



T.C.
KONYA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



**YER FISTIĞI KABUĞU/Fe₃O₄ KOMPOZİT
MATERYALİ İLE SUCUL ORTAMLARDAN
NİKEL GİDERİMİ**

Ali Jan AKBARI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Nisan-2019
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Ali Jan AKBARİ tarafından hazırlanan “YER FISTIĞI KABUĞU/Fe₃O₄ KOMPOZİT MATERYALİ İLE SUCUL ORTAMLARDAN NİKEL GİDERİMİ” adlı tez çalışması 04/04/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Konya Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan

Dr.Öğr.Üyesi Zehra GÖK

Danışman

Dr.Öğr.Üyesi Sezen KÜÇÜKÇONGAR

Üye

Dr.Öğr.Üyesi Selim DOĞAN

İmza



.....



.....



.....

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Yakup KARA
Enstitü Müdürü

Bu tez çalışması Konya Teknik Üniversitesi BAP Koordinatörlüğü tarafından 18201143 nolu proje ile desteklenmiştir.

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

İmza 

Ali Jan AKBARI

Tarih: 13.03.2019

ÖZET

YÜKSEK LİSANS

YER FISTIĞI KABUĞU/Fe₃O₄ KOMPOZİT MATERYALİ İLE SUCUL ORTAMLARDAN NİKEL GİDERİMİ

Ali Jan AKBARİ

Konya Teknik Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Dr.Öğr.Üyesi Sezen KÜÇÜKÇONGAR

2019, 73 Sayfa

Jüri

Dr.Öğr.Üyesi Sezen KÜÇÜKÇONGAR
Dr.Öğr.Üyesi Selim DOĞAN
Dr.Öğr.Üyesi Zehra GÖK

Tarımsal ürünlerin hasat edilmesi ve işlenmesi esnasında farklı özelliklerde pek çok tarımsal atık açığa çıkabilmektedir. Bu atıkların bir kısmı farklı alanlarda değerlendirilebilmekte, bir kısmı için ise yakma, katı atık olarak uzaklaştırma gibi yöntemler uygulanmaktadır. Bu atıkların doğal ve ucuz maddeler olması, karbon ve selüloz içeriğinin yüksek olması, kolay temin edilebilmesi nedeniyle, ayrıca sürdürülebilirliğe katkı sağlamak ve kontrolsüz yakma ve katı atık olarak uzaklaştırma gibi yöntemlerde karşılaşılabilecek çevresel sorunların önüne geçebilmek için su arıtımında kullanımı mümkündür. Bu kullanım hem tarımsal atıkların uzaklaştırılması sorununa bir çözüm hem de atıkların faydalı bir amaç için düşük maliyetli bir adsorban olarak kullanılması için bir yeniden kullanım yöntemi sağlar. Son yıllarda yüzey özelliklerinden ve çözüldüden kolay ayrılmasından dolayı, manyetik özelliklere sahip adsorban malzemelerin kullanımı, farklı kirletici maddelerin su ve atıksulardan uzaklaştırılmasında artış göstermektedir.

Bu çalışmada kimyasal çöktürme yöntemi ile yer fıstığı kabuğundan manyetik özellikte bir nanokompozit üretilmiş ve sulardan nikel giderimindeki etkinliği incelenmiştir. Manyetik yer fıstığı kabuğu/Fe₃O₄ nanokompozitini karakterize etmek için SEM-EDX, FT-IR, TGA, BET ve XRD analizleri yapılmıştır. Nikel giderim verimine temas süresi, kompozit madde dozu, pH ve başlangıç nikel konsantrasyonunun etkisi, 200 rpm karıştırma hızı ve 25°C sabit ortam sıcaklığında incelenmiştir. Deneysel çalışma sonrasında kompozit malzemenin sudan ayrılmasında bir mıknatıs kullanılmıştır. Optimum şartlarda malzemenin maksimum kapasitesi 8.63 mg/g olarak belirlenmiştir. Kinetik çalışma sonuçlarına göre ikinci dereceden kinetik modeline uyumlu görülmüştür. Veriler Langmuir ve Freundlich denklemlerine uygulanmış ve Langmuir izoterm modeli daha uyumlu bulunmuştur. Sonuç olarak zirai bir atık olan yer fıstığı kabuğundan düşük maliyetli bir adsorban madde olarak manyetik nanoparçacık sentezlenmesi, sulardan nikel gideriminde kullanılmasının, malzemenin sudan ayrılması ve ağır metal giderim etkinliği göz önüne alındığında son derece umut verici bir yöntem olduğu düşünülmektedir.

Anahtar Kelimeler: Nanoparçacık, manyetik nanokompozit, yer fıstığı kabuğu, Fe₃O₄, nikel, sucul ortam.

ABSTRACT

MASTER DEGREE THESIS

NICKEL REMOVAL FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY PEANUT HULL/Fe₃O₄ COMPOSITE MATERIAL

Ali Jan AKBARI

Konya Technical University
Institute of Graduate Studies
Department of Environmental Engineering

Advisor: Asst.Prof.Dr. Sezen KÜÇÜKÇONGAR

2019, 73 Pages

Jury

Asst.Prof.Dr. Sezen KÜÇÜKÇONGAR

Asst.Prof.Dr. Selim DOĞAN

Asst.Prof.Dr. Zehra GÖK

Several types of agricultural waste are produced during the harvesting and processing of agricultural products. Some of these wastes are recycled in different applications, while for others, removal methods such as incineration and removal as solid wastes are applied. These wastes could be used for water treatment due to its low cost, high in carbon and cellulose content and easy availability in order to prevent environmental problems that may be encountered in such methods as contributing to sustainability and removing them as uncontrolled combustion and solid waste. This usage provides both a solution to the problem of the removal of agricultural wastes and a reuse method for the use of wastes as a low cost adsorbent for a useful purpose. In recent years, the usage of adsorbent materials with magnetic properties, due to their surface properties and easy separation from the solution, increase in the removal of different pollutants from water and wastewaters.

In this study, a magnetic composite was produced from peanut shell by chemical precipitation method and the efficiency of nickel removal from waters was investigated. Magnetic peanut hull/Fe₃O₄ nanocomposite was characterized with SEM-EDX, FT-IR, TGA, BET and XRD analysis. The effects of various parameters, such as contact time, pH, initial nickel concentration, composite dose was investigated at 200 rpm speed rate and 25°C constant ambient temperature. After the experimental study, a magnet was used to separate the composite material from water. The maximum adsorption capacity of material was determined as 8.63 mg/g, at optimum adsorption conditions. According to the results of kinetic study, it was found to be compatible with the second order kinetic model. The data were applied to Langmuir and Freundlich equations and the Langmuir isotherm model was found to be more compatible. As a result, it is considered as a highly promising method considering the synthesis of magnetic nanoparticles as a low-cost adsorbent from peanut hull which is an agricultural waste, the use of nickel removal from water, separation of material from water and heavy metal removal efficiency.

Keywords: Nanoparticle, magnetic nanocomposite, peanut hull, Fe₃O₄, nickel, aqueous solution.

ÖNSÖZ

Yüksek Lisans çalışmalarım boyunca sağladıkları bilimsel katkı, anlayış, sabır ve ilgilerinden dolayı sayın değerli hocam ve tez danışmanım Dr. Öğretim Üyesi Sezen KÜÇÜKÇONGAR'a;

Laboratuvar çalışmalarım sırasında bana yol gösteren çok değerli hocam Arş. Gör. Mehmet TÜRKYILMAZ'a;

Yüksek lisans aşamasında benden hiçbir zaman desteklerini esergemeyen aziz aileme;

Bu tez çalışmasında beni destekleyen herkese teşekkürlerimi sunarım.

Ali Jan AKBARİ
KONYA-2019

İÇİNDEKİLER

ÖZET	IV
ABSTRACT.....	V
ÖNSÖZ	VI
İÇİNDEKİLER	VII
SİMGELER VE KISALTMALAR	IX
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	4
2.1. Ağır Metaller.....	4
2.1.1. Nikel iyonu	5
2.1.2. Sucul ortamlarda ağır metaller ve kaynakları	7
2.2.1. Adsorpsiyon çeşitleri	12
2.2.2. Adsorpsiyon prosesine etkileyen faktörler	13
2.3. Adsorban Madde.....	13
2.3.1. Doğal adsorban maddeler	13
2.3.2. Endüstriyel atık	14
2.3.3. Tarımsal atıklar	14
2.3.3.3. Tarımsal atıklar ve nanoparçacık üretiminde kullanımı	19
2.3.4. Yer fıstığı	23
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	26
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	26
3.2. Deneylerde Kullanılan Cihazlar.....	26
3.3. Adsorban Maddenin Hazırlanması	27
3.4. Kesikli Reaktör Deneyleri	29
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....	31
4.1. Optimizasyon Çalışmaları.....	31
4.1.1. Nikel gideriminde bekleme süresinin etkisi.....	31
4.1.2. Nikel gideriminde adsorban madde dozunun etkisi.....	33
4.1.3. Nikel gideriminde pH'nın etkisi	35
4.1.4. Nikel gideriminde başlangıç konsantrasyonunun etkisi	38
4.1.5. Adsorpsiyon izoterm çalışması	39
4.1.6. Adsorpsiyon kinetik çalışması	42
4.2. YFK-Fe ₃ O ₄ Nanomalzemesinin Karakteristik Özellikleri.....	44
4.2.1. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) analizleri	45
4.2.2. Taramalı Elektron Mikroskopu-Enerji Dağılımlı X-Işınları (SEM-EDX) Analizleri	48
4.2.3. X-Işını kırınım cihazı (XRD) analizleri.....	54

4.2.4. Yüzey alanı ve mikro gözenek boyutu (BET) analizi.....	56
4.2.5. Termogravimetrik analiz (TGA).....	57
4.3. Desorpsiyon Çalışmaları	60
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	63
KAYNAKLAR	65
ÖZGEÇMİŞ	73



SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

C	: Partikül iç difüzyon sabiti
°C	: Sıcaklık
C _e	: Adsorpsiyon sonrası kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L)
C ₀	: Ni(II) başlangıç konsantrasyonu (mg/L)
Fe	: Demir
K ₁	: Birinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (1/dk)
K ₂	: İkinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.dk)
K _i	: Partikül içi difüzyon hız sabiti (mg/g.dk ^{0.5})
m	: Adsorpsiyon için kullanılan adsorban maddenin miktarı (g)
Ni	: Nikel
R(%)	: Nikelin yüzde giderimi (%)
t	: Optimum süre (dk)
V	: Numune hacmi (mL)
q _{max}	: Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
q _e	: Denge de adsorplanan miktar (mg/g)
q _t	: t zamanında adsorplanan maksimum miktar (mg/g)

Kısaltmalar

BET	: Brunauer-Emmett-Teller
BJH	: Barrett-Joyner-Halenda
EDX	: Enerji dağılımlı X-ışınları
MNP	: Manyetik nanoparçacık
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
FTIR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
TGA	: Termogravimetrik analiz
XRD	: X-ışını kırınımı
YFK	: Yer fıstığı kabuğu

1. GİRİŞ

Su kaynaklarına erişim insanların en temel hakkıdır. Uluslararası metinlerde belirtildiği gibi; herkes yeterli, güvenli, fiziksel olarak ulaşılabilir ve maddi olarak karşılanabilir suyu elde etme hakkına sahiptir. Ne yazık ki son yıllarda yaklaşık 700 milyon insan güvenilir içme suyu erişiminden yoksundur. Her yıl 1.8 milyon insan kolera gibi diyare hastalıkları sebebiyle hayatını kaybetmektedir (Oğuz, 2015).

Su kalitesi özellikle insani faaliyetler, nüfusun çoğalması, bilinçsiz ve plansız kentleşme, hızlı sanayileşme ve doğal su kaynaklarının kontrolsüz kullanımı gibi nedenlerle dünya genelinde ciddi bir bozulmaya uğramaktadır. Su kirliliğinin ana kaynakları arasında, sanayilerden gelen toksik içerikli atıksuların deşarjı yer almaktadır. Endüstriyel atıkların kontrolsüz boşaltılmasının yanı sıra tarım alanlarından yüzeysel akış da önemli bir kaynaktır. Bu zehirli atıklar yeraltı su kaynaklarına karışıp çeşitli hastalıklara neden olabilmektedir. Sağlık üzerinde tehlikeli düzeylerde etkileri olan çeşitli toksik kimyasal bileşikler (mikro kirleticiler, kişisel bakım ürünleri, endokrin bozucu bileşikler, pestisitler, inorganik anyonlar vb.) su kaynaklarında tespit edilmektedir (Garg ve ark., 2007). Suyun kirlenmesine sebep olan ağır metaller, boyar maddeler, organik kirleticiler, petrol, yağ, klorlu hidrokarbonlar, radyoaktif atıklar, sentetik deterjanlar, pestisitler, yapay ve doğal tarımsal gübreler, bakteriler, virüs ve hastalık yapıcı canlılar gibi kirleticilerin öncelikli olarak endüstriyel kaynaklı olduğu düşünülmektedir (Al-Qahtani, 2016).

Ağır metalleri sulu ortamdan uzaklaştırmak için kimyasal çöktürme, ileri oksidasyon, elektrokimyasal yöntemler, elektrodializ, koagülasyon-flokülasyon, flotasyon, iyon değişimi, membran filtrasyonu, fotokataliz ve adsorpsiyon gibi çeşitli metotlar ve alternatifler bulunmaktadır (Padmavathy ve ark., 2003; Cavaco ve ark., 2007; Chang ve Wang, 2007; Mohsen-Nia ve ark., 2007; Panda ve ark., 2007; Murthy ve Chaudhari, 2008; Alyüz ve Veli, 2009; Barakat ve Schmidt, 2010; Fu ve Wang, 2011; Samsunlu, 2011; Shao ve ark., 2013; Mahmoud ve ark., 2015; Teh ve ark., 2016). Fakat bu konvansiyonel yöntemler, hassas çalışma koşulları gerekliliği, düşük verim, çamur üretimi ve çamurun bertarafı sorunu, maliyet yüksekliği ve kullanma alanının sınırlı olması gibi dezavantajlara sahiptir (Ahluwalia ve Goyal, 2005; Sud ve ark., 2008).

Ağır metalleri sulu ortamdan arıtmak için en yaygın kullanılan ve en verimli yöntemlerden birisi uygulanma ve tasarım kolaylığı nedeniyle aktif karbon ile

adsorpsiyon teknolojisidir (Sud ve ark., 2008). Diğer geleneksel arıtım yöntemlerine göre adsorpsiyonun başlıca avantajları arasında, düşük maliyet, yüksek verimlilik, kimyasal veya biyolojik çamurun en aza indirilmesi, ilaveten besin gereksinimi olmaması ve biyosorbentlerin yeniden üretilmesi ve metal geri kazanımı olasılığı bulunmaktadır (Garg ve ark., 2007; Sud ve ark., 2008). Ancak aktif karbon maliyetinin yüksek olması ve geri kazanımda kayıp olması gibi kusurlara sahiptir (Rao ve Parwate, 2002; Sud ve ark., 2008). Adsorpsiyon işleminde doğal ve sentetik adsorbanlar kullanılabilir. Bunlar arasında zirai atık olan doğal maddeler, düşük maliyeti ve çevre dostu olması sebebiyle tercih edilmektedir. Genel olarak, az işlem gerektiren doğada bol olan başka bir endüstriden bir yan ürün olarak açığa çıkan veya atık malzemelere “düşük maliyetli” adsorban madde denir. Ağır metallerin uzaklaştırması için evsel atıklar (meyve kabuğu vb.), endüstriyel atıklar (kırmızı çamur vb.), zirai atıklar (yer fıstığı kabuğu vb.), deniz materyalleri (kitosan vb.), toprak ve maden atıkları (zeolitler vb.), metal oksitler ve hidroksitler (demir(III) hidroksit vb.) gibi düşük maliyetli adsorban maddeler üzerinde araştırmalar yapılmıştır (Bai ve Abraham, 2003; Sud ve ark., 2008; Ali ve ark., 2012).

Tarımsal atık maddeler genellikle ana bileşen olarak lignin ve selülozdan oluşmaktadır. Tarımsal atıklar ve yan ürünlerin bol miktarda bulunabilen atık maddeler olması ve uygun şekilde atılmaya ihtiyaç duyması, faydalı, katma değeri yüksek ürünlere dönüştürülmesi için çalışmalar yapılmaktadır. Zirai atıkların biyokütlesinin temel bileşenleri, hemiselüloz, lignin, ekstraktlar, lipitler, proteinler, basit şekerler, su hidrokarbonları ve nişastadan oluşmaktadır. Nişasta, ağır metallerin giderilmesini ve kompleksleştirmeyi kolaylaştıran çeşitli fonksiyonel grupları içermektedir (Hashem ve ark., 2007; Sud ve ark., 2008). Zirai atıklar büyük ölçüde selüloz, hemiselüloz, proteinler içerdiği için ağır metalleri tutmak için iyi bir potansiyele sahiptir. Pirinç kepeği, pirinç kabuğu, buğday kepeği, buğday kabuğu gibi farklı tarımsal atık malzemeler ve çeşitli bitkilerin tozları, ağaç yaprakları, yer fıstığı kabuğu, hindistan cevizi kabuğu, siyah mercimek kabuğu, fındık kabuğu, ceviz kabuğu, pamuk küspesi, şeker kamışı küspesi, badem kabuğu, zeytin pirinası, zeytin kabuğu, şeker pancarı küspesi, mısır küspesi, çay atığı ve kayısı çekirdeği gibi zirai atıkları ağır metallerin sulu ortamdan arıtılması için araştırmalarda kullanılmıştır (Taty-Costodes ve ark., 2003; Ahluwalia ve Goyal, 2005; Alyüz ve Sevil, 2005; Shukla ve ark., 2005; Malkoc, 2006; Bulut ve Tez, 2007; Garg ve ark., 2007; Sud ve ark., 2008; Ramana ve ark., 2012; Zhu ve ark., 2012; Bhatnagar ve ark., 2015; Noor ve ark., 2017; Mo ve ark., 2018).

Bu tez çalışmasında zirai bir atık olan yer fıstığı kabuğunun manyetik nanoparçacık ile birleştirilerek sentezlenmesi, böylece sudan kolay ayrılabilme, geri kazanım ve yeniden kullanılabilirlik özelliklerinin iyileştirilmesi hedeflenmiştir. Elde edilen nanokompozit materyalin su ortamından nikel iyonlarının gideriminde etkinliği incelenmiş, ortam şartlarının verime etkisi belirlenmiş ve desorpsiyon çalışmaları yapılmıştır.

Tarımsal atıklardan adsorptif materyal üretimine yoğunlaşan birçok araştırma olmasına rağmen, bu atıkların nanoparçacık ile birleştirilmesi üzerine araştırmalar sınırlı sayıdadır. Bu tez çalışması, düşük maliyetli aktif adsorban madde olarak zirai atıklarla birleştirilmiş manyetik nanoparçacıkların hazırlanmasını ve çeşitli koşullarda sulu çözeltilerden ağır metal iyonlarını uzaklaştırmadaki etkinliğini incelemek üzere yapılmıştır. Böylece hem bir zirai atığın değerlendirilmesi, hem de ham halde adsorban olarak kullanılabilen bir atık olan yer fıstığı kabuğuna su arıtımında işletme kolaylıkları sağlayacak manyetizma ve yeniden kullanılabilirlik gibi yeni özelliklerin eklenmesi suretiyle iki kat fayda elde edilmesi planlanmıştır. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar ile bu alandaki literatüre katkı sağlanabileceği düşünülmektedir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Ağır Metaller

Ağır metaller, 63.5 ila 200.6 arasında atom ağırlıklarına ve 5.0'den daha büyük bir özgül ağırlığa sahip olan elementlerdir (Srivastava ve Majumder, 2008; Fu ve Wang, 2011). Ağır metallerin çevresel ortamlarda dağılma sebebi; metal kaplama tesisleri, madencilik faaliyetleri, gübre endüstrisi, tabakhaneler, piller, kâğıt endüstrileri ve pestisitler gibi endüstrilerin hızla gelişmesiyle birlikte, özellikle gelişmekte olan ülkelerde ağır metal içeren atıksuların doğrudan veya dolaylı olarak çevreye deşarj edilmesidir. Organik kirleticilerden farklı olarak, ağır metaller biyobozunur değildir ve canlı organizmalarda birikme eğilimindedir ve birçok ağır metal iyonunun toksik veya kanserojen olduğu bilinmektedir. Endüstriyel atıksuların arıtılmasında en önemli ve toksik içerikli ağır metaller; çinko, bakır, nikel, civa, kadmiyum, kurşun ve krom gibi elementlerdir (Fu ve Wang, 2011).

Ağır metaller, eser miktarda bulunduğu toksiktir; biyolojik olarak parçalanamayan, kalıcı ve birikimli doğası nedeniyle, çevresel bir sorun kaynağıdır (Panneerselvam ve ark., 2011b; Gerçek, 2012). İlaveten, hümik asit gibi çözülmüş ve adsorplanmış organik madde doğal su ortamında ve aynı zamanda her yerde mevcuttur. Kinon, fenol, katekol ve şeker kısımları dahil olmak üzere çeşitli bileşenlere sahip olan bu tür maddeler, metal iyonlarının fizikokimyasal davranışlarının kontrol edilmesinde önemli bir rol oynamaktadır ve böylelikle bu tür organik maddelerin varlığında ağır metalin uzaklaştırması gerekmektedir (Gupta ve Nayak, 2012). Doğayı tehdit eden ağır metallerin tanımı fiziksel açıdan yoğunluğu 5 g/cm^3 ten daha yüksek olan metaller olarak bilinmektedir (Al-Qahtani, 2016). Ağır metallerin toksisitesi sadece toplam miktarına göre belirlenmez, metalin karakteristik özelliğine, türüne ve dağılımına göre de belirlenmektedir. Bu nedenle, atıksulardaki ağır metal içeren kirleticilerin mevcut türlerinin ve dönüşüm özelliklerinin araştırılması önem arz etmektedir (Yang ve ark., 2011).

Ağır metal iyonlarının uzaklaştırılması için birçok yöntem geliştirilmiştir; kimyasal çöktürme, iyon değişimi, filtrasyon, hiperfiltrasyon, distilasyon, fitoremeditasyon, biyosorpsiyon, adsorpsiyon, membran filtrasyon, elektrokimyasal arıtım teknolojileri ve daha birçok yöntem bulunmaktadır (Panneerselvam ve ark., 2011b; Gupta ve Nayak, 2012; Lunge ve ark., 2014; Li ve ark., 2016). Bunların her

birinin kendilerine özgü avantajları ve dezavantajları vardır. En avantajlı metodun belirlenmesinde seçicilik, verimlilik, kullanım kolaylığı, etkili olması ve uygun maliyet önemli kriterlerdir. Bu teknolojilerin çoğu yüksek işletme ve bakım maliyetleri gerektirir ve ayrıca tehlikeli çamur oluşturmaktadır. Bu nedenle, özellikle gelişmekte olan ülkelerde küçük ölçekli endüstriyel atıksuları arıtmak için uygun değildir. Adsorpsiyon, endüstriyel atıksulardan ağır metal içeren kirletici maddelerin uzaklaştırılması için en uygun ve umut verici teknolojilerden biridir. Adsorpsiyon yöntemi yüksek verimlilik, düşük maliyet ve işletmesi kolay olduğundan en düşük maliyetli alternatif teknoloji olarak etkili ve en çok kullanılan yöntemlerden birisidir. Adsorpsiyon yönteminde düşük maliyetli adsorbanların kullanılması işletme maliyetlerini düşürmektedir. Ağır metallerin uzaklaştırması için, diğer yöntemlere göre adsorpsiyon yönteminin iyi bir alternatif olduğu düşünülmektedir. Özellikle düşük konsantrasyonlarda, ağır metallerin uzaklaştırılması için iyi bir alternatiftir (Fu ve Wang, 2011; Yu ve ark., 2012).

2.1.1. Nikel iyonu

Nikel yer kabuğundaki doğal bolluk bakımından 24. elementtir (Panneerselvam ve ark., 2011b; Yavuz, 2017). Nikel ve bileşiklerinin karakteristik bir kokusu veya tadı yoktur. Nikelin genel özellikleri Çizelge 2.1'de verilmiştir. Çevresel ortamlardaki nikel kaynakları, nikel kaplama, renkli seramikler, piller, alaşım yapmak için kullanılan fırınlar veya enerji santralleri ve çöp yakma fırınlarıdır. Nikelin en zararlı sağlık etkisi alerjik reaksiyonlardır (Akhtar ve ark., 2004). Dünya Sağlık Örgütü'ne göre içme suyundaki nikel tolerans sınırı 0.01 mg/L'dir ve endüstriyel atıksu için 2.0 mg/L'dir (Ahmaruzzaman, 2011; Yavuz, 2017). Nikel, paslanmaz çelik, bozuk paralar, metalik alaşımlar, süper alaşımlar, demir kaplama, mineral işleme, boya formülasyonu, elektrokaplama, pil üretimi, dövme, porselenlerin süslenmesi, hidroelektrik santralleri, bakır sülfat üretimi gibi çok çeşitli metalürji işlemlerinde sıklıkla kullanılan bir ağır metaldir (Panneerselvam ve ark., 2011b). Bunlara rağmen nikel bütün canlılar için bir mikro besin olarak tanıtılmaktadır (Gautam ve ark., 2015) ve B12 vitamininin sentezlenmesinde ve bazı enzim sistemlerinde de katalizör olarak yer almaktadır. Tabii yüksek konsantrasyonu akciğer, burun, kemik kanserine, mide bulantısı, hızlı solunum, baş ağrısı, siyanoz ve kuru öksürük gibi hastalıklara neden olabilmektedir (Panneerselvam ve ark., 2011b). 1990 yılında Uluslararası Kanser Araştırmaları Ajansı,

nikelin kanserojen bir element olduğunu tespit etmişlerdir (Malkoc, 2006). Bu nedenle deşarj edilmeden önce nikel bakımından zengin endüstriyel atıkların arıtılması gerekmektedir.

Çizelge 2. 1. Nikel(II) elementinin özellikleri (Murat, 2007)

Parametre	Değer
Atom sayısı	28
Sembolü	Ni
Atom ağırlığı	358.6934
Türk Standartları Enstitüsü	[Ar] 4S2 3d8
Element sınıflaması	Geçiş metali
Yoğunluk (g/cc)	8.902
Erime Noktası (K)	1726
Kaynama Noktası (K)	3005
Görünüş	Sert, yumuşak, beyaz metal
Atom Yarıçapı (Pm)	124
Atom Hacmi (cc/mol)	6.6
Kovalan Çapraz (pm)	115
İyonik Yarıçap	69(+2e)
Özgül Isı (20°Cj/gmol)	0.443
Füzyon Isısı (Kj/mol)	17.61
Buharlaştırma Isısı (kj/mol)	378.6
Örgü Yapısı	Yüz merkezli kübik
CAS Kayıt Numarası	7440-02-0

İçme suyu kalitesi parametreleri Türk Standartları Enstitüsü (TSE), Avrupa Birliği (EU), Dünya Sağlık Örgütü (WHO), Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı (USEPA), Kanada içme suyu idaresi (CDW), Ulusal Sağlık ve Tıbbi Araştırma Kurulu (NHMRC), Çin Halk Cumhuriyeti Çevre Koruma Bakanlığı (MEP) maksimum kabul edilebilir değerler Çizelge 2.2’de açıklanmaktadır.

Çizelge 2. 2. İçme suyu kalitesi parametreleri (Uddin, 2017; Yavuz, 2017)

Ağır Metal (mg/L)	TS 266	WHO	USEPA	EU	MEP	CDW	NHMRC
Nikel	0.020	0.020	0.100	0.100	0.000	-	0.020
Kurşun	0.010	0.010	0.015	0.015	0.010	0.010	0.010
Çinko		3.000	5.000	5.000	-	5.000	-
Bakır	2.000	2.000	1.300	1.300	1.000	1.000	2.000
Kadmiyum	0.005	0.003	0.005	0.005	0.005	0.005	0.002
Civa	0.001	0.001	0.002	0.002	0.000	0.001	0.001
Arsenik	0.200	0.010	0.010	0.010	0.050	0.010	0.010
Krom	0.05	0.050	0.100	0.050	0.050	0.050	0.050
Mangan	0.050	0.500	0.050	0.050	-	0.050	-
Demir	0.200	0.200	0.3000	0.200	-	0.300	-

2.1.2. Sucul ortamlarda ağır metaller ve kaynakları

a) Jeolojik Kaynaklar

Ağır metaller (nikel, arsenik, kadmiyum, krom, bakır, kurşun, civa ve çinko gibi) 5 g/cm³ üzerinde yoğunluğa sahip olan metallere oluşmaktadır. Sularımızın kirlenmesi hızla büyüyen küresel bir soruna dönüşmektedir. Sularımızı kirlüten en önemli unsurlardan biri insandır. İnsan kaynaklı çeşitli eylemlerden dolayı ağır metaller, su, atmosfer veya toprak gibi ortamlarla buluşup ve ortamı kirletmekte, ayrıca ağır metal kirliliğinde doğal kaynakları da büyük bir paya sahiptir. Bunlar, çevreleyen ortamla (genel olarak ayrışma, erozyon, toprak oluşumu ve genel olarak kaya döngüsü) etkileşimleriyle, ağır metallerin taşınması ve yeniden dağıtılmasıyla her türlü kayaç (volkanik, tortul ve metamorfik) içermektedir. Kayaç oluşturan minerallerde genel olarak bulunan ağır metaller arasında, skandiyum, itriyum ve benzeri gibi ara kararlılığa sahip metallerin yanı sıra nikel, kobalt, manganez, çinko, bakır ve vanadyum gibi mineral ayrışmalarından en kolay sızanlar yer almaktadır. Daha sonra bu elementler, sıcak hidrotermal akışkanlar kayalara nüfuz ettiğinde, minerallerin çökmesine ve cevherlerin oluşmasına neden olan kimyasal reaksiyonlara neden olduğunda konsantre edilmektedir. Bu tür çökelekler genellikle gözenekli yapılar ve yüksek geçirgenliklerinden dolayı katıların depolanması için çok uygun olan tortul kayaçlar içinde bulunmaktadır (Sud ve ark., 2008).

Yüzey suları (memba ve akarsudan, göller ve nehirlere) büyük mesafelerde ağır metalleri taşıyabilir ve kimyasal bileşimleri aktığı jeolojik özelliklere bağlı olarak değişmektedir. Yüzey suyundaki ağır metallerin özelliğine ve yoğunluğuna katkıda bulunan faktörler, biyolojik (organizmalar), kimyasal (organik, inorganik maddeler ve pH) ve fiziksel (doğal adsorpsiyonu, seyreltme, buharlaştırma, redoks potansiyeli ve son olarak sıcaklık) nedenlerden oluşmaktadır (Kobielska ve ark., 2018).

b) Antropojenik kaynaklar

İçme suyu kaynakları (yüzeysel ve yeraltı suları) rezervuarları, insanlar için ne kadar önemli ve hayati olsa da, temel olarak insan kaynaklı organik olmayan inorganik kirlenmelerle kirlenmektedir. Bu kirlilik, hem suyun içinde yaşayan hayvanlar hem de kara hayvanlarının zehirlenmesine yol açmakta, insan sağlığı için bir risk oluşturmaktadır. Bu yüzden potansiyel kirlilik kaynaklarını izlenmesive kontrol edilmesi, hayati önem taşımaktadır. Tarımsal ve endüstriyel alanlardan kaynaklanan

akarsu, kentsel alanlar, madencilik ve tehlikeli atık sahaları, depolama sahaları, demiryolları ve otoyollar gibi kaynaklar antropojenik kaynakları içermektedir. Yeraltı suyu kirliliği, aynı zamanda, çevredeki ağır metallerin yeniden dağılmasına sebep olmaktadır. Ağır metal kirliliğine en çok katkıda bulunan insan faaliyetleridir, geniş anlamda, sanayiden tarıma ve ulaştırmaya kadar uzanan alanlarda, ürünlerin üretim, tüketim ve bertaraf süreçlerine bağlanmaktadır (Kobielska ve ark., 2018). Endüstriden kaynaklanan ağır metal kirliliği ve hangi endüstriden hangi ağır metalin kaynaklandığı Çizelge 2.3'te gösterilmektedir.

Çizelge 2. 3. Endüstrilerin ağır metal atığı oluşumuna katkıları (Owalude ve Tella, 2016)

Endüstri türü	Cd	Cr	Cu(II)	Hg	Pb(II)	Ni(II)	Sn	Zn(II)
Kağıt endüstrisi	-	+	+	+	+	+	-	-
Petrokimya	+	+	-	+	+	-	+	+
Klor-alkali Üretimi	+	+	-	+	+	-	+	+
Gübre sanayi	+	+	+	+	+	+	-	+
Demir-çelik sanayi	+	+	+	+	+	+	+	+
Enerji üretimi (termik)	+	+	+	+	+	+	+	+

Türkiye’de farklı endüstri sektörlerinden oluşan atıksular için deşarj standartları Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği ile belirlenmiştir. Kompozit ve anlık numunelerde bulunmasına izin verilebilen maksimum nikel konsantrasyonları endüstri türüne göre değişebilmektedir.

2.1.1.1. Nikelin sucul ortamdan giderilme yöntemleri

Ağır metal iyonlarının uzaklaştırılması için birçok yöntem geliştirilmiştir: kimyasal çöktürme, iyon değişimi, filtrasyon, hiperfiltrasyon, distilasyon, fitoremeditasyon, biyosorpsiyon, adsorpsiyon, membran filtrasyon, elektrokimyasal arıtım teknolojileri ve daha birçok arıtım yöntemi sayılabilir (Panneerselvam ve ark., 2011b; Gupta ve Nayak, 2012; Lunge ve ark., 2014; Li ve ark., 2016).

Bütün metotların kendine özel avantajları ve dezavantajları vardır. En avantajlı metot; birden fazla seçici olması, verimli olması, işletme açısından kolay olması, etkili ve maliyeti uygun olması gibi avantajlara sahip olmasıdır. (Fu ve Wang, 2011; Yu ve ark., 2012). Sulu ortamdan ağır metallerin uzaklaştırması için, en uygun yöntem adsorpsiyon yöntemidir. Özellikle düşük konsantrasyonlarda, ağır metallerin uzaklaştırılması için iyi bir seçenek olduğu gösterilmiştir (Fu ve Wang, 2011).

Nikel giderimi için literatürdeki yapılan çalışmalar özetlenmiş şekilde aşağıda verilmiştir.

a) İyon değiştirme

İyon değiştirme; bir iyonun diğer bir iyonla yer değiştirmesidir. Deiyonizasyon ve demineralizasyon terimleri, aynı işlemi belirtmek için genellikle eşanlamlı olarak kullanılır. Bu metot içme ve atıksuların arıtılmasında kullanılmaktadır (Samsunlu, 2011).

Alyüz ve Veli (2009) çalışmalarında Ni(II) ve Zn(II) iyonlarını sudan uzaklaştırmak için; Dowex HCR kation değiştirici kullanmışlardır. Bu çalışmada prosesi etkileyen faktörler olarak pH, temas süresi, reçinenin dozajı, karıştırmanın devir sayısı üzerine deneyler yapılmıştır. Bu çalışmanın sonucunda optimum koşullarda %98'e kadar Ni(II) ve Zi(II) sudan giderilmiştir. başka bir çalışmada (Cavaco ve ark., 2007) krom elektro kaplama sanayisinden oluşan ağır metal (Ni, Cr, Cu, Zn, kurşun ve mangan) içerikli atıksuyu arıtmak ve ağır metalleri tekrar geri kazanmak için iyon değişim metodu kullanmışlardır.

b) Elektrokoagülasyon

Elektrokoagülasyon atıksu geri kazanımı için gereken kimyasalların miktarını azaltmak ya da tamamen yok etmek amacıyla geliştiren bir yöntemdir. Elektrokoagülasyon yüzey yüklerinin elektrokimyasal pilde nötralize edilebilirliğinin avantajına sahiptir. Partiküller arasındaki itici güçler kırılmakta ve disperse partiküller daha büyük ayrılabilir agregalara bağlanmaktadır (Gümüş ve Gümüş, 2018).

Yapılan bir çalışmada Ni(II) iyonlarını atıksudan gidermek için ileri Fenton-Kkimyasal çöktürme yöntemini (AF-CPP) uygulanmıştır. (Fu ve ark., 2012) ağır metalin alkali çökeltmesini gerçekleştirmek için sıfır değerlikle demir ve hidrojen peroksit kullanmışlardır. Optimum koşullar elde edildikten sonra nikel iyonun %98.4'ü giderilmiştir. Böylelikle AF-CPP metodunun ağır metali gidermek için güçlü bir yöntem olduğunu ortaya koymuştur. Başka bir çalışmada (Akbal ve Camcı, 2011) elektrokoagülasyon yoluyla metal kaplama atıksuyundan Cu(II), Cr(II) ve Ni(II) metallerini uzaklaştırmak için demir ve alüminyum (Fe-Al) elektrotlar kullanmışlardır. Giderime etki eden unsurlar olarak elektrotun türü, akım yoğunluğu, atık suyun pH'sı ve iletkenlik üzerine testler yapmışlardır. Sonuç olarak temas süresi 20 dakika ortam pH'ı 3, akım yoğunluğu 10 mA/cm² ve elektrot malzeme olarak demir-alüminyum (Fe-Al) elektrotları kullanarak Cu(II), Ni(II) ve Cr(II) %100 giderim elde etmişlerdir.

c) Membran Filtrasyonu

Membran filtreleme teknolojisi ağır metalleri gidermek için diğer metotlara göre yüksek verimli, kullanım kolay ve yer tasarruflu bir metottur. Ağır metalleri gidermek için kullanılan membran teknolojisi, ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon, ters ozmos ve elektrodializ alt başlıklarını içermektedir (Fu ve Wang, 2011)

1) Ultrafiltrasyon

Barakat ve Schmidt (2010) yaptığı çalışmada Ni(II), Cu(II) ve Cr(II) gibi toksik ağır metalleri sentetik atıksudan uzaklaştırmak için polimerle zenginleştirilmiş ultrafiltrasyon metodu ve etkinliği araştırmıştır. Diğer bir çalışmada (Shao ve ark., 2013) ise ultrafiltrasyon teknolojisiyle Ni(II) iyonunu sudan uzaklaştırmak ve geri kazanmak için sodyum poliakralit (PAAS) ve polietilenimin (PEİ) ile zenginleştirilmiştir. Prosesi etkileyen faktörler olarak suyun pH'sı, polimer/Ni(II) oranı ve elektrolit konsantrasyonu ile testler yapılmıştır. Optimum şartlarda zenginleştirme maddesi olarak PAAS kullanırken %99.5, PEI kullanıldığında %93.0 giderim elde edilmiştir.

2) Ters Osmoz

Ters ozmos (RO) membran teknolojisinde yarı geçirgen bir membran kullanılmaktadır. RO çok çeşitli çözülmüş maddeleri tutma potansiyeline sahip bir teknolojidir (Fu ve Wang, 2011).

Ipek (2005), ters ozmos (RO) yöntemiyle Zn(II) ve Ni(II) iyonlarını sudan giderme oranlarını belirlemek için farklı pH'lar, suyun iletkenliği, EDTA'nın dozunu incelemiştir. Bu çalışmada sulu çözeltiye 240 ppm konsantrasyonlu EDTA eklendikten sonra Ni(II) için %98.9 ve Zn(II) için %99.6 verim elde edilmiştir. Benzer bir çalışmada (Mohsen-Nia ve ark., 2007), RO prosesinde Na₂-EDTA kullanarak Ni(II) ve Cu(II) iyonlarını başarılı bir şekilde sudan gidermişlerdir.

3) Nanofiltrasyon

Nanofiltrasyonun (NF), UF ve RO arasında tam bir ara işlem olduğu düşünülmektedir. NF membranının Ni(II) gibi ağır metal iyonlarını gidermek için önemli bir alternatif olduğu bilinmektedir (Murthy ve Chaudhari, 2008; Fu ve Wang, 2011). Bir çalışmada (Murthy ve Chaudhari, 2008) Ni(II) iyonunu sudan arıtmak için ince-film kompozit poliamid (CPA) NF membranı tasarlanmıştır. Bu çalışmada maksimum giderim oranı, optimum koşullarda, ağır metalin başlangıç konsantrasyonu 5 ppm olduğunda %98 iken ağır metal başlangıç konsantrasyonu 250 ppm'e yükselince verim %92'ye düşmüştür.

d) Koagülasyon ve Flokülasyon

Sulara bir takım kimyasal maddeler ekleyerek çökelme özellikleri iyi olmayan ince askıda katı madde veya kolloidlerin daha iyi çökebilen yumaklar haline çevrilmesi yöntemine pıhtılaştırma-yumaklaştırma (koagülasyon-flokülasyon) adı verilir (Fu ve Wang, 2011; Samsunlu, 2011). Normalde koagülasyon-flokülasyon yöntemiyle ağır metaller giderilmez. Bu yüzden; hem çözünebilir ağır metalleri hem de çözünmeyen maddeleri koagülasyon yoluyla etkin bir şekilde uzaklaştırmak için, sodyum ksantojenat grubu polietilenimin gibi kimyasal maddelerle zenginleştirilmesi gerekmektedir (Chang ve Wang, 2007).

e) Flotasyon

Flotasyon veya yüzdürme yöntemi, arıtılacak maddelerin hidrofilik ve hidrofobik özelliklerini kullanarak sıvı içerisinde kabarcık oluşturarak suda yüzmesi veya batması ile ayırmasını sağlayan zenginleştirilmiş bir yöntemdir. Flotasyon, çözülmüş hava flotasyonu (DAF), iyon yüzdürme flotasyonu ve çöktürme flotasyonu olmak üzere üç farklı yöntemden oluşmaktadır (Fu ve Wang, 2011).

İyon flotasyonu, ağır metalleri sulu ortamdan gidermek için iyi bir alternatif olduğunu göstermektedir. İyon flotasyon prosesinde, yüzeyi aktif madde kullanılarak hidrofobik atıksularda iyonik metal türlerinin verilmesiyle hava kabarcıkları ile ağır metalin uzaklaştırılmasına sağlamaktadır (Polat ve Erdogan, 2007).

2.2. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, istenmeyen maddeleri gaz veya sıvı çözeltilerden uzaklaştırmak için katı maddelerin kullanıldığı bir işlemdir. Molekülleri/iyonları çekebilen belirli bir katı maddenin yüzey özelliği olarak da tanımlanabilmektedir. Adsorpsiyon süreci, bir maddenin bir fazdan geçerek diğer fazın yüzeyindeki aktif bölgelere yerleşmesi ile istenmeyen maddelerin sulu çözeltilerinden ayrılması yoluyla gerçekleşmektedir (Teh ve ark., 2016). Sıvı ya da gaz moleküllerini yüzeyde tutan madde adsorban, katı yüzeyinde tutunan madde adsorplanan madde olarak tanımlanmaktadır. Adsorpsiyonda adsorplanan madde ile adsorban madde arasındaki etkileşim ne kadar yüksek olursa verim o kadar artmaktadır. Adsorplanan madde ve adsorban madde arasındaki çekim kuvvetleri türlerine göre fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyon olarak iki ana başlık altında toplanmıştır (Padmavathy ve ark., 2003; Fu ve Wang, 2011).

Bulut ve Tez (2007) çalışmalarında Ni(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının, fındık ve badem kabukları kullanarak adsorpsiyon yöntemi ile sulu çözeltilerden giderimini incelemiştir. Kabukların yapısal özellikleri ve yüzey kimyası, nitrojen Emilimi ve Boehm titrasyonu kullanılarak karakterize edilmiştir. Bu çalışmada 120 dakika adsorpsiyon işlemi sonunda adsorbanların seçiciliği Pb(II)>Cd(II)>Ni(II) şeklinde sıralanmıştır.

Ramana ve ark. (2012) tarafından yapılan çalışmada Pb(II) ve Ni(II) iyonlarının sulu çözeltilerden uzaklaştırılması için adsorban madde olarak düşük maliyetli bir tarımsal yan ürün olan güvercin bezelye kabuğu (Pigeon peas hull) kullanılmıştır. Adsorban maddenin karakterizasyonu Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yapılmıştır. Bu çalışmada metodun verimine adsorbanın dozu, ortamın pH'sı, sıcaklık, temas süresi, başlangıç metal iyonu konsantrasyonunun etkisi araştırılmıştır.

Nikel giderimi ile yapılan çalışmalar ve elde edilen sonuçlar özet halinde Çizelge 2.4'te verilmektedir.

Çizelge 2. 4. Farklı metotlarla nikel iyonunun giderimi

Metot	Ağır metal	Giderim (%)	Çalışma
RO	Ni(II), Zn(II)	98.9, 99.6	Ipek (2005)
RO	Ni(II), Zn(II)	99.5	Mohsen-Nia ve ark. (2007)
UF	Ni(II)	99.5	Shao ve ark. (2013)
UF	Ni(II),Cu(II),Cr(II)	etkin	Barakat ve Schmidt (2010)
NF	Ni(II)	92-98	Murthy ve Chaudhari (2008)
Elektrokoagülasyon	Ni(II)	98.4	Fu ve ark. (2012)
Elektrokoagülasyon	Ni(II),Cu(II),Cr(II)	100	Akbal ve Camcı (2011)
Koagülasyon/flokülasyon	Ağır metal	etkin	Chang ve Wang (2007)
Flotasyon	Ağır metal	=	Polat ve Erdogan (2007)
İyon değişimi	Ni(II), Zn(II)	98	Alyüz ve Veli (2009)
İyon değişimi	Ni(II), Zn(II),Cr(II)	=	Cavaco ve ark. (2007)

2.2.1. Adsorpsiyon çeşitleri

Adsorpsiyon yöntemi özelliklerine göre fiziksel, biyolojik ve kimyasal sistemlere ayrılır, maddelerin dış yüzeyinde gerçekleşen iyon alışverişi veya değişimi ile oluştuğu bilinmektedir. Adsorplanan madde ve adsorplayan madde arasındaki çekim kuvvetleri türlerine göre fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyon şeklinde iki ana başlık altında toplanmıştır (Gupta ve Nayak, 2012).

2.2.2. Adsorpsiyon prosesine etkileyen faktörler

Genel olarak adsorpsiyon prosesine etki eden faktörler; sıcaklık, temas süresi, pH, ağır metalin başlangıç konsantrasyonu, adsorban maddenin türü, büyüklüğü, çözünürlüğü ve karıştırma hızı olarak bilinmektedir (Malkoc, 2006; Panneerselvam ve ark., 2011b; Gupta ve Nayak, 2012).

2.3. Adsorban Madde

Adsorpsiyon presesinde birçok adsorban madde kullanılmaktadır. Su arıtımında adsorbanlar arasında en yaygın kullanılan madde aktif karbon olarak bilinmektedir. Ancak aktif karbon atık üretiminde yüksek maliyeti ve inorganik maddeleri gideriminde ekstra zenginleştirici madde isteği nedeniyle bir takım kısıtlamalara sahiptir (Padmavathy ve ark., 2003). Bu sorunları göz önünde bulundurarak aktif karbon yerine alternatif olarak daha düşük maliyetli, daha seçici ve etkili doğal adsorbanlar, endüstriyel adsorbanlar ve tarımsal adsorbanlar kullanılmaktadır.

2.3.1. Doğal adsorban maddeler

Doğal adsorbanların su arıtımında kullanım nedenleri bol miktarda bulunması, düşük maliyeti ve çoğunlukla katmanlı yapıya sahip oldukları için adsorpsiyon ve iyon değişimi için ideal bir adsorban madde olma özelliklerine sahip olmalarıdır. Doğal adsorbanlar kitosan, zeolitler, kil, çürümüş bitki turbası, kömür, doğal oksitler ve selülozlar gibi adsorbanlardan oluşmaktadır (Alyüz ve Sevil, 2005). Doğal zeolitler etkili bir şekilde iyon değiştirici potansiyeline sahip olduğu için su arıtımında kullanılmaktadır (Biškup ve Subotić, 2004; Alyüz ve Sevil, 2005).

Selüloz ham maddesinin kaynak olarak doğada en bol bulunan polimer olduğu düşünülür ve bitkilerin ana bileşeni ve sertliğini oluşturmaktadır (Klemm ve ark., 1998; Carpenter ve ark., 2015).

Carpenter ve ark. (2015) çalışmalarında, selüloz içerikli adsorban maddeyi su arıtımında kullanırken, yüzey alanı, çevresel yan etkileri, maliyeti, mukavemeti, fonksiyonlaştırabilirlik ve sürdürülebilirlik gibi ana konuları incelemişlerdir. Yavuz (2017), tez çalışmasında Cr(II) iyonunu sudan uzaklaştırmak için zeytin çekirdeğini kitosan ile modifiye etmiştir. Kitosanın hammaddesi olan kitin, doğal adsorbanlar

arasında, en bol bulunan ikinci doğal polimerdir. Selülozun moleküler yapısına benzerlik göstermesine rağmen kitosan, kitinden daha önemlidir. Ağır metaller için etkin bir tutucu olması nedeniyle, kitosan araştırmalarda giderek artan bir şekilde kullanılmaktadır.

2.3.2. Endüstriyel atık

Düşük maliyetli, geniş dağıtım potansiyeli ve zengin kaynakları nedeniyle, endüstriyel atık, demir hidroksit çamuru, kırmızı çamur ve uçucu kül dâhil olmak üzere adsorban madde olarak kullanılmaktadır (Netpradit ve ark., 2003; Netpradit ve ark., 2004; Mo ve ark., 2018).

Alyüz ve Sevil (2005); Shukla ve ark. (2005) tarafından yapılan çalışmalarda nikel iyonunu sudan gidermek için talaş üzerine adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalarda maksimum giderim pH (2-5) arasındayken elde edilmiştir. Diğer bir çalışmada (Taty-Costodes ve ark., 2003) ise talaş maddesiyle (sawdust of Pinus sylvestris) Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının giderimleri incelenmiştir. Farklı bir çalışmada (Gupta ve ark., 2001) alüminyum endüstrisinden kaynaklanan kırmızı çamur kullanılarak kurşun ve krom(VI) iyonları atıksudan giderilmiştir. Bu çalışmada sonuca etki eden faktörler üzerine deneyler yapılmıştır. Zhu ve ark. (2012), çalışmalarında laboratuvar ortamında Cr (IV) iyonu gidermek için şeker kamışı küspesinden Fe(III) sentezlenip bir adsorban madde hazırlamışlar ve çalışmanın sonunda en ideal şartlarda yaklaşık %99 giderim oranına ulaşılmıştır.

2.3.3. Tarımsal atıklar

Meyve ve sebze kabukları, mutfakta oluşan çöp atıklarının en yüksek oranını oluşturmaktadır. Meyve ve sebze kabuklarının birçoğu çöpe atılır veya hayvanlara yem olarak verilmektedir. Ayrıca meyve ve sebze endüstrilerinde, işlem sırasında (seçme, ayırma, kaynatma işlemleri) bazı atıklar ortaya çıkmaktadır. Meyve ve sebzelerin işlenmesi sırasında, kabuk kaybı başta olmak üzere farklı türlerde atık üretilmektedir.

Tarımsal-endüstriyel işlem sırasında büyük miktarlarda oluşan meyve ve sebze atıkları ve yan ürünleri çevrede ciddi problemler oluşturmaktadır. Öte yandan, sağlık üzerinde faydalı bir etkiye sahip olduğu düşünülürse, biyoaktif bileşenler açısından çok zengindirler. Son on yıldan beri, meyve ve sebze atıklarını yeniden kullanma yöntem ve

yöntemlerini geliştirmek için çaba sarf edilmektedir. Tarımsal atık kabukları, çeşitli su kirleticilerinin giderilmesinde ve kirliliğin azaltılmasında kullanılabilir doğal, çevre dostu ve ekonomik adsorban madde kaynaklarıdır (Bhatnagar ve ark., 2015). Tarımsal-endüstriyel atıkların, su ve atıksuların arıtılmasında kullanımı çevresel açıdan ümit vaat eden bir kaynaktır (Abdel-Ghani ve ark., 2007). Tarımsal atık, bol miktarda bulunabilen doğal bir malzemedir ve düşük maliyetli adsorbanların zengin kaynaklarından biridir. Ayrıca, tarımsal atıklar ekonomik olarak çok az değer sunar ve yanlış bertaraf nedeniyle ciddi sorunlar yaratmaktadır. Lingo-selülozik liflerin yıllık küresel ürün üretimi, yaklaşık 4 milyar ton olup, bunların % 60'ı tarım ve %40'ı ormanlardan gelmektedir. Bu nedenle, tarımsal atıkları adsorban madde olarak kullanan pek çok çalışma mevcuttur (Sud ve ark., 2008; Bhatnagar ve ark., 2015). Tarımsal atıkların su arıtımında kullanımı çift amaçlıdır. Biri çevresel amaç içindir; yanarak yanlış yere atılan istenmeyen, fazla tarımsal atıkları, faydalı bir materyale çevirmek, diğeri ise ekonomik amaçla dönüştürüp tarım ürünleri kullanarak adsorban madde hazırlanması ile maliyeti düşürmektedir (Ali ve ark., 2016). Çeşitli tarım ve endüstriler, yüksek miktarda atık üreterek farklı şekillerde (hava, su ve toprak) çevre sorunlarına neden olmaktadır. Bu atıklar eğer etkili bir şekilde bertaraf edilmezse çevre için ciddi sorunlara neden olur. Bu nedenle; tarımsal ve endüstriyel yan ürünlerin yeniden kullanımı önem arz etmektedir. Böylelikle hem çevresel ikincil kirlilik önlenmiş olup, kirlilik büyük ölçüde azalmaktadır (Chanda ve ark., 2010). Tarımsal atık maddeler genellikle ana bileşen olarak lignin ve selülozdan oluşmaktadır. Diğer bileşenler, hemiselüloz, ekstraktlar, lipitler, proteinler, basit şekerler, nişastalar, su hidrokarbonlar, kül ve bağlanma sürecinde çeşitli fonksiyonel gruplar içeren daha birçok bileşiktir. Selüloz $\rightarrow\beta 1\rightarrow 4$ glikozidik bağlantı ve molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları olan glikozun kristalin homo-polimerdir (Hashem ve ark., 2007; Sud ve ark., 2008).

Hemiselüloz, asetil feruoil ve glikouronil gruplarının diğer organik maddeleri ile $\rightarrow\beta 1\rightarrow 4$ glikozidik bağlantısı ile başlıca ksiloz heteropolimerdir. Lignin, sert ağaçlarda ksilanlarla ve yumuşak ağaçlarda galaktoglukomanan ile kovalent olarak bağlanan aromatik bileşiklerin üç boyutlu bir polimeridir. Lignin damarlı bitkilerde hücre duvarlarını sertleştirici, suda çözünmeyen kompleks bir bileşiktir (Garg ve ark., 2007). Biyokütle moleküllerinde bulunan fonksiyonel gruplar, asetamido grupları, karbonil, fenol, yapısal polisakkaritler, amit, amino grupları, karboksil grupları, alkoller ve esterlerdir (Gupta ve Ali, 2000).

Tarımsal atıkların su arıtımında kullanımı benzersiz bir prosestir. Bu işlemi benzersiz kılan; bol miktarda bulunabilirliği, tekrar kullanılabilirliği, düşük maliyeti, yüksek verimi ve çevre dostu olmasıdır. Ağır metal giderimi için en uygun seçenek olduğunu düşünülmektedir. Son yıllarda; pirinç kepeği, pirinç kabuğu, buğday kepeği, buğday kabuğu gibi farklı tarımsal atık malzemelerin ve çeşitli bitkilerin tozları, ağaç yaprakları, yer fıstığı kabuğu, hindistan cevizi kabuğu, siyah mercimek kabuğu, fındık kabuğu, ceviz kabuğu, pamuk küspesi, şeker kamışı küspesi, badem kabuğu, zeytin pirinası, zeytin kabuğu, şeker pancarı küspesi, mısır küspesi, çay atığı ve kayısı çekirdeği gibi zirai atıkların ağır metallerin sulu ortamdan arıtılması için araştırmalar yapılmıştır (Taty-Costodes ve ark., 2003; Ahluwalia ve Goyal, 2005; Alyüz ve Sevil, 2005; Shukla ve ark., 2005; Malkoc, 2006; Bulut ve Tez, 2007; Garg ve ark., 2007; Sud ve ark., 2008; Ramana ve ark., 2012; Zhu ve ark., 2012; Bhatnagar ve ark., 2015; Noor ve ark., 2017; Mo ve ark., 2018).

2.3.3.1. Tarımsal atıklar ve su arıtımında kullanımı

Bulut ve Tez (2007) tarafından yapılan bir çalışmada Ni(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının, fındık ve badem kabukları kullanarak adsorpsiyon yöntemi ile sulu çözeltilerden giderimi üzerine çalışılmıştır. Kabukların yapısal özellikleri ve yüzey kimyası, nitrojen emilimi ve Boehm titrasyonu kullanılarak karakterize edilmiştir. Bu çalışmada 120 dakika sonrasında adsorbanların seçiciliği Pb(II)>Cd(II)>Ni(II) şeklinde sıralanmıştır.

Ramana ve ark. (2012) tarafından yapılan çalışmada Pb(II) ve Ni(II) iyonlarının sulu çözeltilerden uzaklaştırılması için adsorban madde olarak düşük maliyetli bir tarımsal yan ürün olan güvercin bezelye kabuğu kullanılmıştır. Adsorban maddenin karakterizasyonu Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yapılmıştır. Bu çalışmada metodun verimine adsorban dozu, ortamın pH'sı, sıcaklık, temas süresi, başlangıç metal iyonun konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir.

Petrović ve ark. (2017), yaptıkları çalışmada ağır metal iyonlarını sudan uzaklaştırmak için ham mısır püskülünden yeni bir biyosorbent madde hazırlanmıştır. Bu çalışmada SEM ve FT-IR analizleri sonucunda mısır püskülü aktif gruplarının O-H, C-O, C-O-C, C=C ve amit(II) içerikli olduğu tespit edilmiştir.

Guiza (2017) tarafından yapılan deneysel araştırmada selülozik atık portakal kabuğu Cu(II) iyonunun adsorplanmasında kullanılmıştır. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi 63 mg/g olarak belirlenmiştir.

Yu ve ark. (2016), çalışmalarında Ni(II), Cu(II) ve Co(II) iyonlarını sudan uzaklaştırmak için mısır püskülünü (corn silk) nitrik asit ile modifiye (HNO₃-MCS) edip adsorban madde olarak kullanmışlardır. Ni(II), Cu(II) ve Co(II) iyonlarını, HNO₃-MCS ile maksimum adsopsiyon kapasitesi 76.92 mg/g, 96.15 mg/g, ve 90.09 mg/g (sırasıyla) bildirmişlerdir.

Feizi ve Jalali (2015), çalışmalarında ayıeği, patates, kanola ve ceviz kabuklarını, ağır metal (Fe, Mn, Zn, Ni, Cu, Cd) iyonlarını sulu ortamdan gidermek için adsorban madde olarak kullanmışlardır.

Liang ve ark. (2009) tarafından yapılan çalışmada Pb(II) iyonunun adsorpsiyon yöntemi ile sudan giderilmesi için portakal kabuğuna kimyasal madde ile modifikasyon yaparak yeni adsorban madde hazırlanmıştır. Bu çalışmada portakal kabuğu seçilmesinin nedeni ise, çoğunlukla selüloz, protein, hemi-selüloz, lignin, klorofil pigmentleri ve diğer düşük moleköl ağırlıklı hidrokarbonlardan oluşmasıdır.

Çizelge 2.5'te sucul ortamlardan ağır metal gideriminde tarımsal atık kullanılan çalışmalarla ilgili genel bilgiler verilmiştir.

Çizelge 2. 5. Sulardan ağır metal gideriminde adsorban madde olarak tarımsal atıkların kullanımı

Adsorban Madde	Ağır Metal	% Giderim	q_{max} (mg/g)	Çalışma
Badem kabuğu (SA)	Ni(II), Cd(II), Pb(II)	12, 30, 47	0.86, 1.55, 2.47	Bulut ve Tez (2007)
Fındık kabuğu(SH)	Ni(II), Cd(II), Pb(II)	37, 63, 83	1.58, 3.49, 4.36	Bulut ve Tez (2007)
Güvercin bezelye (PPH)	Ni(II), Pb(II)	93, 97	23.63, 23.64	Ramana ve ark. (2012)
Mısır püskülü (CS)	Cu(II), Zn(II)	=	15.35, 13.98	Petrović ve ark. (2017)
Portakal kabuğu (OP)	Cu(II)	=	63	Guiza (2017)
Mısır püskülü (HNO ₃ -MCS)	Ni(II), Cu(II), Co(II)	=	76.92, 96.15, 90.09	Yu ve ark. (2016)
Şeker kamışı atığı (SCB)	Ni(II)	79	=	Garg ve ark. (2008)
Ayçiçeği, patates, kanola ve ceviz kabuğu	Ni(II)	=	27, 16.7, 20.8, 29.4	Feizi ve Jalali (2015)
Ksantat portakal kabuğu (XOP)	Pb(II)	97	204.5	Liang ve ark. (2009)
Yer fıstığı kabuğu (PH)	Co(II), Ni(II)	=	28.7, 5	Hashem ve ark. (2005)
Yer fıstığı kabuğu (MPH)	Cd(II), Pb(II)	=	7.68, 28.3	Rozumová ve ark. (2016)
Yer fıstığı kabuğu (MPH)	Cr(VI)	93.9	138.34	Min ve ark. (2013)
Yer fıstığı kabuğu (PH)	Pb(II)	91	39	Taşar ve ark. (2014)
Yer fıstığı kabuğu (PH)	Cu(II)	92	3	Johnson ve ark. (2002)
Yer fıstığı kabuğu (PH)	Cu(II)	=	14.13	Ali ve ark. (2016)
Yer fıstığı kabuğu (PH)	Pb(II), Mn(II), Cd(II), Ni(II), Co(II)	100, 38, 41, 24, 30		Abdelfattah ve ark. (2016)

2.3.3.2. Nanoparçacıklar ve su arıtımında kullanımı

Adsorpsiyon fizikokimyasal bir proses olarak su arıtımı için etkili, verimli ve ekonomik bir metot olarak kabul edilmektedir. Adsorpsiyon performans ve verimi doğrudan adsorban maddenin kalitesine, miktarına, türüne ve maliyetine bağlıdır (Gupta ve Nayak, 2012). Bununla birlikte, adsorbanların bazıları etkili değildir (difüzyon sınırlı olması veya yeterli aktif yüzey alanına sahip olmaması) ya da yüksek maliyet, ikincil atıkları oluşturması, sudan tekrar kolay ayrılmaması gibi sorunlar ortaya çıkması nedeniyle nano-alümina, işlevselleştirilmiş karbon nanoboncuklar ve hidroksiapatit nanoparçacıklar gibi nano ölçekli adsorban maddeler su arıtımında kullanılmaya başlanmıştır (Feng ve ark., 2010). Çevresel uygulamalar için nano-teknoloji, ikincil kirlenici maddelere karşı benzersiz aktiviteye sahip ve istenilen uygulama esnekliği sunmaktadır (Sun ve ark., 2006). Son yıllarda, nanoparçacıklar boyutlarının küçük olmasına rağmen yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve geniş yüzey alanına sahip olması su arıtımında etkili bir adsorban madde olarak kullanılmaya başlamıştır (Ashrafi ve ark., 2017). Demir nanoparçacık teknolojisi, nano ölçekli çevre teknolojilerinden birini

temsil etmektedir (Sun ve ark., 2006). Son dönemlerde, ağır metal iyonlarının sudan uzaklaştırılması için nano-ölçekli sıfır değerli demirle modifiye edilmiş malzemeler geliştirilmektedir. Nano-ölçekli sıfır değerli demir (nZVI), geniş yüzey alanı nedeniyle yüksek yüzey enerjisine ve reaksiyon aktivitesine sahip olduğu için tercih edilmektedir. nZVI'nin fizikokimyasal ve indirgeyici kapasiteye sahip olması en önemli özelliklerdir (Zhang ve ark., 2010). Bu nano-ölçekli malzemelerin fizikokimyasal bir metot olması ve kolayca sentezlenebilmesi gibi avantajlara sahip olmasına rağmen çok fazla enerji tüketimi, yüksek maliyetli, sudan ayırması için kimyasal madde kullanması, nano-ölçekli malzeme olduğu için sudan toplanması zor olması dezavantajların arasında yer almaktadır (Weng ve ark., 2016). Bu yüzden gerekli olduğu durumlarda nanoparçacıklar yerini kolay ayrılması ve uzaklaştırılması nedeniyle manyetik nanoparçacıklara (MNP) bırakılmaktadır. Çünkü MNP'ler manyetik alanı ile sudan çok kolayca ve hızla ayrılabilme potansiyelini sahiptir. Manyetik nano-adsorbanların, hem manyetik özelliklere hem de nano-boyutlu parçacıkların avantajlarına sahip olduğu bilinmektedir (Feng ve ark., 2010). Bugüne kadar en çok kullanılan manyetik nanoparçacıklar arasında, magemit nanoparçacıklar, Fe_3O_4 manyetik nanoparçacıklar, hümik asit gibi bileşiklerle fonksiyonlaştırılmış ve stabilize edilmiş Fe_3O_4 manyetik nanoparçacıkları, poliakrilik asit (PAA), arap zımkı (Gum Arabic), kitosan ve polisakkaritler gibi çeşitli biyopolimerler ile su arıtımında özellikle ağır metal iyonlarını sudan giderilmesi için çalışmalar ve araştırmalar yapılmıştır (Gupta ve Nayak, 2012). Çeşitli manyetik nanoparçacıklar arasında çevre uygulamalarında biyolojik uyumluluğu, yüksek yüzey alanı, manyetik özelliği ve kolay bulunabilirliği nedeniyle en popüler ve çok kullanışlı olarak Fe_3O_4 manyetik nanoparçacıkları (Fe_3O_4 -NP) bilinmektedir (Weng ve ark., 2016). Nanoteknoloji ve manyetik sorpsiyon tekniği birleştiğinde meydana çıkan yeni adsorban, yalnızca yüksek yüzey/hacim oranına bağlı olarak yüksek adsorpsiyon verimi sergilememektedir, aynı zamanda, sentez kolaylığı, kaplama ve işlevselleştirme yoluyla kolay geri kazanımı ve tekrar kullanımı, maliyet etkinliği ve çevre dostu olmasına rağmen ikincil kirleticilerin yokluğu gibi ek avantajları da göstermektedir (Gupta ve Nayak, 2012).

2.3.3.3. Tarımsal atıklar ve nanoparçacık üretiminde kullanımı

Fazlzadeh ve ark. (2017) tarafından yapılan çalışmada sıfır değerli demir nanoparçacıkları, Isparta gülü (*Rosa damascene*), bahçe kekiği (*Thymus vulgaris*) ve ısırgan otu (*Urtica dioica*) bitkilerinin ekstraktları ile sentezlenmiştir. Bu çalışmada FT-

IR analizi, nanoparçacıkların sentezlenmesinde proteinler, polifenoller ve organik asitlerin önemli rol oynadığını teyit etmiştir.

Yirsaw ve ark. (2016), çalışmalarında altı değerli kromu sudan uzaklaştırmak için mango kabuğu ile nano-sıfır değerli demir sentezlenmiştir. benzer bir çalışmada (Zhu ve ark., 2018), altı değerli kromun yeraltı suyundan uzaklaştırılması için nano-ölçekli sıfır değerli-bakır (NZVI-Cu) yeşil kimya prensiplerine uygun yeşil çay (GT) ile sentezlenmiştir. Bu çalışmada en büyük sorun yeraltı sularında hümik asitlerin (HA) varlığı olarak belirtilmiştir. Çünkü hümik asit, GT-NZVI/Cu aktivitesini inhibe edebilmektedir. Ortam sıcaklığı 303 K ve çözeltinin pH'sı 5 olduğunda Cr(VI) %94.7'ye kadar giderim elde edilmiştir. başka bir çalışmada (Jin ve ark., 2018), demir esaslı nanoparçacık (Fe-NP), okaliptüsün (*eucalyptus*) yaprak ekstraktları kullanılarak başarılı bir şekilde yeşil sentezleme prosesini yapmışlardır. Bu çalışmada, sıcaklık, pH, Cr(VI), (Fe-NPs) konsantrasyonu dahil olmak üzere toplam krom ve Cr(VI) farklı koşullar altında uzaklaştırılmıştır. Deneydeki optimum şartlarda Cr(VI) %98.6 ve toplam krom %84.6 oranlarına kadar artırılmıştır. Fe-NP'leri kromu dört kez kullandıktan sonra malzemenin verimi %55.7'ye düşmüştür.

Başka bir çalışmada (Olea-Mejía ve ark., 2017) sıfır değerlikli demir nanoparçacıklarını (ZVI-N) sentezlemek için Sıvı Titremeli Plazma (PPL) kullanılmıştır. Daha sonra Cr(VI) iyonunu sudan gidermek için üretilen malzeme portakal kabuğuyla zenginleştirilmiştir. Portakal kabuğu ZVI-nanoparçacıklara eklendikten sonra sudaki Cr(VI) iyonu %100 uzaklaştırılmıştır.

López-Téllez ve ark. (2011) tarafından yapılan çalışmada Cr (VI) iyonunun endüstriyel atıksudan demir nanoparçacıklarla giderilmesinin incelenmesidir. Bu deneysel çalışmada demir nanoparçacıklarının tutma kapasitesini yükseltmek için selülozik ve etkili bir zirai atık olarak portakal kabuğun özünü kullanmışlardır. Portakal kabuğu ile modifiye edilmiş malzeme ile 10 mg/L Cr(VI) içeren sudan, %71'i giderilmiştir. Demir nanoparçacıkları tek başına kullandığında verim %34'e düşmüştür. Portakal kabuğunun, genellikle atık olarak kabul edilen ucuz, yenilenebilir, biyolojik olarak parçalanabilen ve kolayca bulunabilen bir malzeme olduğunu düşünmüşlerdir. Bu çalışmada, (Weng ve ark., 2016), demir esaslı nanoparçacıkları (Fe-NP,) okaliptüs (*eucalyptus*) yaprakları ile sentezleyip Cr(VI) ve Cr(II) iyonlarını gidermek için adsorban madde olarak hazırlamışlardır. Sadece okaliptüs yaprakları kullandığında Cr(VI) %11.8 ve Cr(II) %20.2 giderilmişken, Fe-NP'ler ile birlikte kullandığında Cr(VI) %58.9 ve Cr(II) %33 giderilmiştir.

Çizelge 2.6'da sucul ortamlardan ağır metal gideriminde tarımsal atıklarla birlikte sentezlenen nanoparçacık kullanılan çalışmalarla ilgili genel bilgiler verilmiştir.

Çizelge 2. 6. Sulardan ağır metal gideriminde adsorban madde olarak tarımsal atık ve nanoparçacık kullanımı

Adsorban Madde	Ağır Metal	% Giderim	q_{max} (mg/g)	Çalışma
Bitki özü+ nZVI	Cr(VI)	94.87	=	Fazlzadeh ve ark. (2017)
Mango kabuğu+nZVI	Cr(VI)	90	=	Yirsaw ve ark. (2016)
Yeşil çay+nZVI	Cr(VI)	67	=	Zhu ve ark. (2018)
Yeşil çay+nZVI/Cu	Cr(VI)	94.7	=	Zhu ve ark. (2018)
Okaliptüs yaprak özü+Fe-NP	Cr(VI)	98.6	20.5	Jin ve ark. (2018)
Portakal kabuğu nZVI+	Cr(VI)	100	=	Olea-Mejía ve ark. (2017)
Portakal kabuğu tozu +Fe-NP	Cr(VI)	71	5.37	López-Téllez ve ark. (2011)
Okaliptüs yaprak özü+Fe-NP	Cr(VI), Cu(II)	58.9, 33	=	Weng ve ark. (2016)

nZVI: sıfır değerli demir nanoparçacık, Fe: demir, NP: nanoparçacık

2.3.3.4. Tarımsal atıkların manyetik nanoparçacık üretiminde kullanımı

Panneerselvam ve ark. (2011a), çalışmalarında Ni(II) iyonunu sulu ortamdan gidermek için tarımsal biokütle (çay atığı) ile zenginleştirilmiş manyetik nanoparçacıklar (Fe_3O_4 -çay atığı) hazırlamışlardır. Manyetik nanoparçacıklar, Fe(III) ve Fe(II) tuzlarından, sulu çözeltide kimyasal birlikte çöktürme metodu kullanarak, amonyak çözeltisi ile hazırlanmıştır. Hazırlanan Fe_3O_4 -çay atığı adsorban maddesinin, BET, SEM, FT-IR ve TEM teknolojileriyle karakterizasyonu yapılmıştır. Temas süresi, sıcaklık, pH, Ni(II)'in ilk konsantrasyonu ve Fe_3O_4 -çay atığı dozunun giderime etkilerini belirlemek için deneysel çalışmalar yapılmıştır. Nikelin adsorplanmasına yardımcı olan selüloz, lignin, tanin, fenolik bileşikleri (karboksilat, aromatik karboksilat, fenolik hidroksil ve oksil) aktif gruplarının olduğunu tespit etmişlerdir.

Başka bir çalışmada (Ashrafi ve ark., 2017) kurşun iyonunu sulu ortamdan gidermek için ($Fe_3O_4@MnO_2$ -core shell) manyetik nanoparçacıkları sentezleyip adsorban madde olarak kullanmışlardır. Hazırlanan adsorban maddeyi karakterize etmek için, TEM, XRD, EDS, FT-IR, FE-SEM, VSM ve BET analizleri yapmışlardır. Ayrıca adsorpsiyon üzerinde etkisi olan parametrelerle ilgili çalışmalar yapıldıktan sonra kinetik, denge ve termodinamik çalışmaları değerlendirmişlerdir

Gupta ve Nayak (2012), portakal kabuğu ve Fe_2O_3 nanoparçacığından (OP- Fe_3O_4) adlı yeni bir adsorban madde hazırlayıp, kadmiyum Cd(II) iyonunun sudan uzaklaştırılması ve geri kazanımı üzerine çalışmışlardır. Yapılan analizlerden sonra MNP'ler hidroksil gruplarının, portakal kabuğu karboksil grupları ile kovalen bağları

yapmış olduğunu tespit edilmiştir. Manyetik anoparçacık-portakal kabuğu tozu (MNP-portakal kabuğu tozu), manyetik nanoparçacık (MNP) ve portakal kabuğu tozu (portakal kabuğu tozu) malzemelerle kadmiyum adsorpsiyonda optimum koşulları sağlamak için, farklı koşullar altında pH, iyonik güç, doğal organik madde, adsorban konsantrasyonu, temas süresi ve sıcaklık test edilmiştir. Manyetik anoparçacık-portakal kabuğu tozu adsorban madde olarak kullandığında Cd(II) iyonunun endüstriyel atıksudan giderimi yaklaşık %82 oranına ulaşmıştır. Portakal kabuğunun adsorpsiyona bu kadar etkili olmasının selüloz, hemi-selüloz ve pektin gibi bileşenleri içermesi ve içerdiği bileşenlerde hidroksil ve karboksil gibi aktif grupların bulunmasından kaynaklanabileceğini belirtmişlerdir.

Yapılan başka bir deneysel çalışmada (Lunge ve ark., 2014), süperparamanyetik demir oksit nanoparçacıklarının sentezlenmesi için öncü madde olarak çay atığı kullanılmıştır. Fe₃O₄-NP/çay maddesinin sentezlenme işlemi, oda sıcaklığı ve 6.9 emu/g mıknatıslama doygunluk değeri ile başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Yeni bir demir oksit nanoparçacıkları-çay (MION-Tea) adsorban maddesi elde edilmiştir. Elde edilen adsorban madde As(III) ve As(V) iyonlarının sulu ortamdan uzaklaştırılması ve geri kazanımı için kullanmışlardır. İdeal şartlarda maksimum adsorpsiyon kapasitesi 188.69 mg/g As(III) iken As(V) için 153.8 mg/g olarak belirlemişlerdir.

Diğer bir çalışmada (Wen ve ark., 2017) Cu(II) ve Zn(II) iyonlarını sulu ortamdan gidermek için süper manyetik nanoparçacıklarını çay atık yaprakları ile sentezlemişlerdir. Bu işlemi kimyasal çöktürme yöntemi ile gerçekleştirmişlerdir. Analizlerin sonucuna göre MNP'leri çeşitli kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip olduğu için kimyasal bağlarla MNP'ler çay atığın yüzeyinde birleşmiştir. Verilere göre maksimum adsorpsiyon kapasitesi çözeltinin pH'sı 6 iken, Cu(II) için 95.44 mg/g ve Zn(II) için 68.78 mg/g elde edilmiştir.

Sucul ortamlardan ağır metal gideriminde tarımsal atıkların manyetik nanoparçacık üretiminde kullanıldığı çalışmalar Çizelge 2.7'de verilmiştir.

Çizelge 2. 7. Sulardan ağır metal gideriminde adsorban madde olarak tarımsal atıklarla üretilen manyetik nanoparçacık kullanımı

Adsorban Madde	Ağır Metal	%Giderim	q_{max} (mg/g)	Çalışma
Fe ₃ O ₄ +çay atığı	Ni(II)	99	38.3	Panneerselvam ve ark., 2011a)
Fe ₃ O ₄ @MnO ₂ MNP+çekirdek kabuğu	Pb(II)	96	666.67	Ashrafi ve ark. (2017)
MNP+portakal kabuğu tozu	Cd(II)	82	55.38	Gupta ve Nayak (2012)
Manyetik demir oksit+çay	As(III), As(V)	98.4	188.7, 154	Lunge ve ark. (2014)
MNP+çay	Cu(II), Zn(II)	90, 80	95.5, 68.8	Wen ve ark. (2017)
MNP+YFK	Ni(II)	69.8	8.63	Bu çalışma

2.3.4. Yer fıstığı

Yer fıstığı (*arachis hypogaea* L.) baklagiller (Fabaceae) familyasından gelen tek yıllık, yazlık ve çok değerli bir yağ bitkidir. Bezelye bakla ve fasulye gibi aynı aileden gelmektedir (Kadiroğlu, 2008). Ekim alanı geniş olan yer fıstığı Güney Amerika kökenli, dünyanın su tropik ve tropik bölgelerine iyi adapte olmaktadır. Yer fıstığının Türkiye'ye tarlasına ne zaman girdiğine dair kesin bir kanıt bulunmamaktadır. Ama ilk defa Trakya bölgesinde yetiştirilmeye başlanmış olup daha sonra Ege, Akdeniz ve Güneydoğu Anadolu bölgelerine yayıldığı bilinmektedir (İnan, 2016).

Yer fıstığı, dünyada tek yıllık yağ bitkileri arasında soya, kolza ve ayçiçeğinden sonra en fazla tüketilen bir yağ bitkisidir. Dünyada üretilen yer fıstığının yaklaşık %90'ı Afrika ve Asya ülkelerinde üretilmektedir. 2010 yılındaki dünya yer fıstığı üretimini %42 Çin, %15 Hindistan, %7 Nijerya ve %5'ini ABD gerçekleştirmiştir. Türkiye diğer ülkelere göre düşük bir oranla dünya üretiminin %0.26'sını karşılamaktadır (Kadiroğlu, 2008; İnan, 2016).

Türkiye'de yer fıstığının geçmişi 90 yılı geçmiş olmasına rağmen ekim alanı aynı grafiği takip etmektedir. 2006 yılında 30 bin ha alandan yaklaşık 77.5 bin ton yer fıstığı elde edilmiştir. Türkiye'de yer fıstığı üretiminin yaklaşık %90'ı Çukurova bölgesinde gerçekleştirilmektedir. Türkiye'de, Osmaniye ili, Adana ilinden sonra geçim geliri yer fıstığa dayalı 2. sıraya gelen ildir. TÜİK'in 2016 yılında verdiği verilere göre, Türkiye'de yer fıstığı üretiminin %56.9'ı Adana'da, %30.6'sı Osmaniye'de, %3.3'ü Aydın'da, %2.8'i Antalya da, %2.3'ü Mersin'de, %2.3'ü Kahramanmaraş'da ve geri kalanı da diğer illerde üretilmektedir (İnan, 2016).

Dünyadaki yer fıstığı üretimi %53'ü yemeklik yağ, %35'i yer fıstığı ezmesi için ve kalan %15'i doğrudan hayvan yemi için üretilmektedir (Duque ve ark., 2003). Yer fıstığı tohumları; yağ, protein, karbonhidrat, vitaminler ve madensel maddeleri içerdiği

için insanlar ve hayvanlar için önemli bir besin kaynağıdır. Yer fıstığı tohumları, çok çeşitli olmasına rağmen, %44-56 oranında yağ içermektedir. Yer fıstığı tohumundan yağı çıkarıldıktan sonra geriye kalan kısmı küspe, çok önemli bir yem katkı maddesidir. Yer fıstığı küspesini; yaklaşık olarak %45 ham protein, %24 azotsuz öz maddeler ve %5.5 madensel maddeler oluşturmaktadır (Wan ve ark., 2003).

Yer fıstığı kabuğu içerdiği bileşenler, selüloz %45.3, lignin %32.8, hemiselüloz %8.1, protein %4.9 ve üçüncü kül %2.3'dir (Chamarthy ve ark., 2001; Taşar ve ark., 2014). Yer fıstığı meyvelerinden tohum çıkartıldıktan sonra geriye kalan kabuk da; %6-7 ham protein, %1-2 yağ, %60-67 ham lif, %35-45 selüloz, %27-33 lignin ve %2-4 kül bulunmaktadır (Arioğlu, 2013).

Selüloz içeren tarımsal atıklar potansiyel olarak metal biyosorpsiyon kapasitesini göstermektedir. Tarımsal atık madde biyokütlesinin temel bileşenleri, selüloz, hemiselüloz, lignin, ekstraktlar, lipitler, proteinler, polisakkaritler, hidrokarbonları, ağır metallerin uzaklaştırmasına yardımcı olan metal kompleksleşmesini kolaylaştıran fonksiyonel grupların çeşitliliğini içeren nişastayı içermektedir (Sud ve ark., 2008).

2.3.4.1. Yer fıstığı kabuğunun su arıtımında kullanımı

Yapılan bir çalışmada (Periasamy ve Namasivayam, 1995), tarımsal yan ürün olan yer fıstığı kabukları kullanılarak aktif karbon (PHC) hazırlanmış ve nikel(II) iyonlarını sulu ortamdan adsorplamak için kullanılmıştır.

Benzer bir çalışmada (Hashem ve ark., 2005), Co(II) ve Ni(II) iyonlarını sudan uzaklaştırmak için sitrik asitle esterleştirerek yer fıstığı kabuğu ile kimyasal bir modifikasyon yapılmıştır. Bu çalışmada yer fıstığı kabuklarının seçilme nedeninin ise karboksil içeriği zengin bir malzeme olmasını bildirmişlerdir.

Yapılan bir çalışmada (Rozumová ve ark., 2016) Cd(II) ve Pb(II) iyonlarını sulu ortamdan uzaklaştırmak için yer fıstığı kabuğunun, hem modifiye edilmemiş ve hem manyetik olarak modifiye edilmiş haliyle adsorban özelliklerinin tanımlanması yapılmış ve verimleri karşılaştırılmıştır.

Min ve arkadaşları (2013), Cr(VI) iyonunu sudan gidermek için ana madde olarak yer fıstığı kabuğu kullanarak aminasyon reaksiyonu ile modifiye etmişler, yer fıstığı kabuğu ile manyetik nanoparacacık elde edip Cr(II) iyonunun adsorpsiyonu için adsorban madde olarak kullanmışlardır.

Taşar ve ark. (2014), yaptıkları çalışmada Pb(II) iyonunun sulu çözeltiden adsorpsiyon yöntemiyle giderimini sağlarken adsorban madde olarak yer fıstığı kabuğu

kullanmışlardır. Maksimum verimi elde etmek için çözeltinin pH'sı, sıcaklığı, temas süresi, Pb(II)'un başlangıç konsantrasyonu, adsorban maddenin konsantrasyonunun etkisini de incelemişlerdir. Optimum şartlarda yaklaşık %91 oranına kadar giderim elde edilmiştir.

Deneysel bir çalışmada (Johnson ve ark., 2002) adsorpsiyon metodu ile sudan bakırın uzaklaştırması için yer fıstığı kabuğu adsorban madde olarak kullanılmış ve giderim potansiyeli incelenmiştir. Optimum koşullarda 50 dakika içinde %92'lik bir sonuç elde etmişlerdir.

Ali ve ark. (2016), çalışmalarında sulu çözeltiden Cu(II) iyonlarının uzaklaştırılması için herhangi bir kimyasal veya fiziksel işlem yapılmadan yer fıstığı kabuğunu adsorban madde olarak kullanmışlardır. Maksimum adsorpsiyon kapasitesini (14.13 mg/g), çözeltinin pH'sı 4, sıcaklık 25°C, yer fıstığı kabuğu miktarı 1 g ve karıştırma oranı 150 rpm ve Cu(II) iyon konsantrasyon 150 ppm iken elde etmişlerdir.

Diğer bir çalışmada (Abdelfattah ve ark., 2016) Ni(II), Co(II), Pb(II), Mn(II) ve Cd(II) gibi farklı ağır metal iyonlarını endüstriyel atıksudan gidermek için yer fıstığı tozu (PHP) doğal ve düşük maliyetli bir adsorban madde olarak kullanılarak uygun şartlarda, Pb(II), Cd(II), Co(II), Mn(II) ve Ni(II) iyonları sırayla %99, %62, %30, %45 ve %38 sonuçları elde etmişlerdir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Bu tez çalışmasında kullanılan kimyasal maddeler Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3. 1. Deneylerde kullanılan kimyasallar

Kimyasal madde kullanımı	Formül	Marka
Manyetikleştirme işlemi	$FeCl_2 \times 4H_2O$	Merck
Manyetikleştirme işlemi	$FeSO_4 \times 7H_2O$	Merck
Çapraz bağlama işlemi	%25 amonyak çözeltisi	Merck
pH ayarlama işlemi	%37 HCl	Merck
pH ayarlama işlemi	NaOH	Merck
Desorpsiyon işlemi	%65 HNO ₃ , HCl	Merck
Nikel analiz işlemi	Nikel numune küveti	Hach Lange
Nikel çözelti hazırlama	$Ni(NO_3)_2 \times 6 H_2O$	Merck

3.2. Deneylerde Kullanılan Cihazlar

Deneyisel çalışmalarda kullanılan teçhizat ve marka/modelleri Çizelge 3.2’de özetlenmiştir.

Çizelge 3. 2. Deneylerde kullanılan cihazlar

Cihazın adı	Marka/Model
Spektrofotometre	Hach Lange/DR 2800
pH metre	Hach/ HQ 40D
Etüv	Binnder
Desikatör	Cam
Hassas terazi	Sartorius/ TE214s
Su banyosu cihazı	Elektro.mag/ M96 kp
Jar test karıştırma düzeneği	Yerli cihaz
Ultra saf su cihazı	MP Minipure Saf Su Cihazı /DEST
Ototmatik pipetler	Brand
Mekanik karıştırıcı	Heidolph / RZR 1

3.3. Adsorban Maddenin Hazırlanması

Yer fıstığının meyvesini aldıktan sonra kalan kısmı kabuk olarak adlandırılan zirai atıktır. Bu çalışmada kullanılan yer fıstığı kabuğu Konya marketlerinden temin edilmiştir. Laboratuvara getirilen yer fıstığı kabuklarından toz, renk oluşturabilecek materyaller gibi kirleticileri giderebilmek için saf suyla yıkanmıştır. Daha sonra yer fıstığı kabuğu yaklaşık 24 saat boyunca 65°C etüvde kurutulmuştur. Kurutulmuş malzemeler küçük parçacıklar halinde öğütülmüş ve daha küçük taneleri elenmiştir. Şekil 3.1’de yer fıstığı kabuğunun kurutulmuş ve öğütülmüş hali görülmektedir.



Şekil 3. 1. Yer fıstığı kabukları (YFK) ilk hali

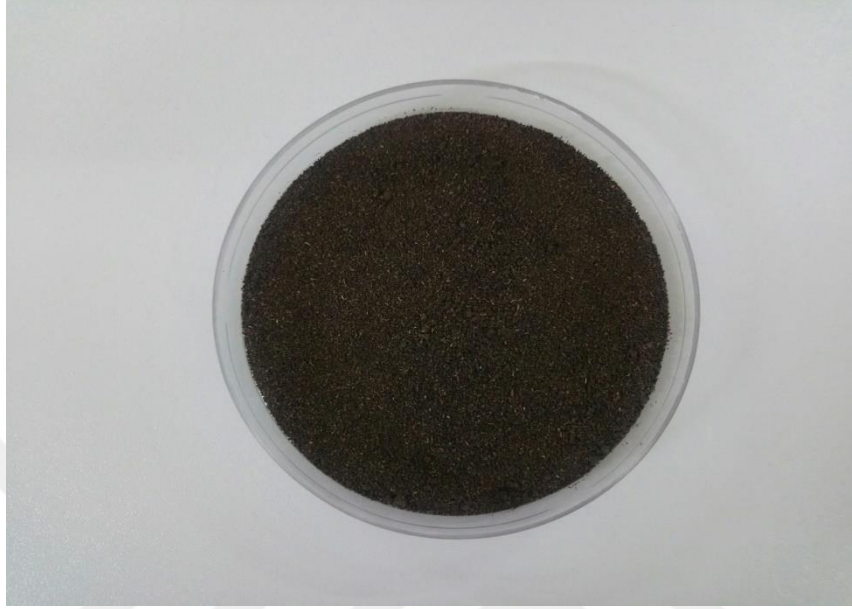
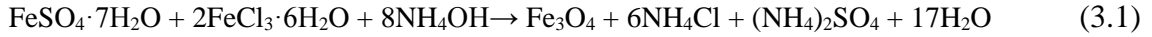


Şekil 3. 2. Farklı boyutlarda öğütülmüş yer fıstığı kabukları (YFK)

Bu çalışmada manyetik nanomalzemeler daha önceki çalışmalar da göz önünde bulundurularak kimyasal birlikte çöktürme metoduyla hazırlanmıştır. Malzemeye manyetik özellik kazandırılmasında, Panneerselvam ve ark. (2011b) tarafından uygulanan metottan faydalanılmıştır. Kimyasal çökeltme tekniği, homojen bileşimi ve dar boyutlu dağılımı ile nanoparçacıkların hazırlanması için kullanılmaktadır. Bu teknik, manyetik parçacıklar elde etmek için en yaygın ve etkili yöntemlerden biridir (Laurent ve ark., 2008; Panneerselvam ve ark., 2011a).

Manyetik nanoparçacıkların (MNP) hazırlanması için, demir(II) klorür tetrahidrat ($\text{FeCl}_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$) ve demir(II) sülfat heptahidrat ($\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$) saf suya ilave edilmiştir. Malzemelerin karıştırılması sağlanırken ısıtma işlemi su banyosunda gerçekleştirilmiştir. Çözeltinin sıcaklığı 80°C 'ye çıktığında %25'lik amonyum hidroksit çözeltisi ilave edilmiştir. Nanoparçacık kristallerinin tam olarak büyümesini sağlamak için, daha önce yer fıstığı kabuğundan hazırlanan malzemeden ilave edilmiş ve 80°C sıcaklığında 30 dakika boyunca mekanik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Elde edilen süspansiyonlar desikatörde soğutulmuş ve daha sonra reaksiyona girmemiş malzemeleri uzaklaştırmak için 6-7 kez saf suyla yıkanmıştır. Elde edilen manyetik yer fıstığı

kabuğu-Fe₃O₄ (YFK-Fe₃O₄) kompoziti Şekil 3.2’de gösterilmiştir. Manyetik nanomalzeme üretiminde ortaya çıkan (3.1) ve (3.2) reaksiyonlarıdır.

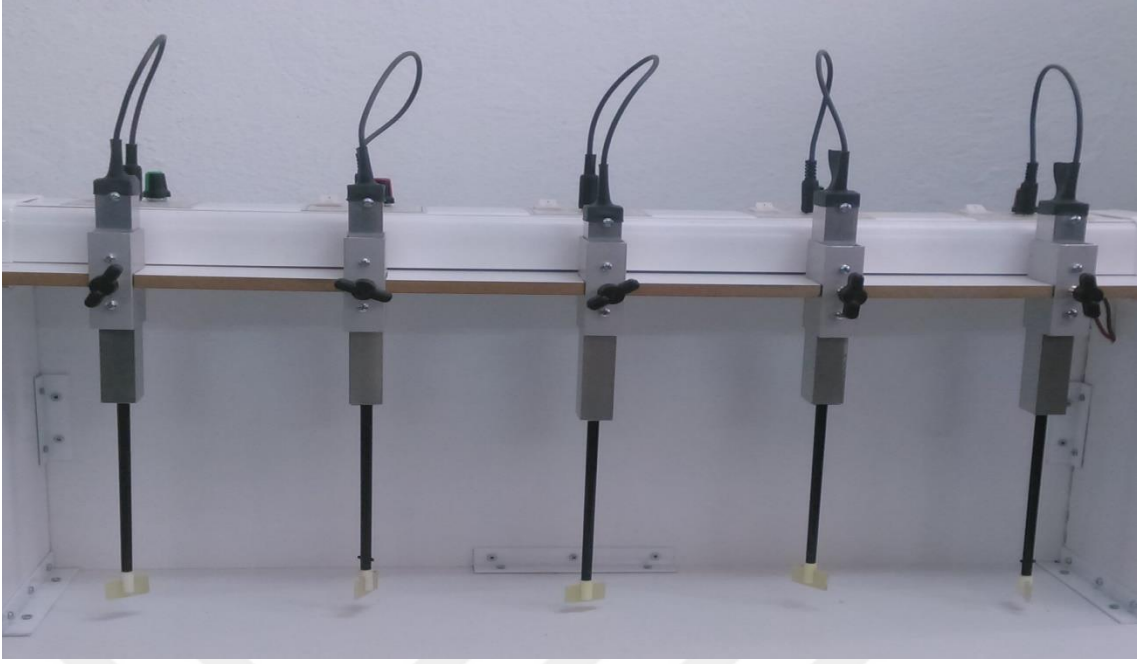


Şekil 3. 3. Manyetik yer fıstığı kabuğu-Fe₃O₄ (YFK-Fe₃O₄) kompozitinin görünümü

3.4. Kesikli Reaktör Deneyleri

Stok nikel çözeltisi, Ni(NO₃)₂·6 H₂O kimyasal maddesinin saf suda çözülmesiyle elde edilmiştir. Kesikli deney çalışmaları için saf su ile farklı konsantrasyonlarda seyreltmeler yapılmıştır. Kesikli deney çalışmaları Şekil 3.3’de gösterilen düzenek kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Düzenekte 25 mL hacminde beherler kullanılmış ve karıştırma için 0-250 rpm karıştırma aralığında çalışan motorlara bağlı düşey şaftlı teflon kaplı mekanik karıştırıcılar kullanılmıştır (Şekil 3.4).

Numunenin hazırlanması için literatürdeki çalışmaları baz alınarak ilk olarak adsorban madde (YFK-Fe₃O₄), stok nikel çözeltisinden saf su ile istenilen konsantrasyonlara seyreltilmiş sentetik numuneler 200 rpm hızında karıştırılmış ve kesikli deney sonrasında manyetik malzeme bir magnet ile ayrılmıştır (Şekil 3.5 ve 3.6).



Şekil 3. 4. Kesikli deneylerin gerçekleştirildiği karıştırma düzeneği



Şekil 3. 5. Kompozit malzemenin numuneyle karıştırılmış hali



Şekil 3. 6. Kompozit malzemenin numuneden ayrılmış hali

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1. Optimizasyon Çalışmaları

Bu tez çalışmasında YFK-Fe₃O₄ ile Ni(II) iyonunu sulu ortamdan giderimini incelemek amacıyla deneysel çalışmalar yapılmıştır. Temas süresi (0-70 dk), adsorban madde dozu (2-11 g/L), çözeltinin başlangıç pH'sı (2-9), başlangıç Ni(II) konsantrasyonu (0-100 mg/L) parametrelerinin oda sıcaklığında (25°C) adsorpsiyon üzerine etkilerini belirlemek amacıyla deneysel araştırmalar yapılmıştır. Elde edilen deneysel sonuçlarla, giderim verimi yüzdesi (R) ve maksimum adsorplama kapasitesi (q_{max}) (4.1) ve (4.2) denklemleriyle hesaplanmıştır.

$$R (\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (4.1)$$

$$q_{\max} = \frac{C_0 - C_e}{m} \times v \quad (4.2)$$

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

C₀ : Ni(II) başlangıç konsantrasyonu (mg/L)

q_{max} : Birim maksimum adsorpsiyon kapasitesinin miktarı (mg/g)

V : Numune hacmi (mL)

R(%) : Nikel giderimi (%)

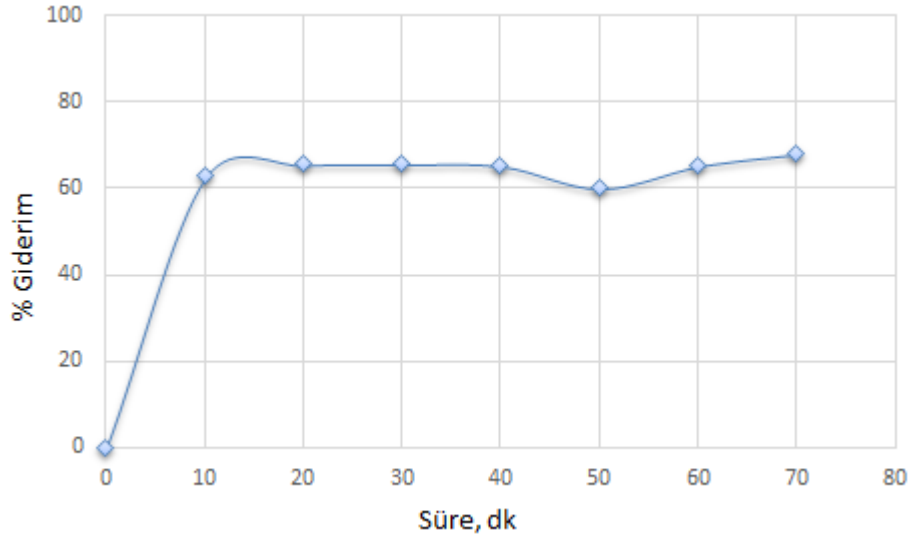
m : Adsorpsiyon için kullanıldığı adsorban maddenin miktarı (g)

4.1.1. Nikel gideriminde bekleme süresinin etkisi

Adsorban maddenin sulu çözeltiden giderilmesi üzerinde etkili parametreler arasında en büyük etkiye sahip parametre temas süresidir (Panneerselvam ve ark., 2011a).

Şekil 4.1'de Ni(II) iyonu gideriminde temas süresinin etkisi gösterilmiştir. Kesikli çalışmada 25 mg/L derişimli nikel çözeltisine 0.1 g/20 mL dozunda YFK-Fe₃O₄ eklenmiş, çözeltinin başlangıç pH'sı değiştirilmeden (7 civarında), 200 rpm karıştırma hızında adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Sırayla 10, 20, 30, 40, 50, 60 ve 70 dakikalarda karıştırma durdurulmuş ve adsorban madde magnet ile çözeltiden ayrılmıştır. Her bir numunede nikel analizi için spektrofotometre ile okumalar yapılmış ve zamana karşı giderim sonuçları Şekil 4.1'de grafiksel olarak gösterilmiştir. Nikel(II) iyonu giderimi şekilde de görüldüğü gibi zamana bağlı olarak artmış ve 20-30 dakika

civarında giderim oranı sabitlenmiştir. 30. dakikada maksimum adsorpsiyon kapasitesi 3.29 mg/g olarak belirlenirken Ni(II) iyonun giderimi yaklaşık %65.8 seviyesine ulaşmıştır. Sonraki kesikli deney çalışmalarında 30 dk temas süresi ile çalışmalara devam edilmiştir.



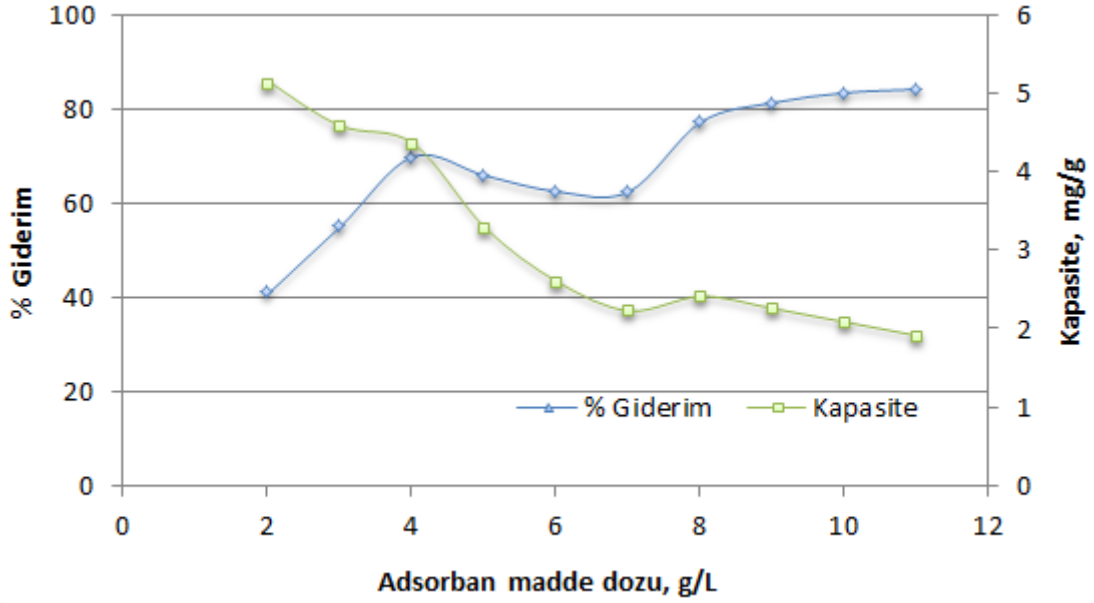
Şekil 4. 1. YFK-Fe₃O₄ adsorban maddesiyle nikel gideriminin zamana karşı değişimi (pH: 7, sıcaklık: 25C°, karıştırma hızı: 200 rpm, başlangıç nikel konsantrasyonu: 25 mg/L, adsorban dozu: 2 g/L)

Ashrafi ve ark. (2017) tarafından yapılan çalışmada Fe₃O₄@MnO₂ core shell yöntemiyle sentezlenmiştir. Elde edilen manyetik nanoparçacıklar adsorban madde olarak sulu çözeltideki Pb(II) iyonun gideriminde kullanılmıştır. Optimum şartları belirlemek için 0-180 dakika aralığında adsorpsiyon çalışması yapmışlardır. Başka bir çalışmada (Panneerselvam ve ark., 2011a) çay atığı ile zenginleştirilmiş manyetik nanomalzeme sulu çözeltiden nikel(II) iyonu gideriminde kullanılmıştır. Yapılan optimizasyon çalışmasına göre, optimum koşullarda 120. dakikada, %90-96'e kadar giderim sağlanmıştır. Benzer bir çalışmada (Gupta ve Nayak, 2012) sulu çözeltideki kadmiyumu adsorpsiyon metodu ile gidermek için adsorban madde olarak portakal kabuğu tozu ile sentezlenmiş manyetik nanoparçacık kullanmışlardır. Bu çalışmada temas süresinin etkisini belirlemek için 0-260 dakika zaman aralıklarında adsorpsiyon çalışması yapmışlardır. Optimum şartlarda, Cd(II) giderimi başlangıçtan 40. dakikaya kadar büyük bir artış gösterirken 40. dakikadan sonra verim grafiğinde artış gözükmemekle beraber optimum süre olarak 40.dakika belirlenmiştir. Başka bir çalışmada (Wen ve ark., 2017), birlikte çöktürme yöntemiyle düşük maliyetli çay atığı ile oluşturulan manyetik nanomalzeme, Cu(II) ve Zn(II) ağır metal iyonlarını

adsorpsiyon metoduyla sudan gidermek için, adsorban madde olarak kullanılmıştır. Bu çalışmada kinetik çalışma sonrasında Cu(II) ve Zn(II) iyonlarını sudan tamamen gidermek için 60 dakika gerektiğini belirlemişlerdir. Literatürdeki çalışmaları bakılmaksızın bekleme süresinin ağır metallerin adsorpsiyonu için en etkili parametrelerden olduğu bilinmektedir.

4.1.2. Nikel gideriminde adsorban madde dozunun etkisi

Adsorban doz miktarı, adsorpsiyon kapasitesinin belirlenmesinde en önemli parametrelerdendir. Adsorban dozajı arttıkça, Ni(II) iyonları için mevcut olan adsorban yüzey alanları da artmakta ve dolayısıyla daha iyi adsorpsiyon gerçekleşmektedir (Panneerselvam ve ark., 2011a). Bu çalışmada adsorban maddenin adsorpsiyon üzerine etkisi belirlenirken deneysel çalışmalarda pH (7), temas süresi (30 dk), nikel başlangıç konsantrasyonu (25 mg/L), karıştırma hızı (200 rpm) ve sıcaklık (25⁰C) parametreleri sabit tutulmuştur. Tek değişken parametre adsorban madde dozajı olmuştur. Karıştırma süreci bittikten sonra bütün numunelerde Ni(II) analizi yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.2'de verilmiştir. Optimum koşullarda 4 g/L adsorban dozu kullanıldığında adsorpsiyon kapasitesi 4.36 mg/g ve giderim verimi % 69.8 olarak belirlenmiştir. Daha yüksek dozlarda giderim verimi de bir miktar artmakta, fakat adsorplama kapasitesi düşmektedir. 11 mg/L dozunda nikel giderimi %84.1 değerine yükselirken, kapasite değeri de 1.91 mg/g değerine düşmüştür. Bu nedenle her iki değer birlikte değerlendirildiğinde optimum dozun 4 g/L olduğuna karar verilmiş ve sonraki deneylerde bu doz ile çalışmalara devam edilmiştir.



Şekil 4. 2. YFK-Fe₃O₄ adsorban maddesiyle nikel gideriminin adsorban madde dozuna karşı değişimi (pH: 7, sıcaklık: 25C°, karıştırma hızı: 200 rpm, başlangıç nikel konsantrasyonu: 25 mg/L, temas süresi: 30 dk)

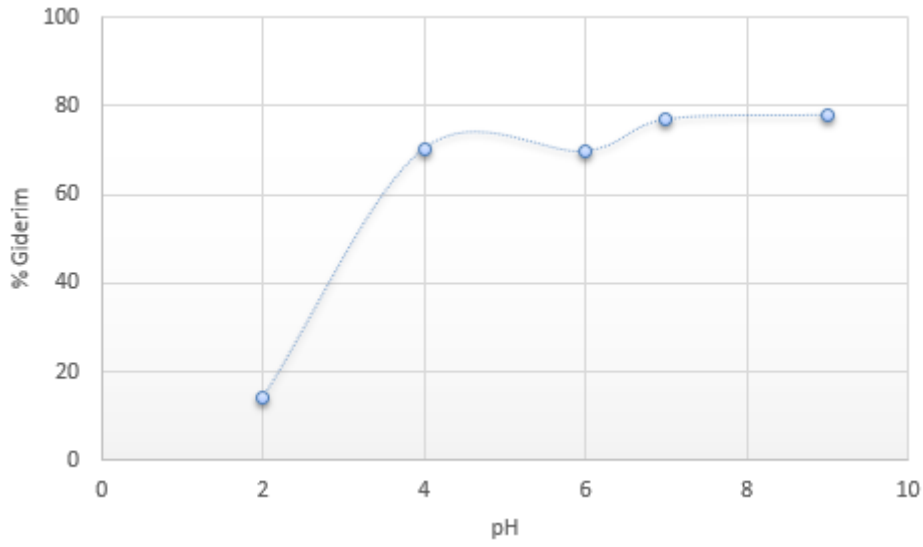
Yapılan bir çalışmada (Panneerselvam ve ark., 2011a) optimum adsorban dozajını belirlemek için 100 mg/L nikel çözeltisi için adsorban madde miktarı (0.40-0.60) g/50 mL arasında değişirken pH, temas süresi, sıcaklık, nikel başlangıç konsantrasyonu ve karıştırma hızı gibi diğer parametreleri sabit tutmuşlardır. Elde edilen sonuçlara göre en yüksek nikel giderimi, 0.60 g adsorban madde kullanarak yaklaşık %94 verim olarak belirlemişlerdir. Başka bir çalışmada (Ashrafi ve ark., 2017) adsorban dozajının adsorpsiyon kapasitesi ve adsorplama verimliliği üzerindeki etkisi, farklı dozlarda Fe₃O₄@MnO₂-core shell manyetik nanoparçacıklarını kullanarak araştırmışlardır. Adsorban madde miktarı 0.1-2 g/L arasında artmasıyla Pb(II) iyonun giderimi de %26.97'den %96.08'e yükselmiştir. Diğer taraftan bakıldığında, adsorpsiyon kapasitesi, aynı aralıktaki adsorban dozajındaki artış ile 269.7 mg/g'dan 48.04 mg/g'a düşmüştür. Bu olgunun nedeni ise adsorban dozajının artmasıyla etkin bölgelerinin doygun iyonları için yeterli olmamasını bildirmişlerdir. (Lunge ve ark., 2014) çalışmalarında Fe₃O₄-çay atığı adsorban madde olarak kullanarak sudaki As(III) iyonların uzaklaştırılmasını incelemişlerdir. Adsorban dozunun As(III) sorpsiyonun üzerindeki etkisini, 24 saatlik temas süresi ve 2 mg/L As(II) başlangıç konsantrasyonu ile çalışmışlardır. As(III) adsorpsiyonu adsorban dozunun artmasıyla artarken, adsorpsiyon kapasitesi tedricen azalmıştır ve bunun en büyük sebebi adsorban ve

adsorbat maddelerin arasındaki etkin alanın azalmasını bildirmişlerdir. Sonuçlara bakılırsa 0.01-0.25 g/L adsorban madde kullanıldığında As(III) gideriminde ciddi bir artış (%56.4-98.4) ortaya çıkmışken ve daha sonra adsorban dozunun artmasıyla giderimde herhangi bir artış gözükmemiştir. Genellikle; As(III) yüzde (%) arıtımı ve adsorpsiyon kapasitesi grafikteki kesişme noktası, arasındaki dengeyi temsil etmektedir. Bu çalışmada optimum dozaj olarak 1 g/L değerini bildirmişlerdir.

Wen ve ark. (2017), çalışmalarında Cu(II) ve Zn(II) ağır metal iyonlarını sulu çözeltilerden uzaklaştırmak için, manyetik nanomalzemeleri çay atığı ile zenginleştirip adsorban madde olarak kullanmışlardır. Cu(II) ve Zn(II) iyonlarının adsorpsiyonu için en önemli ve etkili parametre adsorban dozu olduğunu düşünerek optimum adsorban dozajını ve kullanılabilirliğini bulmak için optimizasyon çalışmaları yapmışlardır. Bütün parametreler sabitken ağır metal iyonlarının giderimi için kullanılan adsorban madde 0.125- 0.75 g/L aralığında artarken, verimde (Cu(II) için %71.7~91.6 ve Zn(II) için %63.6~79.5) artış olduğunu göstermişlerdir. Elde edilen sonuçlara göre 0.75 g/L kullandığında maksimum adsorpsiyon kapasitesi 4.25 mg/g Cu(II) ve 3.75 mg/g Zn(II) olarak belirlemişlerdir.

4.1.3. Nikel gideriminde pH'nın etkisi

Bir çözeltilerin pH'sı adsorpsiyon prosesinde anahtar faktördür, çünkü adsorban yüzeyindeki fonksiyonel grupları etkiler ve ayrıca sulu ortamda Ni(II) iyonlarının türünü belirlemektedir (Gautam ve ark., 2015). Sulu çözeltilerin pH'sı adsorpsiyon prosesinde ağır metal iyonlarını ve adsorban maddenin yüzey yükünü etkileyen en önemli parametredir (Ashrafi ve ark., 2017). Süspansiyon ortamının pH değerinin nikel giderimi üzerindeki etkisi, denge adsorpsiyon deneyleri farklı pH değerlerinde yapılarak incelenmiştir. pH ayarlaması yapılmadan önce çözeltilerin orijinal pH'sı 6.8 olarak belirlenmiştir. Çözelti başlangıç pH değerleri 0.1 M HCl ve 0.1 M NaOH çözeltileri ile ayarlanmıştır. Belirlenmiş optimum adsorban madde (YFK-Fe₃O₄) dozu (4 g/L) çözeltilere ilave edilmiş ve 30 dakika (optimum süre) boyunca deney düzeneğinde karışımları sağlanmıştır. İstenilen süre sonunda nikel analizi için spektrofotometrede okumaları yapılmıştır. Sonuçlara baktığımızda (Şekil 4.3) 2-6.8 pH aralığında pH artışıyla verim artarken, daha yüksek pH değerlerinde verim grafiği sabit bir çizgiye takip etmiştir. Deney sonuçlarına baz alınarak çözeltilerin orijinal pH'sı (6.8) optimum değer olarak kabul edilmiştir.



Şekil 4. 3. YFK-Fe₃O₄ adsorban maddesiyle nikel gideriminin adsorban madde dozuna karşı değişimi (sıcaklık: 25C°, karıştırma hızı: 200 rpm, başlangıç nikel konsantrasyonu: 25 mg/L, temas süresi: 30 dk, adsorban dozu: 4 g/L)

Yapılan bir çalışmada (Panneerselvam ve ark., 2011a) çözeltinin başlangıç pH'sının nikel(II) adsorpsiyonu üzerindeki etkisini belirlemek için pH (2-7) aralığında incelemiştir. Adsorban dozajı, karıştırma hızı, temas süresi, sıcaklık, Ni(II) başlangıç konsantrasyonu gibi parametreleri sabit tutmuşlardır. Çay atığı ile zenginleştirilmiş manyetik nanoparçacıklar (Fe₃O₄-çay atığı) adsorban madde olarak farklı pH aralıklarında kullanıldığında pH 2'den 4'e yükseldikçe Ni(II) giderimi de artmıştır. Daha düşük pH'larda H⁺ iyonu konsantrasyonu yüksek olduğu için, adsorbandaki boş alanı tutmak için H⁺ iyonları ve Ni(II) katyonları arasındaki rekabete neden olmaktadır. Bu rekabet de verimin düşmesine neden olur. pH 4'ten sonra adsorpsiyon kapasitesi sabit kalmıştır. Böylelikle proses için en uygun pH değerini 4 olarak bildirmişlerdir.

Başka bir çalışmada (Ashrafi ve ark., 2017) uygun pH değerini bulmak için deneyleri 2.5-6.5 arasında gerçekleştirmiştir. Adsorpsiyon kapasitesi 2.5-6.5'e artarken Pb(II) giderimi de 68.55-108.58 mg/g'a kadar yükselmiştir. Bu sonucun sebebi ise daha yüksek pH'nın adsorban maddenin yüzeyinde daha fazla deprotonasyonuna yol açmasıdır. Bu de adsorban ve Pb(II) iyonun arasındaki elektrostatik çekimin lehine bir sebeptir. Dolayısıyla negatif yüklü alanları artıran adsorpsiyon kapasitesini de arttırmaktadır. Daha düşük pH daha pozitif yüklü bölgelere yol açarken, adsorban yüzeyi ile adsorpsiyon kapasitesini azaltan Pb(II) iyonları arasında itme kuvvetlerini arttırmaktadır. Sonuçlara göre uygun pH değerini 6 olarak belirlemişlerdir.

Diğer bir çalışmada (Wen ve ark., 2017) Fe_3O_4 -çay atığı kompozitlerinin Cu(II), Zn(II) iyonlarının adsorpsiyonu üzerine etkisini tespit etmek için pH (3.0-11) geniş aralıklı bir deneysel çalışma yapmışlardır. Çalışmanın sonuçlarına bakıldığında giderim verimi pH 3'den 7'ye kadar %87'lik bir orana ulaşmıştır. 7'den yüksek pH'larda giderimde önemli bir artış olmadığı için bütün deneylerde pH 7 baz alınarak çalışmışlardır. Adsorpsiyon eğilimleri, Fe_3O_4 -çay atığının yüzeydeki elektriksel özelliklerinden ve çözeltideki Cu(II) ve Zn(II) türlerinin nispi dağılımından kaynaklanmaktadır. Sonuçlara göre pH 4'ten büyük olduğunda Fe_3O_4 -çay atığı kompozitleri negatif yüklü bir yüzey sergilerken, pH 4'ten küçükken yüzeylerinde deprotonasyon reaksiyonlardan dolayı pozitif yükler ortaya çıkartmıştır. Fe_3O_4 -çay atığı kompozitlerin yüzeylerindeki pozitif yükler, elektrostatik itme nedeniyle Cu(II) ve Zn(II) gibi pozitif yüklü ağır metal iyonlarının adsorplanmalarını engellemiştir. Sonuç olarak Fe_3O_4 -çay atığı yüzey alanlarında pH 4.0-7.0 aralığında deprotonasyon reaksiyonundan dolayı negatif yükler oluştuğunda Cu(II), Zn(II) gibi katyonik ağır metal arasındaki çekici gücün artmasını tespit etmişlerdir.

Gupta ve Nayak (2012), Cd(II) gibi ağır metallerin adsorpsiyonunun verimi pH'a bağlı olduğu için pH belirleme çalışması yapmışlardır. Bunun nedeni ise çözelti pH'sına bağlı olarak, adsorban yüzeyi protonasyon veya deprotonasyona reaksiyonlarının ortaya çıkmasıdır. Manyetik nanoparçacık (Fe_3O_4 -portakal kabuğu tozu) üzerine Cd(II) adsorpsiyonu, pH değerinin 2-7 pH aralığındayken yaklaşık %42.38'den %96.0'ya çıkmış ve daha sonra dengelenmiştir. Dolayısıyla denge pH'sı olarak 7 değerini kabul etmişlerdir.

Gautam ve ark. (2015), sulu çözeltideki Ni(II) iyonlarının uzaklaştırılması için manyetik nanoparçacıklar kullanmışlardır. Ni(II) iyonlarının adsorpsiyon kapasitesinin üzerine pH etkisinin bulunabilmesi için 2.0-8.0 arsında testler yapmışlardır. pH değeri 2'den 8'e artarken Ni(II) iyonunun giderimi de artmıştır. pH 8'den daha yüksek çıktığında adsorpsiyon kapasitesinde önemli miktarda değişiklik meydana gelmediği için dikkate almamışlardır. Çünkü çözeltinin pH'sı yaklaşık 8 olduğunda, Fe_3O_4 nanoparçacıkların yüzeyinde fonksiyonel grupların protonlanmasıyla negatif olarak yüklenmektedir. Veya daha düşük pH'larda elektrostatik itme gücünün artışına neden olmaktadır. Deneysel verilere göre pH 8'deyken 25 mg/L nikel(II) çözeltisi kullandığında sudaki nikel iyonlarının yaklaşık %99.2'si giderilmiştir. Bu sebeplerden dolayı, değer tüm adsorpsiyon deneylerini pH 8 değerinde gerçekleştirmişlerdir.

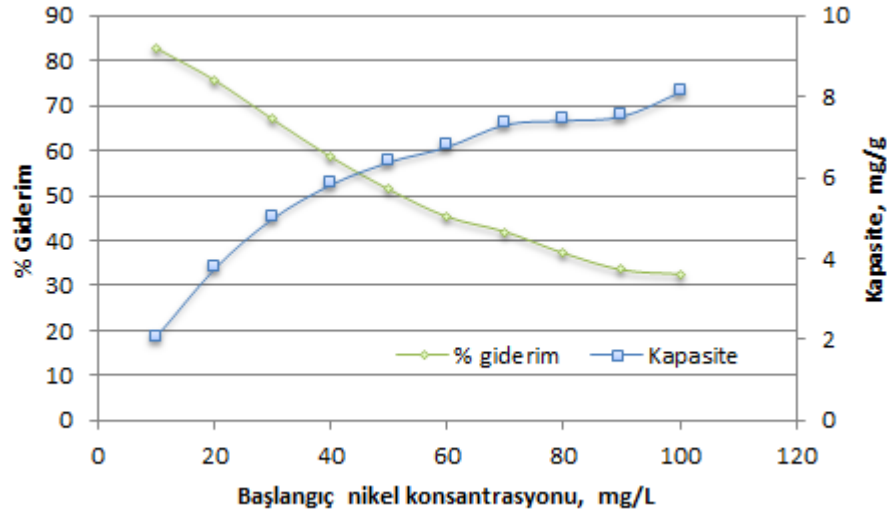
4.1.4. Nikel gideriminde başlangıç konsantrasyonunun etkisi

Adsorpsiyon prosesinde metal konsantrasyonu, sulu faz ile katı faz arasındaki kütle transferine karşı gelmek için gerekli itici gücü sağlamaktadır (Yu ve ark., 2016). Başlangıç konsantrasyonu, ağır metal türlerinin sulu çözeltilerden uzaklaştırılması üzerinde belirgin bir etkiye sahiptir. Bu çalışmada başlangıçtaki Ni(II) konsantrasyonunun Ni(II) iyonlarının sulu çözeltilerden uzaklaştırılması üzerindeki etkisi incelenmiştir. Başlangıç konsantrasyonunun etkisini belirlemek için diğer parametreler daha önceki deneylerde belirlenen optimum şartlardayken farklı başlangıç nikel konsantrasyonlarına sahip (10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 mg/L) 10 adet numune hazırlanmış ve 30 dakika karıştırmaya bırakılmıştır. Karıştırma işlemi bittiğinde tüm numunelerde çözeltide kalan nikel konsantrasyonları analiz edilmiş ve giderim verimleri hesaplanmıştır. Şekil 4.4'te görüldüğü gibi elde edilen sonuçlara bakılacak olursa konsantrasyon yükseldikçe verimde artış varken kapasitede ciddi bir düşüş meydana gelmiştir. 10 mg/L başlangıç konsantrasyonu için elde edilen nikel giderim verimi %82.8 iken, 100 mg/L için %32.6 değerine düşmüştür.

Yu ve ark. (2016) tarafından yapılan çalışmada, Ni(II), Cu(II) ve Co(II) iyonlarını sulu ortamdan uzaklaştırmak için kimyasal arıtma yönteminde kullanılabilen ve ucuz bulunabilen mısır püskülünden biyoadsorban madde hazırlamışlardır. Bu çalışmada başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyon üzerine etkisini belirlemek için 8-500 mg/L aralığında incelemeler yapmışlardır. Sonuçlara göre metal başlangıç konsantrasyonu 450 mg/L Cu(II) için ve 300 mg/L Ni(II), Co(II) için maksimum adsorpsiyon kapasitesini belirlemiştir. Deneylerde maksimum adsorpsiyon kapasitesini Cu(II), Co(II), Ni(II) iyonları için sırasıyla 92.90, 82.04 ve 74.90 mg/g olarak bulmuşlardır.

Başka bir çalışmada (Panneerselvam ve ark., 2011a) başlangıçtaki nikel (II) konsantrasyonunun, Ni(II) iyonlarının sulu çözeltilerden adsorpsiyonu üzerindeki etkisini incelemiştir. Nikel konsantrasyonu 50-100 mg/L aralığında yükseldiğinde giderim de %90- 96'ya çıkmıştır. Diğer bir çalışmada (Lunge ve ark., 2014) başlangıç konsantrasyonun, sulu çözeltilerden As(III) adsorpsiyonunun giderimi üzerine etkisi, sıcaklık $30 \pm 2^\circ\text{C}$, temas süresi 24 saat, pH 7, adsorban dozu 1 g/L, karıştırma hızı 150 rpm koşullarında konsantrasyon 0.2-4 mg/L aralığında incelemiştir. As(III) iyonunun giderim yüzdesi, başlangıç konsantrasyonu yükseldikçe azalmıştır. Bunun sebebi yüksek As(III) konsantrasyonunda adsorban maddenin yüzeyindeki aktif alanların

sayısının, arsenik (III) iyonlarının tümüne barındıramaması olarak belirtilmiştir. Düşük As(III) konsantrasyonda, yüzey aktif alanların toplam As(III)'e oranı artmakta ve As(III) iyonları, adsorban yüzeyindeki aktif bölgeler ile yeterince etkileşebilmektedir.



Şekil 4.4. YFK-Fe₃O₄ adsorban maddesiyle nikel gideriminin adsorban madde dozuna karşı değişimi (sıcaklık: 25°C, karıştırma hızı: 200 rpm, temas süresi: 30 dk, adsorban dozu: 4 g/L, pH: 7)

4.1.5. Adsorpsiyon izoterm çalışması

Sabit sıcaklıkta adsorban madde ile adsorplanan dengedeki madde miktarı ve adsorbatın çözelti fazındaki başlangıç konsantrasyonu arasındaki ilişkiyi gösteren eğriler adsorpsiyon izotermi olarak adlandırılır. Katı yüzey üzerinde adsorpsiyon ile kirleticilerin uzaklaştırılması için denge çalışmalarının tanımlanmasında çeşitli matematiksel modeller uygulanmıştır. Bir izoterm denkleminin seçilmesi, sistemin niteliğine ve türüne bağlıdır. Freundlich ve Langmuir izoterm denklemleri en yaygın kullanılan modellerdir (Panneerselvam ve ark., 2011a). Adsorbanın Ni(II) adsorpsiyonuna konsantrasyonun etkisi incelendikten sonra elde edilen deneysel verilere Langmuir, Freundlich izoterm modelleri uygulanmıştır. İzotermeler en küçük kareler metoduna göre hesaplanmıştır. Korelasyon sabitlerinin (R^2 değerleri) büyüklüklerine göre uygun olan izoterm belirlenmiştir. Bu çalışmada başlangıç konsantrasyon belirleme deneylerinden elde edilen sonuçlara göre her iki izoterm uygulanmış ve R^2 değerlerine göre en uygun izoterm modeli seçilmiştir. Langmuir izotermi eşitlikleri Denklem 4.1 ve 4.2'de verilmiştir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m \cdot K_L} + \frac{1}{q_m} \cdot C_e \quad (4.1)$$

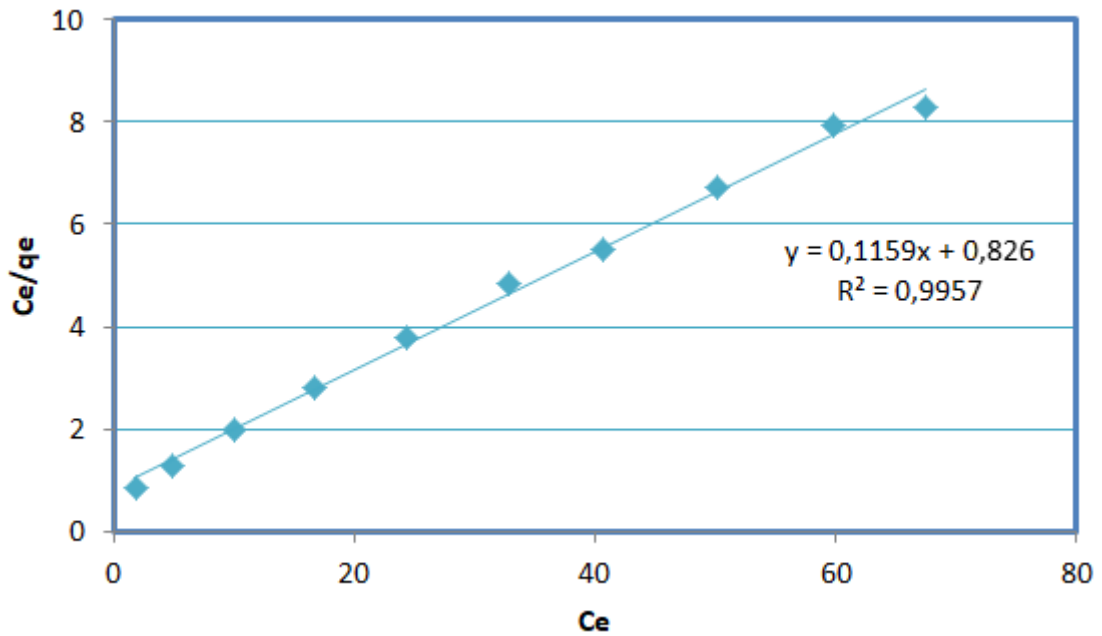
q_m = Adsorbanın maksimum adsorplama kapasitesi (mg/g)

K_L = Langmuir adsorpsiyon sabiti

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (4.2)$$

Bu denklemde C_0 arsenik başlangıç konsantrasyonu ve K_L Langmuir izoterm sabitidir. $R_L < 1$ değeri adsorpsiyon prosesini olumlu temsil ederken, $R_L > 1$ prosesin uygun olmadığını göstermektedir (Gautam ve ark., 2015).

Şekil 4.5'de Langmuir izotermi grafiği verilmiştir.



Şekil 4. 5. Langmuir izotermi grafiği

Freundlich eşitlikleri Denklem 4.3 ve 4.4'de verilmiştir.(Lunge ve ark., 2014).

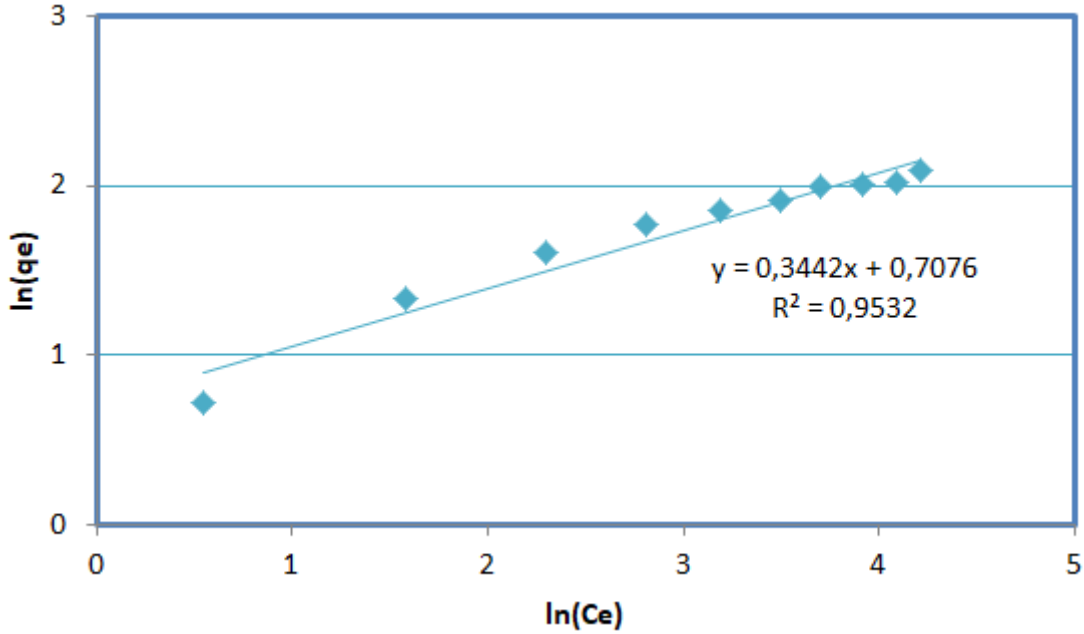
$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (4.3)$$

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (4.4)$$

K_f : Freundlich sabiti

n : sabittir ($n > 1$)

Bu denkleme göre $\ln q_e$ 'ye karşı $\ln C_e$ grafiğe aktarıldığında doğrunun eğiminden n , kayma değerinden ise K_f sabiti hesaplanır. Şekil 4.6'da Freundlich izotermi grafiği verilmiştir.



Şekil 4. 6. Freundlich izotermi grafiği

Sonuçlara bakılacak olursa Şekil 4.5 ve 4.6'da gösterildiği gibi Langmuir izoterminde korelasyon katsayısının daha yüksek olması nedeniyle en uygun model Langmuir izoterm modelini olarak seçilmiş ve deney sonuçları bu modele göre değerlendirilmiştir. İzoterm parametreleri Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4. 1. İzoterm parametreleri ve korelasyon katsayıları

Langmuir	Sıcaklık 25 °C	Freundlich	Sıcaklık 25 °C
K_L	0.14	K_f	2.03
R_L	0.22	n	2.9
q_{max} (mg/g)	8.63	q_{max} (mg/g)	8.63
R^2	0.9957	R^2	0.9532

Langmuir modeli, tek katmanlı adsorpsiyon ile homojen bir yüzey üzerinde metal iyonlarının adsorplanması ile gerçekleşir ve çözeltideki türler arasında hiçbir etkileşimin olmadığını varsaymaktadır (Panneerselvam ve ark., 2011a; Chen ve ark., 2017). Freundlich izotermi heterojen bir yüzey üzerindeki adsorpsiyona dayanan ampirik bir denge denklemdir (Gautam ve ark., 2015).

Gautam ve ark. (2015), Ni(II) iyonlarının Fe₃O₄ manyetik nanoparçacıklar üzerine adsorpsiyon kapasitesini izah etmek için, deneysel verileri Langmuir, Freundlich, Dubnin–Raduskvich ve Temkin izoterm denklemlerine uygulayarak analiz etmişlerdir. Çalışmanın sonuçlara göre, $R_L > 1$ çıkmıştır. Bu da, Ni(II) iyonlarının adsorpsiyon prosesinde hazırlanan manyetik nanoparçacıklar için elverişli olduğunu göstermektedir. Bu çalışmanın verdiği sonuçlara bakılacak olursa adsorpsiyon prosesi için incelenen izotermelerin hepsi uyumlu çıkmış, ancak R^2 değeri diğerlerine göre en elverişli izoterm Freundlich izoterm modeli olduğunu belirlemişlerdir.

Başka bir çalışmada (Chen ve ark., 2017) yapılan deneysel çalışmada kadmiyum ve kurşun iyonlarının sentezlenmiş sülfonatlı manyetik nanoparçacık adsorbanlarla sudan uzaklaştırılmalarını incelemişlerdir. Ağır metal iyonlarının farklı konsantrasyonları altında adsorbanların kapasitelerinin belirlenmesi için, Langmuir, Freundlich izotermelerini incelemişlerdir. Adsorban maddenin adsorpsiyon özelliklerini araştırmak için 10-200 mg/L Pb(II), 10-180 mg/L Cd(II) başlangıç konsantrasyonlarını kullanmışlardır. Langmuir ile daha iyi bağlanan bağıl parametreler, Fe₃O₄-HS-MNP üzerinde adsorbe edilen Pb(II) ve Cd(II) prosesi nanomoleküler tabaka üzerinde gerçekleştirildiğini bildirmişlerdir.

Diğer bir çalışmada (Panneerselvam ve ark., 2011a) MNP-çay atığı ile nikel(II) giderme işleminin denge modellemesi Langmuir ve Freundlich izotermelerini kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Elde edilen sonuçlara göre her iki izoterm için R^2 değerleri yüksek çıktığı için adsorpsiyon prosesi Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uyduğunu açıklamışlardır.

4.1.6. Adsorpsiyon kinetik çalışması

Adsorpsiyon mekanizmasını ve kütle transferi ve kimyasal reaksiyon süreçlerini içeren potansiyel oranı kontrol eden adımları araştırmak, deneysel verileri analiz etmek için kinetik modeller kullanılmaktadır. Ayrıca optimum koşulları belirlemek için gerekli bir çalışmadır (Weijiang ve ark., 2017). Adsorpsiyon kinetik modelleri, adsorpsiyon prosesi tasarımı ve pratikte uygulayabilmek için adsorpsiyon oranı hakkında değerli bilgiler vermektedir (Ashrafi ve ark., 2017).

Manyetik nanoparçacıklar ile Ni(II) gideriminde denge adsorpsiyon oranını tahmin etmek için zamana bağlı kinetik çalışma yapılmıştır. Adsorpsiyon kinetik çalışması orijinal pH≈6.8, 25°C sabit sıcaklık, 200 rpm karıştırma hızı, 30 dakika temas

süresi şartları altında 0.1 g/20 mL adsorban madde dozu ile gerçekleştirilmiştir. Nikel(II) iyonunun, YFK-Fe₃O₄ ile adsorpsiyonu gözle görünür hale getirmek için yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece kinetik modelleri incelenmiştir. Genellikle birinci derece ikinci derece ve partikül içi difüzyon kinetik modelleri 4.5, 4.6 ve 4.7. denklemleriyle (sırayla) tanınmaktadır. (Weijiang ve ark., 2017).

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1}{2.303} \cdot t \quad (4.5)$$

q_e : Dengede iken adsorplanan miktar (mg/g)

q_t : t zamanında adsorplanan maksimum miktar (mg/g)

K_1 : Birinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (1/dk)

Hız sabiti K_1 , $\log(q_e - q_t)$ 'nin t'ye karşı çizilen grafiğin eğiminden hesaplanır, teorik q_e değeri ise grafiğin kesişim noktasından hesaplanır.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t \quad (4.6)$$

t : Optimum süre (dk)

K_2 : İkinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.dk)

Hız sabiti K_2 ve teorik q_e değerleri sırasıyla t/q_t 'nin t'ye karşı çizilen grafiğinin kesişim ve eğiminden hesaplanır. Elde edilen sonuçlar grafikler yardımıyla yorumlanlanır.

$$q_t = K_i \times t^{0.5} + C \quad (4.7)$$

K_i : partikül içi difüzyon hız sabiti (mg/g.dk^{0.5})

C : partikül iç difüzyon sabiti (mg/g)

Burda hız sabiti K_i , q_t 'nin $t^{1/2}$ 'ye karşı çizilen grafiğin eğiminden hesaplanır. C ise kesişim değerine eşittir. Deneylerden elde edilen veriler grafikler yardımıyla değerlendirilerek adsorpsiyona en uygun izoterm ve adsorpsiyon hızının derecesi bulunur.

Bu çalışmada adsorpsiyon oranını analiz etmek için kinetik verileri birinci, ikinci ve partikül iç difüzyon modellerine uygulanmıştır. Kinetik çalışması sonuçlarına ve korelasyon R^2 değerlerine göre ikinci dereceden kinetik modeline uyumlu görülmüştür. Kinetik parametreleri çizelge 4.2'de gösterilmiştir.

Çizelge 4. 2. Kinetik parametreler ve korelasyon katsayıları

Adsorban madde	q_e	Birinci dereceden kinetik modeli		İkinci dereceden kinetik modeli		Partikül içi difüzyon modeli		
		K_1	R^2	K_2	R^2	K_i	R^2	C
YFK-Fe ₃ O ₄	3.3967	0.00898	0.2799	0.2893	0.9986	0.035	0.6447	3.0696

Bir deneysel çalışmada (Yu ve ark., 2016), nitrik asit ile modifiye edilmiş mısır püskülü ($\text{HNO}_3\text{-MCS}$) adsorban maddesi ile Cu(II) , Co(II) , Ni(II) iyonlarının sudan uzaklaştırmalarını görselleştirmek amacıyla, deneysel verilerini yalancı birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden ve partikül içi difüzyon kinetik modelleri üzerine uygulamışlardır. Korelasyon metoduna göre R^2 değerleri dikkate alınarak en büyük R^2 değerine sahip olduğu için en uygun model olarak partikül içi difüzyon modelini seçmişlerdir.

Yapılan bir deneysel çalışmada (Panneerselvam ve ark., 2011a) adsorpsiyon etkinliğini belirlemek için matematik modeller de uygulanarak değerlendirilmişlerdir. Uygulamaların sonuçlarına göre kinetik birinci derece modelini en doğrusal çizgilere sahip ve aynı zamanda R^2 değeri 1'e daha yakın olması nedeniyle uygun model olarak seçmişlerdir.

Bu çalışmaya benzer bir çalışmada (Weijiang ve ark., 2017), adsorpsiyon işlemini kontrol etmek ve kinetik mekanizmasını değerlendirmek için deneysel verileri yalancı birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden ve partikül içi difüzyon kinetik modellerine uygulayarak yorumlamışlardır. Çalışmanın verilerine göre birinci dereceden kinetik modelinde korelasyon katsayısı (R^2) çok düşük olduğu için ve partikül içi difüzyon modeli de kesilme noktası başlangıç noktasından geçmediğinden dolayı adsorpsiyon sonuçlarına tanımamışlardır. Bu sistem için uygun ikinci dereceden kinetik modelini en uygun model seçmişlerdir. Bunun nedeni ise korelasyon katsayısı (R^2) yüksek olması adsorban ve ağır metal iyonlarının arasında elektron paylaşması veya değişmesidir.

Yapılan bir çalışmada (Ashrafi ve ark., 2017) deneysel verileri analiz etmek için yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve Elovich kinetik modellerini kullanılmışlardır. Deneylelerden elde edilen sonuçlar kinetik modellere uygulandığında korelasyon katsayısı (R^2) değeri, yalancı ikinci derece için $R^2=0.9994$ ve yalancı birinci derece, Elovich kinetik modelleri için sırasıyla 0.975 ve 0.957 elde edilmiştir. Yapılan hesaplara göre yalancı ikinci dereceden kinetik modelini en uygun model olarak seçmişlerdir.

4.2. YFK- Fe_3O_4 Nanomalzemesinin Karakteristik Özellikleri

Manyetik nanoparçacıklar (YFK- Fe_3O_4) BET, SEM-EDX, TGA, XRD ve FTIR ileri teknoloji cihazlarla karakterize edilmiştir.

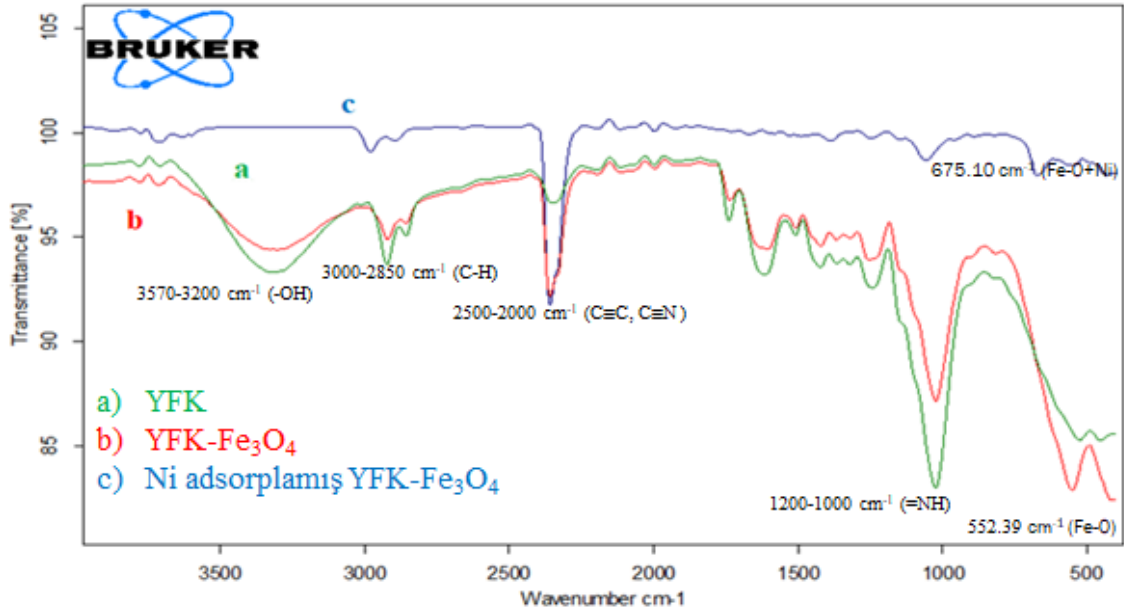
4.2.1. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) analizleri

Fourier dönüşümlü kızılötesi (FT-IR) spektroskopisi; katı, sıvı ve çözelti halindeki organik bileşiklerin yapılarındaki fonksiyonel grupların, iki bileşiğin arasındaki farkın, materyalin yapısındaki bağ durumlarının, bağlanma yerleri ve yapının aromatik ya da alifatik olup olmadığını belirlemesi ve biyokimyasal olarak; karbonhidrat, fosfo-lipit, amino asit ve proteinler gibi bileşenler olup olmadığını belirlemek için kullanılan bir cihaz analizidir. FT-IR spektroskopisi katı, sıvı ve gaz örneklerin analizinde kullanılmaktadır. Her evrendeki (optik izomerler istisna) madde kendine has bir spektruma sahiptir. FT-IR spektroskopisi organik maddelerin sınıflarının (yağ asitleri, karbonhidratlar, proteinler, polisakkaritler ve nükleik asitler) belirlenmesi ve bileşiklerinin yapısındaki detayların gösterilmesi için kullanılan bir yöntemdir. Organik maddedeki farklı fonksiyonel (CH, C=O, CH, C=C, C=N) grupların belirlenmesinde kullanılır (Büyüksırt ve Kuleaşan, 2014).

Bu çalışmada moleküllerdeki çeşitli bağların titreşim frekanslarının ölçmesi ve moleküldeki fonksiyonel gruplar hakkında bilgi vermesi için ham malzeme (yer fıstığı kabuğu), yer fıstığı kabuğundan üretilen manyetik malzeme (YFK-Fe₃O₄) ve Ni(II) iyonunu adsorpladıktan sonraki YFK-Fe₃O₄ malzemenin FT-IR analizleri yapılmıştır.

Bütün bitkisel biyokütleler selüloz, hemiselüloz ve ligninden oluşmaktadır. Yer fıstığı gövdesi, temel olarak, karakteristik kimyasal yapıya sahip hidroksil, karbonil, karboksil, aminler ve birçok fonksiyonel grup içeren proteinler, polisakkaritler ve lipitler içermektedir (Ali ve ark., 2016).

Yer fıstığı gövdesinin yüzeyindeki fonksiyonel gruplarını tespit etmek için, dalga sayısı 3500–500 1/cm aralığında FTIR analizi yapılmıştır. FTIR analizinin verdiği sonuçlara göre ham malzemesine ait spektrumlar Şekil 4.7’de gösterilmiştir. FT-IR spektroskopisinin özellikleri ve fonksiyonel grupların hangi dalga sayısı ve hangi bağları temsil ettiği Çizelge 4.3’e göre değerlendirilmiştir (Panneerselvam ve ark., 2011a; Ding ve ark., 2012; Beşergil, 2015; Gautam ve ark., 2015; Abdelfattah ve ark., 2016; Ali ve ark., 2016; Yu ve ark., 2016).



Şekil 4. 7. YFK (a), YFK-Fe₃O₄ (b) ve Ni adsorplamış YFK-Fe₃O₄ (c) malzemelerinin FT-IR spektrumu

Şekil 4.7’de gösterildiği gibi FT-IR analizinden çıkan sonuçlar ve gösterdiği pikler YFK (3324.71 1/cm) ve YFK-Fe₃O₄ (3303.05 1/cm) yüzeylerinde hidroksil grup (OH) olduğunu ispat etmiştir (Ali ve ark., 2016). Alifatik C-H titreşimleri 3000-2850 1/cm arasındaki bölgede bulunduğuna göre, YFK (2922.48 1/cm), YFK-Fe₃O₄ (2920.8 1/cm) ve Ni adsorplamış YFK-Fe₃O₄ (2979.441/cm) yüzeylerinde C-H fonksiyonel grupları bulunmaktadır (Panneerselvam ve ark., 2011a; Gupta ve Nayak, 2012). YFK, YFK-Fe₃O₄ ve Ni adsorplamış YFK-Fe₃O₄ sırasıyla 2354.47 1/cm, 2357.70 1/cm, 2357.89 1/cm’de piklere sahip olduklarına göre bütün malzemelerin üzerinde üçlü bağlara sahip C≡C, C≡N fonksiyonel grupların varlığı kanıtlanmıştır (Panneerselvam ve ark., 2011a; Ding ve ark., 2012; Beşergil, 2015; Gautam ve ark., 2015; Abdelfattah ve ark., 2016; Ali ve ark., 2016; Yu ve ark., 2016). Şekil 4.7’de görüldüğü üzere ham ve manyetik malzemelere ait pikler 1800-1650 1/cm arasında bulunduğuna göre malzemelerin yapısı, karbonil grubu C=O (keton, aldehit, amit, ester, karboksilik asit, asit klorür) içermektedir (Panneerselvam ve ark., 2011a; Ding ve ark., 2012; Beşergil, 2015; Gautam ve ark., 2015; Abdelfattah ve ark., 2016; Ali ve ark., 2016; Yu ve ark., 2016). FT-IR analizinden çıkan sonuçlara bakıldığında YFK 1614.79 1/cm, YFK-Fe₃O₄ 1604.79 1/cm dalga sayıları malzemeleri yüzeylerinde C=C bağlı aromatik bileşikler (Panneerselvam ve ark., 2011a; Ding ve ark., 2012; Beşergil, 2015; Gautam ve ark., 2015; Abdelfattah ve ark., 2016; Ali ve ark., 2016; Yu ve ark., 2016), YFK-Fe₃O₄’e ait 1421.34 1/cm dalga sayısı CH₂, CH₃, NO₂ fonksiyonel grupları (Ali ve ark., 2016), YFK’ye ait 1245.26 1/cm dalga sayısı, YFK-Fe₃O₄’e ait 1421.34 1/cm pik noktası

materyaller üzerinde C-O gerilme olduğunu (Panneerselvam ve ark., 2011a) ve YFK malzemesine ait 1025.47 1/cm çıkan dalga sayısı malzemenin =NH fonksiyonel gruplarını (Reddy ve Lee, 2013; Gautam ve ark., 2015; Wen ve ark., 2017). temsil etmektedir.

Şekil 4.7'deki a, b ve c spektrumları karşılaştırıldığında, sadece YFK malzemesinde görülen 527.48 1/cm'deki tepe noktasının, ligninin aromatik bileşiklerindeki titreşimsel eğilmeden kaynaklandığı düşünülmektedir (Ali ve ark., 2016). YFK-Fe₃O₄ malzemesine ait, 552.48 1/cm dalga sayısında bir pik meydana gelmiştir. Meydana gelen bu pik YFK-Fe₃O₄ malzemenin yapısındaki Fe-O fonksiyonel grubundan kaynaklanmıştır. YFK-Fe₃O₄ malzemenin yapısındaki Fe-O fonksiyonel grubun olması, ham malzeme ile arasındaki en önemli farktır (Gupta ve Nayak, 2012). YFK-Fe₃O₄ ve Ni adsorplamış YFK-Fe₃O₄ malzeme FT-IR ile karakterize edildiğinde ortaya çıkan küçük pikler (YFK-Fe₃O₄ için 552.39 1/cm, Ni adsorplamış YFK-Fe₃O₄ için 675.10 1/cm), malzemelerin yapısında Fe-O fonksiyonel grubundan kaynaklanmıştır. Ni adsorplamış YFK-Fe₃O₄ malzemesi spektrumunda Fe-O pikindeki ötelenmenin nikelden kaynaklandığı düşünülmektedir (Gautam ve ark., 2015; Nithya ve ark., 2018). Fe-O fonksiyonel grubu YFK-Fe₃O₄ kompozitinin manyetik özelliğe sahip olduğunu ve sentezlenme prosesinin başarıyla gerçekleştiğini göstermektedir (Panneerselvam ve ark., 2011a; Gupta ve Nayak, 2012). Bütün fonksiyonel gruplar, ağır metal iyonlarının sudan adsorpsiyonu için yüksek etkileri sahip olduğunu bildirilmiştir (Panneerselvam ve ark., 2011a).

Çizelge 4. 3. Bazı fonksiyonel grupların dalga sayıları

Sıra	Fonksiyonel gruplar	Dalga sayıları	YFK	YFK-Fe ₃ O ₄	Nikel adsorplamış YFK-Fe ₃ O ₄
1	-OH	3570-3200	3324.71	3303.05	=
2	C-H	3000-2850	2922.48	2920.88	2979.44
3	C≡C, C≡N	2500-2000	2354.47	2357.70	2357.89
4	C=O	1800-1650	1740.03	1736.36	=
5	NH ₂ , C=C, =CH, C=O	1650-1550	1614.79	1604.75	=
6	CH ₂ , CH ₃ , NO ₂	1600-1400	=	1421.34	=
7	C-O	1300-100	1245.26	1256.01	=
8	=NH	1200-1000	1025.47	1024.02	1059.96
9	Ni, Fe-O		=	=	675.10
10	Fe-O		=	552.39	=
11	Aromatik bileşikler		527.48	=	=

4.2.2 Taramalı Elektron Mikroskobu-Enerji Dağılımlı X-Işınları (SEM-EDX) Analizleri

Bilindiği gibi insan gözüyle çok küçük ve ince ayrıntıları görebilmek her zaman mümkün olmamaktadır. Bu yüzden küçük ayrıntıları görebilmek için Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) gibi çeşitli cihazlar geliştirilmiştir. İlk ticari taramalı elektron mikroskobu da 1965 yılında Cambridge Scientific Instrument Company tarafından geliştirilmiş ve teknik gelişmeler ile birlikte cihazlar da farklı özellikler kazanmaya devam etmektedir. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), katı numunelerin yüzeylerinde çeşitli sinyaller üretmek için yüksek enerjili elektronlardan oluşan odaklanmış bir kiriş demeti kullanmaktadır. Elektron-numune etkileşimlerinden elde edilen sinyaller, dış morfoloji (doku), kimyasal bileşim ve numuneyi oluşturan kristal yapı ve oryantasyon da dahil olmak üzere numune hakkında bilgi vermektedir. SEM, aynı zamanda numune üzerindeki seçilen noktasal yerleri analiz etme yeteneğine sahiptir. SEM, birçok alanda araştırma ve geliştirme çalışmalarında, biyolojik bilimlerde, tıpta, sanayinin çeşitli kollarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Taramalı elektronik mikroskopu (SEM), adsorbanın yüzey morfolojisini, özellikleri, gözenekliliği ve doku morfolojisini incelemek ve karakterize etmek için en çok kullanılan tekniklerindedir (Ali ve ark., 2016).

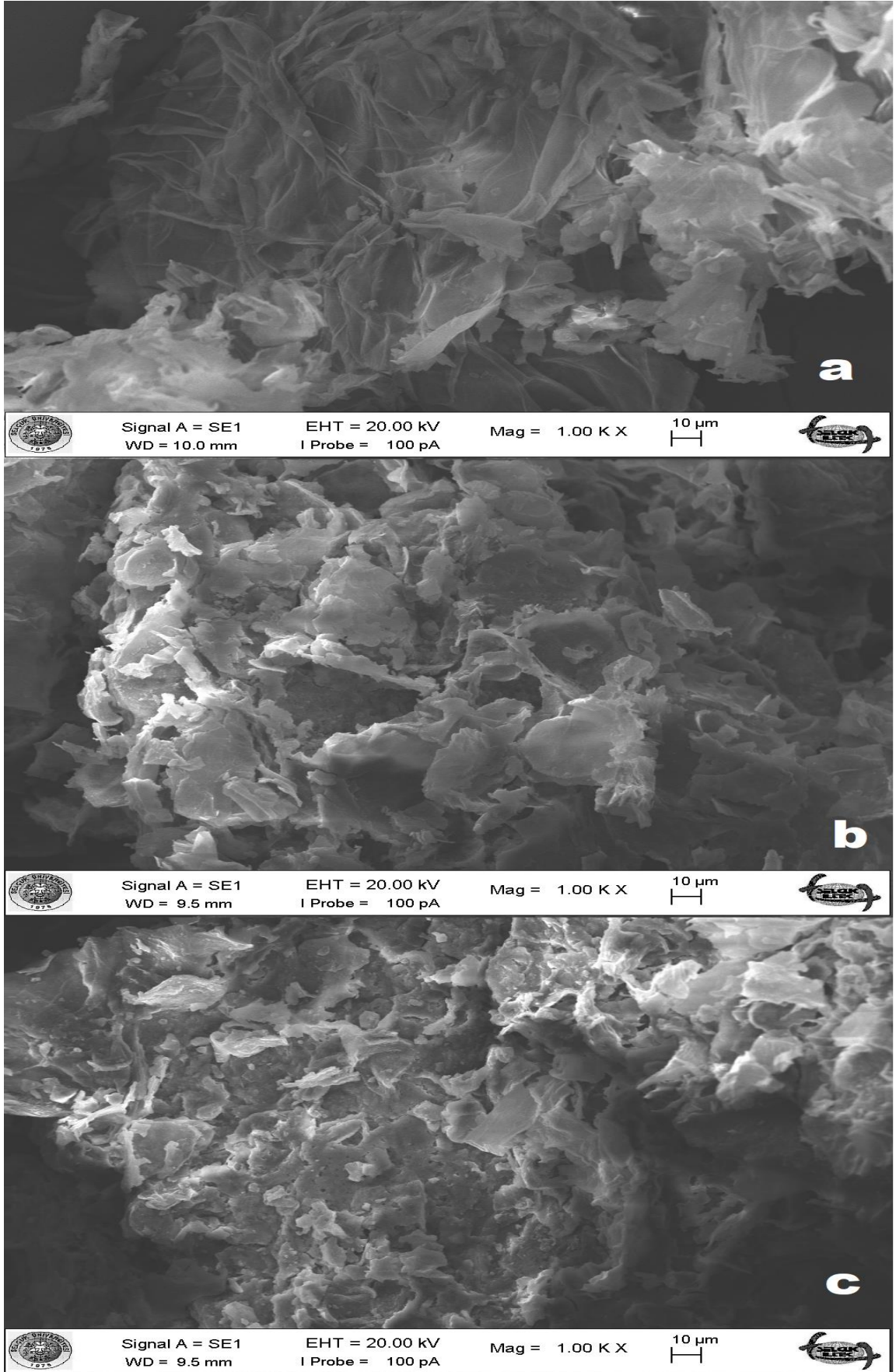
Bu tez çalışmasında adsorban maddenin morfoloji özelliklerini incelemek için YFK, YFK-Fe₃O₄ ve nikel adsorplamış YFK-Fe₃O₄ malzemelerinin yüzey görüntüleri Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) ile gözlenmiştir. Bu malzemelerin yüzeyindeki özelliklerini değerlendirebilmek için farklı boyutlarda (200 nm, 1 µm, 2 µm, 10 µm) magnifikasyonlar kullanılmıştır.

YFK, YFK-Fe₃O₄ ve nikel adsorplamış YFK-Fe₃O₄ malzemelerinin yüzey görüntüleri Şekil 4.8'de gösterilmiştir. Ham malzemenin yüzeyindeki pürüzlüğü Şekil 4.8a'da gösterilmiştir. Yer fıstığı kabuğu lifli içeriğe sahip çözünmeyen duvar hücrelerine sahiptir ve büyük ölçüde selüloz, protein, yağ, lignin gibi aktif gruplardan oluşmaktadır (Arioğlu, 2013). Ham materyalin lif ve aktif bölgelere sahip olduğunu bilinmektedir. Yer fıstığı gövdesindeki lifler yüzeyin pürüzleşmesine ve düzensizliğine sebep olmuştur (Ali ve ark., 2016). Bu pürüzler malzemenin büyütme oranıyla doğru orantılıdır (Zhong ve ark., 2012). Yüzeydeki bu düzensizlik ve pürüzlülük Ni (II) iyonlarının adsorpsiyonu için geniş yüzey alanı sağlamaktadır (Ali ve ark., 2016). Şekil

4.8a'ya bakıldığında malzemenin pürüzlülüğü ve gözenekleri tamamen malzemenin büyütmesini takip etmektedir.

YFK-Fe₃O₄ kompozit materyali manyetik bir malzeme olmasına rağmen önemli miktarda selüloz, protein, lignin gibi organik maddelerden oluştuğu için malzemenin yüzeyinde uzun ince liflere ve aktif bölgelere neden olmaktadır (Panneerselvam ve ark., 2011a). Manyetik malzemenin yüzeyindeki lifler ve aktif bölgeler Şekil 4.8b'de gösterilmiştir. Bu lifler ve çatlaklar Şekil 4.8a'da gösterildiği gibi çok net bir şekilde görünmektedir. YFK-Fe₃O₄ kompozit materyali yüzeyinde ortaya çıkan lifler ve gözenekler demir oksitin yer fıstığı yüzeyinde tutulduğunu göstermektedir (Panneerselvam ve ark., 2011a).

YFK-Fe₃O₄ kompozit materyalinin nikel(II) iyonlarını adsorpladıktan sonra SEM görüntüleri Şekil 4.8c'da gösterilmiştir. Bu görüntüler Şekil 4.8b'deki görüntüsü ile kıyaslandığında malzemenin yüzeyinde daha fazla gözenekler ve parçacıklar görünmektedir. Bu parçacıklar Ni(II) iyonlarını veya demir oksit (Fe₃O₄) varlıklarını temsil etmektedir (Panneerselvam ve ark., 2011a).



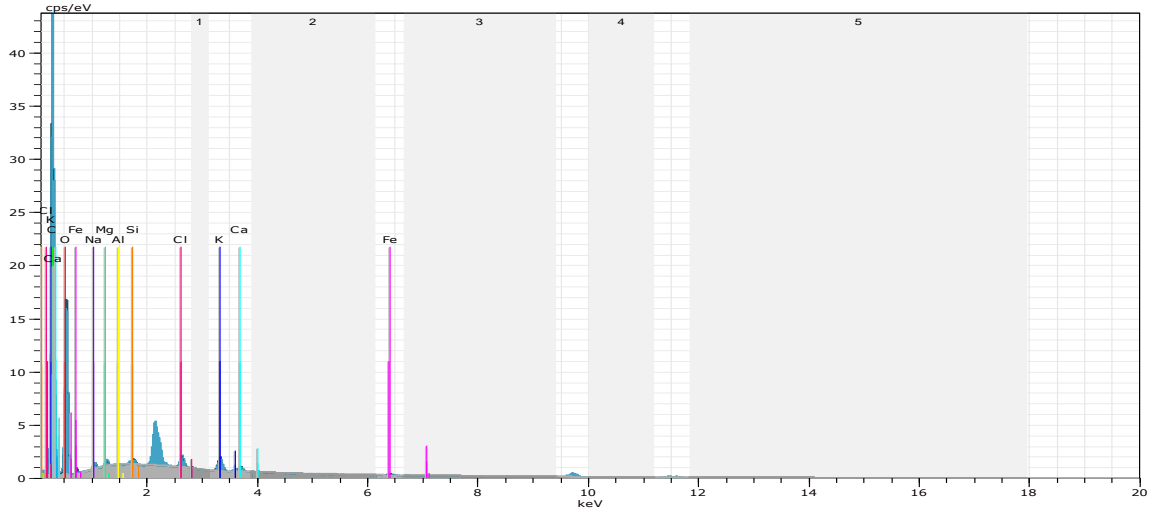
Şekil 4. 8. YFK (a), YFK-Fe₃O₄ (b) ve Nikel adsorplamış YFK-Fe₃O₄ malzemelerinin SEM görüntüleri

Enerji dağılımlı x-ışınları (EDX) analizleri herhangi bir numune veya numune üzerinde elementel kompozisyonu tanımlamak için kullanılan bir yöntemdir. Taramalı elektron mikroskopunda kullanılan bir tekniktir. Numune üzerine taramalı elektron demeti gönderilerek analiz işlemi gerçekleştirilmektedir. Yayılan x-ışınları analiz edilerek, numunenin elementel kompozisyonu tespit edilebilmektedir. Numune içindeki elementlerin yüzdeleri, elementlerin piklerinin altındaki alanlarla orantılıdır, bu analiz metoduyla elementlerin yüzdeleri tayin edilebilmektedir (Reddy ve Lee, 2013; OFLAZ, 2016).

Bu çalışmada diğer analizlerin yapıldığı gibi SEM-EDX analizi de üç farklı örnek üzerinde yapılmıştır: YFK, YFK-Fe₃O₄ ve nikel adsorplamış YFK-Fe₃O₄. SEM-EDX analizi kantitatif bir analiz olduğu için kalitatif (XRD, FT-IR) analizlerin sonuçlarını teyit ederek ve onlarla uyumlu olması gerekmektedir. SEM-EDX analizinden çıkmış sonuçları ve elementlerin yüzdeleri Çizelge 4.4’de gösterilmiştir. SEM-EDX analizinin verdiği sonuçlara bakıldığında malzeme organik (selüloz, protein, lignin gibi) (Gong ve ark., 2005) olduğu için oksijenden sonra yüzde olarak karbonun ikinci sırada olduğu görülmüştür. SEM-EDX analizinden çıkmış, Çizelge 4.4’deki yüzdelik sonuçlar ve Şekil 4.9’teki pikler, XRD ve FT-IR sonuçlarını teyit etmek ile beraber prosesin başarılı olduğunu göstermektedir. Yer fıstığı kabuğu SEM-EDX analizi görüntüleri Şekil 4.9’de gösterilmiştir. SEM-EDX görüntülenmesi için dört farklı 200 nm, 1 µm, 2 µm ve 10 µm magnifikasyonları taratılmıştır ve Çizelge 4.4’deki değerler elemental dağılımın homojen olduğunu görülmektedir.

Çizelge 4. 4. YFK malzemesinin EDX analiz tablosu

Element	Serisi	wt (%)	Hata payı (%)
Oksijen	K-sereis	57.64	18.1
Karbon	K-sereis	40.49	13.9
Potasyum	K-sereis	0.59	0.00
Kalsiyum	K-sereis	0.24	0.00
Demir	K-sereis	0.21	0.00
Alüminyum	K-sereis	0.01	0.00
Silikon	K-sereis	0.11	0.00
Magnezyum	K-sereis	0.15	0.00
Sodyum	K-sereis	0.26	0.00
Klorür	K-sereis	0.29	0.00
Toplam		100.00	

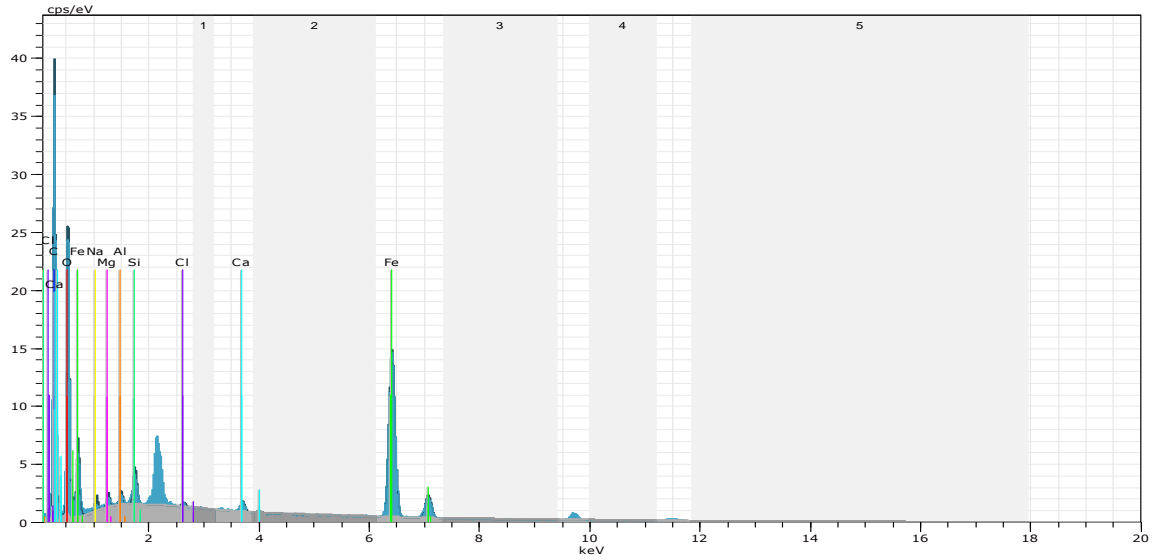


Şekil 4. 9. YFK malzemesinin EDX analiz grafiği

SEM-EDX analiz yöntemini kullanılarak YFK-Fe₃O₄ kompozit materyalinin elementlerinin dağılımı incelenmiştir. Yapıdaki elementlerin yüzdesel miktarları Çizelge 4.5'te gösterilmiştir. Sentezlenmiş YFK-Fe₃O₄ kompozitinden elde edilen spektrumları Şekil 4.10'da gösterilmiştir. Çizelge 4.5 ve 4.4 kıyaslandığında YFK'daki demirin oranı %0.21 iken YFK-Fe₃O₄ kompozit materyalindeki demirin oranı %15.94'e kadar çıkmıştır. Bunun sebebinin demir oksit olduğu düşünülmektedir. Genel olarak bir değerlendirme yapılırsa ham maddenin ana bileşenini oksijen ve karbon teşkil ederken, YFK-Fe₃O₄ kompoziti çoğunlukla oksijen, demir ve karbon elementlerinden oluşmaktadır. Sonuç değerlerine bakılırsa YFK-Fe₃O₄ kompozitine manyetik özelliği verdiğini göstermektedir (Reddy ve Lee, 2013).

Çizelge 4. 5. YFK / Fe₃O₄ kompozit malzemesinin EDX analiz tablosu

Element	Serisi	wt (%)	Hata payı (%)
Oksijen	K-sereis	52.07	16.9
Demir	K-sereis	15.94	0.5
Karbon	K-sereis	29.40	10.1
Kalsiyum	K-sereis	0.40	0.0
Magnezyum	K-sereis	0.42	0.1
Sodyum	K-sereis	0.67	0.1
Alüminyum	K-sereis	0.32	0.0
Silikon	K-sereis	0.65	0.1
Klorür	K-sereis	0.12	0.0
Toplam		100.00	

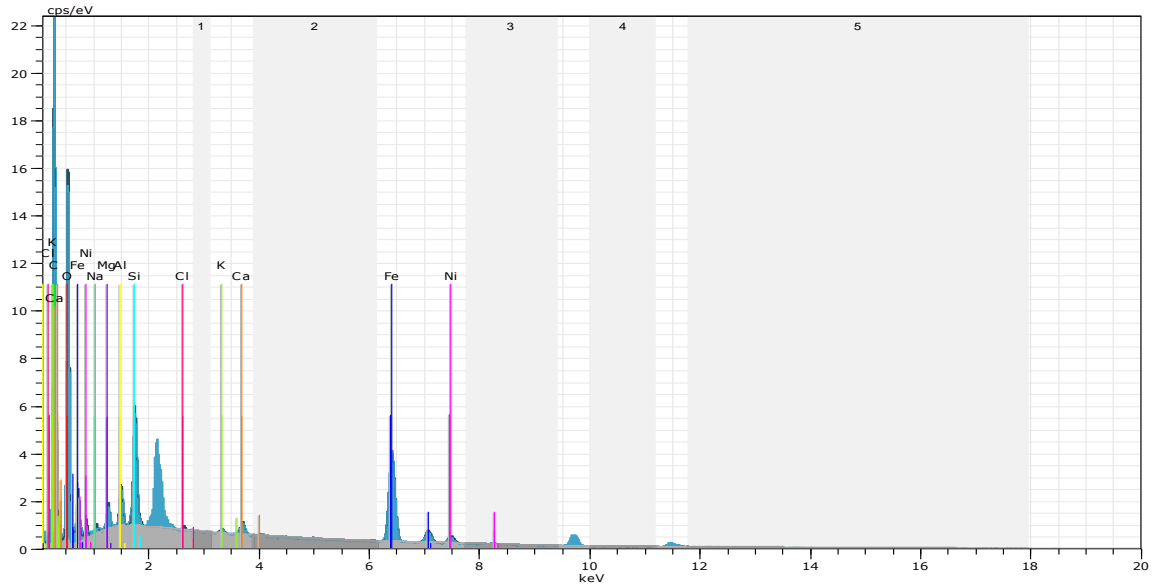


Şekil 4. 10. YFK-Fe₃O₄ malzemesinin EDX analiz grafiği

YFK-Fe₃O₄ kompoziti nikel (II) adsorpladıktan sonra elementlerin kompozisyonları ve elementlerin verdiği pikler SEM-EDX analizi ile belirlenmiştir. Bu malzemelerin yüzeyindeki özelliklerini değerlendirebilmek için farklı boyutlarla (200 nm, 1 µm, 2 µm, 10 µm) magnifikasyonlar kullanılmıştır. Elementlere ait spektrumlar Şekil 4.11’ de gösterilmiştir. SEM-EDX analizine göre nikel adsorplamış YFK-Fe₃O₄ materyali; O (%57.88), C (%30.04), Fe (%9.18), Ni (%0.58), Na (%0.56), Al (%0.31), Si (%0.46) ve Cl (%0.08) içermektedir. Sentezlenmiş YFK-Fe₃O₄ kompozitinden elde edilen spektrumları Şekil 4.11’da gösterilmiştir. Şekil 4.11’e bakılırsa YFK-Fe₃O₄ malzemesi üzerinde nikelin tutulduğu görülmektedir. XRD analizindeki sonuçlara bakılırsa SEM-EDX analizi ile tamamen uyumlu olduğunu göstermektedir. Analizlerin birbirine uyumlu olması ve Ni(II), Fe(III, II) varlıkların göstergesi prosesin başarılı olmasının göstergesidir (Gautam ve ark., 2015).

Çizelge 4. 6. Nikel adsorplamış YFK-Fe₃O₄ malzemesinin EDX analiz tablosu

Element	Serisi	wt (%)	Hata payı (%)
Oksijen	K-sereis	57.88	18.3
Karbon	K-sereis	30.04	9.9
Demir	K-sereis	9.18	0.3
Nikel	K-sereis	0.58	0.0
Silikon	K-sereis	0.46	0.0
Alüminyum	K-sereis	0.31	0.1
Kalsiyum	K-sereis	0.45	0.0
Sodyum	K-sereis	0.56	0.1
Magnezyum	K-sereis	0.45	0.1
Klorür	K-sereis	0.08	0.0
Toplam		100.00	



Şekil 4. 11. Nikel adsorplamış YFK-Fe₃O₄ malzemesinin EDX analiz grafiği

4.2.3. X-Işını kırınım cihazı (XRD) analizleri

X-ışını difraksiyonu (XRD) yöntemi Van laue tarafından 1912 yılında bilime hizmet vermek adına meydana getirilmiştir. XRD cihazının geliştirilmesiyle beraber bilim ve endüstride çok önemli bilgiler elde edilmiştir. Örneğin, kristal maddelerdeki düzenlemeler ve boşluklar difraksiyon çalışmaları ile incelenmektedir (Beşergil, 2015). X-ışını kırınım yöntemi (XRD), her bir kristalin fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak X-ışınlarını karakteristik bir düzen içerisinde kırması esasına dayanmaktadır. Her bir kristalin faz için bu kırınım profilleri bir nevi parmak izi gibi o kristali tanımlamaktadır. X-ışını kırınım analiz metodu, analiz sırasında numuneyi tahrip etmemekte ve çok az miktardaki numunelerin dahi (sıvı, toz, kristal ve ince film halindeki) analizlerinin yapılmasını sağlamaktadır.

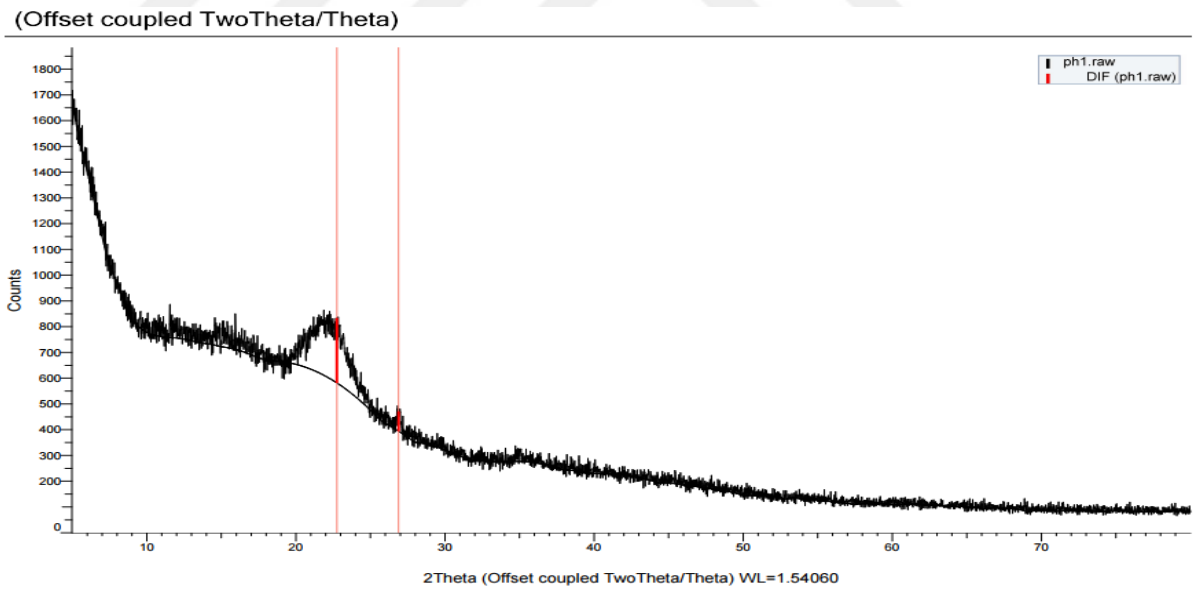
Bu tez çalışması için X-ışını kırınım analizi, Selçuk Üniversitesi İleri Teknoloji Araştırma ve Uygulama (İLTEK) Merkezinde bulunan BRUKER D8 ADVANCE X-Işını Difraktometresi cihazı ile yapılmıştır. Bu çalışmada XRD analizi YFK, YFK-Fe₃O₄ ve Ni adsorplamış YFK-Fe₃O₄ malzemelerindeki kristal özellikleri incelemek ve değerlendirmek için yapılmıştır.

YFK gövdesindeki kristallik Şekil 4.12’da gösterilmiştir. Ham adsorban madde XRD analizin sonucunda $2\theta=22.7652$, 26.892 açılarda çıkan ana pik daha geniş açıyla yüksek oranda organize kristalli selülozun varlığını gösterirken, ikicisi ise oldukça zayıf pik ve dar açıyla daha az organize polisakkaritlerin yapısını göstermektedir (Gong ve

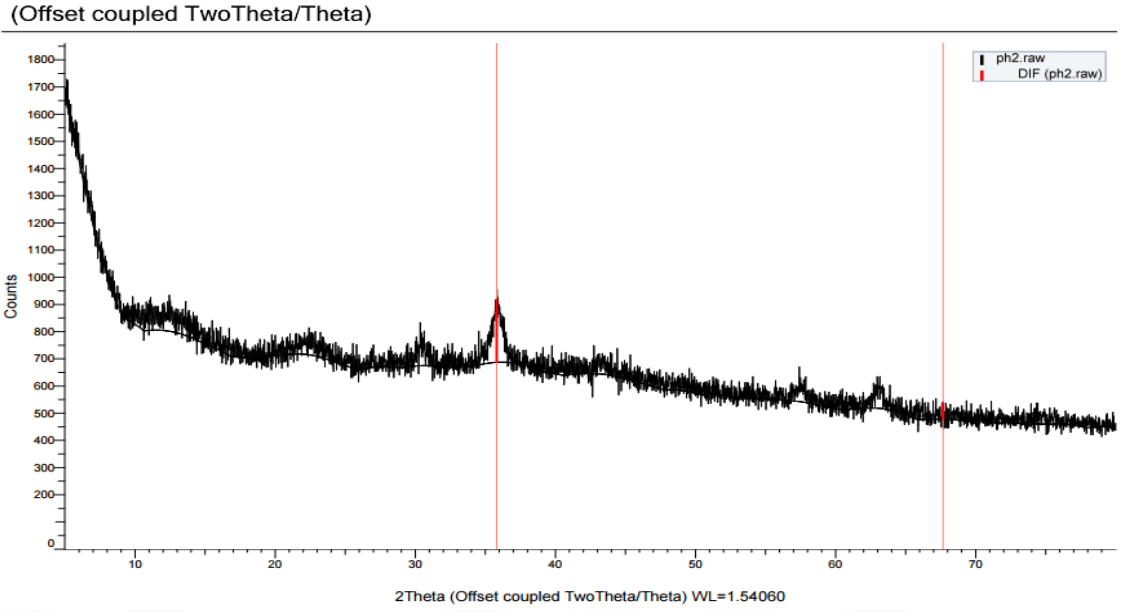
ark., 2005; Zhu ve ark., 2009; Ali ve ark., 2016). Düşük açılı spektrumlar malzemenin gözenekli yapıya sahip olduğunun bir göstergesidir (Ali ve ark., 2016). Sonuç, XRD analizi FT-IR analizi ile uyumlu olduğu tespit edilmiştir.

Hazırlanmış manyetik nanomalzemenin XRD analizinden elde edilen pikler ve piklere karşı gelen indeksler Şekil 4.13’de gösterilmiştir. Manyetik malzeme için iki karakteristik tepe noktası ($2\theta= 35.819, 67.675$) belirlenmiş ve XRD modelinde en kuvvetli tepe noktası $2\theta= 35.5^\circ$ de gösterilmiştir. Bu pik manyetik nanomalzeme (YFK- Fe_3O_4) yapısında Fe_3O_4 ’ün göstergesidir (Gupta ve Nayak, 2012).

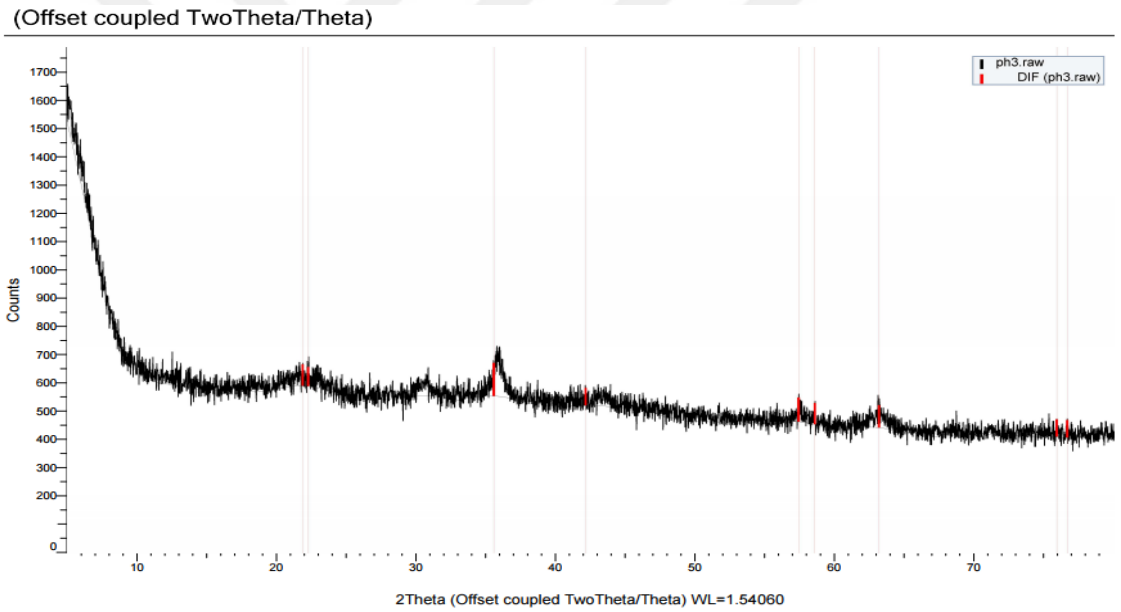
Nikel adsorpladıktan sonra manyetik malzemenin XRD analiz sonuçları ve manyetik malzemenin X-ışını kırınım desenleri Şekil 4.14’de gösterilmiştir. Kullanılmış manyetit kompozitler için dokuz karakteristik tepe noktası ($2\theta=21.875, 22.268, 35.558, 42.144, 57.391, 58.545, 63.148, 75.869, 76.620$) incelenmiştir. Şekil 4.14’de gösterildiği gibi XRD analiz modelinde en yüksek pik $2\theta=35.558$ durumunda gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.13 ve 4.14 kıyaslandığında her ikisinde Fe_3O_4 etkisi varken (Gupta ve Nayak, 2012) Şekil 4.14’deki değişiklikler Ni(II)’den kaynaklanmıştır (Gautam ve ark., 2015).



Şekil 4. 12. YFK XRD diyagramı



Şekil 4. 13. YFK-Fe₃O₄ XRD diyagramı



Şekil 4. 14. Nikel adsorplanmış YFK-Fe₃O₄ XRD diyagramı

4.2.4. Yüzey alanı ve mikro gözenek boyutu (BET) analizi

Yüzey alan analizi deneyi, fiziksel adsorbsiyon yöntemiyle, gözenekli toz veya katı numunelerdeki gözenek boyut ve dağılımının yüksek ve düşük basınçlarda belirlenmesinde kullanılır. Hesaplama işlemleri yapılırken Brunauer Emmett ve Teller teorisi kullanıldığından bu teorinin ilk harfleri olan BET ismi analizi yapan cihazların yaygın bir

diğer ismi olmuştur (Karaman, 2010). Adsorpsiyon prosesine en çok etki eden faktörlerden birisini adsorban maddenin gözenek büyüklüğü olduğu düşünülmektedir (Ali ve ark., 2016).

Bu deneysel çalışmada YFK-Fe₃O₄ kompozit materyalinin yüzey alanı ve gözenek büyüklüğünü incelemek için azot atmosferinde BET ve Barrett-Joyner-Halenda (BJH) yöntemleriyle analizler yapılmıştır. YFK-Fe₃O₄ kompozitinin BET yöntemine göre belirlenen yüzey alanı 37.4407 m²/g olarak elde edilmiştir. BJH yöntemine göre malzeme adsorpsiyon gözenek hacmi 0.035734 cm³/g, desorpsiyon gözenek hacmi 0.030364 cm³/g ve ortalama gözenek çapı 4.3334 nm olarak belirlenmiştir. Literatürdeki diğer çalışmaları bakıldığında bu çalışmada üretilen YFK-Fe₃O₄ kompozitinin yüksek bir yüzey alanına sahip olduğu görülmüştür. Çizelge 4.7’de farklı manyetik malzemeler için bulunan BET yüzey alanları verilmiştir.

Çizelge 4. 7. Farklı manyetik malzemelerin BET yüzey alanları

Adsorban madde	BET yüzey alanı (m ² /g)	Çalışma
Çay atığı/Fe ₃ O ₄	22.3-27.5	Panneerselvam ve ark. (2011a)
Manyetik nanoparçacık	87	Gautam ve ark. (2015)
Fe ₃ O ₄ -SO ₃ H manyetik nanoparçacık	18.32	Chen ve ark. (2017)
Fe ₃ O ₄ @MnO ₄ manyetik nanoparçacık	158.23	Ashrafi ve ark. (2017)
CuO-Fe ₃ O ₄	106	Sun ve ark. (2017)
Yer fıstığı	0.62	Rafatullah ve ark. (2009)
Talaş	0.57-0.01	Ali ve ark. (2016)
Portakal kabuğu tozu	47.03	Gupta ve Nayak (2012)
Manyetik nanoparçacık	76.32	Gupta ve Nayak (2012)
MNP+portakal kabuğu tozu	65.19	Gupta ve Nayak (2012)
Karbon aerjel	426	Meena ve ark. (2005)
Çay atığı	0.39	Malkoc (2006)
YFK-Fe ₃ O ₄	37.4407	Bu çalışma (2019)

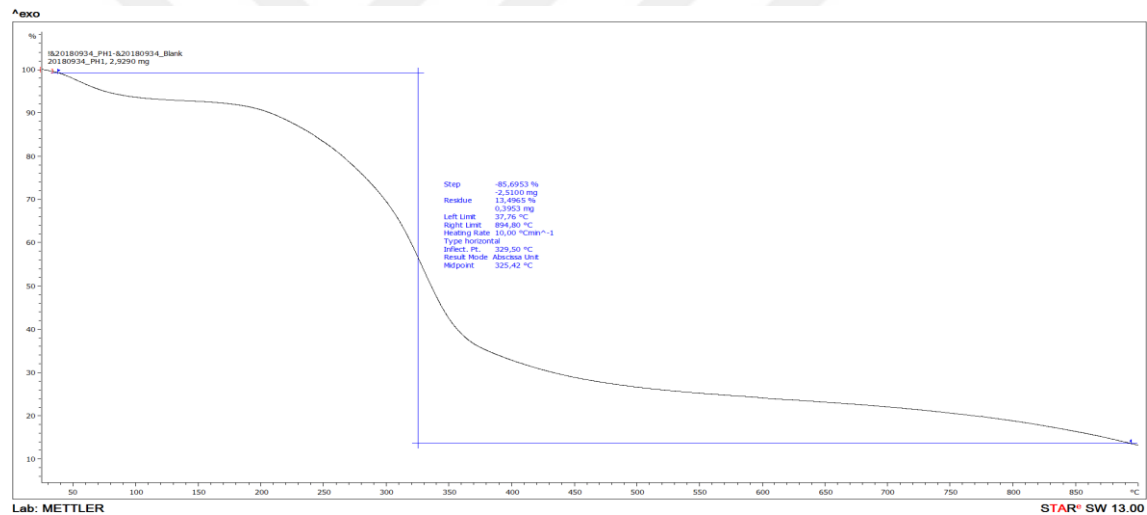
4.2.5. Termogravimetrik analiz (TGA)

Termogravimetrik analiz veya TGA, bir numunenin kütesinin, kontrollü bir atmosferde kontrollü bir sıcaklık programı altında sıcaklık (termal) veya zamanın bir fonksiyonu olarak izlendiği (denge) bir tekniktir. Kütlenin sıcaklığa karşı çizilen grafiğine “termogram” denir ve kalitatif/kantitatif tayinlerde kullanılmaktadır. Deney numunesi, sabit ısıtma hızında ısıtılmakta ve kütle değişimi sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçülüp kaydedilmektedir. Alternatif olarak, numunenin, uygun bir sabit sıcaklıkta, belli bir zaman aralığında kütle değişimi zamanın bir fonksiyonu şeklinde ölçülüp kaydedilmektedir. Genel olarak, deney numunesinin kütesinin değişmesine neden olan reaksiyonlar; bozulma veya yükseltgenme reaksiyonları veya bir bileşenin

buharlaştırma olayıdır. TGA, kimya ve ilaç endüstrisinde yaygın bir analiz metodudur. Polimerler, gıdalar, farmasötikler ve diğer birçok malzeme üzerine uygulanmaktadır.

Bu çalışmada malzemelerin yüksek sıcaklıklara karşı ağırlık kaybının incelenmesi için YFK, YFK-Fe₃O₄ ve nikel adsorplanmış YFK-Fe₃O₄ malzemelerinde TGA analizleri yapılmıştır. Sıcaklığın malzemelerin üzerinde ne kadar etkili olduğunu gösteren TGA grafikleri Şekil 4.15, 4.16 ve 4.17’de gösterilmiştir.

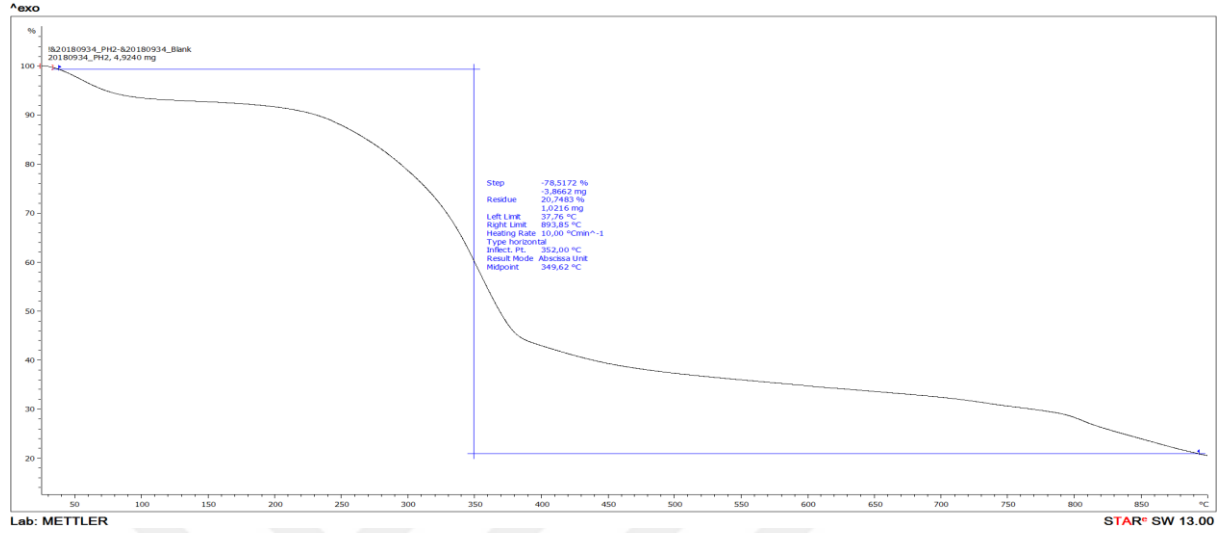
YFK için TG analiz 10°C/dk ısıtma hızı ile sürdürülmüştür. TG analiz 25-900°C sıcaklık aralığında yapılmış, Şekil 4.15’te gösterildiği gibi %86.5035’lik bir ağırlık kaybı meydana gelmiştir. Bu kaybın yaklaşık 100°C’ye kadar su moleküllerinden, 325°C’ye kadar selüloz, hemiselüloz, lignin bozulmalarından ve daha yüksek sıcaklıklarda ise karbonlu kalıntı maddelerden kaynaklandığı düşünülmektedir (Ali ve ark., 2016).



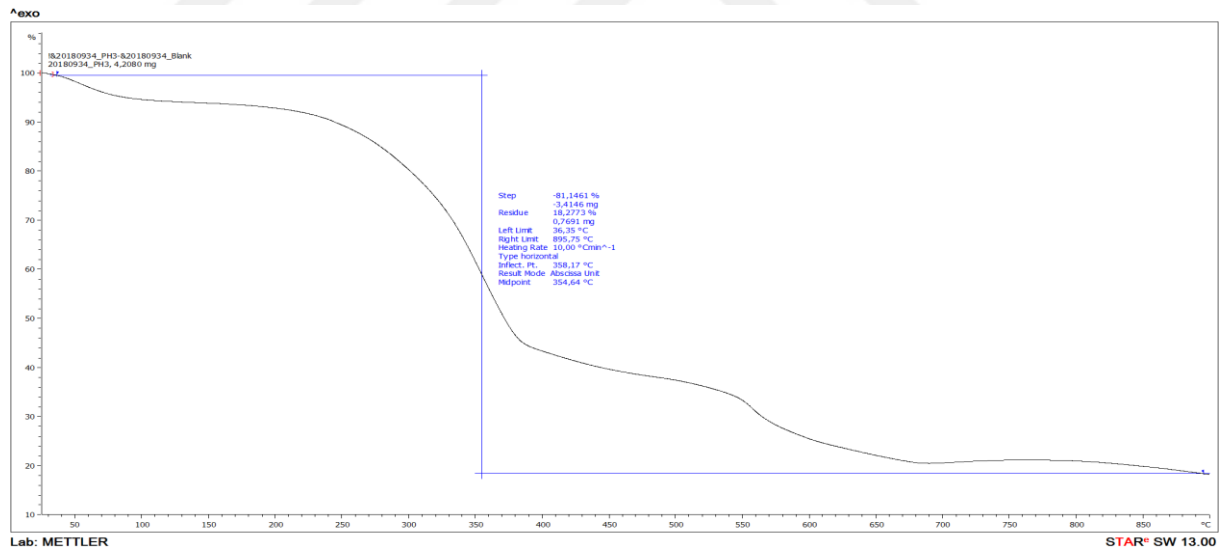
Şekil 4. 15. YFK malzemesinin termogramı

YFK-Fe₃O₄ ve nikel adsorplanmış YFK-Fe₃O₄ malzemelerinin termal özelliklerinin incelenmesi için 25-900°C sıcaklık aralarında TGA yapıldığında Şekil 4.16 ve 4.17’de gösterildiği gibi bozunmada YFK malzemesinden daha küçük oranlarda (sırasıyla %79.2517 ve %81.7227) kütle kaybı yaşanmıştır. Nedenleri ise, MNP yüzeylerinde düşük sıcaklıklarda adsorbe edilmiş su moleküllerinin buharlaşmasından, yaklaşık 350°C’ye kadar C-O ve CH₂ fonksiyonel gruplarının sıcaklıkla manyetit yüzeyinden uzaklaşmasından ve selüloz, hemiselüloz, lignin bozulmalarından, daha yüksek sıcaklıklarda ise manyetiğin magemit veya vüstit indirgeme yoluyla faz

transferinden kaynaklanan termal bozulmasından ve YFK-Fe₃O₄ kompozitlerin gövdesinde organik bileşenlerin olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Reddy ve Lee, 2013; Gautam ve ark., 2015; Wen ve ark., 2017).



Şekil 4. 16. YFK-Fe₃O₄ malzemesinin termogramı



Şekil 4. 17. Nikel adsorplamış YFK-Fe₃O₄ malzemesinin termogramı

4.3. Desorpsiyon Çalışmaları

Desorpsiyon; adsorban maddenin tekrar kullanılabilmesi, ağır metallerin geri kazanılması, işlem maliyetinin düşürmesi, ikincil atıkların oluşmasını önlenmesi veya azaltılması, adsorpsiyon prosesinin başarısının tanımlanması için yapılan önemli işlemlerden oluşmaktadır. Bu geri kazanım prosesinin başarı olabilmesi için eluent maddenin seçimi önemli hususlardandır. Desorpsiyon işleminde en çok kullanılan eluentler bazlar (NaCl, NaOH), asitler (HCl, HNO₃) ve şelat (ethylendiaminetetraacetic acid) (EDTA) ajanlarıdır (Reddy ve Lee, 2013); veya harcanan adsorbanın yenilenmesi ve ilk adsorpsiyon kapasitesinin geri kazanmak için gerekli bir işlemdir. Adsorpsiyon prosesi pH'sı nötre yakınken desorpsiyon asidik bir ortamda gerçekleştirilmektedir (Hokkanen ve ark., 2016). Su arıtımında adsorban maddenin geliştirmesinde kararlı ve tekrar kullanılabilirliği en önemli hususlardır (Sherlala ve ark., 2018).

Bu tez çalışmasında, yer fıstığı kabuğuyla sentezlenmiş manyetik nanoparçacıkları geri kazanmak ve tekrar kullanabilmek için desorpsiyon prosesi incelenmiştir. Geri kazanım çalışmasında çözücü madde olarak hidroklorik asit ve nitrik asit kullanılmıştır. Kesikli adsorpsiyon deneylerinde belirlenen optimum işletim şartlarında malzemenin nikel tutması sağlanmış ve sonrasında hemen desorpsiyon işlemi başlatılmıştır. Desorpsiyon işleminde kullanılacak en uygun çözücü maddeyi bulabilmek için HCl (0.1 N, 0.5 N, 1 N), HNO₃ (0.1 N, 0.5 N, 1 N) çözeltileri ile malzeme bir saat boyunca karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi bittiğinde çözeltide nikel(II) analizi yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar yüzde olarak Çizelge 5.1'de verilmiştir.

Çizelge 5. 1. Farklı konsantrasyonlarda çözeltiler için nikel geri kazanım yüzdeleri

Çözelti türü	HCl			HNO ₃		
Çözelti konsantrasyonu	1.0 N	0.5 N	0.1 N	1.0 N	0.5 N	0.1 N
Nikel geri kazanımı (%)	76.79	79.66	88.25	83.02	84.82	76.79

Tekrar adsorpsiyonun işlemine her tür girişme önlemek için tam 7 kez saf suyla yıkanmıştır. Çıkan sonuçlara bakıldığında HCl için 0.1 N ve HNO₃ çözeltisi için 0.5 N optimum çözelti konsantrasyonu olarak seçilmiştir. Manyetik nanomalzeme (YFK-Fe₃O₄) nikel(II) adsorpsiyonu için tekrar kullanıldığında sırasıyla %27.4, %30.2 sonuçları 0.1 N HCl ve 0.5 N HNO₃ için elde edilmiştir. Sonuçlara bakılırsa 2. döngüde ciddi bir düşüş ortaya geldiğini gösterilmiştir. FT-IR analiz sonuçlarında nikel adsorplamış manyetik malzemenin bağ yapılarındaki değişiklikler ilgili başlık altında

açıklanmıştır. Nikel geri kazanımının yüksek olması, ancak yeniden kullanılabilirliğin azalmasının bu durumla ilgili olduğu düşünülmektedir. Genel olarak bakılırsa sentezlenmiş nanomalzemelerde geri kazanımın yüksek olduğu ve ancak tekrar kullanılma potansiyelinin düşük olduğunu göstermektedir. Malzemenin nikel giderimi için kullanıldığında, geri kazanım performansını yükseltmek için eluent maddeler veya diğer optimizasyon parametreleriyle daha ciddi bir çalışmaya ihtiyaç vardır. Bunun yanı sıra farklı kirleticilerin giderimi sonrasında farklı fonksiyonel grupların etkili olabilme ihtimali nedeniyle, malzemenin yeniden kullanılabilirliği hakkında farklı kirleticilerle yapılmış adsorpsiyon-desorpsiyon çalışmalarının faydalı olabileceği ve katkı sağlayabileceği düşünülmektedir.

Bir deneysel çalışmada (Gautam ve ark., 2015) manyetik nanoparçacıklarının Ni(II) adsorpsiyonu için yenilenme ve tekrar kullanılabilirliği deneysel olarak incelenmiştir. Ni(II) iyonunun MNP'lerden desorbe edilmesi için üç farklı (0.01 M HCl, 0.1 M HCl ve 0.5 M HCl) eluent kullanmışlardır. Desorpsiyon işleminde kullanılan reaktiflerle %76.5, %92.8 ve %87.3 (sırasıyla) sonuçlarını elde etmişlerdir. Desorpsiyon prosesinde 0.1 M HCl'i %92.8 verimle optimum eluent olarak tespit etmişlerdir. Adsorpsiyon yüzdesi, ilk dört döngüde yaklaşık %85 seviyesinde sabit kalmış ve daha sonra Ni (II)'in adsorpsiyon kapasitesinin azaldığını tespit etmişlerdir. Bir diğer çalışmada (Lunge ve ark., 2014) manyetik nanoparçacık Fe₃O₄-çay atığı (MNP-Çay atığı)'den As(III) iyonunu geri kazanmak ve tekrar kullanabilmek için reaktif madde olarak 0.001 ve 0,1 M NaOH çözeltisi kullanılmıştır. MNP-Çay atığı beş döngüde kullandığında verim %99'dan %49'a düşmüştür. başka bir deneysel çalışmada (Gupta ve Nayak, 2012) desorpsiyon çalışmaları, 30 dakika, 200 rpm ve 318 K sıcaklıkta, 5 mL 0,1 M HNO₃ çözeltisinin içinde gerçekleştirilmiştir. Manyetik nanoparçacık-portakal kabuğu tozu (MNP-PKT) yeniden kullanılabilirlik ve kadmiyumun geri kazanım deney çalışması 5 döngü olarak (adsorpsiyon-desorpsiyon) yapılmıştır. Her döngüden sonra adsorpsiyon etkinliği analiz edilmiştir. Adsorpsiyon analizlerin sonuçlarına göre her döngüden sonra giderimde yaklaşık %4.74'lik düşüş olduğunu belirlenmiştir. diğer bir çalışmada (Feng ve ark., 2010) manyetik hidroksiapatit nanoparçacık (MNHAP) adsorban maddesinden Cd(II) ve Zn(II) ağır metal iyonlarının geri kazanılması için dört (EDTA, HCl, NaOH ve Ca(NO₃)₂) farklı eluent kullanılmıştır. Optimum koşullarda 24 saat sonra her eluent çözelti için ağır metal analizi yapılmıştır. Yapılan testlere göre EDTA eluenti %67 Zn(II), %66.2 Cd(II) sonuçlarıyla optimum eluent madde olarak seçilmiştir. diğer bir deneysel çalışmada (O'Connell ve ark., 2006b)

başlangıçta Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının geri kazanımı sırasıyla %98.1 ve %96.3 iken, geri kazanım üçüncü döngüden sonra Pb(II) için %98'e, Cd(II) için %94'e düşmüştür. buna benzer başka bir çalışmada (O'Connell ve ark., 2006a) Ni(II) iyonlarının modifiye edilmiş selülozik (Selüloz- g- GMA- Idadazol) adsorbandan geri kazanılması için çalışmalar yapılmıştır. Metal geri kazanımı 1-7 pH aralığında incelenmiştir. Çözeltinin pH'sı 1 iken Ni(II)'in yaklaşık %100 geri kazanımı mümkün olmuş, ancak adsorban madde 2. kez kullanılmamıştır. Dolayısıyla Ni(II) geri kazanım performansını pH (3-6) aralığında güçlendirmek için diğer potansiyel geri kazanım ajanları ile ilgili daha fazla çalışmak gerektiği tavsiye edilmiştir. başka bir çalışmada (Kikuchi ve Tanaka, 2012) Cu(II) iyonlarının yaklaşık %90 veya daha fazlası adsorbandan desorbe edilmiştir. Desorpsiyon işlemi adsorpsiyon/desorpsiyon şeklinde beş döngüden sonra bile adsorpsiyon kapasitesi korunmuştur. Her ne kadar adsorpsiyon kapasitesi korunmuş olsa da metal bağlantı bölgeleri olarak selüloz yüzeyindeki polisakkaritlerin hidrolizinden dolayı rejenere edilmiş selülozik malzemenin metal adsorplama yeteneklerinin azaltacağını göstermiştir. Yapılan bir deneysel çalışmada (Basu ve ark., 2017) Cd(II) iyonunu sudan adsorplamak için mercimek kabuğundan (Lentil husk) yapılan adsorban maddeyi tekrar kazanmak ve kullanmak adına desorpsiyon işlemi yapılmıştır. Desorpsiyon kabiliyetini test etmek için beş farklı eluent kullanılmış, HNO₃ %96 verimle en etkili eluent olarak tespit edilmiştir. Desorpsiyon işlemi ardı ardına beş döngüyle devam ettirilmiştir. Desorpsiyon sırasında asitle muamele yapılması adsorban maddenin hücre ve bütünlüğüne bir fizko-kimyasal hasar vermektedir. Yapılan çalışmada (Yu ve ark., 2016) adsorbe edilmiş metal iyonlarının geri kazanılması ve tekrar kullanılması için 0.1-0.5 mol/L konsantrasyona sahip nitrik asit kullanılarak incelemeler yapılmıştır. Sonuçlara göre 0.5 mol/L nitrik asit çözeltisi kullanıldığında Cu²⁺, Co²⁺ ve Ni²⁺ için %97-100 desorpsiyon kabiliyetini gösterdiği için 0.5 mol/L HNO₃ desorpsiyon ajanı olarak seçilmiştir. Açıkçası, yapılan bu çalışmada Cu²⁺, Co²⁺ ve Ni²⁺ bu üç metalin adsorpsiyon kapasitelerinin 11 geri kullanım döngüsünden sonra %98,5'ten fazla olması, desorpsiyon prosesinin etkili olduğunu göstermiştir.

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

- Kimyasal çöktürme yöntemi ile yer fıstığı kabuğundan manyetik özellikte bir kompozit üretilmiş ve sulardan nikel giderimindeki etkinliği incelenmiştir.
- Nikel giderimine etki eden parametreler olarak, temas süresi, kompozit madde dozu, pH ve başlangıç nikel konsantrasyonunun etkisi, 200 rpm karıştırma hızı ve 25°C (ortam sıcaklığında) incelenmiştir.
- Adsorpsiyon prosesinde optimum şartlar, 25 mg/L başlangıç nikel konsantrasyonunda yapılan kesikli reaktör çalışmalarında; 4 g/L adsorban madde miktarı, orijinal pH 6.7, 200 rpm karıştırma hızı ve 30 dakika olarak belirlenmiştir.
- YFK-Fe₃O₄ kompozit materyali ile belirlenen optimum şartlarda 10-100 mg/L aralığında başlangıç nikel konsantrasyonu ile yapılan deneysel çalışmalar sonucunda, sucul ortamlardan nikel iyonun giderme verimi en yüksek olarak 10 mg/L başlangıç nikel konsantrasyonu için %82.8 seviyesinde tespit edilmiştir.
- Optimum şartlarda malzemenin maksimum adsorpsiyon kapasitesi 8.63 mg/g olarak belirlenmiştir.
- Adsorpsiyon büyük ölçüde, Ni(II) başlangıç konsantrasyonuna, adsorban madde miktarına, çözeltinin pH değerine ve temas süresine bağlı olduğu tespit edilmiştir.
- Adsorban madde miktarı arttıkça giderimin arttığı, fakat adsorpsiyon kapasitesinin azaldığı belirlenmiştir (Şekil 4.2).
- Adsorpsiyon verimi nikel başlangıç konsantrasyon ile ters orantılıdır. Nikel konsantrasyonu arttıkça verim düşmektedir (Şekil 4.4).
- Kinetik çalışma sonuçlarına göre ikinci dereceden kinetik modeline uyumlu görülmüştür. Veriler Langmuir ve Freundlich denklemlerine uygulanmış ve Langmuir izoterm modeli daha uyumlu bulunmuştur.
- Manyetik YFK-Fe₃O₄ kompozitini karakterize etmek için SEM-EDX, FT-IR, TGA, BET ve XRD analizleri yapılmıştır.
- YFK-Fe₃O₄ BET yüzey alanı 37.4407 m²/g olarak belirlenmiştir.
- SEM-EDX analiz yöntemini kullanılarak YFK-Fe₃O₄ kompozit materyallerin elementlerin dağılımını incelenmiştir. SEM-EDX analizine göre YFK-Fe₃O₄ kompozit materyali oksijen, karbon, demir içerir (Çizelge 4.3).

- SEM analizine göre YFK-Fe₃O₄ kompozitinin yüzeyinde pürüzler ve aktif bölgeler görülmüştür (Şekil 4.13).
- FT-IR analizlerin sonuçları, manyetik YFK-Fe₃O₄ kompozit materyali, C-H, C=C, C=N, C=O, -OH, CH₂, CH₃, NO₂, =NH, Fe-O gibi fonksiyonel gruplarına ait pikler olduğunu göstermektedir (Şekil 4.10).
- XRD analizinin sonuçları, manyetik YFK-Fe₃O₄ kompozit materyalinde demir oksit varlığını göstermiştir (Şekil 4.10b).
- TGA analizlerine göre ham maddede %86.5035'lik ağırlık kaybı meydana gelirken manyetik malzemede (YFK-Fe₃O₄) %79.2517 ağırlıkta kütle kaybı yaşanmıştır (Şekil 4.11b). Ağırlık kaybının sebepleri ise malzemenin yüzeyinde suyun buharlaşması ve organik maddenin olmasından kaynaklanmıştır.
- Dolayısıyla zirai bir atık olan yer fıstığı kabuğundan düşük maliyetli bir adsorban madde olarak manyetik nanoparçacık sentezlenmesi ve sulardan nikel gideriminde kullanılmasının, malzemenin sudan ayrılması ve ağır metal giderim etkinliği göz önüne alındığında son derece umut verici bir yöntem olduğu düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- Abdel-Ghani, N., Hefny, M. ve El-Chaghaby, G. A., 2007, Removal of lead from aqueous solution using low cost abundantly available adsorbents, *International Journal of Environmental Science & Technology*, 4 (1), 67-73.
- Abdelfattah, I., Ismail, A. A., Al Sayed, F., Almedolab, A. ve Aboelghait, K., 2016, Biosorption of heavy metals ions in real industrial wastewater using peanut husk as efficient and cost effective adsorbent, *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 6, 176-183.
- Ahluwalia, S. ve Goyal, D., 2005, Removal of heavy metals by waste tea leaves from aqueous solution, *Engineering in life Sciences*, 5 (2), 158-162.
- Ahmaruzzaman, M., 2011, Industrial wastes as low-cost potential adsorbents for the treatment of wastewater laden with heavy metals, *Advances in colloid and interface science*, 166 (1-2), 36-59.
- Akbal, F. ve Camcı, S., 2011, Copper, chromium and nickel removal from metal plating wastewater by electrocoagulation, *Desalination*, 269 (1-3), 214-222.
- Akhtar, N., Iqbal, J. ve Iqbal, M., 2004, Removal and recovery of nickel (II) from aqueous solution by loofa sponge-immobilized biomass of *Chlorella sorokiniana*: characterization studies, *Journal of Hazardous materials*, 108 (1-2), 85-94.
- Al-Qahtani, K. M., 2016, Water purification using different waste fruit cortexes for the removal of heavy metals, *Journal of Taibah University for Science*, 10 (5), 700-708.
- Ali, I., Asim, M. ve Khan, T. A., 2012, Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater, *Journal of environmental management*, 113, 170-183.
- Ali, R. M., Hamad, H. A., Hussein, M. M. ve Malash, G. F., 2016, Potential of using green adsorbent of heavy metal removal from aqueous solutions: adsorption kinetics, isotherm, thermodynamic, mechanism and economic analysis, *Ecological Engineering*, 91, 317-332.
- Alyüz, B. ve Sevil, V., 2005, Low-cost adsorbents used in heavy metal contaminated waste water treatment, *Sigma*, 3.
- Alyüz, B. ve Veli, S., 2009, Kinetics and equilibrium studies for the removal of nickel and zinc from aqueous solutions by ion exchange resins, *Journal of Hazardous materials*, 167 (1-3), 482-488.
- Arioğlu, H., 2013, Yerfistiği tarimi *Çukurva Üniversitesi, Türkiye*, 23.
- Ashrafi, A., Rahbar-Kelishami, A. ve Shayesteh, H., 2017, Highly efficient simultaneous ultrasonic assisted adsorption of Pb (II) by Fe₃O₄@MnO₂ core-shell magnetic nanoparticles: Synthesis and characterization, kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies, *Journal of Molecular Structure*, 1147, 40-47.
- Bai, R. S. ve Abraham, T. E., 2003, Studies on chromium (VI) adsorption–desorption using immobilized fungal biomass, *Bioresource technology*, 87 (1), 17-26.
- Barakat, M. ve Schmidt, E., 2010, Polymer-enhanced ultrafiltration process for heavy metals removal from industrial wastewater, *Desalination*, 256 (1-3), 90-93.
- Basu, M., Guha, A. K. ve Ray, L., 2017, Adsorption behavior of cadmium on husk of lentil, *Process Safety and Environmental Protection*, 106, 11-22.
- Beşergil, B., 2015, endstrümental analiz temel ilkeler, *izmir, gazi kitabevi*, p. 1-819.

- Bhatnagar, A., Sillanpää, M. ve Witek-Krowiak, A., 2015, Agricultural waste peels as versatile biomass for water purification—a review, *Chemical Engineering Journal*, 270, 244-271.
- Biškup, B. ve Subotić, B., 2004, Kinetic analysis of the exchange processes between sodium ions from zeolite A and cadmium, copper and nickel ions from solutions, *Separation and Purification Technology*, 37 (1), 17-31.
- Bulut, Y. ve Tez, Z., 2007, Adsorption studies on ground shells of hazelnut and almond, *Journal of Hazardous materials*, 149 (1), 35-41.
- Büyüksırt, T. ve Kuleaşan, H., 2014, Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR) Spektroskopisi ve Gıda Analizlerinde Kullanımı, *Gıda Dergisi*, 39 (4).
- Carpenter, A. W., de Lannoy, C.-F. o. ve Wiesner, M. R., 2015, Cellulose nanomaterials in water treatment technologies, *Environmental science & technology*, 49 (9), 5277-5287.
- Cavaco, S. A., Fernandes, S., Quina, M. M. ve Ferreira, L. M., 2007, Removal of chromium from electroplating industry effluents by ion exchange resins, *Journal of Hazardous materials*, 144 (3), 634-638.
- Chamarthy, S., Seo, C. W. ve Marshall, W. E., 2001, Adsorption of selected toxic metals by modified peanut shells, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology*, 76 (6), 593-597.
- Chanda, S., Baravalia, Y., Kaneria, M. ve Rakholiya, K., 2010, Fruit and vegetable peels—strong natural source of antimicrobics, *Current research, technology and education topics in applied microbiology and microbial biotechnology*, 1, 444-450.
- Chang, Q. ve Wang, G., 2007, Study on the macromolecular coagulant PEX which traps heavy metals, *Chemical engineering science*, 62 (17), 4636-4643.
- Chen, K., He, J., Li, Y., Cai, X., Zhang, K., Liu, T., Hu, Y., Lin, D., Kong, L. ve Liu, J., 2017, Removal of cadmium and lead ions from water by sulfonated magnetic nanoparticle adsorbents, *Journal of Colloid and Interface Science*, 494, 307-316.
- Ding, T. Y., Hii, S. L. ve Ong, L., 2012, Comparison of pretreatment strategies for conversion of coconut husk fiber to fermentable sugars, *BioResources*, 7 (2), 1540-1547.
- Duque, N., Tabora, R., Turnos, N. ve Castillo, A., 2003, Seed yield, viability and vigor of peanut as influenced by row spacing and population density, *Philippine Journal of Crop Science (Philippines)*.
- Fazlzadeh, M., Rahmani, K., Zarei, A., Abdoallahzadeh, H., Nasiri, F. ve 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.
- Feizi, M. ve Jalali, M., 2015, Removal of heavy metals from aqueous solutions using sunflower, potato, canola and walnut shell residues, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 54, 125-136.
- Feng, Y., Gong, J.-L., Zeng, G.-M., Niu, Q.-Y., Zhang, H.-Y., Niu, C.-G., Deng, J.-H. ve Yan, M., 2010, Adsorption of Cd (II) and Zn (II) from aqueous solutions using magnetic hydroxyapatite nanoparticles as adsorbents, *Chemical Engineering Journal*, 162 (2), 487-494.
- Fu, F. ve Wang, Q., 2011, Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review, *Journal of environmental management*, 92 (3), 407-418.
- Fu, F., Xie, L., Tang, B., Wang, Q. ve Jiang, S., 2012, Application of a novel strategy—Advanced Fenton-chemical precipitation to the treatment of strong stability

- chelated heavy metal containing wastewater, *Chemical Engineering Journal*, 189, 283-287.
- Garg, U. K., Kaur, M., Garg, V. ve Sud, D., 2007, Removal of hexavalent chromium from aqueous solution by agricultural waste biomass, *Journal of Hazardous materials*, 140 (1-2), 60-68.
- Garg, U. K., Kaur, M., Garg, V. ve Sud, D., 2008, Removal of nickel (II) from aqueous solution by adsorption on agricultural waste biomass using a response surface methodological approach, *Bioresource technology*, 99 (5), 1325-1331.
- Gautam, R. K., Gautam, P. K., Banerjee, S., Soni, S., Singh, S. K. ve Chattopadhyaya, M. C., 2015, Removal of Ni (II) by magnetic nanoparticles, *Journal of Molecular Liquids*, 204, 60-69.
- Gerçek, Z., 2012, Kimya'nın Yeni Rengi: Yeşil Kimya, *Journal of Higher Education & Science/Yükseköğretim ve Bilim Dergisi*, 2 (1).
- Gong, R., Sun, Y., Chen, J., Liu, H. ve Yang, C., 2005, Effect of chemical modification on dye adsorption capacity of peanut hull, *Dyes and pigments*, 67 (3), 175-181.
- Guiza, S., 2017, Biosorption of heavy metal from aqueous solution using cellulosic waste orange peel, *Ecological Engineering*, 99, 134-140.
- Gupta, V. K. ve Ali, I., 2000, Utilisation of bagasse fly ash (a sugar industry waste) for the removal of copper and zinc from wastewater, *Separation and Purification Technology*, 18 (2), 131-140.
- Gupta, V. K., Gupta, M. ve Sharma, S., 2001, Process development for the removal of lead and chromium from aqueous solutions using red mud—an aluminium industry waste, *Water Research*, 35 (5), 1125-1134.
- Gupta, V. K. ve Nayak, A., 2012, Cadmium removal and recovery from aqueous solutions by novel adsorbents prepared from orange peel and Fe₂O₃ nanoparticles, *Chemical Engineering Journal*, 180, 81-90.
- Gümüş, D. ve Gümüş, F., 2018, Potasyum permanganat kaplı zeolit ve demir oksit kaplı zeolitle metil oranjin adsorpsiyon çalışmaları, *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 21 (1), 43-54.
- Hashem, A., Abdel-Halim, E., El-Tahlawy, K. F. ve Hebeish, A., 2005, Enhancement of the adsorption of Co (II) and Ni (II) ions onto peanut hulls through esterification using citric acid, *Adsorption Science & Technology*, 23 (5), 367-380.
- Hashem, A., Akasha, R., Ghith, A. ve Hussein, D., 2007, Adsorbent based on agricultural wastes for heavy metal and dye removal: A review, *Energy Educ. Sci. Technol*, 19 (69), e86.
- Hokkanen, S., Bhatnagar, A. ve Sillanpää, M., 2016, A review on modification methods to cellulose-based adsorbents to improve adsorption capacity, *Water Research*, 91, 156-173.
- İnan, Ö., 2016, ikinci ürün yerfistiği (arachis hypogaea l.) yetiştiriciliğinde tek ve çift sıra ekim yöntemlerine göre değişen bitki yoğunluğunun verim ve bazı tarımsal özelliklere etkisi, *t. c. harran üniversitesi fen bilimleri enstitüsü*, 60.
- Ipek, U., 2005, Removal of Ni (II) and Zn (II) from an aqueous solution by reverse osmosis, *Desalination*, 174 (2), 161-169.
- Jin, X., Liu, Y., Tan, J., Owens, G. ve Chen, Z., 2018, Removal of Cr (VI) from aqueous solutions via reduction and absorption by green synthesized iron nanoparticles, *Journal of Cleaner Production*, 176, 929-936.
- Johnson, P., Watson, M., Brown, J. ve Jefcoat, I., 2002, Peanut hull pellets as a single use sorbent for the capture of Cu (II) from wastewater, *Waste management*, 22 (5), 471-480.
- Kadiroğlu, A., 2008, Yerfistiği yetiştiriciliği, 53.

- Karaman, i., 2010, soma linyitinin fiziksel aktivasyonu ve aktiflenmiş ürüne boyarmadde adsorpsiyonu, in, eds, *ankara: ankara üniversitesi fen bilimleri enstitüsü* p.
- Kikuchi, T. ve Tanaka, S., 2012, Biological removal and recovery of toxic heavy metals in water environment, *Critical reviews in environmental science and technology*, 42 (10), 1007-1057.
- Klemm, D., Philpp, B., Heinze, T., Heinze, U. ve Wagenknecht, W., 1998, Comprehensive cellulose chemistry. Volume 1: Fundamentals and analytical methods, Wiley-VCH Verlag GmbH, p.
- Kobielska, P. A., Howarth, A. J., Farha, O. K. ve Nayak, S., 2018, Metal–organic frameworks for heavy metal removal from water, *Coordination Chemistry Reviews*, 358, 92-107.
- Laurent, S., Forge, D., Port, M., Roch, A., Robic, C., Vander Elst, L. ve Muller, R. N., 2008, Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications, *Chemical reviews*, 108 (6), 2064-2110.
- Li, J., Gan, J. ve Hu, Y., 2016, Characteristics of heavy metal species transformation of Pb, Cu, Zn from municipal sewage sludge by thermal drying, *Procedia Environmental Sciences*, 31, 961-969.
- Liang, S., Guo, X., Feng, N. ve Tian, Q., 2009, Application of orange peel xanthate for the adsorption of Pb²⁺ from aqueous solutions, *Journal of Hazardous materials*, 170 (1), 425-429.
- López-Téllez, G., Barrera-Díaz, C. E., Balderas-Hernández, P., Roa-Morales, G. ve Bilyeu, B., 2011, Removal of hexavalent chromium in aquatic solutions by iron nanoparticles embedded in orange peel pith, *Chemical Engineering Journal*, 173 (2), 480-485.
- Lunge, S., Singh, S. ve Sinha, A., 2014, Magnetic iron oxide (Fe₃O₄) nanoparticles from tea waste for arsenic removal, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 356, 21-31.
- Mahmoud, A. M., Ibrahim, F. A., Shaban, S. A. ve Youssef, N. A., 2015, Adsorption of heavy metal ion from aqueous solution by nickel oxide nano catalyst prepared by different methods, *Egyptian Journal of Petroleum*, 24 (1), 27-35.
- Malkoc, E., 2006, Ni (II) removal from aqueous solutions using cone biomass of *Thuja orientalis*, *Journal of Hazardous materials*, 137 (2), 899-908.
- Meena, A. K., Mishra, G., Rai, P., Rajagopal, C. ve Nagar, P., 2005, Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using carbon aerogel as an adsorbent, *Journal of Hazardous materials*, 122 (1-2), 161-170.
- Min, Y., ZHANG, M., Bin, L., Xing, X., Xiaoming, L., Qinyan, Y. ve Chunyuan, M., 2013, Characteristics of amine surfactant modified peanut shell and its sorption property for Cr (VI), *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 21 (11), 1260-1268.
- Mo, J., Yang, Q., Zhang, N., Zhang, W., Zheng, Y. ve Zhang, Z., 2018, A review on agro-industrial waste (AIW) derived adsorbents for water and wastewater treatment, *Journal of environmental management*, 227, 395-405.
- Mohsen-Nia, M., Montazeri, P. ve Modarress, H., 2007, Removal of Cu²⁺ and Ni²⁺ from wastewater with a chelating agent and reverse osmosis processes, *Desalination*, 217 (1-3), 276-281.
- MURAT, S., 2007, Aktif Karbon ile sulu çözümlerden nikel gideriminde kolon çalışmaları, *Yıldız teknik üniversitesi, İstanbul*, 46.

- Murthy, Z. ve Chaudhari, L. B., 2008, Application of nanofiltration for the rejection of nickel ions from aqueous solutions and estimation of membrane transport parameters, *Journal of Hazardous materials*, 160 (1), 70-77.
- Netpradit, S., Thiravetyan, P. ve Towprayoon, S., 2003, Application of 'waste' metal hydroxide sludge for adsorption of azo reactive dyes, *Water Research*, 37 (4), 763-772.
- Netpradit, S., Thiravetyan, P. ve Towprayoon, S., 2004, Adsorption of three azo reactive dyes by metal hydroxide sludge: effect of temperature, pH, and electrolytes, *Journal of Colloid and Interface Science*, 270 (2), 255-261.
- Nithya, K., Sathish, A., Kumar, P. S. ve Ramachandran, T., 2018, Fast kinetics and high adsorption capacity of green extract capped superparamagnetic iron oxide nanoparticles for the adsorption of Ni (II) ions, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 59, 230-241.
- Noor, N. M., Othman, R., Mubarak, N. M. ve Abdullah, E. C., 2017, Agricultural biomass-derived magnetic adsorbents: Preparation and application for heavy metals removal, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 78, 168-177.
- O'Connell, D. W., Birkinshaw, C. ve O'Dwyer, T. F., 2006a, A modified cellulose adsorbent for the removal of nickel (II) from aqueous solutions, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology*, 81 (11), 1820-1828.
- O'Connell, D. W., Birkinshaw, C. ve O'Dwyer, T. F., 2006b, Removal of lead (II) ions from aqueous solutions using a modified cellulose adsorbent, *Adsorption Science & Technology*, 24 (4), 337-348.
- Oflaz, K., 2016, Manyetik Nanofiber Membranlar, master degree, *Selcuk university*, 51.
- Oğuz, T., 2015, İçme Suyu Arıtımında Yaygın Olarak Karşılaşılan Su Kalite Problemleri ve Arıtımı İçin Çözüm Önerileri, *Uzmanlık Tezi, TC Orman ve Su İşleri Bakanlığı, Ankara* (s 93).
- Olea-Mejía, O., Cabral-Prieto, A., Salcedo-Castillo, U., López-Tellez, G., Olea-Cardoso, O. ve López-Castañares, R., 2017, Orange peel+ nanostructured zero-valent-iron composite for the removal of hexavalent chromium in water, *Applied Surface Science*, 423, 170-175.
- Owalude, S. O. ve Tella, A. C., 2016, Removal of hexavalent chromium from aqueous solutions by adsorption on modified groundnut hull, *Beni-suef university journal of basic and applied sciences*, 5 (4), 377-388.
- Padmavathy, V., Vasudevan, P. ve Dhingra, S., 2003, Biosorption of nickel (II) ions on Baker's yeast, *Process Biochemistry*, 38 (10), 1389-1395.
- Panda, G., Das, S., Bandopadhyay, T. ve Guha, A., 2007, Adsorption of nickel on husk of *Lathyrus sativus*: behavior and binding mechanism, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 57 (2), 135-142.
- Panneerselvam, P., Morad, N. ve Tan, K. A., 2011a, Magnetic nanoparticle (Fe₃O₄) impregnated onto tea waste for the removal of nickel (II) from aqueous solution, *Journal of Hazardous materials*, 186 (1), 160-168.
- Panneerselvam, P., Morad, N. ve Tan, K. A., 2011b, Magnetic nanoparticle (Fe₃O₄) impregnated onto tea waste for the removal of nickel(II) from aqueous solution, *J Hazard Mater*, 186 (1), 160-168.
- Periasamy, K. ve Namasivayam, C., 1995, Removal of nickel (II) from aqueous solution and nickel plating industry wastewater using an agricultural waste: peanut hulls, *Waste management*, 15 (1), 63-68.

- Petrović, M., Šoštarić, T., Stojanović, M., Petrović, J., Mihajlović, M., Čosović, A. ve Stanković, S., 2017, Mechanism of adsorption of Cu²⁺ and Zn²⁺ on the corn silk (*Zea mays* L.), *Ecological Engineering*, 99, 83-90.
- Polat, H. ve Erdogan, D., 2007, Heavy metal removal from waste waters by ion flotation, *Journal of Hazardous materials*, 148 (1-2), 267-273.
- Rafatullah, M., Sulaiman, O., Hashim, R. ve Ahmad, A., 2009, Adsorption of copper (II), chromium (III), nickel (II) and lead (II) ions from aqueous solutions by meranti sawdust, *Journal of Hazardous materials*, 170 (2-3), 969-977.
- Ramana, D. V., Reddy, D. H. K., Yu, J. S. ve Seshaiyah, K., 2012, Pigeon peas hulls waste as potential adsorbent for removal of Pb (II) and Ni (II) from water, *Chemical Engineering Journal*, 197, 24-33.
- Rao, M. ve Parwate, A., 2002, Utilization of low-cost adsorbents for the removal of heavy metals from wastewater—A review, *J. Environ. Pollut. Control*, 5, 12-23.
- Reddy, D. H. ve Lee, S. M., 2013, Application of magnetic chitosan composites for the removal of toxic metal and dyes from aqueous solutions, *Adv Colloid Interface Sci*, 201-202, 68-93.
- Rozumová, L., Životský, O., Seidlerová, J., Motyka, O., Šafařík, I. ve Šafaříková, M., 2016, Magnetically modified peanut husks as an effective sorbent of heavy metals, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4 (1), 549-555.
- Samsunlu, A., 2011, Çevre mühendisliği kimyası, birsen yayinevi, p. 394.
- Shao, J., Qin, S., Davidson, J., Li, W., He, Y. ve Zhou, H. S., 2013, Recovery of nickel from aqueous solutions by complexation-ultrafiltration process with sodium polyacrylate and polyethylenimine, *Journal of Hazardous materials*, 244, 472-477.
- Sherlala, A., Raman, A., Bello, M. ve Asghar, A., 2018, A review of the applications of organo-functionalized magnetic graphene oxide nanocomposites for heavy metal adsorption, *Chemosphere*, 193, 1004-1017.
- Shukla, S. S., Yu, L. J., Dorris, K. L. ve Shukla, A., 2005, Removal of nickel from aqueous solutions by sawdust, *Journal of Hazardous materials*, 121 (1-3), 243-246.
- Srivastava, N. ve Majumder, C., 2008, Novel biofiltration methods for the treatment of heavy metals from industrial wastewater, *Journal of Hazardous materials*, 151 (1), 1-8.
- Sud, D., Mahajan, G. ve Kaur, M., 2008, Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions—A review, *Bioresource technology*, 99 (14), 6017-6027.
- Sun, T., Zhao, Z., Liang, Z., Liu, J., Shi, W. ve Cui, F., 2017, Efficient As(III) removal by magnetic CuO-Fe₃O₄ nanoparticles through photo-oxidation and adsorption under light irradiation, *J Colloid Interface Sci*, 495, 168-177.
- Sun, Y.-P., Li, X.-q., Cao, J., Zhang, W.-x. ve Wang, H. P., 2006, Characterization of zero-valent iron nanoparticles, *Advances in colloid and interface science*, 120 (1-3), 47-56.
- Taşar, Ş., Kaya, F. ve Özer, A., 2014, Biosorption of lead (II) ions from aqueous solution by peanut shells: equilibrium, thermodynamic and kinetic studies, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2 (2), 1018-1026.
- Taty-Costodes, V. C., Fauduet, H., Porte, C. ve Delacroix, A., 2003, Removal of Cd (II) and Pb (II) ions, from aqueous solutions, by adsorption onto sawdust of *Pinus sylvestris*, *Journal of Hazardous materials*, 105 (1-3), 121-142.

- Teh, C. Y., Budiman, P. M., Shak, K. P. Y. ve Wu, T. Y., 2016, Recent advancement of coagulation–flocculation and its application in wastewater treatment, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55 (16), 4363-4389.
- Uddin, M. K., 2017, A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade, *Chemical Engineering Journal*, 308, 438-462.
- Wan, S., Zhang, J., Zhang, X., Feng, H., Yu, S., Li, T. ve Liao, B., 2003, Peanut cultivation science in China, *Shanghai Science and Technology Press, Shanghai*, 531.
- Weijiang, Z., Yace, Z., Yuvaraja, G. ve Jiao, X., 2017, Adsorption of Pb (II) ions from aqueous environment using eco-friendly chitosan schiff's base@ Fe₃O₄ (CSB@ Fe₃O₄) as an adsorbent; kinetics, isotherm and thermodynamic studies, *International journal of biological macromolecules*, 105, 422-430.
- Wen, T., Wang, J., Li, X., Huang, S., Chen, Z., Wang, S., Hayat, T., Alsaedi, A. ve Wang, X., 2017, Production of a generic magnetic Fe₃O₄ nanoparticles decorated tea waste composites for highly efficient sorption of Cu (II) and Zn (II), *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5 (4), 3656-3666.
- Weng, X., Jin, X., Lin, J., Naidu, R. ve Chen, Z., 2016, Removal of mixed contaminants Cr (VI) and Cu (II) by green synthesized iron based nanoparticles, *Ecological Engineering*, 97, 32-39.
- Yang, S., Hu, J., Chen, C., Shao, D. ve Wang, X., 2011, Mutual effects of Pb (II) and humic acid adsorption on multiwalled carbon nanotubes/polyacrylamide composites from aqueous solutions, *Environmental science & technology*, 45 (8), 3621-3627.
- Yavuz, B., 2017, Kitozan modifiyeli zirai atığın Cr (VI) giderimindeki veriminin incelenmesi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*.
- Yirsaw, B. D., Megharaj, M., Chen, Z. ve Naidu, R., 2016, Reduction of hexavalent chromium by green synthesized nano zero valent iron and process optimization using response surface methodology, *Environmental Technology & Innovation*, 5, 136-147.
- Yu, H., Pang, J., Ai, T. ve Liu, L., 2016, Biosorption of Cu²⁺, Co²⁺ and Ni²⁺ from aqueous solution by modified corn silk: Equilibrium, kinetics, and thermodynamic studies, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 62, 21-30.
- Yu, J. X., Chi, R. A., Zhang, Y. F., Xu, Z. G., Xiao, C. Q. ve Guo, J., 2012, A situ co-precipitation method to prepare magnetic PMDA modified sugarcane bagasse and its application for competitive adsorption of methylene blue and basic magenta, *Bioresour Technol*, 110, 160-166.
- Zhang, X., Lin, S., Lu, X.-Q. ve Chen, Z.-l., 2010, Removal of Pb (II) from water using synthesized kaolin supported nanoscale zero-valent iron, *Chemical Engineering Journal*, 163 (3), 243-248.
- Zhong, Z.-Y., Yang, Q., Li, X.-M., Luo, K., Liu, Y. ve Zeng, G.-M., 2012, Preparation of peanut hull-based activated carbon by microwave-induced phosphoric acid activation and its application in Remazol Brilliant Blue R adsorption, *Industrial Crops and Products*, 37 (1), 178-185.
- Zhu, C.-S., Wang, L.-P. ve Chen, W.-b., 2009, Removal of Cu (II) from aqueous solution by agricultural by-product: peanut hull, *Journal of Hazardous materials*, 168 (2-3), 739-746.
- Zhu, F., Ma, S., Liu, T. ve Deng, X., 2018, Green synthesis of nano zero-valent iron/Cu by green tea to remove hexavalent chromium from groundwater, *Journal of Cleaner Production*, 174, 184-190.

Zhu, Y., Zhang, H., Zeng, H., Liang, M. ve Lu, R., 2012, Adsorption of chromium (VI) from aqueous solution by the iron (III)-impregnated sorbent prepared from sugarcane bagasse, *International Journal of Environmental Science and Technology*, 9 (3), 463-472.



ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Ali Jan AKBARİ
Uyruğu : Afganistan
Doğum Yeri ve Tarihi : 06.08.1990
Telefon : 553 716 08 91
Faks :
E-Posta : alijanakbari08@gmail.com

EĞİTİM

Derece	Adı	İl	Bitirme Yılı
Lise:	Dara Soof Lisesi	Samangan	2010
Üniversite:	Selçuk Üniversitesi	Konya	2017
Yüksek Lisans:	Konya Teknik Üniversitesi	Konya	2019

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
-	-	-

YABANCI DİLLER: İngilizce

YAYINLAR

Akbari A.J., Küçükçongar S., Türkyılmaz M., “Yer Fıstığı Kabuğu/Fe₃O₄ Kompozit Materyali ile Sucul Ortamlardan Nikel Giderimi”, Ereğli International Science and Academic Congress, March 9-10, 2019, Ereğli, Konya (Yüksek Lisans tezinden yapılmıştır).