Atık Sigara İzmaritleri ve Selüloz Asetat Kullanılarak Hazırlanan Çeşitli Adsorbanlarla Cr(VI) Giderimi

Işılsu SEZER

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Ocak 2025

Removal of Cr(VI) with Various Adsorbents Prepared Using Waste Cigarette Filters and Cellulose Acetate

Işılsu SEZER

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Chemical Engineering

January 2025

Atık Sigara İzmaritleri ve Selüloz Asetat Kullanılarak Hazırlanan Çeşitli Adsorbanlarla Cr(VI) Giderimi

Işılsu SEZER

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği Uyarınca
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Kimyasal Teknolojiler Bilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Prof. Dr. Neşe ÖZTÜRK

"ESOGÜ-BAP tarafından FYL-2024-3051 numaralı proje kapsamında desteklenmiştir."
Ocak 2025

ONAY

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Işılsu SEZER'in YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "Atık Sigara İzmaritleri ve Selüloz Asetat Kullanılarak Hazırlanan Çeşitli Adsorbanlarla Cr(VI) Giderimi" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek oybirliği ile kabul edilmiştir.

Danışman **:** Prof. Dr. Neşe ÖZTÜRK

İkinci Danışman **:** – –

Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:

Üye : Prof. Dr. Neşe ÖZTÜRK

Üye : Prof. Dr. Mine ÖZDEMİR

Üye : Prof. Dr. Ümran TEZCAN ÜN

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun ..... tarih ve ..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Fatma TÜMSEK
Enstitü Müdürü

ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Prof. Dr. Neşe ÖZTÜRK danışmanlığında hazırlamış olduğum "Atık Sigara İzmaritleri ve Selüloz Asetat Kullanılarak Hazırlanan Çeşitli Adsorbanlarla Cr(VI) Giderimi" başlıklı YÜKSEK LİSANS tezimin özgün bir çalışma olduğunu; tez çalışmamın tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; tezimde verdiğim bilgileri, verileri akademik ve bilimsel etik ilke ve kurallara uygun olarak elde ettiğimi; tez çalışmamda yararlandığım eserlerin tümüne atıf yaptığımı ve kaynak gösterdiğimi ve bilgi, belge ve sonuçları bilimsel etik ilke ve kurallara göre sunduğumu beyan ederim. 13/01/2025

Işılsu SEZER

İmza

ÖZET

Atık sular; çeşitli endüstrilerden, tarımsal faaliyetlerden evsel atık sular gibi kaynaklardan oluşmaktadır. Atık sular insanlar, diğer canlılar ve ekosistemler için zararlı kirleticileri içermektedir. Su ortamlarındaki Cr(VI) zehirli ağır metal kirleticilerden biri olduğu için atık sulardan giderilmesi gerekmektedir. Bu çalışmada, sulu çözeltilerdeki Cr(VI) gideriminin sağlanması için atık sigara izmaritleri adsorban olarak kullanılmıştır. Atık sigara izmaritlerinin başlıca bileşeni selüloz asetattır ve maliyetsiz kolay erişilebilir olduğu için tercih edilmiştir. Atık filtreler hem ham haliyle hem de nikel-demir çift katmanlı hidroksitler (Ni-Fe-LDH) ve çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNT) ile modifiye edilerek Cr(VI) adsorpsiyon kapasiteleri belirlenmiştir. Ayrıca aynı işlemler adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması için selüloz asetat kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan 6 farklı adsorban (AF, AF-LDH, AF-LDH-MB, AF-LDH-MWCNT, CA-LDH-MB, CA-LDH-MWCNT) Cr(VI) giderimi için kullanılmış ve pH, temas süresi, başlangıç derişimi, sıcaklık gibi çeşitli parametrelerin etkisi araştırılmıştır. Ek olarak; adsorpsiyon kinetiği, izotermi ve termodinamiği çalışmaları yapılmıştır. AF ve AF-LDH adsorbanların maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 2,68 ve 2,70 mg/g olarak bulunmuştur. Ayrıca kullanılmış adsorbanların yeniden kullanımı test edilmiştir. Adsorbanların yapısal, morfolojik, termal ve bileşim özelliklerinin belirlenebilmesi için FTIR, XRD, TGA, SEM, TEM, BET ve zeta potansiyeli gibi çeşitli karakterizasyon teknikleri kullanılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Cr(VI), adsorpsiyon, selüloz asetat, atık izmarit filtre, nikel-demir çift katmanlı hidroksitler, çok duvarlı karbon nanotüpler.

SUMMARY

Wastewater consists of sources from domestic wastewater industrial wastewater and agricultural activities. Wastewater contains harmful pollutants for humans, other living beings and ecosystems. Since Cr(VI) is one of the toxic heavy metal pollutants in water environments, it must be removed from wastewater. In this study, waste cigarette filters were used as adsorbents to remove Cr(VI) from aqueous solutions. The main component of waste cigarette filters is cellulose acetate, and it was preferred because it is easily accessible and cost-free. The Cr(VI) adsorption capacities of the waste filters were determined both in their raw form and by modifying them with nickel-iron layered double hydroxides (Ni-Fe-LDH) and multi-walled carbon nanotubes (MWCNT). Also, the same processes were carried out using cellulose acetate to compare the adsorption capacities. Prepared 6 different adsorbents (AF, AF-LDH, AF-LDH-MB, AF-LDH-MB-MWCNT, CA-LDH-MB, CA-LDH-MB-MWCNT) used for removal of Cr(VI) and the effects of various parameters such as pH, contact time, initial concentration and temperature were investigated. In addition to this, adsorption kinetics, isotherm and thermodynamics studies were carried out. The maximum adsorption capacities of AF and AF-LDH adsorbents were found to be 2.68 and 2.70 mg/g, respectively. Moreover, the reuse of used adsorbents was tested. Various characterization techniques such as FTIR, XRD, TGA, SEM, TEM, BET and zeta potential were used to determine the structural, morphological, thermal and compositional properties of the adsorbents.

Keywords: Cr(VI), adsorption, cellulose acetate, waste cigarette filters, nickel-iron layered double hydroxides, multi-walled carbon nanotubes.

TEŞEKKÜR

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde Yüksek Lisans Tezi olarak yaptığım bu çalışmada, beni yönlendiren, bilgi ve birikimleri ile her konuda destek olan, zamanını ve güler yüzlülüğünü benden esirgemeyen, saygıdeğer danışman hocam Prof. Dr. Neşe Öztürk' e,

FYL-2024-3051 numaralı bilimsel araştırma projesi ile finansal destek sağlayan Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne,

Yaşamım boyunca sevgi ve ilgileriyle her zaman yanımda olan, maddi ve manevi desteğini benden esirgemeyen ve bugünlere gelmemi sağlayan aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Işılsu SEZER

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET ..... **vi**

SUMMARY ..... **vii**

TEŞEKKÜR ..... **viii**

İÇİNDEKİLER ..... **ix**

ŞEKİLLER DİZİNİ ..... **xiii**

ÇİZELGELER DİZİNİ ..... **xvii**

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ ..... **xix**

1. GİRİŞ ve AMAÇ **1**

2. AĞIR METALLER **4**

2.1. Ağır Metallerin Kaynakları 5

2.2. Ağır Metallerin Atıksulardan Giderim Yöntemleri 5

2.3. Krom Hakkındaki Genel Bilgiler 7

2.4. Atıksulardaki Krom ile İlgili Yasal Düzenlemeler 8

3. ADSORPSİYON **9**

3.1. Adsorpsiyon Türleri 9

3.1.1. Fiziksel adsorpsiyon 9

3.1.2. Kimyasal adsorpsiyon 10

3.1.3. Değişim adsorpsiyonu 11

3.2. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler 11

3.2.1. Sıcaklık 11

3.2.2. pH değeri 11

3.2.3. Yüzey alanı 12

3.2.4. Çözünürlük 12

İÇİNDEKİLER

Sayfa

3.2.5. Temas süresi 12
3.2.6. Karıştırma hızı 12
3.3. Adsorpsiyon İzotermleri 13
3.3.1. Langmuir izotermi 13
3.3.2. Freundlich izotermi 14
3.3.3. BET izotermi 14
3.3.4. Redlich-Peterson izotermi 15
3.3.5. Temkin izotermi 15
3.4. Adsorpsiyon Kinetiği 16
3.4.1. Yalancı birinci dereceden kinetik model 16
3.4.2. Yalancı ikinci dereceden kinetik model 17
3.4.3. Tanecik içi difüzyon model 17
3.5. Adsorpsiyon Termodinamiği 18
3.6. Deneysel Çalışmada Kullanılan Adsorbanlar ve Özellikleri 19
3.6.1. Selüloz asetat 19
3.6.2. Ni-Fe-LDH çift katmanlı hidroksitler 20
3.6.3. Çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNT) 22
4. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI 23
5. MATERYAL VE YÖNTEM 29
5.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler 29
5.2. Adsorbanların Hazırlanması 29
5.2.1. Atık izmarit filtre (AF) adsorbanın hazırlanması 29

İÇİNDEKİLER

Sayfa

5.2.2. AF-Ni-Fe-LDH adsorbanın hazırlanması 30
5.2.3. AF-Ni-Fe-LDH mikro boncuk adsorbanın hazırlanması 30
5.2.4. AF-Ni-Fe-LDH-MWCNT mikro boncuk adsorbanın hazırlanması 31
5.2.5. CA-Ni-Fe-LDH mikro boncuk adsorbanın hazırlanması 31
5.2.6. CA-Ni-Fe-LDH-MWCNT mikro boncuk adsorbanın hazırlanması 31
5.3. Adsorbanların Karakterizasyonu 32
5.3.1. Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektrometresi (FTIR) analizi 32
5.3.2. X-ışını difraktometresi (XRD) analizi 32
5.3.3. Termogravimetrik (TGA) analiz 32
5.3.4. Zeta potansiyeli analizi 33
5.3.5. Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM) ve enerji dispersiv spektrum (EDS) analizi 33
5.3.6. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) analizi 33
5.3.7. BET yüzey alanı ve gözeneklilik analizi 33
5.4. Cr(VI) Miktarı Tayini 33
5.5. Kesikli Adsorpsiyon Deneyleri 35
5.5.1. pH değeri etkisinin belirlenmesi 36
5.5.2. Temas süresi etkisinin belirlenmesi 36
5.5.3. Başlangıç derişimi etkisinin belirlenmesi 36
5.5.4. Sıcaklık etkisinin belirlenmesi 37
5.5.5. Adsorbanların tekrar kullanılabilirliğinin belirlenmesi 37
6. BULGULAR VE TARTIŞMA 38
6.1. pH Değeri Bulguları 38

İÇİNDEKİLER

Sayfa

6.2. Temas Süresi Bulguları 42
6.3. Adsorpsiyon Kinetiği Bulguları 46
6.4. Başlangıç Derişimi Bulguları 55
6.5. Adsorpsiyon İzoterm Bulguları 58
6.6. Sıcaklığın Etkisi için Elde Edilen Bulgular 67
6.7. Adsorpsiyon Termodinamiği 69
6.8. Adsorbanların Tekrar Kullanılabilirliği için Elde Edilen Bulgular 73
6.9. Adsorban Karakterizasyon Bulguları 74
6.9.1. Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektrometresi (FTIR) analizi bulguları 74
6.9.2. X-ışını difraktometresi (XRD) analizi bulguları 78
6.9.3. Termogravimetrik (TGA) analiz bulguları 81
6.9.4. Zeta potansiyeli analizi bulguları 84
6.9.5. Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM) ve enerji dispersiv spektrum (EDS) analizi bulguları 85
6.9.6. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) analizi bulguları 91
6.9.7. BET yüzey alanı ve gözeneklilik analizi bulguları 95
7. SONUÇ VE ÖNERİLER 96
KAYNAKLAR DİZİNİ 98

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil **Sayfa**

3.1. Selüloz asetatın kimyasal yapısı 20
3.2. Ni-Fe-LDH'ın yapısı 21
5.1. Toplanmış ve yıkanmış izmarit filtreler 29
5.2. AF-Ni-Fe-LDH mikro boncuk adsorbanı 30
5.3. Kalibrasyon grafiği 34
5.4. Cr(VI) miktarı tayini için hazırlanan çözeltiler 35
6.1. Adsorbanların çeşitli pH değerlerindeki giderim verimleri 39
6.2. Adsorbanların çeşitli pH değerlerindeki adsorpsiyon kapasiteleri 39
6.3. Farklı pH değerlerindeki Cr(VI) formları 40
6.4. Adsorbanların çeşitli temas sürelerindeki giderim verimleri 44
6.5. Adsorbanların çeşitli temas sürelerindeki adsorpsiyon kapasiteleri 45
6.6. AF adsorbanı üzerine Cr(VI) adsorpsiyonu için yalancı birinci dereceden kinetik modelin uygulanması 47
6.7. AF adsorbanı üzerine Cr(VI) adsorpsiyonu için yalancı ikinci dereceden kinetik modelin uygulanması 47
6.8. AF-Ni-Fe-LDH adsorbanı üzerine Cr(VI) adsorpsiyonu için yalancı birinci dereceden kinetik modelin uygulanması 48
6.9. AF-Ni-Fe-LDH adsorbanı üzerine Cr(VI) adsorpsiyonu için yalancı ikinci dereceden kinetik modelin uygulanması 48
6.10. AF-Ni-Fe-LDH-MB adsorbanı üzerine Cr(VI) adsorpsiyonu için yalancı birinci dereceden kinetik modelin uygulanması 49
6.11. AF-Ni-Fe-LDH-MB adsorbanı üzerine Cr(VI) adsorpsiyonu için yalancı ikinci dereceden kinetik modelin uygulanması 50
6.12. AF-Ni-Fe-LDH-MB-MWCNT adsorbanı üzerine Cr(VI) adsorpsiyonu için yalancı birinci dereceden kinetik modelin uygulanması 51
6.13. AF-Ni-Fe-LDH-MB-MWCNT adsorbanı üzerine Cr(VI) adsorpsiyonu için yalancı ikinci dereceden kinetik modelin uygulanması 51
6.14. CA-Ni-Fe-LDH-MB adsorbanı üzerine Cr(VI) adsorpsiyonu için yalancı birinci dereceden kinetik modelin uygulanması 52

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sekil **Sayfa**

6.15. CA-Ni-Fe-LDH-MB adsorbanı üzerine Cr(VI) adsorpsiyonu için yalancı ikinci dereceden kinetik modelin uygulanması 52
6.16. CA-Ni-Fe-LDH-MB-MWCNT adsorbanı üzerine Cr(VI) adsorpsiyonu için yalancı birinci dereceden kinetik modelin uygulanması 53
6.17. CA-Ni-Fe-LDH-MB-MWCNT adsorbanı üzerine Cr(VI) adsorpsiyonu için yalancı birinci dereceden kinetik modelin uygulanması 54
6.18. Adsorbanların çeşitli başlangıç derişimlerindeki giderim verimleri 57
6.19. Adsorbanların çeşitli başlangıç derişimlerindeki adsorpsiyon kapasiteleri 57
6.20. AF adsorbanı için Langmuir izoterm modeli 59
6.21. AF adsorbanı için Freundlich izoterm modeli 59
6.22. AF-Ni-Fe-LDH adsorbanı için Langmuir izoterm modeli 60
6.23. AF-Ni-Fe-LDH adsorbanı için Freundlich izoterm modeli 61
6.24. AF-Ni-Fe-LDH-MB adsorbanı için Langmuir izoterm modeli 61
6.25. AF-Ni-Fe-LDH-MB adsorbanı için Freundlich izoterm modeli 62
6.26. AF-Ni-Fe-LDH-MB-MWCNT adsorbanı için Langmuir izoterm modeli 63
6.27. AF-Ni-Fe-LDH-MB-MWCNT adsorbanı için Freundlich izoterm modeli 63
6.28. CA-Ni-Fe-LDH-MB adsorbanı için Langmuir izoterm modeli 64
6.29. CA-Ni-Fe-LDH-MB adsorbanı için Freundlich izoterm modeli 64
6.30. CA-Ni-Fe-LDH-MB-MWCNT adsorbanı için Langmuir izoterm modeli 65
6.31. CA-Ni-Fe-LDH-MB-MWCNT adsorbanı için Freundlich izoterm modeli 65
6.32. Adsorbanların çeşitli sıcaklıklardaki giderim verimleri 68
6.33. Adsorbanların çeşitli sıcaklıklardaki adsorpsiyon kapasiteleri 68
6.34. AF adsorbanı için 1/T'ye ln K grafiği 69
6.35. AF-Ni-Fe-LDH adsorbanı için 1/T'ye ln K grafiği 70
6.36. AF-Ni-Fe-LDH-MB adsorbanı için 1/T'ye ln K grafiği 70
6.37. AF-Ni-Fe-LDH-MB-MWCNT adsorbanı için 1/T'ye ln K grafiği 71
6.38. CA-Ni-Fe-LDH-MB adsorbanı için 1/T'ye ln K grafiği 71
6.39. CA-Ni-Fe-LDH-MB-MWCNT adsorbanı için 1/T'ye ln K grafiği 72
6.40. AF adsorbanının FTIR analizi sonucu 74

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil **Sayfa**

6.41. AF-LDH adsorbanının FTIR analizi sonucu 75
6.42. AF-LDH-MB adsorbanının FTIR analizi sonucu 75
6.43. AF-LDH-MB-MWCNT adsorbanının FTIR analizi sonucu 76
6.44. CA-LDH-MB adsorbanının FTIR analizi sonucu 76
6.45. CA-LDH-MB-MWCNT adsorbanının FTIR analizi sonucu 77
6.46. AF adsorbanının XRD analizi sonucu 78
6.47. AF-LDH adsorbanının XRD analizi sonucu 78
6.48. AF-LDH-MB adsorbanının XRD analizi sonucu 79
6.49. AF-LDH-MB-MWCNT adsorbanının XRD analizi sonucu 79
6.50. CA-LDH-MB adsorbanının XRD analizi sonucu 80
6.51. CA-LDH-MB-MWCNT adsorbanının XRD analizi sonucu 80
6.52. AF adsorbanının TGA analizi sonucu 81
6.53. AF-LDH adsorbanının TGA analizi sonucu 81
6.54. AF-LDH-MB adsorbanının TGA analizi sonucu 82
6.55. AF-LDH-MB-MWCNT adsorbanının TGA analizi sonucu 82
6.56. CA-LDH-MB adsorbanının TGA analizi sonucu 82
6.57. CA-LDH-MB-MWCNT adsorbanının TGA analizi sonucu 83
6.58. AF adsorbanının SEM görüntüleri 85
6.59. AF-LDH adsorbanının SEM görüntüleri 86
6.60. AF-LDH-MB adsorbanının SEM görüntüleri 86
6.61. AF-LDH-MB-MWCNT adsorbanının SEM görüntüleri 87
6.62. CA-LDH-MB adsorbanının SEM görüntüleri 87
6.63. CA-LDH-MB-MWCNT adsorbanının SEM görüntüleri 88
6.64. AF adsorbanının EDS grafiği 88
6.65. AF-LDH adsorbanının EDS grafiği 89
6.66. AF-LDH-MB adsorbanının EDS grafiği 89
6.67. AF-LDH-MB-MWCNT adsorbanının EDS grafiği 90
6.68. CA-LDH-MB adsorbanının EDS grafiği 90
6.69. CA-LDH-MB-MWCNT adsorbanının EDS grafiği 91

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil **Sayfa**

6.70. AF adsorbanının TEM görüntüleri 92
6.71. AF-LDH adsorbanının TEM görüntüleri..... 92
6.72. AF-LDH-MB adsorbanının TEM görüntüleri 93
6.73. AF-LDH-MB-MWCNT adsorbanının TEM görüntüleri 94
6.74. CA-LDH-MB adsorbanının TEM görüntüleri..... 94
6.75. CA-LDH-MB-MWCNT adsorbanının TEM görüntüleri 95

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge **Sayfa**

2.1. Atıksu arıtma yöntemlerinin avantaj ve dezavantajlarının karşılaştırılması 6
2.2. Çeşitli endüstri atıksuları için çevreye desarj edilecebilecek maksimum Cr(VI) sınır değerleri 8
4.1. Literatür araştırmalarının karşılaştırılması 28
4.2. Literatür araştırmalarındaki adsorpsiyon izoterm modelleri 28
5.1. Çeşitli kütle oranlarında MWCNT'ler kullanılarak hazırlanan adsorbanların Cr(VI) adsorpsiyonu üzerindeki giderim etkileri 31
6.1. Çeşitli pH değerlerinin adsorpsiyon kapasitesine ve Cr(VI) giderimine etkisi 38
6.2. AF adsorbanı ile çeşitli temas sürelerinde yapılan deneyler 42
6.3. AF-Ni-Fe-LDH adsorbanı ile çeşitli temas sürelerinde yapılan deneyler 42
6.4. AF-Ni-Fe-LDH-MB adsorbanı ile çeşitli temas sürelerinde yapılan deneyler 43
6.5. AF-Ni-Fe-LDH-MB-MWCNT adsorbanı ile çeşitli temas sürelerinde yapılan deneyler 43
6.6. CA-Ni-Fe-LDH-MB adsorbanı ile çeşitli temas sürelerinde yapılan deneyler 43
6.7. CA-Ni-Fe-LDH-MB-MWCNT adsorbanı ile çeşitli temas sürelerinde yapılan deneyler 44
6.8. AF adsorbanı için kinetik katsayılar 48
6.9. AF-Ni-Fe-LDH adsorbanı için kinetik katsayılar 49
6.10. AF-Ni-Fe-LDH-MB adsorbanı için kinetik katsayılar 50
6.11. AF-Ni-Fe-LDH-MB-MWCNT adsorbanı için kinetik katsayılar 51
6.12. CA-Ni-Fe-LDH-MB adsorbanı için kinetik katsayılar 53
6.13. CA-Ni-Fe-LDH-MB-MWCNT adsorbanı için kinetik katsayılar 54
6.14. AF adsorbanı kullanılarak çeşitli başlangıç derişimlerinde yapılan deneyler 55
6.15. AF-Ni-Fe-LDH adsorbanı kullanılarak çeşitli başlangıç derişimlerinde yapılan deneyler 56
6.16. AF-Ni-Fe-LDH-MB adsorbanı kullanılarak çeşitli başlangıç derişimlerinde yapılan deneyler 56
6.17. AF-Ni-Fe-LDH-MB-MWCNT adsorbanı kullanılarak çeşitli başlangıç derişimlerinde yapılan deneyler 56

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge **Sayfa**

6.18. CA-Ni-Fe-LDH-MB adsorbanı kullanılarak çeşitli başlangıç derişimlerinde yapılan deneyler 56
6.19. CA-Ni-Fe-LDH-MB-MWCNT adsorbanı kullanılarak çeşitli başlangıç derişimlerinde yapılan deneyler 56
6.20. AF adsorbanı izoterm sabitleri 60
6.21. AF-Ni-Fe-LDH adsorbanı izoterm sabitleri 61
6.22. AF-Ni-Fe-LDH-MB adsorbanı izoterm sabitleri 62
6.23. AF-Ni-Fe-LDH-MB-MWCNT adsorbanı izoterm sabitleri 63
6.24. CA-Ni-Fe-LDH-MB adsorbanı izoterm sabitleri 64
6.25. CA-Ni-Fe-LDH-MB-MWCNT adsorbanı izoterm sabitleri 66
6.26. Farklı sıcaklıklarda yapılan adsorpsiyon deneyleri 67
6.27. Adsorbanlar için termodinamik parametreler 72
6.28. Adsorbanların tekrar kullanılabilirliği için elde edilen sonuçlar 74
6.29. Adsorbanların pH= 4'teki zeta potansiyeli değerleri 84
6.30. Adsorbanların pH= 2'deki zeta potansiyeli değerleri 84
6.31. AF adsorbanının EDS sonuçları 88
6.32. AF-LDH adsorbanının EDS sonuçları 89
6.33. AF-LDH-MB adsorbanının EDS sonuçları 89
6.34. AF-LDH-MB-MWCNT adsorbanının EDS sonuçları 90
6.35. CA-LDH-MB adsorbanının EDS sonuçları 90
6.36. CA-LDH-MB-MWCNT adsorbanının EDS sonuçları 91
6.37. Adsorbanların BET yüzey alanı ve gözeneklilik analiz sonuçları 95

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	Açıklama
C_0	Başlangıç derişimi (mg/L)
C_{Bs}	Doymuş çözeltide adsorplanmadan kalan madden derişimi (mg/L)
C_d	Denge derişimi (mg/L)
k_1	Yalancı birinci dereceden kinetik modelin adsorpsiyona ait hız sabiti
k_2	Yalancı ikinci dereceden kinetik modelin adsorpsiyona ait hız sabiti
K_B	BET izoterm sabiti
K_F	Freundlich izoterm sabiti (L/mg)
K_L	Langmuir izoterm sabiti (L/mg)
K_{RP}	Redlich-Peterson izoterm sabitleri (L/g)
q_d	Dengedeki adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
q_m	Maksimum adsorpsiyon kapasitesi(mg/g)
R	Gaz sabiti (8,314 J /mol K)
R_L	Langmuir izoterm modelinin boyutsuz faktörü
ΔG^0	Standart serbest enerji değişimi (kJ/mol)
ΔH^0	Standart entalpi değişimi (kJ/mol)
ΔS^0	Standart entropi değişimi (kJ/mol K)

Kısaltmalar	Açıklama
AF	Atık izmarit filtreler
BET	Brunauer-Emmett-Teller
CA	Selüloz asetat
CA-c-PEI	Selüloz asetat ve polietilenimin lifli membranlar
CA/CS	Selüloz asetat kitosan nano lifleri
CF-g-PAO	Amidoksim işlevli selüloz bazlı adsorban
GO-NH_2	Aminlenmiş grafen oksit
GO-NH_2@CA-NH_2	Aminlenmiş grafen oksitli selüloz asetat adsorbanları
MnO_2/Fe_3O_4/o-MWCNT	Manganez dioksit/demir oksit/asit oksitlenmiş çok duvarlı karbon nanotüp manyetik nanokompozitler
SWCNT	Tek duvarlı karbon nanatüpler

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Kısaltmalar	Açıklama
MWCNT	Çok duvarlı karbon nanatüpler
Ni-Fe-LDH	Nikel-demir çift katmanlı hidroksitler
Ni-FeLDH@MWCNT@CA	Nikel-demir çift katmanlı hidroksitler selüloz asetat ve çok duvarlı karbon nanotüplerden oluşturulmuş adsorban
NP	Nanopartiküller
PEI	Polietilenimin
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
Z	Zeolit

1. GİRİŞ ve AMAÇ

Su kirliliği dünya çapında canlıların yaşamını ve ekosistemi tehdit etmektedir. Bu nedenle hastalıklar ve ölümler meydana gelmektedir. Su kirliliği, suyun kalitesini bozan yabancı maddeler tarafından suyun kirlenmesidir. Su kirliliği, okyanus kirliliği ve nehir kirliliği gibi sıvı formdaki kirlilikleri kapsar. Normal durumda organik kirleticiler bakteriler tarafından biyolojik olarak parçalanır ve su yaşamına fayda sağlayacak bir forma dönüştürülür. Kurşun (Pb), arsenik (As), cıva (Hg), krom (Cr), nikel (Ni), baryum (Ba), kadmiyum (Cd), kobalt (Co), selenyum (Se), vanadyum (V), yağlar ve gresler, pestisitler vb. gibi kirleticilerin birikmesi su ekosistemleri için çok zararlı ve zehirlidir (Verma ve Dwivedi, 2013).

Bazı minerallerin düşük dozları insan sağlığına yararlı iken ve yüksek dozları zararlıdır. Örneğin; çinko (Zn), bakır (Cu), demir (Fe) gibi mineraller bu kategoriye girer. Tarım için çinko, bakır, manganez (Mn), kükürt (S), demir, bor (B) gibi bazı elementlerin yanı sıra fosfatlar, nitratlar, üre, potasyum vb. belirli miktarlarda faydalıdır. İnsanlar ve hayvanlar için zararlı olan siyanürler, tiyosiyanürler, fenolik bileşikler, florürler, radyoaktif maddeler vb. gibi bazı bileşikler hem doğal hem de diğer kaynaklardan kaynaklanabilecek tehlikeli metaller ve mineraller vardır. Doğal kaynaklar olarak kayalardan suya sızıntı, volkanik aktivite, orman yangınları vb. gibi kaynaklar örnek gösterilebilir. Kirlilik aynı zamanda kirletici elementlerin (yüksek emme kapasitesine sahip kil minerallerinde yoğunlaşan), tortul kayaçlar ve bunların öncül çökeltilerinin su ortamlarında parçalanmasından da kaynaklanır. Hızlı sanayileşme ve tüketici yaşam tarzıyla birlikte çevre kirliliğinin kaynakları da artmıştır. Bu zehirli elementler insan vücuduna çoğunlukla yiyecek ve su yoluyla ve daha az oranda kirli havanın solunması, kozmetik kullanımı, ilaçlar, kalitesiz bitkisel formülasyonlar gibi maddeler yoluyla girer (Verma ve Dwivedi, 2013).

Günümüzde suyun, toprağın ve havanın zehirli kimyasallarla kirlenmesi yüksek öncelikli bir çevre sorunu haline gelmiştir. Hızlı sanayileşme, pestisitlerin tarımda yaygın kullanımı ve farklı kimyasal maddelerle çevrenin kirlenmesi ciddi problemlere yol açmıştır. Çoğu organik kirleticinin aksine ağır metaller daha büyük bir çevre sorunudur çünkü biyolojik olarak parçalanamazlar ve canlı dokularda birikerek besin zinciri boyunca yoğunlaşabilirler. Her ne kadar düşük dozlarda bazı ağır metaller bitkiler ve hayvanlar için

gerekli mikro besinler olsa da daha yüksek dozlarda çoğu canlı organizmanın sağlığını zararlı bir şekilde etkileyebilirler. Ağır metaller, elektro kaplama, madencilik, boyama, tabakhane ve gübre gibi farklı endüstrilerin atık sularında büyük miktarlarda yaygın olarak bulunur. Ağır metallerin insan vücudunda biyolojik olarak birikme potansiyeli vardır ve bireylerin sağlığını büyük ölçüde etkilemektedir. Bu nedenle ağır metal içeren atık suların çevreye deşarj edilmeden önce uygun şekilde arıtılması gerekir (Fazlzadeh vd., 2017 Diaz vd., 2012).

Atık su arıtımı, çeşitli teknolojik gelişmelere rağmen, günümüzde kritik bir konu olmaya devam etmektedir. Tarımsal faaliyetler, endüstriler (madencilik, batarya, nükleer, tekstil boyaları, vb.), evsel atık sular ve diğerleri gibi birçok sektörün faaliyetlerden kaynaklanan metallerle kirlenmiş atık sular, insan sağlığı, çevre ve diğer canlılar için her zaman bir tehdit oluşturmuşlardır. Atık sulardaki ağır metaller, canlılar için oldukça zararlı etkilere neden olmaktadır ve bu nedenle uzaklaştırılması büyük önem taşımaktadır (Chai vd., 2021).

Ağır metal içeren suların arıtılması, çevreye verilen zararın en aza indirilmesi ve kirlilik kontrolünün sağlanması açısından önemlidir. Ağır metal içeren atık suların arıtımında yaygın olarak uygulanan yöntemler, ağır metalin türüne ve arıtım ihtiyacının büyüklüğüne göre değişmektedir. Ağır metalleri atık sulardan arıtmak için solvent ekstraksiyonu, iyon değişimi, kimyasal çökeltme, membran filtrasyonu, adsorpsiyon ve elektrokimyasal teknolojiler gibi çeşitli teknikler kullanılabilir. Adsorpsiyon, diğer yaygın yöntemlerle ilişkili birçok dezavantajı ortadan kaldırabilecek etkili ve verimli bir yöntem olarak değerlendirilmekte ve bu bağlamda adsorpsiyonla ilgili çalışmalar sürekli olarak artmaktadır. Çalışmaların önemli bir kısmı, düşük maliyetli, yaygın olarak bulunabilen doğal kökenli adsorbanların kullanımına ayrılmıştır. Kullanılan doğal adsorban materyaller arasında aktif karbon, uçucu kül, zeolitler, kil, çeşitli bitki atıkları, kitin ve biyokütleler sayılabilir (Rashed, 2013; Ho, 2022).

Adsorbanların adsorpsiyon performansı, uygun matris malzemesi seçilerek geliştirilebilir. Metal oksitler, aktif karbonlar, manyetik nanopartiküller, biyomalzemeler ve kompozit malzemeler gibi çeşitli malzeme türleri, metal iyonlarını gidermek için yaygın olarak kullanılmaktadır. Fonksiyonel malzemeleri geliştirmek için selüloz, lignin, kitin,

kitosan, protein gibi doğal bazlı polimerler kullanılabilir. Genel olarak, selülozdaki serbest reaktif hidroksil grupları (-OH), çeşitli metalik iyonlarla bağlanmak için koordinasyon bölgeleri olarak görev yapabilir ve metallerin adsorpsiyonunu artırmak için kolaylıkla modifiye edilebilir. Selülozun bir türevi olan selüloz asetat; kimyasallara karşı direnç, termal kararlılık ve suda çözünmeme gibi özelliklere sahip olması nedeniyle sulu çözeltideki ağır metal iyonlarının giderimi için bir adsorban kaynağı olarak geliştirilebilir (Zhang vd., 2020).

Dünya Sağlık Örgütü, bir yıl içinde yaklaşık olarak 1,2 milyon ton atık sigara izmaritinin ortaya çıkacağını tahmin etmektedir. Sigara filtreleri selüloz asetattan üretilmektedir ve bu bileşen ekonomik değeri yüksek bir polimer malzemedir. Bu yoğun tüketim nedeniyle atık sigara filtreleri, selüloz asetatın geri dönüşümü için önemli bir kaynak olarak kullanılabileceğini göstermektedir. Dolayısıyla atık sigara filtrelerindeki selüloz asetatın geri dönüştürülerek tekrar kullanılması durumunda çevre koruma ve kaynak geri dönüşümüne önemli katkı sağlanacaktır (Yue vd., 2022).

Bu çalışmanın amacı, sulu çözeltilerdeki Cr(VI) gideriminin sağlanması ve atık sigara izmaritlerinin adsorban olarak değerlendirilmesidir. Atık sigara izmaritleri; basit, kolay erişilebilir maliyetsiz adsorban hammadde kaynağı olarak kullanılacaktır. Böylece izmaritler selüloz asetat kaynağı olarak değerlendirilecektir. Atık filtreler hem ham haliyle hem de nikel-demir çift katmanlı hidroksitler (Ni-Fe-LDH) ve çok duvarlı karbon nanatüpler (MWCNT) ile modifiye edilerek Cr(VI) adsorpsiyon kapasiteleri belirlenecektir. Adsorpsiyonla Cr(VI) giderimi çeşitli parametrelerin etkisi (başlangıç derişimi, temas süresi, pH, sıcaklık) araştırılacaktır. Ayrıca kullanılmış adsorbanların yeniden kullanılabilirliği test edilecektir. Böylece atık izmaritlerden düşük maliyetli tekrar kullanılabilir adsorban üretilmesi ve çevre sorunlarına yenilikçi bir çözüm sunulması hedeflenmektedir.

2. AĞIR METALLER

Ağır metaller, sularda düşük derişimlerde bulunur ve ekosistemler üzerinde uzun vadede olumsuz etkilere sahiptir. Arsenik (As), kobalt (Co), bakır (Cu), krom (Cr), demir (Fe), kurşun (Pb), manganez (Mn) ve çinko (Zn) sulu sistemlerde madencilik, galvanik kaplama, pil, metalürji vd. gibi kaynaklı yaygın metalik kirleticilerdir. Su ekosistemi esas olarak atmosferik çökelme, yağmur sızıntısı, toprak erozyonu ve atıksuların karışması yoluyla kirlenir (Da Silva ve Rosa, 2022).

Ağır metaller hem insan sağlığı hem de çevre üzerinde olumsuz etkilere neden olmaktadır. Örneğin bakır iyonları karaciğer hasarına, uykusuzluğa neden olabilir ve toprak enzimatik faaliyetlerini engelleyebilir. Cıva insan sağlığı üzerinde romatizmaya, sinir ve dolaşım bozukluklarına neden olduğu gibi su sistemini de etkilerken, krom baş ağrısı ve mide bulantısına neden olabilir. Bakır anemiye yol açarken, kurşun zehirlenme, kas bozukluğuna, böbrek yetmezliğine neden olur ve insan beynine zarar verir. Ağır metallerin insan sağlığı üzerindeki zararlı etkileri arasında çeşitli organ hasarları ve hastalıkları, cilt tahrişi, anemi, kas fonksiyonlarında bozulma sayılabilir. Yüksek oranda çözünür, biyolojik olarak parçalanamayan ve sulu ortamda taşınabilen ağır metal özellikleri nedeniyle, metalle kirlenmiş atık sular sağlığı olumsuz etkilemekte ve ayrıca tohum çimlenmesinde, enzim aktivitesinde ve klorofil sentezinde azalma gibi bitkiler üzerinde zararlı etkilere neden olmaktadır. (Cheng vd., 2019; Burakov vd., 2018).

Ağır metaller vücuda esas olarak su, yiyecek ve hava yoluyla girer. Kozmetikler, diş ürünleri ve bazı ilaçlar, ağır metaller içerebilir. Bu ürünlerin kullanımı insan sağlığını etkileyebilmektedir. Kozmetiklerde ağır metal derişiminin izlenmesi ve kontrol edilmesi gerekmektedir. Ağır metaller, özellikle akümülatörler (Pb), cıva ark lambaları ve termometreler (Hg), mutfak eşyaları (Al) ve çok çeşitli diğer ürünler gibi insan kullanımına yönelik bazı önemli ürünlerin imalatında kullanılır. Ancak bunlara gereğinden fazla maruz kalındığında potansiyel olarak yaşamı tehdit edebilecek biyotoksik etkilere dikkat edilmelidir. Bu metaller pek çok açıdan vazgeçilmez olsa da bunların kullanımında iyi önlemler alınmalı ve yeterli mesleki hijyen sağlanmalıdır (Verma ve Dwivedi, 2013).

2.1. Ağır Metallerin Kaynakları

Ağır metallerden kaynaklanan çevre kirliliği doğal kaynaklar ve çeşitli endüstriyel kaynaklardan meydana gelebilir. Doğal kaynaklar olarak; kayaçlardan su ekosistemlerine sızıntı, volkanik aktiviteler ve orman yangınları gibi olaylar neden olmaktadır. Hızlı sanayileşme ve tüketici yaşam tarzıyla birlikte çevre kirliliğinin kaynakları da artmıştır. Kirlilik hem endüstriyel üretim hem de ürünlerin kullanımından meydana gelir. Bu toksik elementler insan vücuduna çoğunlukla yiyecek ve su yoluyla, kozmetik kullanımı, ilaçlar ve hatta kurşun içeren boyalar ve oyuncaklar gibi eşyalar yoluyla girmektedir (Verma ve Dwivedi, 2013).

Başlıca ağır metal kaynakları şunlardır:

- Arsenik (As): Jeokimyasal/doğal süreçler, eritme işlemleri, termik santraller, yakıt.
- Bakır (Cu): Madencilik, elektro kaplama, eritme işlemleri.
- Cıva (Hg): Klor-alkali tesisleri, termik santraller, floresan lambalar, hastane atıkları (hasarlı termometreler, barometreler, tansiyon aletleri), elektrikli aletler vb.
- Kadmiyum (Cd): Atık piller ve yakıt yakma.
- Krom (Cr): Madencilik, endüstriyel soğutucular, krom tuzları imalatı, deri tabaklama.
- Kurşun (Pb): Kurşun asit aküler, boyalar, eritme işlemleri, kömür bazlı termik santraller, seramik endüstrisi.
- Nikel (Ni): Eritme işlemleri, termik santraller, pil endüstrisi.

2.2. Ağır Metallerin Atıksulardan Giderim Yöntemleri

Ağır metallerin sulu ortamlardan etkili bir şekilde giderilmesi için; iyon değişimi, kimyasal çökeltme, membran filtrasyonu koagülasyon/flokülasyon, solvent ekstraksiyonu, biyolojik yöntemler ve adsorpsiyon gibi çeşitli yöntemler kullanılabilir. Kullanılan yöntemlerin seçimi genellikle maliyet, verimlilik, fizibilite, çevresel etki, pratiklik ve operasyon zorlukları gibi özelliklere bağlıdır. Çizelge 2.1, atık su arıtımında kullanılan çeşitli tekniklerin avantajlarını ve dezavantajlarını göstermektedir. Ek olarak, bu tekniklerin verimliliklerinin düşük olması, yetersiz uzaklaştırma, çalışma koşullarındaki zorluklar, enerji gereksinimlerinin yüksek olması ve maliyetli olması gibi bazı olumsuz özellikleri vardır. Atıksu arıtma teknikleri arasında adsorpsiyon yöntemi; uygulama süreçlerindeki

esnekliği, zararlı olmama, biyolojik olarak uygun olması ve ağır metaller üzerinde yüksek giderim verimine sahip olması nedeniyle diğer yöntemlere göre daha ön plana çıkmaktadır (Chai vd., 2021).

Çizelge 2.1. Atıksu arıtma yöntemlerinin avantaj ve dezavantajlarının karşılaştırılması (Chai vd., 2021)

Yöntem	Avantajları	Dezavantajları
İyon değişimi	• Reçineler rejenere edilebildiği için yüksek rejenerasyon • Verimli ve hızlı süreç	• Büyük hacimler, büyük kolonlar gerektirir • Çıkış suyu pH'ına duyarlıdır • Seçici reçineler sınırlı ticari kullanıma sahiptir
Kimyasal çökeltme	• Uygun maliyetli • Florür ve metal giderimi için verimli • Kimyasal oksijen talebini önemli ölçüde azaltır	• Düşük derişimli metal iyonlarının uzaklaştırılmasında etkisizdir • Metaller kompleks halindeyse oksidasyon adımı gerektirir
Membran filtrasyonu	• Küçük alan gerektirir • Verimli ve hızlı süreç • Kimyasal gerekmez • Nispeten daha az katı atık üretir • Çok çeşitli uygulamalar	• Yüksek enerji gereksinimleri • Yüksek işletme ve bakım maliyetleri • Membran üzerinde hızlı kirlenme • Sınırlı akış hızları
Koagülasyon/ Flokülasyon	• Basit süreç • Düşük sermaye maliyeti • Süspanse katı maddeler ve kolloidal parçacıklar için yüksek verimli	• Yeniden kullanılamayan koagülantların ve flokülantların eklenmesini gerektirir • Arsenik'in zayıf şekilde uzaklaştırılması
Solvent ekstraksiyonu	• Yüksek miktarda kirletici içeren büyük ölçekli operasyonlar için kullanılır • Sürecin basit izlenmesi ve kontrolü	• Yüksek sermaye maliyeti • Düşük atıksu kalitesi • Organik solvent kullanımı oldukça toksik olabilir
Biyolojik yöntemler	• Biyobozunur organik maddeyi ortadan kaldırmada etkilidir • Biyokimyasal oksijen talebinin ve süspanse katı maddelerin yüksek oranda uzaklaştırılması	• Optimal olarak elverişli bir koşul veya ortam yaratmak için gerekli • Nispeten yavaş süreç • Biyolojik olarak parçalanamayan veya toksik bileşiklerin ön arıtmasını gerektirebilir
Adsorpsiyon	• Hızlı kinetik ile yüksek etkili adsorpsiyon süreci • Basit ekipman gerektir • Çok çeşitli hedef kirleticiler • Geniş ticari ürün yelpazesi	• Ticari aktif karbon gibi nispeten yüksek malzeme maliyeti • Rejenerasyon pahalıdır ve adsorbanların kaybına neden olabilir

Geleneksel adsorban kaynaklarına örnek olarak; biyokütle bazlı adsorbanlar, aktif karbon, nano boyutlu metal oksitler gösterilebilir. Aktif karbon, bu adsorbanlar arasında en yaygınıdır ve atıksu arıtmada adsorban olarak kullanabilir. Aktif karbon, mikro gözenekli

yapısı ve yüzey işlevselleştirme kolaylığı nedeniyle atık sudaki ağır metal iyonunu uzaklaştırmak için en geleneksel adsorbandır. Bununla birlikte, atıksu çözeltisinden aktif karbon ayrımı zor olmuştur ve yüksek maliyeti yaygın kullanımını engellemiştir. Son zamanlarda, farklı yeni malzemelerin ortaya çıkması, ağır metallerin gideriminde etkili olmuştur. Bu yeni malzemeler, fiziksel dayanıklılık, spesifik geniş yüzey alanı ve kimyasal inertlik gibi özelliklere sahiptir. Atık su arıtımında ekonomik ve çevre dostu bir yaklaşım için biyoadsorbanların pratik kullanımına yönelik araştırmalar da mevcuttur. Günümüzde, grafen, fullerenler ve grafitik karbon nitrür gibi oldukça gözenekli nanoyapılara olan büyük talep, nanoteknolojinin faydaları dikkate alınarak, atıksulardan ağır metalleri gidermek için bir alternatif olarak kullanılabilir. Bu nedenle, bu tür nano modifiye edilmiş absorbanlar, su kirliliği problemlerinin üstesinden gelmek için yenilikçi çözümler sunabilir (Sankaran vd., 2020; Chai vd., 2021).

2.3. Krom Hakkındaki Genel Bilgiler

Krom; atom numarası 24 olan, molekül ağırlığı 51,99 g/mol olan bir geçiş elementidir. Yoğunluğu ise 7,2 g/cm^3'tür.

Krom ve bileşikleri, elektro kaplama, deri işleme, baskı ve boyama gibi pek çok endüstride yaygın olarak kullanılır ve bu durum, kromu endüstriyel atıksularda öne çıkan bir ağır metal kirletici haline getirir. Kromun; korozyon dayanımı, sertliği ve manyetik özellikleri nedeniyle uygulama alanlarını fazladır. Korozyon oluşumuna karşı gösterdiği direnç ve çelikteki renk bozulmalarını engellemesi sayesinde nikel ile paslanmaz çelik üretiminde kullanılır. Kromun metal yüzeylerine depolanmasını sağlayan elektrolizle kaplama teknolojisine dayanan, asidik kromat veya dikromat çözeltileri yüzey kaplama işlemlerinde kullanılır. Krom(III) tuzları zehirli olduğu için ağaç ürünlerini mantar, böcek ve termitlere karşı koruma amaçlı kullanılır. Ek olarak, kromit ve krom oksit, yüksek erime noktaları ve ısıya dayanıklılık özellikleri sayesinde ateşe dayanıklı malzeme üretiminde önemli bir yere sahiptir (Wang, 2018; Yuan vd., 2023).

Krom genellikle sulu çözeltilerde üç değerlikli (Cr(III)) ve altı değerlikli (Cr(VI)) formlarda bulunmaktadır. Cr(VI), sulu çözeltilerde çoğunlukla, dikromat ($Cr_2O_7^{-2}$) ve kromat (CrO_4^{-2}) halindedir. Çözelti pH'ına bağlı olarak, Cr(VI) suda kromat ($Cr_2O_7^{-2}$), dikromat ($Cr_2O_7^{-2}$), hidrojen kromat ($HCrO_4^-$) ve kromik asit (H_2CrO_4) olarak bulunabilir.

Cr(VI) Cr(III)'den çok daha zehirli ve hareketlidir. Bu nedenle, su ortamlarının güvenliğini sağlamak için Cr(VI)'nın atık sulardan giderilmesi gerekmektedir (Yuan vd., 2023).

Cr(VI), zehirli özelliklere sahip olduğu için Uluslararası Kanser Araştırmaları Ajansı Cr(VI)'yı kanserojen olarak sınıflandırılmıştır. Cr(VI)'nın içme suyunda izin verilen en yüksek limiti 0,05 mg/L, şekilde kısıtlanmıştır. Şu anda, Cr(VI) ve bileşiklerinin madencilik operasyonları, galvanik kaplama, deri tabaklama, su soğutma, enerji üretimi ve petrol arıtma gibi farklı endüstrilerde yaygın kullanımı, çok sayıda hastalığa ve ciddi çevre kirliliğine yol açmıştır. Cr(VI) iyonlarına uzun süre maruz kalınırsa cilt hastalıklarının artmasına, karaciğer ve böbreklere zarar vermesine ve sinir dokusunda hasarlara yol açabileceği belirtilmiştir. Bu nedenle, Cr(VI)'nın çevreye boşaltımını kontrol etmek için daha etkili bir yöntem geliştirmeye ihtiyaç vardır (Luo vd., 2021; Wang, 2018).

2.4. Atıksulardaki Krom ile İlgili Yasal Düzenlemeler

Kromun canlılar ve ekosistem üzerindeki olumsuz ve zararlı etkilerinden dolayı atık sulardaki krom derişimi çeşitli yasal düzenlemeler ile sınırlandırılmıştır. Dünya Sağlık Örgütü (WHO), içme suyundaki Cr(VI) miktarını 50 µg/L olarak sınırlandırmıştır (Narin vd., 2006).

Birçok endüstrinin atık sularında Cr(VI) iyonu bulunmaktadır. Atık sulardaki Cr kirliliği, çevreye ve insan hayatına tehlikelerinden dolayı su kirliliği yönetmeliğince belirtilen limit değerlerin altına düşürülmeli ve atıksular ondan sonra alıcı ortamlara deşarj edilmelidir. Bu değerler, Çevre ve Şehircilik Bakanlığı'nın Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliğine (2004) göre; çeşitli endüstriler için Çizelge 2.2'de verilmiştir (Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, 2004).

Çizelge 2.2. Çeşitli endüstri atıksuları için çevreye desarj edilecebilecek maksimum Cr(VI) sınır değerleri (SKKY 2004)

Sektörler	Alıcı ortama deşarj edilebilecek maksimum Cr derişimi
Deri Sanayi	0,5 mg/L Cr (VI)
Tekstil Sanayi (İplik Üretimi)	2 mg/L (Toplam Krom)
Maden Sanayi	2 mg/L (Toplam Krom)
Petrol Sanayi	0,2 mg/L Cr (VI)
Kimya Sanayi	0,5 mg/L Cr (VI)
Metal sanayi (Elektrolitik kaplama)	0,5 mg/L Cr(VI)

3. ADSORPSİYON

Adsorpsiyon, bileşenlerin yüzey üzerine veya yüzeye tutunması olarak tanımlanabilir. Bu işlemde, molekülleri yüzey üzerinde tutan maddeye adsorban, adsorpsiyona uğradıktan sonra yüzey üzerinde tutunmuş olan moleküllere ise adsorplanan madde adı verilmektedir (Yılmaz, 2023).

Ayrıca adsorpsiyon, bir katının ya da bir sıvının yüzeyinde meydana gelen derişim değişimi olarak tanımlanabilir. Adsorpsiyon maddelerin ara yüzeylerinde gerçekleşen bir tutunma olayıdır ve genellikle maddenin yüzeyindeki moleküller arası çekim kuvvetlerin farklı olmasından kaynaklanmaktadır. Adsorpsiyon süreci geniş bir uygulama alanına sahip olup, temeli moleküllere etki eden dengelenmemiş kuvvetlerin ortamdaki diğer moleküllerle etkileşimler sonucu dengelenmesine dayanmaktadır. Adsorplanan madde ile adsorban yüzeyi arasındaki derişim, basınç ve elektrostatik yüklerin farklı olmasından dolayı oluşan kuvvetler adsorpsiyon sürecindeki etkin olan parametrelerdir. Adsorpsiyon süreci oldukça hızlı bir şekilde gerçekleşmektedir ve adsorbanın doygunluğa ulaşmasıyla birlikte adsorpsiyon hızı azalma göstermektedir (Özsoy, 2019).

3.1. Adsorpsiyon Türleri

Adsorpsiyon prosesleri adsorban-adsorplanan madde etkileşimlerine göre; fiziksel adsorpsiyon, kimyasal adsorpsiyon ve değişim adsorpsiyonu olmak üzere 3 grupta incelenebilir (Kösoğlu, 2023).

3.1.1. Fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon, adsorban ve adsorplanan madde molekülleri arasında Van der Waals kuvvetlerinin etkili olduğu adsorpsiyon sürecidir. Adsorban ve adsorplanan madde molekülleri arasında, elektron alışverişi ya da elektron paylaşımı olmaz. Adsorplanan moleküller yüzeyde belirli bir yere bağlanmaz, adsorban üzerinde hareket halindedir. Fiziksel adsorpsiyon süreci tersinirdir; bu nedenle, adsorplanan maddenin adsorban yüzeyinden desorpsiyonu yani ayrılması gerçekleşebilir. Sıcaklığın artmasıyla birlikte adsorpsiyon hızı düşer ve açığa çıkan adsorpsiyon ısısı oldukça düşüktür. Fiziksel adsorpsiyonda denge hızlı kurulur ve adsorpsiyon çok tabakalı olabilmektedir (Sezgin, 2014).

3.1.2. Kimyasal adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon, adsorplanan madde ve adsorban molekülleri arasında kuvvetli kimyasal bağların oluşturduğu elektron alışverişinin veya paylaşımının olduğu, adsorpsiyon sürecidir. Kimyasal adsorpsiyona kemisorpsiyon da denilmektedir. Kimyasal adsorpsiyonda moleküller ile adsorban yüzeyi arasında kimyasal bağlar ve genellikle de kovalent bağ oluşmaktadır. Kimyasal adsorpsiyon sürecinde adsorplanan madde ile adsorban arasındaki bağlar çok kuvvetli olduğundan bu süreç tersinir değildir (Karanfil, 2017).

Kimyasal adsorpsiyon sürecinde açığa çıkan ısı, fiziksel adsorpsiyona göre daha yüksektir ve bu nedenle kimyasal adsorpsiyon, fiziksel adsorpsiyondan çok daha güçlüdür. Kimyasal adsorpsiyon, genellikle düşük basınçlarda gerçekleşmektedir. Kimyasal adsorpsiyon sürecinin etkili olduğu reaksiyonlarda adsorbandan adsorbe edilmiş molekülleri ayırmak fiziksel adsorpsiyona göre çok daha zordur. Bu işlem, adsorbanın deforme olmasına yani bozulmasına sebep olabilir (Çınar, 2021).

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon çeşitleri arasındaki farklılıklar aşağıda verilmiştir.

- Fiziksel adsorpsiyon sürecinde, moleküller arasında zayıf Van der Waals kuvvetleri etkilidir ve iki molekül arasında elektron paylaşımı veya elektron alışverişi olmaz. Ancak kimyasal adsorpsiyonda moleküller arasında elektron paylaşımı veya elektron alışverişi olduğu için, fiziksel adsorpsiyonda oluşan bağlara göre daha kuvvetli kimyasal bağlar oluşmaktadır.
- Fiziksel adsorpsiyon süreci tersinirdir. Adsorbanın yüzeyinden adsorbe edilen moleküller kolayca ayrılabilmektedir. Kimyasal adsorpsiyon ise koşullar sabit kaldığı sürece tersinir olmayan bir reaksiyondur.
- Fiziksel adsorpsiyon süreci çok katmanlı olabilir ancak kimyasal adsorpsiyon tek bir katmanla sınırlıdır. İlk katmandan sonraki katmanlarda adsorban yüzeyinde oluşan tutulma sadece fiziksel adsorpsiyonla oluşmaktadır.
- Fiziksel adsorpsiyon hızı sıcaklığın artmasıyla beraber azalmaktadır. Kimyasal adsorpsiyonda ise sıcaklık arttıkça adsorpsiyon hızı da artmaktadır (Çınar, 2021).

3.1.3. Değişim adsorpsiyonu

Değişim adsorpsiyonu, adsorplanan madde ile adsorban yüzeyi arasındaki elektriksel çekimler ile oluşmaktadır. Başka bir anlatımla; adsorban yüzeyi üzerine moleküllerin adsorplanmasından sorumlu elektriksel çekim kuvvetlerinin etkisi olarak açıklanabilir. Pozitif yüklü iyonlar ile negatif yüklü iyonların arasındaki elektriksel çekim adsorpsiyonun verimliliğini artırmaktadır. Değişim adsorpsiyonunda, zıt elektriksel yüklerine sahip olan moleküllerin etkileşimi söz konusudur. Bu nedenle, elektriksel yükü fazla olan iyonlar daha çok adsorbe olmaktadır (Demiral, 2017).

3.2. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Adsorpsiyon süreçlerinde, ortamın sahip olduğu fiziksel ve kimyasal özellikler, adsorpsiyon verimliliğini büyük ölçüde etkilemektedir. Sıcaklık, pH, temas süresi karıştırma hızı ve başlangıç derişimi gibi faktörler adsorpsiyonu önemli ölçüde etkilemektedir. Ayrıca, kirleticileri etkili bir şekilde uzaklaştırmak için hedef ağır metal iyonları ile yüksek adsorpsiyon etkileşimi olan adsorbanlar kullanılmalıdır. (Chai vd., 2021).

3.2.1. Sıcaklık

Sıcaklık, adsorpsiyon sürecinin endotermik ya da ekzotermik olmasına göre reaksiyonu etkilemektedir. Sıcaklığın artışı, endotermik süreçlerin adsorpsiyon kapasitesini artırırken, ekzotermik süreçlerin adsorpsiyon kapasitesini düşürmektedir (Sayid, 2018).

3.2.2. pH değeri

Ortamın pH'ı, kullanılan adsorban ve adsorplanan maddeye göre adsorpsiyon sürecine etki eden bir parametredir. Adsorbanın yüzeyinde bulunan fonksiyonel grupların etkinliği pH'a bağlı olarak değişmektedir ve bu özellik fonksiyonel grupların adsorplanan maddeye olan ilgisini değiştirmektedir. Genellikle pH azaldıkça sulu çözeltilerden negatif yüklü iyonların adsorpsiyonunun arttığı bilinmektedir (Sayid, 2018).

Adsorpsiyon için genellikle ortamının pH değeri etkili bir parametredir. Adsorpisyon ortamının pH değerinin asidik, nötral ya da bazik olması adsorpsiyon verimini etkiler. Ayrıca adsorbanın pH değeri de adsorpsiyon sürecinde etkilidir. Adsorpsiyon ortamının pH değeri azaldıkça, hidrojen iyonu derişimi artar ve adsorban yüzeyinde bulunan negatif yüklü iyonlar adsorpsiyon sürecini kolaylaştırır (Yavuz, 2017).

3.2.3. Yüzey alanı

Adsorpsiyon yüzey üzerinde oluşan bir reaksiyon olduğu için spesifik yüzey alanı arttıkça adsorplanan madde miktarı da artış göstermektedir. Spesifik yüzey alanı, toplam yüzey alanının adsorpsiyonda kullanılabilir kısmı olarak tanımlanabilir. Bu nedenle fazla gözenek hacmine sahip olan adsorbanların seçimi adsorpsiyon kapasitesini artırmaktadır. Gözenekleri olmayan adsorbanınların adsorpsiyon kapasitesi ise tanecik çapı ile ters orantılı olarak değişmektedir. Ancak gözenekli yapıya sahip adsorbanların adsorpsiyon kapasitesi tanecik çapından bağımsız olarak değişmektedir. Bu yüzden adsorpsiyon kapasitesi, genellikle adsorbanın gözenekli yapısı ile yani yüzey alanının genişliğiyle beraber artmaktadır (Sezgin, 2014).

3.2.4. Çözünürlük

Bir maddenin çözelti içindeki çözünürlüğünün artması, adsorpsiyonun azalmasına neden olmaktadır. Çözücü ile çözünen arasındaki bağların güçlü olması, adsorpsiyonu zorlaştıracağı için adsorpsiyon verimini düşürmektedir. Bu durumun sebebi, adsorplanan maddeyi çözeltiden ayırmanın zor olmasıdır. Bu durum da adsorpsiyonun azalmasına neden olur (Demiral, 2017).

3.2.5. Temas süresi

Adsorban ile çözeltinin ilk temas anında adsorpsiyon hızı yüksektir. Temas süresi arttıkça adsorpsiyon hızı azalır. Adsorbanların denge süresine ulaşmasıyla adsorpsiyon hızı azalır, adsorpsiyon kapasitesi ise denge değerine ulaşır (Demiral, 2017).

3.2.6. Karıştırma hızı

Adsorpsiyon hızı karıştırma hızına bağlıdır ve gözenek difüzyonu ya da film difüzyonu ile kontrol edilmektedir. Karıştırma hızı düşük olduğunda partikülü çevreleyen sıvı film kalınlığı artacak ve film difüzyonu adsorpsiyonu etkileyen bir faktör olacaktır. Karıştırma hızı yeterli olursa film difüzyon hızı, hızı sınırlandıran etmen olan gözenek difüzyon noktasına doğru artacaktır. Bu durumda gözenek difüzyonu yüksek hızda karıştırılan kesikli deney sistemlerinde adsorpsiyon hızını sınırlayıcı faktör olacaktır (Demiral, 2017).

3.3. Adsorpsiyon İzotermleri

Adsorpsiyon izotermleri, sabit pH ve sıcaklıkta adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (q_d, mg/g) ve çözeltide adsorplanmadan kalan madde miktarı (C_d, mg/L) arasındaki denge durumunu ifade eden grafiklerdir. Adsorpsiyon izotermleri, belirli miktardaki adsorban ile farklı başlangıç derişimlerinde hazırlanmış olan çözeltilerin dengeye ulaşmasıyla elde edilir. Adsorpsiyon izotermlerinin açıklanması için yaygın olarak kullanılan izotermler, Langmuir, Freundlich ve BET izotermleridir. Bu izotermler ile, adsorbanın yüzey özellikleri ve adsorban-adsorplanan madde arasındaki özellikler belirlenebilir. Bununla birlikte, maksimum adsorpsiyon kapasitesi, adsorpsiyon yoğunluğu ve adsorpsiyon ısısı da hesaplanabilir (Okumuş ve Doğan, 2019).

3.3.1. Langmuir izotermi

Langmuir izoterm modeline göre, adsorpsiyon homojen bir yüzey üzerinde ve tek tabakalı olarak gerçekleşmektedir. (Eşitlik 3.1'de doğrusallaştırılmış şekli verilmiştir). Bununla birlikte Langmuir izoterm modeli, bütün aktif noktaların adsorplanan moleküllere karşı eşit enerji ve eşit ilgiye sahip olduklarını varsayar.

$$\frac{C_d}{q_d} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_d}{q_m} \tag{3.1}$$

Burada, C_d, denge derişimi (mg L^{-1}), q_d, dengedeki adsorpsiyon kapasitesi (mg^{-1}), K_L, Langmuir sabiti (L mg^{-1}) ve q_m, maksimum adsorpsiyon kapasitesidir (mg g^{-1}). Langmuir izoterm modelinin özelliklerini tanımlamak için, R_L boyutsuz faktörü (Eşitlik 3.2) kullanılabilir.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_o} \tag{3.2}$$

Eğer, $R_L > 1$ ise adsorpsiyon uygun değildir, $R_L = 1$ ise doğrusal, $0 < R_L < 1$ ise adsorpsiyon uygundur ya da $R_L = 0$ ise proses tersinmezdir. Burada, C_o, başlangıç derişimidir (mg L^{-1}) (Okumuş ve Doğan, 2019).

3.3.2. Freundlich izotermi

Freundlich izoterm modeli, adsorpsiyonun çok tabakalı olduğunu varsaymaktadır. Adsorplayıcı yüzeyinin, adsorpsiyon alanları ve enerjisi bakımından heterojen olduğunu varsayar. Belirli miktarda adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı, derişimle ya da basınçla hızlı bir şekilde artar ve daha sonra katı yüzeyinin adsorplanan maddenin molekülleriyle dolmasıyla beraber yavaş bir artış göstermektedir. Bu değişimi tanımlamak için Freundlich denklemi (Eşitlik 3.3) kullanılır. (Okumuş ve Doğan, 2019; Demiral, 2017).

$$q_d = K_f C_d^{\frac{1}{n}} \tag{3.3}$$

Burada K_f ((mg g^{-1}) (L $mg^{-1})^{1/n}$) ve n sabiti sıcaklığa, adsorban ve adsorplanan maddeye bağlı olarak değişim gösterir. Freundlich izoterminin karakteristiği olan 1/n terimi hetorejenlik faktörüdür ve sistemin enerji heterojenliğine ve adsorplanan molekülün boyutuna bağlıdır K_f ise adsorbanın adsorpsiyon kapasitesiyle ilgili bir sabittir (Eşitlik 3.4'te doğrusallaştırılmış şekli verilmiştir) (Demiral, 2017).

$$lnq_d = lnK_f + \frac{1}{n} lnC_d \tag{3.4}$$

3.3.3. BET izotermi

Brunauer-Emmett-Teller (BET) izotermi, tek tabaka için oluşturulan Langmuir izoterminin çok tabakalı adsorpsiyonun açıklanabilmesi amacıyla geliştirilmiş halidir. Bu modelin matematiksel hali Eşitlik 3.5'te verilmiştir.

$$q_d = \frac{K_B C_d q_{max}}{(C_{Bs} - C_d)\left[1 + (K_B - 1)\left(\frac{C_d}{C_{Bs}}\right)\right]} \tag{3.5}$$

Bu eşitlik doğrusal olarak ifade edildiğinde, Eşitlik 3.6 şekline dönüşmektedir.

$$\frac{C_d}{(C_{Bs} - C_d)q_d} = \frac{1}{K_B q_{max}} + \left(\frac{K_B - 1}{K_B q_{max}}\right).\left(\frac{C_d}{C_{Bs}}\right) \tag{3.6}$$

Burada; K_B: BET izoterm sabiti, C_{Bs} bütün tabakalar doyduğunda çözeltide adsorplanmadan kalan maddenin derişimidir (mg/L).

BET izoterm modeli, ilk tabaka hariç tüm tabakalarda adsorplanan madde miktarının aynı olduğunu varsayar. Bununla birlikte bu izoterm, ilk tabaka dolmadan ikinci tabakada da adsorpsiyon gerçekleşebileceğini açıklamaktadır. Her tabaka için moleküllerin kendi arasında hiçbir etkileşme olmadığı da bu izotermin varsayımları arasındadır (Demiral, 2017).

3.3.4. Redlich-Peterson izotermi

Redlich-Peterson izoterm modeli, Freundlich ve Langmuir izoterm modellerini tek bir denklemde bütünleştirilmiş halidir (Çınar, 2021).

Redlich-Peterson izoterm modeli Eşitlik 3.7. ile ifade edilmektedir:

$$q_d = \frac{K_{RP} C_d}{1 + A_{RP} C_d^{\beta}} \tag{3.7}$$

Burada; K_{RP}(L/g) ve A_{RP} (L/mg) Redlich-Peterson izoterm sabitleridir. β değeri ise 0 ile 1 arasında değer alan üs olarak tanımlanır. Bu eşitlik yüksek adsorplanan madde derişimlerinde Freundlich izotermine, β=1 olması durumunda ise Langmuir izotermine yaklaşmaktadır (Demiral, 2017).

3.3.5. Temkin izotermi

Temkin izoterm modelinde, tüm moleküllerin adsorpsiyon ısısındaki azalış, doğrusal bir düzende meydana gelmektedir. Bu da bağlanma enerjisinin homojen olduğunu göstermektedir. Eşitlik 3.8, 3.9 ve 3.10 bu izotermi ifade etmektedir.

$$q_d = \frac{RT}{b} lnK_T C_d \tag{3.8}$$

$$q_d = \frac{RT}{b} lnK_T + \frac{RT}{b} lnC_d \tag{3.9}$$

$$q_d = B_T lnK_T + B_T lnC_d \tag{3.10}$$

Burada, B_T=RT/b' dir. b, Temkin izoterm sabiti ve , K_T denge bağlanma sabitidir (Lg^{-1}) (Okumuş ve Doğan, 2019).

3.4. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiği çalışması; adsorpsiyon hızı, kullanılan adsorbanın performansı ve kütle transfer mekanizmaları hakkında bilgi sağlamaktadır. Adsorpsiyon kinetiğini bilmek, adsorpsiyon sistemlerinin tasarımı için önemlidir. Adsorpsiyon kütle transfer kinetiği, üç adımdan oluşmaktadır. İlk adım dış difüzyondur. Bu adımda, adsorplanan madde adsorbanın etrafındaki sıvı film boyunca transfer olur. Yığın çözelti ile adsorbanın yüzeyi arasındaki derişim farkı, dış difüzyonun itici gücüdür. İkinci adım iç difüzyondur. İç difüzyon, adsorplanan maddenin adsorbanın gözeneklerindeki difüzyonunu açıklar. Üçüncü adım, adsorplanan maddenin adsorbanın aktif bölgeleri üzerine adsorpsiyonudur (Wang ve Guo, 2020).

Adsorpsiyon kinetik sürecini tanımlamak için yalancı birinci dereceden kinetik model, yalancı ikinci dereceden kinetik model ve tanecik içi difüzyon modeli gibi adsorpsiyon kinetik modelleri geliştirilmiştir (Wang ve Guo, 2020).

3.4.1. Yalancı birinci dereceden kinetik model

Yalancı birinci dereceden kinetik model ilk olarak Lagergren tarafından geliştirilmiştir. Yalancı birinci dereceden kinetik modelinin diferansiyel formu Eşitlik 3.11 ile tanımlanmaktadır (Wang ve Guo, 2020).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_d - q_t) \tag{3.11}$$

Eşitlik 3.11'in q_0= 0 koşulları için bütünleştirilmesiyle Eşitlik 3.12 oluşmaktadır.

$$q_t = q_d(1 - e^{-k_1 t}) \tag{3.12}$$

Yalancı birinci dereceden kinetik modelin doğrusallaştırılmış hali Eşitlik 3.13'te verilmiştir (Wang ve Guo, 2020).

$$\log(q_d - q_t) = \log\left(q_d - \frac{k_1 t}{2{,}303}\right) \tag{3.13}$$

Burada; k_1 yalancı birinci dereceden kinetik modelin adsorpsiyona ait hız sabitini göstermekte ve t'ye karşı log(q_d - q_t) grafiğinin eğiminden hesaplanmaktadır (Demiral, 2017).

3.4.2. Yalancı ikinci dereceden kinetik model

Yalancı ikinci dereceden kinetik model, Ho tarafından ilk olarak kurşunun turba üzerine adsorpsiyonunun modellenmesi için uygulanmıştır. Daha sonra yalancı ikinci dereceden kinetik modeli adsorpsiyon süreçlerini tanımlamak için yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu modelin diferansiyel formu Eşitlik 3.14'te verilmiştir (Wang ve Guo, 2020).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_d - q_t)^2 \tag{3.14}$$

Eşitlik 3.14'ün bütünleştirilmiş hali Eşitlik 3.15'te verilmiştir.

$$q_t = \frac{q_d^2 k_2 t}{1 + q_d k_2 t} \tag{3.15}$$

Eşitlik 3.15'in doğrusallaştırılmış hali Eşitlik 3.16'da verilmiştir.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_d^2} + \frac{t}{q_d} \tag{3.16}$$

Burada; k_2 yalancı ikinci dereceden kinetik modelin adsorpsiyona ait hız sabitini göstermekte ve t'ye karşı t/q_t grafiğinin kesim noktasından q_d ise eğimden hesaplanmaktadır. $k_2 q_d^2$ ise başlangıçtaki adsorpsiyon hızını göstermektedir (Demiral, 2017).

3.4.3. Tanecik içi difüzyon model

Weber ve Morris tarafından tanımlanan tanecik içi difüzyon modelinin matematiksel gösterimi Eşitlik 3.17'de verilmiştir (Demiral, 2017).

$$q_t = k_p t^{1/2} \tag{3.17}$$

Burada; q_t t (dk) anında adsorbanın birim kütlesi başına adsorplanan madde miktarı (mg/g), k_p tanecik içi difüzyon katsayısıdır (mg/g.dk^{0,5}) (Demiral, 2017).

Tanecik içi difüzyon modelini tanımlamak için $t^{1/2}$'ye karşılık q_t grafikleri çizilir.

Tanecik içi difüzyon modeli eğrisinin orijinden geçmesi durumunda, sınır tabaka etkisinin olmadığını ve tanecik içi difüzyonun hızı kontrol eden basamak olduğunu göstermektedir. Sınır tabaka difüzyonu ve tanecik içi difüzyon basamaklarının her ikisinin de etkin olduğu durumda ise eğri orijinden geçmemekte ve kayma sınır tabaka difüzyonu etkisini göstermektedir (Demiral, 2017).

3.5. Adsorpsiyon Termodinamiği

Termodinamik parametreler, adsorpsiyon süreciyle ilişkili iç enerji değişimleri hakkında bilgi sağlamaktadır. Çalışılan termodinamik parametreler esas olarak Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG^0), entalpi değişimi (ΔH^0) ve entropi değişimi (ΔS^0) gibi parametrelerdir (Anastopoulos ve Kyzas, 2016).

Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG^0), bir reaksiyonun kendiliğinden oluşmasının göstergesidir ve bu nedenle en önemli kriterlerden biridir. Eşitlik 3.18 Gibbs-Helmholtz denklemidir. Gibbs serbest enerjisi, entalpi ve entropi durum fonksiyonlarıdır (Chen vd., 2021).

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \tag{3.18}$$

Burada; ΔG^0, standart serbest enerji değişimi (kJ/mol); ΔH^0, standart entalpi değişimi (kJ/mol); ΔS^0, standart entropi değişimi (kJ/mol K); T, mutlak sıcaklık (K); R, gaz sabiti (8,314 J /mol K)'dir (Chen vd., 2021).

Belirli bir sıcaklıktaki adsorpsiyonun Standart Gibss serbest enerjisi Eşitlik 3.19 yardımıyla hesaplanır (Lima vd., 2019).

$$\Delta G^0 = -RT\, ln\, K_d \tag{3.19}$$

Burada; K_d denge sabitidir ve Eşitlik 3.20 kullanılarak hesaplanır (Lima vd., 2019).

$$K_d = \frac{q_d}{C_d} \tag{3.20}$$

Eşitlik 3.18 ve 3.19'un birleştirilmesiyle Eşitlik 3.21 oluşmaktadır (Lima vd., 2019).

$$ln\, K_d = \Delta S^0/R - \Delta H^0/RT \quad (3.21)$$

Eşitlik 3.21 kullanılarak 1/T değerine karşılık ln K_d değerinin grafiğinin çizilmesiyle (Van't Hoff) oluşan doğrunun eğimi entalpi değişimini (ΔH^0) ve kesim noktası da entropi değişimini (ΔS^0) verecektir (Lima vd., 2019).

ΔG^0'nin pozitif veya negatif değerleri adsorpsiyon sürecinin kendiliğinden ya da kendiliğinden olmadığını gösterir. ΔH^0 (entalpi değişimi), adsorpsiyon süreci sırasında enerji salınımı (ekzotermik süreç) veya tüketimi (endotermik süreç) hakkında bilgi sağlamaktadır. ΔS^0 (entropi değişimi) adsorpsiyon süreci sırasında düzensizliğin arttığını (pozitif değerler) veya azaldığını (negatif değerler) göstermektedir. (Anastopoulos ve Kyzas, 2016).

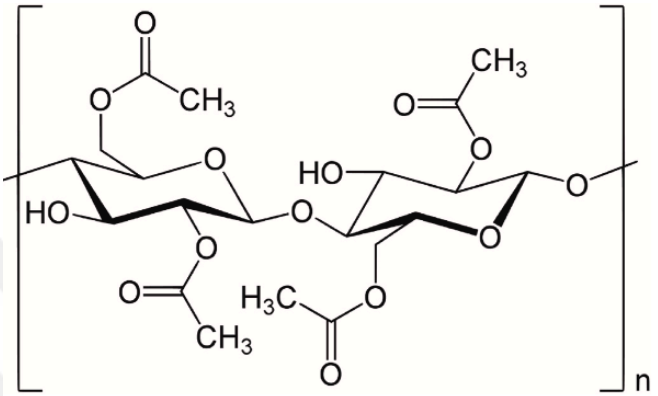
3.6. Deneysel Çalışmada Kullanılan Adsorbanlar ve Özellikleri

3.6.1. Selüloz asetat

Selüloz asetat, hidrofilik yapıya sahip biyolojik olarak parçalanabilen en temel selüloz türevlerinden biridir ve doğal, yenilenebilir kaynaklardan üretilir. Anselm Payen, 1838'de bitki materyalinde selülozun varlığını bildiren ilk kişidir. Yıllık selüloz üretiminin yaklaşık 7×10^{10} ton olması beklenmektedir ve ağaçlardan, bitkilerden, alglerden ve bakterilerden elde edilebilir (Vatanpour vd., 2022; Douglass vd, 2018).

Selüloz asetatın en önemli özelliklerinden biri düşük toksisite ve biyolojik olarak parçalanabilirliktir. Selüloz asetat, istenilen fiziksel özellikleri ve farklı gruplar tarafından işlevselleştirilebilmesi nedeniyle endüstrideki önemli selüloz türevlerinden biridir. Selüloz asetat lifi, önemli ölçüde yüksek bir çekme mukavemetine ve yeterli esnekliğe sahiptir Ayrıca membran teknolojisinde, özellikle su ve atık su arıtma uygulamalarında önemli bir rol oynamıştır. Diğer polimerlerle karşılaştırıldığında, istenen hidrofilik özellikleri, düşük fiyatları ve sürdürülebilirlikleri nedeniyle tercih edilmektedir (Aoki vd., 2007; Sharma vd., 2020; Syamani, 2020).

Selüloz asetattaki aktif hidroksil grupları; oksidasyon, hidroliz, esterifikasyon, aşılama, çapraz bağlama reaksiyonları ve kopolimerizasyon gibi diğer ilgili fonksiyonel gruplarla kolayca modifiye edilebilir. Selüloz asetat membranları yüksek kimyasal ve mekanik kararlılıkları nedeniyle CO_2 yakalama, hidrojen geri kazanımı, nitrojen üretimi gibi gaz ayırma uygulamaları için en iyi seçeneklerden birisidir (Araujo vd., 2020; Liu vd., 2017). Şekil 3.1'de selüloz asetatın kimyasal yapısı gösterilmiştir.



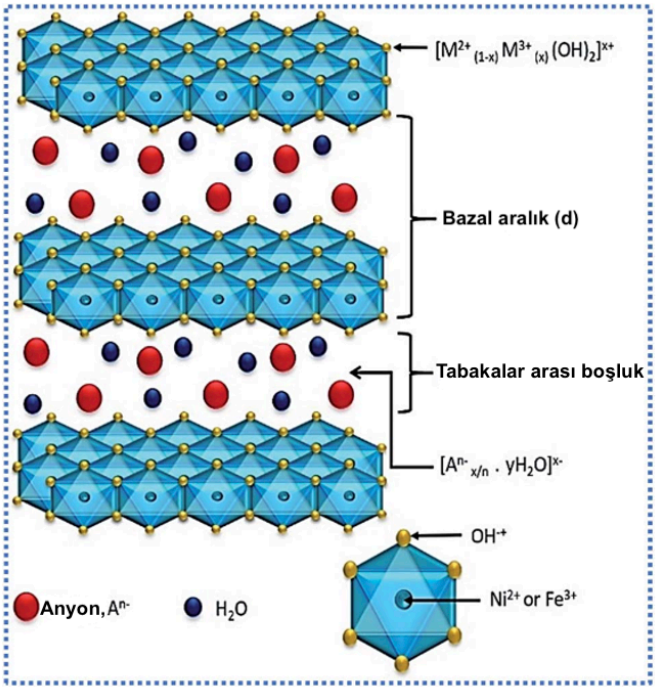
Şekil 3.1. Selüloz asetatın kimyasal yapısı (Vatanpour vd., 2022)

Biyolojik olarak parçalanabilirlik, düşük maliyet, yüksek kimyasal ve mekanik kararlılık, organik çözücülerde daha iyi çözünürlük, düşük toksisite ve yenilenebilir kaynaklardan elde edilebilirlik, selüloz asetatı birçok uygulamada avantajlı hale getirmektedir (Vatanpour vd., 2022).

3.6.2. Ni-Fe-LDH çift katmanlı hidroksitler

Çift katmanlı hidroksitler (LDH'ler), basit sentetik işlem, geniş yüzey alanı, ayarlanabilir yapı, mükemmel bileşim esnekliği gibi avantajları nedeniyle son zamanlarda su arıtımında adsorban malzemeler olarak gelişmiştir (Zhang vd., 2024).

Çift katmanlı hidroksitler (LDH'ler), $[M_{(1-x)}^{2+}M_x^{3+}(OH)_2]^{x+}[A_{x/n}^{n-}.mH_2O]^{x-}$ formülüne sahiptir. LDH'ler gözenekli yapı, yüksek yüzey alanı gibi çok sayıda özelliğe sahiptir (Bodhankar vd., 2021).



Şekil 3.2. Ni-Fe-LDH'ın yapısı (Bodhankar vd., 2021)

LDH tarafından sergilenen iki boyutlu yapı, enerji dönüşümü ve depolama süreçlerinde kullanımları için kimyasal ve fiziksel özelliklerin verimli bir şekilde ayarlanması için uygundur. Ni-Fe-LDH yüksek özgül yüzey alanına sahip ultra ince nano yüzeyler oluşturmaya yardımcı olabilen ayarlanabilir özelliklere sahiptir (Bodhankar vd., 2021).

Ni-Fe-LDH düşük pH değerlerinde çökelti oluşumunu önleyen asidik koşullar altında daha yüksek kararlılığı nedeniyle ilgi çekicidir. Son zamanlarda, sulu çözeltilerden anyonik organik boyaların ve ağır metal iyonlarının uzaklaştırılması için Ni-Fe-LDH, hidrotermal sentez yöntemi gibi çeşitli yöntemlerle hazırlanmaktadır. Bununla birlikte, LDH'ler kümeleşmeye oldukça eğilimlidir ve bu da özgül yüzey alanlarında ve aktif adsorpsiyon bölgelerinde bir azalmaya neden olur ve bu da adsorpsiyon özelliklerini olumsuz etkiler (Zheng vd., 2019).

LDH'lerin iyon itmesi, bunların katyonik kirleticileri neredeyse hiç adsorplamamasına neden olur ve bu nedenle uygulama kapsamlarını büyük ölçüde sınırlar. Belirtilen sınırlamaların önlenmesi için, Ni-Fe-LDH'lerin montmorillonit, nişasta, grafen, gözenekli karbon ve karbon fiber gibi destek malzemeleriyle kombinasyonunun etkili

olduğu yapılan çalışmalarda belirtilmiştir. Özellikle karbonlu bir destek malzemesine Ni-Fe-LDH yüklenerek oluşturulan gözenekli kompozitin çeşitli su kirleticilerini adsorplamada iyi olduğu sonucuna varılmıştır. Bu destek malzemeleri, daha yüksek özgül yüzey alanı ve daha fazla adsorban aktif bölgeleri elde etmek için LDH'nin kümeleşmesini ortadan kaldırmakla kalmayıp aynı zamanda atık sudan hem anyonik hem de katyonik kirleticilerin uzaklaştırılmasını sağlamaktadır (Amin vd., 2023; Hu vd., 2020).

3.6.3. Çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNT)

Karbon nanotüpler (CNT), tüp benzeri bir yapı içine sarılmış silindirik levhalardan oluşmaktadır. İlk olarak 1991 yılında Iijima tarafından bulunmuştur. Karbon nanotüpler, tabaka sayılarına göre tek duvarlı karbon nanotüpler (SWCNT'ler) ve çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNT'ler) olarak sınıflandırılmaktadır. Tek duvarlı karbon nanotüpler (SWCNT), tek bir yüzeyden oluşan silindir benzeri bir şekilde oluşmaktadır. Çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNT) ise eş merkezli iki veya daha fazla yüzeyin birleşmesiyle oluşurlar. Çok duvarlı karbon nanotüpler; tek duvarlı karbon nanotüplere göre toplu sentezlenebilme, katalizörsüz üretim ve düşük üretim maliyeti gibi avantajlara sahiptir (Çalgan, 2023).

Karbon nanotüpler; kimyasal buhar biriktirme, ark deşarjı ve lazer buharlaştırma ve gibi çeşitli yöntemlerle üretilebilir. Ark deşarjı ve lazer buharlaştırma yöntemleriyle yüksek kalitede karbon nanotüpler sentezlenebilir. Bununla birlikte, yüksek sıcaklık ve karmaşık ekipman gereksinimi bu üretim yöntemlerinin dezavantajlarıdır. MWCNT'lerin büyük bir ölçeği kimyasal buhar biriktirme yöntemiyle üretilmektedir. Kimyasal buhar biriktirme yöntemiyle düşük sentez sıcaklıklarında daha az yan ürün elde edilerek yüksek saflıkta CNT'ler üretilebilir (Bahgat vd., 2011).

CNT'ler spesifik geniş yüzey alanları ve kimyasal kararlılık ve yüksek gözeneklilik gibi özellikleri sayesinde ağır metal gideriminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca, içi boş katmanlı yapılara sahip olmaları, elektriksel özellikleri ve termal kararlılık gibi özellikleriyle sensörlerde, katalizör destekleyicilerde, elektronik, optik, enerji depolama gibi alanlarda da kullanılmaktadır. CNT'lerin üzerine oksijen içeren fonksiyonel gruplar bağlanarak atıksulardan çeşitli metal iyonlarının adsorplanma kapasitesini geliştirebilir (Ge vd., 2014; Yu vd., 2011).

4. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Yue vd. yaptığı çalışmada (2022) atık sigara filtrelerinin selüloz kaynağı olarak kullanılmasıyla, amidoksim işlevli selüloz bazlı adsorban hazırlanmış ve Pb(II), Cd(II) ve Cu(II)'nin adsorpsiyonu incelenmiştir. Atık sigara filtresinin hammadde kaynağı olarak kullanılarak, Pb(II) ve Cu(II)'nin giderimi için iki aşamalı bir reaksiyonla amidoksim fonksiyonlu selüloz bazlı adsorban hazırlanmıştır. Hazırlanan adsorban, amidoksim gruplarının metal iyonlarıyla şelasyonu nedeniyle ağır metaller için yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahiptir. Pb(II) ve Cu(II)'nin adsorban üzerindeki adsorpsiyon süreci, sözde ikinci dereceden kinetik modeli takip ederken, Cd(II) için, sözde birinci dereceden kinetik modeli izlemektedir. Cu(II) ve Pb(II)'nin adsorpsiyon izotermi Freundlich modeliyle iyi uyum sağlarken Cd(II)'nin adsorpsiyonu Langmuir izoterm modeliyle iyi uyum sağlamıştır. Adsorpsiyon süresinin, iyon derişiminin ve pH değerinin çeşitli metal iyonlarının adsorpsiyon kapasiteleri üzerindeki etkileri incelenmiş ve adsorpsiyon prosesinin kinetiği değerlendirilmiştir. pH 5'te 100, 200, 300, 400 ve 500 mg/L derişimli bir dizi iyonik çözelti hazırlanmıştır. 72 saat boyunca 25 ^{o}C'de Cu(II) ve Pb(II) için adsorbanın adsorpsiyon kapasitesi, başlangıç iyon derişiminin artmasıyla önemli ölçüde artmıştır. Başlangıç iyon derişimi 500 mg/L olduğunda adsorbanın Cu(II) ve Pb(II) için adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 25,65 ve 25,16 mg/g'a kadar çıkmaktadır. Ancak Cd(II) için başlangıç iyon derişiminin adsorbanın iyon adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkisi ihmal edilebilir düzeydedir. Cd(II)'nin maksimum adsorpsiyon kapasitesi, 300 mg/L'lik başlangıç derişiminde yalnızca 2,14 mg/g'dır. Amidoksim işlevselleştirilmiş selüloz bazlı adsorban, beş adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsünden sonra yüksek geri dönüştürülebilir adsorpsiyon verimliliği sergilemiştir. Hazırlanan adsorbanlar, basit hazırlanmaları, düşük maliyetleri ve tekrar kullanılabilmeleri nedeniyle atık su arıtımında potansiyel bir uygulamaya sahiptir. Bu çalışma, atıkları değerlendirmenin yanı sıra çevre kirliliği sorununu da çözen uygulanabilir bir çözüm sunmaktadır (Yue vd., 2022).

Lou vd. (2021), Cr(VI)'nın uzaklaştırılması için verimli, ekonomik ve çevre dostu bir adsorbanın geliştirilmesi için bir çalışma yapmışlardır. Bu çalışmada, yüksek gözenekliliğe sahip selüloz asetat (CA) ve polietilenimin (PEI), elektrospinleme yöntemiyle başarılı bir şekilde hazırlanmış ve PEI, stabil bir biyolojik adsorban oluşturmak için çapraz bağlanmıştır. Bu çalışmada, Cr(VI) giderimi için kullanılacak CA-c-PEI lifli membranının

hazırlanmasında elektrospinleme teknolojisi kullanılmıştır. Bu çalışmada iki modifikasyon yöntemi geliştirilmiştir. Bunlardan ilki, elektrospun fiberlerdeki gözenekli yapının inşa edilmesidir; bu, sadece fiberli membranların spesifik yüzey alanını artırmakla kalmaz, aynı zamanda PEI'nin daha fazla adsorpsiyon verimi sergilemesini de sağlar. İkincisi, PEI'nin fiberlere sıkı bir şekilde bağlanabilmesi için çapraz bağlama reaksiyonunun uygulanmasıdır; bu, atık su arıtımı sırasında PEI'nin kararlılığının artırılması için çok uygundur. Sonuç olarak, elektrospun CA-c-PEI lifli membranlar Cr(VI)'ya karşı yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve adsoorbanın tekrar kullanımı sırasında kararlılık sergiler. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi, biyokütle bazlı adsorbanların çoğundan daha yüksek olan 285,7 mg/g'ye (25 °C) kadar çıkmıştır. Spesifik olarak, Cr(VI) derişimini başlangıçtaki 50 mg/L'den 0,03 mg/L'ye önemli ölçüde azaltılabilir; bu, Dünya Sağlık Örgütü tarafından önerilen içme suyu derişim standardından çok daha düşüktür. Birkaç kez yeniden kullanıldıktan sonra bile adsorban hala yüksek giderim verimliliği sergilemiştir (Lou vd., 2021).

Omer vd., yaptığı çalışmada (2023), Cr(VI)'nın giderilmesi için nikel-demir çift katmanlı hidroksitler (Ni-FeLDH) ve çok duvarlı karbon nanatüpler (MWCNT) ile selüloz asetatı (CA) modifiye ederek kendiliğinden yüzen mikro boncukları hazırlamışlardır. Selüloz bazlı adsorbanlar, biyolojik olarak parçalanabilmeleri ve doğal olarak bol miktarda bulunmaları nedeniyle büyük ilgi kazanmıştır. Selüloz türevleri arasında selüloz asetat, üstün termal kararlılığa, suda çözünürlüğe karşı dirence ve selülozun asetat içeren bir bileşikle esterifikasyonu yoluyla kolayca üretilebilme özelliğine sahiptir. Ni-FeLDH@MWCNT@CA üzerine Cr(VI) adsorpsiyonu, pH 3 ve 298 K'de q_m 384,62 mg/g ile Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uyum sağlamıştır. Adsorpsiyon prosesi kinetik olarak sözde ikinci derece modeliyle tanımlanmıştır. Cr(VI)'nın Ni-FeLDH@MWCNT@CA üzerine adsorpsiyonu, elektrostatik etkileşimler, iç/dış küre kompleksleri, iyon değişimi ve indirgeme mekanizmaları yoluyla meydana gelmiştir. Ayrıca döngü testi, Ni-FeLDH@MWCNT@CA yüzebilen mikro boncukların sonraki beş döngü için olağanüstü yeniden kullanılabilirliğini göstermiştir (Omer vd., 2023).

Omer vd., yaptığı çalışmada (2022), Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonla giderimi için çok özellikli bir adsorban geliştirilmiştir. İlk olarak aminlenmiş grafen oksit (GO-NH_2) sentezlenmiş ve selüloz asetat tanecikleri (CA) içerisine dahil edilmiş ve ardından amin

yüzey-işlevselleştirme işlemi yapılmıştır. Adsorpsiyon performansında bir artış elde edilirken, adsorpsiyon dengesine 60 dakika içinde ulaşılmıştır. Bu nedenle boncuk matrisindeki GO-NH_2 oranının %10'dan %25'e çıkarılmasıyla adsorpsiyon kapasitesi artırılmıştır. Ayrıca adsorpsiyon süreci, pH 2'de 410,21 mg/g'lik yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip Freundlich izoterm modeliyle uyumluyken, kinetik verileri yalancı ikinci dereceden kinetik modeli takip etmektedir. Termodinamik çalışmalar adsorpsiyon sürecinin endotermik, rastgele ve kendiliğinden olduğunu göstermiştir. Kompozit boncuklar, ayırma kolaylığı ile ardışık yedi döngü boyunca adsorpsiyon özelliklerini korumuştur. Cr(VI)'nın GO-NH_2@CA-NH_2 yüzeyine adsorpsiyonu, elektrostatik etkileşimler, indirgeme ve koordine-kovalent bağlar yoluyla gerçekleşmiştir. Bu bulgular, üretilen GO-NH_2@CA-NH_2 taneciklerinin, Cr(VI) iyonlarının verimli adsorpsiyonu için kolay ayrılabilir ve yeniden kullanılabilir adsorban görevi yapabileceğini öngörmektedir (Omer vd., 2022).

Huang vd. (2022), Cr(VI)'nın giderimi için nikel-demir çift katmanlı hidroksitten (NiFe LDH) oluşan bir adsorban hazırlamışlardır. Nikel-demir çift katmanlı hidroksit (NiFe LDH), elektrokimya alanında kullanılan bir malzemedir ve adsorpsiyon özellikleri son yıllarda büyük ilgi görmüştür. NiFe LDH, pozitif yüklere ve ara katmanda değiştirilebilir anyonlara sahiptir, dolayısıyla anyonik kirleticilerin adsorpsiyonla uzaklaştırılmasında kullanılabilir. Bir ağır metal kirleticisi olan altı değerlikli krom, geniş pH aralığında, pozitif yüklü LDH malzemeleri tarafından etkili bir şekilde giderilebilir. Nikel-demir çift katmanlı hidroksitin (NiFe LDH) yüzey yük yoğunluğu, Cr(VI) adsorpsiyonundaki performansı artırmak için demirin değerlik değişimi yoluyla ayarlanmıştır. Hazırlanan Fe^{2+}-NiFe LDH, Cr(VI) için hızlı adsorpsiyon ve desorpsiyon kapasitesine sahiptir ve Cr(VI)'nın maksimum adsorpsiyon kapasitesi, NiFe LDH'ninkinden neredeyse %150 daha yüksektir. Elektrostatik çekim, katmanlar arası anyon değişimi ve adsorpsiyonla birleştirilmiş indirgemenin, Fe2+-NiFe LDH için ana Cr (VI) giderme mekanizmaları olduğu kanıtlanmıştır. Bu bulgu, Fe^{2+}-NiFe LDH adsorbanlarının, Cr(VI) kirleticilerinin etkili bir şekilde uzaklaştırılması için potansiyel uygulamaya sahip olduğunu göstermektedir. Cr(VI)'nın indirgenmesi, elektron veren grupların (hidroksil gruplarının) içeriğinin artmasıyla daha da artmıştır. Geliştirilmiş yüzey pozitif elektriksel özelliği, anyonik kirleticiler için büyük bir adsorpsiyon potansiyeline sahip olmasını sağlar. Bir adsorbanın rejenerasyon performansı, adsorbanı değerlendirmek için önemli bir indekstir. Fe^{2+}-NiFe LDH adsorbanının rejenerasyon özellikleri adsorpsiyon-desorpsiyon deneyleriyle değerlendirilmiştir. Fe^{2+}-NiFe LDH'nin yüksek adsorbsiyon hızı

ve iyi rejenerasyonu, Cr(VI) için potansiyel adsorpsiyon uygulamasını gösterir. Adsorpsiyon-desorpsiyon döngüleri için, Cr(VI) adsorpsiyonundan sonra Fe^{2+}-NiFe LDH, Na_2CO_3 çözeltisinde hızlı bir desorpsiyon sürecine sahiptir. 5 rejenerasyon döngüsünden sonra Fe^{2+}-NiFe LDH'nin hala yüksek bir Cr(VI) giderim verimliliğine (>%93) sahip olması, onun mükemmel bir geri dönüşüm kabiliyetine sahip olduğunu göstermektedir (Huang vd., 2022).

Luo vd. (2013), manganez dioksit/demir oksit/asit oksitlenmiş çok duvarlı karbon nanotüp manyetik nanokompozitler (MnO_2/Fe_3O_4/o-MWCNT) üreterek Cr(VI) adsorpsiyonu için kullanmışlardır. MnO_2/Fe_3O_4/o-MWCNT'ler tarafından Cr(VI) adsorpsiyonunun üyük ölçüde pH'a bağlı olduğu ortaya çıkmıştır. pH'ın 2,0'dan 11,0'a artmasıyla Cr(VI) adsorpsiyon kapasitesinin azaldığı gözlemlenmiştir. Langmuir izoterm modeli farklı sıcaklıklardaki deneysel verilerle uyumludur. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi 335 K'de q_m =186,9 mg/g olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon dengesine ulaşmak için farklı başlangıç derişimlerinde yaapılan deneylerde temas süresi yaklaşık 150 dakika olarak bulunmuştur. Farklı başlangıç derişimleri için kinetik adsorpsiyon, yalancı ikinci dereceden hız denklemi ile açıklanmıştır. Genel hız süreci dış kütle aktarımı ve parçacık içi difüzyondan etkilenmiştir. Ayrıca termodinamik parametreler, adsorpsiyon sürecinin kendiliğinden ve endotermik olduğunu ve adsorpsiyon mekanizmasının hem fiziksel hem de kimyasal adsorpsiyon mekanizmalarını içerdiğini göstermiştir. Adsorpsiyondan sonra, MnO_2/Fe_3O_4/o-MWCNT'ler bir manyetik alan aracılığıyla ortamdan uygun ve hızlı bir şekilde ayrılmış ve adsorpsiyon kapasitesi, beş kullanımdan sonra %85'e kadar kalmıştır. Bu nedenle, MnO_2/Fe_3O_4/o-MWCNT'ler atık sulardan Cr(VI) giderimi ve kirli suyun derinlemesine arıtılması için iyi bir adsorban olarak belirlenmiştir (Luo vd., 2013).

Ji vd. (2012), selüloz asetat (CA)/zeolit (Z) kompozit elyafı ıslak eğirme yöntemiyle adsorban olarak hazırlamış ve sulu çözeltilerden bakır ve nikel iyonlarının uzaklaştırılması için incelenmişlerdir. Zeolitler, üç boyutlu kafes yapısına sahip doğal olarak oluşan çerçeve silikatlardır ve yapısal çerçevelerinde değiştirilebilir katyonlar tarafından dengelenen kalıcı negatif yüklere sahiptirler Ağır metal iyonlarını sulu çözeltilerden uzaklaştırmak için zeolitlerin adsorban olarak kullanılması, yüksek iyon değiştirme kapasitesinden dolayı büyük ilgi görmektedir. Taramalı elektron mikroskobu (SEM), CA/Z fiberinin oldukça gözenekli ve sünger benzeri yapılara sahip olduğunu göstermiştir. Çözeltinin pH değeri,

temas süresi, metal iyon derişimi ve sıcaklık gibi çeşitli değişkenlerin adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Cu(II) ve Ni(II) için sırasıyla 25 ^{o}C'de pH 4'te maksimum adsorpsiyon kapasiteleri 28,57 ve 16,95 mg/g olarak bulunmuştur. Kinetik veriler, sözde birinci derece, sözde ikinci derece ve parçacık içi difüzyon modelleri ile analiz edilmiş ve deneysel veriler, sözde ikinci derece model tarafından iyi bir şekilde tanımlanmıştır. Denge verilerinin Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich izoterm modellerine uyumu araştırılmış ve adsorpsiyon izotermleri Langmuir denklemiyle daha iyi uyum sağlamıştır. Adsorpsiyon prosesinin doğasını anlamak için termodinamik parametreler değerlendirilmiştir. Metal iyonlarının desorpsiyonu hidroklorik asit çözeltisi ile gerçekleştirilmiş ve sonuçlar adsorbanın adsorpsiyon performansında önemli bir kayıp olmadan yeniden kullanılabileceğini göstermiştir (Ji vd., 2013).

Karamipour vd., 2020, Cr(VI), Ni(II) ve fenolün sulu çözeltilerden adsorpsiyonu için selüloz asetat (CA) ve kitosan (CS) bazlı Fe_3O_4 kaplı nanofiberlerin adsorban olarak kullanımını araştırmışlardır. Amino ve hidroksil gruplarının varlığı nedeniyle CS, organik maddelerin yanı sıra anyonik ve katyonik metal iyonlarına karşı benzersiz adsorpsiyon özelliklerine sahiptir. Bu karbonhidrat polimeri, atık su arıtımında verimliliğini artırmak için diğer polimerlerle harmanlanabilir veya hibritlenebilir. CS'nin diğer polimerlerle fiziksel karışımı arasında CA, adsorpsiyonun artırılması için etkili malzemelerden biri olarak düşünülebilir. Bu polimerlerin hibridizasyonu, CA'nın mükemmel mekanik özellikleri ve CS'nin ağır metal iyonları adsorpsiyonu nedeniyle adsorban olarak kullanımında uygun özellikler göstermiştir. Sentezlenen Fe_3O_4 nanopartikülleri (NP'ler) ve modifiye edilmiş nanolifli adsorbanlar, FTIR ve FE-SEM analizleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Cr(VI), Ni(II) ve fenolün maksimum uzaklaştırılmasında adsorban dozu, pH, temas süresi ve başlangıç derişimi gibi bağımsız parametreler için optimum koşullar, Fe_3O_4 içeren NP'ler ve Fe_3O_4 içermeyen NP'ler kullanılarak değerlendirilmiştir. Adsorpsiyonun kinetik ve mekanizma çalışmalarına dayanarak, sözde ikinci dereceden denklem ve Redlich-Peterson izoterm modeli, deneysel verilere en iyi uyumu göstermektedir. Elde edilen sonuçlar, Fe_3O_4 kaplı CA/CS nano lifleri kullanılarak Cr(VI), Ni(II) ve fenolün maksimum tek katmanlı adsorpsiyon kapasitelerinin sırasıyla 193,2 mg g^{-1}, 143,3 mg g^{-1} ve 163,5 mg g^{-1} olduğunu göstermiştir. Ayrıca hazırlanan adsorbanlar tekrar kullanılmış ve performansları beş adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsü için değerlendirilmiştir. Son olarak, adsorpsiyon sonuçları karşılaştırılarak Fe_3O_4 NP'lerle kaplanmış elektrospun CA/CS hibrit nanolifli

adsorbanların potansiyel olarak atık su arıtımı için umut verici bir adsorban olduğu sonucuna varılmıştır (Karamipour vd., 2020).

Çizelge 4.1.'de literatür araştırmalarının karşılaştırılması verilmiştir.

Çizelge 4.1. Literatür araştırmalarının karşılaştırılması

Kaynak	Adsorban	Başlangıç Derişimi (mg/L)	Adsorban Dozu (g)	Temas Süresi (saat)	Sıcaklık (°C)	pH	Maksimum Adsorpsiyon Kapasitesi (mg/g)
Yue vd., 2022	CF-g-PAO	500 Pb(II) 500 Cu(II) 300 Cd(II)	0,3	72	25	5	25,65 25,16 2,14
Lou vd., 2021	CA-c-PEI	50 Cr(VI)	0,2	3	25	2	285,7
Omer vd., 2023	Ni- FeLDH @MWCNT @CA	300 Cr(VI)	0,025	2	25	3	384,62
Omer vd., 2022	GO-NH_2@CA-NH_2	300 Cr(VI)	0,025	1	25	2	410,21
Huang vd., 2022	Fe^{2+}-NiFe LDH	20 Cr (VI)	0,75	25	35	5	~20
Luo vd., 2013	MnO_2/Fe_3O_4 /o-MWCNT	300 Cr(VI)	0,05	2,5	62	2	186,9
Ji vd., 2012	CA/Z	25 Cu(II) 25 Ni(II)	4	48	25	4	28,57 16,95
Karamipour vd., 2020	Fe_3O_4-CA/CS	500 Cr(VI) 500 Ni(II)	0,02	6	25	3	193,2 143,3

Çizelge 4.2.'de literatür araştırmalarındaki adsorpsiyon izoterm modelleri verilmiştir.

Çizelge 4.2. Literatür araştırmalarındaki adsorpsiyon izoterm modelleri

Kaynak	Langmuir Parametreleri			Freundlich Parametreleri		
	Q_{max} (mg/g)	b (L/mg)	R^2	K_F (L/mg)	1/n	R^2
Yue vd., 2022	Pb(II) 19,968 Cu(II) 20,929 Cd(II) 2,146	0,014 0,024 0,995	0,782 0,903 0,981	0,531 1,346 1,097	0,690 0,524 0,017	0,907 0,979 0,018
Lou vd., 2021	285,71	0,03	0,92	70,76	0,219	0,80
Omer vd., 2023	384,62	0,027	0,984	32,47	0,463	0,999
Omer vd., 2022	410,21	0,012	0,925	33,35	0,467	0,987
Luo vd., 2013	186,9	0,016	0,970	13,479	0,426	0,866
Ji vd., 2012	Cu(II) 28,57 Ni(II) 16,95	0,086 0,039	0,998 0,996	8,2 3,2	0,238 0,303	0,962 0,812
Karamipour vd., 2020	Cr(VI) 193,20 Ni(II) 143,30	0,044 0,024	0,96 0,98	51,13 27,64	0,221 0,264	0,98 0,98

5. MATERYAL VE YÖNTEM

5.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler

Atık izmaritler çeşitli bölgelerden toplanmıştır. Çift katmanlı hidrokstilerin sentezlenmesi için nikel nitrat hekzahidrat ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) (Carl Roth), demir nitrat nonahidrat ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) (Th. Geyer) ve üre $CO(NH_2)_2$ (Beyotime), çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNT, Nanografi Nano Technology) ve selüloz asetat (Mwt = 30.000 g/mol Sigma-Aldrich) kullanılmıştır. Potasyum dikromat (K_2Cr2O_7) (Isolab Chemicals), dimetil sülfoksit (DMSO, Honeywell), aseton (Honeywell), sodyum klorür (NaCl, AFG Scientific), sülfürik asit (H_2SO_4, Merck), metanol (CH_3OH, Merck), etanol (C_2H_5OH, %99, Merck), difenil karbazit (BLD Pharm) ve hidrotermal reaktör (100 ml hacimli, maks. çalışma sıcaklığı 250 ^oC, maks. çalışma basıncı $\leq$3 MPa, iç hazne PPL, dış hazne SS 316 L) kullanılmıştır.

5.2. Adsorbanların Hazırlanması

5.2.1. Atık izmarit filtre (AF) adsorbanın hazırlanması

Atık izmaritler çeşitli bölgelerden toplanmış, dış kağıtları soyulmuştur. %30'luk etanol-su karışımı ile birkaç kez yıkanarak temizlenmiş ve etüvde 80 ^oC derecede 2 saat boyunca kurutulmuştur. Daha sonra uygun boyutlarda kesilerek adsorpsiyon deneyleri için hazırlanmıştır. Şekil 5.1'de toplanmış ve yıkanmış izmarit filtreler verilmiştir.



Şekil 5.1. Toplanmış ve yıkanmış izmarit filtreler

5.2.2. AF-Ni-Fe-LDH adsorbanın hazırlanması

Ni-Fe-LDH 3:1:12 mmol olacak şekilde 0,87 g $Ni(NO_3)_2$, 0,404 g $Fe(NO_3)_3$, ve 0,72 g $CO(NH_2)_2$, 60 ml deiyonize suda çözündürülerek 30 dakika manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Hazırlanan karışım hidrotermal reaktöre aktarılıp, reaktör 160 ^oC derecede 24 saat etüvde tutulmuştur.

5.2.1. alt bölümünde verildiği şekilde hazırlanan izmaritlerin 1 gramı, hazırlanmış olan 1 gram Ni-Fe-LDH karışımı ile 1 saat boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılmış, modifiye izmaritler toplanmış ve etüvde 2 saat kurutulmuştur.

5.2.3. AF-Ni-Fe-LDH mikro boncuk adsorbanın hazırlanması

Ni-Fe-LDH 3:1:12 mmol olacak şekilde 0,87 g $Ni(NO_3)_2$, 0,404 g $Fe(NO_3)_3$, ve 0,72 g $CO(NH_2)_2$, 60 ml deiyonize suda çözündürülerek 30 dakika manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Hazırlanan karışım hidrotermal reaktörde 160 ^oC derecede 24 saat etüvde tutulmuştur. Daha sonra santrifüjlenip parçacıklar toplanmış, deiyonize su ve etanol karışımıyla yıkanmış 80 ^oC derecede 12 saat kurutulmuştur.

5.2.1. alt bölümünde verildiği şekilde hazırlanan izmaritlerin 1 gramı 10 ml dimetil sülfoksit ile çözündürülmüş 60 dakika karıştırılmış ve 1 g Ni-Fe-LDH ile 60 dakika sürekli karıştırılmıştır. Şırınga ile deiyonize suya damla damla ilave edilerek mikro boncuklar toplanmış 24 saat oda sıcaklığında kurutulmuştur. Şekil 5.2'de AF-Ni-Fe-LDH mikro boncuk adsorbanı verilmiştir.



Şekil 5.2. AF-Ni-Fe-LDH mikro boncuk adsorbanı

5.2.4. AF-Ni-Fe-LDH-MWCNT mikro boncuk adsorbanın hazırlanması

1 g temizlenmiş izmarit 10 ml dimetil sülfoksit ile çözündürülmüş 60 dakika karıştırılmış ve 5.2.3. alt bölümündeki gibi hazırlanmış olan Ni-Fe-LDH karışımının 1 gramı ile 60 dakika sürekli karıştırılmıştır. MWCNT'ler kütlece %5, %10, %15 oranlarında AF-Ni-Fe-LDH'ye eklenip 30 dakika daha karıştırılmıştır. Şırınga ile deiyonize suya damla damla ilave edilerek mikro boncuklar toplanmış 24 saat oda sıcaklığında kurutulmuştur.

Yapılan deney sonuçlarına göre %5'lik MWCNT'lerin giderim kapasitesi daha yüksek olduğu için adsorbanlar kütlece %5 oranında MWCNT'ler eklenerek hazırlanmıştır.

Çizelge 5.1'de çeşitli kütle oranlarında hazırlanmış adsorbanların giderim etkileri verilmiştir.

Çizelge 5.1. Çeşitli kütle oranlarında MWCNT'ler kullanılarak hazırlanan adsorbanların Cr(VI) adsorpsiyonu üzerindeki giderim etkileri (başlangıç derişimi 50 mg/L; pH= 2; 25 ^{o}C; 1 saat; 0,5 g/25 mL; 140 rpm)

Adsorbanların MWCNT içeriği (%)	C_d (mg/L)	Giderim Verimi (%)	q_d (mg/g)
%5	36,90	26,18	0,655
%10	38,94	22,11	0,553
%15	40,16	19,67	0,492

5.2.5. CA-Ni-Fe-LDH mikro boncuk adsorbanın hazırlanması

1 gram selüloz asetat 10 ml dimetil sülfoksit ile çözündürülmüş 60 dakika karıştırılmış ve 5.2.3. alt bölümündeki gibi hazırlanmış olan Ni-Fe-LDH karışımının 1 gramı ile 60 dakika sürekli karıştırılmıştır. Şırınga ile deiyonize suya damla damla ilave edilerek mikro boncuklar toplanmış 24 saat oda sıcaklığında kurutulmuştur.

5.2.6. CA-Ni-Fe-LDH-MWCNT mikro boncuk adsorbanın hazırlanması

1 gram selüloz asetat 10 ml dimetil sülfoksit ile çözündürülmüş 60 dakika karıştırılmış ve 5.2.3. alt bölümündeki gibi hazırlanmış olan Ni-Fe-LDH karışımının 1 gramı ile 60 dakika sürekli karıştırılmıştır. MWCNT'ler kütlece %5 oranında CA-Ni-Fe-LDH'ye eklenip 30 dakika daha karıştırılmıştır. Şırınga ile deiyonize suya damla damla ilave edilerek mikro boncuklar toplanmış 24 saat oda sıcaklığında kurutulmuştur.

5.3. Adsorbanların Karakterizasyonu

Adsorbanların yapısal, morfolojik termal özelliklerinin belirlenebilmesi için FTIR, XRD, TGA, SEM, TEM, BET ve zeta potansiyeli gibi çeşitli karakterizasyon teknikleri kullanılmıştır.

5.3.1. Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektrometresi (FTIR) analizi

Absorban malzemelerdeki fonksiyonel grupları tanımlamak için kullanılan FTIR spektroskopisi yaygın bir analitik yöntemdir. FTIR spektroskopisinde, bazı IR radyasyonları numune tarafından emilirken, diğerleri numuneden geçmektedir. Molekülde bulunan her bağ farklı bir enerjide titreşir ve böylece farklı dalga boylarında kızılötesi radyasyon emer (Kösoğu, 2023).

FTIR analizi 2300-1800 cm^{-1} aralığında 4 cm^{-1} çözünürlüğüne sahip Shimadzu IRTracer-100 cihazıyla Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarı AR-GE Eğitim ve Ölçme Merkezi tarafından yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Bulgular ve Tartışma bölümünde 6.9.1. alt bölümünde yer almaktadır.

5.3.2. X-ışını difraktometresi (XRD) analizi

XRD analizi Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarı AR-GE Eğitim ve Ölçme Merkezi tarafından yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Bulgular ve Tartışma bölümünde 6.9.2. alt bölümünde yer almaktadır.

5.3.3. Termogravimetrik (TGA) analiz

Termogravimetrik analiz; numuneye bir sıcaklık programı uygulanma sırasında incelenen numunedeki kütle değişimlerinin sıcaklık veya zamana bağlı olarak belirlenmesine dayanır. Numunedeki kütle değişimlerinin sebebi; numunedeki bileşenlerin buharlaşarak yapıdan ayrılmasından, numunedeki bozunmadan ya da yükseltgenme reaksiyonlarından kaynaklanabilir (Erdem, 2021).

TGA analizi Perkin Elmer Pyris 1 cihazıyla azot ortamında 25°C-950°C sıcaklık aralığında 10°C/dakika ısıtma hızında Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarı AR-GE Eğitim ve Ölçme Merkezi tarafından yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Bulgular ve Tartışma bölümünde 6.9.3. alt bölümünde yer almaktadır.

5.3.4. Zeta potansiyeli analizi

Zeta potansiyeli analizi Malvern Zetasizer Nano Series cihazıyla Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Polimer Araştırma Laboratuvarı tarafından yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Bulgular ve Tartışma bölümünde 6.9.4. alt bölümünde yer almaktadır.

5.3.5. Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM) ve enerji dispersiv spektrum (EDS) analizi

FE-SEM/EDS analizi Hitachi Regulus 8230 cihazıyla Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi tarafından yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Bulgular ve Tartışma bölümünde 6.9.5. alt bölümünde yer almaktadır.

5.3.6. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) analizi

TEM analizi Hitachi HT7800 cihazıyla Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi tarafından yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Bulgular ve Tartışma bölümünde 6.9.6. alt bölümünde yer almaktadır.

5.3.7. BET yüzey alanı ve gözeneklilik analizi

BET analizi AUTOSORB-1C/MS cihazı ile Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarı AR-GE Eğitim ve Ölçme Merkezi tarafından yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Bulgular ve Tartışma bölümünde 6.9.7. alt bölümünde yer almaktadır.

5.4. Cr(VI) Miktarı Tayini

Cr(VI) miktarı tayinini gerçekleştirmek için öncelikle kalibrasyon grafiği hazırlanmıştır. Kalibrasyon grafiğini hazırlamak için; 1,414 g $K_2Cr_2O_7$ deiyonize suda çözülmüş ve 500 mL'ye tamamlanarak stok çözelti hazırlanmıştır. Hazırlanan stok çözeltinin 1 mL'si 1000 μg Cr(VI) içermektedir.

Stok Cr(VI) çözeltisinden farklı derişimlerde standart çözeltilerin hazırlanması için deiyonize su ile stok çözelti seyreltilmiştir. 10, 20, 40, 60, 80 ve 100 mg/L'lik standart çözeltiler hazırlanmıştır.

Cr(VI) tayini yapılırken kullanılan difenilkarbazit çözeltisi, 250 mg 1,5-difenil karbazitin 50 mL saf asetonda çözülmesi ile hazırlanmıştır.

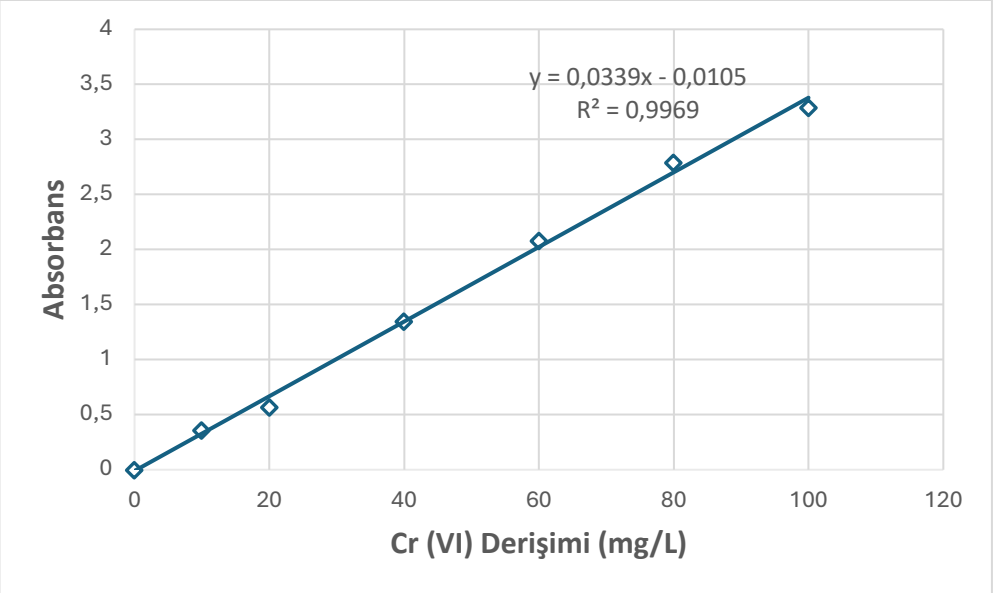
Hazırlanan standart çözeltilerden 5 mL alınarak deiyonize su ile 25 mL'ye seyreltilmiş, pH değeri 0,2 N H_2SO_4 ile 1,0 ± 0,3'e ayarlanmıştır. pH değeri ayarlanmış olan standart çözeltiler 100 mL'lik balon jojelerde deiyonize su ile 100 mL'ye tamamlanmıştır.

Üzerine 2 mL difenilkarbazit çözeltisi eklenerek karıştırılmış ve mor renk oluşana kadar 10 dakika bekletilmiştir. Daha sonra hazırlanan çözeltilerin UV Spektrofotometrede (Shimadzu marka UV-120-01) 540 nm dalga boyunda absorbansları okunmuştur ve derişime karşı absorbans grafiği çizilmiştir (Standart Methods, 1985).

Derişime karşı okunan absorbans değerleri Çizelge 5.2'de ve kalibrasyon doğrusu Şekil 5.3'te verilmiştir. Şekil 5.4.'te ise Cr(VI) miktarı tayini için hazırlanan çözeltiler verilmiştir.

Çizelge 5.2. Cr(VI) derişimine karşılık absorbans değerleri

Derişim (mg/L)	0	10	20	40	60	80	100
Absorbans	0	0,358	0,570	1,346	2,08	2,79	3,29



Şekil 5.3. Kalibrasyon grafiği



Şekil 5.4. Cr(VI) miktarı tayini için hazırlanan çözeltiler

5.5. Kesikli Adsorpsiyon Deneyleri

Cr(VI) giderimi için stok çözelti uygun miktarlarda seyreltilerek model çözeltiler hazırlanmış ve hazırlanan 6 farklı adsorban kesikli adsorpsiyon deneylerinde kullanılmıştır. Kesikli adsorpsiyon deneyleri için; pH, temas süresi, başlangıç derişimi ve sıcaklık gibi çeşitli parametrelerin etkisi incelenmiştir. Ayrıca adsorpsiyon kinetiği, izotermi ve termodinamik parametreler hesaplanmıştır.

Deneylerde çalkalayıcılı su banyosu (Memmert) ve pH metre (WTW InoLab) kullanılmıştır. Deneyde kullanılan çözeltilerin absorbans değerleri UV Spektrofotometre cihazı ile okunmuş ve denge derişimleri bulunmuştur. Cr(VI) giderim yüzdesi ise Eşitlik 5.1 ile hesaplanmıştır.

$$\text{Cr(VI) Giderim Verimi (\%)} = \frac{C_0 - C_d}{C_0}\ x\ 100 \qquad (5.1)$$

C_0 : Başlangıçtaki Cr(VI) derişimi (mg/L)

C_d : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan Cr(VI) derişimi (mg/L)

Adsorbanın adsorpsiyon kapasitesi Eşitlik 5.2 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$q_d = (C_0 - C_d)\, x \frac{V}{m} \tag{5.2}$$

q_d= Adsorban kapasitesi (mg/g)
V= Çözelti hacmi (L)
m= adsorban miktarı (g)

5.5.1. pH değeri etkisinin belirlenmesi

pH değeri etkisinin belirlenmesi için 50 mg/L Cr(VI) derişimine sahip olan çözeltilerinin pH değerleri 0,2 N H_2SO_4 ve 0,2 N NaOH çözeltileri ile 2, 3, 5, 7 ve 9'a ayarlanmıştır. Bu çözeltilerden 25'er mL alınarak 0,5 gram adsorban ilave edilmiştir. Hazırlanan çözeltiler 25 ^oC'de 140 rpm hızında çalkalayıcılı su banyosunda 1 saat tutulmuştur. Adsorpsiyon deneyleri sonrasında UV Spektrofotometre cihazı ile Cr(VI) miktarı tayini yapılmıştır. Elde edilen verilerden Eşitlik 5.1 kullanılarak giderim verimleri ve Eşitlik 5.2 kullanılarak adsorban kapasitesi hesaplanmıştır.

5.5.2. Temas süresi etkisinin belirlenmesi

Temas süresi etkisinin belirlenebilmesi için başlangıç derişimi 50 mg/L Cr(VI) olan çözeltiden 500 mL alınarak 25 ^oC'de, pH 2'de, 10 gram adsorban ile 700 rpm karıştırma hızında manyetik karıştırıcıda denge derişimlerine ulaşana kadar temas ettirilmiştir. 15 dakika aralıklarla çözeltiden örnek alınarak absorbans değerleri ölçülmüş ve Cr(VI) derişim değerleri hesaplanmıştır. Belirli bir süre sonunda derişim değerlerinin sabit bir değere ulaştığı gözlemlenmiştir. Buradan denge süresine ulaşılmıştır. Elde edilen verilerden giderim verimleri ve adsorban kapasitesi hesaplanmıştır. Ayrıca adsorpsiyon mekanizmasının belirlenmesi için yalancı birinci dereceden ve yalancı ikinci dereceden kinetik model uygulanmıştır.

5.5.3. Başlangıç derişimi etkisinin belirlenmesi

Başlangıç derişimi etkisinin belirlenmesi için başlangıç derişimleri 20, 40, 60, 80 ve 100 mg/L Cr(VI) olan çözeltilerden 25'er mL alınarak 0,5 gram adsorban ilave edilmiştir.

Hazırlanan çözeltiler 25 ºC'de pH 2'de 140 rpm hızında çalkalayıcılı su banyosunda adsorbanların denge süresi kadar tutulmuştur. Elde edilen verilerden giderim verimleri ve adsorban kapasitesi hesaplanmıştır. Ayrıca verilere Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterm modelleri uygulanmıştır.

5.5.4. Sıcaklık etkisinin belirlenmesi

Sıcaklığın Cr(VI) adsorpsiyonu üzerindeki etkisinin belirlenebilmesi için başlangıç derişimi 50 mg/L Cr(VI) olan çözeltilerden 25'er mL alınarak 0,5 g adsorban ilave edilmiş ve çalkalayıcı su banyosunda pH değeri 2'de 25, 35, 45 ve 55 ºC'de 140 rpm hızında 1 saat tutulmuştur. Elde edilen verilerden çeşitli sıcaklıklardaki Cr(VI) giderim verimleri ve adsorban kapasitesi hesaplanmıştır. Termodinamik parametreler, ΔH^0, ΔG^0 ve ΔS^0 değerleri hesaplanmıştır.

5.5.5. Adsorbanların tekrar kullanılabilirliğinin belirlenmesi

0,5 g adsorbanlar 25 mL 50 mg/L Cr(VI) içeren çözeltilerde 25 ºC'de pH 2'de 140 rpm karıştırma hızında 3 saat tutulmuştur. Daha sonra 50 mL 1M NaCl/metanol karışımında 2 saat sürekli karıştırılmış ve kurutulmuştur. Adsorbanların tekrar kullanılabilirliğinin test edilmesi için tekrar aynı deneyler uygulanmıştır.

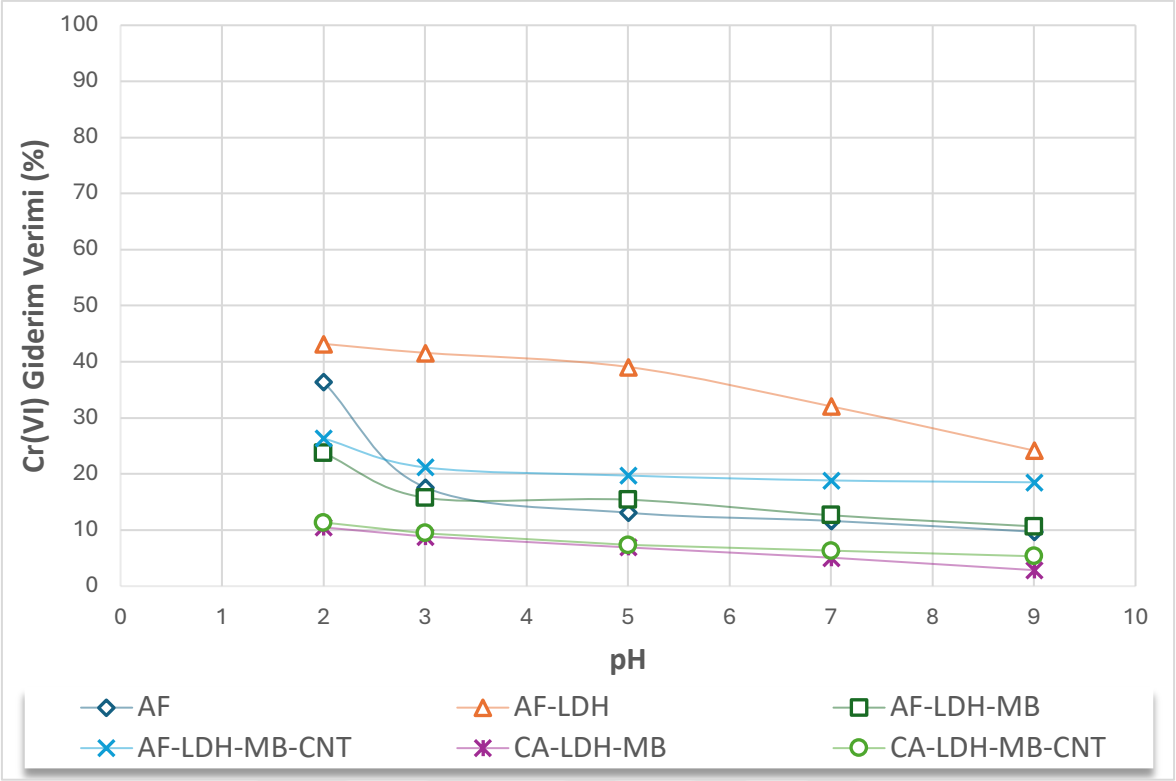
6. BULGULAR VE TARTIŞMA

6.1. pH Değeri Bulguları

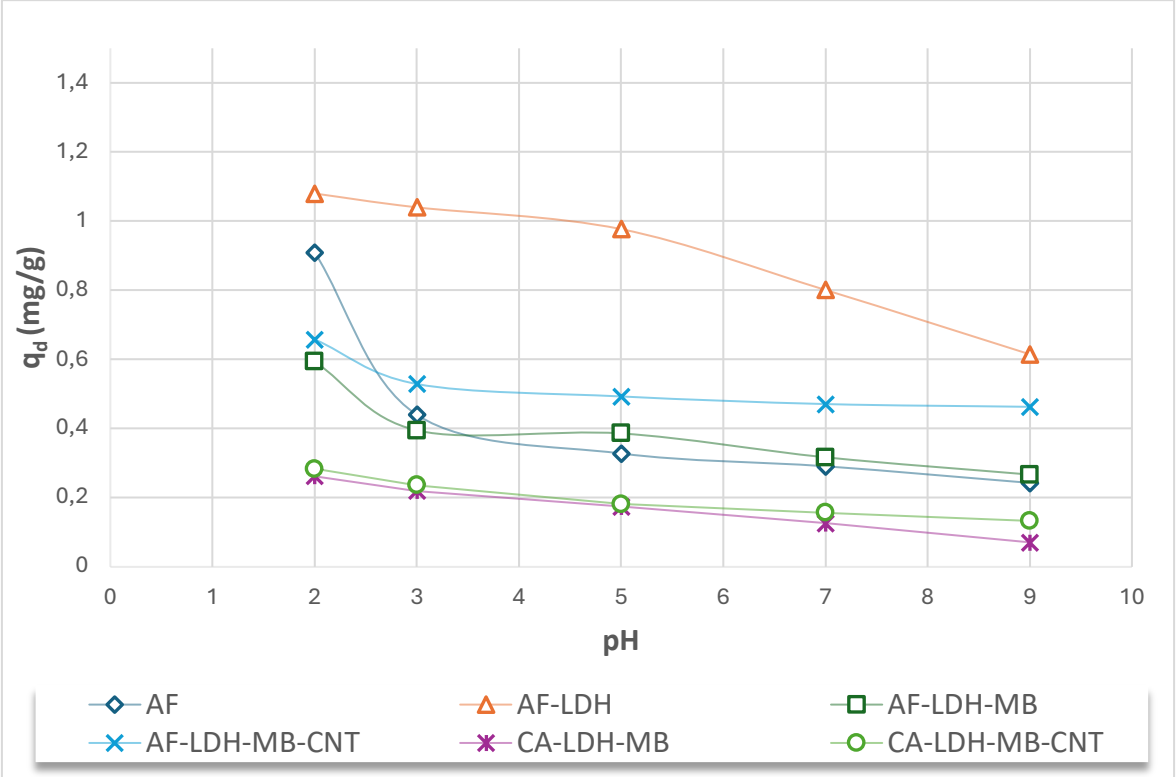
Çizelge 6.1. ve Şekil 6.1. ve 6.2'de çeşitli pH değerlerinde yürütülen Cr(VI) adsorpsiyon deneylerinin sonuçları verilmiştir. Çözeltilerin pH değerlerinin ayarlanması için 0,2 N H_2SO_4 ve 0,2 N NaOH çözeltileri kullanılmıştır. Başlangıç derişimi 50 mg/L Cr(VI) olan çözeltilerin pH değerleri 2, 3, 5, 7 ve 9 olarak ayarlandıktan sonra 25 mL alınarak 25^oC'de 1 saat, 140 rpm hızda 0,5 g adsorban eklenerek deneyler yapılmıştır.

Çizelge 6.1. Çeşitli pH değerlerinin adsorpsiyon kapasitesine ve Cr(VI) giderimine etkisi (Başlangıç derişimi 50 mg/L; 25 ^oC; 1 saat; 0,5 g/25 mL; 140 rpm)

Adsorban Türü	pH	C_d (mg/L)	Giderim Verimi (%)	q_d (mg/g)
Atık İzmarit Filtreler (AF)	**2**	31,80	36,40	0,910
	3	41,19	17,62	0,440
	5	43,45	13,10	0,328
	7	44,18	11,64	0,291
	9	45,15	9,70	0,243
AF-Ni-Fe-LDH	**2**	28,40	43,20	1,080
	3	29,20	41,60	1,040
	5	30,46	39,08	0,977
	7	33,97	32,06	0,801
	9	37,91	24,18	0,615
AF-Ni-Fe-LDH Mikro Boncuk	**2**	38,12	23,76	0,594
	3	42,11	15,78	0,395
	5	42,29	15,42	0,386
	7	43,67	12,64	0,317
	9	44,67	10,66	0,267
AF-Ni-Fe-LDH-MWCNT Mikro Boncuk	**2**	36,83	26,34	0,658
	3	39,40	21,18	0,529
	5	40,13	19,72	0,493
	7	40,57	18,85	0,471
	9	40,73	18,52	0,463
CA-Ni-Fe-LDH Mikro Boncuk	**2**	44,75	10,48	0,262
	3	45,59	8,81	0,220
	5	46,52	6,96	0,174
	7	47,46	5,06	0,126
	9	48,57	2,86	0,071
CA-Ni-Fe-LDH-MWCNT Mikro Boncuk	**2**	44,31	11,36	0,284
	3	45,26	9,47	0,236
	5	46,34	7,31	0,182
	7	46,85	6,299	0,157
	9	47,33	5,330	0,133



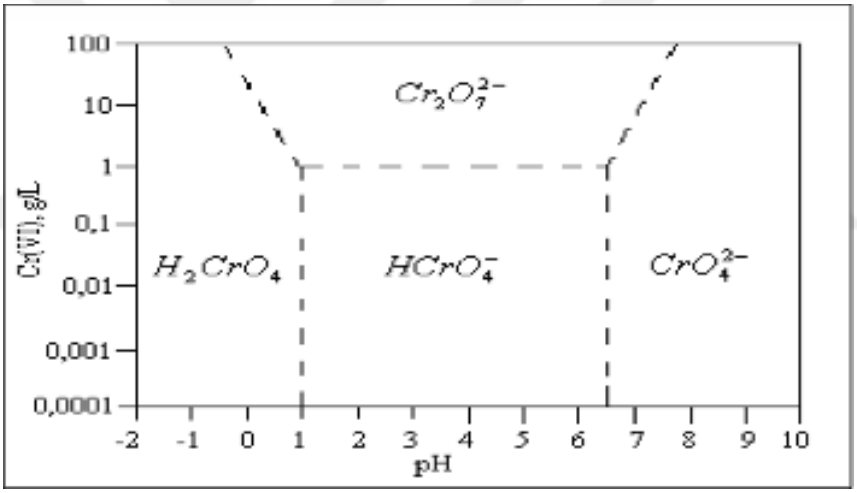
Şekil 6.1. Adsorbanların çeşitli pH değerlerindeki giderim verimleri



Şekil 6.2. Adsorbanların çeşitli pH değerlerindeki adsorpsiyon kapasiteleri

Çizelge 6.1, Şekil 6.1. ve Şekil 6.2 incelendiğinde tüm adsorbanlar için, düşük pH değerlerinde Cr(VI) giderim veriminin ve adsorpsiyon kapasitesinin daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu durumun nedeni, sulu çözeltilerdeki kromat iyonunun farklı formlarda ($HCrO_4^-$, CrO_4^{2-}, $Cr_2O_7^{2-}$, HCr_2O^{7-}) bulunmasıdır.

Şekil 6.3'te farklı pH değerlerindeki Cr(VI) formları verilmiştir. Şekil 6.3'e göre, kuvvetli asidik koşullarda (pH<1) kromik asitin ($HCrO_4$) baskın olduğu görülmektedir. pH>1 olduğu durumlarda $HCrO_4$, bir protonun kaybederek hidrojen kromat iyonu ($HCrO_4^-$) oluşmaktadır. pH>6 olduğu durumlarda ise $HCrO_4$, ikinci protonunu kaybederek kromat iyonuna (CrO_4^{2-}) dönüşür. $HCrO_4^-$ iyon derişiminin 1 g/L'den yüksek olması durumunda, iki hidrojen kromat molekülünün su kaybederek birleşmesi sonucu dikromat ($Cr_2O_7^{2-}$) iyonu oluşmaktadır (Mohan ve Pittman, 2006).



Şekil 6.3. Farklı pH değerlerindeki Cr(VI) formları (Mohan ve Pittman, 2006)

Luo vd. (2013), manganez dioksit/demir oksit/asit oksitlenmiş çok duvarlı karbon nanotüp manyetik nanokompozitler (MnO_2/Fe_3O_4/o-MWCNT) üreterek Cr(VI) adsorpsiyonu için kullanmışlardır. MnO_2/Fe_3O_4/o-MWCNT'ler tarafından Cr(VI) adsorpsiyonunun büyük ölçüde pH değerine bağlı olduğu ortaya çıkmıştır. pH'ın 2,0'dan 11,0'a artmasıyla Cr(VI) adsorpsiyon kapasitesinin azaldığı gözlemlenmiştir. Daha düşük pH değerlerinde adsorpsiyon etkisinin yüksek olmasının nedeni, baskın Cr(VI) türlerinin tek değerlikli $HCrO_4^-$ formunda bulunması ve pH değeri arttıkça kademeli olarak iki değerlikli CrO_4^{2-} ve $Cr_2O_7^{2-}$ 'e dönüşmesidir. $HCrO_4^-$'nun adsorpsiyon serbest enerjisi, CrO_4^{2-} ve

$Cr_2O_7^{2-}$ 'ya göre daha düşüktür ve sonuç olarak, $HCrO_4^-$ aynı derişimde CrO_4^{2-} ve $Cr_2O_7^{2-}$ 'dan daha iyi adsorbe edilebilmektedir (Luo vd., 2013).

Omer vd., yaptığı çalışmada (2023), Cr(VI)'nın giderilmesi için nikel-demir çift katmanlı hidroksitler (Ni-FeLDH) ve çok duvarlı karbon nanatüpler (MWCNT) ile selüloz asetatı (CA) modifiye ederek kendiliğinden yüzen mikro boncukları hazırlamışlardır. Ni-FeLDH@MWCNT@CA üzerine Cr(VI) adsorpsiyonu, pH 3 ve 298 K'de q_m 384,62 mg/g'dir. Ni-FeLDH@MWCNT@CA'nın Cr(VI)'ya karşı adsorpsiyon davranışı, çözelti pH'ına bağlı olarak önemli ölçüde artırılabilir. En yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve giderim verimi pH 3'tedir. Ancak, pH arttıkça, Cr(VI) adsorpsiyonu azalır ve pH 9'da minimum değerine ulaşır. Bu durumun sebebi, Cr(VI)'nın pH'a bağlı olarak değişen türlerde (asidik ortamda $Cr_2O_7^{2-}$, $HCrO4^-$ ve alkali ortamda CrO_4^{2-}) bulunmasıdır. Asidik ortamda, pozitif yüklü Ni-FeLDH@MWCNT@CA, elektrostatik kuvvetler yoluyla anyonik Cr(VI) iyonlarını çeker. Alkali bir ortamda, Ni-FeLDH@MWCNT@CA, CrO_4^{2-}'yu iten negatif bir yük taşımaktadır. Ayrıca, alkali ortamdaki hidroksil gruplarının bolluğu Cr(VI) adsorpsiyonunu engellemektedir (Omer vd., 2023).

Lou vd. (2021), Cr(VI)'nın uzaklaştırılması için verimli, ekonomik ve çevre dostu bir adsorbanın geliştirilmesi için bir çalışma yapmışlardır. Bu çalışmada, Cr(VI) giderimi için kullanılacak CA-c-PEI lifli membranının hazırlanmasında elektrospinleme teknolojisi kullanılmıştır. Bu çalışmada iki modifikasyon yöntemi geliştirilmiştir. Çözelti pH'ı etkisinin incelenmesi için, Cr(VI) çözeltisinin pH'ının 1-6 aralığındaki değerlerin etkisi araştırılmıştır. Artan pH değerleriyle Cr(VI) adsorpsiyon kapasitesinde azalma gözlemlenmiştir. Genel olarak, ağır metal iyonları çözeltideki katyonlar, anyonlar veya tuzlar gibi farklı pH değerlerinde çeşitli formlar sergiler. Ağır metal iyonlarının uzaklaştırılma mekanizmaları genellikle elektrostatik etkileşim, iyon değişimi ve şelasyon ile ilişkilidir. Cr(VI) için ise H_2CrO_4 çok düşük pH'da (pH<1.0) bulunurken, $HCrO4^-$ ve $Cr_2O_7^{2-}$ iyonları 2.0-6.0 pH'da bulunur ve $Cr_2O_7^{2-}$ formu pH>7.0'da bulunur. PEI, amin gruplarının $NH3^+$ ve $-NH2^+$ gibi asidik koşullar altında pozitif yüklü bölgeler oluşturmak üzere protonlanabileceği ve bunun da negatif yüklü iyonlara elektrostatik çekim oluşturduğu bilinen bir katyonik polielektrolittir. Asidik koşullar altında, CA-c-PEI membranı ile negatif yüklü Cr(VI) iyonları arasında elektrostatik çekim meydana gelir. pH'taki artışla, amin gruplarının

protonasyonu azalır; OH^- derişimi artar ve bu da anyon Cr(VI) iyonlarıyla rekabete neden olur ve böylece adsorpsiyon kapasitesini azaltır (Lou vd., 2021).

6.2. Temas Süresi Bulguları

Hazırlanan 6 farklı adsorbanın temas süresinin Cr(VI) adsorpsiyonuna etkisi Çizelge 6.2., 6.3., 6.4., 6.5., 6.6., ve Çizelge 6.7'de verilmiştir. Adsorpsiyon deneyleri; başlangıç derişimi 50 mg/L, pH=2, 25^{o}C, adsorban dozu 10 g/500 mL ve 700 rpm karıştırma hızında yapılmıştır. Deneyler adsorbanların denge süresine ulaşana kadar sürdürülmüştür. Şekil 6.4. ve 6.5'te adsorbanların temas sürelerine karşılık giderim verimleri ve adsorpsiyon kapasiteleri verilmiştir.

Çizelge 6.2. AF adsorbanı ile çeşitli temas sürelerinde yapılan deneyler (Başlangıç derişimi 50 mg/L; pH= 2; 25 ^{o}C; 10 g/500 mL; 700 rpm)

Süre (dakika)	C_d (mg/L)	Giderim Verimi (%)	q_d (mg/g)
15	39,76	20,46	0,511
30	36,49	27,01	0,675
45	31,08	37,83	0,945
60	29,89	40,20	1,005
75	28,55	42,88	1,072
90	27,70	44,58	1,114
105	26,77	46,44	1,161
120	26,05	47,88	1,197
135	25,38	49,22	1,230
150	24,92	50,15	1,253
165	24,58	50,82	1,270
180	24,22	51,54	1,288
195	23,68	52,62	1,315
210	23,68	52,62	1,315
225	23,68	52,62	1,315
240	23,68	52,62	1,315

Çizelge 6.3. AF-Ni-Fe-LDH adsorbanı ile çeşitli temas sürelerinde yapılan deneyler (Başlangıç derişimi 50 mg/L; pH= 2; 25 ^{o}C; 10 g/500 mL; 700 rpm)

Süre (dakika)	C_d (mg/L)	Giderim Verimi (%)	q_d (mg/g)
15	36,54	26,90	0,672
30	34,43	31,13	0,778
45	30,56	38,86	0,971
60	28,55	42,88	1,072
75	27,47	45,05	1,126
90	27,29	45,41	1,135
105	27,29	45,41	1,135
120	27,29	45,41	1,135

Çizelge 6.4. AF-Ni-Fe-LDH-MB adsorbanı ile çeşitli temas sürelerinde yapılan deneyler (Başlangıç derişimi 50 mg/L; pH= 2; 25 ºC; 10 g/500 mL; 700 rpm)

Süre (dakika)	C_d (mg/L)	Giderim Verimi (%)	q_d (mg/g)
15	47,76	4,48	0,112
30	45,70	8,60	0,215
45	43,16	13,68	0,342
60	41,94	16,12	0,403
75	40,20	19,60	0,490
90	39,36	21,28	0,532
105	38,84	22,32	0,558
120	38,64	22,72	0,568
135	38,48	23,04	0,576
150	38,22	23,56	0,589
165	38,08	23,84	0,596
180	38,08	23,84	0,596

Çizelge 6.5. AF-Ni-Fe-LDH-MB-MWCNT adsorbanı ile çeşitli temas sürelerinde yapılan deneyler (Başlangıç derişimi 50 mg/L; pH= 2; 25 ºC; 10 g/500 mL; 700 rpm)

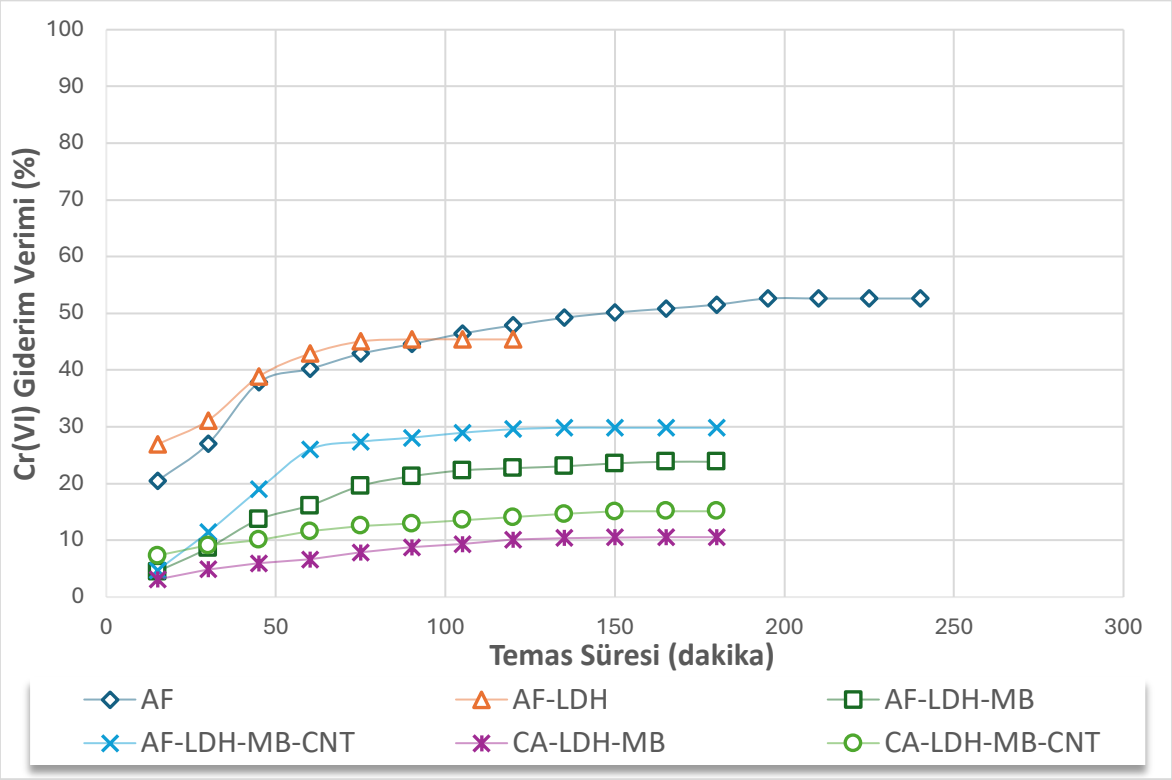
Süre (dakika)	C_d (mg/L)	Giderim Verimi (%)	q_d (mg/g)
15	47,65	4,68	0,117
30	44,27	11,44	0,286
45	40,51	18,96	0,474
60	37,01	25,98	0,649
75	36,31	27,37	0,684
90	35,95	28,09	0,702
105	35,51	28,96	0,724
120	35,20	29,58	0,739
135	35,07	29,84	0,746
150	35,07	29,84	0,746
165	35,07	29,84	0,746
180	35,07	29,84	0,746

Çizelge 6.6. CA-Ni-Fe-LDH-MB adsorbanı ile çeşitli temas sürelerinde yapılan deneyler (Başlangıç derişimi 50 mg/L; pH= 2; 25 ºC; 10 g/500 mL; 700 rpm)

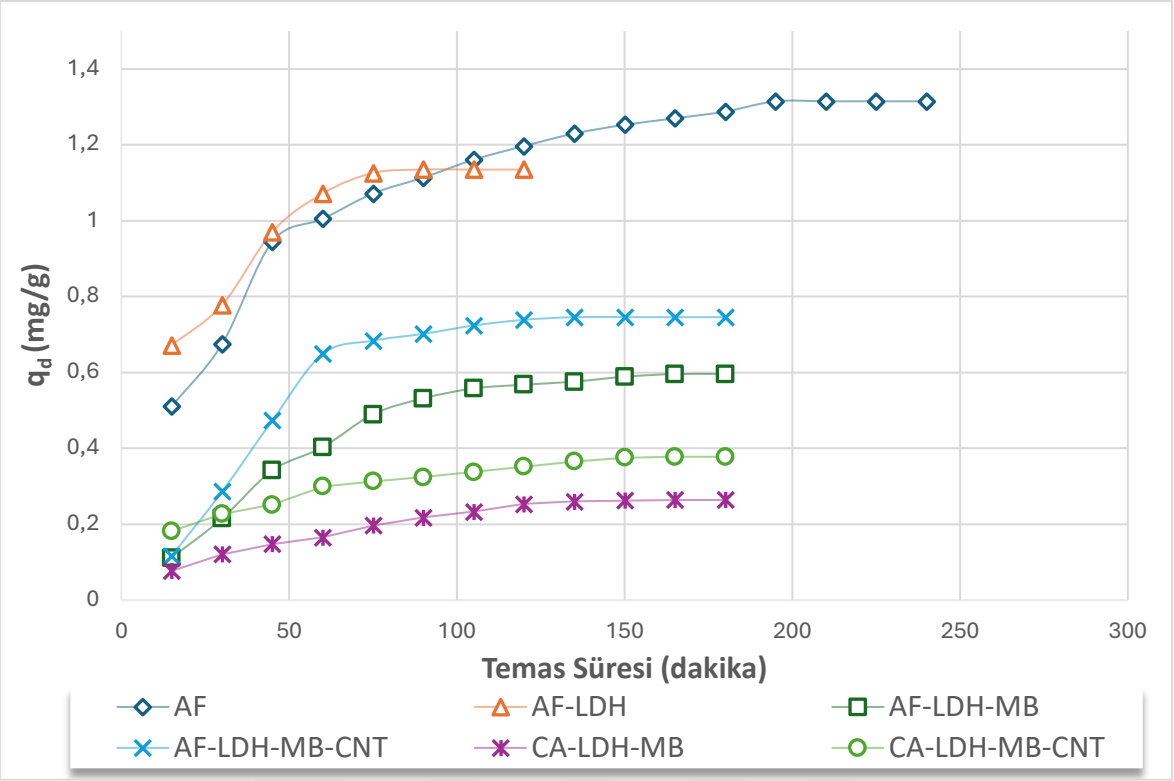
Süre (dakika)	C_d (mg/L)	Giderim Verimi (%)	q_d (mg/g)
15	48,45	3,10	0,077
30	47,57	4,86	0,121
45	47,04	5,92	0,148
60	46,68	6,64	0,166
75	46,06	7,88	0,197
90	45,63	8,74	0,218
105	45,34	9,32	0,233
120	44,93	10,14	0,253
135	44,81	10,38	0,260
150	44,73	10,54	0,263
165	44,72	10,56	0,264
180	44,72	10,56	0,264

Çizelge 6.7. CA-Ni-Fe-LDH-MB-MWCNT adsorbanı ile çeşitli temas sürelerinde yapılan deneyler (Başlangıç derişimi 50 mg/L; pH= 2; 25 °C; 10 g/500 mL; 700 rpm)

Süre (dakika)	C_d (mg/L)	Giderim Verimi (%)	q_d (mg/g)
15	46,34	7,31	0,182
30	45,45	9,10	0,227
45	44,96	10,08	0,252
60	44,21	11,58	0,300
75	43,74	12,52	0,313
90	43,52	12,96	0,324
105	43,23	13,54	0,338
120	42,96	14,08	0,352
135	42,68	14,64	0,366
150	42,47	15,06	0,376
165	42,44	15,12	0,378
180	42,44	15,12	0,378



Şekil 6.4. Adsorbanların çeşitli temas sürelerindeki giderim verimleri



Şekil 6.5. Adsorbanların çeşitli temas sürelerindeki adsorpsiyon kapasiteleri

Şekil 6.4 ve Şekil 6.5'te görüldüğü gibi temas süresinin artırılmasıyla beraber Cr(VI) giderim veriminin ve adsorban kapasitesinin başlangıçta hızlı bir şekilde artması ve daha sonra artışın yavaşlayarak devam etmesi sonucuna ulaşılabilir. Bu durum, başlangıçta adsorban yüzeyinde yüksek miktarda aktif bölge bulunmasıyla açıklanabilir. Temas süresi arttıkça, aktif bölgeler Cr(VI)'yı adsorplayarak dolacak ve böylece adsorpsiyon denge süresine ulaşılacaktır.

Lou vd. (2021), Cr(VI)'nın uzaklaştırılması için verimli, ekonomik ve çevre dostu bir adsorbanın geliştirilmesi için bir çalışma yapmışlardır. Bu çalışmada, yüksek gözenekliliğe sahip selüloz asetat (CA) ve polietilenimin (PEI), elektrospinleme yöntemiyle başarılı bir şekilde hazırlanmış ve PEI, stabil bir biyolojik adsorban oluşturmak için çapraz bağlanmıştır. Adsorpsiyon kapasitesi temas süresiyle birlikte artmaktadır. Adsorpsiyon süreci iki aşamada incelenebilir, ilk 60 dakika içinde yüksek adsorpsiyon hızlarına sahip hızlı adsorpsiyon ve ardından yaklaşık 180 dakika sonra adsorpsiyon dengesine ulaşana kadar daha yavaş bir artış hızında devam etmektedir. Adsorpsiyon sürecinin başlangıcında, daha aktif yerler sağlayan bol miktarda amin grubu bulunur, böylece adsorban aktif merkezleri Cr(VI) ile büyük bir etkileşim halindedir. Ek olarak, sıvı-katı arayüzündeki yüksek Cr(VI) derişimi, kütle

transferi için önemli bir itici güce yol açar. Yukarıdaki nedenler, hızlı adsorpsiyona neden olur. Sonra, zamanın artmasıyla (60−180 dak), nispeten yavaş adsorpsiyon, adsorbe edilen Cr(VI) iyonları ile adsorplanmayan Cr(VI) iyonları arasındaki sürekli artan elektrostatik itmeye atfedilebilir; bu, lif yüzeyindeki büyük miktarda Cr(VI) iyonlarının etkili olduğu amin bölgeleri ile sonuçlanır ve bu da numunenin elektropozitif zayıflamasına ve adsorban ile Cr(VI) iyonları arasındaki elektrostatik etkileşimin azalmasına neden olur. Başka bir neden de Cr(VI) iyonlarının su infiltrasyonu ve difüzyon yoluyla life girerek iç adsorpsiyon bölgeleriyle temas etmesinin uzun zaman almasıdır. Zamanın artmasıyla, Cr(VI) adsorpsiyon kapasitesi 6 saat sonra dengeye ulaşmıştır ve Cr(VI) adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 100 ve 200 mg/L Cr(VI) derişimlerinde 134,47 ve 145,66 mg/g'dır (Lou vd., 2021).

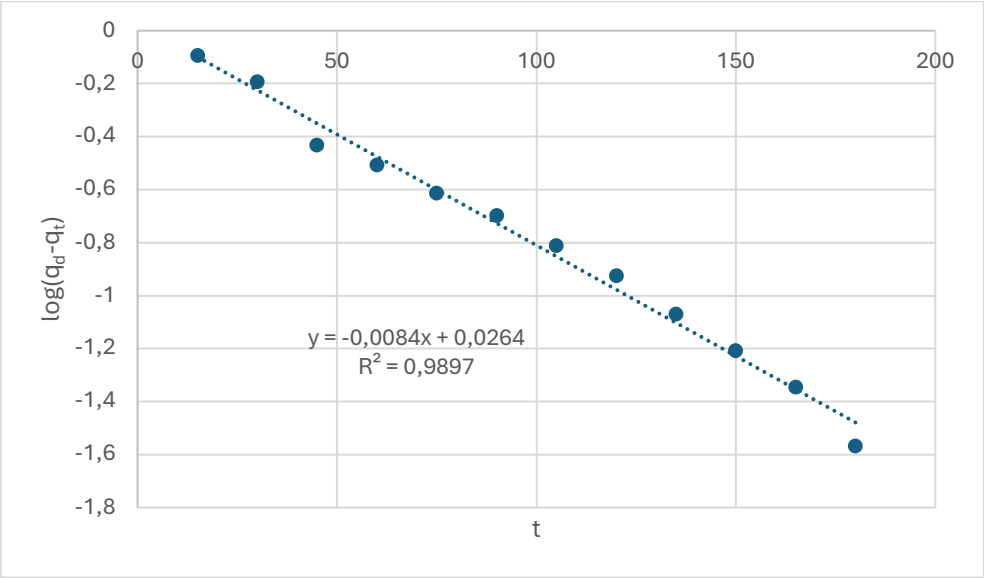
Omer vd., yaptığı çalışmada (2022), Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonla giderimi için çok özellikli bir adsorban geliştirmiştir. İlk olarak aminlenmiş grafen oksit (GO-NH_2) sentezlenmiş ve selüloz asetat tanecikleri (CA) içerisine dahil edilmiş ve ardından amin yüzey-işlevselleştirme işlemi yapılmıştır. Adsorpsiyon performansında bir artış elde edilirken, adsorpsiyon dengesine 60 dakika içinde ulaşılmıştır. Adsorpsiyon, ilk 30 dakika içinde hızlı gerçekleşirken denge süresine ulaşana kadar daha yavaş bir artış hızıyla devam etmektedir (Omer vd., 2022).

Huang vd. (2022), Cr(VI)'nın giderimi için nikel-demir çift katmanlı hidroksitten (Ni-Fe-LDH) oluşan bir adsorban hazırlamışlardır. Nikel-demir çift katmanlı hidroksitlerin (Ni-Fe- LDH), adsorpsiyon özellikleri son yıllarda büyük ilgi görmüştür. Temas süresi, adsorpsiyon sürecinde önemli bir parametredir. Ni-Fe LDH tarafından Cr(VI) giderme verimliliği, temas süresine göre değişmektedir. Sentezlenen LDH malzemeleri, Cr(VI)'yı kısa sürede hızla giderebilir ve hızlı bir reaksiyon hızına sahiptir. Cr(VI) adsorpsiyon hızı, temastan sonraki ilk birkaç dakikada çok hızlıdır ve daha sonra adsorpsiyon dengesine ulaşana kadar kademeli olarak azalmaktadır. Yaklaşık 300 dakika sonra adsorpsiyon denge süresine ulaşmıştır (Huang vd., 2022).

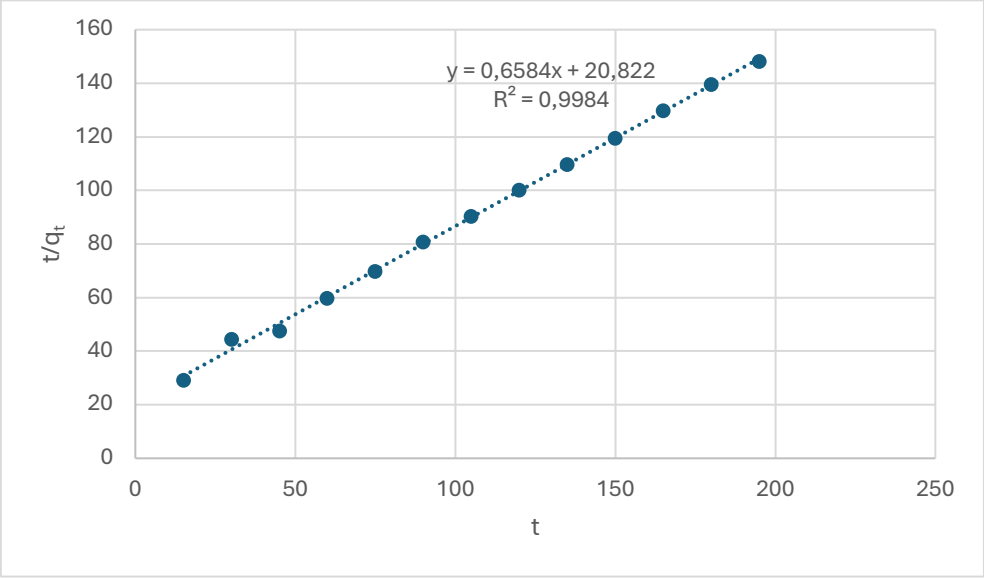
6.3. Adsorpsiyon Kinetiği Bulguları

Adsorpsiyon kinetiğini belirlemek için; başlangıç derişimi 50 mg/L, pH=2, 25^{o}C, adsorban dozu 10 g/500 mL ve 700 rpm karıştırma hızında elde edilen verilere, yalancı birinci dereceden kinetik model ve yalancı ikinci dereceden kinetik model hazırlanan adsorbanlara uygulanmıştır.

Şekil 6.6. ve Şekil 6.7'de AF adsorbanı için verilerin yalancı birinci dereceden ve yalancı ikinci dereceden kinetik model üzerine uygulanması gösterilmiştir.



Şekil 6.6. AF adsorbanı üzerine Cr(VI) adsorpsiyonu için yalancı birinci dereceden kinetik modelin uygulanması



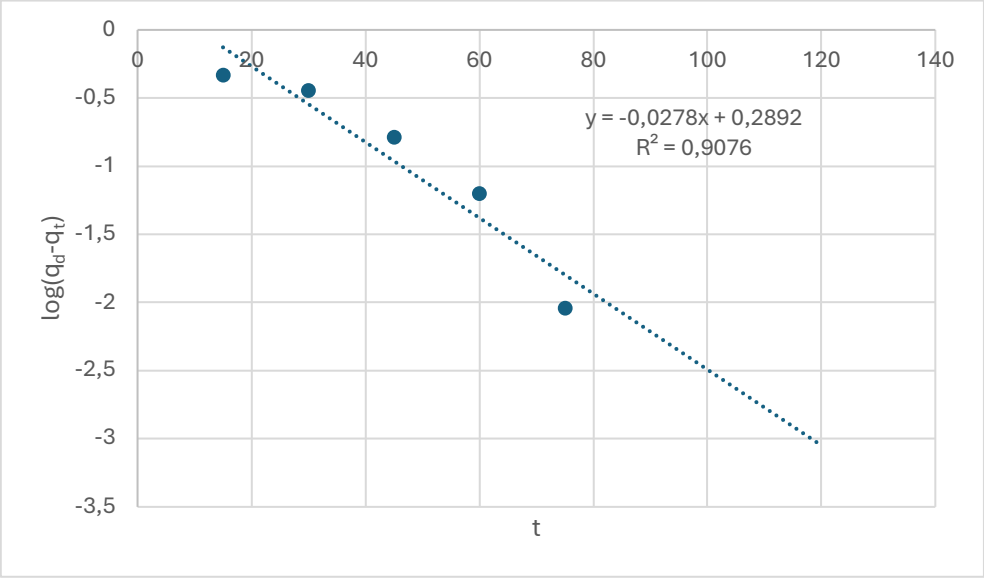
Şekil 6.7. AF adsorbanı üzerine Cr(VI) adsorpsiyonu için yalancı ikinci dereceden kinetik modelin uygulanması

R^2 değerlerinin 1'e yakın olması her iki kinetik modele de uyumlu olduğunu göstermektedir. Çizelge 6.8'de AF adsorbanı için kinetik katsayılar verilmiştir. Çizelge 6.8'de gösterilen hesaplanan q_d (adsorban kapasitesi) ve deneysel q_d değerlerinin birbirine yakın olması da bunu desteklemektedir.

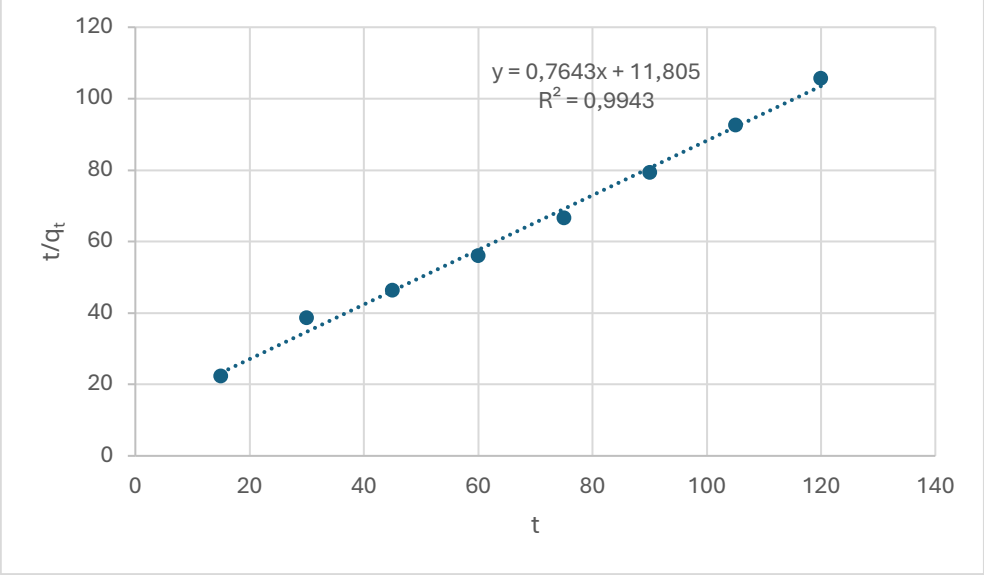
Çizelge 6.8. AF adsorbanı için kinetik katsayılar

	q_d (mg/g) (hesaplanan)	q_d (mg/g) (deneysel)	k	R^2
Yalancı 1. derece	1,062	1,315	0,019	0,9897
Yalancı 2. derece	1,518	1,315	0,021	0,9984

Şekil 6.8. ve Şekil 6.9'da AF-Ni-Fe-LDH adsorbanı için verilerin yalancı birinci dereceden ve yalancı ikinci dereceden kinetik model üzerine uygulanması gösterilmiştir. Çizelge 6.9'da AF-Ni-Fe-LDH adsorbanı için kinetik katsayılar verilmiştir.



Şekil 6.8. AF-Ni-Fe-LDH adsorbanı üzerine Cr(VI) adsorpsiyonu için yalancı birinci dereceden kinetik modelin uygulanması



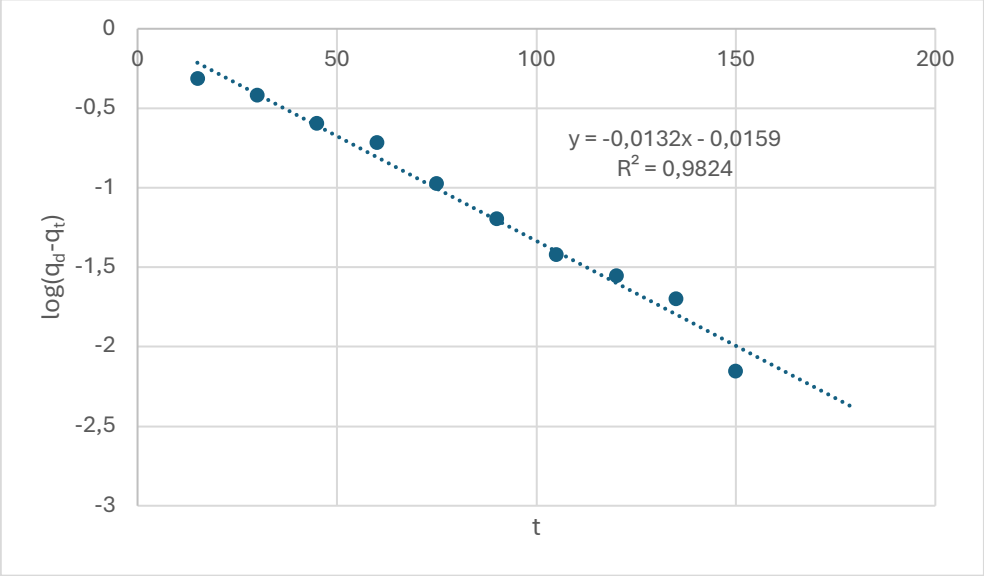
Şekil 6.9. AF-Ni-Fe-LDH adsorbanı üzerine Cr(VI) adsorpsiyonu için yalancı ikinci dereceden kinetik modelin uygulanması

Çizelge 6.9. AF-Ni-Fe-LDH adsorbanı için kinetik katsayılar

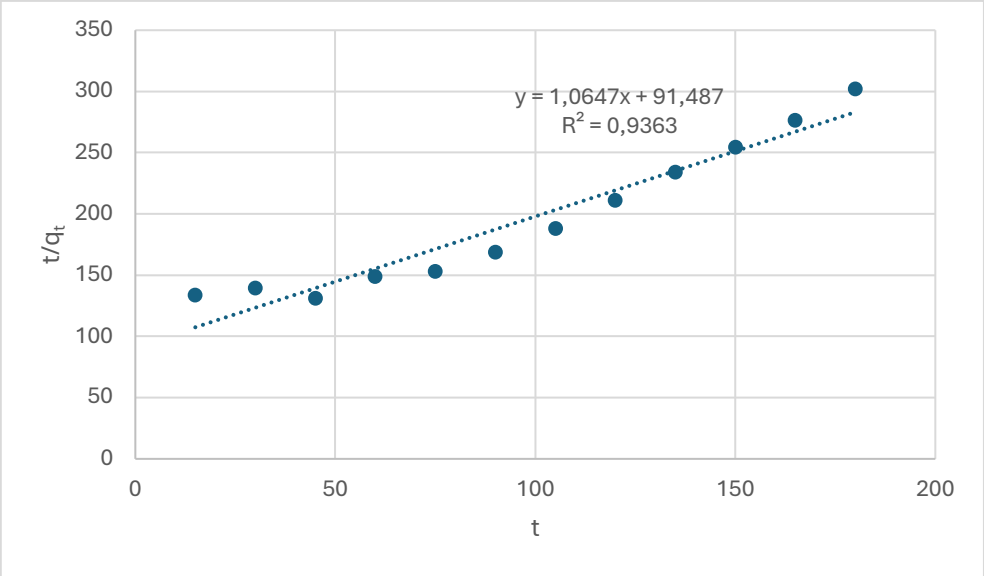
	q_d (mg/g) (hesaplanan)	**q_d (mg/g) (deneysel)**	**k**	**R^2**
Yalancı 1. derece	1,946	1,135	0,012	0,9076
Yalancı 2. derece	1,308	1,135	0,049	0,9943

R^2 değerinin 1'e yakın olması yalancı ikinci dereceden kinetik modele daha uyumlu olduğunu göstermektedir. Çizelge 6.9'da verilen, hesaplanan q_d (adsorban kapasitesi) ve deneysel q_d değerlerinin birbirine yakın olması da bunu desteklemektedir.

Şekil 6.10. ve Şekil 6.11'de AF-Ni-Fe-LDH-MB adsorbanı için verilerin yalancı birinci dereceden ve yalancı ikinci dereceden kinetik model üzerine uygulanması gösterilmiştir.



Şekil 6.10. AF-Ni-Fe-LDH-MB adsorbanı üzerine Cr(VI) adsorpsiyonu için yalancı birinci dereceden kinetik modelin uygulanması



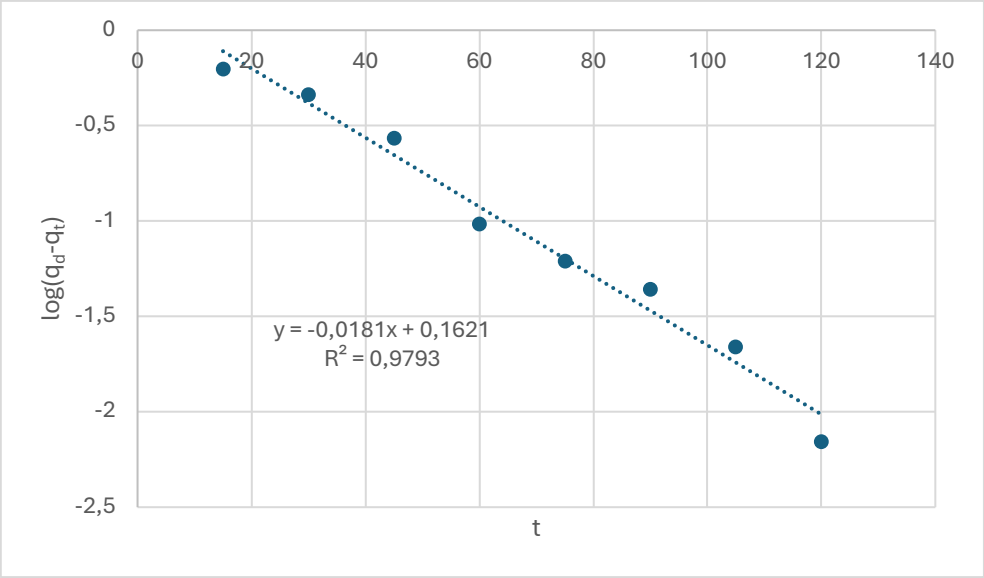
Şekil 6.11. AF-Ni-Fe-LDH-MB adsorbanı üzerine Cr(VI) adsorpsiyonu için yalancı ikinci dereceden kinetik modelin uygulanması

R^2 değerleri adsorbanın yalancı birinci dereceden kinetik modele uyumlu olduğunu göstermektedir. Çizelge 6.10'da AF-Ni-Fe-LDH-MB adsorbanı için kinetik katsayılar verilmiştir.

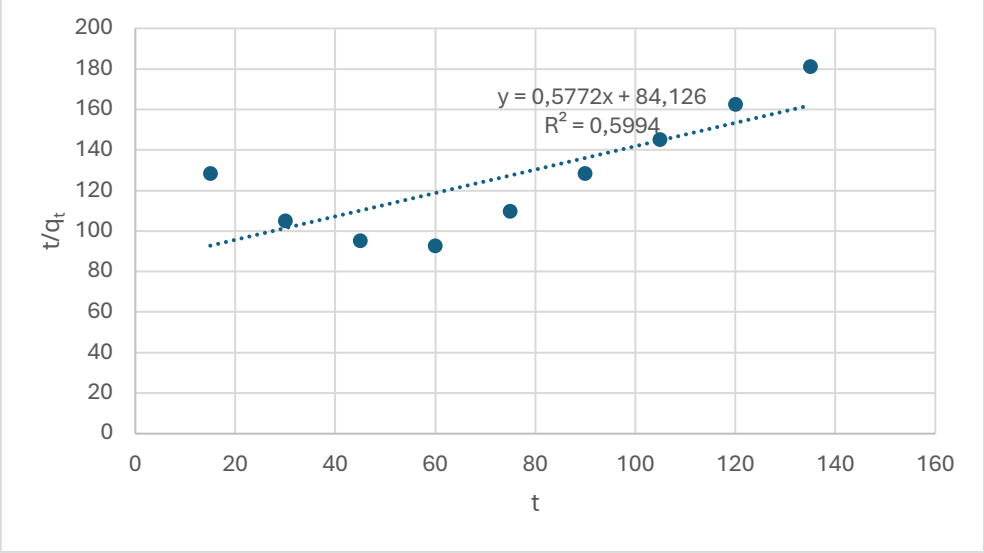
Çizelge 6.10. AF-Ni-Fe-LDH-MB adsorbanı için kinetik katsayılar

	q_d (mg/g) (hesaplanan)	**q_d (mg/g) (deneysel)**	**k**	**R^2**
Yalancı 1. derece	0,964	0,596	0,030	0,9824
Yalancı 2. derece	0,939	0,596	0,012	0,9363

Şekil 6.12. ve Şekil 6.13'te AF-Ni-Fe-LDH-MB-MWCNT adsorbanı için verilerin yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece kinetik model üzerine uygulanması gösterilmiştir. R^2 değerleri adsorbanın yalancı birinci dereceden kinetik modele uyumlu olduğunu ancak yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyumlu olmadığını göstermektedir. Çizelge 6.11'de AF-Ni-Fe-LDH-MWCNT adsorbanı için kinetik katsayılar verilmiştir.



Şekil 6.12. AF-Ni-Fe-LDH-MB-MWCNT adsorbanı üzerine Cr(VI) adsorpsiyonu için yalancı birinci dereceden kinetik modelin uygulanması

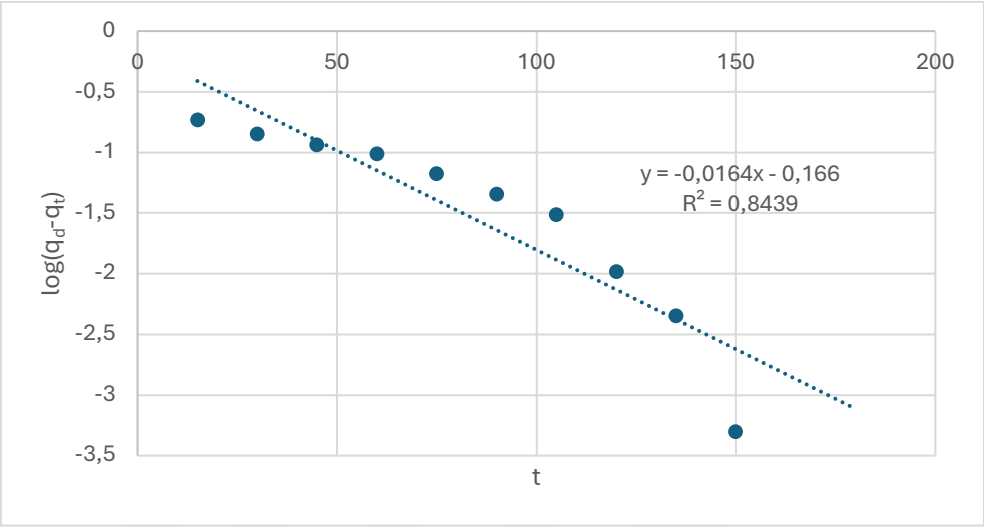


Şekil 6.13. AF-Ni-Fe-LDH-MB-MWCNT adsorbanı üzerine Cr(VI) adsorpsiyonu için yalancı ikinci dereceden kinetik modelin uygulanması

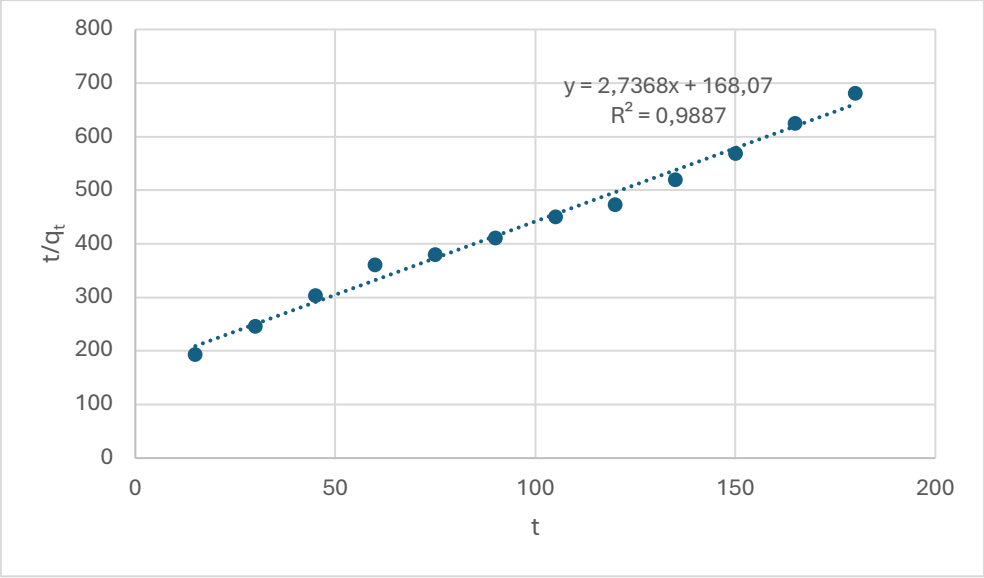
Çizelge 6.11. AF-Ni-Fe-LDH-MB-MWCNT adsorbanı için kinetik katsayılar

	q_d (mg/g) (hesaplanan)	**q_d (mg/g) (deneysel)**	**k**	**R^2**
Yalancı 1. derece	1,452	0,746	0,041	0,9793
Yalancı 2. derece	1,747	0,746	0,004	0,5994

Şekil 6.14. ve Şekil 6.15'te CA-Ni-Fe-LDH-MB adsorbanı için verilerin yalancı birinci dereceden ve yalancı ikinci dereceden kinetik model üzerine uygulanması gösterilmiştir.



Şekil 6.14. CA-Ni-Fe-LDH-MB adsorbanı üzerine Cr(VI) adsorpsiyonu için yalancı birinci dereceden kinetik modelin uygulanması



Şekil 6.15. CA-Ni-Fe-LDH-MB adsorbanı üzerine Cr(VI) adsorpsiyonu için yalancı ikinci dereceden kinetik modelin uygulanması

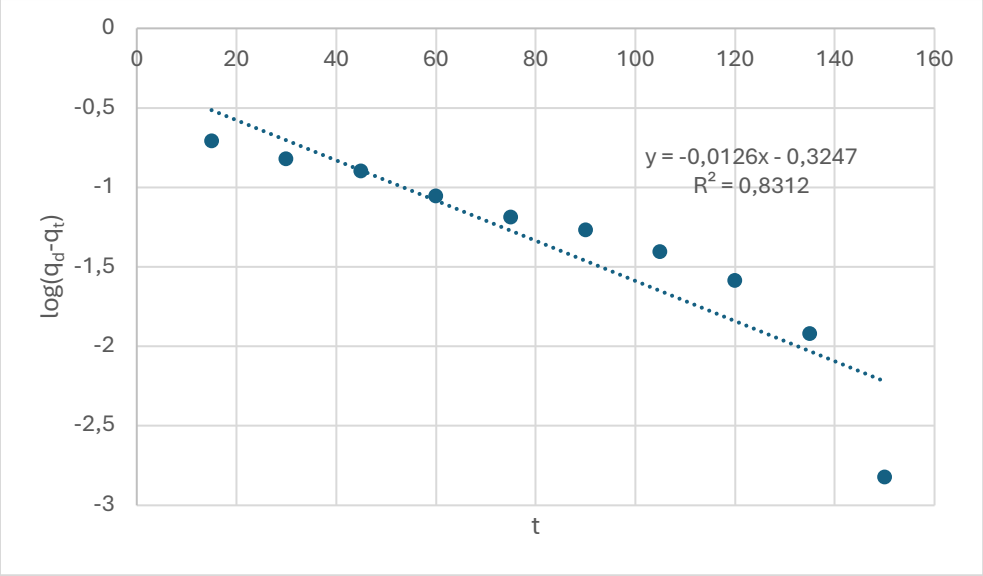
R^2 değerleri adsorbanın yalancı ikinci derece kinetik modele uyumlu olduğunu ancak yalancı birinci dereceden kinetik modele uyumlu olmadığını göstermektedir. Çizelge 6.12'de CA-Ni-Fe-LDH-MB adsorbanı için kinetik katsayılar verilmiştir. Yalancı ikinci

derece kinetik modelde hesaplanan q_d değeri ve deneysel q_d değerleri birbirine yakın çıkmıştır.

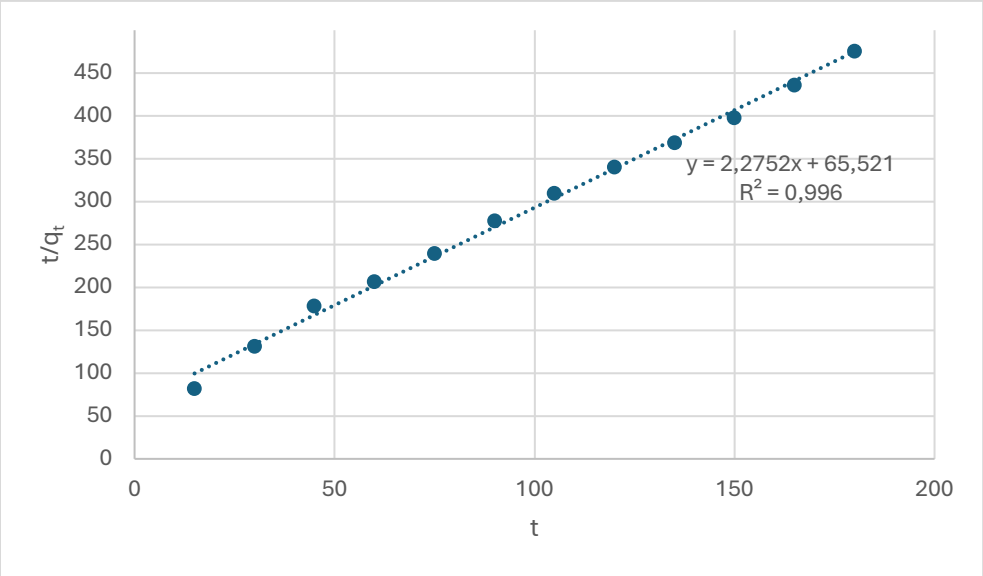
Çizelge 6.12. CA-Ni-Fe-LDH-MB adsorbanı için kinetik katsayılar

	q_d (mg/g) (hesaplanan)	**q_d (mg/g) (deneysel)**	**k**	**R^2**
Yalancı 1. derece	0,682	0,264	0,037	0,8439
Yalancı 2. derece	0,365	0,264	0,044	0,9887

Şekil 6.16. ve Şekil 6.17'de CA-Ni-Fe-LDH-MB-MWCNT adsorbanı için verilerin yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece kinetik model üzerine uygulanması gösterilmiştir. R^2 değerleri adsorbanın yalancı ikinci derece kinetik modele uyumlu olduğunu ancak yalancı birinci dereceden kinetik modele uyumlu olmadığını göstermektedir. Çizelge 6.13'te CA-Ni-Fe-LDH-MB-MWCNT adsorbanı için kinetik katsayılar verilmiştir. Yalancı ikinci derece kinetik modelde hesaplanan q_d değeri ve deneysel q_d değerleri birbirine yakın çıkmıştır.



Şekil 6.16. CA-Ni-Fe-LDH-MB-MWCNT adsorbanı üzerine Cr(VI) adsorpsiyonu için yalancı birinci dereceden kinetik modelin uygulanması



Şekil 6.17. CA-Ni-Fe-LDH-MB-MWCNT adsorbanı üzerine Cr(VI) adsorpsiyonu için yalancı birinci dereceden kinetik modelin uygulanması

Çizelge 6.13. CA-Ni-Fe-LDH-MB-MWCNT adsorbanı için kinetik katsayılar

	q_d (mg/g) (hesaplanan)	**q_d (mg/g) (deneysel)**	**k**	**R^2**
Yalancı 1. derece	0,473	0,378	0,029	0,8312
Yalancı 2. derece	0,439	0,378	0,079	0,9960

Huang vd. (2022), Cr(VI)'nın giderimi için nikel-demir çift katmanlı hidroksitten (Ni-Fe-LDH) oluşan bir adsorban hazırlamışlardır. Adsorpsiyon kinetiğini araştırmak için, yalancı birinci dereceden ve yalancı ikinci dereceden kinetik modeller kullanılmış ve grafikleri çizilmiştir. Yalancı ikinci dereceden kinetik uyumuna ait R^2 değerleri (R^2> 0,999), yalancı birinci dereceden kinetikten (R^2 < 0,850) daha uyumlu bulunmuştur. Yalancı ikinci dereceden modelle hesaplanan denge adsorpsiyon kapasitesi, deneysel adsorpsiyon kapasitesine yaklaşık olarak eşit bulunmuştur; bu da yalancı ikinci dereceden kinetiğin, Cr(VI)'nın NiFe LDH üzerindeki adsorpsiyon davranışını daha iyi tanımlayabileceğini göstermektedir (Huang vd., 2022).

Karamipour vd., 2020, Cr(VI), Ni(II) ve fenolün sulu çözeltilerden adsorpsiyonu için selüloz asetat (CA) ve kitosan (CS) bazlı Fe_3O_4 kaplı nanofiberlerin adsorban olarak kullanımını araştırmışlardır. Adsorpsiyon kinetiğine göre, yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve parçacık içi difüzyona uyan adsorpsiyon kinetiği verilerinden elde edilen regresyon katsayıları (R^2) sırasıyla 0,73; 0,99 ve 0,91'dir. Bu nedenle, kinetik sonuçlar

yalancı ikinci dereceyle uyumludur. Hem CA/CS hem de Fe_3O_4 kaplı CA/CS nanofiberleri kullanılarak Cr(VI), Ni(II) ve fenol adsorpsiyonunun denge verileri, Freundlich ve Langmuir modellerine kıyasla Redlich-Peterson izoterm modeline iyi bir şekilde karşılık gelmiştir. Modifiye edilmiş numuneler kullanılarak Cr(VI), Ni(II) ve fenolün maksimum tek tabaka adsorpsiyon kapasitesinin Cr(VI) için 193,2 mg/g, fenol için 163,5 mg/g ve Ni(II) için 143,3 mg/g olduğu sonucuna varılabilir (Karamipour vd., 2020).

Lou vd. (2021), Cr(VI) adsorpsiyonu için verimli, ekonomik ve çevre dostu bir adsorbanın geliştirilmesi için bir çalışma yapmışlardır. Bu çalışmada, selüloz asetat (CA) ve polietilenimin (PEI), elektrospinleme yöntemiyle hazırlanmış ve PEI, stabil bir biyolojik adsorban oluşturmak için çapraz bağlanmıştır. Adsorpsiyon kinetiği verilerine göre; yalancı ikinci derece kinetik adsorpsiyon modelinin korelasyon katsayısı değerleri (R^2), yalancı ikinci derece adsorpsiyon modelinin değerlerinden daha yüksektir ($R^2 > 0,99$), bu da CA-c-PEI membranı tarafından Cr(VI) adsorpsiyon sürecinin yalancı ikinci derece kinetik model tarafından iyi bir şekilde tanımlandığını göstermektedir. Deneysel ölçümlerde elde edilen denge adsorpsiyon kapasiteleri, yalancı ikinci derece model ile teorik olarak hesaplanan adsorpsiyon kapasitesiyle daha tutarlıdır. Bu sonuçlar, adsorpsiyon sürecinin esas olarak kimyasal bir adsorpsiyon davranışı olduğunu göstermektedir (Lou vd., 2021).

6.4. Başlangıç Derişimi Bulguları

Çizelge 6.14., 6.15., 6.16., 6.17., 6.18., ve 6.19'da adsorbanların Cr(VI) adsorpsiyonlarında başlangıç derişiminin etkileri verilmiştir. Adsorpsiyon deneyleri; pH 2'de, 25 ^oC'de, 0,5 g /25 mL adsorban dozunda, 140 rpm karıştırma hızında yapılmıştır. Şekil 6.18. ve 6.19'da adsorbanların başlangıç derişiminin giderim verimine ve adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkileri verilmiştir.

Çizelge 6.14. AF adsorbanı kullanılarak çeşitli başlangıç derişimlerinde yapılan deneyler (pH= 2; 25 ^oC; 0,5 g/25 mL; 140 rpm)

Başlangıç Derişimi (mg/L)	C_d (mg/L)	Giderim Verimi (%)	q_d (mg/g)
20	2,32	88,4	0,884
40	6,53	83,66	1,673
60	21,21	64,64	1,939
80	38,29	52,01	2,085
100	46,92	53,07	2,654

Çizelge 6.15. AF-Ni-Fe-LDH adsorbanı kullanılarak çeşitli başlangıç derişimlerinde yapılan deneyler (pH= 2; 25 ºC; 0,5 g/25 mL; 140 rpm)

Başlangıç Derişimi (mg/L)	C_d (mg/L)	Giderim Verimi (%)	q_d (mg/g)
20	1,17	94,1	0,941
40	5,53	86,17	1,723
60	17,26	71,2	2,137
80	35,61	55,47	2,219
100	46,24	53,76	2,688

Çizelge 6.16. AF-Ni-Fe-LDH-MB adsorbanı kullanılarak çeşitli başlangıç derişimlerinde yapılan deneyler (pH= 2; 25 ºC; 0,5 g/25 mL; 140 rpm)

Başlangıç Derişimi (mg/L)	C_d (mg/L)	Giderim Verimi (%)	q_d (mg/g)
20	10,94	45,26	0,453
40	28,40	28,99	0,580
60	48,01	19,97	0,599
80	66,53	16,83	0,673
100	88,32	11,68	0,584

Çizelge 6.17. AF-Ni-Fe-LDH-MB-MWCNT adsorbanı kullanılarak çeşitli başlangıç derişimlerinde yapılan deneyler (pH= 2; 25 ºC; 0,5 g/25 mL; 140 rpm)

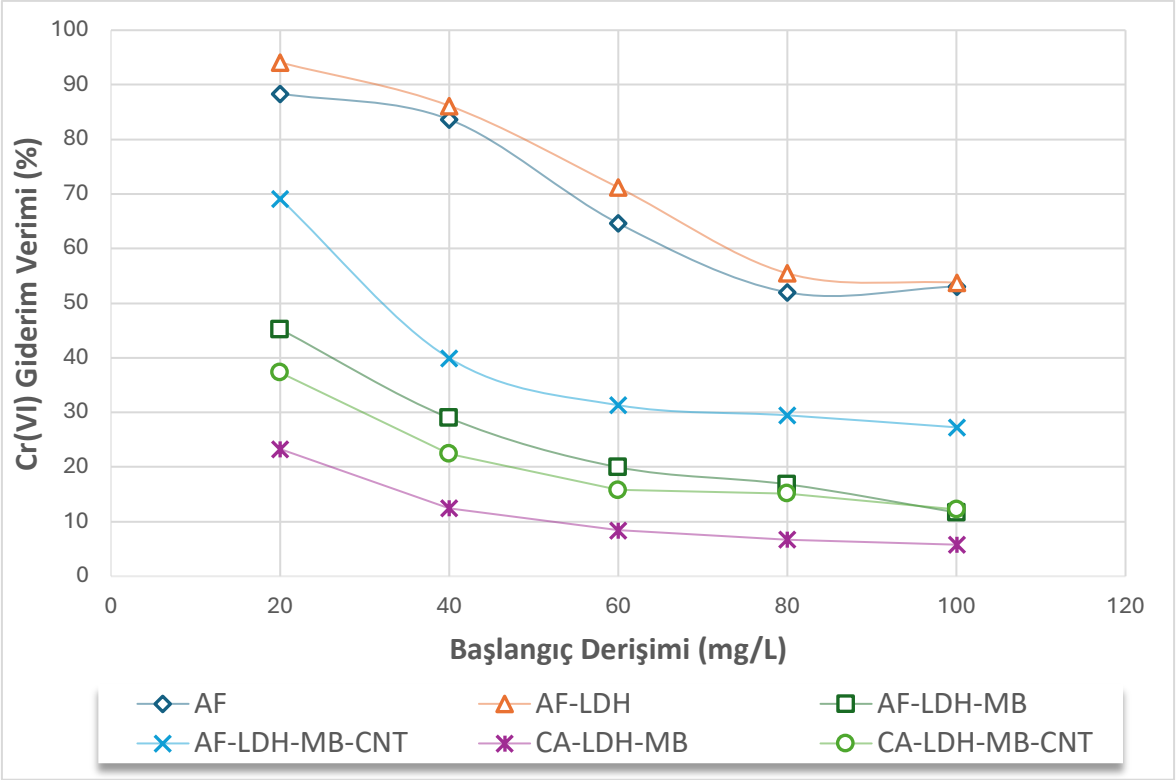
Başlangıç Derişimi (mg/L)	C_d (mg/L)	Giderim Verimi (%)	q_d (mg/g)
20	6,17	69,13	0,691
40	24,02	39,95	0,799
60	41,20	31,33	0,940
80	56,42	29,47	1,179
100	72,73	27,27	1,363

Çizelge 6.18. CA-Ni-Fe-LDH-MB adsorbanı kullanılarak çeşitli başlangıç derişimlerinde yapılan deneyler (pH= 2; 25 ºC; 0,5 g/25 mL; 140 rpm)

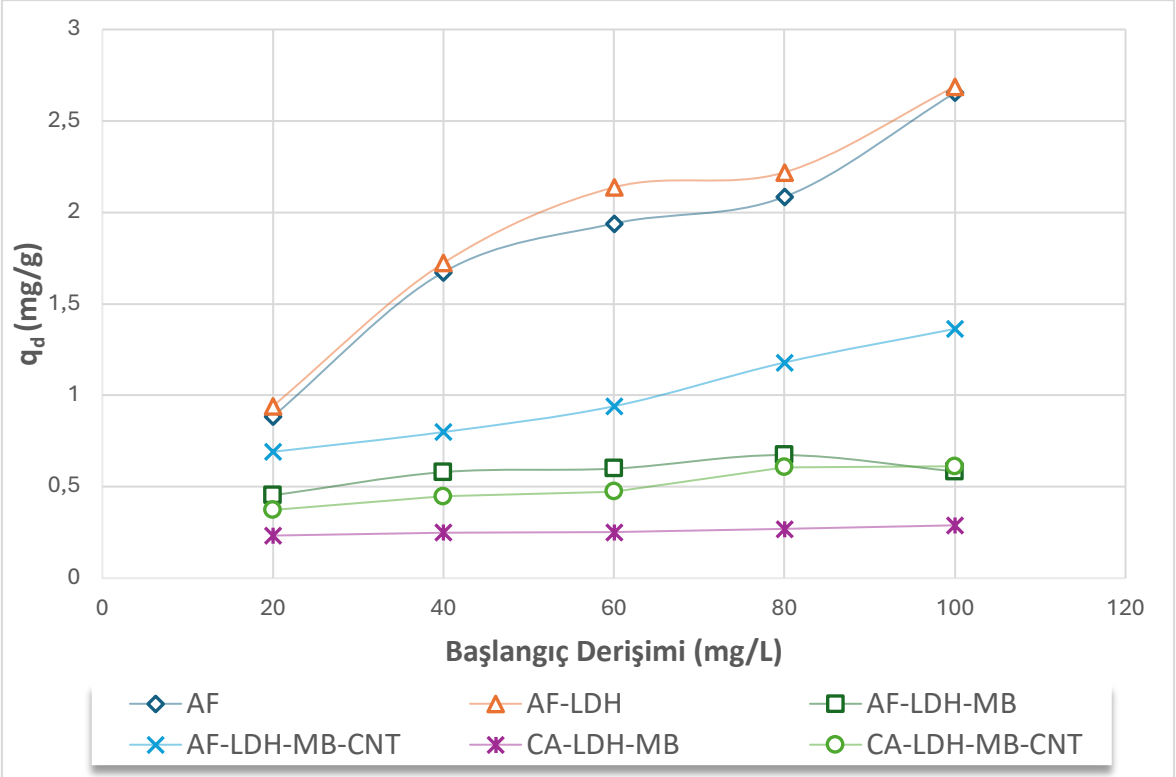
Başlangıç Derişimi (mg/L)	C_d (mg/L)	Giderim Verimi (%)	q_d (mg/g)
20	15,34	23,30	0,233
40	35,02	12,45	0,249
60	54,95	8,40	0,252
80	74,62	6,73	0,269
100	94,22	5,78	0,289

Çizelge 6.19. CA-Ni-Fe-LDH-MB-MWCNT adsorbanı kullanılarak çeşitli başlangıç derişimlerinde yapılan deneyler (pH= 2; 25 ºC; 0,5 g/25 mL; 140 rpm)

Başlangıç Derişimi (mg/L)	C_d (mg/L)	Giderim Verimi (%)	q_d (mg/g)
20	12,54	37,30	0,373
40	31,04	22,40	0,448
60	50,52	15,80	0,474
80	67,88	15,15	0,606
100	87,76	12,24	0,612



Şekil 6.18. Adsorbanların çeşitli başlangıç derişimlerindeki giderim verimleri



Şekil 6.19. Adsorbanların çeşitli başlangıç derişimlerindeki adsorpsiyon kapasiteleri

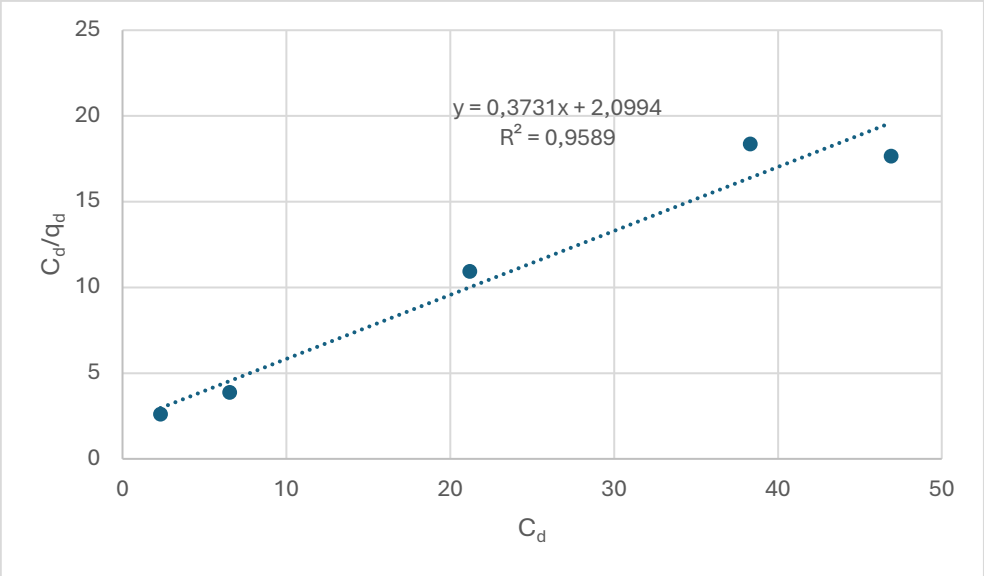
Şekil 6.18. ve 6.19. incelendiğinde başlangıç Cr(VI) derişimi 20 mg/L'den 100 mg/L'ye artırıldığında birim adsorban başına adsorbe edilen Cr(VI) mikrarı arttığı ve Cr(VI) giderim veriminin azaldığı gözlemlenmektedir. Bu durumun nedeni; Cr(VI)'nın başlangıç derişimi arttıkça adsorbanların doygunluğa ulaşmasıdır.

Karamipour vd., (2020), Cr(VI), Ni(II) ve fenolün sulu çözeltilerden adsorpsiyonu için selüloz asetat (CA) ve kitosan (CS) bazlı Fe_3O_4 kaplı nanofiberlerin adsorban olarak kullanımını araştırmışlardır. Cr(VI), Ni(II) ve fenolün nanofiberler kullanılarak giderimleri üzerindeki etkisi; başlangıç derişimlerinin 50 ile 500 mg/L arasında değiştirilerek incelenmiştir. Başlangıç derişimlerini artırarak numunelerin adsorpsiyon kapasitesi artırılmıştır. Derişim 300 mg/L'den daha yüksekken, adsorbanların yüzeyindeki aktif bölgelerin doygunluğu nedeniyle adsorpsiyon kapasitesi önemli ölçüde değişmemiştir (Karamipour vd., 2020).

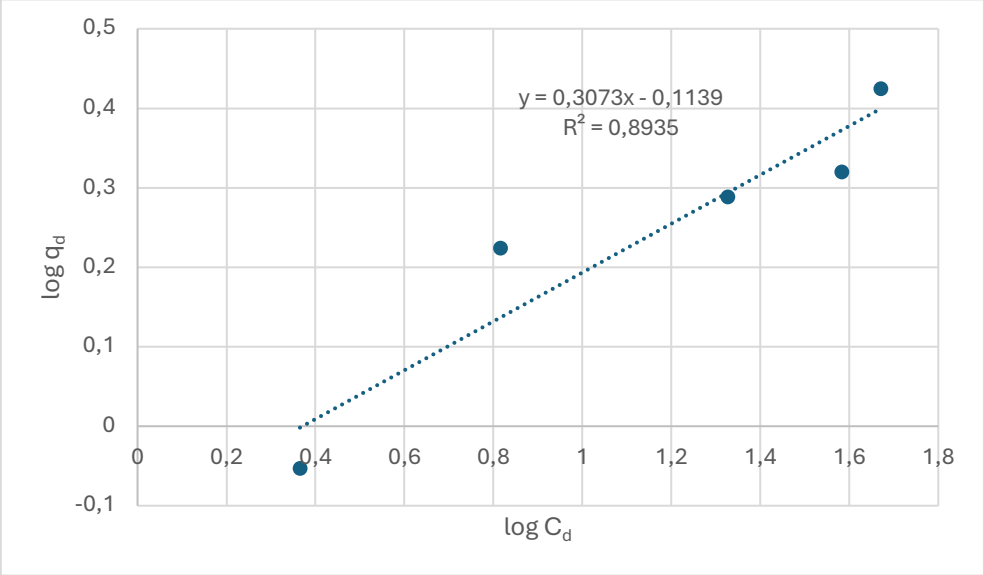
Omer vd., (2023), Cr(VI)'nın giderilmesi için Ni-FeLDH ve MWCNT ile selüloz asetatı modifiye ederek kendiliğinden yüzen mikro boncukları hazırlamışlardır. Cr(VI) derişimlerinin 50 mg/L'den 300 mg/L'ye yükseltilmesiyle adsorpsiyon kapasitesinin 84,21'den 317,14 mg/g'a yükseldiği gözlemlenmiştir. Bu, Cr(VI) 'nın adsorban üzerine adsorpsiyonunu kolaylaştıran yüksek Cr(VI) derişimlerinden kaynaklanan itici kuvvetlerin artışıyla açıklanabilir. Aksine, Cr(VI) derişimleri 300 mg/L'ye kadar artırıldığında, Ni-FeLDH@MWCNT@CA'nın adsorpsiyon boş yerleri doygun hale geldikçe, giderim verimi %84,91'den %50,82'ye düşmüştür (Omer vd., 2023).

6.5. Adsorpsiyon İzoterm Bulguları

Şekil 6.20. ve 6.21'de AF adsorbanı için sırasıyla Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri verilmiştir. Çizelge 6.20'de ise izoterm sabitleri verilmiştir.



Şekil 6.20. AF adsorbanı için Langmuir izoterm modeli



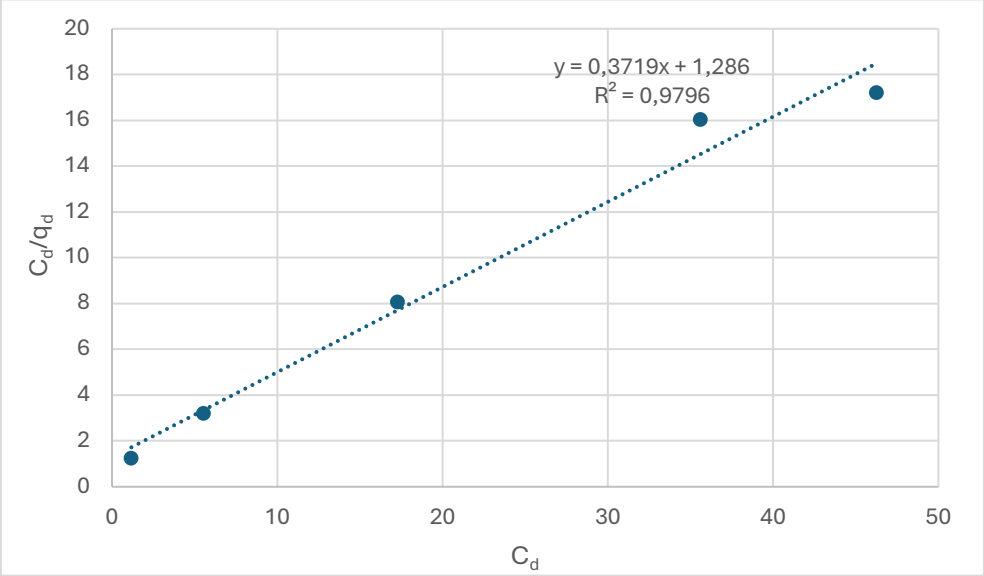
Şekil 6.21. AF adsorbanı için Freundlich izoterm modeli

İzotermler için elde edilen grafiklerdeki R^2 değerleri incelendiğinde AF adsorbanı üzerinde Cr(VI) adsorpsiyonunun Langmuir izotermine daha uygun olduğu sonucuna varılabilir. R_L değerinin 0 ile 1 arasında olması adsorpsiyonun uygun olduğunu göstermektedir. Freundlich izoterm modeli için R^2 değeri 0,89'dur. Freundlich izoterm modelindeki n değerinin 1'den büyük olması adsorpsiyonun desteklenmediğini göstermektedir. Langmuir izoterm modeline göre maksimum adsorpsiyon kapasitesi 2,68 mg/g olarak bulunmuştur.

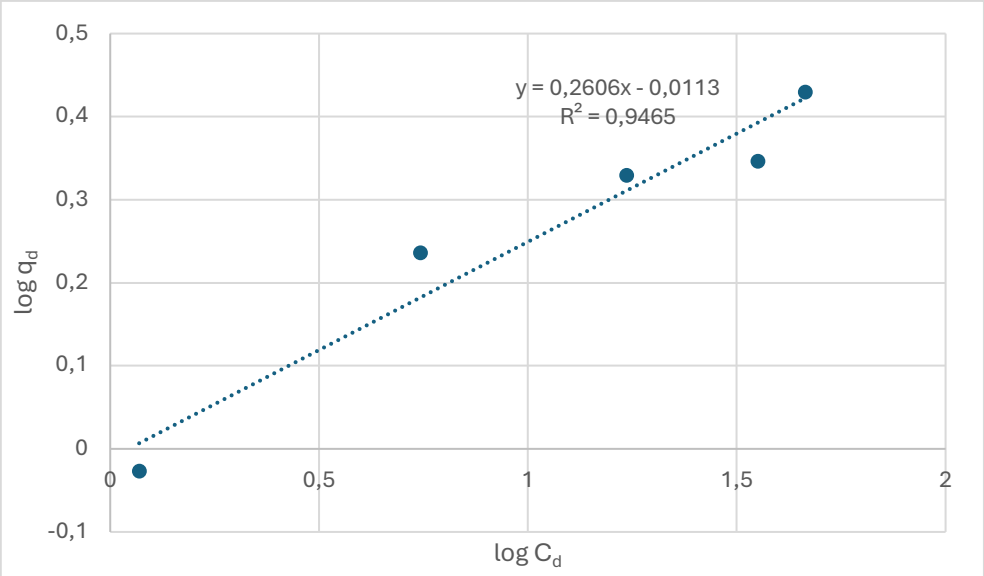
Çizelge 6.20. AF adsorbanı izoterm sabitleri

Langmuir İzoterm Modeli				Freundlich İzoterm Modeli		
b (L/mg)	**q_{max} (mg/g)**	**R_L**	**R^2**	**K_F (mg^n/gL^n)**	**n**	**R^2**
0,177	2,68	0,053	0,9589	0,769	3,254	0,8935

Şekil 6.22. ve 6.23'te AF-Ni-Fe-LDH adsorbanı için sırasıyla Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri verilmiştir. Çizelge 6.21'de ise izoterm sabitleri verilmiştir. İzotermler için elde edilen grafiklerdeki R^2 değerleri incelendiğinde AF-Ni-Fe-LDH adsorbanı üzerinde Cr(VI) adsorpsiyonunun her iki izoterm modeline de (R^2 1'e yakın) uygun olduğu sonucuna varılabilir. R_L değerinin 0 ile 1 arasında olması adsorpsiyonun uygun olduğunu göstermektedir. Langmuir izoterm modeline göre maksimum adsorpsiyon kapasitesi 2,70 mg/g olarak bulunmuştur.



Şekil 6.22. AF-Ni-Fe-LDH adsorbanı için Langmuir izoterm modeli

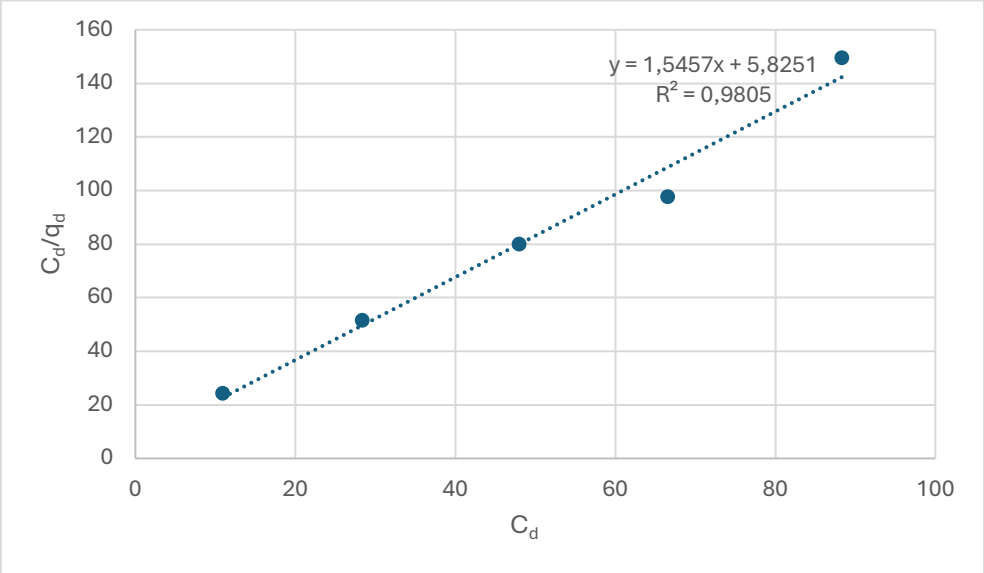


Şekil 6.23. AF-Ni-Fe-LDH adsorbanı için Freundlich izoterm modeli

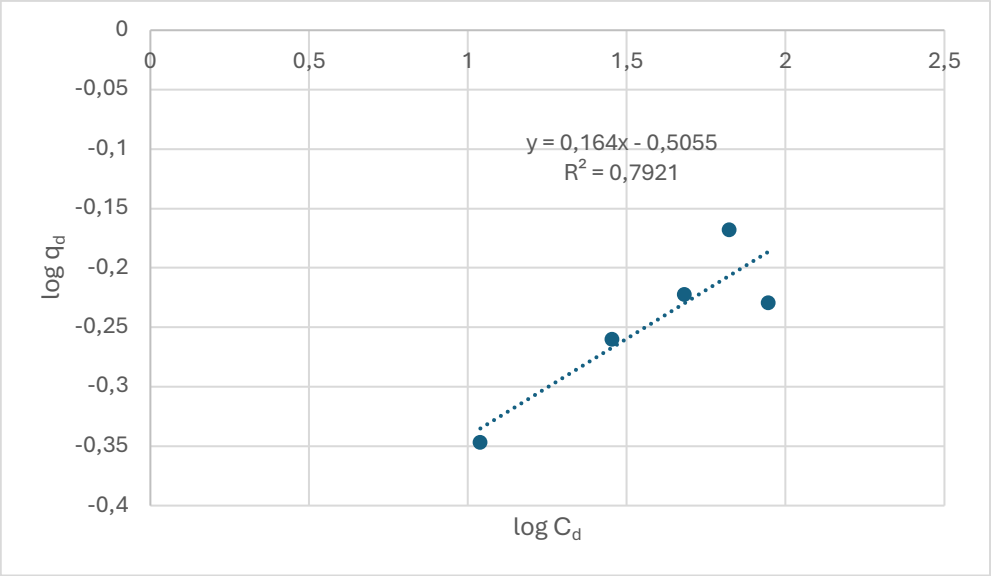
Çizelge 6.21. AF-Ni-Fe-LDH adsorbanı izoterm sabitleri

Langmuir İzoterm Modeli				**Freundlich İzoterm Modeli**		
b (L/mg)	**q_{max} (mg/g)**	**R_L**	**R^2**	**K_F (mg^n/gL^n)**	**n**	**R^2**
0,289	2,70	0,033	0,9796	0,974	3,837	0,9465

Şekil 6.24. ve 6.25'te AF-Ni-Fe-LDH-MB adsorbanı için sırasıyla Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri verilmiştir. Çizelge 6.22'de ise izoterm sabitleri verilmiştir.



Şekil 6.24. AF-Ni-Fe-LDH-MB adsorbanı için Langmuir izoterm modeli



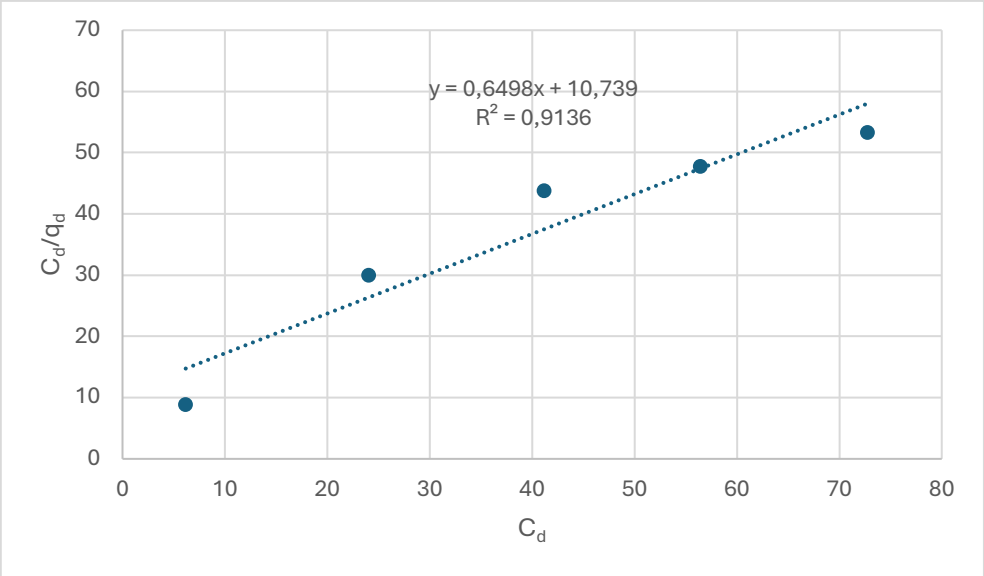
Şekil 6.25. AF-Ni-Fe-LDH-MB adsorbanı için Freundlich izoterm modeli

İzotermler için elde edilen grafiklerdeki R^2 değerleri incelendiğinde Ni-Fe-LDH-AF mikro boncuk adsorbanı üzerinde Cr(VI) adsorpsiyonunun Langmuir izotermine daha uygun olduğu sonucuna varılabilir. R_L değerinin 0 ile 1 arasında olması adsorpsiyonun uygun olduğunu göstermektedir. Freundlich izoterm modeli için R^2 değeri 0,79'dur. Freundlich izoterm modelindeki n değerinin 1'den büyük olması adsorpsiyonun desteklenmediğini göstermektedir. Langmuir izoterm modeline göre maksimum adsorpsiyon kapasitesi 0,65 mg/g olarak bulunmuştur.

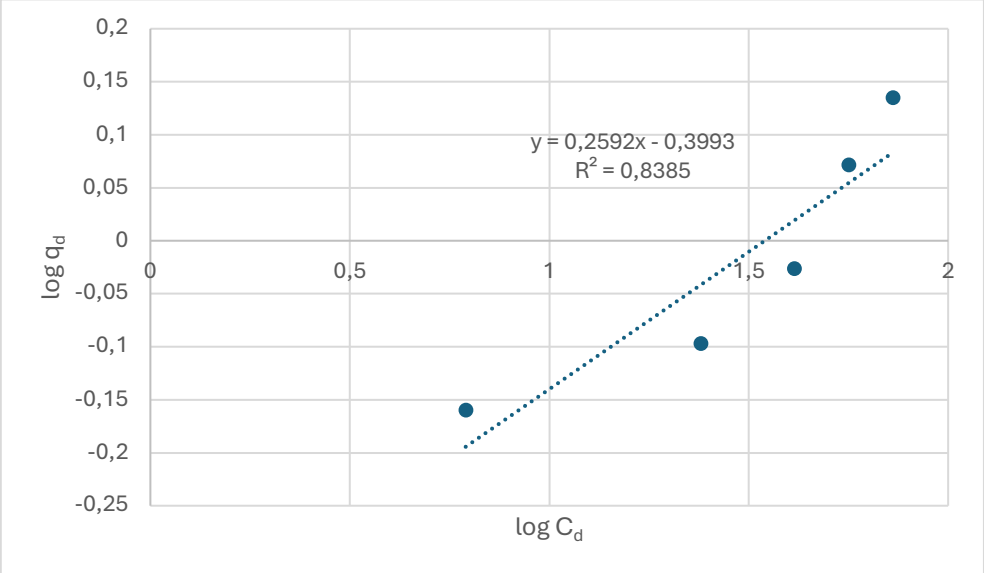
Çizelge 6.22. AF-Ni-Fe-LDH-MB adsorbanı izoterm sabitleri

Langmuir İzoterm Modeli				**Freundlich İzoterm Modeli**		
b (L/mg)	**q_{max} (mg/g)**	**R_L**	**R^2**	**K_F (mg^n/gL^n)**	**n**	**R^2**
0,265	0,65	0,015	0,9805	0,312	6,097	0,7921

Şekil 6.26. ve 6.27'de AF-Ni-Fe-LDH-MB-MWCNT adsorbanı için sırasıyla Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri verilmiştir. Çizelge 6.23'te ise izoterm sabitleri verilmiştir. İzotermler için elde edilen grafiklerdeki R^2 değerleri incelendiğinde AF-Ni-Fe-LDH-MB-MWCNT adsorbanı üzerinde Cr(VI) adsorpsiyonunun Langmuir izotermine daha uygun olduğu sonucuna varılabilir. R_L değerinin 0 ile 1 arasında olması adsorpsiyonun uygun olduğunu göstermektedir. Freundlich izoterm modeli için R^2 değeri 0,83'tür. Freundlich izoterm modelindeki n değerinin 1'den büyük olması adsorpsiyonun desteklenmediğini göstermektedir. Langmuir izoterm modeline göre maksimum adsorpsiyon kapasitesi 1,54 mg/g olarak bulunmuştur.



Şekil 6.26. AF-Ni-Fe-LDH-MB-MWCNT adsorbanı için Langmuir izoterm modeli

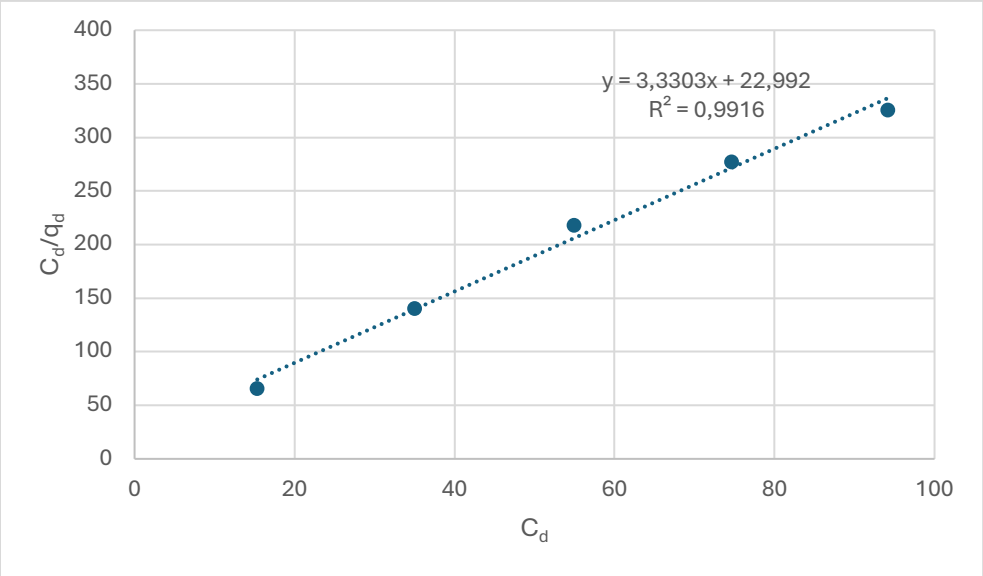


Şekil 6.27. AF-Ni-Fe-LDH-MB-MWCNT adsorbanı için Freundlich izoterm modeli

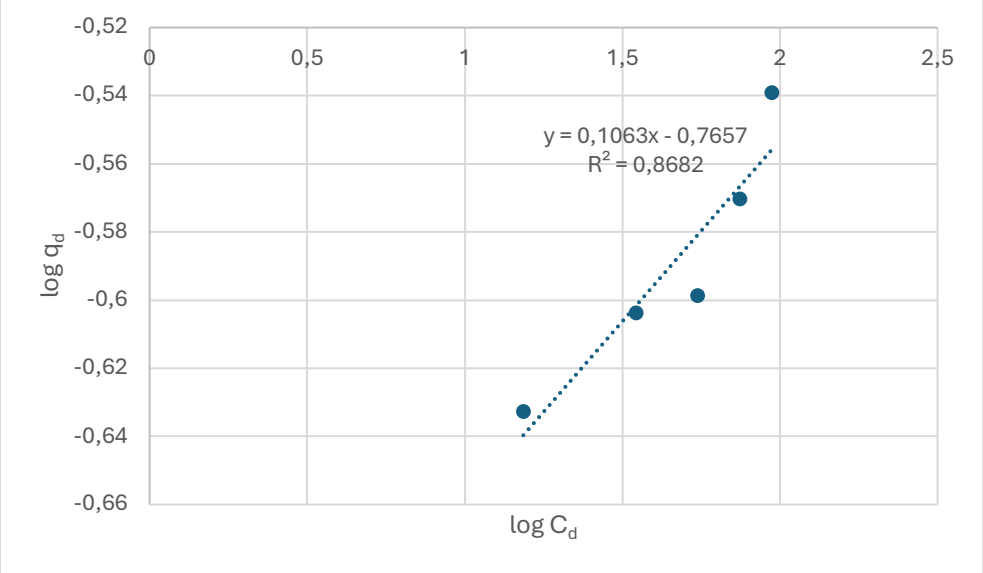
Çizelge 6.23. AF-Ni-Fe-LDH-MB-MWCNT adsorbanı izoterm sabitleri

Langmuir İzoterm Modeli				**Freundlich İzoterm Modeli**		
b (L/mg)	**q_{max} (mg/g)**	**R_L**	**R^2**	**K_F (mg^n/gL^n)**	**n**	**R^2**
0,060	1,54	0,1428	0,9136	0,398	3,858	0,8385

Şekil 6.28. ve 6.29'da CA-Ni-Fe-LDH-MB adsorbanı için sırasıyla Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri verilmiştir. Çizelge 6.24'te ise izoterm sabitleri verilmiştir.



Şekil 6.28. CA-Ni-Fe-LDH-MB adsorbanı için Langmuir izoterm modeli



Şekil 6.29. CA-Ni-Fe-LDH-MB adsorbanı için Freundlich izoterm modeli

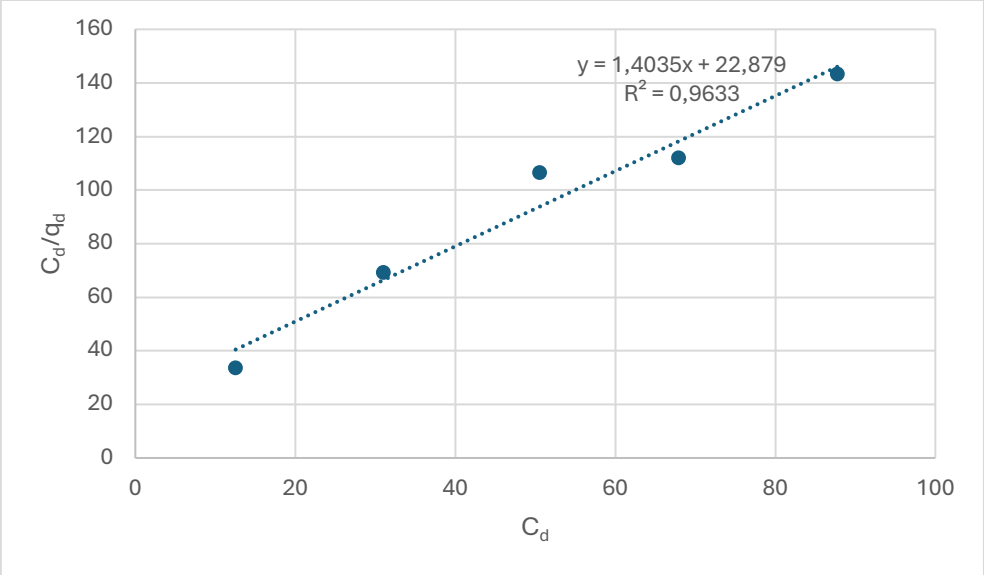
Çizelge 6.24. CA-Ni-Fe-LDH-MB adsorbanı izoterm sabitleri

Langmuir İzoterm Modeli				**Freundlich İzoterm Modeli**		
b (L/mg)	**q_{max} (mg/g)**	**R_L**	**R^2**	**K_F (mg^n/gL^n)**	**n**	**R^2**
0,144	0,30	0,065	0,9916	0,1715	9,40	0,8682

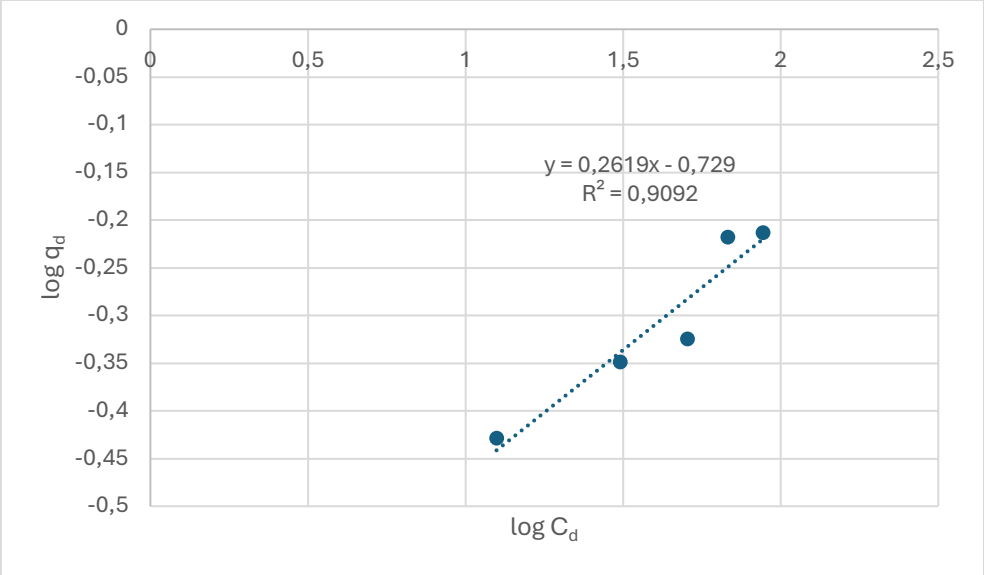
İzotermler için elde edilen grafiklerdeki R^2 değerleri incelendiğinde CA-Ni-Fe-LDH-MB adsorbanı üzerinde Cr(VI) adsorpsiyonunun Langmuir izotermine daha uygun olduğu sonucuna varılabilir. R_L değerinin 0 ile 1 arasında olması adsorpsiyonun uygun olduğunu göstermektedir. Freundlich izoterm modeli için R^2 değeri 0,86'dır. Freundlich izoterm

modelindeki n değerinin 1'den büyük olması adsorpsiyonun desteklenmediğini göstermektedir. Langmuir izoterm modeline göre maksimum adsorpsiyon kapasitesi 0,30 mg/g olarak bulunmuştur.

Şekil 6.30. ve 6.31'de CA-Ni-Fe-LDH-MWCNT adsorbanı için sırasıyla Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri verilmiştir. Çizelge 6.25'te ise izoterm sabitleri verilmiştir.



Şekil 6.30. CA-Ni-Fe-LDH-MB-MWCNT adsorbanı için Langmuir izoterm modeli



Şekil 6.31. CA-Ni-Fe-LDH-MB-MWCNT adsorbanı için Freundlich izoterm modeli

Çizelge 6.25. CA-Ni-Fe-LDH-MB-MWCNT adsorbanı izoterm sabitleri

Langmuir İzoterm Modeli				**Freundlich İzoterm Modeli**		
b (L/mg)	**q_{max} (mg/g)**	**R_L**	**R^2**	**K_F (mg^n/gL^n)**	**n**	**R^2**
0,061	0,71	0,14	0,9633	0,186	3,81	0,9092

İzotermler için elde edilen grafiklerdeki R^2 değerleri incelendiğinde CA-Ni-Fe-LDH-MB-MWCNT adsorbanı üzerinde Cr(VI) adsorpsiyonunun Langmuir izotermine daha uygun olduğu sonucuna varılabilir. R_L değerinin 0 ile 1 arasında olması adsorpsiyonun uygun olduğunu göstermektedir. Freundlich izoterm modeli için R^2 değeri 0,90'dır. Freundlich izoterm modelindeki n değerinin 1'den büyük olması adsorpsiyonun desteklenmediğini göstermektedir. Langmuir izoterm modeline göre maksimum adsorpsiyon kapasitesi 0,71 mg/g olarak bulunmuştur.

Huang vd. (2022), Cr(VI)'nın giderimi için nikel-demir çift katmanlı hidroksitten (Ni-Fe-LDH) oluşan bir adsorban hazırlamışlardır. Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine göre LDH malzemeleri üzerindeki Cr(VI) adsorpsiyon izoterm doğrusal uyumları incelenmiştir. Langmuir izoterm modeli Freundlich modeline göre daha iyi bir korelasyon göstermektedir ve bu da adsorpsiyonun Langmuir izoterm modeliyle daha tutarlı olduğunu göstermektedir. Langmuir izoterm model denklemiyle hesaplanan Ni-Fe-LDH ve Fe^{2+}-Ni-Fe-LDH'nin maksimum adsorpsiyon kapasiteleri (q_m) sırasıyla 14,22 ve 35,86 mg/g'dır (Huang vd., 2022).

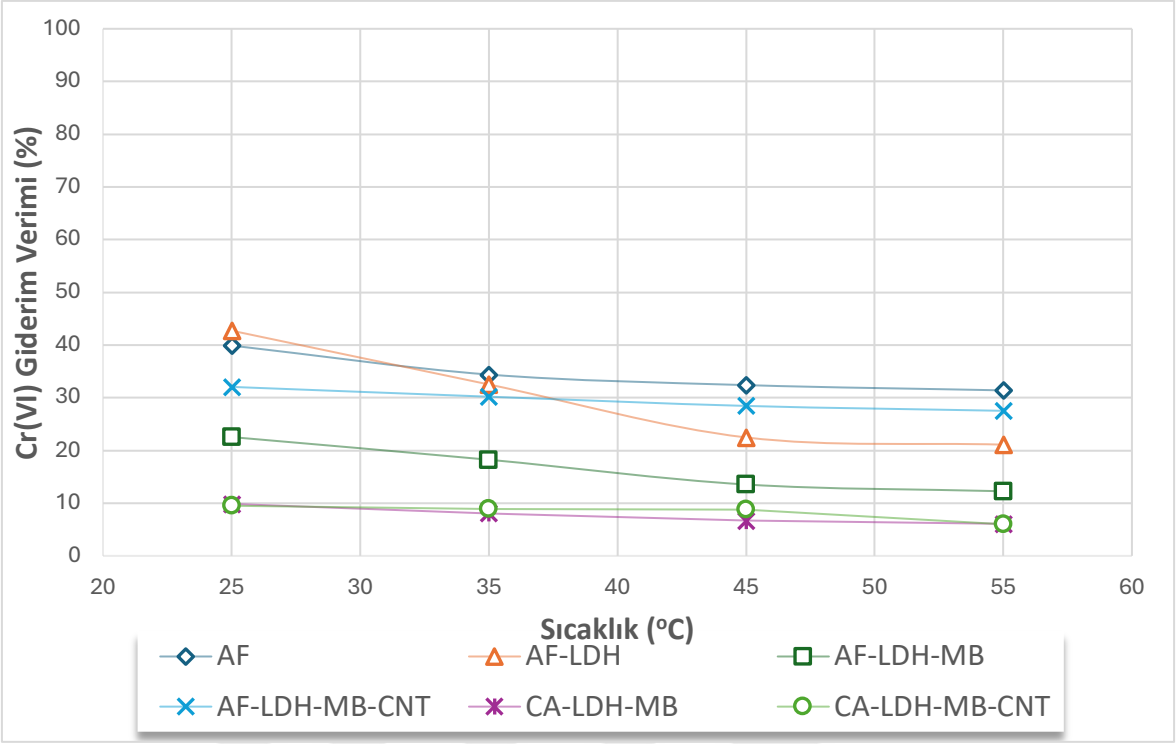
Luo vd. (2013), manganez dioksit/demir oksit/asit oksitlenmiş çok duvarlı karbon nanotüp manyetik nanokompozitler (MnO_2/Fe_3O_4/o-MWCNT) üreterek Cr(VI) adsorpsiyonu için kullanmışlardır. Elde edilen sonuçlar Langmuir izoterm modelinin deneysel aralıkta deneysel sonuçlara daha iyi uyduğunu ve iyi korelasyon katsayıları olduğunu göstermektedir. Bu da MnO_2/Fe_3O_4/o-MWCNT 'lerin yüzeyindeki aktif bölgelerdeki enerjilerin benzer olduğunu, adsorbe edilen moleküller ile MnO_2/Fe_3O_4/o-MWCNT'lerin yüzeyi arasında hiçbir etkileşimin gözlemlenmediğini göstermektedir. Langmuir izoterm modeli farklı sıcaklıklardaki deneysel verilerle uyumludur. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi 335 K'de q_m =186,9 mg/g olarak belirlenmiştir (Luo vd., 2013).

6.6. Sıcaklığın Etkisi için Elde Edilen Bulgular

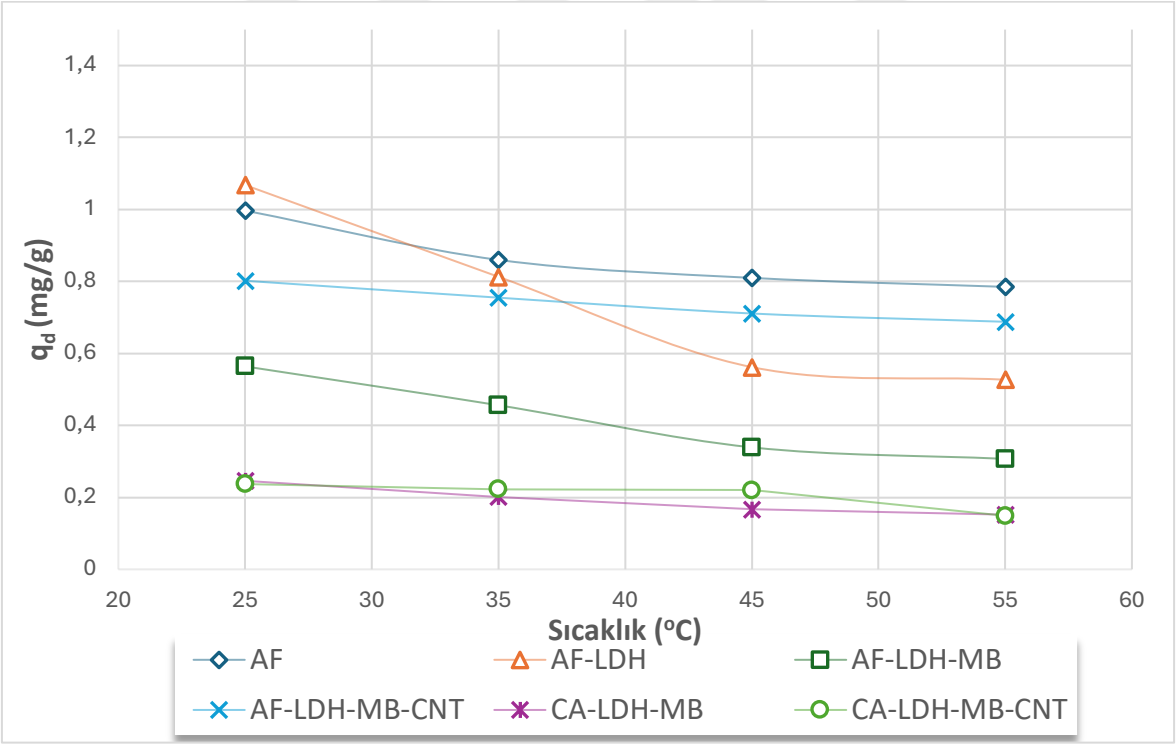
Çizelge 6.26'da adsorbanların başlangıç derişimi 50 mg/L, pH 2, adsorban dozu 0,5 g/25 mL, karıştırma hızı 140 rpm'de 1 saat tutulan 25-55 ^{o}C sıcaklıklardaki adsorpsiyon deneylerinin sonuçları verilmiştir. Şekil 6.32. ve 6.33'te sırasıyla giderim verimleri ve adsorban kapasiteleri verilmiştir.

Çizelge 6.26. Farklı sıcaklıklarda yapılan adsorpsiyon deneyleri (Başlangıç derişimi 50 mg/L pH= 2; 0,5 g/25 mL; 1 saat; 140 rpm)

Adsorban	Sıcaklık	C_d (mg/L)	Giderim Verimi (%)	q_d (mg/g)
Atık İzmarit Filtreler (AF)	25	30,05	39,9	0,997
	35	32,8	34,4	0,860
	45	33,8	32,4	0,810
	55	34,3	31,4	0,785
AF-Ni-Fe-LDH	25	28,63	42,73	1,068
	35	33,73	32,52	0,813
	45	38,76	22,47	0,562
	55	39,45	21,10	0,527
AF-Ni-Fe-LDH-MB	25	38,73	22,54	0,564
	35	40,88	18,24	0,456
	45	43,23	13,54	0,339
	55	43,87	12,26	0,307
AF-Ni-Fe-LDH-MB-MWCNT	25	33,96	32,06	0,802
	35	34,89	30,2	0,755
	45	35,77	28,45	0,711
	55	36,23	27,52	0,688
CA-Ni-Fe-LDH-MB	25	45,06	9,86	0,246
	35	45,97	8,06	0,201
	45	46,65	6,69	0,167
	55	46,96	6,08	0,152
CA-Ni-Fe-LDH-MB-MWCNT	25	45,24	9,51	0,237
	35	45,52	8,94	0,223
	45	45,59	8,81	0,220
	55	47,00	6,00	0,149



Şekil 6.32. Adsorbanların çeşitli sıcaklıklardaki giderim verimleri



Şekil 6.33. Adsorbanların çeşitli sıcaklıklardaki adsorpsiyon kapasiteleri

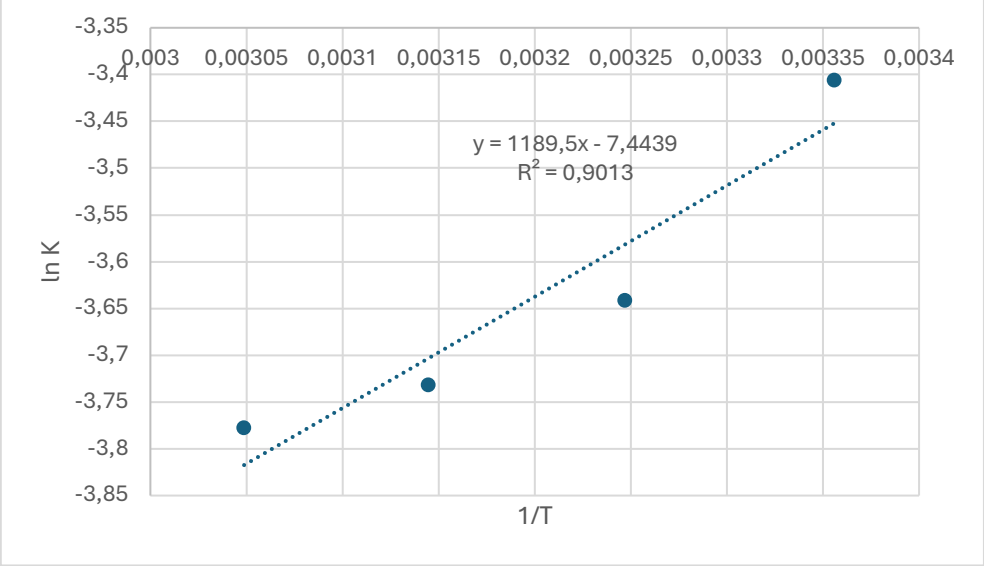
Şekil 6.32. ve 6.33. incelendiğinde sıcaklık arttıkça giderim verimleri ve adsorban kapasitelerinin azaldığı gözlemlenmektedir. Adsorbanların 25 °C'de daha iyi bir performans sergilediği anlaşılmaktadır.

Adegoke vd. (2014), farklı morfolojilerdeki hematit (α-Fe_2O_3) nanopartikülleri üzerine sulu çözeltiden Cr(VI) adsorpsiyonunu araştırmışlardır. Hematit, kristalleşebilen bir demir oksit türüdür. Cr(VI)'nın demir oksitler üzerindeki adsorpsiyonunun sıcaklık etkisinin araştırılması için 300-330 K arası sıcaklıklarda adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Tüm adsorbanlar için sıcaklığın artmasıyla birlikte adsorpsiyon kapasitesinde düşük miktarlarda azalma gözlemlenmiştir. Bu da adsorpsiyon sürecinin ekzotermik olduğunu ve düşük sıcaklıklarda adsorpsiyon kapasitesinin daha iyi olduğunu göstermektedir (Adegoke vd., 2014).

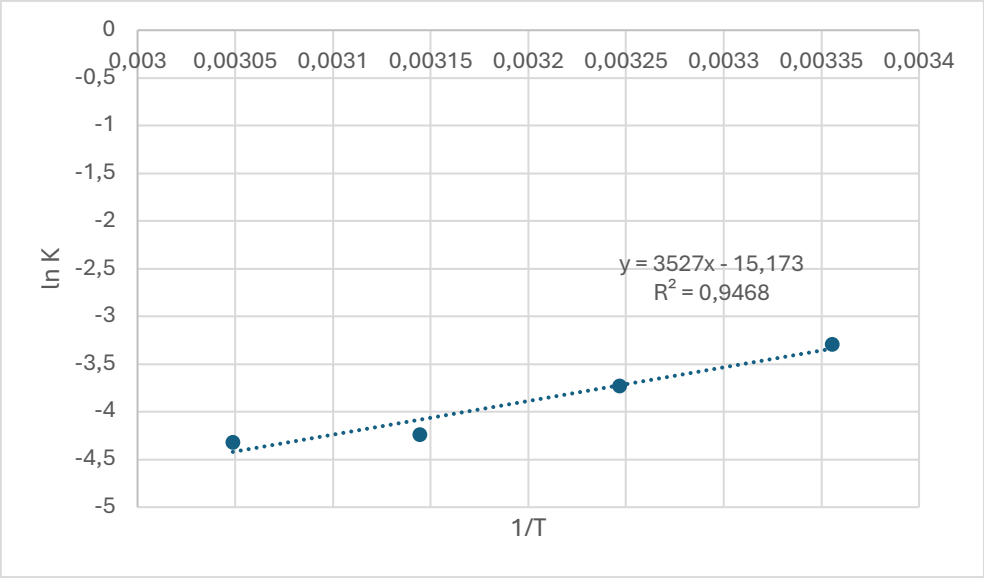
Gheju vd. (2016), Cr(VI)'nın MnO_2 üzerindeki adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Adsorpsiyon sıcaklığı 8, 20 ve 30 ^oC'de adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 0,54; 0,52 ve 0,37 mg/g olarak bulunmuştur. Cr(VI) adsorpsiyonunda en belirgin artışın sıcaklığın 30 ^oC'den 20 ^oC'ye düşürülmesiyle elde edilmiştir. Sıcaklığın 20 ^oC'den 8 ^oC'ye düşürülmesi, Cr(VI) adsorpsiyonunda daha düşük bir artış sağlamıştır. Artan sıcaklıkla birlikte adsorpsiyon kapasitesinin azalması sürecin ekzotermik olduğunu göstermektedir (Gheju vd., 2016).

6.7. Adsorpsiyon Termodinamiği

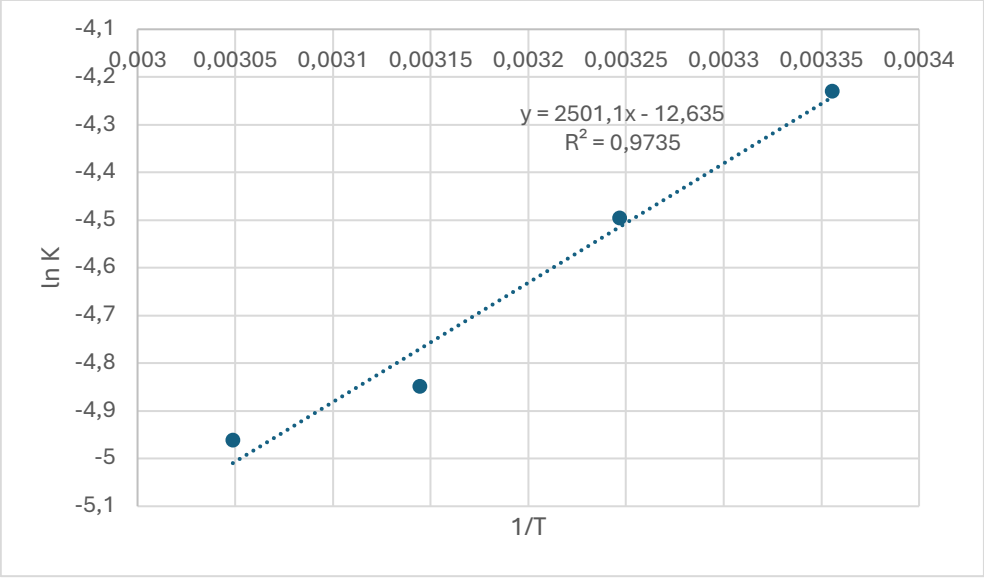
Şekil 6.34, 6.35, 6.36, 6.37, 6.38 ve 6.39'da adsorpsiyon termodinamiği çalışmaları için 1/T'ye karşılık ln K grafikleri çizilmiştir. Çizelge 6.27'de ise termodinamik parametreler verilmiştir.



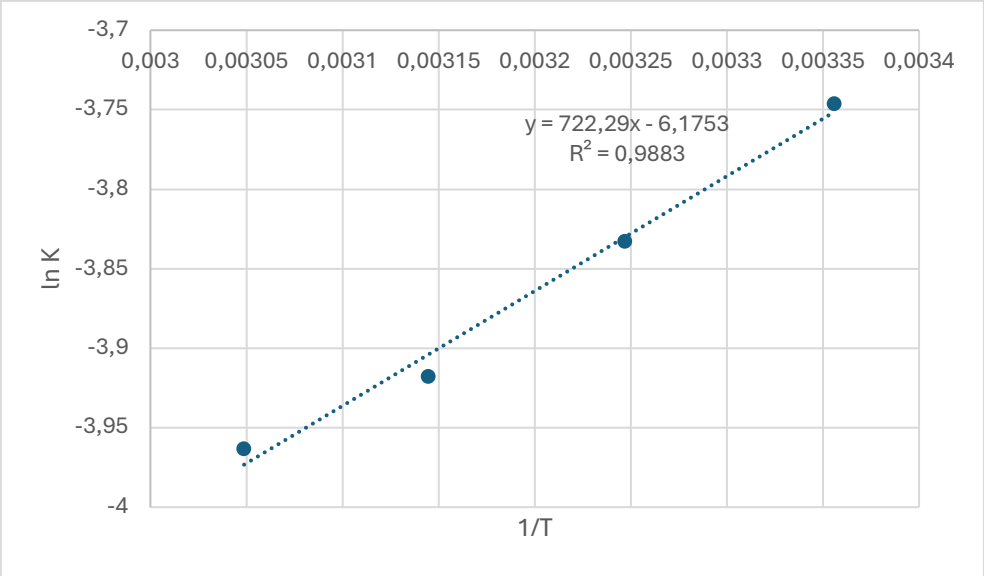
Şekil 6.34. AF adsorbanı için 1/T'ye ln K grafiği



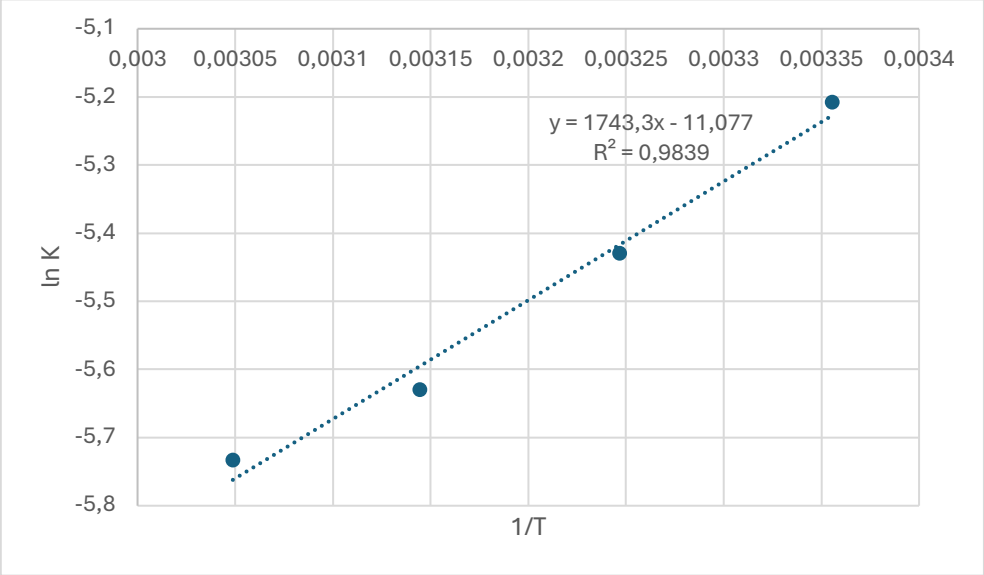
Şekil 6.35. AF-Ni-Fe-LDH adsorbanı için 1/T'ye ln K grafiği



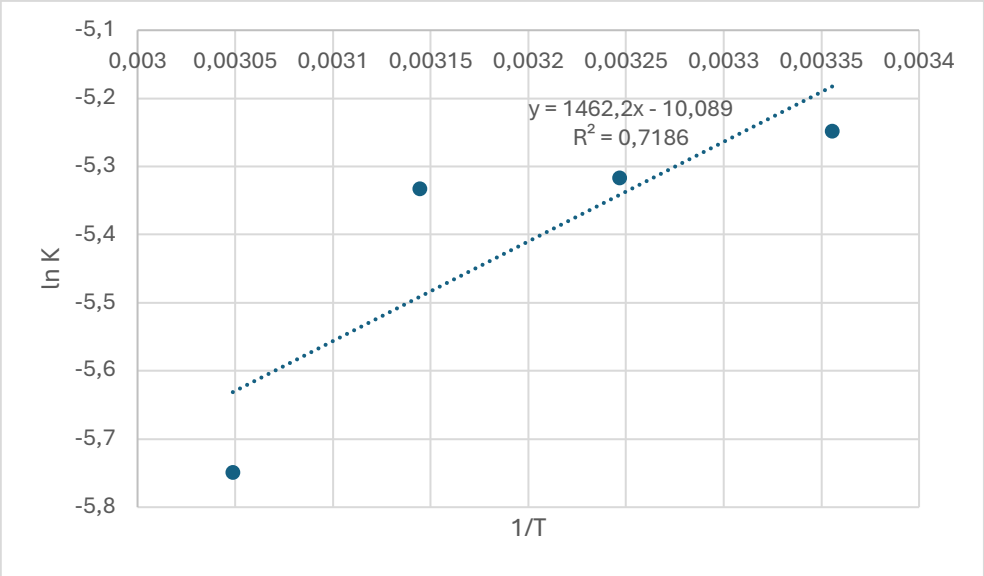
Şekil 6.36. AF-Ni-Fe-LDH-MB adsorbanı için 1/T'ye ln K grafiği



Şekil 6.37. AF-Ni-Fe-LDH-MB-MWCNT adsorbanı için 1/T'ye ln K grafiği



Şekil 6.38. CA-Ni-Fe-LDH-MB adsorbanı için 1/T'ye ln K grafiği



Şekil 6.39. CA-Ni-Fe-LDH-MB-MWCNT adsorbanı için 1/T'ye ln K grafiği

Çizelge 6.27. Adsorbanlar için termodinamik parametreler

Adsorban	Sıcaklık (K)	ΔG^0 (kJ/mol)	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (J/mol K)
Atık İzmarit Filtreler (AF)	298	8,437	-9,889	-61,888
	308	9,324		
	318	9,864		
	328	10,300		
AF-Ni-Fe-LDH	298	8,146	-29,323	-126,148
	308	9,538		
	318	11,193		
	328	11,765		
AF-Ni-Fe-LDH-MB	298	10,478	-20,794	-105,047
	308	11,512		
	318	12,818		
	328	13,531		
AF-Ni-Fe-LDH-MB-MWCNT	298	9,280	-6,005	-51,34
	308	9,814		
	318	10,357		
	328	10,807		
CA-Ni-Fe-LDH-MB	298	12,902	-14,493	-92,09
	308	13,903		
	318	14,885		
	328	15,634		
CA-Ni-Fe-LDH-MB-MWCNT	298	13,002	-12,156	-83,87
	308	13,613		
	318	14,098		
	328	15,677		

Adsorpsiyon termodinamiği çalışmalarında tüm adsorbanlar için $\Delta H^0 < 0$ olarak bulunmuştur ve adsorpsiyon sürecinin ekzotermik olduğunun bir göstergesidir. $\Delta S^0 < 0$ olması düzensizliğin az olduğunun bir sonucudur. $\Delta G^0 > 0$ olması ise adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleşmediğini ve adsorbanın düşük sıcaklıklarda daha iyi bir performans göstereceğini belirtmektedir.

Okumuş ve Doğan yapmış oldukları çalışmada (2019), biyodizeldeki suyun katyonik Dowex HCR-S reçine ile adsorpsiyon mekanizmasını incelemişlerdir. Adsorpsiyon termodinamiği için 15, 28, 40 ve 50 ºC sıcaklıklarda çalışmışlardır. ΔG^0 değerleri sıcaklıklar için sırasıyla -35,69; -36,58; -37,40; -38,08 kJ/mol olarak bulunmuştur. ΔH^0 değeri -16,0 kJ/mol ve ΔS^0 değeri 0,07 kJ/mol olarak bulunmuştur. ΔH^0 değerinin negatif olması adsorpsiyon sürecinin ekzotermik olması anlamına gelmektedir yani düşük sıcaklıklarda adsorpsiyon verimi daha yüksektir. ΔG^0 değerlerinin negatif olması adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleşmesinin bir göstergesidir. Ayrıca ΔG^0 değerlerinin mutlak değerlerinin 20 kJ/mol'den daha büyük olması adsorpsiyon sürecinde fiziksel adsorpsiyonun etkili olduğu anlamına gelmektedir (Okumuş ve Doğan, 2019).

Adegoke vd. (2014), farklı morfolojilerdeki hematit (α-Fe_2O_3) nanopartikülleri üzerine sulu çözeltiden Cr(VI) adsorpsiyonunu araştırmışlardır. Hematit, kristalleşebilen bir demir oksit türüdür. Cr(VI)'nın demir oksitler üzerindeki adsorpsiyonunun termodinamik çalışmaları 300-330 K arası sıcaklıklarda yapılmıştır. Tüm adsorbanlar için sıcaklığın artmasıyla birlikte adsorpsiyon kapasitesinde düşük miktarlarda azalma gözlemlenmiştir. ΔH^0 değerleri tüm adsorbanlar için (-14,9; -101,4; -32,6; -5,67 kJ/mol) negatif bulunmuştur bu da adsorpsiyonun ekzotermik olduğunu göstermektedir. $\Delta S^0 < 0$ olması (-0,0569; -0,376; -0,0111; -0,0299 kJ/mol) adsorpsiyon sürecinde katı/sıvı arayüzündeki düzensizliğin azaldığını göstermektedir. ΔG^0 değerleri tüm adsorbanlar için (2,06; 10,6; 0,478; 3,24 kJ/mol) pozitif bulunmuştur (Adegoke vd., 2014).

6.8. Adsorbanların Tekrar Kullanılabilirliği için Elde Edilen Bulgular

Adsorbanların tekrar kullanılabilirliği için deneyler, adsorpsiyon kapasitesi diğer adsorbanlara göre daha yüksek çıkan AF ve AF-Ni-Fe-LDH adsorbanları üzerinde yapılmıştır. Deneyler 25 ºC'de, pH değeri 2, başlangıç derişimi 50 mg/L Cr(VI) olan çözeltilerden 25'er mL alınarak 0,5 g adsorban kullanılarak denge süresince gerçekleştirilmiştir. Çizelge 6.28'de deney sonuçları verilmiştir.

Çizelge 6.28. Adsorbanların tekrar kullanılabilirliği için elde edilen sonuçlar

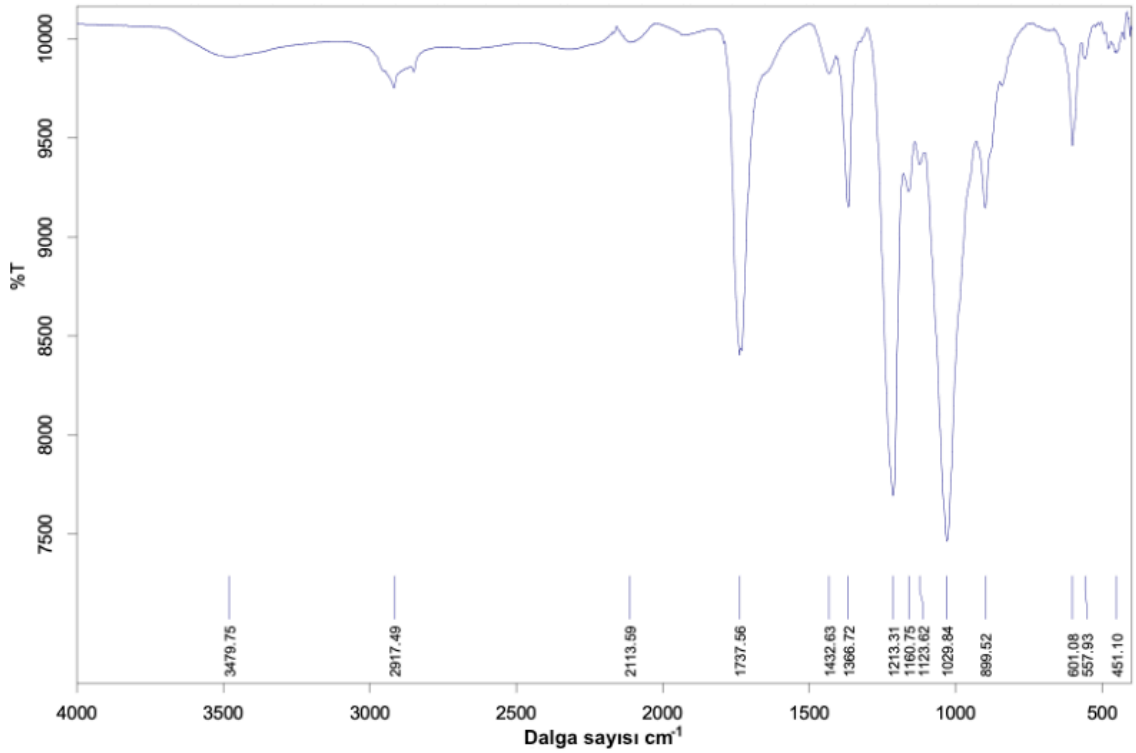
Adsorban	Döngü	C_d (mg/L)	Giderim Verimi (%)	q_d (mg/g)
AF	1	24,25	51,50	1,29
	2	46,23	7,54	0,19
	3	47,43	5,14	0,13
AF-Ni-Fe-LDH	1	28,45	43,10	1,08
	2	47,25	5,50	0,14
	3	49,78	0,44	0,01

Çizelge 6.28'e göre AF adsorbanı için giderim verimi ikinci kullanımda %51,50'den %7,54'ye düşmüştür. AF-Ni-Fe-LDH adsorbanı için ise giderim verimi ikinci kullanımda %43,10'dan %5,50'ye düşmüştür. Düşük giderim verimleri nedeniyle adsorbanlar 50 mg/L Cr(VI) derişimindeki çözeltilerde tekrar kullanım için uygun değildir ancak daha düşük başlangıç derişimlerine sahip çözeltiler için kullanım sağlanabilir.

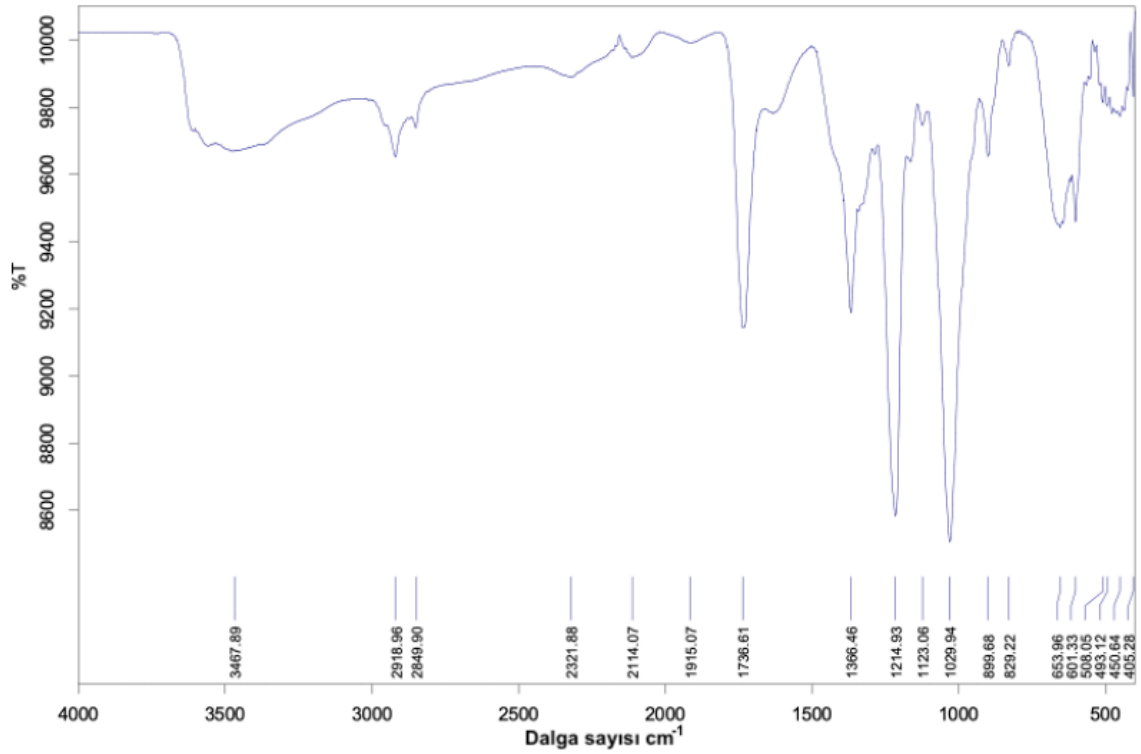
6.9. Adsorban Karakterizasyon Bulguları

6.9.1. Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektrometresi (FTIR) analizi bulguları

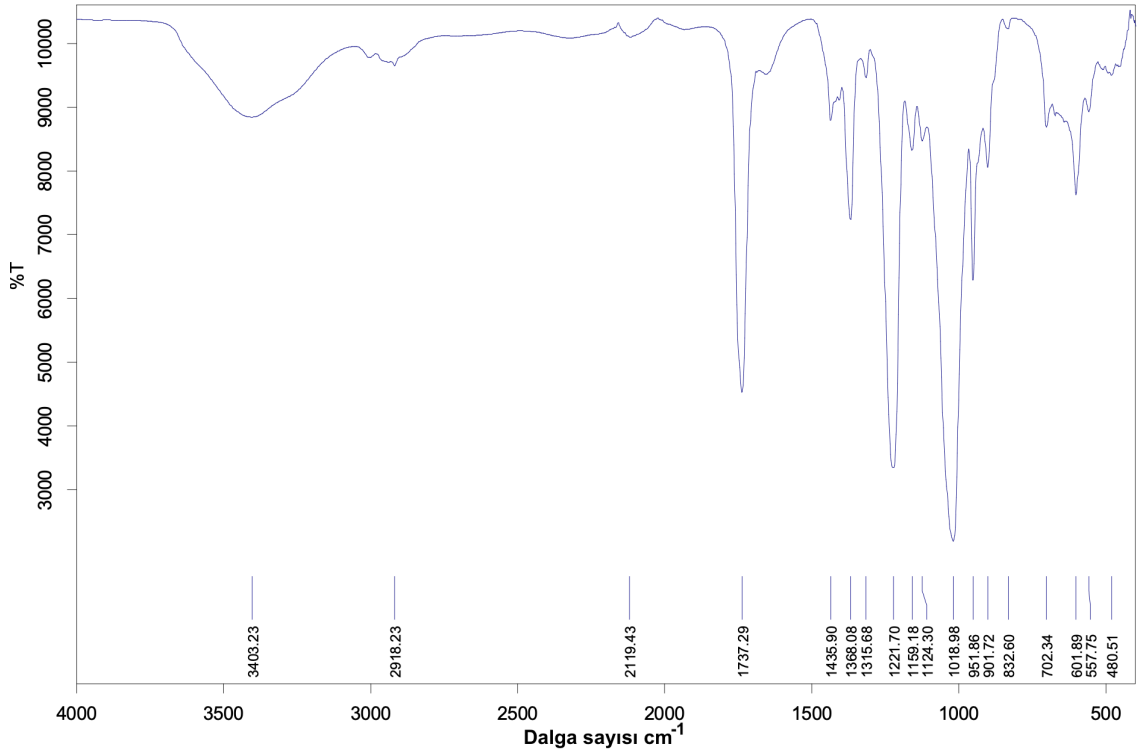
Şekil 6.40., 6.41., 6.42., 6.43., 6.44. ve 6.45'te adsorbanların FTIR analizi sonuçları verilmiştir.



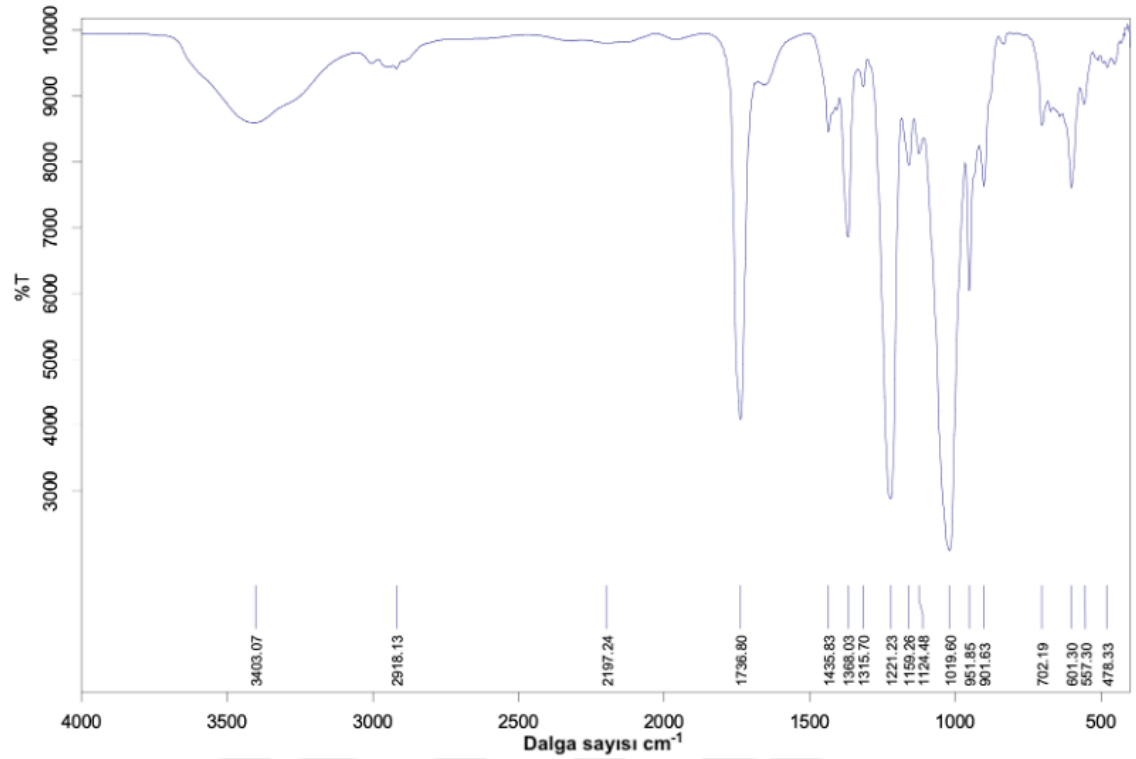
Şekil 6.40. AF adsorbanının FTIR analizi sonucu



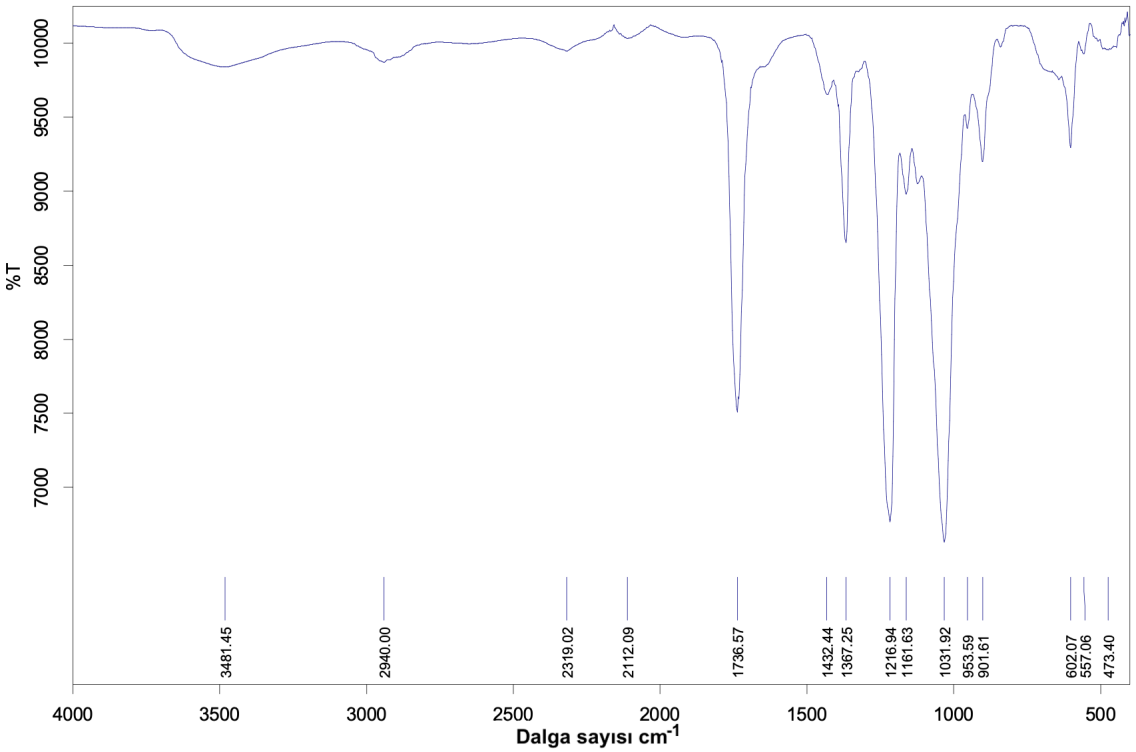
Şekil 6.41. AF-LDH adsorbanının FTIR analizi sonucu



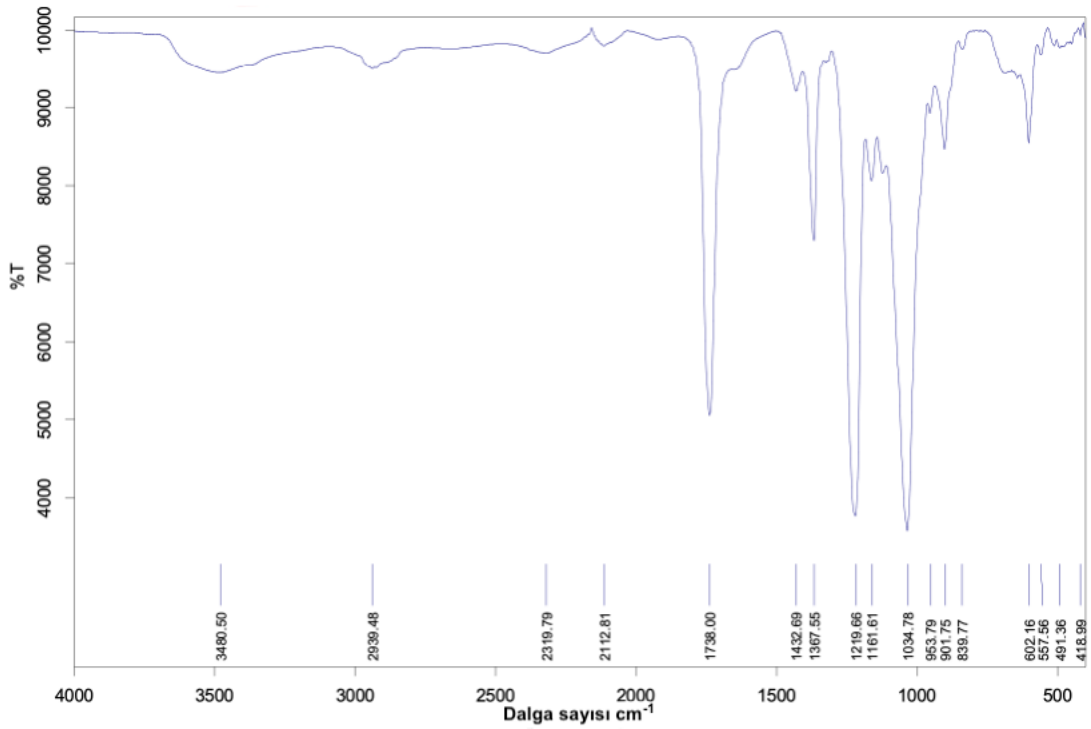
Şekil 6.42. AF-LDH-MB adsorbanının FTIR analizi sonucu



Şekil 6.43. AF-LDH-MB-MWCNT adsorbanının FTIR analizi sonucu



Şekil 6.44. CA-LDH-MB adsorbanının FTIR analizi sonucu



Şekil 6.45. CA-LDH-MB-MWCNT adsorbanının FTIR analizi sonucu

Ni-Fe-LDH ara katmanındaki H_2O molekülleri, MWCNT'lerdeki adsorbe edilmiş su ve CA'daki serbest -OH grubunun varlığı nedeniyle hidroksil grubunun gerilme titreşim modunun geniş bir emilim bandı 3200-3480 cm^{-1}'de ortaya çıkmıştır. 1020-471 cm^{-1} arasındaki diğer gerilme titreşim bantları Ni-Fe-LDH'nin metal-oksit bağlanmasıyla açıklanmaktadır (Omer vd., 2023).

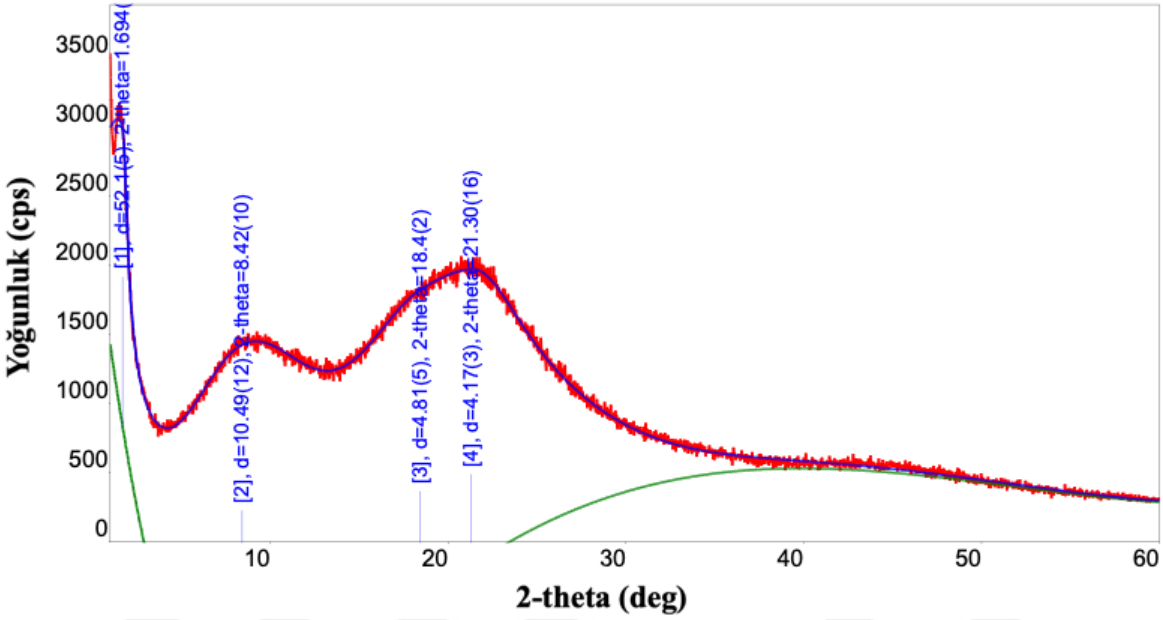
MWCNT'lerin saf hallerinde bulunan, C-H, C=C ve C-O gibi gruplar sırasıyla 2825, 1652 ve 1179 cm^{-1}'de tespit edilmektedir. CA'nın FTIR'ı C-H, C=O, C-O-C ve C-OH'nin gerilme titreşim tepelerinin sırasıyla 2940, 1733, 1220 ve 1031 cm^{-1}'de olduğunu gösterir ve CA-Ni-FeLDH-MWCNT'lerin oluşması için bu tepeler sırasıyla 2951, 1745, 1243 ve 1050 cm^{-1}'de daha yüksek dalga sayılarına kayması gerekmektedir (Omer vd., 2023).

Şekil 6.40-6.45'teki 3200-3480 cm^{-1}'de -OH grubunun varlığı ortaya çıkmaktadır. Şekil 6.41-6.45'teki 1020-471 cm^{-1} arasındaki diğer gerilme titreşim bantları Ni-Fe-LDH'nin metal-oksit bağlanmasıyla açıklanabilir. Şekil 6.40-6.45'te selüloz asetatta bulunan C-H, C=O, C-O-C ve C-OH bağlarının gerilme titreşimleri sırasıyla 2940, 1733, 1220 ve 1031

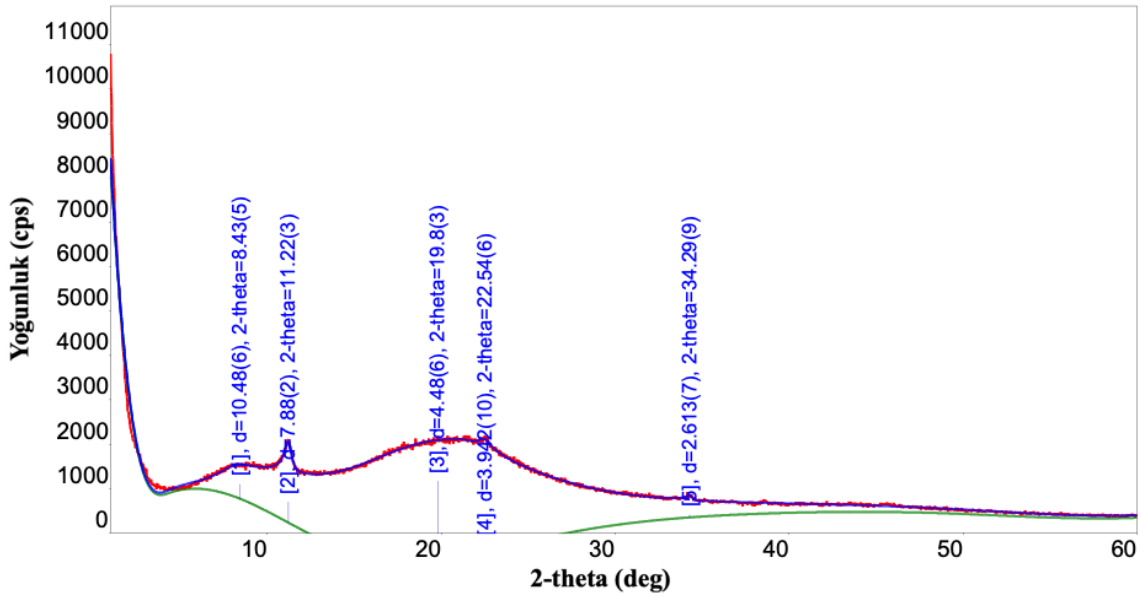
cm^{-1}'de ortaya çıkmaktadır. Şekil 6.43 ve 6.45'te MWCNT'lerde bulunan, C-H ve C-O gibi gruplar sırasıyla 2825 ve 1179 cm^{-1}'de tespit edilmektedir.

6.9.2. X-ışını difraktometresi (XRD) analizi bulguları

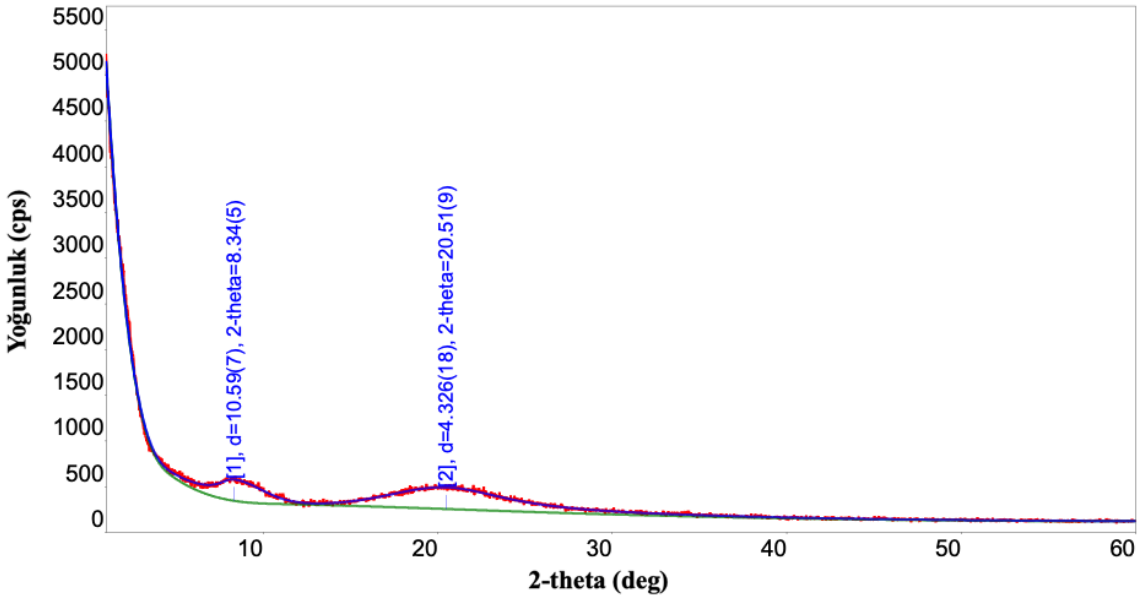
Şekil 6.46., 6.47., 6.48., 6.49., 6.50. ve 6.51'de XRD analizi sonuçları verilmiştir.



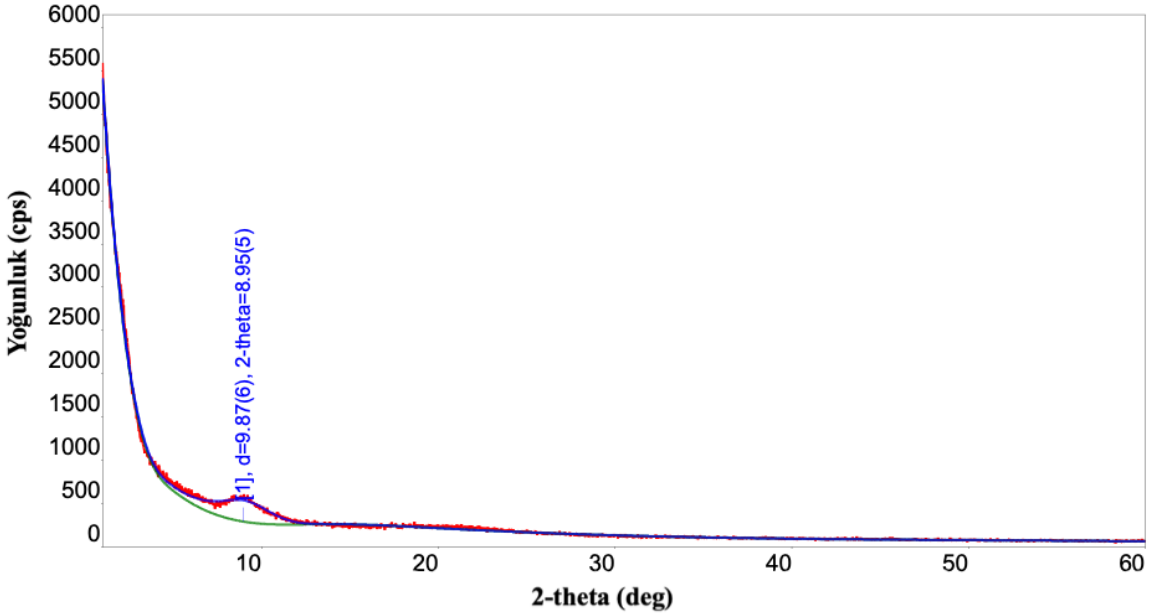
Şekil 6.46. AF adsorbanının XRD analizi sonucu



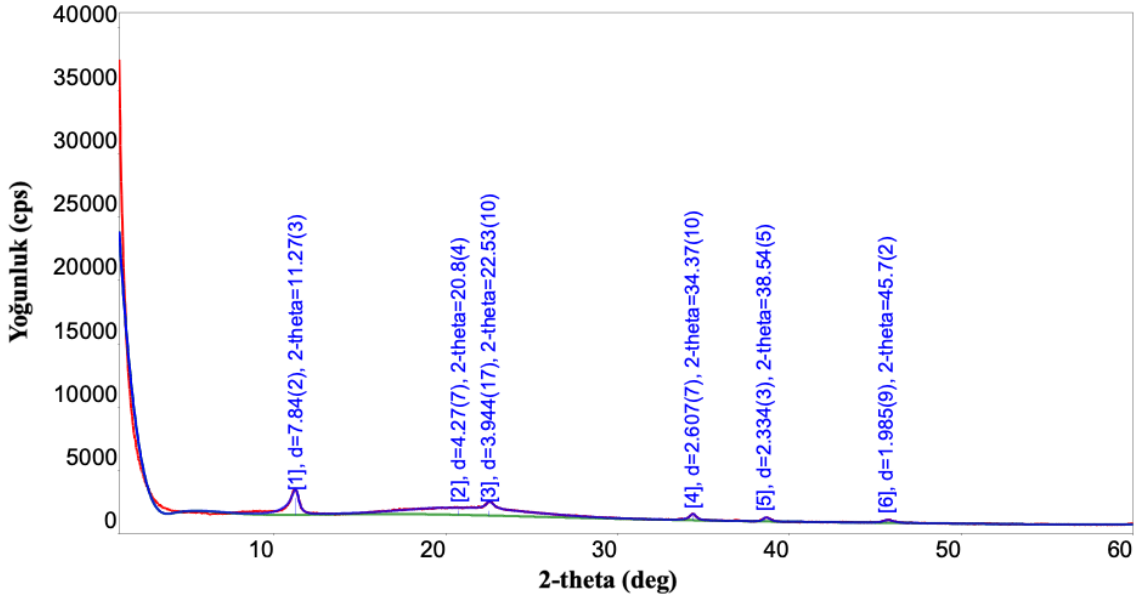
Şekil 6.47. AF-LDH adsorbanının XRD analizi sonucu



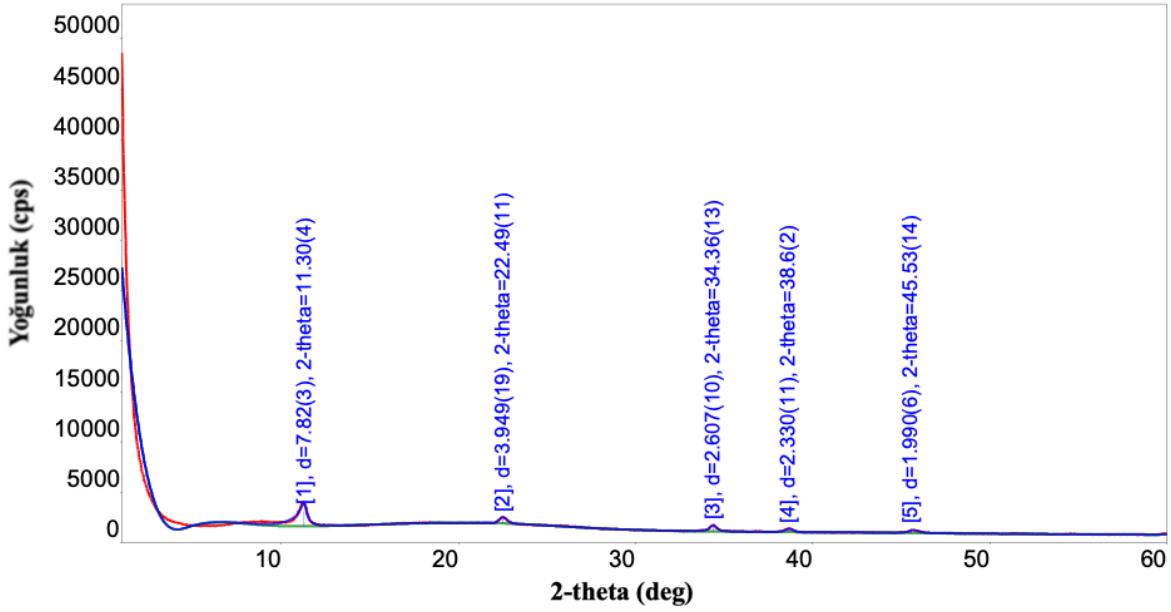
Şekil 6.48. AF-LDH-MB adsorbanının XRD analizi sonucu



Şekil 6.49. AF-LDH-MB-MWCNT adsorbanının XRD analizi sonucu



Şekil 6.50. CA-LDH-MB adsorbanının XRD analizi sonucu



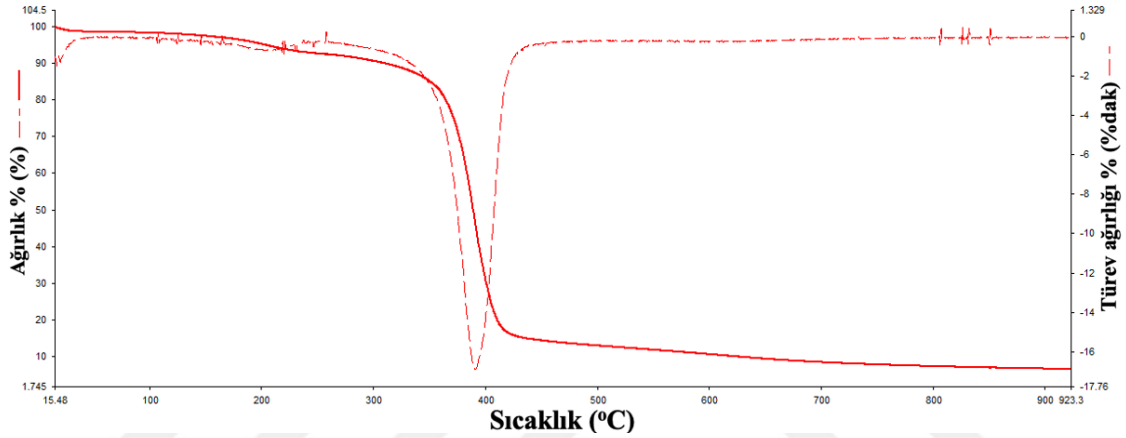
Şekil 6.51. CA-LDH-MB-MWCNT adsorbanının XRD analizi sonucu

Ni-Fe-LDH'nin tipik ayırt edici tepeleri, hidrotalsit benzeri düzlemlere benzeyen yaklaşık 2θ= 12.49º, 20.01º, 33.23º, 35.75º ve 40.23º'de görünür. MWCNT'lerin 2θ = 25.71º ve 43.27º'deki iki kırınım zirvesi, MWCNT'lerin altıgen yapısal formülünü açıklamaktadır. CA'nın karakteristik yapısı yaklaşık 2θ=20º'de ortaya çıkmaktadır. CA-Ni-FeLDH-MWCNT'nin XRD grafiği, bu bileşenlerin ana zirvelerini ortaya çıkardığı için mikroboncukların üç bileşeninin kombinasyonunu kanıtlamaktadır (Omer vd., 2023).

Şekil 6.46., 6.47., 6.48., 6.50., ve 6.51'de bulunan CA'nın karakteristik yapısı 2θ=20◦'de ortaya çıkmaktadır. Şekil 6.47., 6.50., ve 6.51'de Ni-Fe-LDH'nin varlığı, yaklaşık 2θ=12.49º, 20.01º, 33.23º, 35.75º ve 40.23º'de görünmektedir. MWCNT'lerin varlığı yaklaşık 2θ=43.27º'de görünmektedir. Şekil 6.48. ve 6.49'da piklerin gözükmemesin sebebi numunelerin yüksek miktarda nem içermesinden kaynaklanmaktadır.

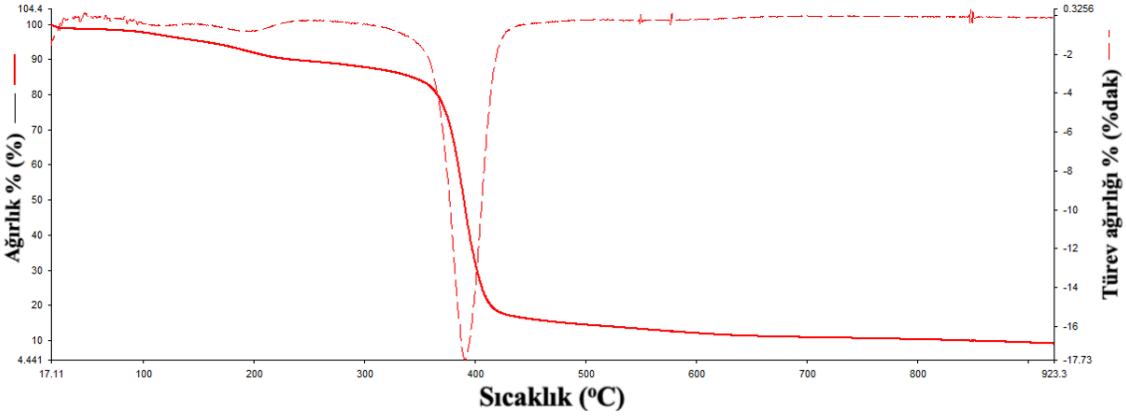
6.9.3. Termogravimetrik (TGA) analiz bulguları

Şekil 6.52., 6.53., 6.54., 6.55., 6.56. ve 6.57'de TGA analizi sonuçları verilmiştir.



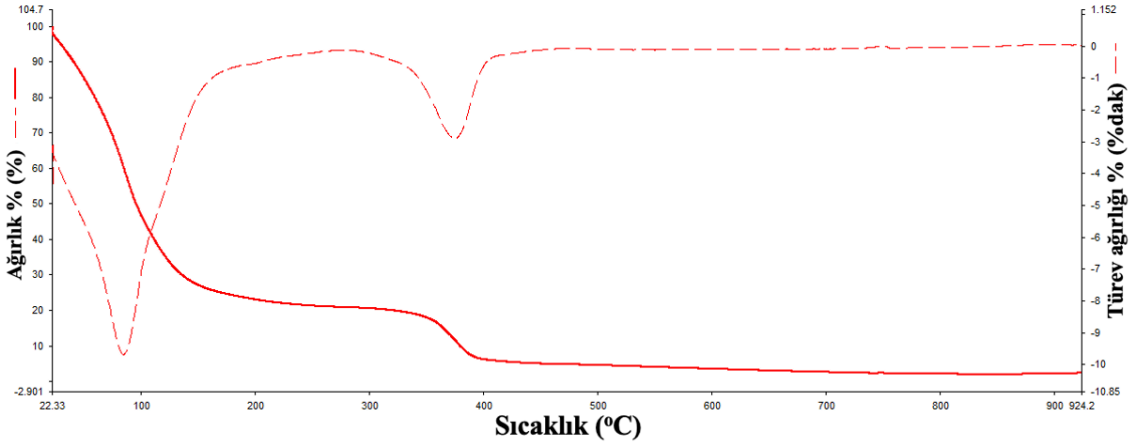
%Kayıp= 93.395%

Şekil 6.52. AF adsorbanının TGA analizi sonucu



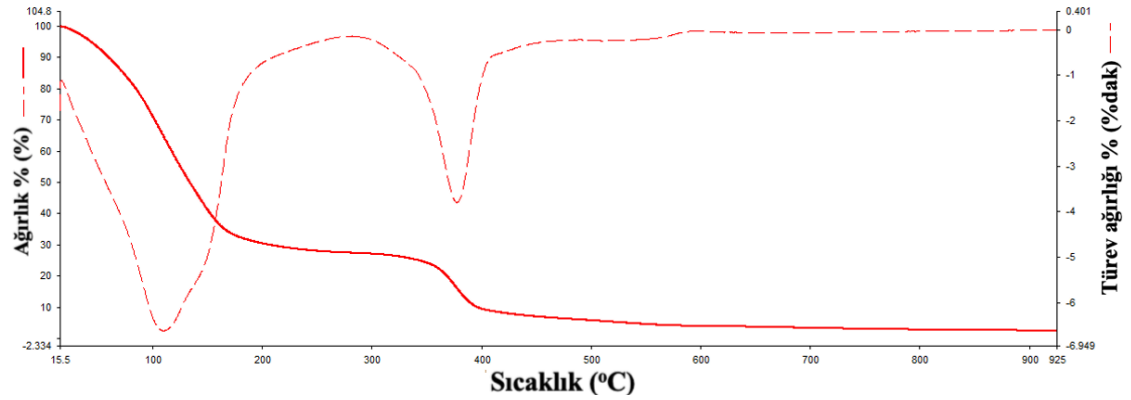
%Kayıp= 90.862%

Şekil 6.53. AF-LDH adsorbanının TGA analizi sonucu



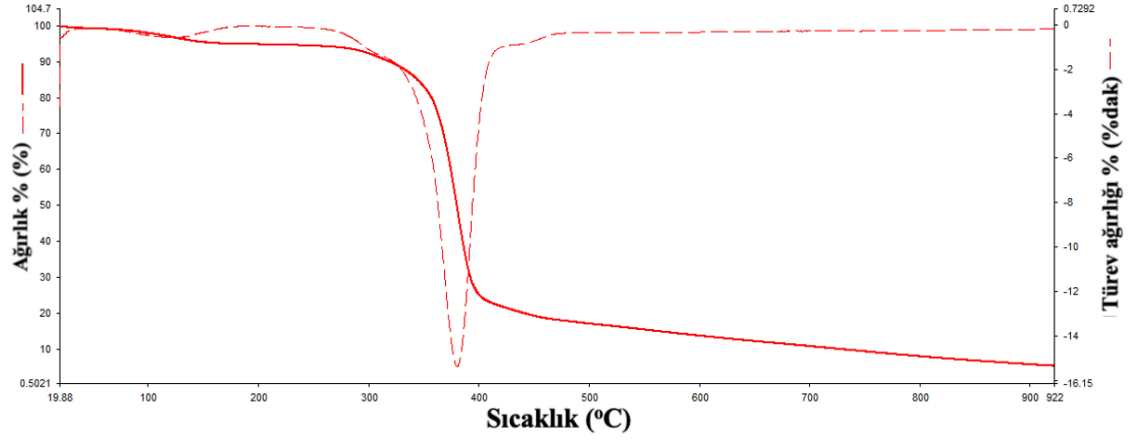
%Kayıp= 97.468%

Şekil 6.54. AF-LDH-MB adsorbanının TGA analizi sonucu



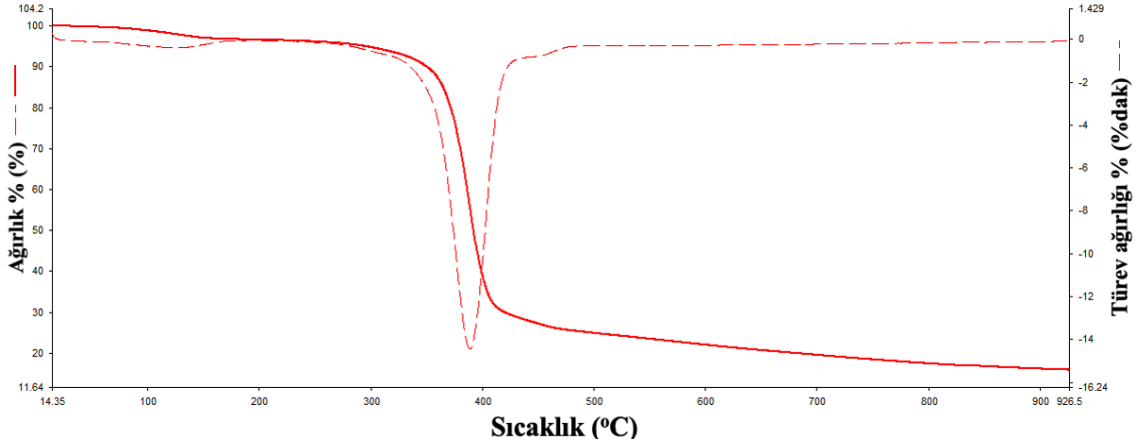
%Kayıp= 97.368%

Şekil 6.55. AF-LDH-MB-MWCNT adsorbanının TGA analizi sonucu



%Kayıp= 94.650%

Şekil 6.56. CA-LDH-MB adsorbanının TGA analizi sonucu



%Kayıp= 84.084%

Şekil 6.57. CA-LDH-MB-MWCNT adsorbanının TGA analizi sonucu

TGA eğrileri adsorbanların termal performansını göstermektedir. Analiz edilen adsorbanlarda 200 ºC'nin altında gözlemlenen ağırlık kaybı, ara katmandaki su moleküllerinin buharlaşmasından kaynaklanmaktadır. Ni-Fe-LDH içeren adsorbanlarda, 200 ºC'nin üzerindeki ağırlık kayıpları katmanlardaki dehidroksilasyona ek olarak ara katmandaki NO_3^- anyonlarının ayrışmasıyla açıklanabilir. MWCNT içeren adsorbanlarda 500 ºC'den önce oluşan kütle kayıpları; CO_2 üretmek için karbon iskeletinin yanmasından dolayı oluşmaktadır. Selüloz asetatın termal davranışı incelenecek olursa; 300-400 ºC arasındaki sıcaklıklarda yapısal zincirinin bozulmasından kaynaklı bir ağırlık kaybı meydana gelmektedir. 400-500 ºC'deki ağırlık kaybı, bozulmuş selüloz asetatın karbonizasyonundan kaynaklanmaktadır. Genel olarak adsorbanların yüksek termal kararlılığa sahip olduğu sonucuna varılabilir (Omer vd., 2023).

Şekil 6.52.-6.57'de 200 ºC'nin altında gözlemlenen ağırlık kaybı, su moleküllerinin buharlaşmasından kaynaklanmaktadır. 300-400 ºC arasındaki kayıplar selüloz asetatın yapısal zincirinin bozulmasından kaynaklanmaktadır. 400-500 ºC'deki ağırlık kaybı, bozulmuş selüloz asetatın karbonizasyonundan kaynaklanmaktadır. Şekil 6.54. ve 6.55'teki sonuçlara göre numunelerin yüksek miktarda nem içerdiği sonucuna varılabilir. Şekil 6.53.-6.57'deki Ni-Fe-LDH içeren adsorbanlarda, 200 ºC'nin üzerindeki ağırlık kayıpları NO_3^- anyonlarının ayrışmasıyla açıklanabilir. Şekil 6.55. ve 6.57'deki MWCNT içeren adsorbanlarda 500 ºC'den önce oluşan kütle kayıpları; karbon iskeletinin yanmasından dolayı oluşmaktadır.

6.9.4. Zeta potansiyeli analizi bulguları

Çizelge 6.29. ve 6.30'da adsorbanlar için sırasıyla pH=4 ve pH=2'deki zeta potansiyeli sonuçları verilmiştir.

Çizelge 6.29. Adsorbanların pH= 4'teki zeta potansiyeli değerleri

Adsorbanlar	Zeta Potansiyeli (mV)
AF	-6,1
AF-LDH	-6,6
AF-LDH-MB	9,8
AF-LDH-MB-MWCNT	-33,9
CA-LDH-MB	-30,3
CA-LDH-MB-MWCNT	-34,4

Çizelge 6.30. Adsorbanların pH= 2'deki zeta potansiyeli değerleri

Adsorbanlar	Zeta Potansiyeli (mV)
AF-LDH-MB-MWCNT	2,34
CA-LDH-MB-MWCNT	-1,4

pH değeri azaldıkça zeta potansiyeli değerlerinin artması düşük pH değerlerinde adsorbanların adsorpsiyon kapasitesinin daha yüksek olmasının bir göstergesidir. Asidik ortamda, pozitif yüklü adsorbanlar, anyonik Cr(VI) iyonlarını elektrostatik kuvvetler yoluyla çekmektedir. Bu bulgular, Cr(VI)'nın pH'a bağlı olarak değişen türlerde (asidik ortamda hidrojen kromat ($HCrO_4^-$) ve bazik ortamda kromat (CrO_4^{-2})) bulunmasıyla açıklanabilir. Bazik bir ortamda, adsorbanlar, kromatı (CrO_4^{-2}) iten negatif bir yük taşımaktadır. Ayrıca, bazik ortamdaki hidroksil gruplarının bolluğu Cr(VI) ile rekabet edecek ve onun adsorpsiyonunu engelleyecektir (Omer vd., 2023).

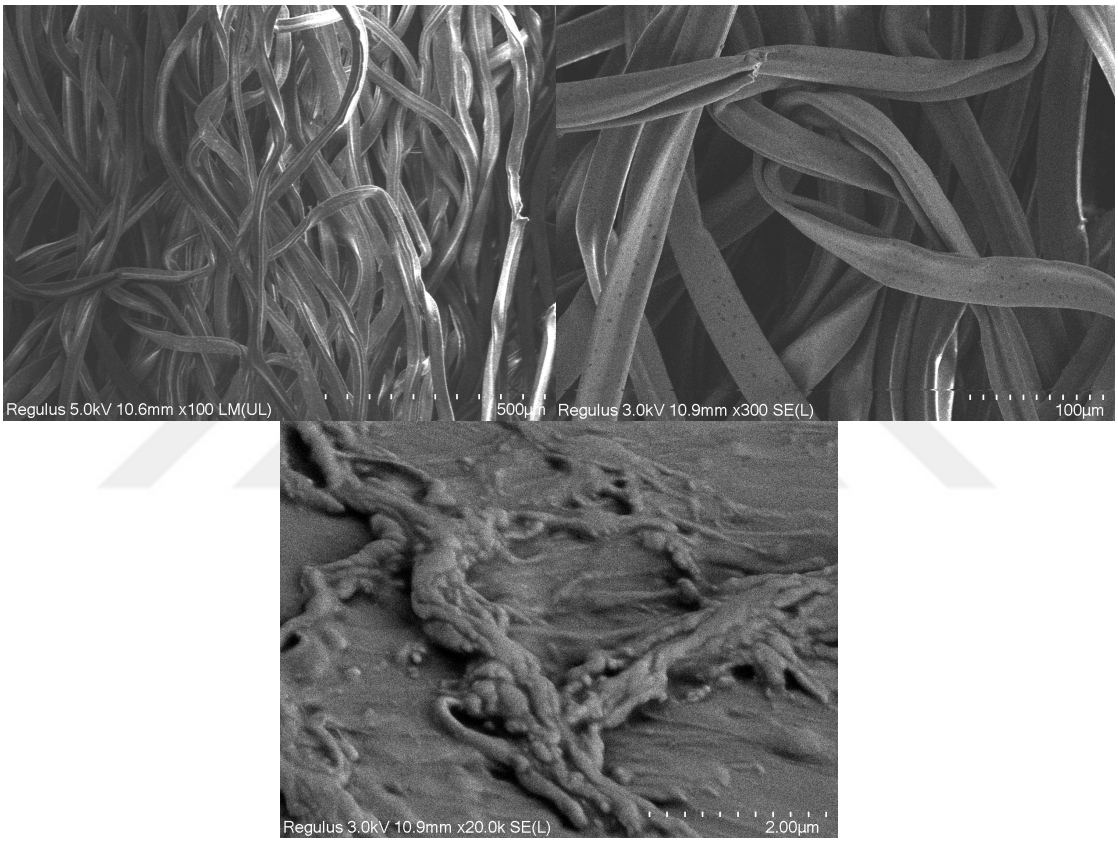
Yüzey yükü adsorpsiyon mekanizmasını anlamak için en önemli yönlerden biridir. Zeta potansiyeli sonuçları, yüksek asidik ortamda anyonik kirleticileri adsorplamak için daha uygun olduğunu ortaya koymaktadır (Omer vd., 2022).

Çizelge 6.29. ve 6.30'a göre pH değeri azaldıkça zeta potansiyeli değerlerinin artması düşük pH değerlerinde adsorbanların anyonik kirleticiler üzerinde daha iyi bir performans

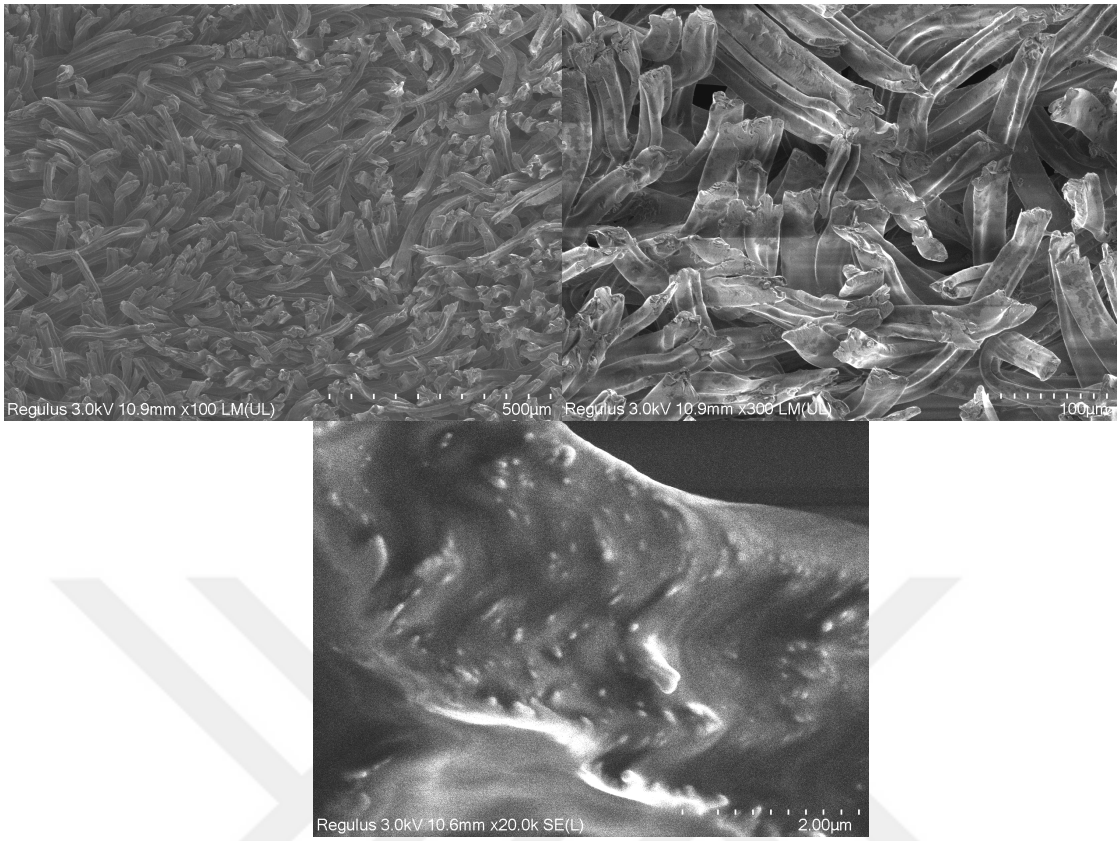
göstereceğinin belirtisidir. Asidik ortamda, adsorbanların zeta potansiyeli değerleri artmaktadır ve anyonik Cr(VI) iyonlarını elektrostatik kuvvetler yoluyla çekmektedir.

6.9.5. Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM) ve enerji dispersiv spektrum (EDS) analizi bulguları

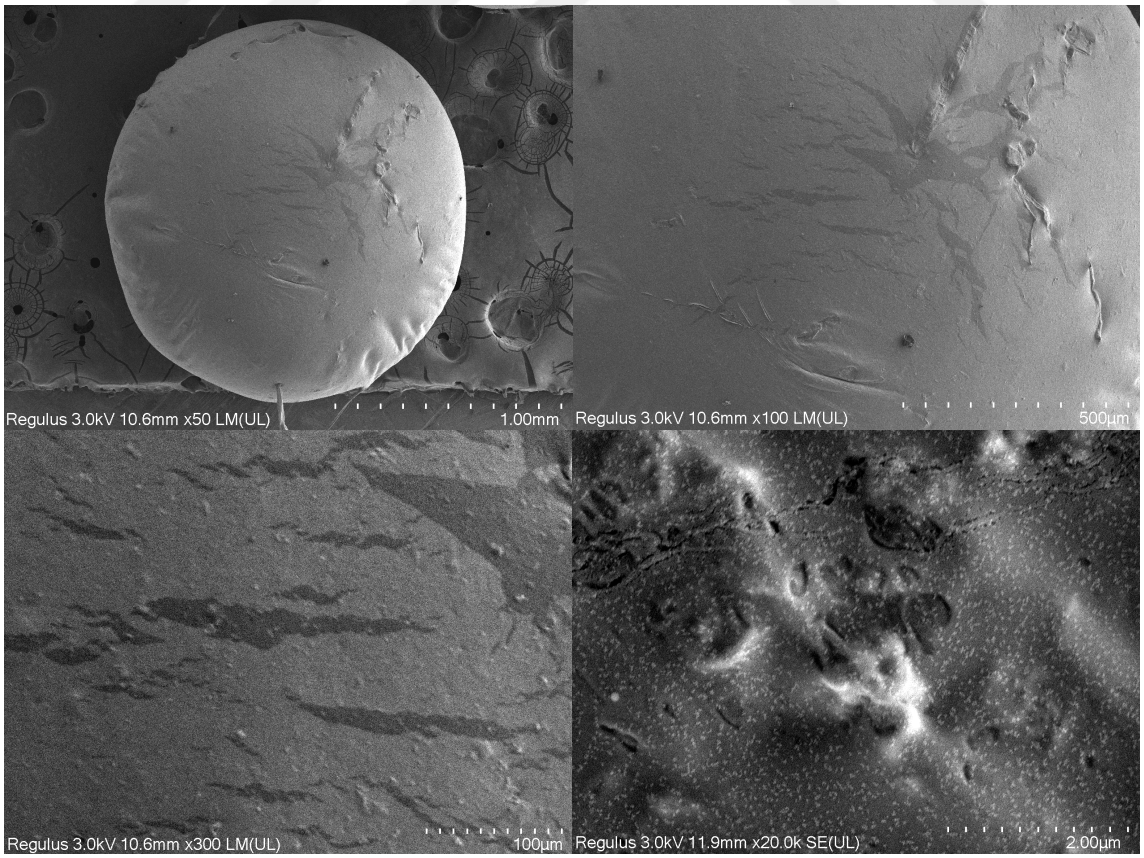
Şekil 6.58, 6.59., 6.60, 6.61., 6.62. ve 6.63'te adsorbanların SEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 6.64., 6.65., 6.66., 6.67., 6.68. ve 6.69'da EDS grafikleri ve Çizelge 6.31., 6.32., 6.33., 6.34., 6.35. ve 6.36'da EDS sonuçları verilmiştir.



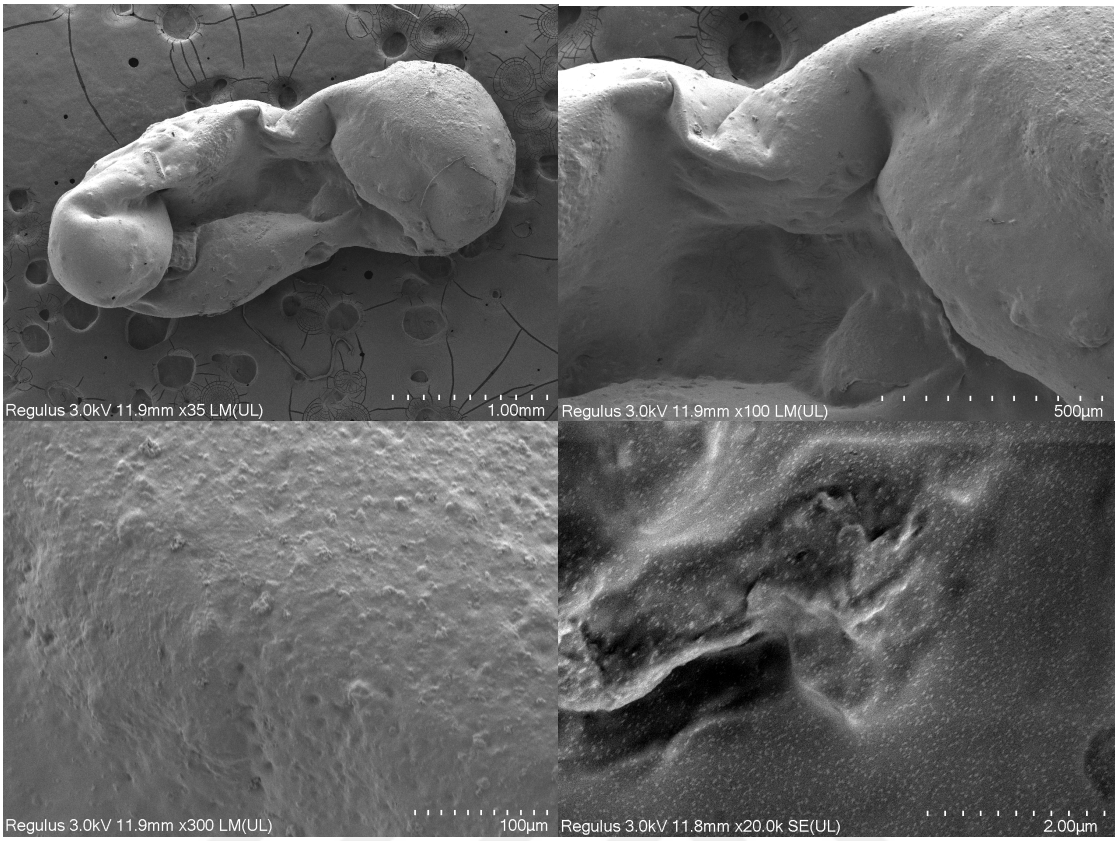
Şekil 6.58. AF adsorbanının SEM görüntüleri



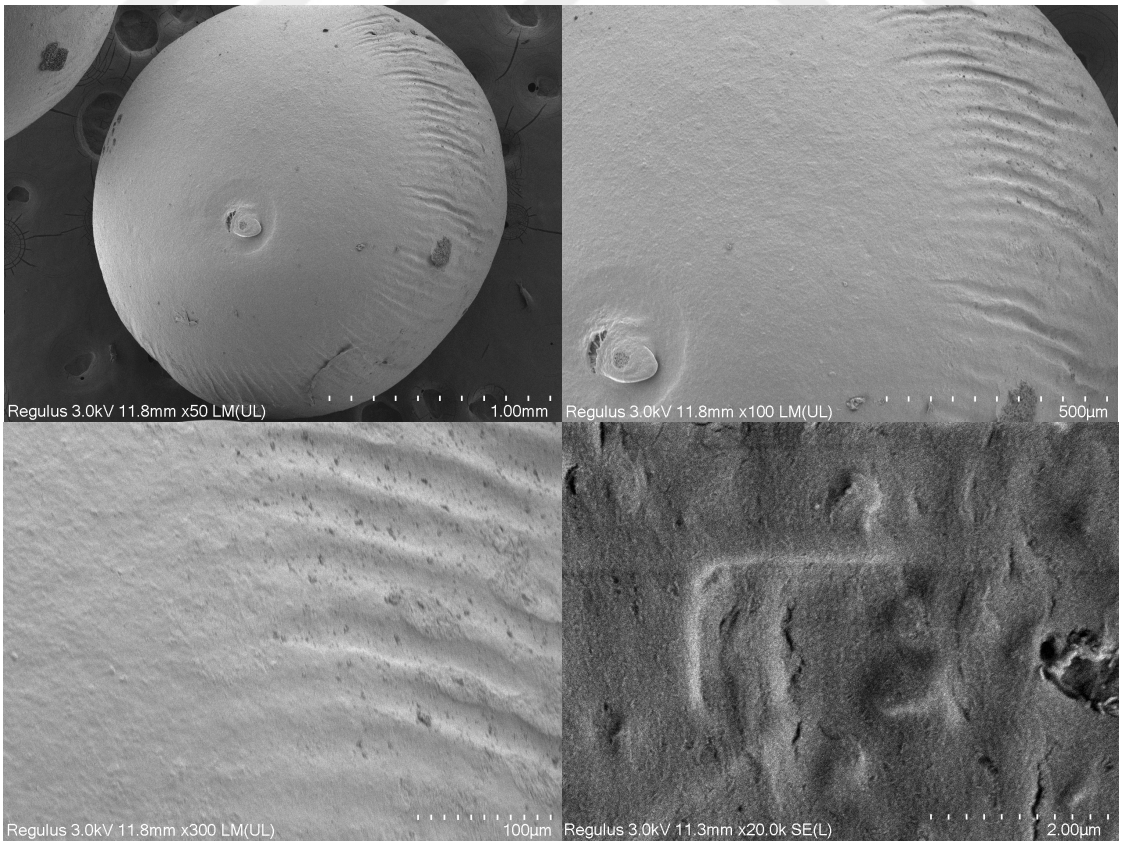
Şekil 6.59. AF-LDH adsorbanının SEM görüntüleri



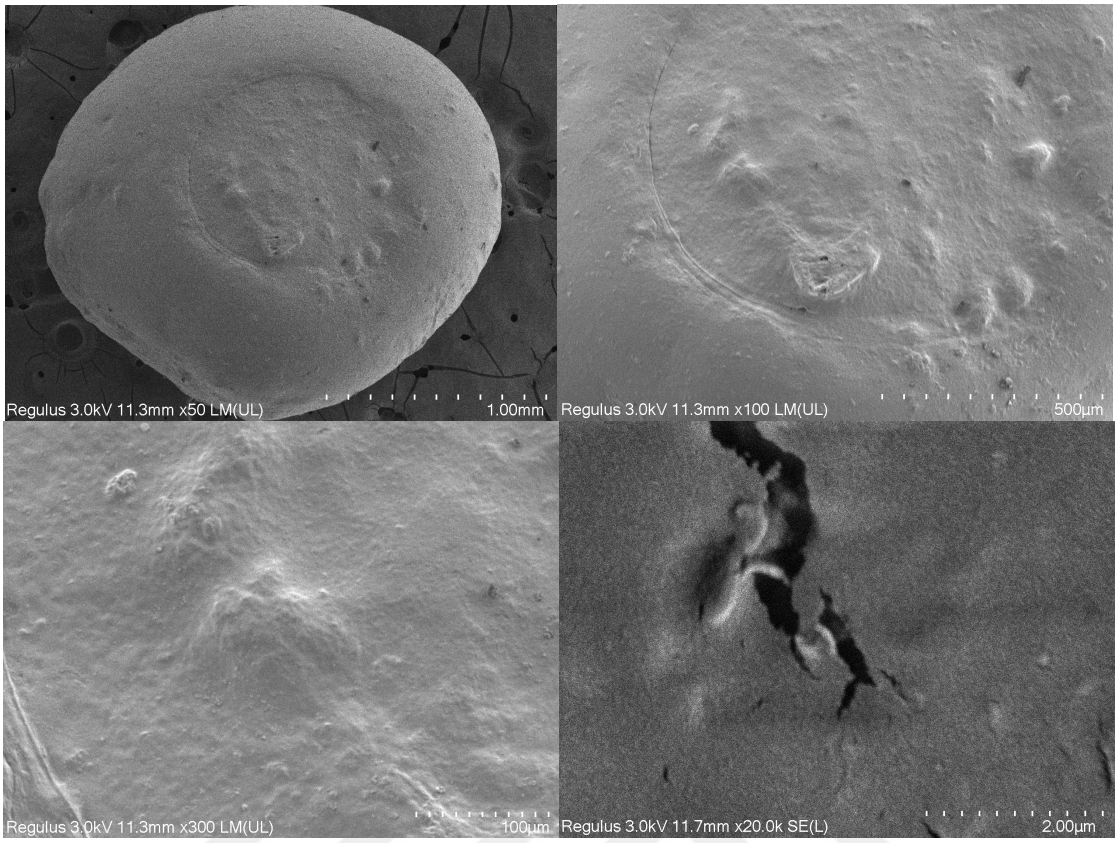
Şekil 6.60. AF-LDH-MB adsorbanının SEM görüntüleri



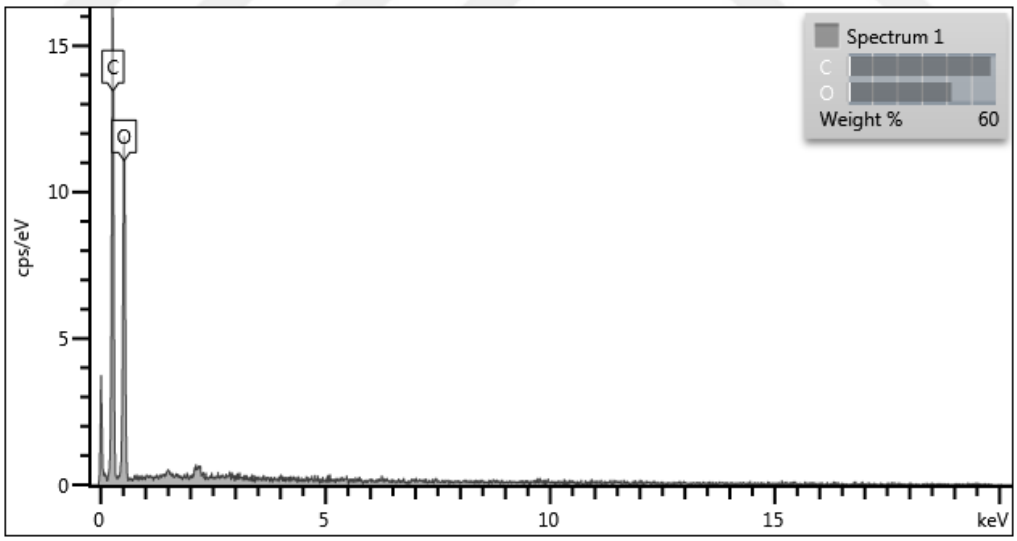
Şekil 6.61. AF-LDH-MB-MWCNT adsorbanının SEM görüntüleri



Şekil 6.62. CA-LDH-MB adsorbanının SEM görüntüleri



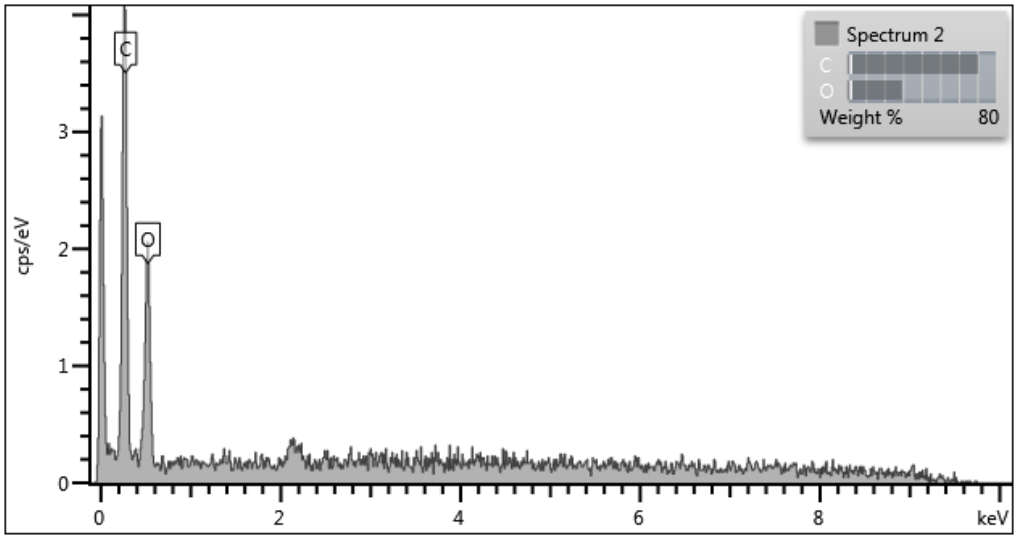
Şekil 6.63. CA-LDH-MB-MWCNT adsorbanının SEM görüntüleri



Şekil 6.64. AF adsorbanının EDS grafiği

Çizelge 6.31. AF adsorbanının EDS sonuçları

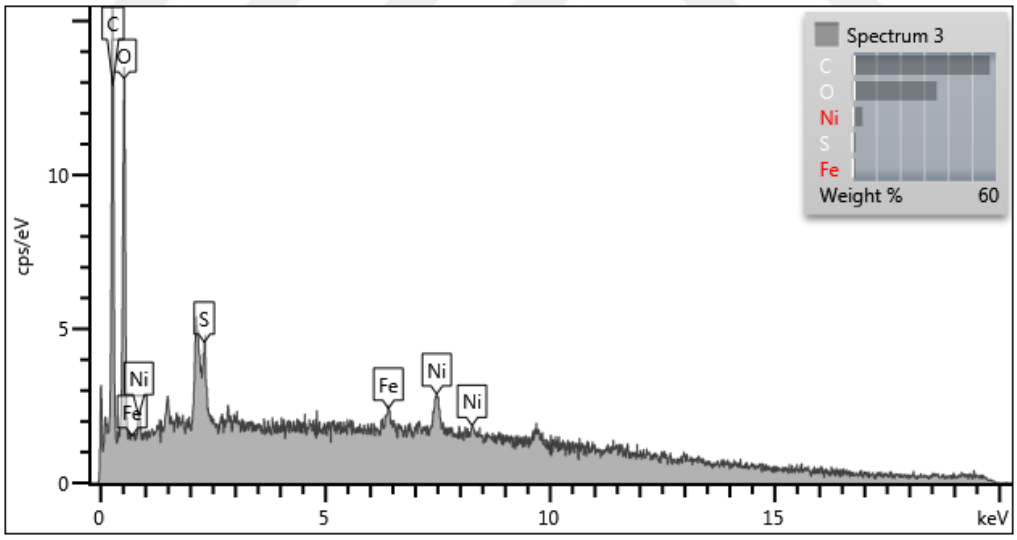
Element	Kütlece Oranı (%)	Kütlece Oranı (%) Sigma
C	57,89	0,98
O	42,11	0,98
Toplam	100,00	



Şekil 6.65. AF-LDH adsorbanının EDS grafiği

Çizelge 6.32. AF-LDH adsorbanının EDS sonuçları

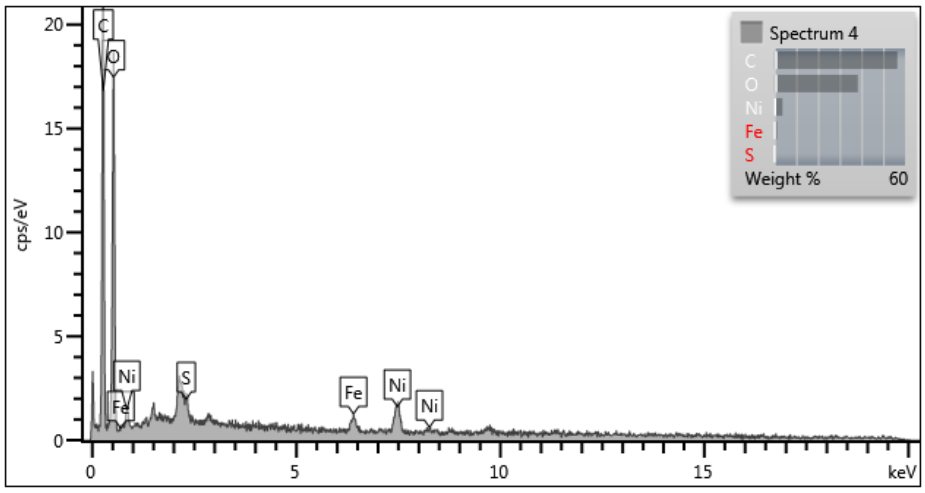
Element	Kütlece Oranı (%)	Kütlece Oranı (%) Sigma
C	70,29	2,12
O	29,51	2,12
Toplam	100,00	



Şekil 6.66. AF-LDH-MB adsorbanının EDS grafiği

Çizelge 6.33. AF-LDH-MB adsorbanının EDS sonuçları

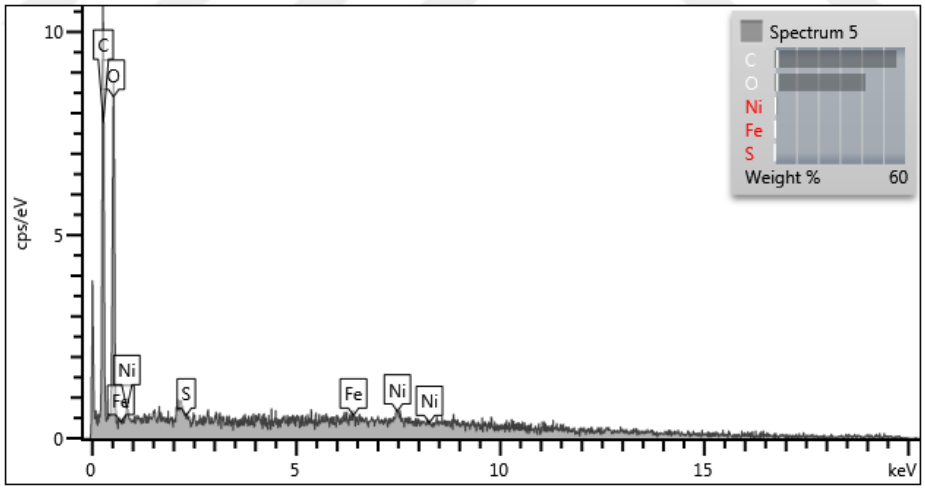
Element	Kütlece Oranı (%)	Kütlece Oranı (%) Sigma
C	57,48	1,00
O	35,34	0,94
S	1,53	0,13
Fe	1,30	0,28
Ni	4,35	0,43
Toplam	100,00	



Şekil 6.67. AF-LDH-MB-MWCNT adsorbanının EDS grafiği

Çizelge 6.34. AF-LDH-MB-MWCNT adsorbanının EDS sonuçları

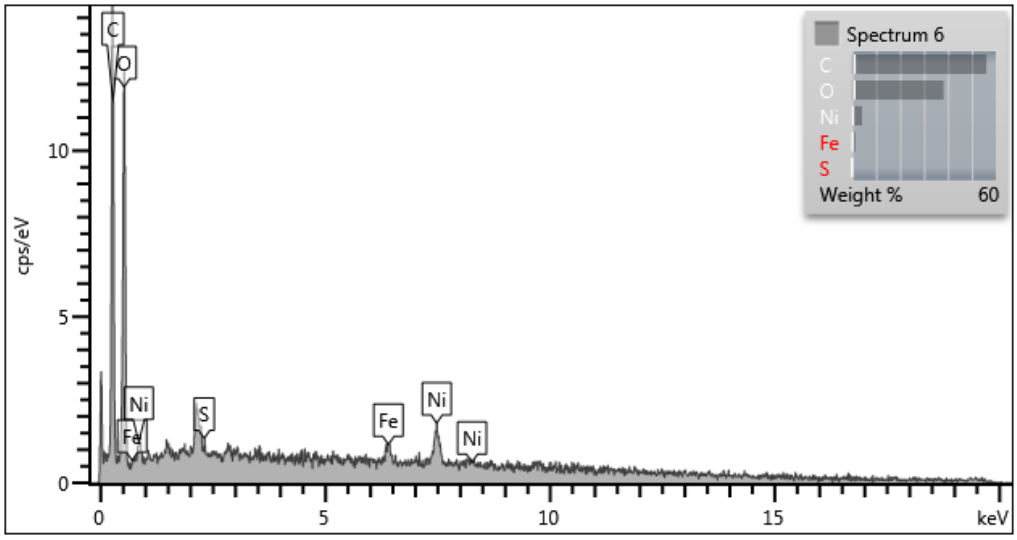
Element	Kütlece Oranı (%)	Kütlece Oranı (%) Sigma
C	56,45	0,85
O	38,27	0,82
S	0,47	0,08
Fe	1,19	0,16
Ni	3,63	0,26
Toplam	100,00	



Şekil 6.68. CA-LDH-MB adsorbanının EDS grafiği

Çizelge 6.35. CA-LDH-MB adsorbanının EDS sonuçları

Element	Kütlece Oranı (%)	Kütlece Oranı (%) Sigma
C	56,05	1,28
O	41,86	1,26
S	0,20	0,10
Fe	0,34	0,30
Ni	1,56	0,44
Toplam	100,00	



Şekil 6.69. CA-LDH-MB-MWCNT adsorbanının EDS grafiği

Çizelge 6.36. CA-LDH-MB-MWCNT adsorbanının EDS sonuçları

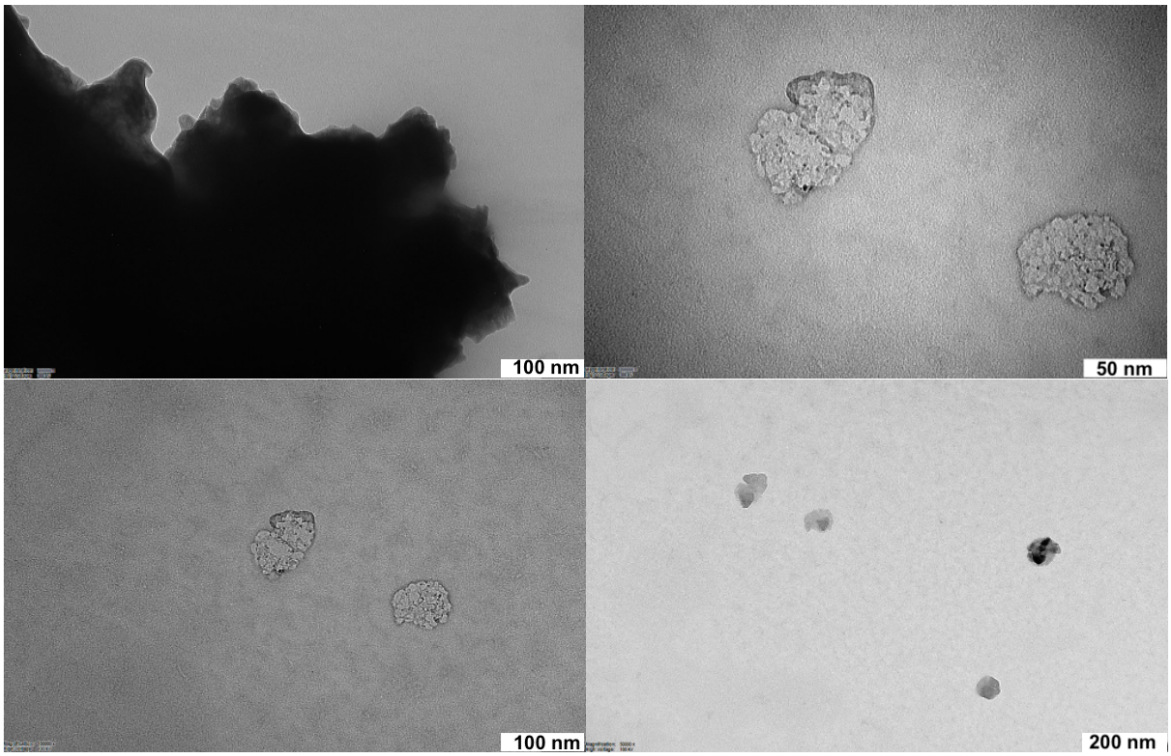
Element	Kütlece Oranı (%)	Kütlece Oranı (%) Sigma
C	56,03	1,04
O	38,20	1,00
S	0,23	0,19
Fe	1,41	0,24
Ni	4,13	0,39
Toplam	100,00	

Çizelge 6.31. ve 6.32. incelendiğinde karbon ve oksijen elementleri görülmektedir. Bu elementlerin varlığı selüloz asetatın yapısında karbon ve oksijen içermesinden kaynaklanmaktadır. Çizelge 6.32'de nikel ve demir elementlerinin varlığı gözükmemektedir ancak Şekil 6.65'teki piklerden elementlerin varlığı anlaşılabilir.

Çizelge 6.33. 6.34. 6.35. ve 6.36. incelendiğinde karbon, oksijen, kükürt, demir ve nikel elementleri görülmektedir. Kükürtün varlığı; selüloz asetatın dimetil sülfoksit içinde çözündürülerek hazırlanmasının bir sonucudur. Nikel ve demir elementlerinin mevcut olması ise adsorbanlar hazırlanırken nikel nitrat hekzahidrat ve demir nitrat nonahidrat kullanılmasıdır.

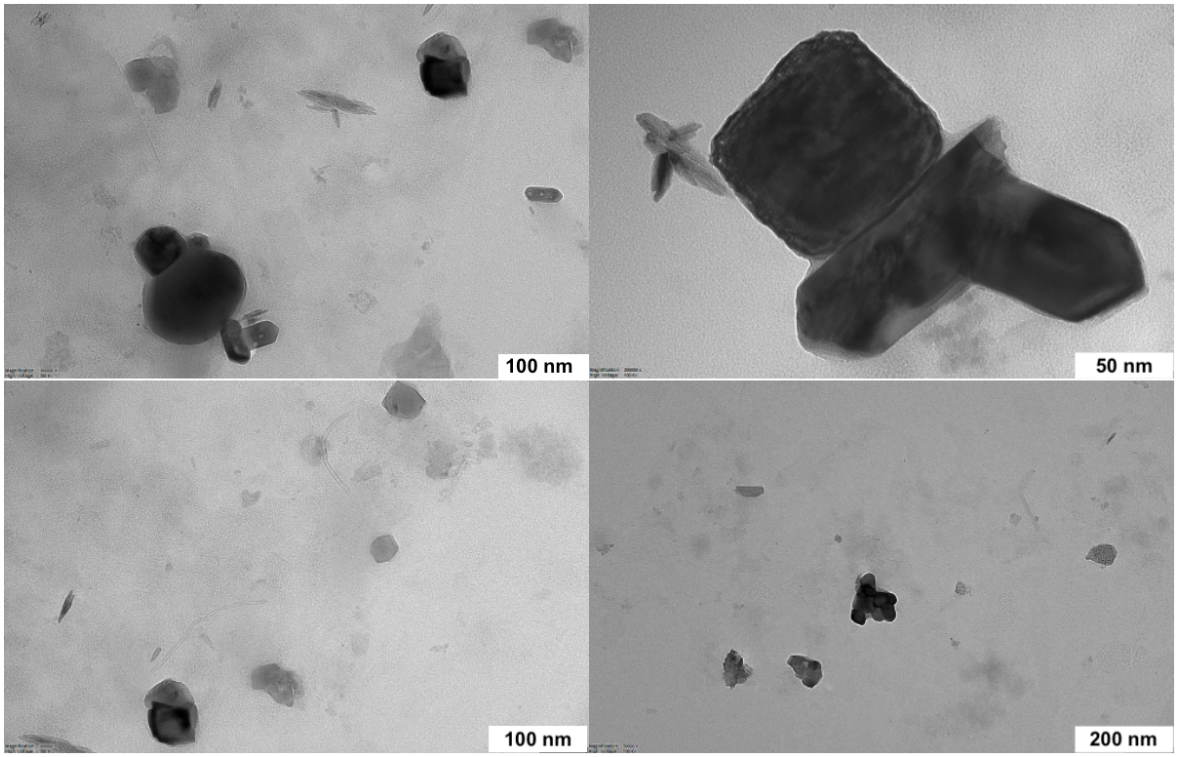
6.9.6. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) analizi bulguları

Şekil 6.70., 6.71., 6.72., 6.73., 6.74. ve 6.75'te adsorbanların TEM görüntüleri verilmiştir.



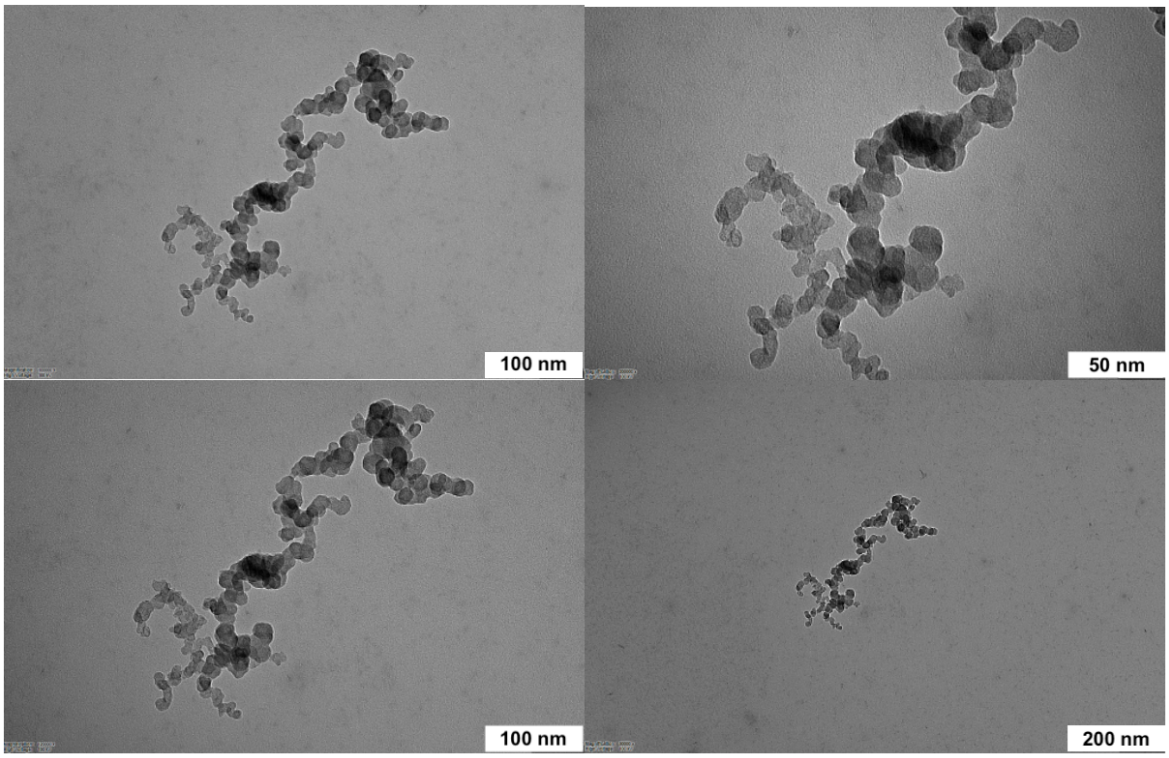
Şekil 6.70. AF adsorbanının TEM görüntüleri

Şekil 6.70'te gösterilen AF adsorbanı için TEM görüntüleri incelendiğinde, parçacıkların çoğunun küresel ve yarı yuvarlak olduğu gözlemlenebilir.



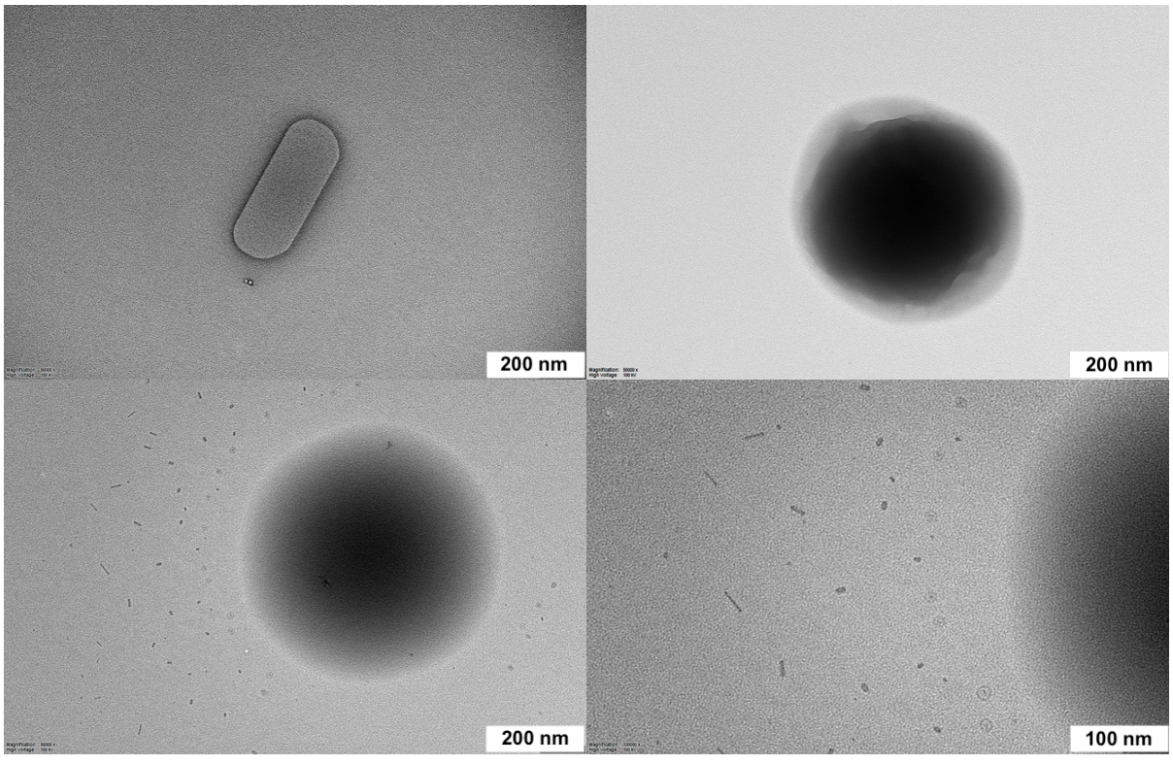
Şekil 6.71. AF-LDH adsorbanının TEM görüntüleri

Şekil 6.71'de gösterilen AF-LDH adsorbanı için TEM görüntüleri incelendiğinde, çubuk benzeri, küresel ve oval gibi düzensiz şekiller gözlemlenmiştir.



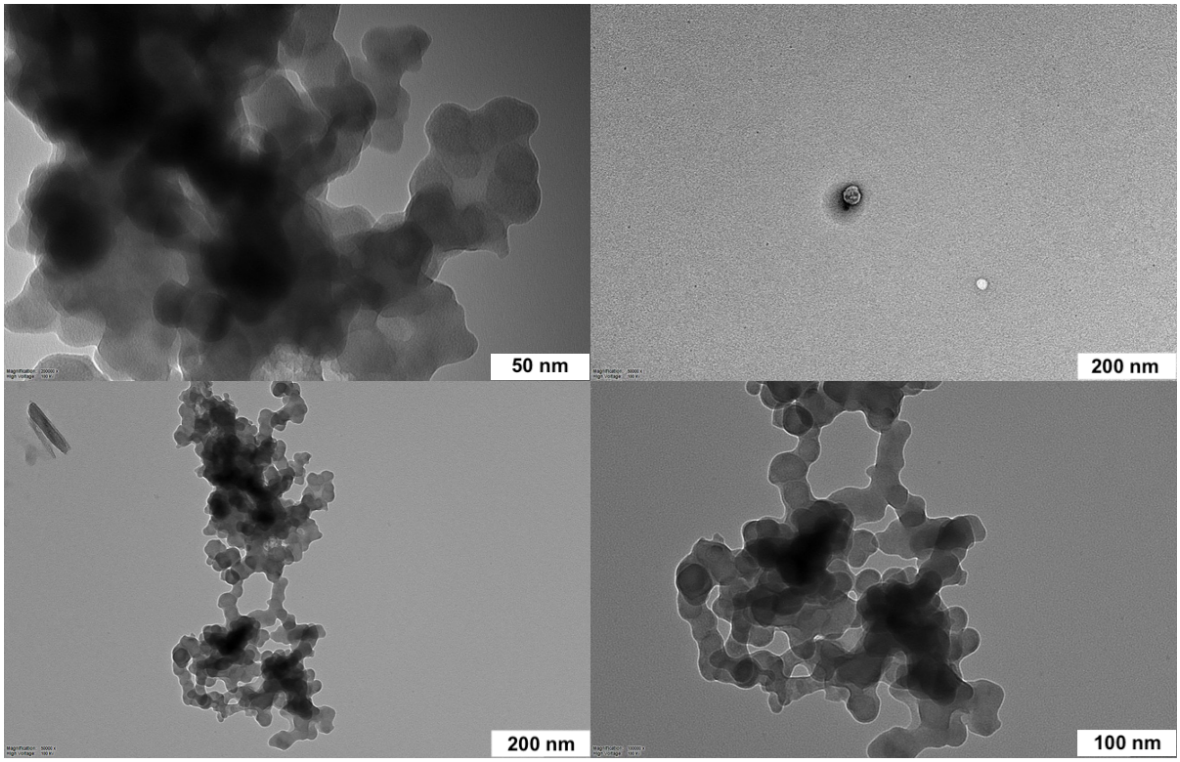
Şekil 6.72. AF-LDH-MB adsorbanının TEM görüntüleri

Şekil 6.72 ve 6.74'te gösterilen AF-LDH-MB ve CA-LDH-MB adsorbanları için TEM görüntüleri incelendiğinde, nanoküp ve altıgen şeklinde düzensiz yapıların olduğunu ortaya koymaktadır. Parçacık boyutlarının 1-100 nm arasında olması sentezlenen parçacıkların nano yapıda olduğunun bir göstergesidir (Adegoke vd., 2014).

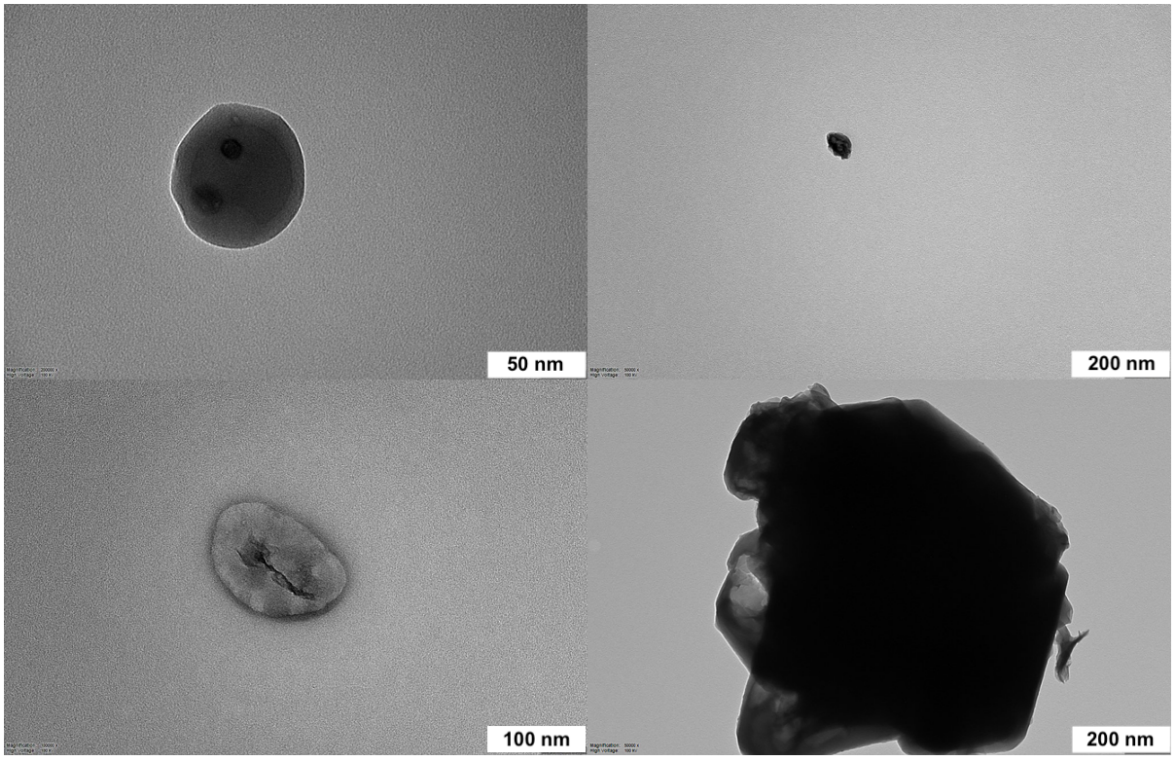


Şekil 6.73. AF-LDH-MB-MWCNT adsorbanının TEM görüntüleri

Şekil 6.73'te gösterilen AF-LDH-MB-MWCNT adsorbanı için TEM görüntüleri incelendiğinde, oval ve küre benzeri yuvarlak yapılar gözlemlenmektedir.



Şekil 6.74. CA-LDH-MB adsorbanının TEM görüntüleri



Şekil 6.75. CA-LDH-MB-MWCNT adsorbanının TEM görüntüleri

Şekil 6.75'te gösterilen CA-LDH-MB-MWCNT adsorbanı için TEM görüntüleri incelendiğinde, küre benzeri yuvarlak yapılar gözlemlenmektedir.

6.9.7. BET yüzey alanı ve gözeneklilik analizi bulguları

Çizelge 6.37'de adsorbanlara ait BET yüzey alanı ve gözeneklilik analiz sonuçları verilmiştir.

Çizelge 6.37. Adsorbanların BET yüzey alanı ve gözeneklilik analiz sonuçları

Adsorbanlar	BET Yüzey Alanı (m^2/g)	Toplam Gözenek Hacmi (cm^3/g)	Gözenek Çapı (nm)
AF	8,339	0,034	2,512
AF-LDH	18,23	0,028	2,805
CA-LDH-MB	20,23	0,099	2,239
CA-LDH-MB-MWCNT	34,25	0,224	2,509

Adsorbanların yüzey alanlarının belirlenmesi için çok noktalı yüzey alanı analizi uygulanmıştır. Adsorbanların Barret-Joyner-Halenda (BJH) modeli, N_2 adsorpsiyon izoterm tekniği ile toplam gözenek hacmi ve gözenek çapı belirlenmiştir. AF adsorbanı üzerine Ni-Fe-LDH eklenmesi ile BET yüzey alanının arttığı gözlemlenmektedir. CA-LDH-MB adsorbanı üzerine MWCNT'lerin eklenmesi ile BET yüzey alanı artmıştır.

7. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, sulu çözeltilerdeki Cr(VI) gideriminin sağlanması için atık sigara izmaritleri adsorban olarak değerlendirilmiştir. Atık filtreler hem ham haliyle hem de nikel-demir çift katmanlı hidroksitler (Ni-Fe-LDH) ve çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNT) ile modifiye edilerek Cr(VI) adsorpsiyon kapasiteleri belirlenmiştir. Ayrıca aynı işlemler adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması için selüloz asetat kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan 6 farklı adsorban (AF, AF-LDH, AF-LDH-MB, AF-LDH-MB-MWCNT, CA-LDH-MB, CA-LDH-MB-MWCNT) Cr(VI) giderimi için kullanılmış ve pH, temas süresi, başlangıç derişimi, sıcaklık gibi çeşitli parametrelerin etkisi araştırılmıştır. Adsorbanların maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 2,68; 2,70; 0,65; 1,54; 0,30 ve 0,71 mg/g olarak bulunmuştur.

Çözeltilerin pH değerleri azaldıkça adsorbanların adsorpsiyon kapasiteleri artmıştır. Bu durumun başlıca nedeni Cr(VI)'nın değişen pH değerlerinde farklı formlarda bulunmasıyla açıklanabilir.

Adsorpsiyon kinetiği çalışmaları için; temas sürelerinden elde edilen sonuçlara yalancı birinci dereceden kinetik model ve yalancı ikinci dereceden kinetik model uygulanmıştır. Adsorpsiyon kinetiği sonuçları incelendiğinde; AF, AF-LDH, CA-LDH-MB ve CA-LDH-MB-MWCNT adsorbanlarının yalancı ikinci dereceden kinetik modeline göre daha uyumlu olduğu sonucuna varılmıştır. AF-LDH-MB ve AF-LDH-MB-MWCNT adsorbanları için ise yalancı birinci dereceden kinetik model ile daha uyumlu bulunmuştur. Cr(VI)'nın adsorpsiyon süreci, fiziksel adsorpsiyona dayalı yalancı birinci dereceden kinetik model ve kimyasal adsorpsiyonun etkili olduğu yalancı ikinci dereceden kinetik model ile uyumludur.

Ayrıca deneylerden elde edilen sonuçlar Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine göre analiz edilmiştir. Tüm adsorbanlar Langmuir izoterm modeliyle daha iyi uyumlu çıkmıştır. Langmuir izoterm modeli adsorpsiyonun tek tabakalı ve homojen olduğunu varsaymaktadır.

Adsorpsiyon termodinamiği çalışmaları için 25, 35 45 ve 55 ^{o}C sıcaklıklarda deneyler yapılmıştır ve en uygun sıcaklık 25 ^{o}C olarak tespit edilmiştir. Tüm adsorbanlar için $\Delta H^0 < 0$ olarak bulunmuştur. Bu durum prosesin ekzotermik olduğunu ve düşük sıcaklıklardaki adsorpsiyon gideriminin daha fazla olduğunu göstermektedir. $\Delta S^0 < 0$ olması düzensizliğin az olduğunun göstergesidir. $\Delta G^0 > 0$ olması ise adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleşmediğini ve düşük sıcaklıklarda daha iyi bir performans göstereceğini belirtmektedir.

Adsorpsiyon kapasitesi en yüksek olan AF ve AF-LDH adsorbanlarının tekrar kullanılabilirliği test edilmiştir. Başlangıç derişimi 50 mg/L Cr(VI) olan çözeltiler için AF adsorbanın ilk kullanımda giderim verimi %51,50 iken ikinci kullanımda %7,54 üçüncü kullanımda ise %5,14'e düşmüştür. AF-LDH adsorbanın ilk kullanımda giderim verimi %43,10 iken ikinci kullanımda %5,50 üçüncü kullanımda ise %0,44'e düşmüştür. Düşük giderim verimleri sonucunda başlangıç derişimi 50 mg/L Cr(VI) olan çözeltiler için tekrar kullanıma uygun değildir ancak daha düşük başlangıç derişimlerindeki çözeltiler için kullanımı sağlanabilir.

Sonuç olarak atık sigara izmaritlerinin hiçbir kullanım alanının olmaması ve çevre kirliliğine yol açması gibi nedenler göz önünde bulundurularak sulu çözeltilerden kirleticilerin giderilmesi için kullanılabilir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Adegoke, H. I., AmooAdekola, F., Fatoki, O. S., Ximba, B. J., (2014), *Adsorption of Cr (VI) on synthetic hematite (α-Fe_2O_3) nanoparticles of different morphologies,* Korean Journal of Chemical Engineering, 31, 142-154. DOI: 10.1007/s11814-013-0204-7

Amin, M. T., Alazba, A. A., Shafiq, M., (2023), *NiFe-Layered Double Hydroxide Nanocomposites with Functionalized Bentonite Clay to Attenuate Lead Ions in Wastewater: Isothermal and Kinetic Studies*, Water Air Soil Pollution, 234(7), 430. https://doi.org/10.1007/s11270-023-06460-z

Anastopoulos, I., & Kyzas, G. Z., (2016), *Are the thermodynamic parameters correctly estimated in liquid-phase adsorption phenomena,* Journal of Molecular Liquids, 218, 174-185. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.02.059

Aoki, D., Teramoto, Y., Nishio, Y., (2007), *SH-containing cellulose acetate derivatives: preparation and characterization as a shape memory-recovery material,* Biomacromolecules, 8(12), 3749-3757. DOI: 10.1021/bm7006828

Araújo, T., Bernardo, G., Mendes, A., (2020), *Cellulose-based carbon molecular sieve membranes for gas separation: a review,* Molecules, 25(15), 3532. https://doi.org/10.3390/molecules25153532

Bahgat, M., Farghali, A. A., El Rouby, W. M. A., Khedr, M. H., (2011), *Synthesis and modification of multi-walled carbon nano-tubes (MWCNTs) for water treatment applications,* Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 92(2), 307-313. https://doi.org/10.1016/j.jaap.2011.07.002

Barrera-Díaz, C. E., Lugo-Lugo, V., Bilyeu, B., (2012), *A review of chemical, electrochemical and biological methods for aqueous Cr (VI) reduction*, Journal of hazardous materials, 223, 1-12. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.04.054

Bodhankar, P. M., Sarawade, P. B., Singh, G., Vinu, A., Dhawale, D. S., (2021), *Recent advances in highly active nanostructured Ni-Fe-LDH catalyst for electrochemical water splitting,* Journal of Materials Chemistry A, 9(6), 3180-3208. https://doi.org/10.1039/D0TA10712C

Burakov, A. E., Galunin, E. V., Burakova, I. V., Kucherova, A. E., Agarwal, S., Tkachev, A. G., Gupta, V. K., (2018), *Adsorption of heavy metals on conventional and nanostructured materials for wastewater treatment purposes,* Ecotoxicology and environmental safety, 148, 702-712. https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.11.034

Çalgan, E., (2023), *Fonksiyonalize Çok Duvarlı Karbon Nanotüpler Kullanılarak Sulu Çözeltilerden Metil Viyolet ve Bakır Giderimi,* Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü 217 s. YÖK Ulusal Tez Merkezi. https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/TezGoster?key=nLNfCsWgUluh5T2iyudShtliei7gGkAajinbrF09S9HiHDoo1lmaZuc4HhgtcS8f

KAYNAKLAR DİZİNİ

Chai, W. S., Cheun, J. Y., Kumar, P. S., Mubashir, M., Majeed, Z., Banat F., Ho S., Show P. L., (2021), *A review on conventional and novel materials towards heavy metal adsorption in wastewater treatment application,* Journal of Cleaner Production, 296, 126589. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126589

Chen, T., Da, T., Ma, Y., (2021), *Reasonable calculation of the thermodynamic parameters from adsorption equilibrium constant,* Journal of Molecular Liquids, 322, 114980. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114980

Cheng, S. Y., Show, P. L., Lau, B. F., Chang, J. S., Ling T. C., (2019), *New prospects for modified algae in heavy metal adsorption,* Trends in biotechnology, 37(11), 1255-1268. DOI: 10.1016/j.tibtech.2019.04.007

Çınar F., (2021), *Adsorpsiyon İzoterm Modelleri ve Kinetiklerinin Araştırılması, Araştırma Projesi,* Kastamonu Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü 17 s. https://www.researchgate.net/publication/348975954_Adsorpsiyon_Izoterm_Modelleri_ve_Kinetiklerinin_Arastirilmasi Erişim Tarihi: 03.04.2024.

Da Silva, D. J., Rosa, D. S., (2022), *Chromium removal capability, water resistance and mechanical behavior of foams based on cellulose nanofibrils with citric acid,* Polymer, 253, 125023. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2022.125023

Demiral Y., (2017), *Atıksulardan Ayçiçeği Tablası Kullanılarak Adsorpsiyon Yöntemiyle Cr(VI) Giderimi,* Doktora Tezi, ESOGÜ Fen Bilimleri Enstitüsü 134 s. YÖK Ulusal TezMerkezi.https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/TezGoster?key=q3d9QtLoVA2OMExHSkJpQIr0F_h_JXye9enCZnWsunO-kOuHHcbgKfJstHKWNnk

Erdem, Ö. F., (2021), *Biyokütleden aktif karbon üretimi ve adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi* Yüksek Lisans Tezi, ESOGÜ Fen Bilimleri Enstitüsü 145 s. YÖK Ulusal TezMerkezi.https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/TezGoster?key=tqUiYt63sTQLTpozMJ92QuBjpahfsTX207o-e_Nojy1RYEUUIeldX0Suj6O9ypPB

Douglass, E. F., Avci, H., Boy, R., Rojas, O. J., Kotek, R., (2018), *A review of cellulose and cellulose blends for preparation of bio-derived and conventional membranes, nanostructured thin films, and composites,* Polymer Reviews, 58(1), 102-163. DOI:10.1080/15583724.2016.1269124

Fazlzadeh, M., Rahmani, K., Zarei, A., Abdoallahzadeh, H., Nasiri, F., Khosravi, R., (2017), *A novel green synthesis of zero valent iron nanoparticles (NZVI) using three plant extracts and their efficient application for removal of Cr (VI) from aqueous solutions,* Advanced Powder Technology, 28(1), 122-130. https://doi.org/10.1016/j.apt.2016.09.003

Ge, Y., Li, Z., Xiao, D., Xiong, P., Ye, N., (2014), *Sulfonated multi-walled carbon nanotubes for the removal of copper (II) from aqueous solutions,* Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 20(4), 1765-1771. DOI:10.1016/j.jiec.2013.08.030

KAYNAKLAR DİZİNİ

Gheju, M., Balcu, I., Mosoarca, G., (2016), *Removal of Cr (VI) from aqueous solutions by adsorption on MnO_2,* Journal of Hazardous Materials, 310, 270-277. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.02.042

Ho, S., (2022), *Low-cost adsorbents for the removal of phenol/phenolics, pesticides, and dyes from wastewater systems:* A review, Water, 14(20), 3203. https://doi.org/10.3390/w14203203

Hu, H., Wageh, S., Al-Ghamdi, A. A., Yang, S., Tian, Z., Cheng, B., Ho, W., (2020), *NiFe-LDH nanosheet/carbon fiber nanocomposite with enhanced anionic dye adsorption performance,* Applied Surface Science, 511, 145570. DOI:10.1016/j.apsusc.2020.145570

Huang, S., Ouyang, T., Chen, J., Wang, Z., Liao, S., Li, X., Liu, Z. Q., (2022), *Synthesis of nickel–iron layered double hydroxide via topochemical approach: Enhanced surface charge density for rapid hexavalent chromium removal,* Journal of Colloid and Interface Science, 605, 602-612. DOI: 10.1016/j.jcis.2021.07.091

Ji, F., Li, C., Tang, B., Xu, J., Lu, G., Liu, P., (2012), *Preparation of cellulose acetate/zeolite composite fiber and its adsorption behavior for heavy metal ions in aqueous solution,* Chemical Engineering Journal, 209, 325-333. https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.08.014

Karamipour, A., Parsi, P. K., Zahedi, P., Moosavian, S. M. A., (2020), *Using Fe_3O_4-coated nanofibers based on cellulose acetate/chitosan for adsorption of Cr (VI), Ni (II) and phenol from aqueous solutions,* International journal of biological macromolecules, 154, 1132-1139. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.11.058

Karanfil E., (2017), *Sulu Çözeltilerden Meyve Posası İle Boyar Maddelerin Adsorpsiyon Yöntemi ile Gideriminin İncelenmesi,* Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü 132 s. YÖK Ulusal Tez Merkezi. https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/TezGoster?key=RrI-Krk3A-RkF4YfHofuk1e0xVZJNz1i-sbChojbCYdyRx3OZsP8hC2b7AEbyn7V

Kösoğlu E., (2023), *Adsorptıon Of Cr(VI) Ions in Wastewaters on Hydrothermally Synthesızed Chıtosan/Polyvınyl Alcohol Beads In Continuous Systems,* Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü 67 s. YÖK Ulusal Tez Merkezi.https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/TezGoster?key=a0OMTmEd_3mfOBxT8SiBTNmUuTwgcLoLqN06zagmzFJvl7L-Sew1_VEATQUoKdTG

Lima, E. C., Hosseini-Bandegharaei, A., Moreno-Piraján, J. C., Anastopoulos, I., (2019), *A critical review of the estimation of the thermodynamic parameters on adsorption equilibria, Wrong use of equilibrium constant in the Van't Hoof equation for calculation of thermodynamic parameters of adsorption,* Journal of Molecular Liquids, 273, 425-434. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.10.048

KAYNAKLAR DİZİNİ

Liu, Y., Huang, H., Huo, P., Gu, J., (2017), *Exploration of zwitterionic cellulose acetate antifouling ultrafiltration membrane for bovine serum albumin (BSA) separation,* Carbohydrate Polymers, 165,266-275. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.02.052

Luo, C., Tian, Z., Yang, B., Zhang, L., & Yan, S., (2013), *Manganese dioxide/iron oxide/acid oxidized multi-walled carbon nanotube magnetic nanocomposite for enhanced hexavalent chromium removal,* Chemical Engineering Journal, 234, 256-265. https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.08.084

Luo, D., Hu, S. Z., Huang, T., Zhang, N., Lei, Y. Z., Wang, Y., (2021), *Electrospun cellulose acetate/polyethylenimine porous fibers toward highly efficient removal of Cr(VI),* ACS Applied Polymer Materials, 4(11), 7945-7957. https://doi.org/10.1021/acsapm.1c00836

Mohan, D., Pittman Jr, C. U., (2006), *Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri-and hexavalent chromium from water,* Journal of hazardous materials, 137(2), 762-811. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.06.060

Narin, İ., Sürme, Y., Soylak, M., Dogan, M., (2006), *Speciation of Cr(III) and Cr(VI) in environmental samples by solid phase extraction on Ambersorb 563 resin,* Journal of Hazardous Materials. 136 (3), p.579-584. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.12.034

Okumuş, Z., Doğan, T., (2019), *Biyodizeldeki Suyun Reçine ile Uzaklaştırılması: Adsorpsiyon İzotermi, Kinetiği ve Termodinamik İncelemesi,* Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi Sayı 15, s. 561-570. https://doi.org/10.31590/ejosat.535977

Omer, A. M., Abd El-Monaem, E. M., Eltaweil, A. S.,(2022), *Novel reusable amine-functionalized cellulose acetate beads impregnated aminated graphene oxide for adsorptive removal of hexavalent chromium ions,* International Journal of Biological Macromolecules, 208, 925-934. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.03.187

Omer, A. M., Elgarhy, G. S., El-Subruiti, G. M., Abd El-Monaem, E. M., & Eltaweil, A. S., (2023), *Construction of efficient Ni-FeLDH@ MWCNT@ Cellulose acetate floatable microbeads for Cr (VI) removal: Performance and mechanism,* Carbohydrate Polymers, 311, 120771. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2023.120771

Özsoy M., (2019), *Adsorbsiyon Yöntemi İle Sulu Ortamlarda Cu(II) ve Cr(III) İyonlarının Gideriminde Adsorban Olarak Midye (Mytilus Edulis) Kabuğu Kullanımının Araştırılması,* Yüksek Lisans Tezi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü 105 s. YÖK Ulusal Tez Merkezi. https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/TezGoster?key=vjszP7PzV0HebcjFEvDfwOpiugftjgPL7PSXsNaYl_URoYbghyZfL_Ozk4lZKzwO

KAYNAKLAR DİZİNİ

Rashed, M. N., (2013), *Adsorption technique for the removal of organic pollutants from water and wastewater,* Organic pollutants-monitoring, risk and treatment, 7, 167-194.

Sankaran, R., Show, P. L., Ooi, C. W., Ling, T. C., Shu-Jen, C., Chen, S. Y., Chang, Y. K., (2020), *Feasibility assessment of removal of heavy metals and soluble microbial products from aqueous solutions using eggshell wastes,* Clean Technologies and Environmental Policy, 22, 773-786. https://doi.org/10.1007/s10098-019-01792-z

Sayid, D., (2018), *Polivinil alkol ve karbon nanotüp ile modifiye edilen kitosan kullanılarak atık sulardan Cr(VI) giderimi,* Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü 83 s. YÖK Ulusal Tez Merkezi. https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/TezGoster?key=aEzj_IdWAsjiSAfK3qwrBhohvRst0Yb9_VmCyL4FwjZUSJ47NfeDxx7PcvRKa0Np

Sezgin S., (2014), *Şeker Fabrikası Filtre Atığı Kullanılarak, Adsorpsiyonla Sulu Çözeltilerden Cr(VI) ve Remazol Black B'nin Giderimi,* Yüksek Lisans Tezi, ESOGÜ Fen Bilimleri Enstitüsü 116 s. YÖK Ulusal Tez Merkezi. https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/TezGoster?key=48XPj7KKQhKUgntkUiKO3LNT-VhEUZOuDpyGRna-B9NSzwZUj4Woa4iS8nCWp3Uk

Sharma, P. R., Sharma, S. K., Lindström, T., Hsiao, B. S., (2020), *Nanocellulose-enabled membranes for water purification: perspectives,* Advanced Sustainable Systems, 4(5), 1900114. https://doi.org/10.1002/adsu.201900114

Standart methods for the examination of water and waste water, (1985), 16th Edition, APHA, AWWA, WPCF.

Syamani, F.A., (2020), *Cellulose-based membrane for adsorption of dye in batik industry wastewater,* Int. J. Hydrol. 4, 281–283. https://doi.org/10.15406/ ijh.2020.04.00255. DOI:10.15406/ijh.2020.04.00255

Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği; Resmi Gazete Tarihi: 31.12.2004, Resmi Gazete Sayısı: 25687.

Vatanpour, V., Pasaoglu, M. E., Barzegar, H., Teber, O. O., Kaya, R., Bastug, M., Koyuncu, I., (2022), *Cellulose acetate in fabrication of polymeric membranes: A review,* Chemosphere, 295,133914.https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.133914

Verma, R., Dwivedi, P., (2013), *Heavy metal water pollution-A case study,* Recent Research in Science and Technology, 5(5). https://www.researchgate.net/profile/Rashmi-Verma-5/publication/303152384_Heavy_metal_water_pollution-A_case_study/links/5a1e8ef90f7e9b9d5efff7f6/Heavy-metal-water-pollution-A-case-study.pdf Erişim Tarihi: 15.04.2024.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Wang, W., (2018) *Chromium (VI) removal from aqueous solutions through powdered activated carbon countercurrent two-stage adsorption*, Chemosphere, 190, 97-102. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.09.141

Wang, J., Guo, X., (2020), *Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods,* Journal of Hazardous materials, 390, 122156. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122156

Yavuz B., (2017), *Kitozan Modifiyeli Zirai Atığın Cr(VI) Giderimindeki Veriminin İncelenmesi,* Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü 71 s. YÖK Ulusal Tez Merkezi. https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/TezGoster?key=RrI-Krk3A-RkF4YfHofuk_lLy8Dos4DGoocwMLxhhvZbEWU0lJB-1-y3Exndp5qE

Yılmaz D., (2023), *Kalsine Manyezit Kullanarak Sulu Çözeltiden Adsorpsiyon Yöntemiyle Bor Giderimi,* Yüksek Lisans Tezi, ESOGÜ Fen Bilimleri Enstitüsü 90 s. YÖK Ulusal Tez Merkezi. https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/TezGoster?key=nLNfCsWgUluh5T2iyudShm0L9lK0DN3M4fdkBYIooBHEFUmTP1VUsdNKmTsLkTdH

Yu, X. Y., Luo, T., Zhang, Y. X., Jia, Y., Zhu, B. J., Fu, X. C., Huang, X. J, (2011), *Adsorption of lead (II) on O_2-plasma-oxidized multiwalled carbon nanotubes: thermodynamics, kinetics, and desorption,* ACS Applied Materials & Interfaces, 3(7), 2585-2593. DOI: 10.1021/am2004202

Yuan, X., Li, J., Luo, L., Zhong, Z., Xie, X., (2023), *Advances in Sorptive Removal of Hexavalent Chromium (Cr (VI)) in Aqueous Solutions Using Polymeric Materials*, Polymers, 15(2), 388. https://doi.org/10.3390/polym15020388

Yue, Y., Liu, Y., Zhang, W., Guo, J., Gong, Y., Yu, Y., (2022*), Amidoxime functionalized low-cost cellulose-based adsorbent derived from waste cigarette filters for efficient heavy metal removal,* Journal of Environmental Chemical Engineering, 10(3), 107846. https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107846

Zhang, D., Xu, W., Cai, J., Cheng, S. Y., Ding, W. P., (2020), *Citric acid-incorporated cellulose nanofibrous mats as food materials-based biosorbent for removal of hexavalent chromium from aqueous solutions*, International Journal of Biological Macromolecules, 149, 459-466. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2020.01.199

Zhang, X., Li, W., Wang, X., Su, M., Lin, Q., (2024), *A novel 3D hierarchical NiFe-LDH/graphitic porous carbon composite as multifunctional adsorbent for efficient removal of cationic/anionic dyes and heavy metal ions,* Journal of Molecular Liquids, 411, 125753. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2024.125753

KAYNAKLAR DİZİNİ

Zheng, Y., Cheng, B., You, W., Yu, J., Ho, W., (2019), *3D hierarchical graphene oxide-NiFe LDH composite with enhanced adsorption affinity to Congo red, methyl orange and Cr (VI) ions,* Journal of hazardous materials, 369, 214-225. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.02.013