum as a novel modifier for distillers grains biochar removal of phosphate from water, *Chemosphere*, 2020a, **238**, 124684.

Wang H., Gao B., Wang S., Fang J., Xue Y., Yang K., Removal of Pb (II), Cu (II), and Cd (II) from aqueous solutions by biochar derived from $KMnO_4$ treated hickory wood, *Bioresour. Technol.*, 2015, **197**, 356–362.

Wang K., Peng N., Sun J., Lu G., Chen M., Deng F., Dou R., Nie L., Zhong Y., Synthesis of silica-composited biochars from alkali-fused fly ash and agricultural wastes for enhanced adsorption of methylene blue, *Sci. Total Environ.*, 2020b, **729**, 139055.

Wang R. F., Deng L. G., Li K., Fan X. J., Li W., Lu H. Q., 2020c. Fabrication and characterization of sugarcane bagasse–calcium carbonate composite for the efficient removalof crystal violet dye from wastewater, *Ceram. Int.*, DOI: 10.1016/j.ceramint.2020.07.237.

Wong S., Abd Ghafar N., Ngadi N., Razmi F. A., Inuwa I. M., Mat R., Amin N. A. S., Effective removal of anionic textile dyes using adsorbent synthesised from coffee waste, *Sci. Rep.*, 2020, **10**(1), 1–13.

Xiyili H., Çetintaş S., Bingöl D., Removal of some heavy metals onto mechanically activated fly ash: Modeling approach for optimization, isotherms, kinetics and thermodynamics, *Process Saf. Environ.*, 2017, **109**, 288–300.

Zhang L., Zeng Y., Cheng Z., Removal of heavy metal ions using chitosan and modified chitosan: A review, *J. Mol. Liq.*, 2016, **214**, 175–191.

Zhang Q., Ji F., Zhao T., Shen Q., Fang D., Kuang L., Jiang L., Ding S., Systematic screening of layered double hydroxides for phosphate removal and mechanism insight, *Appl. Clay Sci.*, 2019a, **174**, 159–169.

Zhang Z., Yan L., Yu H., Yan T., Li X., Adsorption of phosphate from aqueous solution by vegetable biochar/layered double oxides: Fast removal and mechanistic studies, *Bioresour. Technol.*, 2019b, **284**, 65–71.

Zhao J., Luan L., Li Z., Duan Z., Li Y., Zheng S., Xue Z., Xu W., Niu Y., The adsorption property and mechanism for Hg(II) and Ag(I) by Schiff base functionalized magnetic Fe_3O_4 from aqueous solution, *J. Alloys Compd.*, 2020, **825**, 154051.

Zhong Z. Y., Yang Q., Li X. M., Luo K., Liu Y., Zeng G. M., Preparation of peanut hull-based activated carbon by microwave-induced phosphoric acid activation and its application in Remazol Brilliant Blue R adsorption, *Ind. Crops Prod.*, 2012, **37**(1), 178–185.

Zhuang S., Lee E. S., Lei L., Nunna B. B., Kuang L., Zhang W., Synthesis of nitrogen-doped graphene catalyst by high-energy wet ball milling for electrochemical systems, *Int. J. Energy Res.*, 2016, **40**, 2136–2149.

KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

Özkaraaslan H., Çetintaş S., Bingöl D., The Removal of Toxic Hg(II) Ions From Aqueous Solutions With A Novel Composite-Based Adsorbent Derived Using Carbonized Industrial Waste Products, *INESEC 2020 5th International Engineering and Natural Sciences Conference*, Diyarbakır, Türkiye, 5-6 Kasım 2020.

ÖZGEÇMİŞ

İlköğretimi ve Ortaokulu Bahçecik Körfez İlköğretim Okulu'nda ve lise öğrenimini Karşıyaka Tüpraş Çok Programlı Lisesi'nde tamamladı. 2012 yılında girmeye hak kazandığı Kocaeli Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nden 2017 yılında mezun oldu. 2017 yılında New York Concordia College Üniversitesi'nde yabancı dil eğitim programına katıldı. 2018 yılında Kocaeli Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı'nda yüksek lisans eğitimine başladı.