T.C.

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Kompozit Biochar Kullanılarak Ağır Metal Giderimi

Maha Abobakr Yahya ALMEZGAGI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalını

Aralık-2019
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kompozit Biochar Kullanılarak Ağır Metal Giderimi

Maha Abobakr Yahya ALMEZGAGI

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç.Dr. Hüseyin DEVECİ

2019, 58 Sayfa

Bu çalışmada, zeytin pirinasının (ZP) pirolizi ile ve zeytin pirinası ve ham petrolün (ZPHP) eş-pirolizi ile elde edilen biocharların sulu çözeltilerden Cr (VI) uzaklaştırılmasında adsorban olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Adsorpsiyon deneyleri kesikli sistemde gerçekleştirilmiştir. Çeşitli adsorpsiyon parametrelerinin adsorpsiyon verimi üzerindeki etkisi incelenmiştir. Optimum adsorpsiyon şartları sırasıyla ZP ve ZPHP için pH 3 ve 1,5; zaman 30 ve 15 dak, başlangıç Cr (VI) konsantrasyonu 10 ve 20 mg L^{-1}; madde miktarı 0,4 g ve sıcaklık 30 °C olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon öncesi ve sonrasında biocharların özellikleri Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji yayılımlı X-ışını (EDX) analizleri ile incelenmiştir. Biocharların adsorpsiyon performansı, farklı Cr (VI) konsantrasyonları (10-80 mg L^{-1} aralığında) kullanılarak Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri ile değerlendirilmiştir. Langmuir izotermi ile, ZP ve ZPHP için sırasıyla maksimum adsorpsiyon kapasitesi 4,9 mg g^{-1} ve 9 mg g^{-1} elde edilmiştir. Ayrıca Cr (VI) adsorpsiyonun termodinamik parametreleri (Gibbs serbest enerjisi, Entalpi ve Entropi) hesaplanmıştır. Sonuçlar doğal koşullar altında adsorpsiyon işleminin ekzotermik ve kendiliğinden olduğunu göstermiştir. Görünür ikinci dereceli kinetik model, her iki adsorban için kinetik verilere en iyi korelasyon ile daha iyi bir uyum sağlamıştır. Sonuç olarak, biocharların kirli sulardan Cr (VI) uzaklaştırılması için düşük maliyetli ve çevre dostu adsorban olarak başarıyla kullanılabileceği gösterilmiştir.

Anahtar Kelimeler: *Adsorpsiyon, Biochar, Cr (VI), Piroliz, Zeytin pirinası*

ABSTRACT

MS THESIS

Removal of Heavy Metal by Using Composite Biochar

Maha Abobakr Yahya ALEZGAGI

THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF SELÇUK UNIVERSITY

THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE IN CHEMICAL ENGINEERING

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Hüseyin DEVECİ

2019, 58 Pages

In this study, utilization of biochar obtained from pyrolysis of olive pomace (OP) and co-pyrolysis of olive pomace and crude oil (OPCO) as an adsorbent for removal of Cr (VI) from aqueous solution under different conditions. The adsorption experiments were implemented in batch process. The effects of various process parameters were investigated on the adsorption efficiency. The optimum removal conditions were determined as pH 3 and 1.5, time 30 and 15 min, concentration 10 and 20 mg L^{-1}, dose 0.4 g and temperature 30 °C for OP and OPCO respectively. The properties of biochars before and after adsorption were examined with Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray (EDX) analyses. The adsorption performance of biochars were evaluated by Langmuir and Freundlich isotherm models by using different concentrations of Cr (VI) in the range of 10-80 mg L^{-1}. Langmuir isotherm fitted to experimental data with higher accuracy and a maximum adsorption capacity of 4.9 mg g^{-1} and 9 mg g^{-1} for OP and OPCO respectively. The thermodynamic parameters of adsorption (Gibbs free energy, Enthalpy and Entropy) were discussed in this study. The result was showed that the process was exothermic and spontaneous under the natural condition. The pseudo second order kinetic model gave a better fit with best correlation to the kinetic data for each adsorbent. In the light of the results, it can be said that the biochars were successfully used as low-cost and environmental friendly adsorbent for Cr (VI) removal from contaminated water.

Keywords: *Adsorption, Biochar, Cr (VI), Olive pomace, Pyrolysis*

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim boyunca ilminden faydalandığım ve yanında çalışmaktan onur duyduğum ve ayrıca tecrübelerinden yararlanırken göstermiş olduğu hoşgörü ve sabırdan dolayı değerli danışman hocam Sayın Doç. Dr. Hüseyin DEVECİ'ye, verdiği yardımları ve içten samimiyeti için değerli hocam Arş. Gör. Gülcihan GÜZEL KAYA'ya, her zaman yanımda olan, daima destek veren ve yaşamım boyunca bana tüm şartları sağlayan çok değerli aileme, canım nineme, babama, anneme, teyzeme, ablalarıma, küçük kardeşlerime ve diğer arkadaşlarıma sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Maha Abobakr Yahya ALMEZGAGI

KONYA-2019

İÇİNDEKİLER

ÖZET I
ABSTRACT II
ÖNSÖZ III
İÇİNDEKİLER IV
ŞEKİL LİSTESİ VI
ÇİZELGE LİSTESİ VII
SİMGE VE KISALTMALAR VIII
1 GİRİŞ 1
1.1 Endüstriyel ve Evsel Atık Sularda Bulunan Bazı Metal Kirleticiler 2
1.1.1 Cr (VI) 2
1.2 Adsorpsiyon 3
1.2.1 Fiziksel adsorpsiyon 4
1.2.2 Kimyasal adsorpsiyon 4
1.2.3 İyonik adsorpsiyon 6
1.3 Adsorpsiyonu Etkileyen Parametreler 6
1.4 Adsorpsiyonun Çevre Amaçlı Kullanımı 7
1.5 Düşük Maliyetli Adsorbanlar 9
1.5.1 Zeytin pirinası 10
1.6 Biochar 11
1.6.1 Piroliz 13
1.7 Adsorpsiyon İzotermleri 13
1.7.1 Langmuir izotermi 15
1.7.2 Freundlich izotermi 16
2 KAYNAK ARAŞTIRMASI 17
2.1 Biochar ile Yapılan Bazı Çalışmalar 17
2.2 Zeytin Atıkları ile Yapılan Bazı Çalışmalar 23
2.3 Eş-piroliz Biochar ile Yapılan Bazı Çalışmalar 25
3 MATERYAL VE YÖNTEM 27
3.1 Kullanılan Maddeler 27
3.2 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Cihazlar 27
3.3 Adsorban Eldesi 27
3.4 Adsorpsiyon Çalışmaları 28
3.4.1 Kullanılan çözeltilerin hazırlanması 28
3.4.2 Adsorpsiyon işlemi 28
3.4.3 Kinetik çalışma 29

3.4.4 Termodinamik çalışma 30
3.5 Yapılan Analizler 32
3.5.1 FTIR analizi 32
3.5.2 SEM analizi 32
3.5.3 EDX analizi 32
4 ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA 33
4.1 Adsorban Karakterizasyonu 33
4.1.1 FTIR 33
4.1.2 SEM 35
4.1.3 EDX 36
4.2 Adsorpsiyon Çalışmaları 37
4.2.1 Cr (VI) adsorpsiyonuna pH etkisi 37
4.2.2 Cr (VI) adsorpsiyonuna süre etkisi 38
4.2.3 Cr (VI) adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonun etkisi 39
4.2.4 Cr (VI) adsorpsiyonuna adsorban miktarı etkisi 40
4.2.5 Cr (VI) adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi 41
4.3 Adsorpsiyon İzotermleri 43
4.4 Kinetik Çalışmalar 45
4.5 Termodinamik Çalışmalar 47
4.6 Cr (VI) Giderimi İçin Kullanılan Farklı Biocharlar İçin Elde Edilen Maksimum Adsorpsiyon Kapasiteleri 49
5 SONUÇLAR VE ÖNERİLER 50
5.1 Sonuçlar 50
5.2 Öneriler 51
6 KAYNAKLAR 52
ÖZGEÇMİŞ 58

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1 Fiziksel adsorpsiyon ve sıcaklık grafiği 4
Şekil 1.2 Kimyasal adsorpsiyon ve sıcaklık grafiği 5
Şekil 1.3 Zeytin pirinası 10
Şekil 1.4 Piroliz ile biochar üretiminde biokütle kullanımı geri dönüşümü 11
Şekil 1.5 Adsorpsiyon izotermlerinin tipleri 14
Şekil 4.1 ZP'nin Cr (VI) adsorpsiyonu öncesi ve sonrası FTIR spektrumu 34
Şekil 4.2 ZPHP'nin Cr (VI) adsorpsiyonu (a) öncesi ve (b) sonrası FTIR spektrumu 34
Şekil 4.3 ZP ve ZPHP adsorbanlarının Cr (VI) adsorpsiyonu öncesi ve sonrası SEM görüntüleri 35
Şekil 4.4 ZP ve ZPHP adsorbanlarının Cr (VI) adsorpsiyonu öncesi ve sonrası EDX görüntüleri 36
Şekil 4.5 pH değerinin Cr (VI) adsorpsiyonuna etkisi 37
Şekil 4.6 Temas süresinin Cr (VI) adsorpsiyonuna etkisi 38
Şekil 4.7 Başlangıç Cr (VI) konsantrasyonunun Cr (VI) adsorpsiyonuna etkisi 39
Şekil 4.8 Adsorban miktarının Cr (VI) adsorpsiyonuna etkisi 41
Şekil 4.9 Cr (VI) adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi 42
Şekil 4.10 ZP için Langmuir izoterm grafiği 43
Şekil 4.11 ZP için Freundlich izoterm grafiği 43
Şekil 4.12 ZPHP için Langmuir izoterm grafiği 44
Şekil 4.13 ZPHP için Freundlich izoterm grafiği 44
Şekil 4.14 ZP'nin görünür birinci derece doğrusu 45
Şekil 4.15 ZP'nin görünür ikinci derece doğrusu 46
Şekil 4.16 ZPHP'nin görünür birinci derece doğrusu 46
Şekil 4.17 ZPHP'nin görünür ikinci derece doğrusu 46
Şekil 4.18 ZP için ln K_d'ye karşı 1/T grafiği 48
Şekil 4.19 ZPHP için ln K_d'ye karşı 1/T grafiği 48

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 1.1 Bazı ağır metallerin kaynakları ve toksik etkileri. 2
Çizelge 1.2 Fiziksel ve kimyasal arasındaki farklar 6
Çizelge 3.1 Kullanılan cihazlar 27
Çizelge 3.2 Cr (VI) adsorpsiyon deney şartları 28
Çizelge 4.1 Cr(VI)'nin adsorpsiyonu üzerine pH etkisi 37
Çizelge 4.2 Cr (VI) adsorpsiyonu üzerine temas süresinin etkisi 39
Çizelge 4.3 Cr (VI) adsorpsiyonu üzerine başlangıç Cr (VI) çözeltisinin etkisi 40
Çizelge 4.4 Cr (VI)'nin adsorpsiyonu üzerine adsorban miktarının etkisi 41
Çizelge 4.5 Cr (VI) adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisi 42
Çizelge 4.6 ZP ve ZPHP için Langmuir ve Freundlich izotermlerinin sabitleri ve R^2 değerleri 44
Çizelge 4.7 Görünür birinci derece ve görünür ikinci derece kinetik parametreleri 47
Çizelge 4.8 Cr (VI) adsorpsiyonu için hesaplanan termodinamik parametreler 48
Çizelge 4.9 Farklı biochar ve tarımsal atıkların Cr (VI) giderimi için maksimum adsorpsiyon kapasiteleri 49

SİMGE VE KISALTMALAR

Simgeler

ΔG^o: Standart Gibbs serbest enerji değişimi

ΔH^o: Entalpi değişimi

ΔS^o: Entropi değişimi

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

C_o: Başlangıç Cr (VI) konsantrasyon (mg L^{-1})

k_1: Görünür birinci dereceden kinetik modelinde hız sabiti (dak^{-1})

k_2: Görünür ikinci dereceden kinetik modelinde hız sabiti (g mg^{-1} dak^{-1})

T: Mutlak sıcaklık (K)

Kısaltmalar

WHO: Dünya sağlık örgütü (World Health Organization)

IBI: Uluslararası biochar girişimi (International Biochar Initiative)

CMC: Karboksimetil selüloz (carboxymethyl cellulose)

BC540: 450 ^oC'de ceviz kabukları biochar

BCKK20: Ceviz kabukları ve %wt 20 katran kumuyla piroliz ile biochar

GC: Gazlaştırmadan çıkan çar

PC: Pirolizden çıkan çar

FAZP: Fosforik asit zeytin pirinası

HPZP: Hidrojen peroksit zeytin pirinası

FTIR: Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (Fourier Transform Infrared spectroscopy)

SEM: Tarayıcı Elektron Mikroskop (Scanning Electron Microscopy)

EDX: Enerji dağıtıcı X-ışını spektroskopisi (Energy Dispersive X-ray spectroscopy)

ZP: Zeytin Pirinası biochar

ZPHP: Zeytin Pirinası ve ağır Ham Petrol ko-piroliz ile biochar

OP: Zeytin Pirinası biochar (Olive Pomace biochar)

OPCO: Zeytin Pirinası ve ağır Ham Petrol eş-piroliz ile biochar (olive pomace and crude oil)

1 GİRİŞ

Su hayatımızdaki en önemli konulardan biridir. İnsan, hayvan ve bitkiler için en önemli yaşam kaynaklarından birisidir. Uygun şekilde yönetilemeyen endüstriyel ve evsel atık sular çevreye ciddi zarar vermekte ve insanların sağlığını olumsuz yönde etkilemektedir. Su kirliliği özellikle toksik ağır metaller içeren su kirliliği kimyager, kimya mühendisleri ve çevre mühendisleri için önemli bir araştırma konusu olmuştur.

Teknolojik önemi nedeniyle ağır metaller çeşitli endüstrilerde kullanılmaktadır. Bu endüstrilerden çıkan atık ürünlerin kusursuz şekilde arıtılması hem insan hem de çevre sağlığına çok önemli olumlu katkı sağlamaktadır. Atık sulardan ağır metallerin tamamen uzaklaştırılamaması çevresel zarara neden olmaktadır. Hatta belirli bir sınırın üstünde ağır metallerin varlığı canlı organizmalara ciddi zararlar verdiği gibi insan sağlığını da olumsuz etkilemektedir. Örneğin, Cd (II), Cu (II) ve Ni (II) iyonlarının böbrek hastalıkları, karaciğer hastalıkları, dermatit veya kronik astım hastalığına neden olduğu kanıtlanmıştır (Febrianto ve ark., 2009). Cr, altı değerlikli (VI) ve üç değerlikli (III) olmak üzere iki farklı formda bulunmaktadır. Cr (VI), Cr (III)'den daha toksik olduğu için daha fazla endişe gerektirmektedir. Cr (VI)'ya maruz kalındığında sindirim sistemi ve akciğerlerde kansere, epigastrik ağrıya, mide bulantısına, kusmaya, şiddetli ishale ve hemorajiye neden olabilmektedir. Bu nedenle, atık suların bertaraf edilmeden önce içerisindeki Cr (VI)'nın uzaklaştırılması gerekmektedir (Mohanty ve ark., 2005).

Zn, Cu, Ni, Hg, Cd, Pb ve Cr toksik ağır metallerden biridir (Fu ve Wang, 2011). Ağır metaller, atom ağırlıkları 63,5 ile 200,6 arasında olan ve özgül ağırlığı 5,0'tan daha büyük olan elementlerdir (Srivastava ve Majumder, 2008). Ağır metal iyonları zararsız son ürünlere dönüşmezler. Bunlar toksik kirleticilerdir, biyolojik olarak parçalanamazlar ve hatta canlı materyalde birikme eğilimi göstermektedirler. Bu nedenle, ağır metallerin atık sudan uzaklaştırılması halk sağlığı için önemli bir konudur. Ağır metal iyonlarının varlığı, birçok yaşam formundaki toksisiteleri nedeniyle büyük bir endişe kaynağıdır. Metal kaplama, madencilik işlemleri, tabaklama, klor alkali, radyatör üretimi, eritme, alaşım endüstrileri ve akümülatörler gibi birçok endüstrinin sulu atıklarında ağır metal kirliliği bulunmaktadır (Fu ve Wang, 2011).

1.1 Endüstriyel ve Evsel Atık Sularda Bulunan Bazı Metal Kirleticiler

Aşağıdaki Çizelge 1.1'de bazı ağır metallerin kaynakları ve riskleri verilmektedir (Lakherwal, 2014). Bu kirlilikler uygun yöntemlerle giderilmediğinde hem çevre hem de canlılar için büyük tehlike oluşturmaktadır.

Çizelge 1.1 Bazı ağır metallerin kaynakları ve toksik etkileri.

Metal	Kaynaklar	Etkiler
Krom (Cr)	Çelik ve tekstil endüstrisi	Cilt döküntüleri, solunum problemleri, zayıflamış bağışıklık sistemleri, böbrek ve karaciğer hasarı, genetik materyalin değiştirilmesi, akciğer kanseri vb.
Bakır (Cu)	Su boruları, kadmiyum su ısıtıcıları, ultra yeşil renk üretmek için bakır kullanarak donmuş yeşillikler ve konserve yeşillikleri, sıcak su ısıtıcıları, hormon hapları, tarım ilacı, böcek öldürücüler, mantar öldürücüler, bakır takı, bakır pişirme tencere	Ruhsal bozukluklar, romatoid artrit, hipertansiyon, bulantı/kusma, hiperaktivite, şizofreni, uykusuzluk, otizm, kekeme, doğum sonrası psikoz, karaciğerde iltihaplanma ve genişleme, kalp sorunu vb.
Nikel (Ni)	Gümüş rafinerilerin atık suları, galvanik, çinko bazlı döküm ve akü endüstrileri.	Dermatit, miyokardit, ensefalopati, pulmoner fibrozis, akciğer kanseri, baş ağrısı, baş dönmesi, mide bulantısı ve kusma, göğüs ağrısı, hızlı solunum vb.

1.1.1 Cr (VI)

Cr, çeşitli endüstriyel atık suların atılması nedeniyle doğal sulara karışan yaygın bir kirleticidir. Öte yandan, Cr bazlı katalizörler hidrokarbonların seçici oksidasyonu dahil çeşitli kimyasal işlemlerde de kullanılır. Dünya Sağlık Örgütü (WHO) içme suyu kurallarına göre, toplam Cr için izin verilen maksimum sınır 0.05 mg L^{-1}'dir (Owlad ve ark., 2009).

Krom, periyodik cetvelde Cr sembolü ile gösterilen ve atom numarası 24 olan kimyasal bir elementtir. Yüksek erime noktasına sahip çelik gri, parlak, sert bir metaldir. Çevrede çeşitli şekillerde Cr bulunmaktadır. En yaygın formlar Cr (0), Cr (III) ve Cr (VI) 'dır (Owlad ve ark., 2009). Cr (III) çevrede doğal olarak bulunur ve temel bir besindir. Cr (VI) ve Cr (0) genellikle endüstriyel işlemlerle üretilir. Cr (0) formundaki metal Cr çelik yapmak için kullanılır. Cr (VI) ve Cr (III) krom kaplama, boyalar ve pigmentler, deri tabaklama ve ahşap koruma için kullanılır. Cr (VI) çevrede hareketlidir ve çok toksiktir. Cr (VI) hücre duvarına kolayca nüfuz edebilmekte ve çeşitli kanser hastalıklarının kaynağı olarak hücrenin kendisinde zararlı etkisini gösterebilmektedir (Barnowski ve ark., 1997; Gil ve ark., 2006).

Maksimum kirletici seviyesinin üzerindeki kısa süreli maruz kalma seviyelerinde, Cr (VI) cilt ve mide tahrişine veya ülserasyona neden olur. Maksimum kirletici maddenin üzerindeki seviyelerde uzun süreli maruz kalma dermatit, karaciğere zarar, böbrek dolaşımı, sinir dokusu hasarı ve yüksek dozlarda ölüme neden olabilmektedir (Kotaś ve Stasicka, 2000; Owlad ve ark., 2009). Öte yandan Cr (III), Cr (VI)'dan daha az toksiktir ve nötr pH'da neredeyse çözünmez (Mohanty ve ark., 2005). Cr (III), insan sağlığı korumak ve insan vücudundaki glikoz, kolesterol ve yağın normal metabolizmasının korunmasına yardımcı olmak için mikro besin maddesi olarak temel bir element olarak listelenmiştir (Kimbrough ve ark., 1999). Sadece yüksek konsantrasyonlarda zehirlidir. Bu nedenle, Cr (VI) 'nın Cr (III)' e çıkarılması veya indirgenmesi, Cr (VI) ile kirlenmiş su ve atık suyun arıtılması için önemli bir işlemdir. Atık sulardan Cr (VI) uzaklaştırmada adsorpsiyon, biyosorpsiyon, indirgeme ve fıltrasyon, ters ozmoz, iyon değişimi, köpük yüzdürme, elektroliz ve yüzey adsorpsiyonu gibi çeşitli yöntemler yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Benito ve Ruiz, 2002; Rubio ve ark., 2002; Yoon ve ark., 2009; Landaburu-Aguirre ve ark., 2010; Fu ve Wang, 2011).

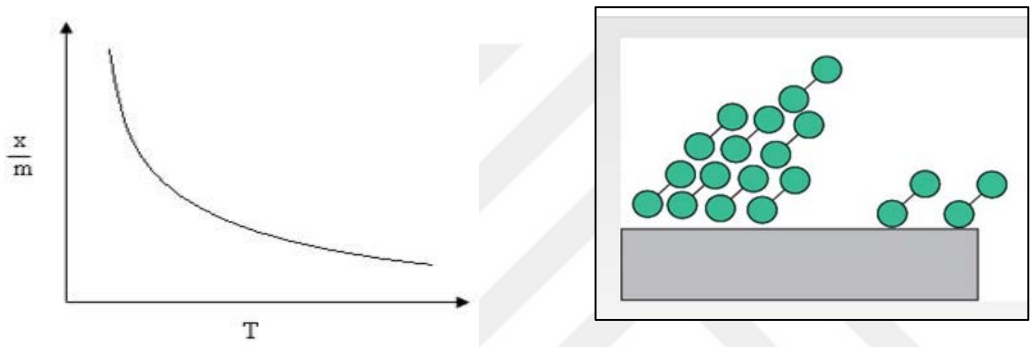
1.2 Adsorpsiyon

Tüm katı maddelerin yüzeylerine temas ettikleri gaz veya sıvı moleküllerini çekme kabiliyeti vardır. Gazları veya çözünmüş maddeleri adsorbe etmek için kullanılan katılara adsorban denir (Rouquerol ve ark., 2013). Adsorpsiyon, ağır metallerin sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında etkili olduğu bilinen fiziko-kimyasal arıtım süreçlerinden birisidir. Adsorpsiyon günümüzde ağır metallerin atık sulardan arıtımı için etkili ve ekonomik bir yöntem olarak kabul edilmektedir. Adsorpsiyon prosesi, tasarım ve proseste esneklik sağlamaktadır ve birçok durumda yüksek kalitede arıtılmış atık su üretmeye izin vermektedir. Ayrıca adsorpsiyon işlemleri bazı durumlarda tersinir olabildiği için adsorbanlar uygun desorpsiyon prosesi ile rejenere edilebilmektedir. Bundan dolayı adsorpsiyon, atık sulardan ağır metallerin uzaklaştırmasında kullanılan en verimli yöntemlerden biri olarak bilinmektedir.

Adsorbsiyon işlemi, adsorbat ile adsorban madde arasındaki çekim kuvvetlerinin türüne bağlı olarak fiziksel, kimyasal ve iyonik adsorpsiyon olmak üzere üç değişik şekilde gerçekleşmektedir.

1.2.1 Fiziksel adsorpsiyon

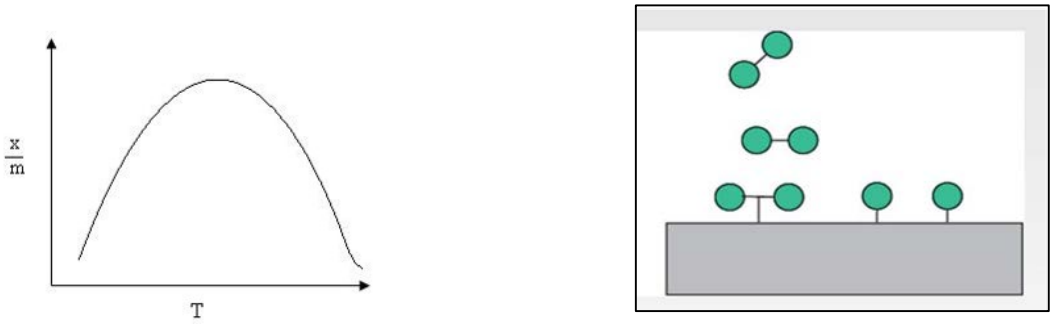
Adsorbat ve adsorban arasındaki etkileşimin zayıf Van der waals çekim kuvvetleri ile gerçekleştiği adsorpsiyona fiziksel adsorpsiyon veya fizisorpsiyon denmektedir. Fiziksel adsorpsiyon, adsorban üzerinde çok katmanlı adsorbat oluşumu ile gerçekleşmektedir. Düşük adsorpsiyon entalpisine sahiptir, yani adsorpsiyonun ΔH^o değeri 20-40 kJ mol^{-1} civarındadır. Fiziksel adsorpsiyon, adsorbatın kaynama noktasının altında bir sıcaklıkta gerçekleşmektedir. Şekil 1.1'de de görüldüğü gibi sıcaklık arttıkça fiziksel adsorpsiyon azalmaktadır.



Şekil 1.1 Fiziksel adsorpsiyon ve sıcaklık grafiği

1.2.2 Kimyasal adsorpsiyon

Adsorbat ve adsorban arasında mevcut olan çekim gücü kimyasal etkileşimleri sonucu oluşuyorsa gerçekleşen işlem kimyasal adsorpsiyon veya kemisorpsiyon olarak adlandırılmaktadır. Kimyasal adsorpsiyon, adsorban üzerinde adsorbatın tek katmanının oluşumu ile gerçekleşir. Yüksek adsorpsiyon entalpisine sahiptir, adsorpsiyonun ΔH^o değeri 40-400 kJ mol^{-1} civarındadır. Kimyasal adsorpsiyon, her sıcaklıkta gerçekleşebilmektedir. Şekil 1.2'de de gösterildiği gibi sıcaklık artışları ile kimyasal adsorpsiyon önce artmaktadır ve daha sonra azalmaktadır.



Şekil 1.2 Kimyasal adsorpsiyon ve sıcaklık grafiği

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki farklar Çizelge 1.2'de verilmiştir (Doğan, 2017). Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon karşılaştırıldığında;

a. Fiziksel adsorpsiyon, nispeten düşük bir özgüllük derecesine sahip genel bir olayıdır.

b. Kimyasal olarak adsorplanmış moleküller adsorban yüzeyindeki aktif kısımlara bağlanır ve adsorpsiyon tek bir tabaka ile sınırlanır. Yüksek basınçlarda, fiziksel adsorpsiyon genellikle çok katmanlı olarak oluşur.

c. Fiziksel olarak adsorplanmış bir molekül kimliğini korur ve desorpsiyon üzerinden sıvı halinde orijinal formunda geri döner. Kimyasal olarak adsorplanmış bir molekül reaksiyona veya ayrışmaya maruz kalırsa, kimliğini kaybeder ve desorpsiyon ile geri kazanılamaz.

d. Kimyasal adsorpsiyon enerjisi, karşılaştırılabilir bir kimyasal reaksiyondaki enerji değişimi ile aynı büyüklüktedir. Fiziksel adsorpsiyon her zaman ekzotermiktir, ancak ilgili enerji genellikle adsorptifin yoğunlaşma enerjisinden çok daha büyük değildir.

e. Bir aktivasyon enerjisi genellikle kimyasal adsorpsiyona katılır ve düşük sıcaklıkta sistem, termodinamik dengeye ulaşmak için yeterli termal enerjiye sahip olmayabilir. Fiziki emilim sistemleri genellikle oldukça hızlı bir şekilde denge kazanır, ancak taşıma işlemi hız belirleyici ise dengelenme yavaş olabilir (Rouquerol ve ark., 2013).

Çizelge 1.2 Fiziksel ve kimyasal arasındaki farklar

Özellik	Fiziksel adsorpsiyon	Kimyasal adsorpsiyon
Sıcaklık	Düşük sıcaklıklarda gerçekleşir	Genellikle yüksek sıcaklıklarda gerçekleşir
Etkin kuvvetler	Van der Waals	Kimyasal bağ
Adsorpsiyon ısısı	Düşük	Yüksek
Tersinirlik	Tersinir	Tersinmez
Desorpsiyon	Kolay	Zor
Yüzeyin örtülmesi	Tek ya da çok tabakalı	Tek tabakalı
Enerji	Adsorbsiyon için gerekli enerji 20-40 kJ mol^{-1}	Adsorbsiyon için gerekli enerji 40-400 kJ mol^{-1}

1.2.3 İyonik adsorpsiyon

Adsorbat ve adsorban arasındaki mevcut olan çekim gücü elektrostatik kuvvetleri ile sağlanıyorsa gerçekleşen işleme iyonik adsorpsiyon denmektedir.

1.3 Adsorpsiyonu Etkileyen Parametreler

pH: Adsorban tipine, çözelti içindeki davranışına ve adsorbe edilen iyonların türüne bağlı olarak pH değişimleri adsorpsiyonu etkilemektedir. Ortamın pH değeri, farklı adsorbanlar üzerindeki metal iyonlarının adsorplanmasında önemli bir etkiye sahiptir. Bu durum kısmen hidrojen ve hidroksil iyonlarının kendisinin güçlü bir rakip adsorbat olmasından ve çözeltideki metal iyonlarının kimyasal özelliklerinden kaynaklanmaktadır (Kobya ve ark., 2005).

Çalkalama süresi: Kesikli adsorpsiyon deneylerinde, metal iyonlarının uzaklaştırılabilmesi için gereken optimum temas süresinin belirlenmesi, adsorpsiyon proseslerindeki en önemli faktörlerden biridir. Denge süresi, bir atık su arıtma sisteminin seçilmesinde önemli parametrelerden biridir. Metallerin yüzde adsorpsiyon verimi, metallerin adsorpsiyonu için mevcut olan adsorbanın daha geniş bir yüzey alanına sahip olması nedeniyle başlangıçta daha yüksektir. Zamanla aktif bölgelerin mevcudiyetinin azaltılması ile çözelti içinde kalan metal iyonları ile rekabet yoğunlaştığı için adsorpsiyon yavaşlamaktadır (Abdel-Ghani ve El-Chaghaby, 2014).

Sıcaklık: Sıcaklık, adsorpsiyonun ekzotermik veya endotermik bir işlem olup olmadığının bir göstergesi olan önemli bir faktördür. Adsorpsiyon endotermik bir işlem ise, adsorpsiyon kapasitesi artan sıcaklıkla artmaktadır. Bu durum adsorban yüzeyindeki aktif

kısımların artışından ve adsorbe edilen moleküllerinin daha yüksek sıcaklıktaki hareketliliğinden kaynaklanmaktadır. Eğer adsorpsiyon ekzotermik bir işlem ise, adsorpsiyon kapasitesi artan sıcaklıkla azalmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda adsorbe edilen moleküller ile adsorban yüzeyindeki aktif bölgeler arasındaki çekim kuvvetleri azaldığı için adsorpsiyon kapasitesi azalmaktadır (Seow ve Lim, 2016).

Adsorban miktarı: Adsorban miktarı adsorpsiyonu etkileyen faktörlerden biridir. Yapılan çalışmalar adsorban miktarı arttıkça genellikle adsorpsiyon kapasitesinin arttığını göstermektedir. Adsorban yüzey alanındaki artış, adsorban-adsorbat arasında oluşan bağlanmayı kuvvetlendirdiği için adsorban miktarının arttırılması adsorpsiyon kapasitesini arttırmaktadır.

Adsorbat konsantrasyonu: Metal başlangıç konsantrasyonundaki bir artış, konsantrasyon gradyanının itici gücündeki artıştan dolayı adsorban üzerindeki metallerin adsorpsiyon kapasitesinde bir artışa yol açmaktadır. Bazı çalışmalarda, ilk metal konsantrasyonunun arttırılmasıyla, metal giderim verimliliğinin de arttırıldığı, daha yüksek başlangıç konsantrasyonlarında metal adsorpsiyon kapasitesinde bir düşüş olduğu belirtilmiştir (Enniya ve ark., 2018).

Partikül büyüklüğü: Adsorban maddenin partikül büyüklüğü, adosorpsiyon araştırmasında dikkate alınması gereken bir diğer önemli faktördür. Adsorban ve çözeltideki metal iyonları arasındaki etkileşimde temas yüzeyi önemli bir rol oynamaktadır. Partikül büyüklüğünün azalması adsorbanın yüzey alanında artış sağlayacağı için adsorpsiyon kapasitesi artmaktadır (Sulaiman, 2015).

1.4 Adsorpsiyonun Çevre Amaçlı Kullanımı

İnsan faaliyetleri, çevreyi ve doğayı birçok yönden olumsuz yönde etkilemektedir. İstenmeyen atık suların kaynağını, genellikle kimyasal işlemler sırasında açığa çıkan atıklar oluşturmaktadır. Su günlük faaliyetler üzerinde önemli etkiye sahip olduğu için çevrenin ve su kaynaklarının kirlenmesine ve temiz su kaynaklarının tükenmesine karşı dikkatli olmamız gerekmektedir.

Yeryüzünün % 71'ini su kaynakları oluşturmaktadır. Bu kaynakların büyük bir kısmı, denizler ve okyanuslardan oluşan tuzlu su kaynaklarıdır (Poulopoulos ve Inglezakis, 2006). Su

dünyadaki yaşamı sürdürmek için hayati bir önem sahiptir. Yiyecek, ev içi vb. günlük talebi karşılamak için herkesin her gün taze suya ihtiyacı vardır. Tatlı su, tarım, inşaat, ulaşım, kimya endüstrisi ve diğer birçok insan aktivitesinde kullanılmaktadır.

Ne yazık ki, gezegenin çoğu su ile kaplı olmasına rağmen, bu suyun yalnızca küçük bir kısmı tatlı su olarak bulunmaktadır. Toplamın yaklaşık % 97,5'i tuzlu su formundaki okyanuslardır ve içme, sulama veya endüstriyel kullanım için uygun değildir (Poulopoulos ve Inglezakis, 2006).

Kalan %2,5 ise tatlı sudur. Ancak, bu küçük miktarlara bile kolayca ulaşılamaz veya kullanılamaz. Çünkü bu kaynakların bir kısmı kutuplarda ve dağ tepelerinde buz olarak depolanmaktadır. Kalanların önemli bir kısmı ise derinlerdeki yer altı sularıdır ve bunların çıkarılması ise çok zordur. Gezegenin suyunun %1'inden azı insan tüketimi için uygun olup dünyadaki 1,2 milyardan fazla insan güvenli içme suyuna erişememektedir (Poulopoulos ve Inglezakis, 2006).

Tatlı su saflaştırılmaktadır ve doğada hidrolojik döngü boyunca yeniden tahsis edilmektedir. Günümüzde, bu doğal süreç insan faaliyetleri nedeniyle ve özellikle de düşüncesiz su israfı ve çeşitli kirleticilerin su ortamına deşarjı nedeniyle yetersizdir. İnsanların bu faaliyetleri sadece tatlı su kaynaklarını değil deniz yaşamını da tehdit etmektedir. Dahası, giderek artan bir dünya nüfusu ile yakın gelecekte özellikle yoğun nüfuslu veya endüstriyel bölgelerde durumun daha da kötüleşmesi beklenmektedir. Bu alanlar büyük miktarda taze su tüketmekte ve aynı zamanda büyük miktarda atık su üretmekte ve çevreye salmaktadır.

Su kalitesinde bozulma, su kirliliği veya kirlenmeye bağlanabilir. Su kirliliği, genel olarak su kalitesini canlı organizmalar üzerinde olumsuz etkisi olan herhangi bir fiziksel, kimyasal veya biyolojik değişim olarak tanımlanmaktadır. Daha katı anlamda, kirlilik, herhangi bir maddenin çevreye aktarılması olarak tanımlanabilir. Bununla birlikte, sıfır seviyeli kirlilik ekonomik ve teknik olarak pratik olmadığı için her kirletici için bir tolerans sınırı vardır.

Su kalitesini bozan kirleticilerden biri de inorganik kirleticilerdir. İnsan faaliyetleri tarafından salınan metaller, ametaller ve asitler/bazlar, milyonda bir (ppm) konsantrasyonlarında bile olsa toksik olduklarından su kalitesini ciddi şekilde bozmaktadır. Ağır metallerin insan sağlığı ve sudaki yaşam için son derece tehlikeli olduğu bilinmektedir. Ancak daha da kötüsü, bu maddelerin doğal muamele döngüsü olmadığı için ağır metaller çevrede bozulmadan kalmakta ve son olarak besin zincirinde birikmektedir (biyobirikim) (Poulopoulos ve Inglezakis, 2006). Ağır metaller en önemli su kirleticilerinden biridir.

Madencilik işlemlerinden, metal kaplama tesislerinden, elektrik üretim tesislerinden, elektronik cihaz üretim birimlerinden ve tabakhanelerden işlemlerinden kaynaklanan atık akışları yerel deşarj limitlerini aşan konsantrasyonlarda ağır metaller içerebilmektedir. Bu atık akışları Cr, Cd, Pb, Hg, Ni ve Cu gibi toksik ağır metalleri içermektedir. Özel veya ileri arıtım işlemleri olmadan kolayca giderilememektedirler (Owlad ve ark., 2009).

1.5 Düşük Maliyetli Adsorbanlar

Adsorbat-adsorban özelliklerine göre adsorbanların seçimi, yüksek bir adsorpsiyon verimi elde etmek için en önemli parametlerden biridir. Seçim yapılırken bulunabilirlik, düşük maliyet, toksik olmaması, aşındırıcılık, yüksek kapasite ve kolay rejenerasyon adımlarıyla minimum kayıp dikkate alınmalıdır. Gözeneklilik ve yüzey alanı gibi adsorban özellikleri, adsorpsiyon kapasitesini önemli ölçüde etkilemektedir. İyi bir adsorban, genellikle yüksek gözenekliliğe ve adsorbatlar için daha fazla alan sağlayan daha geniş bir yüzey alanına sahiptir. Adsorbanların çoğu, yüzey alanını ve adsorpsiyonun kinetiğini arttıran yapıda gözeneklidir, bu nedenle adsorpsiyon dengesi için daha az zaman gerekmektedir (Bhandari, 2017).

Aktif karbonun, metal iyonları, boyalar, fenoller ve çeşitli diğer organik ve inorganik bileşikler ve biyo-organizmalar gibi çeşitli kirletici türlerini giderebilen çok yönlü bir adsorban olduğu bilinmektedir. Ancak, daha yüksek maliyetler nedeniyle kullanımı bazen kısıtlanmaktadır. Aktif karbonun yüksek maliyeti nedeniyle, kullanılmış aktif karbonun yenilenmesi için girişimlerde bulunulmaktadır. Bu amaçla kimyasal ve termal rejenerasyon yöntemleri kullanılmaktadır. Bununla birlikte, bu prosedürler çok ucuz değildir ve ayrıca ilave atıklar üretmekte ve adsorbanın kaybedilmesine neden olmaktadır. Bu nedenle, maliyet faktörlerinin büyük bir rol oynadığı durumlarda, bilim adamları su kirliliğinin kontrolü için düşük maliyetli adsorbanlar aramaktadırlar. Bu amaçla çeşitli materyaller araştırılmıştır. Bu materyaller üç ana sınıfa ayrılmaktadır: (i) doğal malzemeler (ii) tarımsal atıklar ve (iii) endüstriyel atıklar. Bu malzemeler aktif karbonlara kıyasla genellikle ücretsiz veya düşük maliyetli olarak temin edilebilir (Bhatnagar ve Minocha, 2006).

Birçok çalışmada tarımsal atıkların Cr (VI) sulu çözeltiden giderimi için adsorban olarak kullanıldığı görülmüştür. Düşük maliyetli tarımsal atıklardan elde edilen adsorban malzemeler, Cr iyonlarının atık sulardan etkili bir şekilde çıkarılması ve geri kazanılması için etkili bir şekilde kullanılabilmektedir.

Düşük ağır metal konsantrasyonlarında, kimyasal çökeltme, membran filtrasyonu, elektroliz, iyon değişimi, karbon adsorpsiyonu gibi geleneksel teknikler uygun maliyetli ve uygun değildir (Demirbas, 2008). Düşük maliyetli biyosorbentler, yüksek metal konsantrasyonları için oldukça elverişlidir (Chaiyasith ve ark., 2006). Cr içeren atık suların arıtılması için yaygın olarak çeşitli biyosorbanlar kullanılmıştır (Agrafioti ve ark., 2014; Han ve ark., 2016; Kahraman ve Pehlivan, 2017).

1.5.1 Zeytin pirinası

Zeytin pirinası, zeytin meyvesinin herhangi bir kimyasal işlem görmeden sıkılmasıyla elde edilen zeytinyağı üretim işleminden sonra geri kalan endüstriyel bir yan üründür.

Tarım ülkesi olan Türkiye, bol miktarda tarımsal atık ve mahsul kalıntısı kaynağına sahiptir. Türkiye, zeytin (yılda 600-700 kt) ve zeytin pirinasına (yılda 100-120 kt) sahip olan ülkelerden biridir. Burada, "zeytin pirinası" terimi, soğuk preslenmiş zeytinlerden solvent ekstraksiyonu sonucu açığa çıkan katı tortu anlamına gelmektedir (Tekin ve Dalgıç, 2000).

Zeytinyağının üretimi sonucu sulu bir faz (% 50), yağlı bir faz (% 30) ve katı bir tortu (% 20) oluşmaktadır. Sadece az miktarda hayvan gıdalarında, doğal gübre, yanıcı ve katkı maddesi olarak kullanılan pirinanın geri kalan büyük bir kısmı ise kullanılmadan atılmaktadır (Pagnanelli ve ark., 2003). Pirina alternatif olarak düşük maliyetli bir doğal adsorban olarak kullanılabilmektedir (Gharaibeh ve ark., 1998; Nuhoglu ve Malkoc, 2009). Şekil 1.3'te zeytin pirinanın görseli verilmiştir.

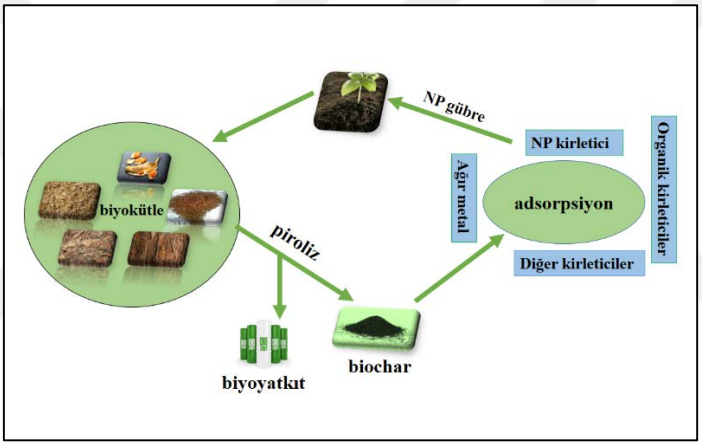


Şekil 1.3 Zeytin pirinası

1.6 Biochar

Biochar, az veya hiç oksijen olmayan ortamda piroliz veya "kömürleştirme" işlemi ile biyokütlenin ısıtılmasıyla elde edilen karbon bakımından zengin bir katıdır (Sohi, 2012).

Biochar karbon bakımından zengindir, yüzeyleri gözeneklidir ve piroliz teknolojisine bağlı olarak farklı fiziksel ve kimyasal özellikler gösterir. Hammaddeler, dünyadaki en bol bulunan yenilenebilir kaynaklardan biri olan tarımsal biyokütleden elde edilebilmektedir. Biocharın biokütleden piroliz ile elde edilmesi ve geri kazanması Şekil 1.4'te gösterilmiştir (Tan ve ark., 2015).



Şekil 1.4 Piroliz ile biochar üretiminde biokütle kullanımı geri dönüşümü

Biyolojik maddeler, mineral oksitler, aktif karbon veya polimer reçineleri adsorpsiyon işleminde çalışılmıştır. Genellikle su arıtımı için evrensel bir adsorban olarak düşünülen aktif karbon, sıklıkla biyokütle veya kömürden yapılır (Mohan ve Pittman Jr, 2007). Aktif karbon, kirleticileri sudan uzaklaştırmak için idealdir, fakat maliyeti de pahalıdır. Öte yandan, biochar daha az yatırım gerektirmektedir. Tipik biochar aktif karbondan daha az karbonizedir. Biyokütleden çıkan kül ile birlikte yapısında daha fazla hidrojen ve oksijen kalmaktadır. Biocharlar hidrokarbonları, diğer organik maddeleri ve bazı inorganik metal iyonlarını adsorplayabilmektedir (Hale ve ark., 2012; Mohan ve ark., 2012).

Cr, Cu, Pb, Cd, Hg, Fe, Zn ve As iyonları ile önemli biyochar adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Aktif karbon uzun zamandır metal iyonlarını uzaklaştırmak için kullanılmıştır.

Aktif karbonun rejenerasyonu oldukça zordur. Bu aktif karbonu atık su arıtımı için pahalı yapar, bu yüzden gelişmekte olan ülkelerde aktif karbon kullanımı daha problemlidir.

Biochar,% 15-25 verimde biyo-yağ üretiminin bir yan ürünüdür. Biyo-yağ üretiminin yaygınlaşmasıyla, ortaya çıkan kömürün su arıtma işlemlerinde kullanımının artacağı düşünülmektedir. Yavaş piroliz, lignoselülozik atıkları biocharlara dönüştürmektedir. Endüstriyel atık su ve yeraltı / yüzey sularından metal iyonu giderim proseslerinde maliyetleri azaltmak için biocharlar tercih edilmektedir (Mohan ve ark., 2014).

Biochara olan artan ilgi, bilim araştırmaları ve mühendislik uygulamaları için çok disiplinli çalışmaları başlatmıştır. Yapılan çok sayıda çalışmada, küresel ısınmanın azaltılması, toprağın değiştirilmesi, mahsul veriminin arttırılması ve karbon depolanması konusunda biochar kullanımının yararı vurgulanmıştır (Whitman ve ark., 2011; Abit ve ark., 2012; Mao ve ark., 2012; Sohi, 2012; Khare ve Goyal, 2013; Verheijen ve ark., 2014). Ayrıca, kirletici maddeleri sulu çözeltilerden çıkarmak için biochar kullanımında da büyük ilgi vardır.

Biocharlar –COOH, -OH gibi çeşitli fonksiyonel gruplara sahiptir. Bu fonksiyonel grupların davranışı, çözeltinin pH'ının artmasıyla birlikte değişir. Düşük pH'da, biyocharlar üzerinde mevcut bu fonksiyonel grupların çoğu protonlanır ve pozitif yüklü biçimde sunulur. Düşük pH için, biochar yüzeyi pozitif olarak yüklenir ve anyonların adsorpsiyonunu kolaylaştırır. pH değerinin artmasıyla biochar yüzeyi negatif olarak yüklenmiştir. Bu nedenle, daha yüksek pH aralığında katyonlar biochar yüzeyi ile kolayca yakalanabilir. Bu etkiler, metal adsorpsiyonu öncesi ve sonrasında fonksiyonel biochar gruplarındaki değişiklikler ile kanıtlanabilir (Tan ve ark., 2015).

Biocharın yüzey alanı ve gözenekli yapısı ağır metallerin adsorpsiyonunu da etkilemektedir (Tan ve ark., 2015). Oksijen içeren fonksiyonel grup, biochar üzerindeki metal adsorpsiyonundan sorumlu birincil faktör olarak kabul edilmektedir. Ek olarak, hammadde ve piroliz koşullarının özellikleri de metallerin biochar üzerine adsorpsiyonunun özelliklerini ve mekanizmalarını etkilemektedir (Ding ve ark., 2014).

IBI (Uluslararası Biochar Girişimi), karbon içeriğine göre biocharı üç başlıkta sınıflandırmıştır. 1. sınıf biochar % 60 veya daha fazla karbon, 2. sınıf biochar % 30 - 60 karbon ve 3. sınıf biochar % 10 - 30 karbon içermektedir (Mohan ve ark., 2014).

1.6.1 Piroliz

Piroliz, malzemelerin oksijen yokluğunda veya tam yanma için gerekenden önemli ölçüde daha az oksijen mevcut olduğunda termal ayrışmasıdır. Piroliz, biyokütlenin buharla veya hava ile reaksiyona girdiği gazlaştırmadan farklıdır. Piroliz işlemleri sürekli olarak geliştirilmiştir ve kok ve kömür üretimi için yaygın olarak kullanılmaktadır.

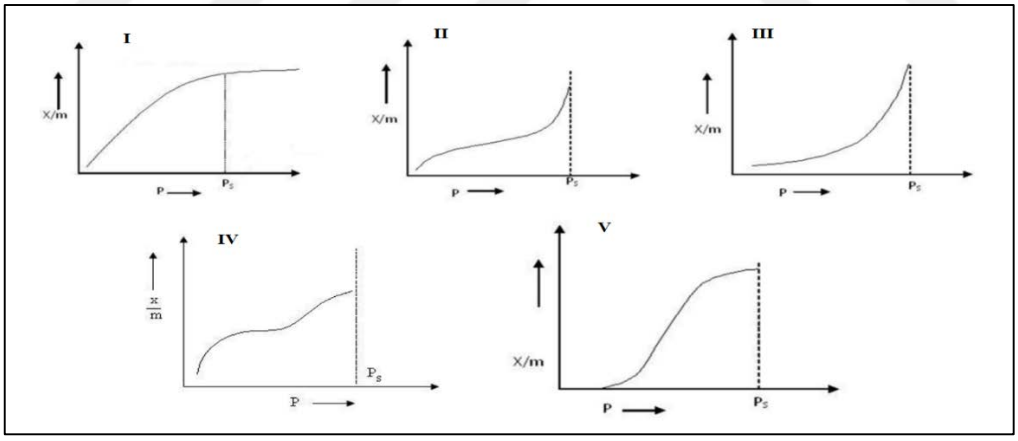
Yavaş piroliz biochar üretiminde en sık ve yaygın kullanılan teknolojidir. Çünkü az süre biohar üretimi için tercih edilmektedir. Literatürde %15-89 yavaş piroliz ile biochar üretilmektedir. Kömür üretmek için binlerce yıldır yavaş piroliz kullanılmaktadır (Tong ve ark., 2011; Yao ve ark., 2011; Tan ve ark., 2015).

1.7 Adsorpsiyon İzotermleri

Adsorplayıcı ile dengede bulunan adsorplanan madde miktarını, adsorplanan madde derişimine ya da basıncına bağlayan grafiğe adsorpsiyon izotermi denir. İzoterm, sabit sıcaklıkta denge koşullarının bir grafiğidir. Bir adsorpsiyon en iyi şekilde izotermlerden anlaşılabilir. İzotermlerden adsorpsiyon kapasitesi hesaplanabilirken adsorpsiyon hızı hakkında bilgi edinilemez. Adsorban tarafından tutulan maddenin miktarı, tutulan maddenin konsantrasyonunun (C) ve sıcaklığın (T) birer fonksiyonudur. Genellikle tutulan maddenin büyüklüğü sabit bir sıcaklıkta konsantrasyonun bir fonksiyonu olarak belirlenir ve sonuç, adsorpsiyon izotermi olarak adlandırılır (Doğan, 2017). 1945'te Buunauer, adsorpsiyonu sırasında görülen farklı davranış şekillerini Şekil 1.5'te gösterilen beş genel formdan birine sınıflandırmasını önermiştir (Masel, 1996).

- **Tip I izotermi - Langmuir tipi**
    - Artan konsantrasyonla ilk adsorpsiyon aşamasında hızlı yükselme ve tek tabakalı bir kaplama elde edilir.
    - Bu tip Adsorbat ve adsorban arasında kuvvetli çekici etkileşime güçlü, ancak adsorbat kendileri arasında zayıf etkileşime sahip olan sistem için kimyasal adsorpsiyonunda oluşmaktadır.
    - İnce gözenekli yapıya sahip katı maddeler için geçerlidir.

- **Tip II izoterm - gözenekli olmayan katı üzerinde tipik fiziksel adsorpsiyon**
  - Tip II Adsorpsiyon İzotermi, Langmuir adsorpsiyon modelinden büyük sapma gösterir. İzotermdeki orta düz bölge, tek tabaka oluşumuna karşılık gelir.
  - Adsorbat molekülleri, çok katmanlı bir adsorpsiyona yol açan güçlü karşılıklı etkileşimlere sahiptir.
- **Tip III ve IV izotermler**
  - Düşük basınç değerlerinde Tip II'ye oldukça benzerdir. Bu, tek tabakanın ve ardından çok tabakanın oluşumunu açıklar. İzotermdeki orta düz bölge, tek tabaka oluşumuna karşılık gelir.
  - Adsorbat molekülleri arasındaki etkileşimin adsorbat ve adsorban arasındakilerden daha güçlü olduğu sistemlerdir.
  - Moleküllerin alımı başlangıçta ve yüzey kaplaması yeterli oluncaya kadar yavaştır, bu nedenle adsorbe edilen ve serbest moleküller arasındaki etkileşimler prosese hakim olmaya başlar (Masel, 1996; Gawande ve ark., 2017).
- **Tip V izoterm**
  - Tip V grafiğinin açıklaması Tip IV'e benzerdir.



Şekil 1.5 Adsorpsiyon izotermlerinin tipleri

Adsorpsiyon izotermleri, biochar yüzeyine adsorbe edilmiş Cr (VI) iyonlarının miktarı ile Cr iyonlarının konsantrasyonu arasındaki ilişkiyi denge halindeki sulu fazda araştırmak için kullanılmıştır. Araştırıcılar Langmuir, Freundlich, Branur Emet Teller (BET), Temkin, Dubinin Radushkevich (D-R), Redlich-Peterson, Toth, Halsey ve Henderson gibi birçok adsorpsiyon izotermi geliştirmişlerdir. Cr (VI) iyonlarının deneysel adsorpsiyon verilerinin değerlendirmede en sık kullanılan izotermler Langmuir ve Freundlich izotermleridir.

1.7.1 Langmuir izotermi

Langmuir 1918 yılında kinetik bir bakış açısına dayalı düz bir yüzeye uyumlu bir adsorpsiyon teorisini öneren ilk kişi olmuştur (Do, 1998).

Langmuir izoterm modeli, bağlanma alanlarında adsorbe edilen moleküller arasında hiçbir etkileşim olmadan ve adsorban yüzeyinde göç etmediği bir tek tabakalı adsorpsiyonu öngörmektedir (Saleh, 2015).

Bu model adsorpsiyonun homojen bir şekilde gerçekleştiğini ve adsorban yüzeyindeki aktif merkezlerin benzer enerjiye sahip olduğunu göstermektedir (Bansal ve ark., 2009).

Langmuir izoterm eşitliği, denklem (1.1)'de verilmiştir.

$$q_e = \frac{b\, q_m\, C_e}{(1 + b\, C_e)} \tag{1.1}$$

Denklemin lineer hali denklem (1.2)'de verilmiştir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m}\, C_e + \frac{1}{b\, q_m} \tag{1.2}$$

Langmuir izoterminin, boyutsuz bir sabit olan ayırma faktörü ya da denge parametresi (R_L) denklem (1.3)'te tanımlanır (Weber ve Chakravorti, 1974).

$$R_L = \frac{1}{(1 + bC_o)} \tag{1.3}$$

q_e: Dengedeki adsorban başına adsoebe edilen madde miktarı (mg g^{-1})

C_e: Dengedeki madde konsantrasyonu (mg L^{-1})

q_m: Adsorpsiyon kapasitesini ifade eden Langmuir sabiti (mg g^{-1})

b: Adsorpsiyon enerjisiyle bağlantılı olan Langmuir sabiti (L mg^{-1})

R_L: Langmuir boyutsuz sabit ayırma faktörü

1.7.2 Freundlich izotermi

Freundlich denklemi, denge verilerini tanımlamak için kullanılan en eski ampirik denklemlerden biridir (Do, 1998).

Freundlich modeli doğrusal olmayan bir modeldir ve adsorbat ile adsorbanın aktif bölgeleri arasındaki etkileşimin detaylarını açıklamaktadır (Muthukumaran ve ark., 2016)

Bu denklem, adsorpsiyon sistemlerinde adsorban yüzeyindeki enerjinin heterojen bir şekilde dağıldığını göstermektedir. Başka bir ifade ile adsorban yüzeyinde adsorplama işlevini yerine getiren bölgelerin her biri farklı farklı adsorplama potansiyeline sahip olup, her bir alanın kendi içerisinde homojen yapıda olduğu kabul edilir (Bahjat, 2018).

Freundlich izoterm eşitliği denklem (1.4)'de gösterilmiştir.

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \tag{1.4}$$

Denklemin lineer hali denklem (1.5)'te gösterilmiştir.

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \tag{1.5}$$

q_e: Dengedeki adsorban başına adsorbe edilen madde miktarı (mg g^{-1})

C_e: Dengedeki madde konsantrasyonu (mg L^{-1})

K_f: Deneysel olarak hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi (mg g^{-1})

n: Adsorpsiyon şiddeti

(1 / n) değeri 0-1 aralığında olup, yüzey heterojenitesini belirlemek için kullanılır ve bu değerin sıfıra yakın olması heterojenliğin yüksek olduğunu göstermektedir (Kabak, 2008).

2 KAYNAK ARAŞTIRMASI

Geniş yüzey alanına, gözenekli yapıya, zenginleştirilmiş yüzey fonksiyonel gruplarına ve mineral bileşenlerine sahip bir biocharın, kirleticilerin sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında uygun bir adsorban olarak kullanılmasını mümkün kılmaktadır.

Dünyadaki çeşitli kirleticilerin sudan uzaklaştırılmasında en yaygın kullanılan ve etkili bir adsorban olan biochar aktif karbona benzer gözenekli bir yapıya sahiptir (Faria ve ark., 2004; Nakagawa ve ark., 2004; Chen ve ark., 2007).

Aktif karbon ile karşılaştırıldığında, biochar düşük maliyetli ve etkili bir adsorban olması nedeniyle yeni bir potansiyel gibi görünmektedir. Aktif karbon üretimi için daha yüksek sıcaklık ve ilave aktivasyon süreci gerekmektedir. Nispeten, biochar üretimi daha düşük enerji gereksinimi ile daha ucuzdur (Cao ve ark., 2009; Zheng ve ark., 2010; Karakoyun ve ark., 2011; Ahmad ve ark., 2012; Lu ve ark., 2012).

Birçok biocharın hammaddesini tarımsal biokütle ve katı atıklar oluşturmaktadır. Ayrıca bu tip biocharlar bol miktarda bulunduğundan düşük maliyete sahiptirler (Qian ve Chen, 2013; Xu ve ark., 2013).

Biyokütlenin bir sorbent olarak biochara dönüştürülmesi, hem atık yönetimini iyileştirmek hem de çevreyi korumak için “kazan - kazan” çözümüdür (Cao ve ark., 2009; Zheng ve ark., 2010).

Biochar, su kirleticilerinin arıtılması için kullanılan çevresel teknoloji için umut verici bir kaynaktır. Çoğu araştırma, biocharın ağır metaller, organik kirleticiler ve diğer kirleticiler gibi kirleticileri sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında mükemmel bir performans gösterdiğini bildirmiştir.

2.1 Biochar ile Yapılan Bazı Çalışmalar

Biochar yapılan bir araştırmada, biochar, sulu çözeltilerden Cr (VI) uzaklaştırması için potansiyel bir adsorban olarak değerlendirilmiştir. pH (1,5-7), adsorban miktarı (0,2-5 g L^{-1}), zaman (5-900 dak) ve başlangıç Cr (VI) konsantrasyonu (5-75 mg L^{-1}) adsorpsiyon parametrelerinin etkisi kesikli deneylere incelenmiştir. NCBC, NZCNC ve ACBC’ nin adsorpsiyon kapasiteleri optimum koşullarda sırasıyla 3,53 mg g^{-1}, 3,97 mg g^{-1} ve 6,08 mg g^{-}

^{1} olarak belirlenmiştir. Kinetik ve izoterm çalışmalarının sonuçlarının, görünür ikinci derece ve Langmuir modeli adsorpsiyon verilerine uygun olduğu gösterilmiştir. Test edilen biocharlar, adsorpsiyon kapasitesi bakımından ACBC aktif karbon 9,97 mg g^{-1} ile büyük ölçüde eşdeğeridir. Elde edilen sonuçlar, test edilen biocharların daha önce literatürde kullanılan bazı kömürlerden ve aktif karbonlardan daha yüksek adsorpsiyon kapasitelerine sahip olduğunu açıklanmıştır. Ayrıca deneysel koşullar altında test edilmiş biocharların atık sudan Cr (VI) uzaklaştırılması için bir adsorban olarak başarılı bir şekilde kullanılabileceği belirtilmiştir (Deveci ve Kar, 2013).

Pirinç kabuğunun organik fraksiyonundan ve atık su çamurundan üretilen biocharlar ile Cr (III), Cr (VI) ve As (V) ağır metallerinin uzaklaştırılması Agrafioti ve ark. (2014) tarafından gerçekleştirilmiştir. Kinetik çalışmanın, görünür ikinci derece kinetik modeli ile uyumluluk gösterdiği açıklanmıştır. Adsorpsiyon izotermlerinin simülasyonun, Freundlich modeline daha iyi uyum sağladığı gösterilmiştir. İncelenen materyaller ile başlangıçtaki Cr (III)' nın %95' ten fazlası uzaklaştırılmış, ancak As (V) ve Cr (VI) iyonlarının gideriminin oranları oldukça düşük çıkmıştır. Atık su çamurundan elde edilen biocharın %89 Cr (VI) ve %53 As (V) oranında giderim sağladığı belirlenmiştir.

Han ve ark. (2016) basitleştirilmiş sulu faz yaklaşımında $FeCl_3$ kullanarak (450-650^{o}C) sıcaklıkta piroliz prosesi ile fıstık kabuğu biokütlesinden manyetik biochar elde edilmiştir. Manyetik biochar, standart biochar ile kıyaslandığında yaklaşık 1-2 kat daha yüksek Cr (VI) giderim performansı göstermiştir. Adsorpsiyon kapasitesinin piroliz sıcaklığıyla arttığı gözlenmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi 650 ^{o}C piroliz sıcaklığında 77,542 mg g^{-1} olarak belirlenmiştir. Manyetik biocharın aksine normal biocharın adsorpsiyon kapasitesi, artan piroliz sıcaklığı ile azalmıştır. Kesikli adsorpsiyon deneylerinden elde edilen malzemeler SEM, XPS BET ve XRD analizleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Piroliz ile elde edilen manyetik biocharların geri kazanılabilmesi, bu malzemelerin adsorban olarak uygun olduğunu açıklamıştır.

Yüzeyi asit ile modifiye edilen biocharın sentezi, karakterizasyonu ve uygulanabilirliğini Sarkar ve ark. (2019) tarafından rapor edilmiştir. Pirinç kabuğundan elde edilen biochar ile Cr (VI)'nın içme sularından uzaklaştırılması sonucu biocharın çevre dostu ve ekonomik bir adsorban olarak kullanılabileceği belirtilmiştir. Kesikli adsorpsiyon çalışması, adsorpsiyon işlemini kavrayacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Denge verileri Freundlich izoterm modeli ile uyumlu bulunmuş ve maksimum adsorpsiyon kapasitesi 30 ^{o}C'de 4109 µg

g^{-1} ve 50 ºC'de 4536 µg g^{-1} olarak hesaplanmıştır. Termodinamik parametreler, adsorpsiyon işleminin endotermik ve spontan adsorpsiyon olduğunu göstermiştir. ΔG değerinin ~20 kJ mol^{-1}'dan fazla olması Cr (VI) gideriminin fiziksel bir adsorpsiyon olduğunu göstermiştir.

Ananas kabuğundan elde edilen biocharın özelliklerinin ve pirolitik sıcaklığın Cr (VI) adsorpsiyonu üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Ananas kabuğunun yüzey morfolojisi özelliği, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile analiz edilmiştir. Adsorbanların yüzeydeki fonksiyonel grupları Cr (VI) adsorpsiyonunun öncesi ve sonrası (FTIR) ile analiz edilmiştir. Sonuçlar, ananas kabuğunun karakteristiğinin pirolitik sıcaklığa bağlı olduğunu ve adsorpsiyon izotermlerinin Freundlich denklemi ile iyi uyum sağladığını göstermiştir. Kinetik deney verilerinin, adsorpsiyonunun görünür ikinci derece kinetik modeli ile uyum gösterdiğini açıklamıştır. En yüksek adsorpsiyon kapasitesi 750 ºC'de 2 saat boyunca piroliz ile elde edilen ananas kabuğu biochar kullanılmasında 7,44 mg g^{-1} bulunmuştur. Ananas kabuğu Cr (VI) uzaklaştırılması için potansiyel bir adsorban olarak rapor edilmiştir (Wang ve ark., 2016).

Mısır koçanından elde edilen biocharlar Cr (VI) uzaklaştırılmasında adsorban olarak kullanılmıştır. Mısır koçanının farklı sıcaklıklarda (400-600ºC) 16 ºC dak^{-1} sabit bir ısıtma hızında yavaş pirolizi ile biochar üretilmiştir. Mısır koçanı piroliz prosesine girmeden önce fiziksel ve kimyasal arıtım yapılmıştır. Yürütülen deneylerde başlangıç maddesinin konsantrasyonu, çözeltinin pH değeri, adsorban miktarı ve temas süresi gibi parametrelerin etkileri incelenmiştir. Maksimum giderim verimi (pH 2,01; başlangıç Cr (VI) konsantrasyonu 50 mg L^{-1}, adsorban miktarı 10 g L^{-1} ve temas süresi 90 dak) %93 olarak tespit edilmiştir. Sonuçların Langmuir izoterm modeli ile uyumlu olduğunu göstermiştir. Sabit yataklı kolonda gerçekleştirilen çalışmada maksimum adsorpsiyon kapasitesi 25,69 mg g^{-1} olarak hesaplanmıştır (Gupta ve ark., 2018).

Sulu çözeltilerden Cr (VI) uzaklaştırılması için iki farklı biochar (oleaster tohumu biocharı ve kiraz çekirdeği biocharı) sabit yataklı kolonda Kahraman ve Pehlivan (2017) tarafından üretilmiştir. Biocharların özellikleri SEM ve FTIR ile analiz edilmiştir. Biocharların yüzey alanları BET analiz ile belirlenmiştir. Çözeltinin pH değerleri, Cr (VI) konsantrasyonu, adsorban miktarı ve temas süresi parametrelerin adsorpsiyon işlemine etkileri incelenmiştir. Maksimum Cr (VI) adsorpsiyon verimleri 1,5 pH değeri ve 150; 180 dak içerisinde, oleaster tohumu ve kiraz çekirdeği için sırasıyla %84 ve %81 olarak bulunmuştur.

Bir tür yabani ot olan onopordom heteracanthomun kökleri biochar parçacıklarına dönüştürülmüş ve karakteristikleri incelenmiştir. Biochar parçacıklarının morfolojisi ve bileşimi sırasıyla SEM ve EDX teknikleri ile incelenmiştir. Yüzey alanı BET metotu ile 5,73 m^2 g^{-1} olarak bulunmuştur. Onopordom heteracanthomun biocharı Cr (VI) giderimi için adsorban olarak kullanılmıştır. Başlangıç Cr (VI) konsantrasyonu, adsorban miktarı ve pH gibi bazı parametrelerin Cr (VI) adsorpsiyon kapasitesine etkisi araştırılmıştır. Denge verileri farklı izoterm modelleri ile analiz edilmiştir. Sonuçlar, adsorpsiyon izoterminin ve kinetiğinin sırasıyla Langmuir ve görünür ikinci derece ile uyum olduğunu açıklanmıştır (Ghorbani-Khosrowshahi ve Behnajady, 2016).

Zhou ve ark. (2016) Cr (VI) adsorpsiyonunda kullanılmak üzere 300 - 600 ^oC arasında diğeşen sıcaklıkta sınırlı oksijen altında rami atıklarının piroliz edilmesiyle biochar elde etmişlerdir. Kesikli adsorpsiyon deneyleri, daha yüksek piroliz sıcaklığında oluşan biocharın daha yüksek aromatik yapı ve daha az polar fonksiyonel grupları içermesi nedeniyle Cr (VI) adsorpsiyonuna bağlı olan kapasite ve afiniteyi sınırladığını göstermiştir. Cr (VI) uzaklaştırılması hem elektrostatik (fiziksel) hem de iyonik (kimyasal) etkileşimleri kapsamıştır. Düşük piroliz sıcaklığında oluşan biocharlarda ise basit fiziksel adsorpsiyon görülmüştür. Ayrıca Cr (VI) adsorpsiyonundaki belirgin artış yapıdaki karboksil ve hidroksil gruplarının varlığına bağlanmıştır. Sonuç olarak bu çalışmada rami atıklarının biochara dönüştürülebileceği ve Cr (VI) giderimi için düşük maliyetli ve etkili bir adsorban olarak kullanılabileceği rapor edilmiştir.

Melia azedarach odunundan hazırlanan manyetik biochar sulu çözeltilerden Cr (VI) gideriminde adsorban olarak kullanılmıştır. Yüzey alanı 5,219 m^2 g^{-1} olan manyetik biocharın gözenekli bir yapıda olduğu belirlenmiştir. Manyetik biochar, adsorban miktarı 5 g L^{-1}, pH 3 ve Cr (VI) konsantrasyonu 10 mg L^{-1} deney koşullarında normal biochardan daha yüksek adsorpsiyon verimi (%99,8) göstermiştir. Cr (VI) biocharın yüzeyinde adsorplandıktan sonra Cr (III)'ye dönüştürülmüş ve ardından Cr (III) adsorplanmıştır. Adsorpsiyon verilerinin Langmuir izoterm modeli ve görünür ikici derece kinetik modeli ile uyumlu olduğu görülmüştür. Langmuir modeline göre adsorpsiyon kapasitesi 25,27 mg g^{-1} hesaplanmıştır (Zhang ve ark., 2018).

Biochar, karboksilmetil selüloz ve demir sülfit partiküllerinin avantajlarını birleştiren yeni bir kompozit biochar nano ölçekli demir sülfit destek ile sentezlenmiştir. Biochar, buğday samanından hazırlanmıştır. FeS: CMC: biochar =1: 1: 1 kütle orandaki kompozit biochar 130

mg g^{-1} Cr (VI) adsorpsiyon kapasitesi göstermiştir. Yapılan araştırmada yüzey adsorpsiyon ve desorpsiyon mekanizmalarının dominant mekanizmalar olduğu bulunmuştur. Adsorpsiyon kinetik verileri, görünür ikinci derece ve kütle transfer modeli ile incelenmiştir. Sorpsiyon kinetiğinin, kimyasal adsorpsiyon ve dış kütle transferi mekanizmalarının bir kombinasyonu olduğu düşünülmüştür. Adsorpsiyon izoterm verilerine göre Dubinin-Radushkevich izoterm modelinin Langmuir ve Freundlich modellerinden daha uygun olduğunu bulunmuştur. Kompozit biocharın Cr (VI)'nın giderimi için düşük maliyetli ve etkili bir adsorban olarak kullanılabileceği belirtilmiştir (Lyu ve ark., 2017).

Ot kalıntılarından hazırlanan manyetik biochar sulu çözeltilerden Cr (VI) uzaklaştırılması için bir adsorban olarak Shang ve ark. (2016) tarafından kullanılmıştır. Biocharın özellikleri SEM, XPS ve XRD ile analiz edilmiştir. Analizler demir oksitin manyetik adsorbanda varlığını ispat etmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (23,85 ± 0,23 mg g^{-1}) pH 2'de bulunmuştur. Adsorpsiyon verileri, görünür ikinci derece kinetik modeli ve Langmuir izoterm modeli ile açıklanmıştır. Ağır metal gideriminde ot kalıntılarından elde edilen manyetik biocharın etkili bir adsorban olarak kullanılabileceği gösterilmiştir.

Diğer bir çalışmada kavun kabuğundan pirolizi ile hazırlanan biochar, atık sudan Cr (VI) giderimi için bir adsorban olarak test edilmiştir. Elde edilen biochar SEM, BET ve FTIR gibi farklı teknikler ile analiz edilmiştir. BET analiz ile biocharın yüzey alanı 196 m^2 g^{-1} olarak belirlenmiştir. pH, adsorban miktarı, Cr (VI) konsatrasyonu ve karıştırma süresi gibi adsorpsiyon parametrelerinin Cr (VI) adsorpsiyona etkisini araştırılmıştır. Maksimum adsorpsiyon verimi pH 6 ve 100 mg L^{-1} Cr (VI) kosantrasyonunda %98,6 olarak bulunmuştur. Denge adsorpsiyonu Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin -Radushkwvich izoterm modelleri ile analiz edilmiştir. Kinetik verileri, görünür birinci ve ikinci derece, intrapartikül difüzyon, Elovich ve Avrami modelleri ile değerlendirilmiştir. Adsorpsiyon izotermleri ve kinetiğinin, sırasıyla Langmuir ve görünür ikinci derece deneyler verilerine uyumlu olduğunu açıklanmıştır. Langmuir modeline göre adsorpsiyon kapasitesi 198,7 mg g^{-1} olarak hesaplanmıştır. Termodinamik parametreler, adsorpsiyonun endotermik ve kendiliğinden gerçekleştiğini göstermiştir (Ahmadi ve ark., 2016).

Çay atıklarının pirolizi ile elde edilen manyetik ve gözenekli karbon içerikli maddeler atık su arıtımında adsorban olarak kullanılmıştır. 300 ^oC'de piroliz edilen maddenin As (V) ve Cr (VI) gideriminde adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla As (V) 38,03 mg g^{-1} ve Cr (VI) 21,23 mg g^{-1} olarak belirlenmiştir. İzoterm ve kinetik verileri, As (V), Cr (VI), hümik asit ve boya

kirleticileri için Langmuir ve görünür ikinci derece kinetik modelinin uygun olduğunu açıklamıştır. Kirleticiler 3 saat içerisinde adsorplanmıştır. Bu malzemeler olağanüstü adsorpsiyon kapasitesi ve kolayca ayrılmasıyla, ağır metaller, hümik asit ve organik kirleticilerin uzaklaştırılması için potansiyel bir adsorban olarak rapor edilmiştir (Wen ve ark., 2017).

Modifiye edilmiş biocharlar, yüksek adsorpsiyon performansıyla dikkat çekmiştir. Biochar modifikasyon işleminin adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkisi incelenmiştir. Yapılan çalışmada, mısır saplarından elde edilen biochar sırasıyla (piroliz öncesi ve piroliz sonrası modifikasyon) sitrik asit, sodyum hidroksit, ferrik klorür ile modifiye edilmiştir. Sonuçlar, ferrik klorür ile modifiye edilmiş biochar ile Cr (VI) için en iyi adsorpsiyon kapasitesininin elde edildiğini göstermiştir. Piroliz öncesi modifiye edilmiş biochar, piroliz sonrası modifiye edilmiş biochardan daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi sunmuştur. Yapılan araştırmada, biocharın farklı modifikasyon işlemlerinin Cr (VI) giderimi için yeni bir fikir olduğu tespit edilmiştir (An ve ark., 2018).

Şeker kamışı küspelerinden nanokompozit çinko-biochar üretimi için yeni bir sentez yöntemi geliştirilmiştir. Çinko ile modifiye edilmiş biochar normalden 1,2 - 2 kat daha yüksek adsorpsiyon verimi sağlamıştır. Kompozit biocharın fiziksel ve kimyasal özelikleri SEM, FTIR, XPS ve BET analizleri ile analiz edilmiştir. Deneysel verilerin Freundlich izoterm modeli ve görünür ikinci derece kinetik modeli ile uyumlu olduğunu gösterilmiştir. Termodinamik veriler, adsorpsiyon işleminin spontan ve endotermik olduğunu açıklamıştır. Maksimum Cr (VI) adsorpsiyon verimi pH 2 değerinde 102,66 mg g^{-1} olarak bulunmuştur. Kullanılmış kompozit çinko-biochar 0,5 mol L^{-1} NaOH çözeltisi ile rejenere edilmiştir. Sonuç olarak gözenekli nanokompozit çinko-biochar, Cr (VI) giderimi için etkili ve ekonomik arıtım için yeni fırsatlar sunmuştur (Gan ve ark., 2015).

Tytalk tarafından yapılan çalışmada, buğday samanı ve hasırının termal ayrışması ile üretilen iki biocharın sulu çözeltiden Cr (VI)'nın uzaklaştırılması araştırılmıştır. Adsorpsiyon izotermlerinin karakterizasyonu için Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri uygulanmıştır. Deneysel verilere Langmuir izoterm modelinin Freundlich modelinden daha uyumlu olduğunu bulunmuştur. Kinetik verilerin ise görünür ikinci derece kinetik modeli ile uyumlu olduğunu göstermiştir. Maksimum Cr (VI) adsorpsiyon verimi pH 2'de bulunmuştur. Adsorpsiyon kapasitesi buğday samanı ve hasır için sırasıyla 24,6 mg g^{-1} ve 23,6 mg g^{-1} olarak bulunmuştur (Tytłak ve ark., 2015).

Mohan tarafından yapılan çalışma, Cr (VI)'nın atık sulardan uzaklaştırılması için biochar kullanılmıştır. Hızlı piroliz ile 400-600 ^{o}C'de meşe kabuğu ve meşe ahşabından biocharlar hazırlanmıştır. Kesikli deneyler, farklı sıcaklık, pH değerlerinde ve katı/sıvı oranlarında yapılmıştır. pH 2'de maksimum Cr (VI) adsorpsiyon verimi gözlemlenmiştir. Kinetik çalışmalar 10 g L^{-1} adsorban miktarı ile 48 saatte adsorpsiyonun dengeye ulaştığını göstermiştir. Sorpsiyon çalışmaları 1-100 mg L^{-1} Cr (VI) konsantrasyonlarında gerçekleştirilmiştir. Sıcaklığın 25 ^{o}C'den 45 ^{o}C'ye artmasıyla Cr (VI) adsorpsiyon kapasitesi meşe ahşabı ve meşe kabuğu için sırasıyla 4,93 mg g^{-1} ve 7,5 mg g^{-1} değerlerine ulaşmıştır. Meşe kabuğundan elde edilen biocharın daha yüksek Cr (VI) adsorpsiyon verimi gösterdiği belirlenmiştir. Deneysel veriler farklı izoterm modelleri kullanılarak analiz edilmiştir. Kinetik veriler incelendiğinde görünür ikinci derece modelinin görünür birinci derece modelinden daha uyumlu olduğu görülmüştür. Elde edilen biocharlar (S_{BET}: 1~3 m^2 g^{-1}) Cr (VI) gideriminde aktif karbonun (S_{BET}:~ 1000 m^2 g^{-1}) kullanıldığı çalışmalar ile benzer sonuçlar göstermiştir (Mohan ve ark., 2011).

2.2 Zeytin Atıkları ile Yapılan Bazı Çalışmalar

Sentetik atık sulardan Ni (II) uzaklaştırılması için zeytinyağı fabrikasının atık pirinasının çevre dostu bir adsorban olarak kullanılması Nuhoglu ve Malkoc (2009) tarafından araştırılmıştır. Adsorban miktarı, adsorbat konsantrasyonu, çözeltinin pH'ı, karıştırma hızı ve sıcaklık parametrelerinin incelenmesi için kesikli kinetik çalışmalar yapılmıştır. Maksimum Ni (II) adsorpsiyonu pH 4'te bulunmuştur. Ni (II) adsorpsiyonunun denge niteliği farklı sıcaklıkta Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermleri ile tanımlanmıştır. Denge verilerinin Langmuir ve Temkin modelleri ile uyumlu olduğunu gösterilmiştir. Langmuir modeline göre maksimum adsorpsiyon kapasitesi 60 ^{o}C'de 14,8 mg g^{-1} olarak hesaplanmıştır. Kinetik verilerin tanımlanması için görünür birinci ve ikinci derece, Elovich ve intrapartikül difüzyon kinetik modelleri kullanılmıştır. Termodinamik araştırma sonuçları, adsorpsiyon reaksiyonlarının spontan, endotermik ve geri dönüşümsüz olduğunu göstermiştir.

Yapılan bir araştırmada Cu (II) adsorpsiyonu için zeytin pirinası kalıntıları adsorban olarak kullanılmıştır. Bu atık malzemenin morfolojik yapısı SEM analiz ile incelenmiştir. Denge durumunda Cu (II) adsorpsiyon verimi %60 olarak tespit edilmiştir. Asit çözeltileri ile rejenere edilen adsorbanın tekrar kullanımı ile ~%40 Cu (II) adsorpsiyon verimi elde edilmiştir.

Yapılan çalışma, zeytin pirinası kalıntılarının düşük maliyetli bir adsorban olduğunu kanıtlanmıştır (Vegliò ve ark., 2003).

Sulu çözeltilerden Cr (III) ve Cr (VI) uzaklaştırılmasında zeytin çekirdeği, düşük maliyetli bir adsorban olarak Blázquez ve ark. (2009) tarafından incelenmiştir. Biyosorpsiyon işleminde pH etkisi incelenmiştir. Cr (III) maksimum adsorpsiyon verimi pH 4 ve 6 arasında %90'a kadar ulaşmıştır. Ancak pH 3'te Cr (III) giderimi %50'den daha azdır. pH'nın 2'ye eşit veya daha düşük olduğu durumlarda Cr (VI) adsorpsiyon verimi %80'den yüksektir. pH arttıkça Cr (VI) adsorpsiyon verimi %15'e kadar düşmüştür.

Başka bir çalışmada zeytin pirinasının adsorpsiyon kapasitesinin geliştirilmesi için modifikasyon işlemi uygulanmıştır. Zeytin pirinası fosforik asit ve hidrojen peroksit ile modifiye edilmiştir. Adsorbanların sabit pH'ta Cu ve Cd adsorpsiyon kapasitesinin belirlemesi için sabit yataklı kolonda tek metal denge çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Deneysel veriler, Langmuir izotermi kullanılarak analiz edilmiştir. Cu ve Cd için maksimum adsorpsiyon kapasitesi takip eden sırayla belirlenmiştir; fosforik asit zeytin pirinası FAZP> hidrojen peroksit zeytin pirinası HPZP> zeytin pirinası ZP. FAZP kullanımı ile Cu ve Cd için maksimum adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 0,48 ve 0,1 mmol g^{-1} olarak bulunmuştur (Martín-Lara ve ark., 2008).

Zeytinyağı üretim prosesinden çıkan zeytin çekirdeğinin tarımsal bir atık olarak Pb (II), Cu (II), Ni (II) ve Cd (II) metallerinin sulu çözeltilerden adsorpsiyonu için potansiyel bir biyosorban olarak kullanımı araştırılmıştır. Oda sıcaklığında kesikli deneyler kullanılarak temas süresi, çözelti pH'ı ve başlangıç metal konsantrasyonu gibi parametrelerin etkisi incelenmiştir. Maksimum metal adsorpsiyonu pH 5,5-6,0 civarında bulunmuştur. Kinetik çalışmalar tüm metaller için başlangıçtaki alımın hızlı ve dengeye 1 saat içinde ulaştığını göstermiştir. Ayrıca verilerin görünür ikinci derece reaksiyonu ile uyumlu olduğunu ortaya koyulmuştur. Denge adsorpsiyon verilerinin değerlendirilmesinde pH 5,5'te tek metal sistemi için Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri kullanılmış ve Freundlich modelinin daha uygun olduğunu açıklanmıştır. Maksimum adsorpsiyon verimleri Langmuir modeline göre Cd (II), Pb (II), Ni (II) ve Cu(II) için sırasıyla $6,88*10^{-5}$; $4,47*10^{-5}$; $3,63*10^{-5}$ ve $3,19*10^{-5}$ mol g^{-1} olarak hesaplanmıştır. Zeytin çekirdeğinin sulu çözeltilerden ağır metallerin uzaklaştırılması için ekonomik bir adsorban olarak kullanılabileceğini gösterilmiştir (Fiol ve ark., 2006).

2.3 Eş-piroliz Biochar ile Yapılan Bazı Çalışmalar

Ceviz kabuklarının (BC450) 450 ºC'de piroliz ile elde edilen ve ceviz kabuklarının %20 katran kumuyla (BCKK20) eş-pirolizi sonucu üretilen biocharlar, kesikli sistemlerde sulu çözeltilerden Cr (VI) uzaklaştırılması için potansiyel bir adsorban olarak incelenmiştir. Eş-piroliz ile üretilen biocharın piroliz ile üretilen biochardan daha fazla fonksiyonel gruplara sahip olduğu görülmüştür. Optimum koşullarda Cr (VI) adsorpsiyon verimi BC450 ve BCKK20 için sırasıyla %80,47 ve %95,69 olarak belirlenmiştir. Elde edilen veriler Langmuir, Freundlich ve D-R izotermleri ile incelenmiş ve Langmuir modelinin daha uygun olduğunu belirlenmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi BC450 ve BCKK20 için sırasıyla 36,55 ve 49,76 mg g^{-1} olarak tespit edilmiştir (Altun ve Kar, 2016).

Biochar, belediye çamuru ve çay atıklarından eş-piroliz ile üretilmiştir. Biocharlar SEM ve FTIR analizleri kullanılarak karakterize edilmiştir. pH, adsorban miktarı, temas süresi ve sıcaklık gibi adsorpsiyon parametrelerinin metilen mavisi adsorpsiyonuna etkisi incelenmiştir. Metilen mavisi adsorpsiyonunun görünür ikinci derece kinetik modeli ile uyum olduğunu ve denge verilerinin Langmuir izoterm modeli ile uyum olduğunu açıklanmıştır. Termodinamik veriler ise adsorpsiyon işleminin endotermik ve spontan olduğunu göstermiştir. Eş-piroliz ile üretilen biochar, metilen mavisi uzaklaştırılması için etkili bir adsorban olarak rapor edilmiştir (Fan ve ark., 2016).

Pirinç atıklarından gazlaştırma ve eş piroliz yöntemleriyle elde edilen biocharların sulu çözeltilerden Cr (III) uzaklaştırılmasında adsorban olarak kullanımı Godinho ve ark. (2017) tarafından incelenmiştir. pH, adsorban miktarı, temas süresi ve Cr (III) başlangıç konsantrasyonu gibi adsorpsiyon parametreleri optimize edilmiştir. GC (gazlaştırmadan çıkan char), Cr (III) uzaklaştırılması için PC'den (pirolizden çıkan çar), daha iyi performans göstermiştir. GC pH 5, temas süresi 24 saat ve sıvı/katı oranı 1000 mg L-1 koşullarda maksimum Cr (III) adsorpsiyon kapasitesi (21,1mg g-1) göstermiştir. Deneysel verilerin, GC için görünür ikinci derece kinetik modeli ile uyumlu olduğu ve PC için de görünür birinci derece kinetik modelini ile uyumlu olduğunu gösterilmiştir.

Pb (II)'nin sulu çözeltiden uzaklaştırılmasında çam tozu, kullanılmış lastikler ve plastik atıklardan eş-piroliz ile elde edilen charların etkinliği Bernardo ve ark. (2013) tarafından incelenmiştir. Charlar ile Pb (II) adsorpsiyonun yavaş ve kararsız bir proses olduğu tespit edilmiştir. En yüksek Pb (II) adsorpsiyon verimi (%88), kullanılmış lastik ve plastik atıklarının eşit kütle oranlarındaki karşımının pirolizden oluşan char ile elde edilmiştir.

Bernardo ve ark. (2012) tarafından metilen mavisinin uzaklaştırmasında kullanılmak üzere çam, kullanılmış lastikler ve plastik atıklarının eş-piroliz ile charlar sentezlenmiştir. Metilen mavisi adsorpsiyon kapasiteleri 3,59-22,2 mg g^{-1} aralığında belirlenmiştir. Bu çalışmada charların kaliteli bir adsorban olarak kullanılabileceği rapor edilmiştir.

Su kirliliği dünya genelindeki bütün ülkeleri ilgilendiren önemli bir konudur. Çoğu zaman gelişmekte olan ülkelerde su kirliliği ya da temiz olmayan suların kullanımı bu ülkelerde önemli sağlık sorunlarına neden olmaktadır. Kirli suların arıtılmasında farklı yöntemler denenmektedir. Yapılan bu tez çalışmasında ise endüstriyel ve çevresel atık sularda bolca bulunan ağır metallerin gideriminde atık biyokütle ve ham petrolden elde edilen kompozit biochar kullanılmıştır. Çalışmada zeytin pirinası pirolizinden elde edilen char ve zeytin pirinası ile ham petrolün eş pirolizinden elde edilen kompozit char Cr (VI)'nın gideriminde adsorban olarak kullanılmıştır. Sularda bulunan ve kirlilik oluşturan önemli ağır metallerden biri olan Cr (VI) giderimindeki etkinliği incelenmiştir. Yapılan çalışma hem ülkemiz ve gelişmekte olan ülkelerin atık sularında bulunan ağır metalin giderimine hem de çevre ve insan sağlığına olumlu katkı sağlayacaktır.

3 MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Kullanılan Maddeler

Yapılan bu çalışmada zeytinyağı üretim proseslerinde bir atık olan pirinanın ham petrol ile ortak pirolizi sonucu alternatif sıvı yakıtlara dönüştürülmesi aşamasında elde edilen pirolitik katı yan ürün olan charlar kullanılmıştır. Charların eldesinde Hatay yöresi zeytinyağı fabrikalarından temin edilen pirinalar kullanılmıştır. Piroliz sonucu elde edilen kompozit charın ve pirina charını HCl ile modifiye ederek atık sularda bulunan Cr (VI)'nın uzaklaştırılmasında adsorban olarak kullanımı araştırılmıştır. Adsorpsiyon üzerine farklı parametrelerin etkisi ve en uygun giderim şartları araştırılmıştır.

3.2 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Cihazlar

Çizelge 3.1 Kullanılan cihazlar

Cihaz	**İşlev**	**Marka**
pH metre	Sulu çözelti pH değerinin ölçmesi	OHAUS STARTER 2100
Çalkalamalı su banyosu	Sabit sıcaklık ve hızda çalkalama	Nüve ST 30
Hassas Terazi	Tartımlar	Precisa XB 220A
UV-vis Spektrofotometresi	Adsorbat konsantrasyonu tayini	Shimadzu UV-1800 Sepktrofotometresi
Infrared Spektroskopi (FTIR)	Kimyasal yapıların aydınlatılması	Bruker Vertex 70
Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	Kompozit yüzeylerinin morfolojisinin İncelenmesi	ZEISS EVO LS 10
Etüv	Kurutma işlemi	Nüve Ev 018

3.3 Adsorban Eldesi

Piroliz çalışmaları 500 ^{o}C ve 10 ^{o}C dak^{-1} ısıtma hızı ve 150 cm^{3} dak^{-1} azot gazı akış hızı şartları altında sabit yataklı piroliz siteminde gerçekleştirilmiştir (Şensöz ve ark., 2006). Piroliz sonucu elde edilen char numuneleri gaz ve sıvı ürünlerin ayrılmasından sonra geriye kalan bakiyelerdir. Bu çalışmada kullanılan char numuneleri kuru pirina ve (pirina+ağır ham petrol) numunelerinin 500 ^{o}C ve 10 ^{o}C dak^{-1} ısıtma hızı ve 150 cm^{3} dak^{-1} azot gazı akış hızı şartlarında elde edilmiştir. Sabit yataklı piroliz siteminden elde edilen pirina charı ve kompozit charı HCl

ile modifiye edilerek kullanılmıştır. Modifikasyon işleminde char numunesi 1 M HCl ile 100 ºC'de bir gün boyunca muamele edilmiştir. Adsorpsiyon çalışmalarında HCl ile muamele edilen adsorbanlar kullanılmıştır.

3.4 Adsorpsiyon Çalışmaları

3.4.1 Kullanılan çözeltilerin hazırlanması

1 L 1000 mg L^{-1} konsantrasyonunda stok çözelti katı potasyum dikromat ($K_2Cr_2O_7$) kullanılarak hazırlanmıştır. Cr (VI) stok çözeltisi seyreltilerek farklı konsantrasyonlarda Cr (VI) çözeltileri hazırlanmıştır. pH'ı ayarlamak için 0,25 NaOH ve 0,25 HC1 çözeltileri kullanılmıştır.

3.4.2 Adsorpsiyon işlemi

Standart numunelerdeki Cr (VI) konsantrasyonunu belirlemek için UV-vis spektrofotometresi kullanılmıştır. Konsantrasyon değerleri, 1-5-difenil karbazit ile kompleksleştirilmiş Cr (VI) iyonlarının kolorimetrik tespiti yöntemiyle 540 nm dalga boyunda ölçülmüştür (Kim ve Om, 2013).

Kesikli çalışmalar, su banyosunda 60 rpm'de sürekli çalkalama altında 20 ° C'de 250 mL konik şişelerde hesaplanan miktarda adsorban kullanılarak gerçekleştirilmiştir. pH, zaman, madde miktarı, başlangıç Cr (VI) konsantrasyonu ve sıcaklığın adsorpsiyon üzerindeki etkileri Çizelge 3.2'de gösterilen deneysel koşullar kullanılarak incelenmiştir. Numunelerin adsorpsiyon kapasitesi, sabit zaman süresinde Cr (VI) konsantrasyonunu ölçerek hesaplanmıştır. Adsorpsiyon kapasitesi, Denklem (3.1) kullanılarak hesaplanmıştır.

Çizelge 3.2 Cr (VI) adsorpsiyon deney şartları

Parametreler	Kullanılmış şartlar
pH	1,5; 3; 4,5; 6
Zaman (dak)	15; 30; 60; 120
Cr (VI) konsantrasyonu (mg L^{-1})	10; 20; 40; 80
Madde miktarı (g)	0,05; 0,1; 0,2; 0,4
Sıcaklık (°C)	20; 30; 40; 50

$$q_e = \frac{C_o - C_e}{m} V \quad (3.1)$$

q_e: Dengedeki birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı (mg g^{-1})

C_0: Başlangıçtaki madde konsantrasyonu (mg L^{-1})

C_e: Dengeki madde konsantrasyonu (mg L^{-1})

V: Çözelti hacmi (L)

m: Adsorban miktarı (g)

Adsorpsiyon verimi (AV, %) Denklem (3.2) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$AV\ (\%) = \frac{C_o - C_e}{C_o} * 100 \quad (3.2)$$

3.4.3 Kinetik çalışma

Adsorpsiyon mekanizması, kütle transferi ve kimyasal reaksiyon süreci gibi işlemleri içeren potansiyel hız kontrol basamaklarını incelemek için kinetik modeller kullanılmıştır (Hu ve ark., 2011). Bu tez çalışmasında iki farklı kinetik model araştırılmış ve elde edilen deneysel verilere uygulanmıştır. Bunlar görünür birinci ve ikinci derece kinetik modelleridir.

Denklem (3.3)'te görünür birinci derece kinetik modeli için hız denklemi verilmiştir (Lagergren, 1898).

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (3.3)$$

t=0 için qt=0 ve t=t için qt=qt sınır koşullarına göre integrasyonu sonucunda Denklem (3.4) elde edilmiştir.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e + \frac{K_1}{2.303} t \quad (3.4)$$

K_1: Görünür birinci derece hız sabiti (dak^{-1})

q_e ve q_t: Dengedeki ve herhangi bir zaman anındaki (dak) adsorbe edilmiş madde miktarı (mg g^{-1})

Ho ve Mckay tarafından değiştirilmiş Lagergren görünür ikinci derece kinetik hız denklemi, Denklem (3.5)'te verilmiştir (Ho ve McKay, 1999).

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (3.5)$$

t=0 için qt=0 ve t=t için qt=qt sınır koşullarına göre integrasyonu sonucunda Denklem (3.6) elde edilmiştir.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 {q_e}^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (3.6)$$

K_2: Görünür ikinci derece adsorpsiyon hız sabiti (g mg^{-1} dak^{-1})

q_e ve q_t: Dengedeki ve herhangi bir zaman anındaki (dak) adsorbe edilmiş madde miktarı (mg g^{-1})

3.4.4 Termodinamik çalışma

Adsorpsiyon işlemlerinin kendiliğinden olup olmadığına karar vermek için termodinamik parametreler hesaplanmıştır. Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG^o), entalpi değişimi (ΔH^o) ve entropi değişimi (ΔS^o) gibi termodinamik parametrelerin hesaplanmasında farklı sıcaklıklarda (30, 40 ve 50 ^oC) elde edilen deneysel veriler kullanılmıştır (Hu ve ark., 2011). ΔG^o değeri Denklem (3.7) kullanılarak hesaplanmıştır. ΔH^o ve ΔS^o parametreleri ise Denklem (3.8)'de gösterilen Van't Hoff eşitliği ile belirlenmiştir.

$$\Delta G^o = -RTLn\ K_d \quad (3.7)$$

$$Ln\ K_d = \frac{\Delta S^o}{R} - \frac{\Delta H^o}{RT} \quad (3.8)$$

ΔG^o: Standart Gibbs serbest enerji değişimi (kJ mol^{-1})

ΔH^o: Entalpi değişimi (kJ mol^{-1})

ΔS^o: Entropi değişimi (kJ mol^{-1} K^{-1})

R: Evrensel gaz sabiti (8,314 J mol^{-1} K^{-1})

T: Mutlak sıcaklık (K)

K_d: Dağılma katsayısı (L g^{-1})

Farklı sıcaklıklarda yapılan adsorpsiyon işleminin ΔG^o değerini bulmak için öncelikle dağılma katsayısı olan K_d değeri, Denklem (3.9) kullanılarak hesaplanmıştır (Saltalı ve ark., 2007).

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (3.9)$$

q_e: Dengedeki adsorban başına adsorbe edilen madde miktarı (mg g^{-1})

C_e: Dengedeki madde konsantrasyonu (mg L^{-1})

3.5 Yapılan Analizler

3.5.1 FTIR analizi

Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) analizleri FTIR spektrofotometresi kullanılarak 400-4000 cm^{-1} aralığında yapılmıştır.

3.5.2 SEM analizi

Bu araştırmada kullanılan tüm adsorbanların yüzey morfolojisi tarayıcı elektron mikroskop (SEM) analizi ile incelenmiştir. Yüzey iletkenliğinin sağlanması amacıyla analizden önce adsorbanların yüzeyi ince bir altın tabakası ile kaplanmıştır.

3.5.3 EDX analizi

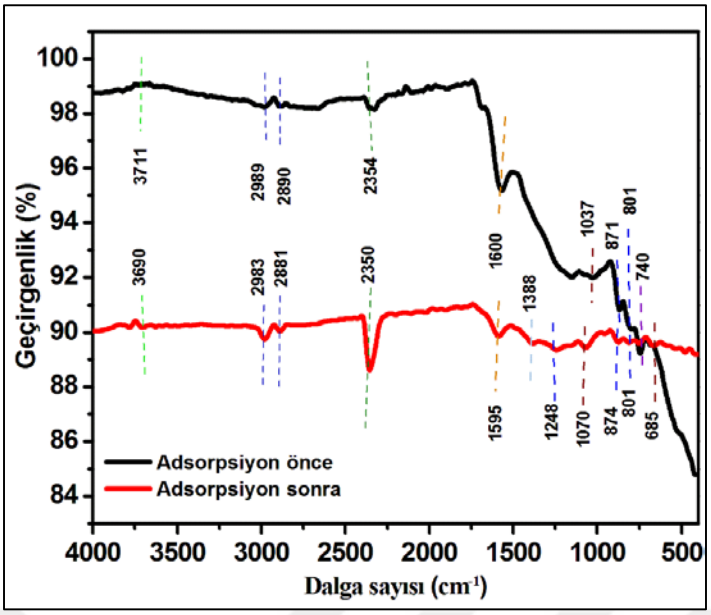
Enerji yayılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX) ile Cr iyonlarının biochar üzerindeki adsorpsiyonu analiz edilmiştir.

4 ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

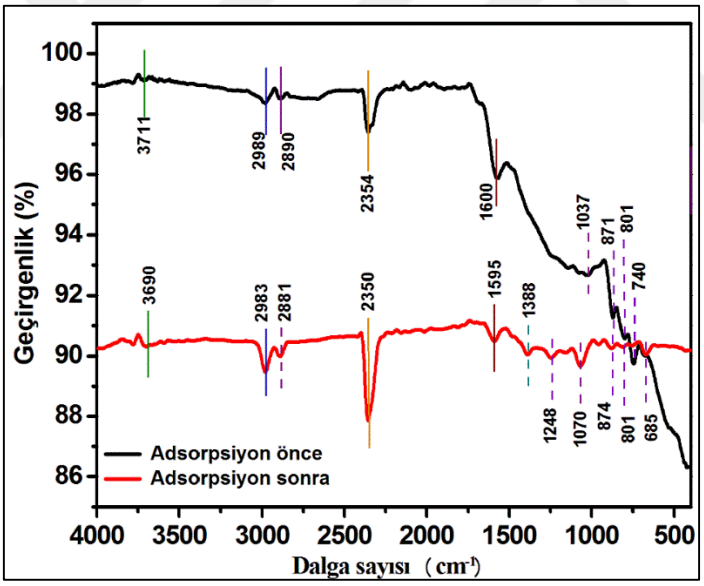
4.1 Adsorban Karakterizasyonu

4.1.1 FTIR

Şekil 4.1 ve 4.2'de Cr (VI) adsorpsiyonundan önce ve sonra sırasıyla ZP ve ZPHP'nin FTIR spektrumları gösterilmektedir. 3711 cm^{-1}'de küçük yoğunluklu geniş bant, hidroksil gruplarının O-H germe titreşimlerine atfedilmiştir. Adsorpsiyon sonrasında hidroksil gruplarının Cr (VI) ile kompleksleşmesi nedeniyle bandın 3690 cm^{-1}'e kaydığı görülmüştür (Ahmadi ve ark., 2016). Yaklaşık 2989 cm^{-1} ve 2890 cm^{-1}'de, C-H germe titreşimleriyle ilgili zirveler gözlenmiştir. Cr (VI) adsorpsiyonundan sonra, daha yüksek yoğunluklu tepe noktaları hafifçe kaymıştır (Dong ve ark., 2011). 2354 cm^{-1} ve 1600 cm^{-1}'deki zirveler, sırasıyla aromatik C = C halkası ve karbonil gruplarının gerilmesine katkıda bulunmuştur. 1595 cm^{-1}'e küçük kayma, adsorpsiyon işlemi ile birlikte Cr (VI) iyonlarıyla karboksilik grupların kompleksleşmesi ile açıklanmıştır (Wu ve ark., 2017). Zirveler, sırasıyla 1388 cm^{-1} ve 1248 cm^{-1}'de Cr (VI) adsorpsiyonundan sonra karboksil gruplarının C = O gerilmesine ve aromatik -CO gerilmesine bağlı olarak açıkça ortaya çıkmıştır (Pap ve ark., 2018). Zirve, yaklaşık 1037 cm^{-1}'de -CO germe aromatik gruplarının titreşimlerine atanmıştır. 871 cm^{-1}; 801 cm^{-1} ve 740 cm^{-1}'deki zirveler, bitişik H deformasyonlarının varlığını göstermiştir (Özçimen ve Ersoy-Meriçboyu, 2010). Sonuç olarak, hidroksil ve karboksil grupları gibi biochar üzerindeki fonksiyonel grupların Cr (VI) adsorpsiyonu sağlayabildiği söylenebilir.



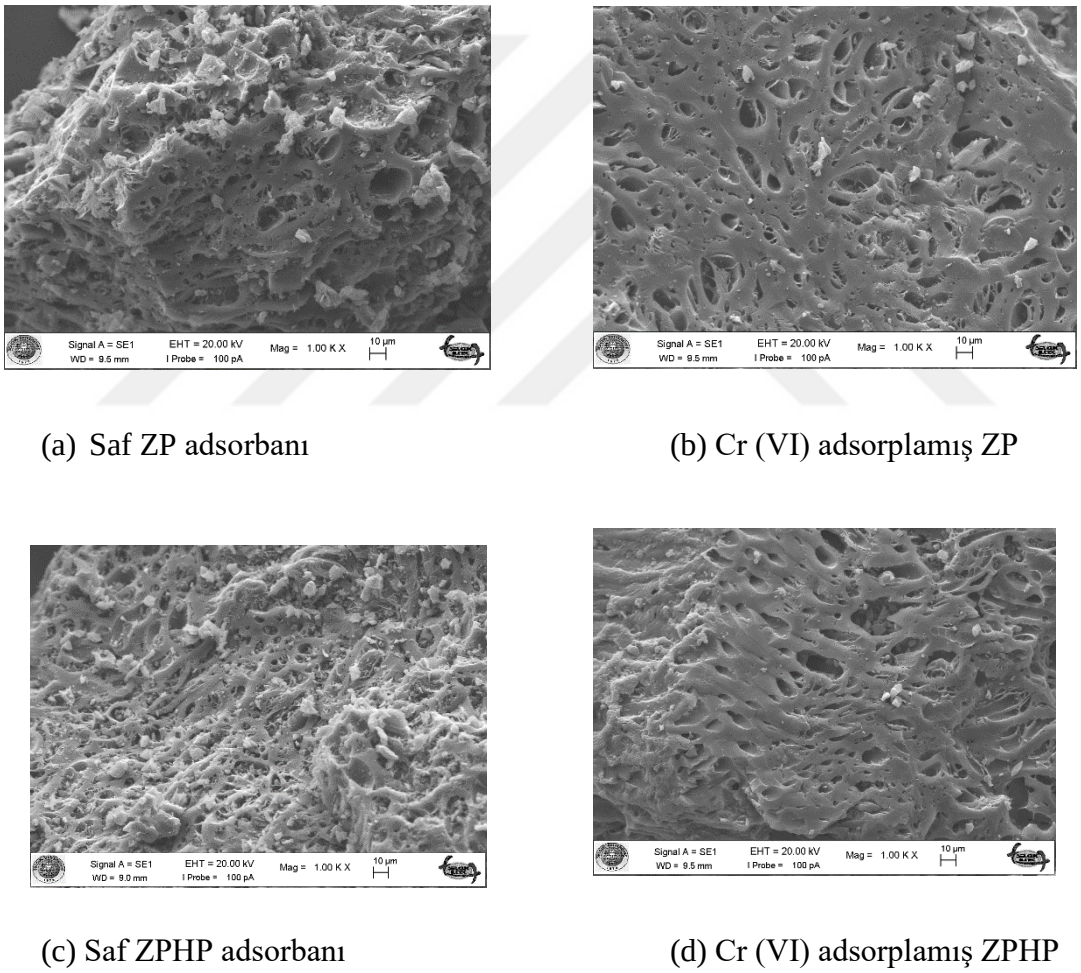
Şekil 4.1 ZP'nin Cr (VI) adsorpsiyonu öncesi ve sonrası FTIR spektrumu



Şekil 4.2 ZPHP'nin Cr (VI) adsorpsiyonu (a) öncesi ve (b) sonrası FTIR spektrumu

4.1.2 SEM

ZP ve ZPHP'nin Cr (VI) adsorpsiyonundan önce ve sonra yüzey morfolojisinin belirlenmesinde SEM analizi kullanılmıştır. Şekil 4.3'teki SEM görüntülerine bakıldığında, her iki adsorban için Cr (VI) adsorpsiyonundan sonra, yüzeydeki parçacıkların sayısının arttığı ve yüzeydeki boşlukların dolduğu görülmüştür (Sari ve ark., 2017). Şekil 4.3a ve c ile karşılaştırıldığında, Şekil 4.3b ve d'de Cr (VI) birikimine bağlı olarak yüzeyin düzleştiği belirlenmiştir. Literatürde benzer sonuçlar Ahmadi ve ark. (2016) tarafından belirtilmiştir.



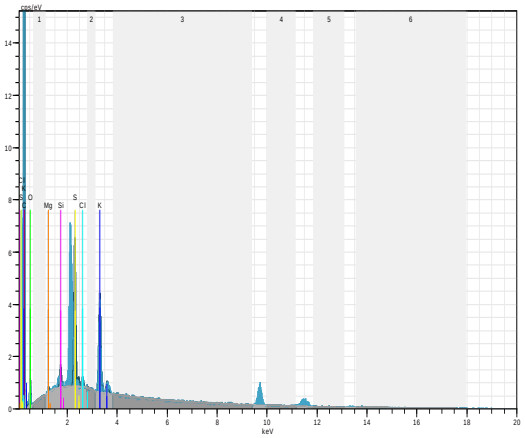
(a) Saf ZP adsorbanı (b) Cr (VI) adsorplamış ZP

(c) Saf ZPHP adsorbanı (d) Cr (VI) adsorplamış ZPHP

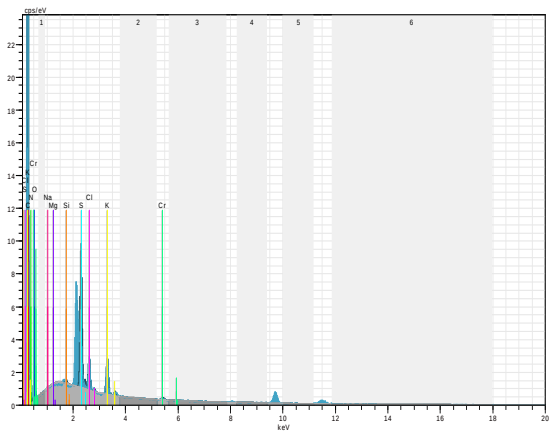
Şekil 4.3 ZP ve ZPHP adsorbanlarının Cr (VI) adsorpsiyonu öncesi ve sonrası SEM görüntüleri

4.1.3 EDX

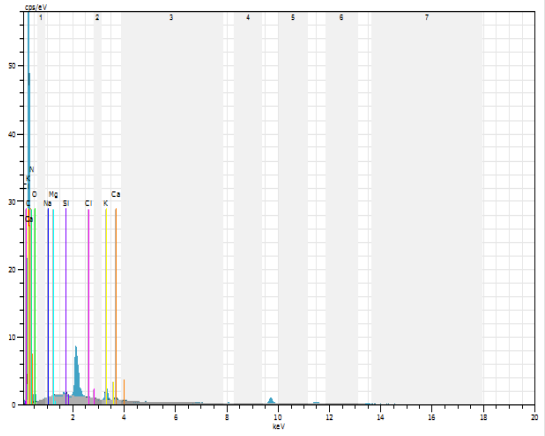
Her iki adsorbanın Cr (VI) adsorpsiyonundan önce ve sonra Şekil 4.4'de gösterilen EDX spektrumları ile analiz edilmiştir. ZP ve ZPHP biocharların EDX spektrumlarının görüntüleri Cr (VI) adsorpsiyonunun öncesi Şekil 4.4 a ve c'de verilmiştir. Şekil 4.4 b ve d'de Cr (VI) varlığı net bir şekilde gözlenmiştir. Bu sonuçlar, her iki adsorban için de Cr (VI) 'nın yüzeyde tutulduğunu göstermiştir (Altun, 2019).



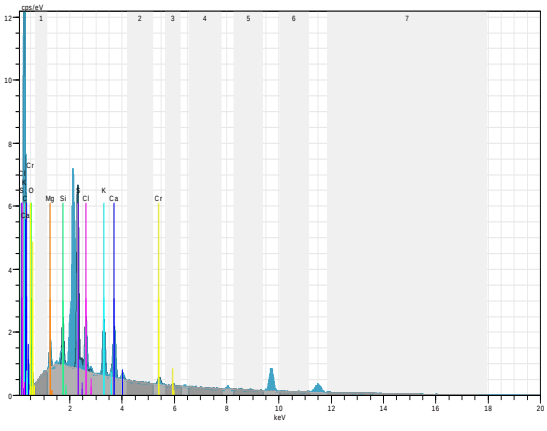
(a) Saf ZP adsorbanı



(b) Cr (VI) adsorplamış ZP



(c) Saf ZPHP adsorbanı



(d) Cr (VI) adsorplamış ZPHP

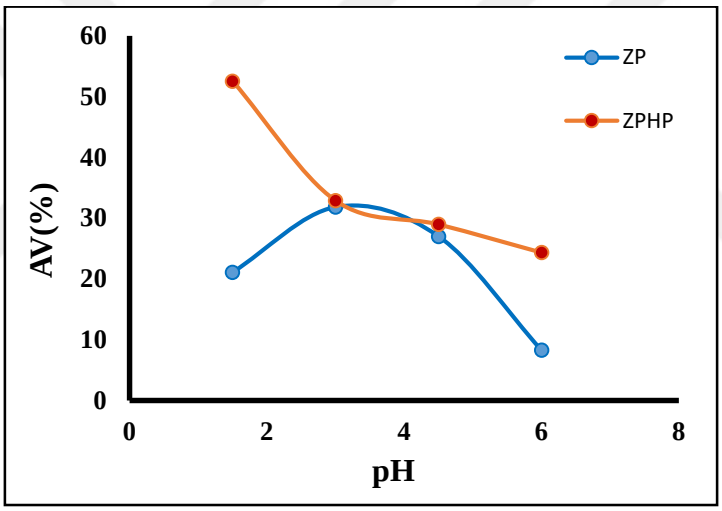
Şekil 4.4 ZP ve ZPHP adsorbanlarının Cr (VI) adsorpsiyonu öncesi ve sonrası EDX görüntüleri

4.2 Adsorpsiyon Çalışmaları

4.2.1 Cr (VI) adsorpsiyonuna pH etkisi

Bu çalışmada pH 1,5; 3; 4,5 ve 6 değerlerinin etkisini araştırmak için 0,1 g ZP ve ZPHP adsorban olarak 20 ppm konsantrasyona sahip 50 ml Cr (VI) çözeltisi içerisinde (20 ^{o}C, 60 rpm çalkalama hızı ve 30 dak) kullanılmıştır.

UV-vis spektrofotometeri ile yapılan analizlerden elde edilen C_o ve C_e değerleri kullanılarak AV değerleri hesaplanmıştır. Şekil 4.5'te görüldüğü üzere pH değerlerine karşın AV değerleri grafiğe geçilmiştir.



Şekil 4.5 pH değerinin Cr (VI) adsorpsiyonuna etkisi

Çizelge 4.1 Cr(VI)'nin adsorpsiyonu üzerine pH etkisi

pH	ZP	ZPHP
	AV (%)	AV (%)
1,5	21,1166	**52,5886**
3	**31,8532**	32,9147
4,5	27,0255	28,9978
6	8,2697	24,3663

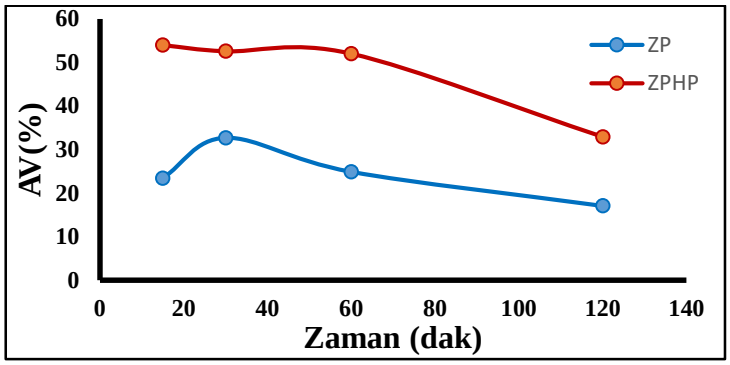
AV değerleri üzerindeki pH değerlerinin etkisi Şekil 4.5 ve Çizelge 4.1'de net bir şekilde görülmüştür. ZP ve ZPHP adsorbanları için maksimum Cr (VI) adsorpsiyon verimi sırasıyla pH 3 ve 1,5'te %31,9 ve %52,6 olarak bulunmuştur. Başka bir ifade ile maksimum Cr (VI) adsorpsiyonun daha asidik ortamlarda gerçekleştiği belirlenmiştir. Daha önceki yapılmış

çalışmalarda da bu çalışma ile aynı pH değerlerinde benzer sonuçlar elde edilmiştir (Kobya ve ark., 2005; Dubey ve Gopal, 2007).

Bu sonuçlar, düşük pH değerlerindeki Cr (VI)'nın etkin iyon formları ($HCrO_4^-$, $Cr_2O_7^{2-}$ ve CrO_4^{2-}) ile ilişkilendirilmektedir. Düşük pH'ta bulunan çok sayıda H^+ iyonları adsorban yüzeyinin pozitif yük ile yüklenmesine olanak sağlamaktadır. Bu nedenle negatif yüklü iyonlarla ve pozitif yüklü adsorban arasında oluşan kuvvetli elektrostatik çekim, daha yüksek Cr (VI) adsorpsiyon kapasitesine yol açmaktadır. pH değeri arttıkça (alkali iyonları) OH^- iyonları artmakta ve negatif yüklü iyonlar Cr (VI)'nın adsorpsiyon kapasitesinin düşmesine neden olmaktadır. Benzer sonuçlar diğer çalışmalarda da bildirilmiştir (Jinhua ve ark., 2010; Enniya ve ark., 2018; Khosravi ve ark., 2018; Liu ve ark., 2018; Rajapaksha ve ark., 2018).

4.2.2 Cr (VI) adsorpsiyonuna süre etkisi

Cr (VI) adsorpsiyonunda denge için gereken süreyi belirlemek için sırasıyla ZP ve ZPHP pH 3 ve 1,5 ve (Cr (VI) başlangıç konsantrasyon 20 ppm, madde miktarı 0,1 ve sıcaklık 30 ^oC') şu şartlarda yapılan deney sonuçları Şekil 4.6'da verilmiştir. ZP için maksimum Cr (VI) gideriminin 30 dak içerisinde gerçekleştiği gözlemlenmiştir. ZPHP adsorbanı için de optimum temas süresi 15 dak olarak belirlenmiştir. ZPHP, ZP'den daha yüksek bir yüzey alanına sahip olduğu için adsorpsiyonun daha kısa sürede gerçekleştiği düşünülmüştür. Kısa sürede maksimum adsorpsiyon verimine ulaşılması Cr (VI) adsorpsiyonunda önemli bir avantaj sağlamıştır. Zaman ilerledikçe doyuma ulaştıktan sonra desorpsiyon işlemin gerçekleştiği düşünülmektedir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.6 ve Çizelge 4.2'de verilmiştir.



Şekil 4.6 Temas süresinin Cr (VI) adsorpsiyonuna etkisi

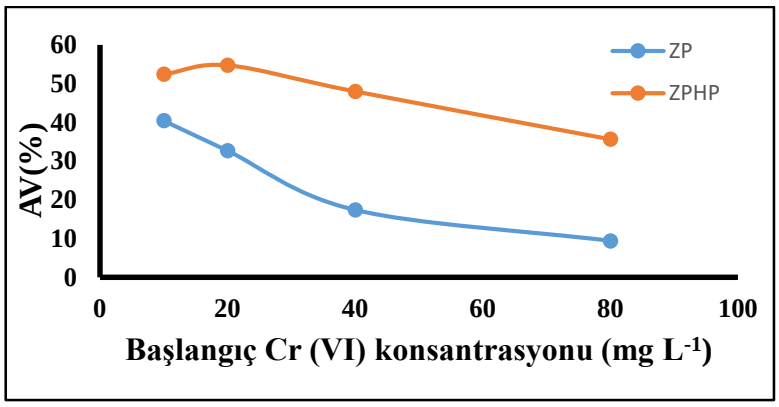
Çizelge 4.2 Cr (VI) adsorpsiyonu üzerine temas süresinin etkisi

Zaman (dak)	ZP	ZPHP
	AV (%)	AV (%)
15	23,4347	**54,0054**
30	**32,6880**	52,5886
60	24,8931	52,0436
120	17,0732	32,9155

Adsorpsiyon grafiği Şekil 4.6, Cr (VI) iyonlarının yüzde adsorpsiyon oranının başlangıçta yüksek olduğunu ve muhtemelen bu iyonların adsorpsiyonu için ZP ve ZPHP'nin daha büyük yüzey alanının mevcudiyetinden kaynaklandığını ortaya koymaktadır. Zaman ilerledikçe, yüzeydeki aktif kısımlarda Cr (VI) iyonları birikmektedir. Yüzeydeki adsorpsiyon bölgeleri tükendiğinde, alım oranı dıştan adsorban partiküllerin iç bölgelerine taşıma hızı ile kontrol edilmektedir. Benzer bir sonuç Ünlü ve Ersoz (2006) tarafından ağır metal iyonlarının sulu çözeltilerden düşük maliyetli bir biyopolimerik sorban ile gideriminin de görülmüştür.

4.2.3 Cr (VI) adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonun etkisi

Cr (VI) adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonun etkisini incelemek için yapılan deneylerde sırasıyla ZP ve ZPHP biocharlarının en uygun pH (3 ve 1,5) ve sürede (30 ve 15 dak) 10; 20; 40 ve 80 ppm konsantrasyonlarda olan Cr (VI) çözeltilerinin 50 mL'si ile 20 ^{o}C sıcaklıkta ve 60 rpm şartlarında çalışılmıştır. Elde edilen sonuçla Şekil 4.7 ve Çizelge 4.3'de verilmiştir.



Şekil 4.7 Başlangıç Cr (VI) konsantrasyonunun Cr (VI) adsorpsiyonuna etkisi

Çizelge 4.3 Cr (VI) adsorpsiyonu üzerine başlangıç Cr (VI) çözeltisinin etkisi

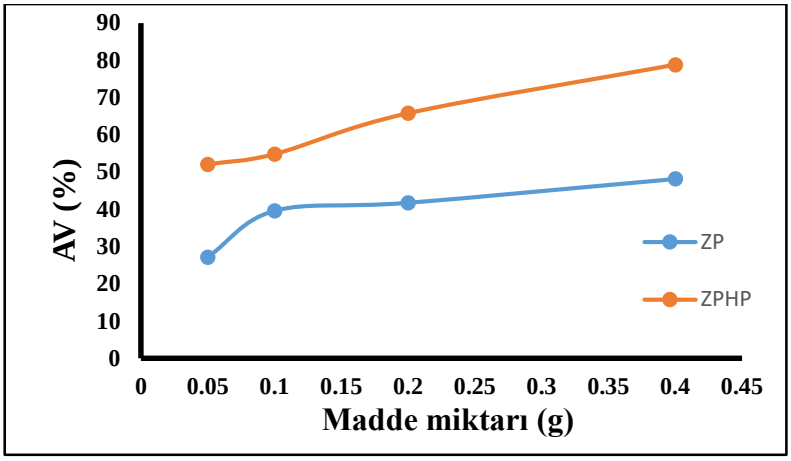
Başlangıç Cr (VI) konsantrasyonu (ppm)	ZP		ZPHP	
	AV (%)	q_e (mg g^{-1})	AV (%)	q_e (mg g^{-1})
10	**40,4236**	2,0194	52,4167	2,6103
20	32,6880	3,2500	**54,7511**	5,4450
40	17,3913	3,4672	48,0188	9,5472
80	9,4234	3,7600	35,6598	14,2120

Sonuçlara göre her iki adsorban için Cr (VI) başlangıç konsantrasyonu artarken adsorpsiyon kapasitesinin arttığını Çizelge 4.3'te gözlenmiştir. Başlangıç Cr (VI) konsantrasyonu, sulu faz ile katı faz arasındaki Cr (VI) moleküllerinin kütle transferine karşı direnci aşmak için gerekli itici gücü sağlamaktadır. Artan başlangıç Cr (VI) konsantrasyonu, Cr (VI) ve adsorbanlar arasındaki etkileşim arttığı için başlangıçtaki Cr (VI) konsantrasyonu artışı ile Cr (VI)'nın adsorpsiyon kapasitesi artmaktadır. Bu, başlangıç Cr (VI) konsantrasyonundaki bir artış olarak konsantrasyon etkisinin itici gücündeki artıştan kaynaklanmaktadır (Mohammadi ve ark., 2011; Mahmoud ve ark., 2012).

Adsorpsiyon verimi başlangıç Cr (VI) konsantrasyonun artmasıyla azalmıştır. Cr (VI) adsorpsiyon verimi adsorbanlar üzerindeki boş bağlama bölgelerinin mevcudiyeti nedeniyle düşük başlangıç konsantrasyonlarında daha yüksektir. Cr (VI) giderimi, yüksek Cr (VI) başlangıç konsantrasyonlarında bağlanma alanlarının neredeyse tamamen kaplanması nedeniyle azalmıştır (Matouq ve ark., 2015; Gorzin ve Bahri Rasht Abadi, 2018).

4.2.4 Cr (VI) adsorpsiyonuna adsorban miktarı etkisi

Cr (VI) adsorpsiyonuna en uygun adsorban miktarını belirlemek için yapılan çalışmada en uygun pH'ta ve Cr (VI) konsantrasyonunda (ZP için pH 3; Cr (VI) konsantrasyonu 10 ppm ve ZPHP için pH 1,5; Cr (VI) konsantrasyonu 20 ppm) olan çözeltilerin 50 ml'si ile 60 rpm çalkalama hızında; 20 ^{o}C'de ve her sistemi için uygun sürede (ZP içi 30 dak ve ZPHP için 15 dak) madde miktarı 0,05g -0,4g arasında alınarak çalışılmıştır. Maksimum Cr (VI) adsorpsiyon verimi ZP ve ZPHP için sırasıyla %48,15 ve %78,767 olarak 0,4 g adsorban miktarında bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.8 ve Çizelge 4.4'te verilmiştir.



Şekil 4.8 Adsorban miktarının Cr (VI) adsorpsiyonuna etkisi

Çizelge 4.4 Cr (VI)'nin adsorpsiyonu üzerine adsorban miktarının etkisi

Adsorban miktarı (g)	ZP		ZPHP	
	%AV	q_e (mg g^{-1})	%AV	q_e (mg g^{-1})
0,4	**48,1525**	0,6018	**78,7671**	1,9679
0,2	41,7453	1,0434	65,7534	3,2856
0,1	39,5833	1,9788	54,7945	5,4760
0,05	27,1226	2,7117	52,0548	10,4044

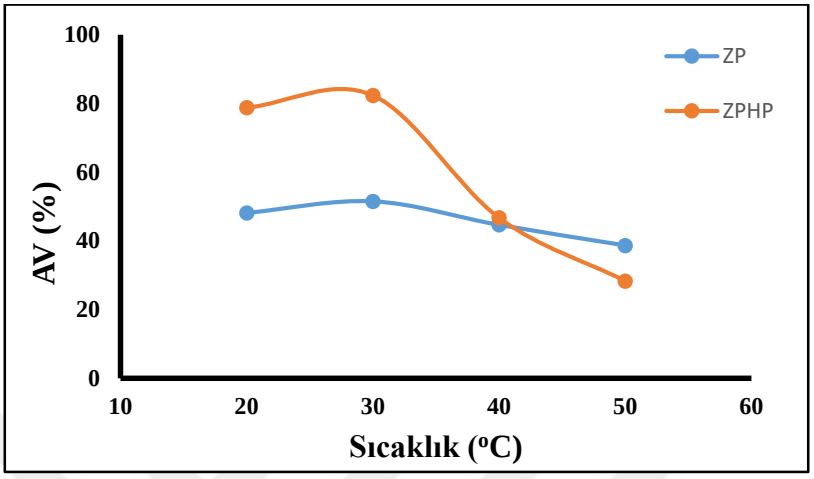
Çizelge 4.4'ten ve Şekil 4.8'den de görüldüğü gibi adsorban miktarı 0,05 g'dan 0,4 g'a artarken, ZP ve ZPHP için Cr (VI) adsorpsiyon verimi sırasıyla %27,12'den %48,15'e ve %52,05'ten %78,77'ye artmıştır. Ancak Cr (VI) adsorpsiyon kapasitesinde azalma Çizelge 4.4'te gözlenmiştir. Literatürde de benzer sonuçların elde edildiği görülmüştür (Huang ve ark., 2015; Rane ve ark., 2019).

Adsorban miktarının arttırılmasıyla adsorpsiyon veriminin artması, adsorpsiyona maruz kalan yüksek yüzey alanı ve daha fazla adsorpsiyon sitelerinin mevcudiyeti ile açıklanmıştır (Behnajady ve Bimeghdar, 2014; Lan ve ark., 2019). Adsorpsiyon kapasitesi ise adsorpsiyon sitelerinin örtüşmesi ve Cr (VI) 'nın sulu çözeltisinden adsorban yüzeyine kütlesel transferine karşı direnci nedeniyle azalmıştır (Theydan, 2018; Rane ve ark., 2019).

4.2.5 Cr (VI) adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi

Cr (VI) adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisini incelemek amacıyla ZP ve ZPHP adsorbanları için optimal koşullarda sırasıyla pH 3 ve 1,5; zaman 30 ve 15 dak, başlangıç Cr

(VI) konsantrasyonu 10 ve 20 ppm olan Cr (VI) çözeltilerinin 50 mL'si, adsorban miktarı 0,4 g ve 60 rpm çalkalama hızında farklı sıcaklıklarda 20; 30; 40 ve 50 ºC çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.9 ve Çizelge 4.5'te verilmiştir.



Şekil 4.9 Cr (VI) adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi

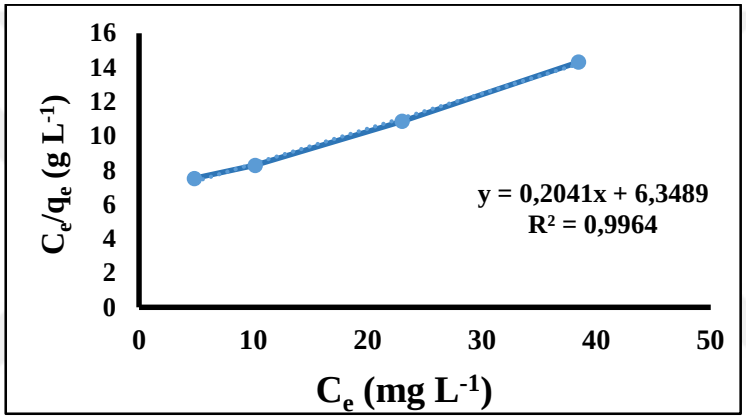
Çizelge 4.5 Cr (VI) adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisi

Sıcaklık (ºC)	ZP	ZPHP
	AV (%)	AV (%)
20	48,1525	78,7671
30	**51,5198**	**82,3460**
40	44,6464	46,6867
50	38,6569	28,3080

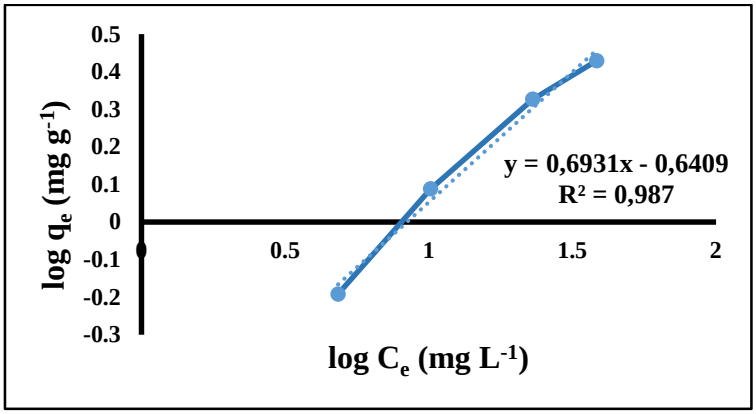
Şekil 4.9'dan ve Çizelge 4.5'ten görüldüğü gibi 20 ºC 'den 30 ºC 'ye sıcaklık artışıyla Cr (VI) uzaklaştırılması sırasıyla ZP ve ZPHP için %50 ve %80'a kadar artırmıştır. Bu artış, çözeltinin viskozitesinin azalmasından Cr (VI) moleküllerinin, dış sınır tabakası boyunca ve adsorban parçacıklarının iç gözeneklerinde difüzyon hızının artırılmasından kaynaklanmaktadır. 30 ºC 'den 50 ºC 'ye sıcaklık artırmasıyla Cr (VI) adsorpsiyon verimi azalmıştır. Adsorpsiyon veriminin sıcaklık artışıyla azalması, Cr (VI) 'nın desorpsiyonu ile açıklanmıştır. Adsorpsiyon işleminin ekzotermik olduğunu belirtilmiştir. Benzer gözlemler, Cr (VI) adsorpsiyonu için çeşitli adsorbanların kullanıldığı çalışmalarda rapor edilmiştir (Gheju ve ark., 2016; Parlayıcı ve ark., 2019).

4.3 Adsorpsiyon İzotermleri

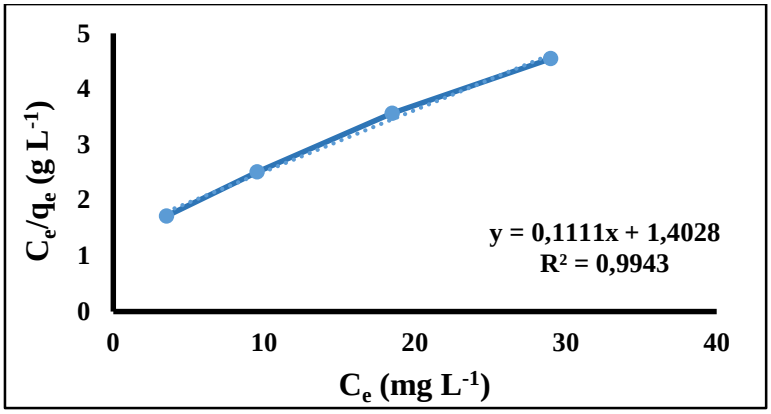
Bu çalışmada Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermler modelleriyle çalışılmıştır. Şekil 4.10 - Şekil 4.13'te Cr (VI)'nın ZP ve ZPHP yüzeyine adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri gösterilmiştir. Langmuir izoterm sabitlerinin q_m ve b değerleri, C_e ile C_e/q_e grafiğinin eğiminden ve kesişim noktasından hesaplanmıştır. Freundlich izoterm sabitleri olan n ve K_f değerleri ise log qe ile log C_e grafiğinin eğiminden ve kesişim noktasından hesaplanmıştır. Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri ve korelasyon katsayısı (R^2) değerleri Çizelge 4.6'da özetlenmiştir.



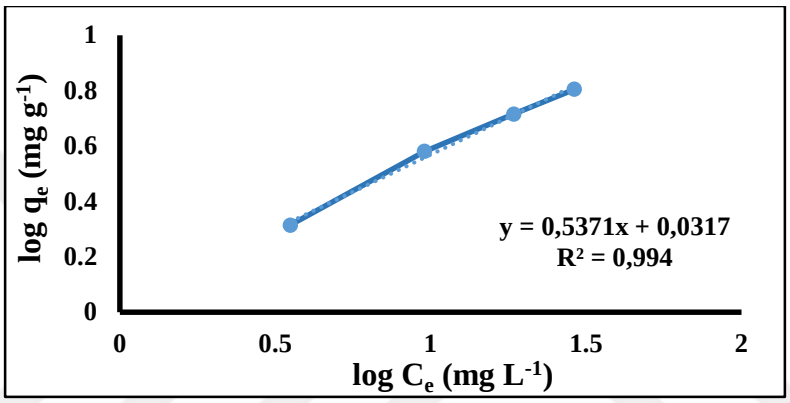
Şekil 4.10 ZP için Langmuir izoterm grafiği



Şekil 4.11 ZP için Freundlich izoterm grafiği



Şekil 4.12 ZPHP için Langmuir izoterm grafiği



Şekil 4.13 ZPHP için Freundlich izoterm grafiği

Çizelge 4.6 ZP ve ZPHP için Langmuir ve Freundlich izotermlerinin sabitleri ve R^2 değerleri

Adsorban	Langmuir parametreleri				Freundlich parametreleri		
	q_m (mg g^{-1})	b (L mg^{-1})	R^2	R_L	K_f	n	R^2
ZP	4,9	0,0321	0,9964	0,7570	0,2286	1,4428	0,9870
ZPHP	9,0009	0,0792	0,9943	0,3870	1,0757	1,8619	0,9940

Cr (VI) adsorpsiyonu için ZP ve ZPHP sistemleri için Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri değerlendirilmiştir. Ayrıca R^2 değerlerinden sistemlerin ikisi için de Langmuir izoterm modelinin daha uygun olduğunu belirtilmiştir.

Çizelge 4.6'da verilen korelasyon katsayısı (R^2) değerlerinden, ZP ve ZPHP için Cr (VI) adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 4,9 ve 9 mg g^{-1} olarak tespit edilmiştir. Bu sonuç, Cr (VI) moleküllerinin ZP ve ZPHP üzerinde homojen tek katmanlı bir tabakanın oluştuğunu

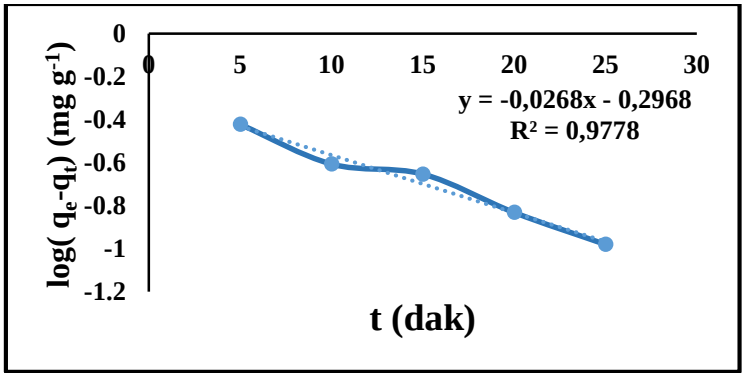
göstermiştir. Aynı zamanda, b (adsorpsiyon ısısına bağlı enerji sabiti) değerlerinin 0,03214 ve 0,0792 L mg^{-1} olarak hesaplanması aynı adsorpsiyon enerjisine sahip yüzeylerin varlığını kanıtlamaktadır (Maneerung ve ark., 2016).

R_L değeri adsorpsiyonun nasıl gerçekleştiğini göstermektedir: geri dönüşümsüz (R_L = 0), uygun (0 < R_L <1), doğrusal (R_L = 1) veya olumsuz (R_L > 1) (Javadian ve ark., 2015).Verilen başlangıç konsantrasyon aralığındaki (10 ila 80 mg L^{-1}) R_L değerleri, ZP ve ZPHP için sırasıyla 0,757 ila 0,341 ve 0,387 ila 0,136 aralığında değişmiştir. Bu R_L değerleri, ZP ve ZPHP adsorbanları için belirlenen koşullarda Cr (VI) adsorpsiyonun uygun olduğunu göstermiştir.

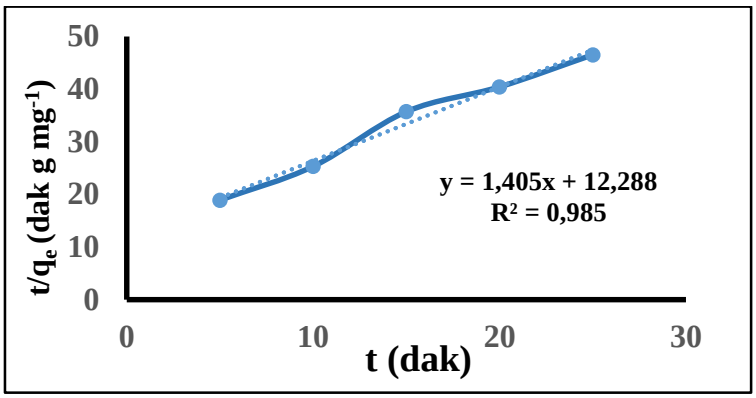
4.4 Kinetik Çalışmalar

Görünür birinci derece kinetik model için K_1 ve q_e değerleri, (q_e –q_t) farkının logaritmik değerinin t'ye karşı çizilmesi ile elde edilen doğrusal ilişkinin eğimi ve y eksenini kesim noktası ile hesaplanmıştır. 10 ve 20 ppm Cr (VI) çözeltisi konsantrasyonlarında sırasıyla ZP ve ZPHP için görünür-birinci derece kinetik modeli ile veriler incelenmiştir (Şekil 4.14 ve Şekil 4.16).

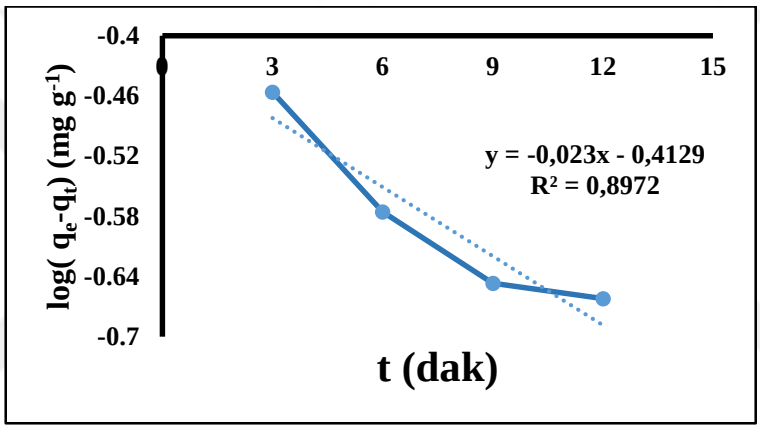
Görünür ikinci derece kinetik model için q_e ve K_2 değerleri, t/q_t değerinin t'ye karşı çizilmesi ile elde edilen doğrusal ilişkinin eğimi ve y eksenini kesim noktası ile hesaplanmıştır.10 ve 20 ppm Cr (VI) çözeltisi konsantrasyonlarında sırasıyla ZP ve ZPHP için görünür-ikinci derece kinetiği ile veriler incelenmiştir (Şekil 4.15 ve Şekil 4.17).



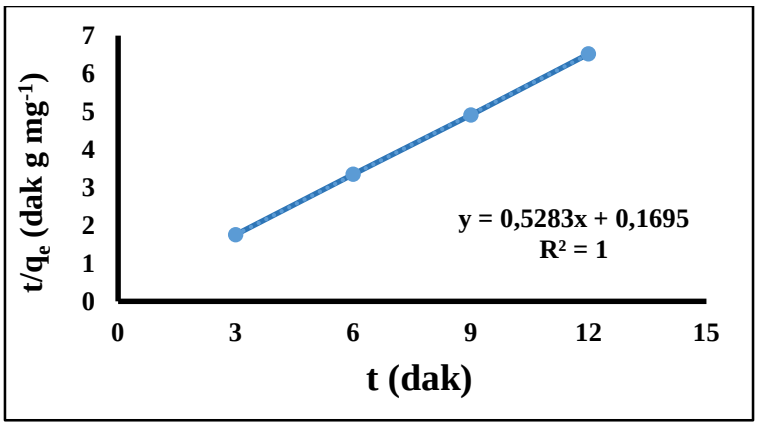
Şekil 4.14 ZP'nin görünür birinci derece doğrusu



Şekil 4.15 ZP'nin görünür ikinci derece doğrusu



Şekil 4.16 ZPHP'nin görünür birinci derece doğrusu



Şekil 4.17 ZPHP'nin görünür ikinci derece doğrusu

Şekil 4.14 ve 4.16'da görüldüğü gibi görünür birinci derece model için R^2 değerleri ZP ve ZPHP için sırasıyla 0,9778 ve 0,8972 olarak bulunmuştur. Bu modelin veriler için düşük

korelasyon katsayısına sahip olduğunu belirlenmiştir. Bu nedenle, bu modelin uygun bir model olarak tahmin edilebilecek tatmin edici bir değere sahip olmadığı sonucuna varılmıştır. Tüm olası değişiklikler için sabit K_1 ve korelasyon katsayıları hesaplanmış ve Çizelge 4.7'de özetlenmiştir.

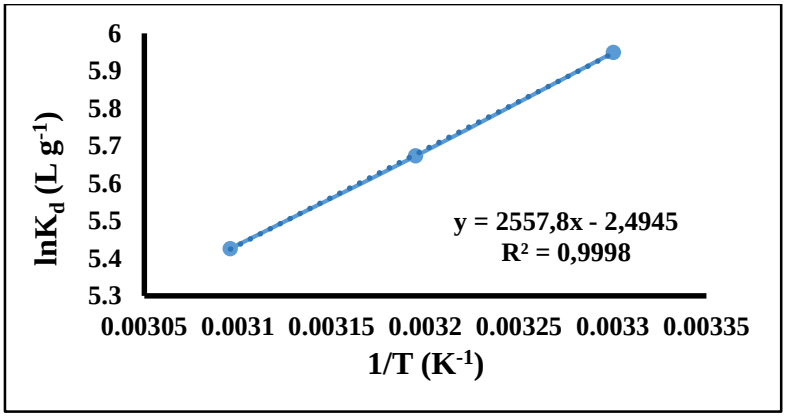
Çizelge 4.7 Görünür birinci derece ve görünür ikinci derece kinetik parametreleri

Adorban	Görünür birinci derece			Görünür ikinci derece		
	$q_{e\ cal}$	K_1	R^2	$q_{e\ cal}$	K_2	R^2
ZP	0,5049	0,0617	0,9778	0,7117	0,1607	0,9850
ZPHP	0,3865	0,0530	0,8972	1,8930	1,6464	1

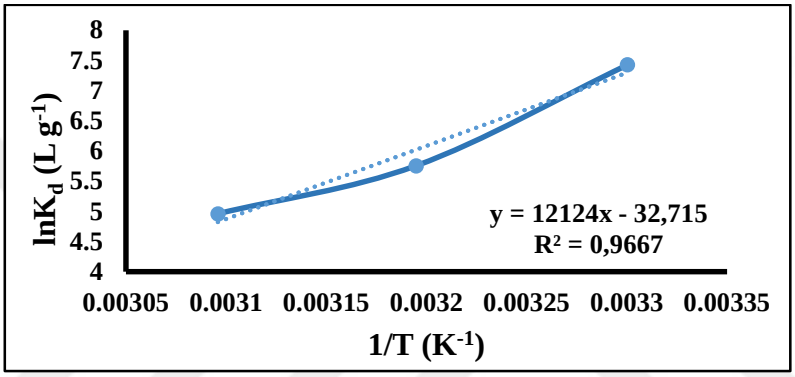
Şekil 4.15 ve 4.17'de görüldüğü gibi görünür ikinci derece model için R^2 değerleri ZP ve ZPHP için sırasıyla 0,985 ve 1 olarak bulunmuştur. Tüm olası değişiklikler için sabit K_2 ve korelasyon katsayıları hesaplanmış ve Çizelge 4.7'de özetlenmiştir. İkinci dereceden kinetik model için korelasyon katsayıları (R^2) 0,98'den büyüktür ve bu kinetik denklemin uygulanabilirliğini ve Cr (VI) 'nın ZP ve ZPHP üzerine adsorpsiyon işleminin ikinci dereceden niteliği göstermektedir. Bu kinetik model hız sınırlama aşamasının, adsorban ve adsorbat arasında elektronların paylaşılması veya değişimi yoluyla dengeleme kuvvetlerini içeren kimyasal bir adsorpsiyon olabileceği varsayımına dayanmaktadır (Bulut, 2007). Literatürde bulunan çalışmalarda da benzer sonuçlar elde edilmiştir (Wu ve ark., 2016).

4.5 Termodinamik Çalışmalar

30; 40 ve 50 ºC gibi farklı sıcaklıklarda $\ln K_d$' ye karşı 1/T grafiğinin çizilmesiyle (Şekil 4.18 ve Şekil 4.19) eğim ve kesişim noktası hesaplanmıştır. ΔG^o, ΔH^o ve ΔS^o değerleri sırasıyla denklem (3.7(3.8 kullanılarak bulunmuştur. Çizelge 4.8'de de elde edilen sonuçlar verilmiştir.



Şekil 4.18 ZP için ln K_d'ye karşı 1/T grafiği



Şekil 4.19 ZPHP için ln K_d'ye karşı 1/T grafiği

Çizelge 4.8 Cr (VI) adsorpsiyonu için hesaplanan termodinamik parametreler

Adsorban	T (K)	ΔG^o (kJ mol^{-1})	ΔH^o (kJ mol^{-1})	ΔS^o (kJ mol^{-1} K^{-1})
ZP	303	-14,9864	-21,2656	-0,0207
	313	-14,7633		
	323	-14,5722		
ZPHP	303	-18,7126	-100,7990	-0,2720
	313	-14,9773		
	323	-13,31688		

ZP ve ZPHP biochar adsorbanlar için Gibbs serbest enerji değişiminin (ΔG^o) negatif çıkması, adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştirildiğinin işaretidir. Negatif ΔH^o değerleri reaksiyonun ekzotermik olduğunu, negatif ΔS^o değerleri ise adsorpsiyon sırasında katı-sıvı ara yüzeyindeki azalma rastlantısallığını (düzensizlik) göstermektedir. Sonuçlar, termodinamik parametrelerin değerlerinden Cr (VI) adsorpsiyonun kendiliğinden meydana geldiğini ve ekzotermik bir adsorpsiyon prosesinin gerçekleştiğini göstermiştir.

4.6 Cr (VI) Giderimi İçin Kullanılan Farklı Biocharlar İçin Elde Edilen Maksimum Adsorpsiyon Kapasiteleri

Çizelge 4.9'da ZP ve ZPHP'nin adsorpsiyon kapasitesi değerleri ile literatürde diğer biochar ve tarımsal atık adsorbanlar için verilen adsorpsiyon kapasite değerleri karşılaştırılmıştır.

Çizelge 4.9 Farklı biochar ve tarımsal atıkların Cr (VI) giderimi için maksimum adsorpsiyon kapasiteleri

Biochar/tarımsal atığı	Adsorpsiyo kapasitesi (mg g^{-1})	Kaynak
NCBC NZCNC ACBC	3,53 3,97 6,08	(Deveci ve Kar, 2013)
Buğday kepeği Modifiye edilmiş buğday kepeği	4,53 5,28	(Kaya ve ark., 2014)
Meşe ahşabı Meşe kabuğu	3,03 4,08 4,93 4,62 7,43 7,51	(Mohan ve ark., 2011)
Kızılcık çekirdek kabuğu	6,81	(Parlayici ve Pehlivan, 2019)
Belediye çamuru	> 7	(Chen ve ark., 2015)
Ananas kabuğu	7,44	(Wang ve ark., 2016)
ZP **ZPHP**	**4,9** **9**	**Bu çalışmada**
Çay atıkları	21,23	(Wen ve ark., 2017)
Ot kalıntıları	23,85	(Shang ve ark., 2016)
Buğday hasırı Buğday samanı	23,6 24,6	(Tytłak ve ark., 2015)
Melia azedarach odunu	25,27	(Zhang ve ark., 2018)
Mısır koçanı	25,69	(Gupta ve ark., 2018)
BC450 BCKK20	36,55 49,76	(Altun ve Kar, 2016)

Bu çalışmada elde edilen q_{max} değerleri Çizelge 4.9'da gösterilmiştir. Elde edilen değerin listelenen çeşitli biochar ve tarımsal atıklarının maksimum Cr (VI) adsorpsiyonu kapasitesi değerleri arasında olduğu bulunmuştur. Literatürle uyumlu olduğu Çizelge 4.9'da gösterilmektedir.

5 SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1 Sonuçlar

Sulu çözeltilerden Cr (VI) iyonunun uzaklaştırılması deneylerinde ZP ve ZPHP adsorban olarak kullanılmıştır. Kesikli sistem deneylerinde Cr (VI) iyonunun adsorpsiyonuna zaman, pH, madde miktarı, konsantrasyon, sıcaklık parametrelerinin etkisi incelenmiştir. ZP ve ZPHP'nin Cr (VI) gideriminde adsorban olarak kullanılabilirliğini araştırmak amacıyla yapılan çalışmalar sonucunda aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

- pH 1,5-6 aralığında en yüksek AV değerleri ZP için pH 3 ve ZPHP için pH 1,5'te görülmüştür.
- En uygun pH değerinde en yüksek adsorpsiyon verimi ZP ve ZPHP için sırasıyla 30. ve 15. dak'da elde edilmiştir.
- Cr (VI) başlangıç konsantrasyonun artışı ile birlikte adsorpsiyon kapasitesi artmıştır.
- Adsorban miktarı ile adsorpsiyon veriminin arttığı gözlenmiştir. Sabit adsorbat konsantrasyonunda gerçekleştirilen deneylerde adsorbanlar için en uygun adsorban miktarı 0,4 g olarak belirlenmiştir. Çalışılan 0,05-0,4 g aralıklarında en yüksek adsorpsiyon verimi değerleri ZP ve ZPHP için sırasıyla %48,15 ve %78,77 olarak bulunmuştur.
- Sıcaklığın etkisinin incelendiği deneylerde Cr (VI) için sıcaklığın 20 ^{o}C'den 30 ^{o}C'ye artması ile adsorpsiyon veriminin artığını gözlenmiştir. Daha yüksek sıcaklıklarda adsorpsiyon verimi azalmaya başlamıştır. Ayrıca, zamana bağlı olarak 30 ^{o}C elde edilen veriler birinci ve ikinci derece kinetik modellere uygulanarak her bir adsorban için adsorpsiyon prosesinin hız sabitleri hesaplanmıştır. Cr (VI) için elde edilen deneysel verilerin ikinci derece kinetik modele daha çok uyduğu gösterilmiştir.
- Cr (VI)'ya ilişkin olarak elde edilen izoterm verilerinin Freundlich izotermine kıyasla Langmuir izotermine daha uyumlu olduğu gözlenmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi olarak tanımlanan ve Langmuir eşitliğinden hesaplanan q_{max} değerleri 30 ^{o}C ZP ve ZPHP için sırasıyla 4,9 mg g^{-1} ve 9 mg g^{-1} olarak hesaplanmıştır.
- Termodinamik çalışmalar bünyesinde serbest enerji, entalpi ve entropi değişimleri hesaplanmıştır. Sonuçlar ZP e ZPHP ile yapılan adsorpsiyon işleminin ekzotermik olduğunu ortaya koymuştur.

- SEM görüntüleri karşılaştırıldığında adsorpsiyon sonrası her iki adsorbanın (ZP ve ZPHP) yüzeyindeki boşlukların azaldığı ve birikmelerin olduğu gözlenmiştir. Görüntüler yüzeyde Cr (VI) adsorpsiyonunun gerçekleştiğini göstermiştir.
- EDX görüntüleri karşılaştırıldığında adsorpsiyon sonrası her iki adsorbanda (ZP ve ZPHP) Cr (VI) tutulduğunu gözlenmiştir

Sonuç olarak, bu çalışmada Cr (VI) adsorpsiyonu için kullanılan ZP ve ZPHP'nin uygun bir adsorban olduğu ve diğer ağır metallerin adsorpsiyonu için de alternatif bir adsorban olarak kullanılabileceği kanaatine varılmıştır.

5.2 Öneriler

- Bu çalışmada ZP ve ZPHP kullanarak Cr (VI) için yeni bir adsorban literatüre kazandırılmıştır. Bunun yanında Türkiye'de çok bulunan başka doğal atıklardan da yeni adsorbanların elde edilebileceği kanısına varılmıştır.
- ZP ve ZPHP'nin farklı maddelerle modifikasyonu ile adsorpsiyon kapasitesi arttırılabilir.
- Adsorpsiyon çalışmalarında farklı ağır metaller ve boyarmaddelerin giderilmesi çalışılarak, ZP ve ZPHP'nin farklı adsorbatlara karşı seçiciliği kıyaslanabilir.

6 KAYNAKLAR

Abdel-Ghani, N. T. ve El-Chaghaby, G. A., 2014, Biosorption for metal ions removal from aqueous solutions: a review of recent studies, *Int J Latest Res Sci Technol*, 3 (1), 24-42.

Abit, S. M., Bolster, C. H., Cai, P. ve Walker, S. L., 2012, Influence of feedstock and pyrolysis temperature of biochar amendments on transport of Escherichia coli in saturated and unsaturated soil, *Environmental science & technology*, 46 (15), 8097-8105.

Agrafioti, E., Kalderis, D. ve Diamadopoulos, E., 2014, Arsenic and chromium removal from water using biochars derived from rice husk, organic solid wastes and sewage sludge, *Journal of environmental management*, 133, 309-314.

Ahmad, M., Lee, S. S., Dou, X., Mohan, D., Sung, J.-K., Yang, J. E. ve Ok, Y. S., 2012, Effects of pyrolysis temperature on soybean stover-and peanut shell-derived biochar properties and TCE adsorption in water, *Bioresource technology*, 118, 536-544.

Ahmadi, M., Kouhgardi, E. ve Ramavandi, B., 2016, Physico-chemical study of dew melon peel biochar for chromium attenuation from simulated and actual wastewaters, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 33 (9), 2589-2601.

Altun, T. ve Kar, Y., 2016, Removal of Cr (VI) from aqueous solution by pyrolytic charcoals, *New Carbon Materials*, 31 (5), 501-509.

Altun, T., 2019, Chitosan-coated sour cherry kernel shell beads: an adsorbent for removal of Cr (VI) from acidic solutions, *Journal of Analytical Science and Technology*, 10 (1), 14.

An, Q., Li, X.-Q., Nan, H.-Y., Yu, Y. ve Jiang, J.-N., 2018, The potential adsorption mechanism of the biochars with different modification processes to Cr (VI), *Environmental Science and Pollution Research*, 25 (31), 31346-31357.

Bahjat, N. S. B., 2018, Polianilin/hindistan cevizi kabuğu bazlı adsorbanların hazırlanması, karakterizasyonu ve metilen mavisi boyasının adsorpsiyonunda kullanımı, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*.

Bansal, M., Garg, U., Singh, D. ve Garg, V., 2009, Removal of Cr (VI) from aqueous solutions using pre-consumer processing agricultural waste: A case study of rice husk, *Journal of hazardous materials*, 162 (1), 312-320.

Barnowski, C., Jakubowski, N., Stuewer, D. ve Broekaert, J. A., 1997, Speciation of chromium by direct coupling of ion exchange chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 12 (10), 1155-1161.

Behnajady, M. A. ve Bimeghdar, S., 2014, Synthesis of mesoporous NiO nanoparticles and their application in the adsorption of Cr (VI), *Chemical Engineering Journal*, 239, 105-113.

Benito, Y. ve Ruiz, M., 2002, Reverse osmosis applied to metal finishing wastewater, *Desalination*, 142 (3), 229-234.

Bernardo, M., Lapa, N., Gonçalves, M., Mendes, B., Pinto, F., Fonseca, I. ve Lopes, H., 2012, Physico-chemical properties of chars obtained in the co-pyrolysis of waste mixtures, *Journal of hazardous materials*, 219, 196-202.

Bernardo, M., Mendes, S., Lapa, N., Gonçalves, M., Mendes, B., Pinto, F., Lopes, H. ve Fonseca, I., 2013, Removal of lead (Pb2+) from aqueous medium by using chars from co-pyrolysis, *Journal of Colloid and Interface Science*, 409, 158-165.

Bhandari, A., 2017, Synthesis of iron-nano particles from solid industrial waste for mine water treatment.

Bhatnagar, A. ve Minocha, A., 2006, Conventional and non-conventional adsorbents for removal of pollutants from water–A review.

Blázquez, G., Hernáinz, F., Calero, M., Martín-Lara, M. ve Tenorio, G., 2009, The effect of pH on the biosorption of Cr (III) and Cr (VI) with olive stone, *Chemical Engineering Journal*, 148 (2-3), 473-479.

Bulut, Y., 2007, Removal of heavy metals from aqueous solution by sawdust adsorption, *Journal of Environmental Sciences*, 19 (2), 160-166.

Cao, X., Ma, L., Gao, B. ve Harris, W., 2009, Dairy-manure derived biochar effectively sorbs lead and atrazine, *Environmental science & technology*, 43 (9), 3285-3291.

Chaiyasith, S., Chaiyasith, P. ve Septhum, C., 2006, Removal of cadmium and nickel from aqueous solution by adsorption onto treated fly ash from Thailand, *Science & Technology Asia*, 13-20.

Chen, T., Zhou, Z., Xu, S., Wang, H. ve Lu, W., 2015, Adsorption behavior comparison of trivalent and hexavalent chromium on biochar derived from municipal sludge, *Bioresource technology*, 190, 388-394.

Chen, W., Parette, R., Zou, J., Cannon, F. S. ve Dempsey, B. A., 2007, Arsenic removal by iron-modified activated carbon, *Water research*, 41 (9), 1851-1858.

Demirbas, A., 2008, Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: a review, *Journal of hazardous materials*, 157 (2-3), 220-229.

Deveci, H. ve Kar, Y., 2013, Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solutions by bio-chars obtained during biomass pyrolysis, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19 (1), 190-196.

Ding, W., Dong, X., Ime, I. M., Gao, B. ve Ma, L. Q., 2014, Pyrolytic temperatures impact lead sorption mechanisms by bagasse biochars, *Chemosphere*, 105, 68-74.

Do, D. D., 1998, Adsorption analysis: equilibria and kinetics, Imperial college press London, p.

Doğan, M., 2017, p-Nitrofenolün Polimerik Yapıdaki Kalikseren Türevi Kullanılarak Adsorpsiyon Tekniği İle Giderimi, *Necmettin Erbakan Ünivertesi*, Yüksek Lisans Tezi (Konya), 23.

Dong, X., Ma, L. Q. ve Li, Y., 2011, Characteristics and mechanisms of hexavalent chromium removal by biochar from sugar beet tailing, *Journal of hazardous materials*, 190 (1-3), 909-915.

Dubey, S. P. ve Gopal, K., 2007, Adsorption of chromium (VI) on low cost adsorbents derived from agricultural waste material: a comparative study, *Journal of hazardous materials*, 145 (3), 465-470.

Enniya, I., Rghioui, L. ve Jourani, A., 2018, Adsorption of hexavalent chromium in aqueous solution on activated carbon prepared from apple peels, *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 7, 9-16.

Fan, S., Tang, J., Wang, Y., Li, H., Zhang, H., Tang, J., Wang, Z. ve Li, X., 2016, Biochar prepared from co-pyrolysis of municipal sewage sludge and tea waste for the adsorption of methylene blue from aqueous solutions: kinetics, isotherm, thermodynamic and mechanism, *Journal of Molecular Liquids*, 220, 432-441.

Faria, P., Orfao, J. ve Pereira, M., 2004, Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbons with different surface chemistries, *Water research*, 38 (8), 2043-2052.

Febrianto, J., Kosasih, A. N., Sunarso, J., Ju, Y.-H., Indraswati, N. ve Ismadji, S., 2009, Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies, *Journal of hazardous materials*, 162 (2-3), 616-645.

Fiol, N., Villaescusa, I., Martínez, M., Miralles, N., Poch, J. ve Serarols, J., 2006, Sorption of Pb (II), Ni (II), Cu (II) and Cd (II) from aqueous solution by olive stone waste, *Separation and Purification Technology*, 50 (1), 132-140.

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

Gan, C., Liu, Y., Tan, X., Wang, S., Zeng, G., Zheng, B., Li, T., Jiang, Z. ve Liu, W., 2015, Effect of porous zinc–biochar nanocomposites on Cr (VI) adsorption from aqueous solution, *RSC Advances*, 5 (44), 35107-35115.

Gawande, S. M., Belwalkar, N. S. ve Mane, A. A., 2017, Adsorption and its Isotherm–Theory, *International Journal of Engineering Research*, 6 (6), 312-316.

Gharaibeh, S., Wa'il, Y. ve Al-Kofahi, M., 1998, Removal of selected heavy metals from aqueous solutions using processed solid residue of olive mill products, *Water research*, 32 (2), 498-502.

Gheju, M., Balcu, I. ve Mosoarca, G., 2016, Removal of Cr (VI) from aqueous solutions by adsorption on MnO2, *Journal of hazardous materials*, 310, 270-277.

Ghorbani-Khosrowshahi, S. ve Behnajady, M., 2016, Chromium (VI) adsorption from aqueous solution by prepared biochar from Onopordom Heteracanthom, *International journal of environmental science and technology*, 13 (7), 1803-1814.

Gil, R., Cerutti, S., Gásquez, J., Olsina, R. ve Martinez, L., 2006, Preconcentration and speciation of chromium in drinking water samples by coupling of on-line sorption on activated carbon to ETAAS determination, *Talanta*, 68 (4), 1065-1070.

Godinho, D., Dias, D., Bernardo, M., Lapa, N., Fonseca, I., Lopes, H. ve Pinto, F., 2017, Adding value to gasification and co-pyrolysis chars as removal agents of Cr3+, *Journal of hazardous materials*, 321, 173-182.

Gorzin, F. ve Bahri Rasht Abadi, M., 2018, Adsorption of Cr (VI) from aqueous solution by adsorbent prepared from paper mill sludge: Kinetics and thermodynamics studies, *Adsorption Science & Technology*, 36 (1-2), 149-169.

Gupta, G. K., Ram, M., Bala, R., Kapur, M. ve Mondal, M. K., 2018, Pyrolysis of chemically treated corncob for biochar production and its application in Cr (VI) removal, *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 37 (5), 1606-1617.

Hale, S. E., Lehmann, J., Rutherford, D., Zimmerman, A. R., Bachmann, R. T., Shitumbanuma, V., O'Toole, A., Sundqvist, K. L., Arp, H. P. H. ve Cornelissen, G., 2012, Quantifying the total and bioavailable polycyclic aromatic hydrocarbons and dioxins in biochars, *Environmental science & technology*, 46 (5), 2830-2838.

Han, Y., Cao, X., Ouyang, X., Sohi, S. P. ve Chen, J., 2016, Adsorption kinetics of magnetic biochar derived from peanut hull on removal of Cr (VI) from aqueous solution: effects of production conditions and particle size, *Chemosphere*, 145, 336-341.

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

Hu, X.-j., Wang, J.-s., Liu, Y.-g., Li, X., Zeng, G.-m., Bao, Z.-l., Zeng, X.-x., Chen, A.-w. ve Long, F., 2011, Adsorption of chromium (VI) by ethylenediamine-modified cross-linked magnetic chitosan resin: isotherms, kinetics and thermodynamics, *Journal of hazardous materials*, 185 (1), 306-314.

Huang, Z.-n., Wang, X.-l. ve Yang, D.-s., 2015, Adsorption of Cr (VI) in wastewater using magnetic multi-wall carbon nanotubes, *Water Science and Engineering*, 8 (3), 226-232.

Javadian, H., Ghorbani, F., Tayebi, H.-a. ve Asl, S. H., 2015, Study of the adsorption of Cd (II) from aqueous solution using zeolite-based geopolymer, synthesized from coal fly ash; kinetic, isotherm and thermodynamic studies, *Arabian Journal of Chemistry*, 8 (6), 837-849.

Jinhua, W., Xiang, Z., Bing, Z., Yafei, Z., Rui, Z., Jindun, L. ve Rongfeng, C., 2010, Rapid adsorption of Cr (VI) on modified halloysite nanotubes, *Desalination*, 259 (1-3), 22-28.

Kabak, H., 2008, Kullanılan bazı tıbbi ilaçların canlı aktif çamur biyokütlesi tarafından adsorplanma özelliğinin incelenmesi, *Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana, Türkiye*.

Kahraman, H. T. ve Pehlivan, E., 2017, Cr6+ removal using oleaster (Elaeagnus) seed and cherry (Prunus avium) stone biochar, *Powder Technology*, 306, 61-67.

Karakoyun, N., Kubilay, S., Aktas, N., Turhan, O., Kasimoglu, M., Yilmaz, S. ve Sahiner, N., 2011, Hydrogel–Biochar composites for effective organic contaminant removal from aqueous media, *Desalination*, 280 (1-3), 319-325.

Kaya, K., Pehlivan, E., Schmidt, C. ve Bahadir, M., 2014, Use of modified wheat bran for the removal of chromium (VI) from aqueous solutions, *Food chemistry*, 158, 112-117.

Khare, P. ve Goyal, D. K., 2013, Effect of high and low rank char on soil quality and carbon sequestration, *Ecological engineering*, 52, 161-166.

Khosravi, R., Moussavi, G., Ghaneian, M. T., Ehrampoush, M. H., Barikbin, B., Ebrahimi, A. A. ve Sharifzadeh, G., 2018, Chromium adsorption from aqueous solution using novel green nanocomposite: adsorbent characterization, isotherm, kinetic and thermodynamic investigation, *Journal of Molecular Liquids*, 256, 163-174.

Kim, D. ve Om, J., 2013, Direct Spectroscopic Determination of Aqueous Phase HexavalentChromium, *Universal Journal of Engineering Science*, 1 (1), 1-4.

Kimbrough, D. E., Cohen, Y., Winer, A. M., Creelman, L. ve Mabuni, C., 1999, A critical assessment of chromium in the environment, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 29 (1), 1-46.

Kobya, M., Demirbas, E., Senturk, E. ve Ince, M., 2005, Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from apricot stone, *Bioresource technology*, 96 (13), 1518-1521.

Kotaś, J. ve Stasicka, Z., 2000, Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation, *Environmental pollution*, 107 (3), 263-283.

Lagergren, S. K., 1898, About the theory of so-called adsorption of soluble substances, *Sven. Vetenskapsakad. Handingarl*, 24, 1-39.

Lakherwal, D., 2014, Adsorption of heavy metals: a review, *International journal of environmental research and development*, 4 (1), 41-48.

Lan, G., Zhang, Y., Liu, Y., Qiu, H., Liu, P., Yan, J. ve Zhang, T., 2019, Modified peach stones by ethylenediamine as a new adsorbent for removal of Cr (VI) from wastewater, *Separation Science and Technology*, 1-12.

Landaburu-Aguirre, J., Pongrácz, E., Perämäki, P. ve Keiski, R. L., 2010, Micellar-enhanced ultrafiltration for the removal of cadmium and zinc: use of response surface methodology to improve understanding of process performance and optimisation, *Journal of hazardous materials*, 180 (1-3), 524-534.

Liu, W., Yang, L., Xu, S., Chen, Y., Liu, B., Li, Z. ve Jiang, C., 2018, Efficient removal of hexavalent chromium from water by an adsorption–reduction mechanism with sandwiched nanocomposites, *RSC Advances*, 8 (27), 15087-15093.

Lu, H., Zhang, W., Yang, Y., Huang, X., Wang, S. ve Qiu, R., 2012, Relative distribution of Pb2+ sorption mechanisms by sludge-derived biochar, *Water research*, 46 (3), 854-862.

Lyu, H., Tang, J., Huang, Y., Gai, L., Zeng, E. Y., Liber, K. ve Gong, Y., 2017, Removal of hexavalent chromium from aqueous solutions by a novel biochar supported nanoscale iron sulfide composite, *Chemical Engineering Journal*, 322, 516-524.

Mahmoud, D. K., Salleh, M. A. M., Karim, W. A. W. A., Idris, A. ve Abidin, Z. Z., 2012, Batch adsorption of basic dye using acid treated kenaf fibre char: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, *Chemical Engineering Journal*, 181, 449-457.

Maneerung, T., Liew, J., Dai, Y., Kawi, S., Chong, C. ve Wang, C.-H., 2016, Activated carbon derived from carbon residue from biomass gasification and its application for dye adsorption: kinetics, isotherms and thermodynamic studies, *Bioresource technology*, 200, 350-359.

Mao, J.-D., Johnson, R., Lehmann, J., Olk, D., Neves, E., Thompson, M. ve Schmidt-Rohr, K., 2012, Abundant and stable char residues in soils: implications for soil fertility and carbon sequestration, *Environmental science & technology*, 46 (17), 9571-9576.

Martín-Lara, M., Pagnanelli, F., Mainelli, S., Calero, M. ve Toro, L., 2008, Chemical treatment of olive pomace: Effect on acid-basic properties and metal biosorption capacity, *Journal of hazardous materials*, 156 (1-3), 448-457.

Masel, R. I., 1996, Principles of adsorption and reaction on solid surfaces, John Wiley & Sons, p.

Matouq, M., Jildeh, N., Qtaishat, M., Hindiyeh, M. ve Al Syouf, M. Q., 2015, The adsorption kinetics and modeling for heavy metals removal from wastewater by Moringa pods, *Journal of environmental chemical engineering*, 3 (2), 775-784.

Mohammadi, N., Khani, H., Gupta, V. K., Amereh, E. ve Agarwal, S., 2011, Adsorption process of methyl orange dye onto mesoporous carbon material–kinetic and thermodynamic studies, *Journal of Colloid and Interface Science*, 362 (2), 457-462.

Mohan, D. ve Pittman Jr, C. U., 2007, Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents—a critical review, *Journal of hazardous materials*, 142 (1-2), 1-53.

Mohan, D., Rajput, S., Singh, V. K., Steele, P. H. ve Pittman Jr, C. U., 2011, Modeling and evaluation of chromium remediation from water using low cost bio-char, a green adsorbent, *Journal of hazardous materials*, 188 (1-3), 319-333.

Mohan, D., Sharma, R., Singh, V. K., Steele, P. ve Pittman Jr, C. U., 2012, Fluoride removal from water using bio-char, a green waste, low-cost adsorbent: equilibrium uptake and sorption dynamics modeling, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51 (2), 900-914.

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

Mohanty, K., Jha, M., Meikap, B. ve Biswas, M., 2005, Removal of chromium (VI) from dilute aqueous solutions by activated carbon developed from Terminalia arjuna nuts activated with zinc chloride, *Chemical Engineering Science*, 60 (11), 3049-3059.

Muthukumaran, C., Sivakumar, V. M. ve Thirumarimurugan, M., 2016, Adsorption isotherms and kinetic studies of crystal violet dye removal from aqueous solution using surfactant modified magnetic nanoadsorbent, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 63, 354-362.

Nakagawa, K., Namba, A., Mukai, S. R., Tamon, H., Ariyadejwanich, P. ve Tanthapanichakoon, W., 2004, Adsorption of phenol and reactive dye from aqueous solution on activated carbons derived from solid wastes, *Water research*, 38 (7), 1791-1798.

Nuhoglu, Y. ve Malkoc, E., 2009, Thermodynamic and kinetic studies for environmentaly friendly Ni (II) biosorption using waste pomace of olive oil factory, *Bioresource technology*, 100 (8), 2375-2380.

Owlad, M., Aroua, M. K., Daud, W. A. W. ve Baroutian, S., 2009, Removal of hexavalent chromium-contaminated water and wastewater: a review, *Water, Air, and Soil Pollution*, 200 (1-4), 59-77.

Özçimen, D. ve Ersoy-Meriçboyu, A., 2010, Characterization of biochar and bio-oil samples obtained from carbonization of various biomass materials, *Renewable Energy*, 35 (6), 1319-1324.

Pagnanelli, F., Mainelli, S., Vegliò, F. ve Toro, L., 2003, Heavy metal removal by olive pomace: biosorbent characterisation and equilibrium modelling, *Chemical Engineering Science*, 58 (20), 4709-4717.

Pap, S., Bezanovic, V., Radonic, J., Babic, A., Saric, S., Adamovic, D. ve Sekulic, M. T., 2018, Synthesis of highly-efficient functionalized biochars from fruit industry waste biomass for the removal of chromium and lead, *Journal of Molecular Liquids*, 268, 315-325.

Parlayici, Ş. ve Pehlivan, E., 2019, Comparative study of Cr (VI) removal by bio-waste adsorbents: equilibrium, kinetics, and thermodynamic, *Journal of Analytical Science and Technology*, 10 (1), 15.

Parlayıcı, Ş., Tuna, K., Özdemir, E. ve Pehlivan, E., 2019, Chitosan-coated black sesame (Sesamum indicum L.) seed pulp as a novel candidate adsorbent for Cr (VI) elimination, *Water science and technology*, 79 (4), 688-698.

Poulopoulos, S. G. ve Inglezakis, V. J., 2006, Adsorption, ion exchange and catalysis: design of operations and environmental applications, Elsevier, p.

Qian, L. ve Chen, B., 2013, Dual role of biochars as adsorbents for aluminum: the effects of oxygen-containing organic components and the scattering of silicate particles, *Environmental science & technology*, 47 (15), 8759-8768.

Rajapaksha, A. U., Alam, M. S., Chen, N., Alessi, D. S., Igalavithana, A. D., Tsang, D. C. ve Ok, Y. S., 2018, Removal of hexavalent chromium in aqueous solutions using biochar: chemical and spectroscopic investigations, *Science of the total environment*, 625, 1567-1573.

Rane, N., Admane, S. ve Sapkal, R., 2019, Adsorption of Hexavalent Chromium from Wastewater by Using Sweetlime and Lemon Peel Powder by Batch Studies, In: Waste Management and Resource Efficiency, Eds: Springer, p. 1207-1220.

Rouquerol, J., Rouquerol, F., Llewellyn, P., Maurin, G. ve Sing, K. S., 2013, Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications, Academic press, p.

Rubio, J., Souza, M. ve Smith, R., 2002, Overview of flotation as a wastewater treatment technique, *Minerals engineering*, 15 (3), 139-155.

Saleh, T. A., 2015, Isotherm, kinetic, and thermodynamic studies on Hg (II) adsorption from aqueous solution by silica-multiwall carbon nanotubes, *Environmental Science and Pollution Research*, 22 (21), 16721-16731.

Saltalı, K., Sarı, A. ve Aydın, M., 2007, Removal of ammonium ion from aqueous solution by natural Turkish (Yıldızeli) zeolite for environmental quality, *Journal of hazardous materials*, 141 (1), 258-263.

Sari, A., Tuzen, M. ve Kocal, İ., 2017, Application of chitosan-modified pumice for antimony adsorption from aqueous solution, *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 36 (6), 1587-1596.

Sarkar, A., Ranjan, A. ve Paul, B., 2019, Synthesis, characterization and application of surface-modified biochar synthesized from rice husk, an agro-industrial waste for the removal of hexavalent chromium from drinking water at near-neutral pH, *Clean Technologies and Environmental Policy*, 21 (2), 447-462.

Şensöz, S., Demiral, İ. ve Gerçel, H. F., 2006, Olive bagasse (Olea europea L.) pyrolysis, *Bioresource technology*, 97 (3), 429-436.

Seow, T. W. ve Lim, C. K., 2016, Removal of dye by adsorption: a review, *International Journal of Applied Engineering Research*, 11 (4), 2675-2679.

Shang, J., Pi, J., Zong, M., Wang, Y., Li, W. ve Liao, Q., 2016, Chromium removal using magnetic biochar derived from herb-residue, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 68, 289-294.

Sohi, S. P., 2012, Carbon storage with benefits, *Science*, 338 (6110), 1034-1035.

Srivastava, N. ve Majumder, C., 2008, Novel biofiltration methods for the treatment of heavy metals from industrial wastewater, *Journal of hazardous materials*, 151 (1), 1-8.

Sulaiman, M., 2015, Factors affecting biosorption Cu (II) ions from industrial wastewater, *Applied Research Journal*, 1 (5), 311-315.

Tan, X., Liu, Y., Zeng, G., Wang, X., Hu, X., Gu, Y. ve Yang, Z., 2015, Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions, *Chemosphere*, 125, 70-85.

Tekin, A. R. ve Dalgıç, A. C., 2000, Biogas production from olive pomace, *Resources, Conservation and Recycling*, 30 (4), 301-313.

Theydan, S. K., 2018, Effect of Process Variables, Adsorption Kinetics and Equilibrium Studies of Hexavalent Chromium Removal from Aqueous Solution by Date Seeds and its Activated Carbon by ZnCl2, *Iraqi Journal of Chemical and Petroleum Engineering*, 19 (1), 1-12.

Tong, X.-j., Li, J.-y., Yuan, J.-h. ve Xu, R.-k., 2011, Adsorption of Cu (II) by biochars generated from three crop straws, *Chemical Engineering Journal*, 172 (2-3), 828-834.

Tytłak, A., Oleszczuk, P. ve Dobrowolski, R., 2015, Sorption and desorption of Cr (VI) ions from water by biochars in different environmental conditions, *Environmental Science and Pollution Research*, 22 (8), 5985-5994.

Ünlü, N. ve Ersoz, M., 2006, Adsorption characteristics of heavy metal ions onto a low cost biopolymeric sorbent from aqueous solutions, *Journal of hazardous materials*, 136 (2), 272-280.

Vegliò, F., Beolchini, F. ve Prisciandaro, M., 2003, Sorption of copper by olive mill residues, *Water research*, 37 (20), 4895-4903.

Verheijen, F., Graber, E., Ameloot, N., Bastos, A. C., Sohi, S. ve Knicker, H., 2014, Biochars in soils: new insights and emerging research needs, *European Journal of Soil Science*, 65 (1), 22-27.

Wang, C., Gu, L., Liu, X., Zhang, X., Cao, L. ve Hu, X., 2016, Sorption behavior of Cr (VI) on pineapple-peel-derived biochar and the influence of coexisting pyrene, *International Biodeterioration & Biodegradation*, 111, 78-84.

Weber, T. W. ve Chakravorti, R. K., 1974, Pore and solid diffusion models for fixed-bed adsorbers, *AIChE Journal*, 20 (2), 228-238.

Wen, T., Wang, J., Yu, S., Chen, Z., Hayat, T. ve Wang, X., 2017, Magnetic porous carbonaceous material produced from tea waste for efficient removal of As (V), Cr (VI), humic acid, and dyes, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5 (5), 4371-4380.

Whitman, T., Nicholson, C. F., Torres, D. ve Lehmann, J., 2011, Climate change impact of biochar cook stoves in Western Kenyan farm households: system dynamics model analysis, *Environmental science & technology*, 45 (8), 3687-3694.

Wu, Y., Fan, Y., Zhang, M., Ming, Z., Yang, S., Arkin, A. ve Fang, P., 2016, Functionalized agricultural biomass as a low-cost adsorbent: Utilization of rice straw incorporated with amine groups for the adsorption of Cr (VI) and Ni (II) from single and binary systems, *Biochemical engineering journal*, 105, 27-35.

Wu, Y., Cha, L., Fan, Y., Fang, P., Ming, Z. ve Sha, H., 2017, Activated biochar prepared by pomelo peel using H 3 PO 4 for the adsorption of hexavalent chromium: performance and mechanism, *Water, Air, & Soil Pollution*, 228 (10), 405.

Xu, X., Cao, X. ve Zhao, L., 2013, Comparison of rice husk-and dairy manure-derived biochars for simultaneously removing heavy metals from aqueous solutions: role of mineral components in biochars, *Chemosphere*, 92 (8), 955-961.

Yao, Y., Gao, B., Inyang, M., Zimmerman, A. R., Cao, X., Pullammanappallil, P. ve Yang, L., 2011, Biochar derived from anaerobically digested sugar beet tailings: characterization and phosphate removal potential, *Bioresource technology*, 102 (10), 6273-6278.

Yoon, J., Shim, E., Bae, S. ve Joo, H., 2009, Application of immobilized nanotubular TiO2 electrode for photocatalytic hydrogen evolution: reduction of hexavalent chromium (Cr (VI)) in water, *Journal of hazardous materials*, 161 (2-3), 1069-1074.

Zhang, X., Lv, L., Qin, Y., Xu, M., Jia, X. ve Chen, Z., 2018, Removal of aqueous Cr (VI) by a magnetic biochar derived from Melia azedarach wood, *Bioresource technology*, 256, 1-10.

Zheng, W., Guo, M., Chow, T., Bennett, D. N. ve Rajagopalan, N., 2010, Sorption properties of greenwaste biochar for two triazine pesticides, *Journal of hazardous materials*, 181 (1-3), 121-126.

Zhou, L., Liu, Y., Liu, S., Yin, Y., Zeng, G., Tan, X., Hu, X., Hu, X., Jiang, L. ve Ding, Y., 2016, Investigation of the adsorption-reduction mechanisms of hexavalent chromium by ramie biochars of different pyrolytic temperatures, *Bioresource technology*, 218, 351-359.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı	**:**	Maha ALMEZGAGİ
Uyruğu	**:**	Yemen
Doğum Yeri ve Tarihi	**:**	Yemen, 01/01/1993
Telefon	**:**	05377901552
Faks	**:**	
e-mail	**:**	Mahaalmzgagi3@gmail.com

EĞİTİM

Derece		**Adı, İlçe, İl**	**Bitirme Yılı**
Lise	:	**Hail said, Hodaidah, Yemen**	**2009**
Üniversite	:	**Kahire Üniversite, Giza, Mısır**	**2015**
Yüksek Lisans	:	**Selçuk Üniversite, Selçuklu, Konya**	**2019**

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	**Kurum**	**Görevi**

UZMANLIK ALANI

YABANCI DİLLER: İngilizce, Arapça

BELİRTMEK İSTEĞİNİZ DİĞER ÖZELLİKLER

YAYINLAR

1. Almezgagi, M., Guzel Kaya, G., Deveci, H., “Bıochar Produced from Pyrolysıs of Olıve Pomace as an Adsorbent for Cr (VI) Removal from Aqueous Solutıons”, *International Symposium for Environmental Science and Engineering research (ISESER 2019),* Oral presentation, 25-27 May, Konya/Turkey, 2019. (Yüksek lisans tezinden yapılmıştır)