

Kavak ağacı talaşına borik asit impregnasyon ile elde edilmiş aktif karbon (KB-A) ile sulu çözülden ağır metal giderimi

Heavy metal removal from aqueous solution with activated carbon (KB-A) obtained by boric acid impregnation on poplar wood sawdust

Yaşar GENEL *¹ 

¹ Van Yüzüncüyl Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, Kimya Eğitimi Bölümü, 65100, Van

• Geliş tarihi / Received: 15.03.2023

• Kabul tarihi / Accepted: 26.07.2023

Öz

Bu çalışmada, Van yöresinde yetişen kavak ağacı talaşına (K-S) borik asit impregnasyonu ile elde edilmiş aktif karbon (KB-A) ile atık sulardaki Pb(II), Cr(III), Zn(II) ve Co(II) ağır metallerin uzaklaştırılması çalışıldı. Çalışmada adsorpsiyona etki eden parametreler incelendi ve optimum değerler tespit edildi. Bu amaçla çözelti pH'sı, KB-A miktarı, temas süresi ve metal konsantrasyonu gibi farklı parametrelerin ağır metal uzaklaştırma işlemi üzerinde etkileri incelendi. Adsorpsiyon işlemi sonucunda, çalışılan tüm metallerin adsorpsiyonu, sıcaklık artıkça azaldığı görüldü. Adsorpsiyonun Langmuir ve Freundlich modellerine uyduğu görüldü. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi değerleri Cr(III) için 30.89 mg g⁻¹, Pb(II) için 30.49 mg g⁻¹, Zn(II) için 30.30 mg g⁻¹ ve Co(II) için 27.70 mg g⁻¹ olduğu belirlendi. Termodinamik parametre sonuçlarına göre, adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu, reaksiyon kinetik olarak yalancı ikinci dereceden modele uyduğu görüldü. KB-A adsorpsiyon kabiliyeti büyükten küçüğe Cr(III) > Pb(II) > Zn(II) > Co(II) şeklinde sıralanan bir eğilim gösterdi.

Anahtar kelimeler: Adsorpsiyon, Aktif karbon, Ağır metal, Etkinleştirme, İzoterm

Abstract

In this study, the removal of heavy metals Pb(II), Cr(III), Zn(II) and Co(II) in wastewater with activated carbon (KB-A) obtained by boric acid impregnation to poplar sawdust (K-S) grown in the Van region was investigated. The parameters affecting adsorption were examined and optimum values were determined. For this purpose, the effects of different parameters such as solution pH, KB-A dosage, contact time and metal concentration were studied for their effects on the removal of heavy metals. As a result of the adsorption process, It was observed that the adsorption of all metals decreased with increasing temperature. The adsorption process was found to follow the Langmuir and Freundlich models. The maximum adsorption capacity values were determined as 30.89 mg g⁻¹ for Cr(III), 30.49 mg g⁻¹ for Pb(II), 30.30 mg g⁻¹ for Zn(II) and 27.70 mg g⁻¹ for Co(II). According to the thermodynamic parameter results, the adsorption process was spontaneous, and the reaction followed a pseudo-second-order kinetic model. The KB-A adsorption ability showed a trend ordered from large to small as Cr(III) > Pb(II) > Zn(II) > Co(II).

Keywords: Adsorption, Activated carbon, Activation, Heavy metal, Isotherm

1. Giriş

1. Introduction

Endüstriyel faaliyetler sonucu, su kaynaklarının toksik etkisi olan ağır metaller tarafından kirlenmesi başlıca çevre sorunlarına neden olmuştur. Hızlı sanayileşme ile birlikte elektrokaplama, metal işleme, madencilik, tekstil ve akü imalat gibi endüstriler, su kaynaklarının ağır metaller tarafından kirlenmesine neden oldu (Nwuchen & Ugoji, 2008). Bu faaliyetler özellikle nehirleri kirletmiş, nehirlerin potansiyel değerlerini ve faydalı kullanımlarını yitirmelerine neden olmuştur (Çelik & Demirbaş, 2005).

Organik kirleticiler canlı sistemlerinde zararlı bileşikler oluşturmadığı halde toksik etkisi olan ağır metaller; canlı sistemlerine zararlı ve canlıların ölümüne neden olan etkileri vardır. Toksik özelliği olan bu maddeler biyolojik zincir boyunca hareket edebilir, böylece insanlara ulaşabilir ve kronik ve akut rahatsızlıklara yol açarak ağır metal toksisitesi, zihinsel ve merkezi sinir fonksiyonlarının hasar görmesine veya azalmasına, daha düşük enerji seviyelerine ve kan uyumuna, akciğerlere, böbreklere, karaciğere ve diğer organlara zarar verebilmektedir (Mier vd., 2000).

Çökeltme, iyon değişimi, fitoekstraksiyon, ultrafiltrasyon, ters ozmoz ve elektro diyaliz dahil olmak üzere çözülmüş ağır metallerin uzaklaştırılması için çok sayıda proses mevcuttur (Zülkaleli vd., 2006). Ponza ile bakır iyonlarının ve kurşun iyonlarının adsorpsiyon karakteristikleri (Bakıcı vd., 2022), Nanopartiküllü ve TiO₂/Aktif Çamur Sentezi ile Sulu Çözümlerden Cu (II) İyonlarının Adsorpsiyonu (Çakmak ve Canbaz 2020) yakın zamanda yapılan çalışmalar örnek olarak verilebilir. Kimyasal yöntemler çevre üzerindeki kirlilik yükünü arttırmaktadır. Bu yüzden Adsorpsiyon, basit tasarımı nedeniyle diğer yöntemlere göre avantajlıdır. Turba kömür, ahşap, arpa, pirinç kabuğu, bitki samanı, pirinç kepeği, alg biyokütlesi, muz özü, soya fasulyesi, pamuk tohumu gövdeleri, hüyük asitler, ağaç kabuğu, şeker pancarı posası, yapraklar, yeşil algler gibi doğal yenilenebilir kaynaklardan, bitki atıklarından veya endüstriyel yan ürünlerden elde edilen çeşitli malzemeler karbon fiberler, hindistan cevizi atıkları, odun ve saman, eser miktardaki metalleri sudan ayırma yetenekleri açısından araştırılmıştır. Son yıllarda, sinek larva kabukları, odun talaşı, çay atıkları, patates kabukları, ısırğan otu külü, kırmızı çamur, palmye kabuğu, odun külü, fındık kabuğu tarımsal atıklardan hazırlanan aktif karbon, kanalizasyon çamuru külü, pirinç gövdeleri (Krişnani vd., 2008; Teker vd., 1997), likenler (Akçin vd., 2001), iyon değiştiriciler, yüzey aktif madde modifiye montmorillonit, aktif kaolin ve diğer adsorbanlar (Zvinowanda vd., 2009; Chompoothawat vd., 2010) gibi çok sayıda düşük maliyetli doğal malzeme ağır metallerin sudan ve atık sularından uzaklaştırılması için kullanıldı ve araştırıldı (Gürten, 2008). Günümüzde farklı alanlarda kullanılan yapay olarak üretilen adsorbanlardan biri olan aktif karbonun özelliklerine etki eden faktörler vardır. Kullanılan ham maddenin farklı olması, üretim yöntemi, karbon yüzeyinin aktifliğini değiştiren kimyasal maddeler bu işlemlerden bir kaçıdır. Aynı kimyasalla farklı karbonlar üzerinde gözenek yapıları değiştirilebilir. Ayrıca aynı ham madde üzerinde farklı kimyasallar ile farklı yapılar oluşturulabilmektedir (El Nemr vd., 2007). Son zamanlarda ülkemizde bor ürünlerinin üretim ve kullanımı artmakta, bor ürünlerinden borik asit (H₃BO₃) farklı aktif karbon üretimi çalışmalarında kullanılmaktadır. Bu oluşturulan aktif karbon çeşitliliği, aktif karbonun kullanım alanlarını da yaygınlaştırmaktadır. Aktif karbon sanayi ve endüstriden başlayarak sağlık alanına kadar birçok yerde kullanılmaktadır.

Bu çalışmada, çözelti pH'sı, başlangıç metal konsantrasyonu, sıcaklık ve temas süresi parametreleri ile Pb(II), Cr(III), Zn(II) ve Co(II) ağır metal iyonlarının aktive edilmiş KB-A üzerine adsorpsiyonu araştırıldı ve adsorpsiyon prosesinin hangi adsorpsiyon izotermine uyduğu belirlendi. Ayrıca termodinamik ve kinetik analizler gerçekleştirildi ve KB-A'nın adsorpsiyon kapasitesini arttırmak için bazı aktivasyon prosedürleri de araştırıldı.

2. Materyal ve metod

2. Material and method

2.1. Adsorbat çözeltisi

2.1. Adsorbate solution

Adsorbat çözeltilerinin hazırlanmasında kullanılan tüm kimyasallar analitik sınıfta, Stok Cr (III), Pb (II), Zn (II) ve Co (II) çözeltileri (1000 mg L⁻¹) Merck AG'den (Darmstadt, Almanya) satın alındı ve damıtılmış su ile gerekli başlangıç konsantrasyonlarına uygun şekilde seyreltildi.

2.2. Malzeme

2.2. Material

Van ili sınırlarında yetişen kavak ağaçları, kurutulmuş ve 250 mesh'lik öğütücüde parçalanarak hammadde olarak kullanılmıştır

2.3. Aktif karbon üretimi

2.3. Activated carbon production

2.3.1 Kimyasal emdirme

2.3.1 Chemical impregnation

Kavak ağacı talaşı ve borik asit 40'ar gram alınarak karıştırılmış ve 100 ml'lik saf su eklenerek 48 saat emdirme işlemini gerçekleştirmesi için bırakılmıştır. 60°C'lik etüvde 24 saat süreyle su oranının % 10 - % 5'e kadar düşmesi sağlanmıştır.

2.3.2. Piroliz ve adsorpsiyona hazırlık süreci

2.3.2. Pyrolysis process

Emilimi gerçekleştiren hammadde ve aktive edici madde, N₂ gazının 500 cm³/dk hızla geçtiği reaktör içine konularak, sıcaklığı 800 °C ye ayarlanmış fırında 60 dakika ısıtma işlemi gerçekleştirildi. Daha sonra Fırın sıcaklığı azot ortamında 25 °C gelinceye kadar soğutma işlemi gerçekleştirildi. 25 °C'ye getirilmiş olan ürün adsorpsiyon prosesi için hazır hale getirildi.

Adsorpsiyon işlemlerine başlamadan önce oluşabilecek Kül ve diğer bileşiklerin aktif karbondan ayrılabilmesi için 1M HCl çözeltisiyle 15 dk etkileşim halinde bırakılarak, aktif karbonun su geçirgenliğine göre ayarlanabilen basit bir sistemle süzülür. Asit miktarı minimuma inene kadar süzme işlemine devam edildi. Süzme işlemi sona eren aktif karbon 25-50 °C arasında etüvde 24 saat kurumaya bırakılıp kullanıma hazır hale getirildi.

2.4. Deneysel prosedür

2.4. Experimental procedure

Denge verilerinin elde edilmesi için emdirme tekniği ile adsorpsiyon çalışmaları yapıldı. Çözeltilerin başlangıç pH değerleri, 0,1 M HNO₃ ve NaOH çözeltileri ile ayarlandı, KB-A'nın adsorpsiyon kapasitesi, 15 dakika boyunca 250 ml şişelerde 150 mg (KB-A) ile farklı konsantrasyonlarda (10-100 mgL⁻¹) 50 ml metal çözeltisi ile temas ettirilerek adsorbe edilen metallerin konsantrasyonu, bir hava asetilen alevi ile çalışan Atomik Adsorpsiyon Spektrofotometri (Unicam 926) ile belirlendi. Adsorpsiyon prosesinde sıcaklığın etkisini belirlemek ve termodinamik parametreleri değerlendirmek için 20 °C ve 40 °C'de çalışıldı. Tüm deneyler üçlü olarak gerçekleştirilmiş ve 3 ayrı ölçümden elde edilen verilerin ortalama değerlerinin istatistiksel analizi yapılarak, standart sapmanın, ortalamasının %1.5' inden az olduğu sonucuna varıldı.

2.5. Desorpsiyon deneyleri

2.5. Desorption experiments

Desorpsiyon çalışmaları; 50 mg L⁻¹ Pb (II), Cr (III), Zn (II) ve Co (II) çözeltileri içeren numunenin (50 ml), pH 7'de 20 dakika boyunca 150 mg (KB-A) ile muamele edildi. Çözelti santrifüjlendi daha sonra çözeltiler analiz edildi. Başka bir konik şişeye aktarılan adsorban ve 50 ml 0.05 M HCl çözeltisi ile muamele edildi. 20 dakikadan sonra santrifüj edildi ve desorplanan metallerin konsantrasyonu belirlendi. (KB-A) numunesinin yeniden kullanılabilirliğini belirlemek için, kullanılan (KB-A) numunesi adsorpsiyon / desorpsiyon döngüleri için yedi kez tekrarlandı.

2.6. Adsorpsiyon modeli

2.6. Adsorption model

Adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon işlemi denge durumuna ulaştığında adsorbe edilen iyonlarının sıvı ve katı

faz arasında nasıl dağıldığını gösterir. Langmuir ve Freundlich izotermi denklemleri genellikle sıvı-katı sistemler için kullanılır. Langmuir teorisi, emilimin adsorban içindeki belirli bölgelerde gerçekleştiğini varsayar. Metal iyonu bir bölgeyi işgal ettiğinde, oluşan denge, başka adsorpsiyonun gerçekleşemeyeceği bir doygunluk noktasına ulaştığını ifade eder. Freundlich modeli, emilimin heterojen yüzeylerde gerçekleştiğini ve adsorpsiyon kapasitesinin dengedeki metal iyonlarının konsantrasyonuna bağlı olduğunu varsayar. Eşitlikler sırasıyla (1) ve (2)'de verilmiştir.

$$C_e/q_e = 1/Q_m b + C_e/Q_m \quad (1)$$

$$\ln(q_e) = \ln k_F + 1/n \ln(C_e) \quad (2)$$

Burada C_e (mg L^{-1}) dengedeki metal çözeltisinin konsantrasyonu, q_e (mg g^{-1}) dengede adsorbe edilen metal miktarını, Q_m (mg g^{-1}) maksimum adsorpsiyon kapasitesini gösterir. Q_m ve b değerleri C_e/q_e 'ye karşı C_e doğrusal çizimlerinin eğimlerinden ($1/Q_m$) ve kesişme noktalarından ($1/bQ_m$) hesaplandı. Ampirik Freundlich sabitleri olan ve sırasıyla adsorpsiyon kapasitesini ve yoğunluğunu gösteren $1/n$ ve k_F (mg g^{-1}) değerleri $\ln q_e$ 'ye karşı $\ln C_e$ 'nin doğrusal grafiklerinin kesişme noktalarından ($1/n$) elde edildi.

2.7 Kinetik modelleme

2.7 Kinetik model

Kütle taşınımı ve kimyasal reaksiyon süreçleri gibi adsorpsiyon sürecinin kontrol mekanizmasını araştırmak için aşağıda gösterilen yalancı birinci dereceden kinetik model (3) ile yalancı ikinci dereceden model (4) şu şekildedir (Lagergren, 1898):

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3)$$

Burada k_1 adsorpsiyonun yalancı birinci dereceden hız sabiti, q_e ile q_t sırasıyla dengede ve t anında soğurulan metal iyonlarının miktarlarıdır. Yalancı birinci mertebeye; adsorpsiyon bölgelerinin doluluk oranının, dolu olmayan bölgelerin sırasıyla orantılı olduğunu düşünür. $\ln(q_e - q)$ 'ye karşı t 'nin grafiği bir doğru olduğundan olayın birinci dereceden kinetik modelin uygulanmasını gösterir. Gerçek bir birinci dereceden süreçte $\ln q_e - t$ 'ye karşı $\ln(q_e - q_t)$ grafiğinin kesişim noktasına eşit olmalıdır.

Ek olarak adsorpsiyon denge kapasitesine dayanan yalancı ikinci dereceden bir denklem şu şekilde ifade edilir.

$$t/q_t = 1/[k_2(q_e)^2] + (1/q_e) t \quad (4)$$

Burada k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$) ikinci dereceden reaksiyon hızı denge sabitidir. t/q_t 'nin t 'ye karşı grafiği ikinci dereceden kinetiğin uygulanabilirliği için doğrusal bir ilişki vermelidir.

2.8 Adsorpsiyonun termodinamik parametreleri

2.8 Thermodynamic parameters of adsorption

Adsorpsiyon prosesinin kendiliğinden gerçekleşip gerçekleşmeyeceğini anlamak için hem enerji hem de entropi faktörleri göz önünde bulundurulmalıdır. Gibbs serbest enerji değişimi, ΔG° , temel kriteridir. ΔG° değeri negatif ise, belirli bir sıcaklıkta olayın kendiliğinden gerçekleştiğini gösterir. Langmuir katsayısı b (L mg^{-1}), aşağıdaki eşitliğe göre Standart Gibbs serbest enerji değişimini (ΔG°) hesaplamak için kullanılır (5):

$$\Delta G^\circ = -RT \ln b \quad (5)$$

Burada, R evrensel gaz sabiti ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), b Langmuir sabiti ve T mutlak sıcaklıktır (K). Serbest enerjideki değişim (ΔG°), entalpi (ΔH°) ve entropi (ΔS°) Eqs kullanılarak hesaplanır. (6)-(7) (Rajgopal vd., 2006):

$$\ln(b_2/b_1) = -\Delta H^\circ / R(1/T_2 - 1/T_1) \quad (6)$$

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} \quad (7)$$

3. Bulgular

3. Results

Aktif karbonun yapısının belirlenmesi için elementel analiz, Ft-Ir, BET ve SEM analizleri yapılmıştır. Ağır metal uzaklaştırması için ise adsorpsiyon analizleri yapılmıştır.

3.1. Elementel analiz

3.1 Elemental analysis

Kavak ağacı talaşı (K-S) elementel analizinde karbon oranının %52.2187 olması aktif karbon üretim sürecinde kullanılabilirliğinin bir işaretidir. Bu oran saf karbonda 88.4533, emprenye (ahşabın bünyesinde farklı yöntemlerle çeşitli kimyasal maddeleri emdirme yöntemi) işlemine tabi olan karbonda % 65.7013 oranlarına kalmıştır. H oranının K-S'ye göre K-K'da ve KB-A da düştüğü görülmektedir (Tablo 1).

Tablo 1. KB-A'nın (Kavak Ağacı talaşının borik asitle impenyasyonu ile elde edilmiş aktif karbon) fizikokimyasal özellikleri ve kimyasal bileşimi

Table 1. Physicochemical properties and chemical composition of KB-A (Activated carbon obtained by impregnation of poplar tree sawdust with boric acid)

Hammadde/Aktif Karbon	Azot oranı	Karbon oranı	Hidrojen oranı	Sülfür oranı	Toplam
K-S	0.5042	46.1099	5.6045	0	52.2187
K-K	0.5905	87.0921	0.7707	0	88.4533
KB-A	0.4761	64.0897	1.1356	0	65.7013

3.2. FTIR analizi

3.2. FTIR analysis

Şekil 1 ve tablo 2 birlikte değerlendirildiğinde saf talaş (K-S) bulunan tekli bağların çoğunluğunun kırıldığı ve saf karbon (K-K) ile KB-A'da C-N bağı, C-H bağları(alkan), zayıf C-H₂ asimetrik bağlarının, -C=C- bağlarının, -C≡N bağlarının oluştuğu ve ayrıca KB-A'da Aromatik, COO- içindeki (C=O), veya -C-NO₂ içindeki (C-N) bağı oluştuğu, C-O ve HC-OH girişimlerin bulunduğu söylenebilir. Düşük dalga boyundaki bağların yerine yüksek dalga boyların güçlü bağların oluştuğu ve bu oluşumların karbonun gözenek yapısı ve yüzey aktivitesinde etkili olduğu düşünülmektedir.

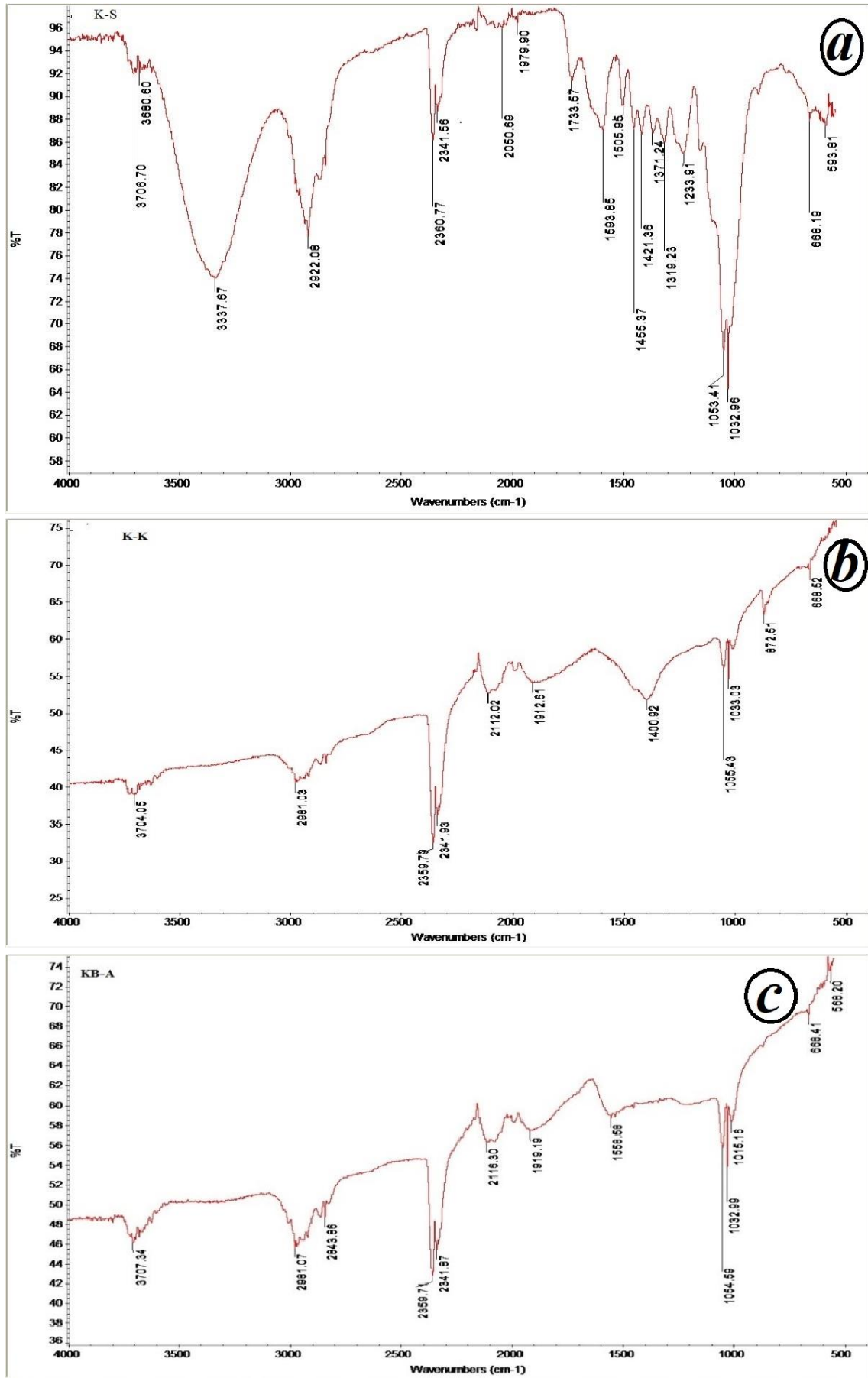
Tablo 2. Kavakağacı talaşı (K-S), kavakağacı saf karbonu (K-K) ve kavakağacı borik asit ile impenyasyon sonucu oluşan karbonun (KB-A) literatür FTIR analizi verileri

Table 2. Literature FTIR analysis data of poplar shavings (K-S), poplar pure carbon (K-K) and poplar boric acid and carbon formed by impregnation (KB-A)

K-S	K-K	KB-A	Özellik	Referans
3800			O Asitler alkoller, H bağı ve OH güçlü bağ	Beşergil (2015); Shen vd. (2010)
3706	3706	3707	OH gerilme	Beşergil (2015)
3680			OH gerilme (alkoller, asitler, H bağı)	Beşergil (2015)
3337			C-H gerilme (alkan)	Shen vd. (2010)
	2981	2981	C-H ₂ gerilme (Asimetrik bağlar)	Kholodkov vd., (2003); Shen vd. (2010)
2922			C-H ₂ gerilme (Asimetrik bağlar)	Kholodkov vd. (2003); Shen vd. (2010)
	2843	2843	C-H ₂ gerilme (Asimetrik bağlar)	Kholodkov vd. (2003) ; Shen vd. (2010)
2360	2359	2359	C-O bağı	Corazzari vd. (2015)

Tablo 2. Kavakağacı talaşı (K-S), kavakağacı saf karbonu (K-K) ve kavakağacı borik asit ile impregnasyon sonucu oluşan karbonun (KB-A) literatür FTIR analizi verileri (**Devamı**)**Table 2.** Literature FTIR analysis data of poplar shavings (K-S), poplar pure carbon (K-K) and poplar boric acid and carbon formed by impregnation (KB-A) (**Continue**)

K-S	K-K	KB-A	Özellik	Referans
2341	2342	2341	C-O bağı	Corazzari vd. (2015)
	2112	2116	C≡N bağı	Petibois vd. (2006)
2050			CO ₂ - CO bandı	Balakrishnan & Schwank (1992)
1979	1912	1919	N-O bağı	(Wuttke vd, 2012)
1733			C=O (Kisilende konjuge olmamış bağlar)	(Pandey & Pitman 2003)
	1400		C-H'da Simetrik ve antisimetrik titreşimler	Al-Oweini & El-Rassy (2009)
1593			C=O, COO (Ligninde aromatik halkalarda bulunan)	Ahmet & Sivrikaya (2017)
	1556		(C=C -C- NO ₂ içindeki C-N bağı ya da Aromatik COO- içindeki C=O	Yuan vd. (2018)
1506			Lignindeki aromatik halkalardaki C=O COO titreşim	Yilgor vd., (2013); Kobayashi vd. (1984)
1455			CH ₂ ksilen ve ligninde bozunma titreşimi	Ahmet & Sivrikaya (2017)
1421			+C-H parçalanması aromatik (C-H titreşimleri)	Yilgor vd. (2013)
1371			Hemiselüloz ile selülozun C-H bozunma titreşimi	Yilgor vd. (2013)
			Selülozda C-H titreşimi syringyl türevlerinin +C-O titreşimleri	Yilgor vd. (2013)
1319			Selülozdaki CH ₂	Ahmet & Sivrikaya (2017)
1233			Ksilendeki asetil ve karboksil ve lignindeki C=O titreşimleri	Yilgor vd. (2013)
			C-O primer alkol karboksilik asit -alkol-eter	Peng vd. (2017) ; Beşergil (2015)
1053	1054	1054	Lignin selüloz ve hemiselülozda C=O gerilmesi	Ahmet & Sivrikaya (2017)
			Alkol,Karboksilik asit , Eter	Beşergil (2015)
1032	1033	1032	Hemiselülozda veya Lignin selülozda C=O gerilmesi	Ahmet & Sivrikaya (2017)
		1015	Alkollerde C-O ve HC-OH karşılıklı girişimleri	Yilgor vd. (2013)
			Alken vinildien, Hemiselüloz ve selülozun glikozidik bağları İzole edilmiş aromatik H atomuna ait titreşimler	Yilgor vd. (2013) ; Bağ & Tekin (2019)
	872			Chen vd. (2012)
668	668	668	C=C (Güçlü alkan bağı)	Beşergil (2015)
593			Lignin yanal bağlar C-Cl gerilmeleri	Liu vd. (2008); Beşergil (2015)
553		568	C-Cl gerilmesi	Liu vd. (2008); Beşergil, 2015)

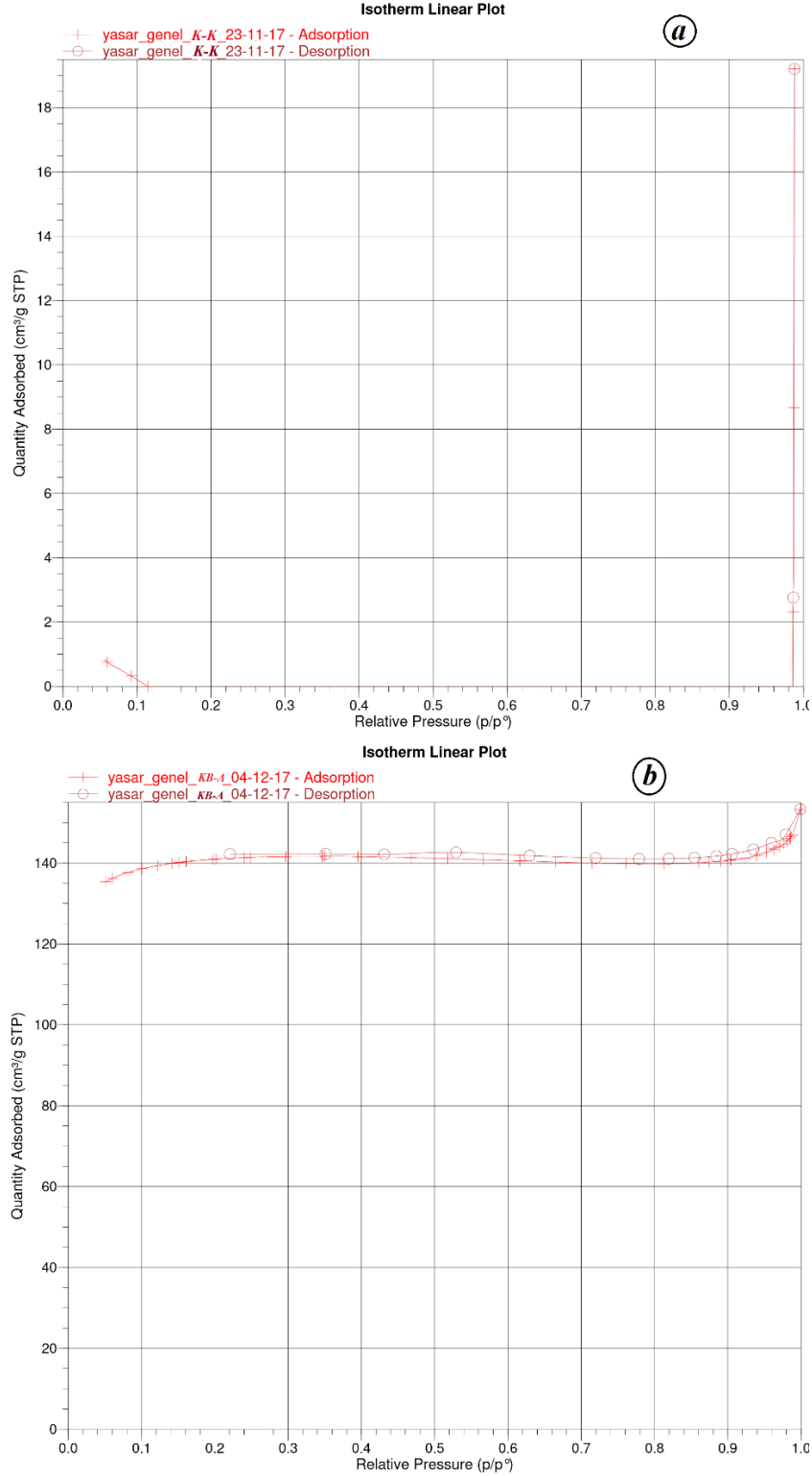


Şekil 1. (a) K-S FTIR grafiği, (b) K-K, FTIR grafiği, (c) KB-A FTIR grafiği
 Figure 1. (a) K-S FTIR graphic, (b) K-K, FTIR graphic (c) KB-A FTIR graphic

3.3. BET analizi

3.3. BET analysis

K-K ürününün izotermine herhangi bir izoterm tipine benzememesi ve uygun bir grafik verememesinin nedeni olarak çok az sayıda gözenek oluşturması ya da gözenek çökmelerinden olduğu düşünülmektedir. KB-A'nın ise Tip 2 izoterm tipine benzemekte ve bu nedenle makro gözenekli yapıları bulunmaktadır (şekil 2).



Şekil.2 (a) K-K A'nın azot adsorpsiyon- desorpsiyon grafiği (b) KB-A'nın azot adsorpsiyon- desorpsiyon grafiği

Figure.2 (a) Nitrogen adsorption-desorption graphic of K-K (b) Nitrogen adsorption-desorption graphic of KB-A

Tablo 3. Kavak ağacı saf karbonun (K-K) ve borik asit (H_3BO_3) impregnasyonu ile elde edilen aktif karbonun (KB-A) BET analizleri

Table 3. BET analyses of poplar pure carbon (K-K) and activated carbon (KB-A) obtained by impregnation of boric acid (H_3BO_3)

	K-K	KB-A
BET Yüzey alanı m^2/g	0.6297	473.1865
Langmuir Yüzey Alanı m^2/g	0.6701	623.2491
t-Plot Mikrogözenek Alanı m^2/g	-	412.2108
t-Plot Mikrogözenek hacmi cm^3/g	-	0.1916
BJH Adsorpsiyon ortalama gözenek genişliği ($4V/A$) Å	-	19.0911

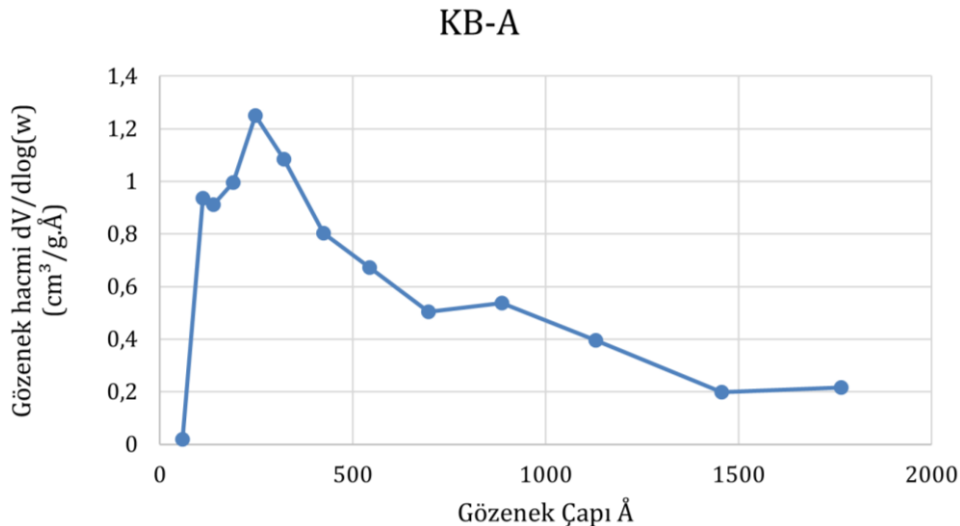
BET analizlerine bakıldığında KB-A 'nın K-K'ya göre BET yüzey alanı ve , Langmuir yüzey alanı sırasıyla 14 ve 15 kat, t mikro gözenekleri alanının 5 kat, mikrogözenek hacminin ise 6 kat daha büyüdüğü belirlendi. K-K'nın nerdeyse gözenek oluşumu bulunmazken, KB-A'nın 20 Å'yakın bir ortalama gözenek boyutunun olduğu ve ortalama gözenek yapısına bakılarak mezo gözenekli aktif karbon olduğu belirlendi (Tablo 3).

Tablo 4. Metal adsorpsiyonunda kullanılan KB-A ve bazı adsorbanların yüzey alanları

Table 4. Surface areas of KB-A and some adsorbents used in metal adsorption

Hammadde/Aktif karbon	Yüzey alanı (m^2/g)	
Modifiye çam kabuğu	1,67	Argun (2007)
Doğal bentonit	78.23	Özcan (2010)
Karbon Aerojele	426	Meena vd. (2005)
KB-A	473.18	

Tablo 4 te görüldüğü gibi metal adsorpsiyonunda kullanılan KB-A'bazı adsorbanlardan daha büyük yüzey alanına sahip olduğu görüldü.



Şekil 3. Gözenek çapı-gözenek hacmi grafiği

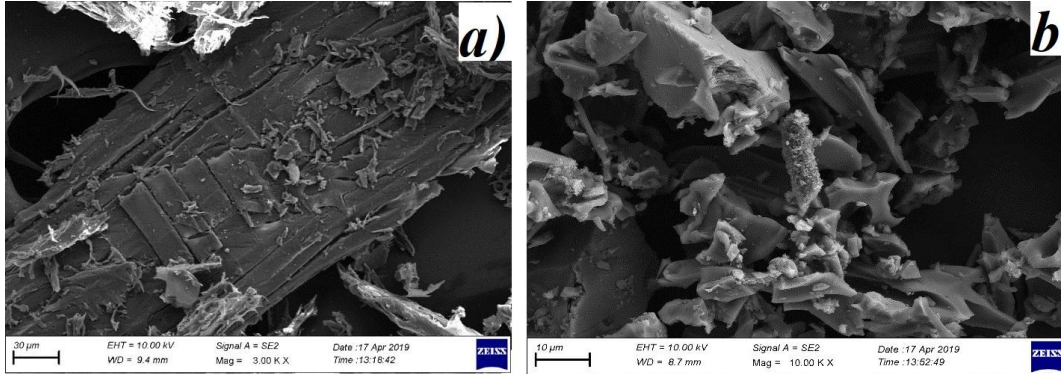
Figure 3. Pore diameter-pore volume graphic

KB-A'nın gözenek çapı-hacim grafiğine incelendiğinde mezo gözenek ve makro gözenekli yapıları çok miktarda içerdiği ve gözenek hacimlerinin yüksek olduğu belirlendi.

3.4. SEM analizi

3.4. SEM analysis

K-K karbonunun yüzey ve gözenek yapısının makro gözenek hatta gözeneksiz yapıda (şekil 4.a), KB-A aktif karbonun ise yüzeyde mezo ve makro gözenekli yapıların olduğu görüldü (şekil 4.b).



Şekil 4. (a) K-K SEM görüntüsü , (b) KB-A SEM görüntüsü

Figure 4. (a) Image of K-K SEM, (b) Image of KB-A SEM

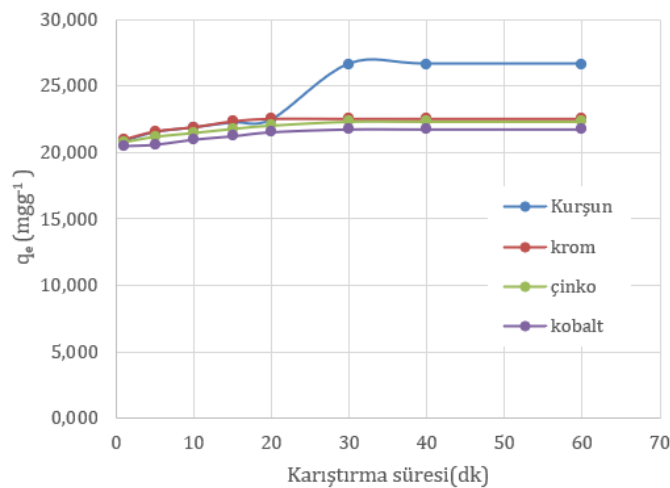
3.5. Temas süresinin metal adsorpsiyonuna etkisi

3.5. Effect of contact time on metal adsorption

Temas süresi, adsorpsiyon prosesi için önemli parametrelerden biridir ve hızlı emilim arzu edilen parametreler arasındadır (Akar & Tunalı 2005). Şekil 5’de 293 K’lık bir sıcaklıkta temas süresinin bir fonksiyonu olarak KB-A tarafından Pb(II), Cr(III), Zn(II) ve Co(II) adsorplandığı görüldü.

Maksimum adsorpsiyon kapasiteleri Cr(III) için 22.39 mg g⁻¹, 20 dakikada Pb(II) için 22.36 mg g⁻¹, Zn(II) için 22.07 mg g⁻¹ ve Co (II) için 30 dakikada 21.61 mg g⁻¹ olarak belirlendi.

Şekil 5’te görüldüğü gibi, kurşun, krom, çinko ve kobaltın KB-A üzerindeki adsorpsiyonu hızlı bir şekilde gerçekleşmesi ve zamanın bu süreci fazla etkilemediği, dengenin 20-30 dakikada gerçekleştiği ve 1 ila 30 dakika arasında fazla bir farkın olmadığı görüldü. KB-A tarafından bu hızlı metal adsorpsiyonu, küçük hacimli reaktör uygulamalar için ekonomik avantaj sağlar.



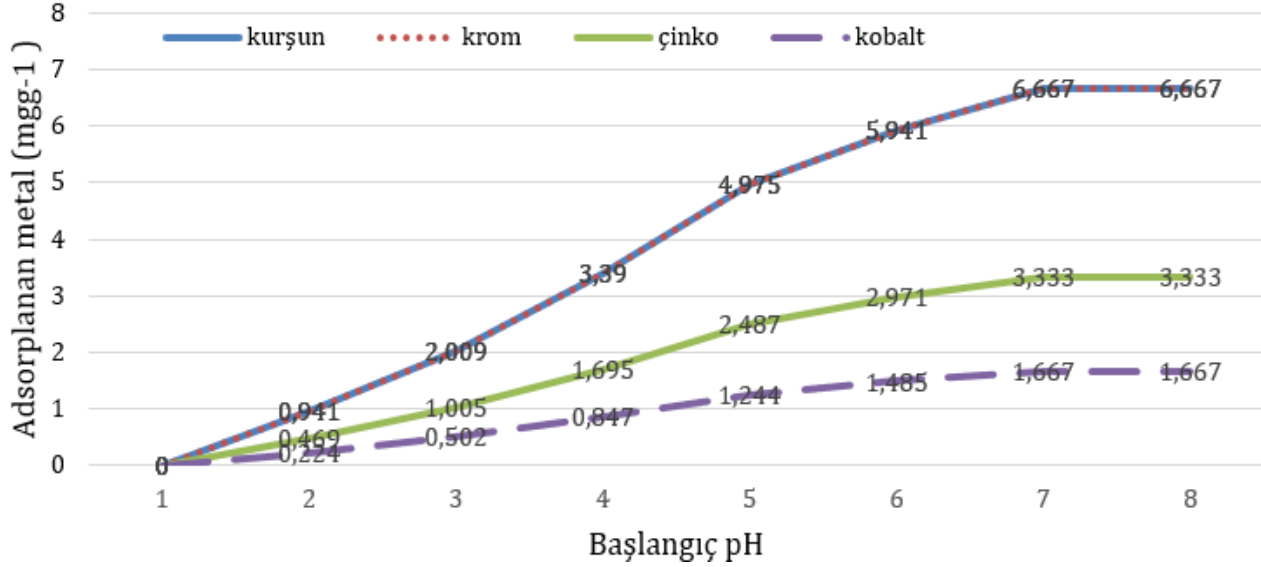
Şekil 5. Temas süresinin metal alımı üzerindeki etkisi (adsorban ağırlığı: 50 ml başına 150 mg, başlangıç pH 7, başlangıç metal konsantrasyonu: 80 mgL⁻¹, sıcaklık: 293 K).

Figure 5. Effect of contact time on metal uptake (adsorbent weight: 150 mg per 50 ml, initial pH 7, initial metal concentration: 80 mgL⁻¹, temperature: 293 K).

3.6. pH'in metal adsorpsiyonu üzerine etkisi

3.6. Effect of pH on metal adsorption

Sulu çözeltinin pH'sı, adsorpsiyon prosesinde önemli kontrol parametrelerinden biridir. Kurşun, krom, çinko ve kobalt'ın adsorpsiyonundaki varyasyonlar pH 1-8 aralığında incelendi. Bu aralığın sonuçları Şekil 6'da verildi.



Şekil 6. pH'in metal adsorpsiyon alımı üzerindeki etkisi (adsorban ağırlığı: 50 ml başına 150 mg, sıcaklık: 293 K, temas süresi: Pb(II), Cr(III), Zn(II) için 20 dk. Ve Co(II) için 40 dakika, başlangıç Pb(II) ve Cr(III) konsantrasyonları: 10 mg L⁻¹, başlangıç Zn(II) ve Co(II) konsantrasyonları: 5 mg L⁻¹).

Figure 6. Effect of pH on metal adsorption uptake (adsorbent weight: 150 mg per 50 ml, temperature: 293 K, contact time: Pb(II), Cr(III), 20 min. for Zn(II) and 40 min for Co(II), initial Pb(II) and Cr(III) concentrations: 10 mg L⁻¹, initial Zn(II) and Co(II) concentrations: 5 mg L⁻¹).

Daha düşük pH değerlerinde, H⁺ iyonları sistemin değişim bölgeleri için metal katyonlarıyla rekabet eder hale gelmesi, adsorpsiyonun düşük seviyelerde gerçekleştiğine sebep oldu. pH 1'den 7'ye yükselmesiyle adsorpsiyonun % 0'dan % 100'e yükseliş gösterdi. Bu nedenle, gelecekteki deneyler için pH 7 seçildi. Adsorpsiyon deneylerinden sonra, metal çözeltilerin başlangıç ve son pH değerleri arasındaki farkların genellikle 0.8'den daha az olduğu bulundu. H⁺ iyon konsantrasyonundaki artışla birlikte adsorpsiyondaki azalma, adsorpsiyon işleminin iyon değişimi yoluyla gerçekleştiğinin bir göstergesi oldu.

3.7. Adsorpsiyon kinetik modelleme

3.7. Adsorption kinetic modeling

Metallerin adsorpsiyon kinetiğini analiz etmek için, verilere yalancı birinci dereceden ve yalancı ikinci dereceden kinetik modeller uygulandı. Sahte ikinci dereceden model, deneysel verilere göre mükemmel bir uyum gösterdi. Deneysel adsorpsiyon kapasitelerinin ve yukarıdaki iki modelden tahmin edilen teorik değerlerin karşılaştırılması Tablo 5'te sunuldu. Birinci dereceden kinetik modelden tahmin edilen teorik q_e değerleri, deneysel değerlere göre önemli ölçüde farklı değerler verdi ve korelasyon katsayılarının da daha düşük olduğu görüldü. Bu sonuçlar, birinci dereceden kinetik modelin Pb(II), Cr(III), Zn(II) ve Co(II)'nin KB-A tarafından adsorpsiyonunu tanımlamadığını gösterdi. İkinci dereceden denklem için t / q t'nin t'ye karşı doğrusal grafikleri için korelasyon katsayıları, 60 dakikalık bir temas süresi için çalışılan tüm metaller için 1'e çok yakın olduğu görüldü. Kurşun, krom, çinko ve kobalt için teorik q_e değerleri, ikinci dereceden kinetik durumunda deneysel q_e değerlerine çok yakınlık gösterdi.

3.8. Başlangıç konsantrasyonunun metal adsorpsiyonu üzerine etkisi

3.8. Effect of initial concentration on metal adsorption

Başlangıç konsantrasyonu, metal iyonlarının sulu ve katı fazlar arasındaki tüm kütle transfer dirençlerinin

üstesinden gelmek için önemli bir sürüklenme kuvveti sağlar. Başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyon üzerindeki etkisi Şekil 7' de gösterildi. Başlangıç konsantrasyonu 2' den 100 mg L⁻¹'e yükseltildiğinde, adsorbe edilen metallerin yüzdesi Pb (II) için % 100'den 83.86' ya, Cr (III) için % 100' den % 85.95' e, Zn (II) için % 100' den % 85.44' e ve Co (II) için % 100' den% 81.02' ye düşmüştür. KB-A'da tam tersi bir eğilim gösterdi. İlk metal konsantrasyonu 2' den 100 mg L⁻¹'e yükseltildiğinde, KB-A'nın yükleme kapasitesi Pb(II) için 0.67'den 27.95 mg g⁻¹'e, Cr (III) için 0.67'den 28.65 mg g⁻¹'e, Zn (II) için 0.67 den 28.48 mg g⁻¹'e ve Co (II) için 0.67 den 27.01 mg g⁻¹'e artış gösterdi.

Tablo 5. Yalancı birinci derece kinetik ve yalancı ikinci derece kinetik tablosu (60 dakika boyunca 50 ml'de 80 mg L⁻¹ metal çözeltileri (pH 7), 150 mg KB-A

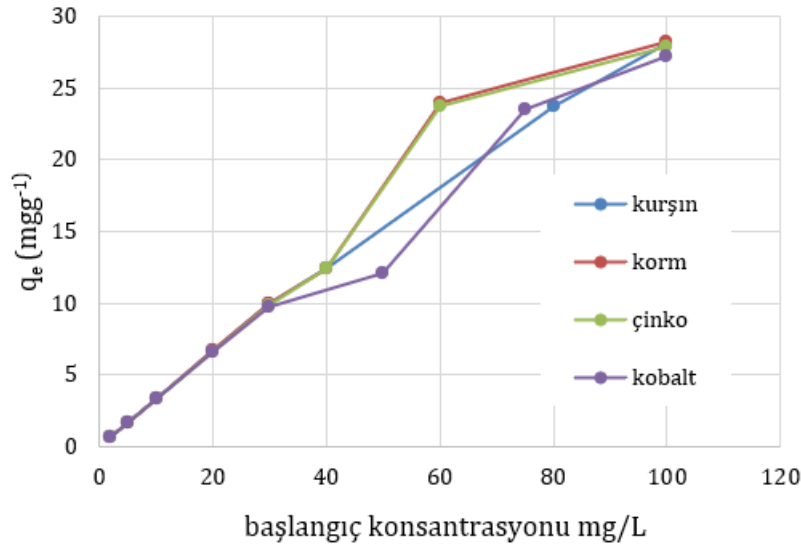
Table 5. Pseudo first degree kinetics and pseudo second degree kinetics table (80 Mg L-1 metal solution (pH 7) in 50 ml for 60 min, 150 mg KB-A)

Yalancı birinci derece			Yalancı ikinci derece				
Metal	Deneyisel qe (mg g ⁻¹)	k ₁ (gmg ⁻¹ dk ⁻¹)	qe (mg g ⁻¹)	R ²	k ₂ (gmg ⁻¹ dk ⁻¹)	qe (mg g ⁻¹)	R ²
Cr(III)	22.389	0.0254	1.592	0.6466	0.188	22.523	0,9999
Pb(II)	22.363	0.0299	1.562	0.6652	0.169	22.472	0,9998
Zn(II)	22.072	0.0315	1.446	0.6578	0.177	22.173	0,9999
Co(II)	21.605	0.0282	1.335	0.7051	0.201	21.690	0,9998

3.8. Başlangıç konsantrasyonunun metal adsorpsiyonu üzerine etkisi

3.8. Effect of initial concentration on metal adsorption

Başlangıç konsantrasyonu, metal iyonlarının sulu ve katı fazlar arasındaki tüm kütle transfer dirençlerinin üstesinden gelmek için önemli bir sürüklenme kuvveti sağlar. Başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyon üzerindeki etkisi Şekil 7' de gösterildi. Başlangıç konsantrasyonu 2' den 100 mg L⁻¹'e yükseltildiğinde, adsorbe edilen metallerin yüzdesi Pb (II) için % 100'den 83.86' ya, Cr (III) için % 100' den % 85.95' e, Zn (II) için % 100' den % 85.44' e ve Co (II) için % 100' den% 81.02' ye düşmüştür. KB-A'da tam tersi bir eğilim gösterdi. İlk metal konsantrasyonu 2' den 100 mg L⁻¹'e yükseltildiğinde, KB-A'nın yükleme kapasitesi Pb(II) için 0.67'den 27.95 mg g⁻¹'e, Cr (III) için 0.67'den 28.65 mg g⁻¹'e, Zn (II) için 0.67 den 28.48 mg g⁻¹'e ve Co (II) için 0.67 den 27.01 mg g⁻¹'e artış gösterdi.



Şekil 7. Başlangıç konsantrasyonunun metal adsorpsiyonu üzerindeki etkisi (adsorban ağırlığı: 50 ml başına 150 mg, başlangıç pH: 7, temas süresi: Pb(II) ve Cr(III) için 15 dakika, Zn(II) ve Co(II) için 30 dakika, sıcaklık: 293 K).

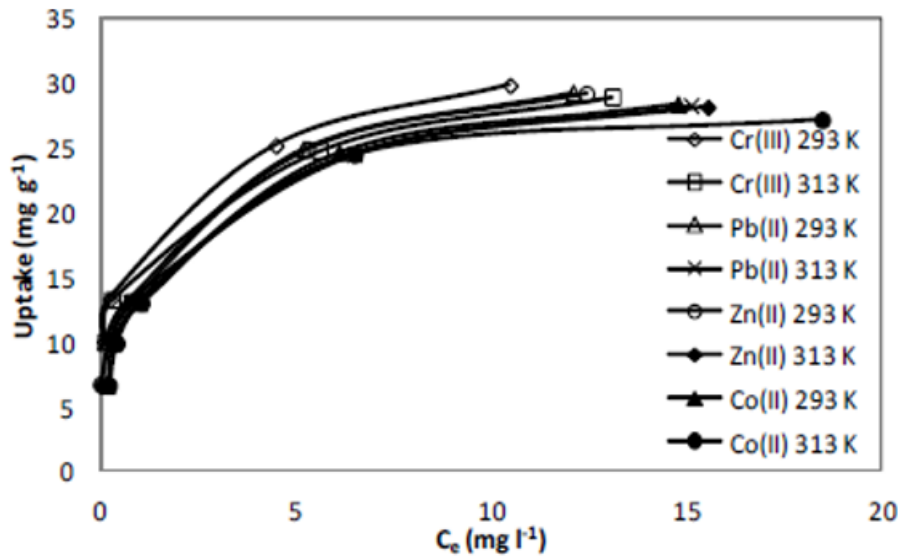
Figure 7. The effect of the initial concentration on metal adsorption (adsorbent weight: 150 mg per 50 ml, initial pH: 7, contact time: 15 minutes for Pb(II) and Cr(III), 30 min for Zn(II) and Co(II), temperature: 293 K).

3.9. Adsorpsiyon izotermi

3.9 Adsorption isotherms

Adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon işlemi bir denge durumuna ulaştığında adsorbat iyonlarının sıvı ve katı faz arasında nasıl dağıldığını gösterir. Adsorpsiyon sürecinin analizi ve tasarımı denge verileri gerektirir. Şekil 8’de Pb(II), Cr(III), Zn(II) ve Co(II)’nin iki farklı sıcaklıkta KB-A üzerine adsorpsiyonu için deneysel izotermi gösterildi. Şekil 8’deki verilerle, Langmuir ve Freundlich denklemleri, bu metallerin adsorpsiyon izotermi incelemek için kullanıldı.

Langmuir modeli, verileri 0.9963- 0.9996 aralığındaki bir korelasyon katsayısı değeri ile bunun tek katmanlı bir adsorpsiyon işlemi olduğu görüldü. Tablo 5’teki doğrusal regresyon değerleri göz önüne alındığında, çalışılan konsantrasyon ve sıcaklık aralıklarında Freundlich modeli, metallerin adsorpsiyon verilerine göre Langmuir modelinden biraz daha az uyum gösterdi.



Şekil 8. Farklı sıcaklıklarda elde edilen doğru olmayan adsorpsiyon izotermi (adsorbanın ağırlığı :150 mg/50 ml, başlangıç pH: 7, başlangıç metal konsantrasyonu :20 – mg g⁻¹, temas süresi:15 dakika)

Figure 8. Inaccurate adsorption isothermia obtained at different temperatures (weight of adsorbent: 150 mg/50 ml, starting pH : 7, initial metal concentration : 20 – mg g⁻¹, contact time: 15 minutes)

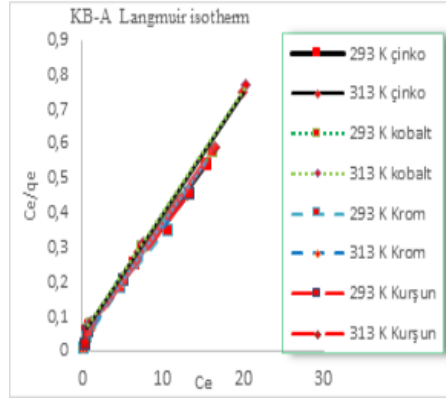
Tablo 6. Langmuir and Freundlich model farklı sıcaklıklardaki parametreleri.

Table 6. Langmuir and Freundlich model parameters under different temperature conditions.

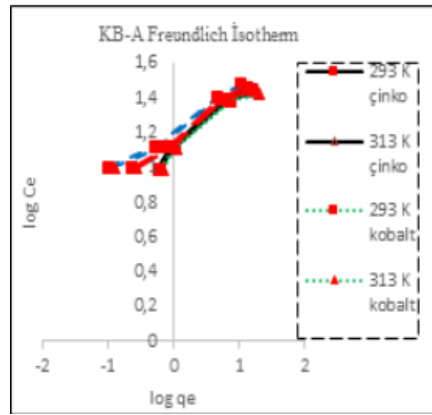
Metal	Adsorption temperature (K)	Langmuir constants			Freundlich constants		
		Q _m (mg g ⁻¹)	b (l mg ⁻¹)	R ²	k _F (mg g ⁻¹)	1/n	R ²
Cr(III)	293	30,9199	1,6914	0,994	16,7208	0,2452	0,9875
	313	29,0028	1,601	0,997	15,9378	0,2417	0,9874
Pb(II)	293	30,30	1,1858	0,9973	14,7482	0,2772	0,9866
	313	28,0914	1,1521	0,9987	14,0139	0,2662	0,9812
Zn(II)	293	29,3011	0,762	0,9998	12,5343	0,3222	0,9759
	313	28,3112	0,8281	0,9999	12,1231	0,2945	0,9518
Co(II)	293	28,1007	0,707	0,9989	12,1765	0,3173	0,9825
	313	25,8756	0,7765	0,9999	11,8809	0,2958	0,9

Tablo 6, şekil 9 ve şekil 10’a birlikte bakıldığında adsorpsiyon kapasitesi Cr(III) için 30.92’den 29,76 mg g⁻¹’ye, Pb(II) için 30.30’dan 28,09 mg g⁻¹ e, Zn(II) için 29.3011 den 28.3112 mg g⁻¹’e ve Co(II) için 27.70’den 25.72’mg g⁻¹ azaldı. Sıcaklık 293’ten 313 K’ne yükseltildiğinde Langmuir sabiti b’nin değeri de Cr(III) ve Pb(II) için artan sıcaklıkla birlikte azaldı. Ancak Langmuir sabiti b’nin değeri, Zn(II) ve Co(II) için artan

sıcaklıkla birlikte arttı.



Şekil 9. KB-A Langmuir İzotermi
Figure 9. KB-A Langmuir Isotherm



Şekil 10. KB-A Freundlich izoterm
Figure 10. KB-A Freundlich isotherm

3.10. Adsorpsiyon izotermi verilerinin termodinamik analizleri

3.10. Thermodynamic analyzes of adsorption isotherm data

Tablo 7'da gösterildiği gibi, ΔG^0 'ın negatif değerleri, her bir sıcaklıkta adsorpsiyon işleminin fizibilitesini ve KB-A üzerine Pb (II), Cr (III), Zn (II) ve Co (II) 'nin iyonlarının adsorpsiyonunun kendiliğinden olduğunu doğruladı. Entalpi değişiminin negatif ve pozitif değerleri, çalışılan metaller için hem ekzotermik hemde endotermik adsorpsiyon sürecini doğruladığını, ΔS^0 nin pozitif değerleri metal iyonlarının adsorbana olan afinitesini yansıtmaktadır.

Tablo 7. Farklı sıcaklıklarda Langmuir ve Freundlich model termodinamik parametreleri

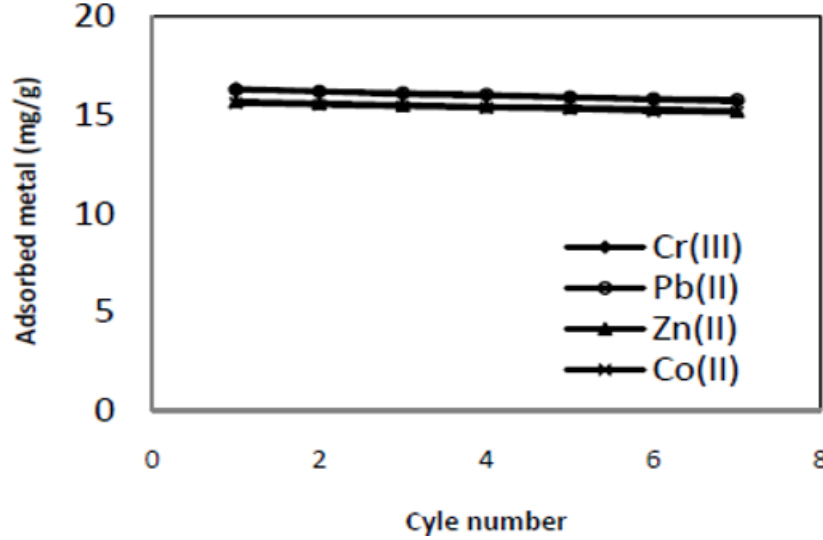
Table 7. Thermodynamic parameters of Langmuir and Freundlich model at different temperatures

Metal	Adsorption temperature (K)	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔG^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (J/mol K)
Cr(III)	293	-8,5392	-13.8868	18.25
	313		-13.3412	18.25
Pb(II)	293	-7,0656	-11.9230	16.5783
	313		-11.4715	16.5783
Zn(II)	293	-4.2683	-9,5737	18,1071
	313		-9,3009	18.1071
Co(II)	293	-4,3909	-9.4316	17,2036
	313		-9.1511	17.2036

3.11. Desorpsiyon ve deneylerde yeniden kullanım

3.11. Desorption and reuse in experiments

Metal giderimi için kullanılan bir adsorban rejenere edilip tekrar kullanılmalıdır. Bu nedenle Desorpsiyon çalışmalarında 0,05 M HCl kullanıldı. Şekil 5 de 7 döngüden sonra Cr(III), Pb(II), Zn(II) ve Co(II) iyonları için tekrarlanan adsorpsiyon/desorpsiyon döngülerinin verilerini gösteren grafik Şekil 11’de görüldü.



Şekil 11. Tekrarlanan adsorpsiyon/desorpsiyon döngüleri sırasında KB-A'nın Cr(III), Pb(II), Zn(II) ve Co(II) iyonlarına yönelik adsorpsiyon kapasitesi (adsorbanın ağırlığı: 50 ml' de 250 mg ilk metal konsantrasyon: 50 mg L⁻¹, pH: 7. temas süresi : 20 dakika).

Figure 11. Adsorption capacity of KB-A to Cr(III), Pb(II), Zn(II) and Co(II) ions during repeated adsorption/desorption cycles (weight of the adsorbent: 250 mg initial metal concentration per 50 ml: 50 mg L⁻¹, pH: 7. contact time: 20 min).

Şekil 11'deki veriler, ilerleyen döngülerle KB-A'nın adsorpsiyon kapasitesinde hafif bir azalma olduğunu gösterdi. 7 kez rejenerasyon sonucunda KB-A'nın metal tutma kapasitesi sadece Cr(II) için %4.02, Pb(II) için %3.04, Zn(II) için %3.03 ve Co(II) için %2.93 azaldı.

Sonuçlara göre KB-A'nın Cr (II), Pb (II), Zn(II) ve Co(II) iyonlarına karşı adsorsiyon prosesi için tekrar kullanılabilirliği sonucuna varıldı.

4. Tartışma ve sonuç

4. Discussion and conclusion

Bu çalışmada, Cr(III), Pb(II), Zn(II) ve Co(II) iyonlarının KB-A üzerine adsorpsiyonunun, pH ,temas süresi, başlangıç metal konsantrasyonu ve sıcaklık ile nasıl değiştiği araştırıldı. Langmuir modeline göre, KB-A'nın maksimum adsorpsiyon kapasitesi pH 7'de, 293,13 K' da ve 15 dk temas süresinde Cr (III) için 30.89 mg g⁻¹, Pb (II) için 30.49 mg g⁻¹, Zn(II) için 30.30 mg g⁻¹ ve Co(II) için 27.70 mg g⁻¹ ve 2 bulundu. Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modelleri, Cr (III), Pb (II), Zn(II) ve Co(II) iyonlarının sıcaklığa bağlı olarak KB-A adsorpsiyon dengesinin matematiksel tanımı için kullanıldı. KB-A'nın adsorpsiyon kabiliyeti Cr(III) > Pb(II) > Zn(II) > Co(II) sırasını takip ettiği görüldü. İncelenen her iki sıcaklıkta da adsorpsiyon denge verileri Langmuir modeline uygun olduğu belirlendi. Kinetik çalışmalar, adsorpsiyon prosesinin yalnızca ikinci dereceden kinetiğini takip ettiğini, termodinamik parametreler Cr(III), Pb(II) adsorpsiyonunun doğada ekzotermik olduğunu ve Zn(II) ve Co(II) 'nin adsorpsiyonunun doğada endotermik olduğunu ortaya koydu. ΔG° 'ın negatif değerleri, adsorpsiyon sürecinin kendiliğinden oluştuğunu gösterdi. ΔS° 'nin pozitif değerleri, Cr(III), Pb(II), Zn(II) ve Co(II) iyonlarının ΔS° nin pozitif değerleri metal iyonlarının adsorbana olan afinitesini yansıtmaktadır. Desorpsiyon verimliliği yaklaşık olarak % 96-98 olduğu bulundu.

Bu çalışma sonuçlarına göre Kavak ağacı talaşından imregnasyon ile elde edilen aktif karbon ile Cr (III),

Pb (II), Zn (II) ve Co (II) iyonlarını sulu çözeltilerden uzaklaştırılabileceğini ortaya koydu. Bu çalışma sonuçlarına göre, ağır metal içeren atıkların geri kazanım tesislerini tasarlamak için yararlı olacağı sonucuna varıldı.

Teşekkür

Acknowledgement

Makalenin inceleme ve değerlendirme aşamasında yapmış oldukları katkılardan dolayı editör ve hakemlere teşekkürler.

Yazar katkısı

Author contribution

Bu çalışmada sorumlu yazar dışında herhangi bir yazar katkısı bulunmamaktadır.

Etik beyanı

Declaration of ethical code

Bu çalışmada, “Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesi” kapsamında uyulması gerekli tüm kurallara uyulmuştur. “Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiğine Aykırı Eylemler” başlığı altında belirtilen eylemlerden hiçbirinin gerçekleştirilmediğini taahhüt ederim. Bu makalenin yazarı, bu çalışmada kullanılan materyal ve yöntemlerin etik kurul izni ve / veya yasal-özel izin gerektirmediğini beyan etmektedir.

Çıkar çatışması beyanı

Conflicts of interest

Bu makalede herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederim.

Kaynakça

Referecnes

- Ahmet, C. & Sivrikaya, H. (2017). Mantar tahribatına uğramış titrek kavak odununun FT-IR yöntemiyle kimyasal analizi. *Bartın Orman Fakültesi Dergisi*, 19 (1), 139-147. <https://doi.org/10.24011/barofd.29936>
- Akçin, G., Saltabas, O., Yeşilçimen, F., & Aslan, A. (2001). Kurutulmuş likenler tarafından sulu çözeltilerden ağır metalin biyosorpsiyonu. *Int. Jour. Kimya* 11 (3), 141-146.
- Akar, T., & Tunali, S. (2005). Biosorption performance of *Botrytis cinerea* fungal by-products for removal of Cd (II) and Cu (II) ions from aqueous solutions. *Minerals Engineering*, 18(11), 1099-1109.
- Al-Oweini, R. & El-Rassy, H. (2009). Synthesis and characterization by FTIR spectroscopy of silica aerogels prepared using several Si (OR)₄ and R'' Si (OR')₃ precursors. *Journal of Molecular Structure*, 919 (1-3), 140-145. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2008.08.025>
- Argun, M. E. (2007). *Kimyasal olarak modifiye edilmiş adsorbanlar kullanılarak ağır metal iyonlarının adsorpsiyonu* [Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü].
- Bakıcı Tanaydın, Z., Tanaydın, M. K., Ince, M. & Demirkıran, N. (2022). Ponza ile bakır iyonlarının ve kurşun iyonlarının adsorpsiyon karakteristikleri. *Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 12 (2), 581-596. <https://doi.org/10.17714/gumusfenbil.1003279>
- Balakrishnan, K. & Schwank, J. (1992). FTIR study of bimetallic Pt-Sn/Al₂O₃ Catalysts, *Journal of Catalysis*, 138 (2), 491-499. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(92\)90301-W](https://doi.org/10.1016/0021-9517(92)90301-W)
- Beşergil, B. (2015). *Enstrümantal Analiz Temel İlkeler*. (1. Baskı). Ankara. Gazi Kitabevi.
- Celik, A., & Demirbaş, A. (2005). Removal of heavy metal ions from aqueous solutions via adsorption onto modified lignin from pulping wastes. *Energy sources*, 27(12), 1167-1177.

- Chen, Y., Mastalerz, M. & Schimmelmann, A. (2012). Characterization of chemical functional groups in macerals across different coal ranks via micro-FTIR spectroscopy. *International Journal of Coal Geology*, 104, 22-33. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2012.09.001>
- Chompoothawat, N., Wongthanate, J., Ussawarujikulchai, A., & Prapagdee, B. (2010). Removal of cadmium ion from aqueous solution by exopolysaccharide-producing bacterium, *Ralstonia sp.* *Fresenius Environmental Bulletin*, 19, 2919- 2923.
- Corazzari, I., Nisticò, R., Turci, F., Faga, M. G., Franzoso, F., Tabasso, S. & Magnacca, G. (2015). Advanced physico-chemical characterization of chitosan by means of TGA coupled on-line with FTIR and GCMS: Thermal degradation and water adsorption capacity, *Polymer Degradation and Stability*, 112,1-9. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.12.006>
- El Nemr, A., El Sikaily, A., Khaled, A., & Abdelwahab, O. (2007). Removal of toxic chromium (VI) from aqueous solution by activated carbon using *Casuarina equisetifolia*. *Chemistry and Ecology*, 23(2), 119-129
- Gürten, İ. I. (2008). *Çay atığından adsorbent üretimi ve üretilen adsorbentin adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi* [Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü].
- Ho, Y. S., & McKay, G. (1998). Sorption of dye from aqueous solution by peat. *Chemical engineering journal*, 70(2), 115-124..
- Keklikcioğlu Çakmak, N. & Topal Canbaz, G. (2020). TiO₂ Nanopartikülü ve TiO₂/Aktif Çamur Sentezi ile Sulu Çözeltilerden Cu (II) İyonlarının Adsorpsiyonu. *Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 10 (1), 86-98. <https://doi: 10.17714/gumusfenbil.514285>
- Kholodkov, I., Biederman, H., Slavinská, D., Choukourov, A. & Trchova, M. (2003). Plasma polymers prepared by RF sputtering of polyethylene, *Vacuum*, 70 (4),505-509. [https://doi.org/10.1016/S0042-207X\(02\)00702-9](https://doi.org/10.1016/S0042-207X(02)00702-9)
- Kobayashi, H., Karasawa, H., Miyase, T. & Fukushima, S. (1984). Studies on the constituents of *cistanchis herba*. III. isolation and structures of new phenylpropanoid glycosides, *Cistanosides a and b*. *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*, 32 (8): 3009-3014. <https://doi.org/10.1248/cpb.32.3009>
- Krishnani, K. K., Meng, X., Christodoulatos, C., & Boddu, V. M. (2008). Biosorption mechanism of nine different heavy metals onto biomatrix from rice husk. *Journal of hazardous materials*, 153(3), 1222-1234.
- Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical society*, 40(9), 1361-1403.
- Lagergren, S. (1898). Zur Theorie der sogenannten Adsorption gelöster Stoffe. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademien. Handlingar*, 24, 1-39.
- Liu, Q., Wang, S., Zheng, Y., Luo, Z. & Cen, K. (2008). Mechanism study of wood lignin pyrolysis by using TG-FTIR analysis. *Journal of Analytical And Applied Pyrolysis*, 82 (1), 170-177. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2008.03.007>
- Meena, A., K., Mishra, G., K., Rai, P., K., Rajagopal, C., Nagar, P., N., Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using carbon aerogel as an adsorbant. *Journal of Hazardous Materials*, B122: 161- 170 (2005).
- Mier, M. V., Callejas, R. L., Gehr, R., Cisneros, B. E. J., & Alvarez, P. J. (2001). Heavy metal removal with mexican clinoptilolite: multi-component ionic exchange. *Water research*, 35(2), 373-378.
- Nwuche, C. O., & Ugoji, E. O. (2008). Effects of heavy metal pollution on the soil microbial activity. *International Journal of Environmental Science & Technology*, 5, 409-414.
- Özcan, A. S. (2010). Doğal bentonitin karakterizasyonu ve kurşun iyonlarının adsorpsiyon yeteneği. *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*. 12(2), 85-97.
- Pandey, K. K., Pitman, A. J. (2003) Ftr Studies Of The Changes In Wood Chemistry Following Decay By Brown-Rot And White-Rot Fungi, *International Biodeterioration ve Biodegradation*, 52 (3), 151-160.
- Rajgopal, S., Karthikeyan, T., Kumar, B. P., & Miranda, L. R. (2006). Utilization of fluidized bed reactor for the production of adsorbents in removal of malachite green. *Chemical Engineering Journal*, 116(3), 211-217.

- Shen, D. K., Gu, S., Luo, K. H., Wang, S. R. & Fang, M. X. (2010). The pyrolytic degradation of wood-derived lignin from pulping process. *Bioresource technology*, 101(15),6136-6146. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.02.078>
- Teker, M., Saltabaş, Ö., & İmamoğlu, M. (1997). Pirinç gövdelerinden aktif karbon ile kobaltın adsorpsiyonu. *Çevre Bilimleri ve Sağlık Dergisi, Bölüm A*, 32(8), 2077-2086.
- Yilgor, N., Dogu, D., Moore, R., Terzi, E. & Kartal, S. N. (2013). Evaluation of fungal deterioration in liquidambarorientalis mill heartwood by FT-IR and light microscopy, *Bio Resources*, 8(2), 2805-2826.
- Yuan, Y., Cai, X., Tan, B., Zhou, S. & Xing, B. (2018). Molecular Insights into reversible redox sites in solid-phase humic substances as examined by electrochemical in situ FTIR and two-dimensional correlation spectroscopy, *Chemical Geology*, 494, 136-143. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.07.029>
- Zvinowanda, C. M., Okonkwo, J. O., Shabalala, P. N., & Agyei, N. M. (2009). A novel adsorbent for heavy metal remediation in aqueous environments. *International Journal of Environmental Science & Technology*, 6, 425-434.
- Zulkali, M. M. D., Ahmad, A. L., & Norulakmal, N. H. (2006). Oryza sativa L. husk as heavy metal adsorbent: optimization with lead as model solution. *Bioresource technology*, 97(1), 21-25.