

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BUĞDAY KABUĞU BİYOSİLİKASINDAN NANOGÖZENEKLİ
SİLİKA MALZEME ÜRETİMİ VE SULU ÇÖZELTİLERDEN
KURŞUN GİDERİMİNDE KULLANILMASI**

PINAR TERZİOĞLU

**DOKTORA TEZİ
BİYOMÜHENDİSLİK ANABİLİM DALI
BİYOMÜHENDİSLİK PROGRAMI**

**DANIŞMAN
PROF. DR. SEVİL YÜCEL**

İSTANBUL, 2015

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BUĞDAY KABUĞU BİYOSİLİKASINDAN NANOĞÖZENEKLİ SİLİKA
MALZEME ÜRETİMİ VE SULU ÇÖZELTİLERDEN KURŞUN GİDERİMİNDE
KULLANILMASI**

Pınar TERZİOĞLU tarafından hazırlanan tez çalışması 26.11.2015 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Biyomühendislik Anabilim Dalı'nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Sevil YÜCEL
Yıldız Teknik Üniversitesi

Eş Danışman

Doç. Dr. Mehmet ÖZTÜRK
Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi

Doç. Dr. Didem ÖZÇİMEN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. İsmail AYDIN
İstanbul Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. Özlem DOĞAN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Fatma Gülen İSKENDER
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Faik Nüzhet OKTAR
Marmara Üniversitesi

Bu alışma, Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü' nün 12/135 numaralı projesi ve Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü' nn 2014-07-04-DOP02 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Tez çalışmam boyunca bilgisiyle, tecrübesiyle, sabrıyla ve hoşgörüsüyle zaman ve mekân gözetmeden her koşulda bana yol gösteren tez danışmanım ve değerli hocam Prof. Dr. Sevil YÜCEL'e sonsuz sevgi ve saygı ile teşekkürü bir borç bilirim.

Tez çalışmam boyunca engin bilgisi ile beni yönlendiren ve hiçbir konuda desteğini esirgemeyen eş danışmanım ve değerli hocam Doç. Dr. Mehmet ÖZTÜRK'e teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında katkı ve yardımlarını esirgemeyen tez izleme komitesindeki değerli hocalarım Prof. Dr. İsmail AYDIN'a ve Doç. Dr. Didem ÖZÇİMEN'e teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca bilgi ve hoşgörüsüyle yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Mehmet Emin DURU'ya hürmetlerimi belirtmek isterim.

Fikir ve tavsiyelerinden yararlandığım değerli hocalarım Prof. Dr. Ülker BEKER'e ve Doç. Dr. Aziz TÜRKOĞLU'na teşekkürlerimi sunarım.

İlkokuldan bu yana sevgisi, ilgisi ve emeği ile bana yol göstererek güç veren, sesini her duyduğumda huzurlu ve ferah hissetmemi sağlayan sevgili öğretmenim Nevin ÖNALAN'a ve ailesine hürmetlerimi belirtmek isterim.

Analiz çalışmalarımda bana destek olan Amcol Mineral Madencilik A.Ş.'nin değerli yetkililerine ve Kadir KARAMAN'a teşekkür ederim.

Yıldız Teknik Üniversitesi Biyomühendislik ve Kimya Mühendisliği Bölümünde bulunan diğer değerli hocalarıma, burada adları anılmamış olan diğer sevdiklerime ve emeği geçen herkese en içten teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez kapsamındaki çalışmaların organizasyonunu ve finansmanını destekleyen Yıldız Teknik Üniversitesi ve Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi kurumları nezdinde milletime minnet ve şükranlarımı sunarım.

Hayatımın her aşamasında tükenmek bilmeyen hoşgörü, sabır ve sevgileri ile sonsuz desteklerini esirgemeyen, varlıkları ile yaşantıma huzur ve mutluluk veren sevgili aileme teşekkürlerimi ve sevgilerimi sunarım.

Kasım, 2015

Pınar TERZİOĞLU

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	ix
KISALTMA LİSTESİ	xi
ŞEKİL LİSTESİ.....	xii
ÇİZELGE LİSTESİ	xv
ÖZET	xvii
ABSTRACT.....	xix
BÖLÜM 1	
GİRİŞ	1
1.1 Literatür Özeti.....	1
1.2 Tezin Amacı.....	3
1.3 Hipotez.....	3
BÖLÜM 2	
BUĞDAY KABUĞU	4
2.1 Buğday kabuğu	4
2.2 Buğday kabuğu külü	6
BÖLÜM 3	
GÖZENEKLİ SİLİKA MALZEMELER	8
3.1 Zeolitler.....	8
3.1.1 Zeolitlerin tarihçesi.....	8
3.1.2 Zeolitlerin iskelet yapıları.....	10
3.1.3 Zeolitlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri	11
3.1.4 Zeolitlerin sınıflandırılması	13
3.1.5 Doğal zeolitler	14
3.1.6 Sentetik zeolitler.....	15
3.1.6.1 Zeolit A	15
3.1.7 Zeolit sentezi	16

3.1.8	Zeolitlerin kullanım alanları	18
3.1.9	Zeolit rezervleri	19
3.1.10	Zeolitlerin modifikasyonu	20
3.1.10.1	Asit/baz ile muamele	21
3.1.10.2	Yüzey aktif madde ile modifikasyon	21
3.2	Aerojel	23
3.2.1	Aerojellerin tarihçesi	23
3.2.2	Aerojellerin sınıflandırılması	24
3.2.2.1	Organik aerojeller	24
3.2.2.2	İnorganik aerojeller	24
3.2.3	Aerojellerin kullanım alanları	26
BÖLÜM 4		
KURŞUN		28
4.1	Kurşun ve Özellikleri	28
4.2	Doğal ve Antropojenik Kaynakları	29
4.3	Çevre ve İnsan Sağlığına Etkileri	30
4.4	Giderim Yöntemleri	31
BÖLÜM 5		
ADSORPSİYON		32
5.1	Adsorpsiyon İzotermi	33
5.1.1	Langmuir izotermi	33
5.1.2	Freundlich izotermi	34
5.1.3	Dubinin Radushkevich izotermi	35
5.1.4	Sips İzotermi	36
5.1.5	Redlich-Peterson (R-P) izotermi	37
5.1.6	Toth izotermi	37
5.2	Adsorpsiyon Termodinamiği	37
5.2.1	Gibbs serbest enerjisi (ΔG^0), entalpi (ΔH^0) ve entropi (ΔS^0) hesaplamaları	37
5.2.2	Aktivasyon enerjisi	39
5.2.3	İzosterik adsorpsiyon ısısı	39
5.3	Adsorpsiyon Kinetiği	40
5.3.1	Yalancı birinci dereceden adsorpsiyon kinetiği	40
5.3.2	Yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon kinetiği	41
5.3.3	Partikül içi difüzyon modeli (Weber- Morris modeli)	41
5.3.4	Elovich modeli	42
BÖLÜM 6		
KONU İLE İLGİLİ LİTERATÜR İNCELEMESİ		43
6.1	Doğal silika kaynaklarından zeolit NaA üretimi	43
6.2	Doğal silika kaynaklarından silika aerojel üretimi	44
6.3	Zeolit ile Kurşun Giderimi	45
6.4	Silika Aerojel ile Kurşun Giderimi	48
BÖLÜM 7		

ZEOLİT ÜRETİM DENEYLERİ.....	49
7.1 Hammadde	49
7.2 Kimyasal Maddeler	49
7.3 Cihazlar.....	49
7.4 Buğday Kabuğunun Safsızlıklarının Uzaklaştırılması.....	50
7.5 Buğday Kabuğu Külü Eldesi	50
7.6 Buğday Kabuğu Külünden Silika Üretimi.....	50
7.7 Buğday Kabuğu Külü Silikası Kullanarak Silika Aerojel Üretimi.....	52
7.8 Buğday Kabuğu Külü Silikası Kullanarak Zeolit NaA Üretimi	53
7.9 Zeolit NaA Numunesinin Modifikasyonu	54
7.10 Numunelerin Karakterizasyonu	55
7.10.1 X-Işını Floresans (XRF) spektroskopisi ölçümleri	55
7.10.2 İndüktif eşleşmiş plazma-optik emisyon spektrometresi (ICP-OES) ölçümleri	55
7.10.3 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FT-IR) spektroskopisi ölçümleri.....	56
7.10.4 X-Işını Difraktometresi (XRD) spektroskopisi ölçümleri	56
7.10.5 Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) analizi	57
7.10.6 Yüzey alanı ve gözeneklilik tayini.....	57
7.11 Sorpsiyon Deneyleri	57
7.11.1 Pb(II) analizi ve kapasite tayini	57
7.11.2 Zeolit ile Pb(II) sorpsiyonunun deneysel tasarım ile incelenmesi	58
7.11.3 Sorpsiyon deneyleri.....	60
7.11.4 Deneysel verilerin adsorpsiyon izoterm modellerine uygulanması ..	61
7.11.5 Kinetik çalışmalar	61
7.11.6 Termodinamik çalışmalar	62
7.11.7 Rejenerasyon çalışmaları	62
BÖLÜM 8	
DENEYSEL ÇALIŞMALARIN DEĞERLENDİRİMESİ.....	64
8.1 Karakterizasyon Sonuçları	64
8.1.1 XRF spektroskopisi ölçümleri.....	64
8.1.2 ICP-OES ölçümleri.....	65
8.1.3 FT-IR spektroskopisi ölçümleri.....	66
8.1.4 XRD spektroskopisi ölçümleri	68
8.1.5 SEM analizi	71
8.1.5.1 Buğday kabuğu silikasının SEM analizi	71
8.1.5.2 Zeolit NaA numunelerinin SEM analizi	71
8.1.5.3 Silika aerojel numunelerinin SEM analizi	81
8.1.6 Yüzey alanı ve gözeneklilik tayini	82
8.1.7 Ürün verimi	85
8.2 Zeolit NaA ile Yapılan Sorpsiyon Çalışmalarının Değerlendirilmesi	86
8.2.1 Ön sorpsiyon çalışmaları	86
8.2.2 Deneysel tasarım ile Pb(II) adsorpsiyonunun incelenmesi	87
8.2.2.1 Uygun model denkleminin belirlenmesi.....	87
8.2.2.2 Model denklemleri ve model denklemlerinin uygunluğunun incelenmesi	93
8.2.2.3 Cevap yüzey ve pertürbasyon grafikleri	97
8.2.2.4 Proses parametrelerinin optimizasyonu	99

8.2.3	Adsorpsiyon deneyleri.....	100
8.2.3.1	Sıcaklığın etkisi.....	100
8.2.3.2	Zamanın etkisi.....	101
8.2.3.3	Konsantrasyonun etkisi.....	102
8.2.4	Adsorpsiyon İzoterm Modelleri	102
8.2.5	Pb(II) Sorpsiyonunun Kinetik Açıdan İncelenmesi	105
8.2.6	Pb (II) Sorpsiyonunun Termodinamik Açıdan İncelenmesi.....	110
8.2.7	Rejenerasyon Deneylerinin Değerlendirilmesi.....	112
8.3	Silika Aerojel ile Yapılan Sorpsiyon Çalışmalarının Değerlendirilmesi	113
8.3.1	Sorpsiyona pH'ın etkisi	113
8.3.2	Sorpsiyona adsorban miktarının etkisi	114
8.3.3	Sorpsiyona başlangıç Pb(II) konsantrasyonunun etkisi.....	115
8.3.4	Adsorpsiyon İzoterm Modelleri	116
8.3.5	Pb(II) Sorpsiyonunun Kinetik Açıdan İncelenmesi	117
8.3.6	Rejenerasyon Deneylerinin Değerlendirilmesi.....	118
 BÖLÜM 9		
SONUÇLAR ve ÖNERİLER		120
KAYNAKLAR		125
 EK A		
BUĞDAY KABUĞU, BUĞDAY KABUĞU KÜLÜ ve SENTEZLENEN ÜRÜNLERİN FOTOĞRAFLARI.....		147
 EK B		
FT-IR SPEKTRUMLARI.....		150
 EK C		
ADSORPSİYON KİNETİK MODELLERİ		151
ÖZGEÇMİŞ		155

SİMGE LİSTESİ

A_0	Reaksiyon için frekans faktörü
C	Sınır tabakası kalınlığı
C_e	Adsorpsiyon tamamlandıktan sonra çözeltide kalan madde konsantrasyonu
C_i	Başlangıç adsorbat konsantrasyonu
D	Partikül içi difüzyon katsayısı
E	Adsorpsiyon enerjisi
E_a	Aktivasyon enerjisi
H	Başlangıç sorpsiyon hız sabiti
k	Adsorpsiyon hız sabiti
k_1	Birinci derece hız sabiti
k_2	İkinci dereceden hız sabiti
k_i	Hücre içi difüzyon hız sabiti
K_F	Adsorpsiyon kapasitesi
K_{RP}	Redlich Peterson izoterm sabiti
K_s	Sips izoterm modeli sabiti
K_T	Toth model sabiti
m	Adsorban miktarı
m_s	Model katsayısı
m_T	Toth model katsayısını
n	Adsorpsiyon şiddeti
r	Partikül yarıçapı
R	Gaz sabiti
R_L	Ayırma faktörü
q_e	Birim adsorban kütlesi başına adsorplanan madde miktarı
q_e	Denge sorpsiyon kapasitesi
q_m	1 g adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı
q_{ms}	Sips maksimum sorpsiyon kapasitesi
q_{mT}	Toth maksimum adsorpsiyon kapasitesi
q_t	t anındaki kapasite
Q	Maksimum kapasite (Langmuir izoterm sabiti)
T	Mutlak sıcaklığı
V	Çözelti hacmi
α	Elovich denkleminde başlangıç sorpsiyon hızı
α_{RP}	Redlich Peterson izoterm sabiti,
ε	Polonyi potansiyeli

β	Afinite katsayısı (adsorpsiyon enerji sabiti)
β	Elovich denkleminde kimyasal sorpsiyon için gerekli yüzey aktivasyon enerjisi
β_{RP}	0-1 arasında değişen model parametresi
ΔG^0	Gibbs serbest enerji değişimi
ΔH^0	Standart entalpi
ΔS^0	Standart entropi
ΔH_x	İzosterik adsorpsiyon ısısı
$^{\circ}\text{C}$	Santigrat derece

KISALTMA LİSTESİ

AAS	Atomik Adsorpsiyon Spektrofotometresi
ANOVA	Varyans Analizi
BET	Brunauer-Emmet-Teller
D-R	Dubinin-Radushkevich
EDX	Enerji Dağılımlı X-Işını
ICP-OES	İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektrometresi
IZA	Uluslararası Zeolit Derneği
FT-IR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi
NaOH	Sodyum Hidroksit
HCl	Hidroklorik Asit
HF	Hidroflorik Asit
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TEOS	Tetraetil Ortosilikat
XRD	X-Işını Difraktometresi
XRF	X-Işını Floresans
WHO	Dünya Sağlık Örgütü
Z ₄₀	40°C sıcaklıkta 1 günde sentezlenen zeolit
Z ₇₀	70°C sıcaklıkta 1 günde sentezlenen zeolit
Z1	100°C sıcaklıkta 1 günde sentezlenen zeolit
Z2	100°C sıcaklıkta 2 günde sentezlenen zeolit
Z3	100°C sıcaklıkta 3 günde sentezlenen zeolit
Z4	100°C sıcaklıkta 4 günde sentezlenen zeolit
ZN	NaCl çözeltisi ile modifiye edilmiş zeolit
ZT	Ticari zeolit NaA

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2. 1 Buğday tanesinin başlıca kısımları [38]	5
Şekil 3. 1 Zeolit iskeletinin temel yapısı olan tetrahedrallerin farklı gösterimleri [69]...	10
Şekil 3. 2 Zeolit iskeletlerinde yaygın olarak görülen n halkalar [65]	11
Şekil 3.3 Zeolitlerin moleküler elek özelliği a) reaktan seçiciliği b) ürün seçiciliği c) seçici geçirgenlik [52].....	12
Şekil 3. 4 Zeolit A iskeletinin temel yapısı [92]	15
Şekil 3. 5 Yüzey aktif madde molekülünün yapısı	22
Şekil 7. 1 Buğday kabuğundan silika üretimi akım şeması.....	51
Şekil 7. 2 Silika arojel üretimi akım şeması.....	52
Şekil 7. 3 Zeolit NaA üretimi akış şeması	53
Şekil 8. 1 Buğday kabuğu külünden üretilen silikanın FT-IR spektrumu.....	66
Şekil 8. 2 Zeolit NaA(Z1-Z4) numunelerinin FT-IR spektrumu	67
Şekil 8. 3 Silika arojel numunelerinin FT-IR spektrumu.....	67
Şekil 8. 4 Buğday kabuğu külünden ekstrakte edilen silikanın XRD paterni.....	68
Şekil 8. 5 Farklı sentez sıcaklıklarında üretilen zeolitlerin XRD paternleri a) Z ₄₀ b) Z ₇₀	69
Şekil 8. 6 Farklı sentez sürelerinde üretilen zeolitlerin XRD paternleri a) Z1 b) Z2 c) Z3 d) Z4.....	70
Şekil 8. 7 NaCl ile modifiye edilen zeolit XRD paterni	70
Şekil 8. 8 Buğday kabuğu külünden üretilen silikanın SEM görüntüsü A) 200x B) 1000x C) 2000x	71
Şekil 8. 9 Z ₄₀ numunesinin SEM görüntüleri (a) X 100, (b) X 1500, (c) X 6000, (d) X 10000	72
Şekil 8. 10 Z ₇₀ numunesinin SEM görüntüleri (a) X 100, (b) X 1500, (c) X 6000, (d) X 10000	73
Şekil 8. 11 Z1 numunesinin SEM görüntüleri (a) X 100, (b) X 1500, (c) X 6000, (d) X 10000	73
Şekil 8. 12 Z2 numunesinin SEM görüntüleri, (a) X 100, (b) X 1500, (c) X 6000, (d) X 10000	74
Şekil 8. 13 Z3 numunesinin SEM görüntüleri, (a) X 100, (b) X 1500, (c) X 6000, (d) X 10000	75
Şekil 8. 14 Z4 numunesinin SEM görüntüleri, (a) X 100, (b) X 1500, (c) X 6000, (d) X 10000	76
Şekil 8. 15 ZN numunesinin SEM görüntüleri, (a) X 100, (b) X 1500, (c) X 6000, (d) X 10000	77

Şekil 8. 16 Adsorpsiyon sonrası Z4 numunesinin SEM görüntüleri ve EDX analizi, (a) X 100, (b) X 1500, (c) X 6000.....	79
Şekil 8. 17 Adsorpsiyon sonrası ZN numunesinin SEM görüntüleri ve EDX analizi, (a) X 100, (b) X 1500, (c) X 6000.....	80
Şekil 8. 18 Adsorpsiyon sonrası ZT numunesinin SEM görüntüleri ve EDX analizi, (a) X 100, (b) X 1500, (c) X 6000.....	80
Şekil 8. 19 Silika aerjel numunelerinin SEM görüntüleri, (a) X 100, (b) X 1000.....	81
Şekil 8. 20 Adsorpsiyon sonrası silika aerjel numunesinin SEM görüntüsü ve EDX analizi (X 1500)	82
Şekil 8. 21 Farklı pH'larda numunelerin giderim yüzdeleri	86
Şekil 8. 22 ZN numunesi ile Pb(II) sorpsiyonu sonrası elde edilen deneysel ve model adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması	92
Şekil 8. 23 Z4 numunesi ile Pb(II) sorpsiyonu sonrası elde edilen deneysel ve model adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması	92
Şekil 8. 24 ZT numunesi ile Pb(II) sorpsiyonu sonrası elde edilen deneysel ve model adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması	93
Şekil 8. 25 Z4 adsorbanı ile Pb(II) giderim kapasitesine parametrelerin etkisine ait cevap yüzey grafikleri (a) sıcaklık ve zaman etkisi (b) sıcaklık ve konsantrasyon (c) zaman ve konsantrasyon	98
Şekil 8. 26 ZN adsorbanı ile Pb(II) giderim kapasitesine parametrelerin etkisine ait cevap yüzey grafikleri (a) sıcaklık ve zaman etkisi (b) sıcaklık ve konsantrasyon (c) zaman ve konsantrasyon	98
Şekil 8. 27 ZT adsorbanı ile Pb(II) giderim kapasitesine parametrelerin etkisine ait cevap yüzey grafikleri (a) sıcaklık ve zaman etkisi (b) sıcaklık ve konsantrasyon (c) zaman ve konsantrasyon	99
Şekil 8. 28 Tüm değişkenlerin pertürbasyon grafikleri (a) Z4 (b) ZN (c) ZT	99
Şekil 8. 29 Z4,ZT ve ZN adsorbanları ile Pb(II) giderim yüzdesinin zamana göre değişimi (T=25 °C).....	106
Şekil 8. 30 Z4 adsorbanı ile Pb(II) sorpsiyon hızına sıcaklığın etkisi	106
Şekil 8. 31 ZT adsorbanı ile Pb(II) sorpsiyon hızına sıcaklığın etkisi.....	107
Şekil 8. 32 ZN adsorbanı ile Pb(II) sorpsiyon hızına sıcaklığın etkisi	107
Şekil 8. 33 Zeolit numunelerinin farklı rejenerant oranlarına göre rejenerasyon verimleri	113
Şekil 8. 34 Zeolit numunelerinin rejenerasyon yüzdeleri	113
Şekil 8. 35 Farklı pH'larda silika aerjelin kurşun giderim yüzdesi	114
Şekil 8. 36 Farklı adsorban miktarlarında kurşun giderim yüzdesi	115
Şekil 8. 37 Başlangıç Pb(II) konsantrasyonunun adsorpsiyona etkisi	116
Şekil 8. 38 Silika aerjel ile Pb(II) giderim yüzdesinin zamana göre değişimi (T=25°C)	117
Şekil 8. 39 Silika aerjel numunesinin farklı rejenerant oranlarına göre rejenerasyon verimleri.....	119
Şekil 8. 40 Silika aerjel numunesinin rejenerasyon yüzdeleri	119
Şekil A. 1 Asit ile muamele edilmiş buğday kabuğu.....	147
Şekil A. 2 Buğday kabuğu külü	147
Şekil A. 3 Buğday kabuğu külünden elde edilen sodyum silikat çözeltisi	148
Şekil A. 4 Buğday kabuğu külü silikası.....	148

Şekil A. 5 Buğday kabuğu külü silikası ile sentezlenen zeolit NaA (Z4).....	149
Şekil A. 6 Buğday kabuğu külü sodyum silikat çözeltisi ile sentezlenen silika aerogel (pH 6).....	149
Şekil B. 1 Zeolit NaA numunelerinin FT-IR spektrumu a) Z ₄₀ b) Z ₇₀ c)ZN	150
Şekil C. 1 Z4 numunesi ile Pb(II) adsorpsiyon kinetik modelleri (a) yalancı- birinci derece (b) yalancı-ikinci derece (c) Elovich.....	151
Şekil C. 2 ZT numunesi ile Pb(II) adsorpsiyon kinetik modelleri (a) yalancı- birinci derece (b) yalancı-ikinci derece (c) Elovich	152
Şekil C. 3 ZN numunesi ile Pb(II) adsorpsiyon kinetik modelleri (a) yalancı- birinci derece (b) yalancı-ikinci derece (c) Elovich	153
Şekil C. 4 Silika aerogel numunesi ile Pb(II) adsorpsiyon kinetik modelleri (a) yalancı- birinci derece (b) yalancı-ikinci derece (c) Elovich.....	154

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2.1 2009-2013 yıllarına ait Dünya ve Türkiye buğday üretimi [36]	4
Çizelge 3.1 Zeolitlerin ikincil yapı birimlerine göre sınıflandırılması [86].....	13
Çizelge 3.2 Zeolitlerin kimyasal bileşimine göre sınıflandırılması [55]	14
Çizelge 3.3 Zeolitlerin gözenek boyutuna göre sınıflandırılması [87], [88]	14
Çizelge 3.4 Zeolitlerin değerlendirildiği başlıca uygulamalar.....	18
Çizelge 3.5 Türkiye’de görülen zeolit minerallerinin bulunduğu yataklar [159].	20
Çizelge 3.6 Yüzey aktif maddelerin sınıflandırılması [166].....	22
Çizelge 3.7 Silika aerojellerin genel özellikleri [187], [188]	25
Çizelge 3.8 Aerojellerin özelliklerine göre kullanım alanları [189]	27
Çizelge 4.1 Kurşunun fiziksel ve kimyasal özellikleri [191], [192].....	29
Çizelge 7.1 Zeolit NaA’ların adlandırılması.....	55
Çizelge 7.2 Kurşun analizi için atomik absorpsiyon spektrofotometresi çalışma koşulları.....	57
Çizelge 7.3 Optimizasyon çalışması için proses faktörlerinin seviye değerleri.....	59
Çizelge 7.4 Pb(II) adsorpsiyon prosesi optimizasyonu için bağımsız değişkenlere göre deney planı.....	59
Çizelge 8.1 Buğday kabuğu ve buğday kabuğu külünün kimyasal bileşimi.....	65
Çizelge 8.2 Buğday kabuğu külünden üretilen silikanın oksit içeriği.....	65
Çizelge 8.3 Farklı sentez koşullarında üretilen zeolit NaA’ların EDX analizi sonucunda belirlenen elementel bileşimi.....	78
Çizelge 8.4 Adsorpsiyon öncesi ve sonrasında zeolit NaA’ların EDX analizi sonucunda belirlenen elementel bileşimi.....	80
Çizelge 8. 5 Silika ve silika aerjel numunelerinin yüzey alanı ve gözeneklilik değerleri.....	83
Çizelge 8.6 Zeolit numunelerinin yüzey alanı ve gözeneklilik değerleri.....	84
Çizelge 8.7 Z4, ZN ve ZT numunelerinin bazı fizikokimyasal özellikleri.....	85
Çizelge 8.8 Z4 numunesine ait deneysel verilerin doğrusal, polinom, interaktif (2FI) ve kübik modellere uygunluğunun Box-Behnken metodu ile test edilmesi.....	88
Çizelge 8.9 ZN numunesine ait deneysel verilerin doğrusal, polinom, interaktif (2FI) ve kübik modellere uygunluğunun Box-Behnken metodu ile test edilmesi.....	89
Çizelge 8.10 ZT numunesine ait deneysel verilerin doğrusal, polinom, interaktif (2FI) ve kübik modellere uygunluğunun Box-Behnken metodu ile test edilmesi.....	90
Çizelge 8.11 Zeolit numunelerinin Pb(II) adsorpsiyon kapasitesi (mg g ⁻¹) deneysel ve Box-Behnken model değerleri.....	91
Çizelge 8.12 Z4 adsorbanı ile Pb(II) sorpsiyonuna ait varyans analiz (ANOVA) sonuçları.....	95

Çizelge 8.13 ZN adsorbanı ile Pb(II) sorpsiyonuna ait varyans analiz (ANOVA) sonuçları.....	96
Çizelge 8.14 ZT adsorbanı ile Pb(II) sorpsiyonuna ait varyans analiz (ANOVA) sonuçları.....	97
Çizelge 8. 15 Model tarafından önerilen optimum proses parametreleri.....	100
Çizelge 8.16 Z4, ZT ve ZN adsorbanına ait izoterm parametreleri.....	104
Çizelge 8.17 Farklı adsorbanların maksimum adsorpsiyon kapasiteleri.....	105
Çizelge 8.18 Z4 adsorbanı için farklı sıcaklıklarda adsorpsiyon kinetik model sabitleri.....	108
Çizelge 8.19 ZT adsorbanı için farklı sıcaklıklarda adsorpsiyon kinetik model sabitleri.....	109
Çizelge 8.20 ZN adsorbanı için farklı sıcaklıklarda adsorpsiyon kinetik model sabitleri.....	110
Çizelge 8.21 Z4, ZN ve ZT adsorbanları ile Pb(II) adsorpsiyonuna ait termodinamik parametre değerleri.....	111
Çizelge 8.22 Silika arojel adsorbanına ait izoterm parametreleri.....	117
Çizelge 8.23 Silika arojel adsorbanı için adsorpsiyon kinetik model sabitleri.....	118

**BUĞDAY KABUĞU BİYOSİLİKASINDAN NANOĞÖZENEKİLİ SİLİKA
MALZEME ÜRETİMİ VE SULUÇÖZLETLERDEN KURŞUN GİDERİMİNDE
KULLANILMASI**

Pınar TERZİOĞLU

Biyomühendislik Anabilim Dalı

Doktora Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Sevil YÜCEL

Eş Danışman: Doç. Dr. Mehmet ÖZTÜRK

Endüstrinin hızla gelişmesi ile pek çok teknolojik yenilik hayatımıza girerken, sanayileşme sonucunda meydana gelen ciddi çevresel kirlilikler yadsınamaz bir boyut almıştır. Çevre kirliliği açısından güncel bir sorun olan ağır metal kirliliği canlı sağlığı için ciddi sorunlar oluşturmaktadır. Endüstriyel atık sularda bulunan ağır metaller özellikle su ve toprağa karışarak bitkiler ve hayvanlar tarafından depo edilmekte ve gıda zincirine katılarak insanlarda sağlık problemlerine yol açmaktadır. Ağır metal gideriminde yaygın olarak adsorpsiyon yöntemi özellikle ucuz ve kolay olduğu için tercih edilmektedir.

Avrupa Birliği ülkelerinde ve pek çok ülkenin gündeminde olan mevcut stratejilerden sürdürülebilir kalkınmaya bağlı olarak atık maddelerin değerlendirilmesi önemli bir konudur. Atık maddelerin birincil olarak yeniden kullanılarak ya da geri dönüştürülerek malzeme üretiminde değerlendirilmesi yer almaktadır. Diğer değerlendirme yöntemleri olarak enerji alanında kullanımı ve eğer mümkün ise ekolojik olarak yararlı yöntemlerle bertarafı sayılabilir. Diğer bir açıdan giderek artış gösteren atık küller küresel ısınmaya ve çevre kirliliğine sebep olmaktadır. Bu yüzden tarımsal atık küllerin değerlendirilmesi ve özelliklerinin belirlenmesi amacıyla kimyasının araştırılması bilim camiasının ele aldığı güncel başlıklardandır.

Buğday önemli bir tahıl ürünüdür. Buğdayın kabuklarının ayrılması sonucunda fazla miktarda buğday kabuğu açığa çıkmaktadır. Bu kabuklar genellikle yakılmakta ve katı atık olarak buğday kabuğu külü oluşmaktadır. Çoğu zaman kabuklar arazilerde terkedilmekte ve çevre kirliliğine sebep olmaktadır. Küller silika temelli malzemelerin sentezlenmesi için kullanılabilecek amorf yapıda silika içermektedir.

Bu tez çalışmasında, sulu çözeltilerden kurşun iyonlarının adsorpsiyonla gideriminde ilk kez buğday kabuğu silikası kullanılarak sentezlenen nanogözenekli silika malzemeler - zeolit NaA ve silika aerogel- kullanıldı. Hammadde kaynağı olarak kullanılan buğday kabuğu asit ile saflaştırılarak silika ekstrakte edildi. Buğday kabuğu silikası ile sentezlenen adsorbanların fiziksel, kimyasal ve yüzey özelliklerine üretim koşullarının etkisi araştırıldı ve elde edilen sonuçlar Fourier Dönüşümlü Kızılötesi spektroskopisi, X-Işını Difraktometresi spektroskopisi, N₂ adsorpsiyon yöntemi, taramalı elektron mikroskopisi ve Enerji Dağılımlı X-Işını spektroskopisi teknikleri kullanılarak tartışıldı. Nanogözenekli silika malzemeler ile sulu çözeltilerden kurşun giderimine adsorban miktarı, kurşun başlangıç konsantrasyonu, pH, sıcaklık ve zamanın etkisi kesikli sistemde incelendi. Zeolit NaA numuneleri ile kurşun giderimi çalışmaları Box-Behnken yöntemi kullanılarak istatistiksel olarak değerlendirildi. Adsorpsiyon koşulları optimize edildi ve adsorpsiyon mekanizmaları belirlendi. Denge adsorpsiyon verilerinin Langmuir, Freundlich ve Dubinin Radushkevich adsorpsiyon modellerine uygunluğu incelendi. Zeolit NaA ve silika aerogellerin rejenerasyonu sırasıyla farklı konsantrasyonlardaki tuz ve asit çözeltileri kullanılarak gerçekleştirildi.

Nanogözenekli silika malzemelerin gözenek boyutlarının ve yüzey alanlarının sırasıyla 3.26-45.75 nm ve 0.48-328.88 m² g⁻¹ aralığında değiştiği tespit edildi. En iyi kurşun giderimi pH 5.5'te elde edildi. Tüm adsorbanlar için deneysel verilerin polinom (kuadratik) modele uyduğu belirlendi. Sonuç olarak, zeolit NaA ve silika aerogelin etkili adsorbanlar olarak Pb(II) gideriminde kullanılabileceği anlaşıldı.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, buğday kabuğu, kurşun, nanomalzeme, silika aerogel, zeolit NaA

ABSTRACT

REMOVAL OF LEAD FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY USING NANOPOROUS SILICA MATERIALS OBTAINED FROM WHEAT HUSK BIOSILICA

Pınar TERZİOĞLU

Department of Bioengineering

PhD. Thesis

Adviser: Prof. Dr. Sevil YÜCEL

Co-Adviser: Assoc. Prof. Mehmet ÖZTÜRK

Various technological innovations came into our lives with the rapid development of the industry and serious environmental pollution occurred as a result of industrialization which is incontrovertible. The heavy metal pollution poses a serious problem for health that is a current problem in terms of environmental pollution. The heavy metals in industrial waste water are deposited especially by water and soil, blending by plants and animals and then leads to health problems in people by participating to the food chain. The adsorption method is widely preferred for heavy metal removal due to being inexpensive and easy.

The evaluation of wastes is an important issue depending on the sustainable development of the existing strategy on the agenda of European Union countries and many others. The evaluation of waste materials by reusing or recycling to produce materials is located primarily. The other evaluation methods are using the wastes in energy field and if possible disposal them with the ecologically advantageous methods. In another aspect, gradually increasing ash wastes leads to global warming and environmental pollution. Therefore, evaluation of agricultural waste ashes and investigation the chemistry in order to determine the properties of ashes is one of the current topics to be addressed by the scientific community.

Wheat is a major crop product. Dehusking results in large quantities of the wheat husk that is generally burned and produces a solid waste – the wheat husk ash. Most of the times, the ashes are either dumped or left to their fate, thus one way or another it can cause pollution. Ashes consist of amorphous silica that can be used to synthesize the silica-based materials.

The current study aimed to utilize agricultural waste, wheat husk to produce nanoporous silica materials as zeolite NaA and silica aerogel for the first time to use for the adsorption of lead ions from aqueous solutions. The silica is extracted from the raw material, wheat husk that was leached by acid. The effect of production conditions on the surface and physical properties of adsorbents obtained from wheat husk silica were investigated and discussed based on the results obtained by means of various techniques including N₂ adsorption, Fourier transform infrared, X-ray diffraction, scanning electron microscope and energy dispersive X-ray. The influence of adsorbent dose, initial lead concentration, pH, temperature and time on lead removal from aqueous solutions by use of nano-porous silica materials were evaluated in the batch system. The lead removal by zeolite NaA was evaluated statistically using the Box-Behnken method. The adsorption conditions were optimized, and the mechanisms of adsorption are determined. Equilibrium adsorption data were applied to Langmuir, Freundlich, and Dubinin Radushkevich adsorption model. Regeneration of zeolite NaA and silica aerogel samples were carried out by using different strength of salt and acid solutions, respectively.

The pore size and surface area of nanoporous silica materials were ranged between 3.26-45.75 nm and 0.48-328.88 m² g⁻¹, respectively. Maximum Pb(II) removal was obtained at pH 5.5. The polynomial (quadratic) model provided the best fit to experimental data were for all adsorbents. Consequently, zeolite NaA and silica aerogel were found to be effective adsorbents to remove lead Pb(II).

Keywords: Adsorption, lead, nanomaterial, silica aerogel, wheat husk, zeolite NaA

GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Buğday kabuğu, buğday tanesinin üzerinde büyümesi sırasında doğal olarak oluşan kılıftır. Buğdayın öğütülmesi işlemi sonucunda açığa çıkan ve genellikle katı atık olarak nitelendirilen buğday kabuğu yapısında yüksek saflıkta ve amorf yapıda silika içermektedir. Buğday kabuğundan kalsinasyon ve bazik ortamda ekstraksiyon ile beyaz toz halinde buğday kabuğu silikası elde edilmektedir. Elde edilen silika yeni bir silika kaynağı olarak silika aerogel ve zeolit gibi gözenekli silika malzemelerin sentezlenmesinde kullanılabilir [1].

Zeolitler, doğal olarak bulanabilen veya geniş bir por boyutu ve topolojisinde sentezlenebilen kristalin alümina silikat moleküler eleklerdir [1]. Zeolit iskelet yapıları paylaşılan oksijen atomları ile bağlanmış silika ve alümina tetrahedral birimlerden oluşmaktadır [2]. Zeolitler farklı silika kaynakları kullanılarak sentezlenebilir. Silika eldesi sodyum silikat, silika jel, silisik asit ve reaktif amorf katı silika gibi kaynaklardan sağlanabilir [3]. Endüstriyel olarak zeolit üretimi için kil mineralleri ve doğal zeolit gibi bazı ucuz doğal malzemeler silis kaynağı olarak kullanılabilir fakat bu kaynakların yeniden işlenmesi öğütme, kalsinasyon ve eritme gibi yüksek enerji tüketen işlemleri içermektedir [4]. Ayrıca, zeolit üretiminde silika kaynağı olarak bitümlü şist külü [5], kömür uçucu külü [6], pirinç kabuğu külü [3], [4], [7], [8], [9], arpa kabuğu külü [1] gibi katı atıklar kullanılmıştır.

Sentetik zeolitler arasında zeolit NaA özellikleri dolayısıyla ve çok daha düşük sıcaklık ve basınçta sentezlenebildikleri için ticari olarak en önemli zeolitlerden biridir [10]. Zeolit NaA yirminci yüzyılın ortalarında Milton tarafından bulunmuştur [11] ve o zamandan bu zamana kadar küresel markette giderek artan bir talebe sahiptir.

Silika aerogeller, yüksek oranda gözenekli, düşük yoğunluklu ve genellikle nano boyutlu gözeneklerden oluşan mikroyapılı malzemelerdir [12]. Silika aerogeller geleneksel olarak organik silisyum monamerleri kullanılarak sol-gel prosesinin ardından süperkritik kurutma işlemi ile hazırlanmaktadır [13]. Yüksek maliyetli organik silisyum hammaddelerin kullanımı ve süperkritik kurutma işlemi büyük ölçekli silika aerogel üretimi için kısıtlayıcı faktörlerdir. Bu yüzden, son yıllarda ucuz silika kaynaklarının kullanımı ve ortam şartlarında kurutma işlemi silika aerogel araştırma ve geliştirme çalışmalarının temelini oluşturmaktadır. Literatürde cam suyu [14], pirinç kabuğu külü [13], [15] ve küspe külü [16] gibi ucuz hammaddeler kullanarak atmosferik basınç altında kurutma ile silika aerogel üretimine yönelik çalışmalar yer almaktadır.

Ağır metaller atomik yoğunluğu 6 g cm^{-3} olan bir grup metal ya da metaloidlerdir. Birçok ağır metal iyonu canlı organizmalar için toksiktir. Bu iyonlar parçalanmadığı için doğada kalıcıdır [1]. Kurşun; civa, kadmiyum, krom ve arsenik gibi ciddi anlamda tehlikeli ağır metal grubunun içinde yer almaktadır [7]. İçme suyu içerisinde düşük konsantrasyonlarda olsa bile sürekli kurşun iyonlarını uzun süreli tüketmek, böbrek yetmezliği, koma, bulantı, kanser gibi birçok sağlık problemine sebep olmakta ve canlıların metabolik ve fizyolojik faaliyetlerinde aksamalara yol açmaktadır [7]. Bu yüzden ağır metal iyonlarının su ve atık sulardan giderimi canlı sağlığının korunması için önem arz etmektedir [1]. Ağır metal giderimi üzerine bugüne kadar kimyasal çöktürme, koagülasyon, ters osmoz, iyon değişimi ve adsorpsiyon gibi çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemler arasında adsorpsiyon basit, ucuz ve düşük derişimlerde bile etkili bir yöntem olduğu için yaygın olarak kullanılmaktadır [17], [18], [19].

Bugüne kadar çok sayıda sentetik zeolit türü ve silika aerogel laboratuvar ölçekli olarak sentezlenmiş ve birçok amaç için uygulanmıştır. Zeolitler yaygın olarak sorbent [20], [21], [22], [23], katalizör [23], [24], [25] ve katyon değiştirici [27], [28], [29] olarak kullanılmaktadır. Zeolitler, eşsiz iyon değişim ve sorpsiyon özellikleri dolayısıyla suyun yumuşatılması, amonyak, ağır ve radyoaktif metal giderimi gibi pek çok su arıtma prosesinde kullanılmıştır [30]. Silika aerogeller ısı yalıtımı, kataliz, ilaç salınım sistemleri, optik ve akustik uygulamalarda kullanılmıştır [12]. Bunların yanı sıra silika aerogeller ile ağır metal giderimine yönelik çalışmalar yapılmıştır [31], [32]. Zeolitler ve aerogeller sulu çözeltilerden ağır metal gideriminin incelenmesi için uygun adsorbanlardır.

1.2 Tezin Amacı

Bu tez çalışmasının amacı, buğday kabuğu külünün yapısında bulunan silika ile zeolit NaA ve silika aerogel sentezlenmesi, elde edilen zeolitler ve silika aerogel ile sulu çözeltilerden kurşun gideriminde uygun proses koşullarını belirlenmesidir.

1.3 Hipotez

Yapılan çalışmada, ülkemizde her yıl yüksek miktarlarda atık madde olarak açığa çıkan buğday kabuğu külünden silika ekstrakte ederek farklı üretim koşullarında zeolit NaA ve silika aerogel sentezinde kullanılması, elde edilen gözenekli silika malzemelerden uygun olanlarının adsorban olarak seçilmesi ve seçilen zeolitın yüzey özelliklerinin sodyum klorür ile geliştirilerek sulu çözeltilerden kurşun giderilmesi hedeflendi. Tez çalışmasının sonucunda, buğday kabuğunun literatürde ilk kez zeolit NaA ve silika aerogel üretiminde silika kaynağı olarak değerlendirilmesine olanak sağlanmış olacaktır. Bu sayade, buğday kabuğu için yeni bir kullanım alanı oluşturularak ekonomik olarak değerlendirilmesinde ve atık yönetimine katkı sağlanmasında alternatif bir yaklaşım getirilmiş olacaktır.

BÖLÜM 2

BUĞDAY KABUĞU

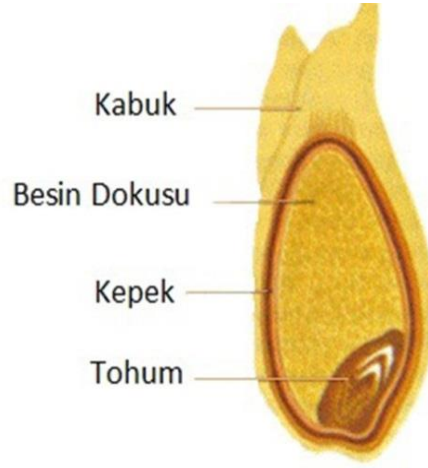
Buğday (*Triticum*), buğdaygiller (*Poaceae*) familyasında bulunan ve dünyanın hemen hemen her yerinde yetişebilen bir tahıl çeşididir. Tahıllar içerisinde buğday; kolay yetiştirildiği, çeşitli gıdalara dönüşüm uygunluğu olduğu ve beslenmede önemli bir yere sahip olduğu için dünyada üretilen ve tüketilen tahıllar arasında mısırdan sonra birinci sırada yer almaktadır [33]. Buğday yapısında bulunan tokoferoller, tokotrienoller, karotenoidler, fenolik asitler, flavonoidler ve fitosteroller ile sağlık açısından oldukça yararlı bir besin maddesidir [34]. Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü verilerine göre 2009-2013 yıllarına ait Dünya ve Türkiye buğday üretim miktarları Çizelge 2.1’de gösterilmektedir. Türkiye, dünya üretimindeki %3’lük payı ve ortalama 20 milyon tonluk üretimi ile dünya ülkeleri arasında 9. sırada yer almaktadır [35].

Çizelge 2.1 2009-2013 yıllarına ait Dünya ve Türkiye buğday üretimi [36]

	2009	2010	2011	2012	2013
	(milyon ton)	(milyon ton)	(milyon ton)	(milyon ton)	(milyon ton)
Dünya	685.8	653.8	702.4	659.6	714.2
Türkiye	20.6	19.6	21.8	19.4	-

2.1 Buğday kabuğu

Buğday tanesi, meyve kabuğu (perikarp) ve tohum (tohum kabuğu, besin dokusu ve embriyo) olmak üzere iki ana morfolojik kısımdan oluşmaktadır [37]. Buğday tanesinin başlıca kısımları Şekil 2.1 ’de gösterilmektedir.



Şekil 2.1 Buğday tanesinin başlıca kısımları [38]

Un fabrikalarında ham buğdayın işlenmesi sonucu ortaya çıkan önemli bir tarımsal yan ürün olan buğday kabuğu (kavuz ve lemma), buğday tanesini içine alan ve buğdayın %15-20'sini oluşturan dış kaplamadır [39].

Buğday kabuğu birçok organik life benzer yapıdadır. Buğday kabuğu selüloz (%36), hemi selüloz (%18), lignin (%16), nişasta (%9), protein (%6), yağ (%5) ve kül (%9) içeren bileşime sahip doğal bir liftir [40]. Buğday kabuğunun yapısında bulunan inorganik element miktarı yetiştiği bölgenin iklim şartlarına, toprağın yapısına, kullanılan gübre çeşidi ve miktarına göre değişiklik göstermektedir [37]. Buğday kabuğunun elementel bileşimi incelendiğinde yüksek miktarda karbon, oksijen, silis, potasyum ve az miktarda kükürt, fosfor, sodyum, magnezyum ve alüminyum içerdiği tespit edilmiştir [39].

Gıda endüstrisinde her yıl milyonlarca ton atık madde olarak açığa çıkan buğday kabukları yenilenebilir ve ekonomik olarak düşük katma değere sahip kaynaklardır. Buğday kabuklarının çok az bir miktarı gübre, hayvan yemi ve yakıt olarak değerlendirilmektedir [39], [40]. Buğday kabukları ile ilgili literatürde az sayıda çalışma bulunmaktadır. Buğday kabukları Si_3N_4 tellerin üretiminde ve adsorban madde olarak boyar madde gideriminde kullanılmıştır [40], [41], [42], [43].

2.2 Buğday kabuğu külü

Buğday tanelerinin ayıklanmasından sonra açığa çıkan buğday kabuklarının bir kısmı atık olarak toprak doldurma alanlarına boşaltılmakta büyük bir çoğunluğu ise yakılarak tarımsal alanlarda terk edilmektedir. Bu faaliyetler sonucunda buğday kabuğu ve açığa çıkan buğday kabuğu külü çevre kirliliği oluşturmaktadır. Ayrıca, toprak verimini de olumsuz yönde etkilemektedir. Hâlbuki buğday kabuğu külü bir çeşit geri dönüştürülebilir katı atıktır.

Buğday kabuğu külünün bileşimi yanma koşullarına, buğday çeşidine, buğday kabuğunun nem içeriğine, iklime ve yetiştiği coğrafi alana bağlı olarak değişiklik göstermekle birlikte %40-80 oranında silisyum içermektedir. Silisyum dışında külün yapısında ağırlıklı olarak alüminyum, demir, kalsiyum, magnezyum, potasyum, sodyum elementleri bulunurken az miktarda bakır, çinko, mangan elementleri bulunmaktadır. Buğday kabuğu külünün yapısında bulunan alüminyum, demir, magnezyum, potasyum, sodyum gibi safsızlıklar buğday kabuğunun seyreltik asit çözeltileri ile muamelesi sonucunda uzaklaştırılabilir.

Buğday kabuğu külünün bileşimi ağırlıklı olarak yanma sıcaklığı ve yanma süresine göre değişiklik göstermektedir. Buğday kabuğunun yapısında amorf yapıda bulunan silika, yüksek sıcaklıklarda kristal hal olan kristobalit forma dönüşür [44]. Silikanın kristobalit formu amorf formuna göre çok daha karalı bir yapıya sahiptir. Ayrıca kristal halde bulunan silika içeren tozların solunması bir akciğer hastalığı olan silikoza sebep olmaktadır. Bu yüzden buğday kabuğu ve pirinç kabuğu gibi tarımsal atıkların kontrollü yanma koşullarında yakılarak amorf yapıda silika içeren kül elde edilmesi büyük önem taşımaktadır.

Buğday kabuğunun 800°C ve altındaki sıcaklıklarda yakılması sonucu elde edilen külün yapısında bulunan silika amorf formdadır [45]. Amorf silika alkali ortamda düşük sıcaklıklarda ve düşük enerji metoduyla kolay bir şekilde ekstrakte edilebilir [46]. Doğada oksijenden sonra en çok bulunan element olan silisyum endüstriyel olarak kuartz kumunun 1300-1400°C'de sodyum karbonat ile reaksiyonu sonucunda yüksek enerji gerektiren ergitme prosesi ile elde edilmektedir [47]. Buğday kabuğu külünden silika eldesi, yüksek enerji gerektiren proseslere göre daha ekonomik bir alternatif olmanın yanısıra atık yönetimi uygulamalarına da katkı sağlayabilir. Bu sayede, kapsamlı uygulama alanlarına sahip silikon karbür, silisyum nitrür, silisyum tetra klorür,

saf silisyum, silika jel ve zeoliti de içeren silisyum esaslı bileşiklerin üretiminde ham madde olarak kullanılan, beyaz toz bir malzeme olan silika elde edilecektir.

Literatürde buğday kabuğu külünde bulunan amorf yapıdaki silisin değerlendirilerek silikat türevlerinin elde edilmesine yönelik az sayıda çalışma yapılmıştır [45], [48]. Buğday kabuğu külünden silikanın ekstraksiyonu alkali ortamda yapılabilir çünkü düşük pH ($\text{pH} < 10$) değerlerinde amorf silikanın çözünürlüğü yavaşken, yüksek pH ($\text{pH} > 10$) değerlerinde hızla artmaktadır [47]. Böylece silikanın alkali ortamda buğday kabuğu külünden ekstraksiyonu yapılmaktadır [45].

Terzioğlu ve Yücel [48], buğday kabuğunu 600°C 'de yakarak elde ettikleri külden amorf silikayı ekstrakte etmişlerdir. Elde ettikleri sodyum silikat çözeltisini magnezyum tuzları ile reaksiyona sokarak magnezyum silikat üretmişlerdir. Sonuç olarak buğday kabuğu külünün silika temelli endüstriyel ürünlerin üretilmesinde ekonomik bir hammadde olarak kullanılabileceği tespit edilmiştir [48].

Terzioğlu vd. [49] gerçekleştirdikleri bir diğer çalışmada yaklaşık %43 silika içeren buğday kabuğu külünden silikayı ekstrakte ederek baryum ve kalsiyum silikat üretiminde kullanmışlardır. Endüstriyel olarak baryum silikat baryum karbonatın silika ile 1600°C 'de reaksiyonu ile elde edilmektedir [50]. Bu çalışmada, buğday kabuğu külünden ekstrakte edilen silika ile baryum silikat üretiminin geleneksel yöntemle göre az enerji gerektiren bir alternatif olarak kullanılabileceği saptanmıştır [49].

GÖZENEKLİ SİLİKA MALZEMELER

Doğal halde bulunan veya sentetik olarak elde edilen gözenekli silika malzemelerin gözenek boyutu, gözenek boyut dağılımı, bileşim ve yüzey özelliklerine bağlı olarak potansiyel uygulama alanları belirlenir. Aktif karbon, aktif alümina, silika jel, silika aerojel ve zeolitler endüstride yaygın olarak kullanılan inorganik gözenekli malzemelerdir [51].

3.1 Zeolitler

Zeolitler mikroporlu kristal, tetrahedral kafes yapısına sahip alümina silikatlarıdır. Zeolit mineralinin kompozisyonu kafes yapısında alüminyum, silis ve oksijen, gözeneklerinde iyon değiştirebilen alkali (Na, K vb.) ve toprak alkali (Ba, Ca, Mg vb.) metaller ve hidrat su olmak üzere üç bileşenden oluşmaktadır [52]. Doğal ve sentetik zeolitler endüstride katalizör, adsorban ve iyon değiştirici olarak pek çok alanda kullanılmaktadır.

3.1.1 Zeolitlerin tarihçesi

Doğal zeolitler yüzyıllar önce tapınakların ve piramitlerin yapımında, Kapadokya bölgesinde kiliselerin ve evlerin yapımında ve Roma döneminde çimento yapımında kullanılmıştır [53].

Stilbit ($\text{NaCa}_2\text{Al}_5\text{Si}_{13}\text{O}_{36} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$) olarak adlandırılan doğal zeolit minerali ilk kez İsveçli mineralog Axel Fredrick Cronsted tarafından 1756 yılında bulunmuştur [52]. Bu yeni mineral ısıtıldığında yapısında bulunan suyun mineral yüzeyinden şiddetli su buharı şeklinde uzaklaştığı ve su kabarcıklarının olduğu gözlemlendiğinden dolayı, Yunanca

“zeo (kaynama)” ve “lithos (taş)” kelime kökleri kullanılarak *kaynayan taş* anlamına gelen zeolit terimi türetilmiştir [54].

Sonraki 200 yıl boyunca araştırma çalışmaları sınırlı sayıda malzeme bulunduğu için aralıklı olarak devam etmiştir. Bu süreçte zeolit minerallerinin adsorpsiyon, katyon değişimi ve dehidratasyon gibi özellikleri araştırılmıştır. A. Damour 1857 yılında zeolit mineralinin dehidratasyon özelliğini incelemiştir. A. Damour’un ardından 1858 yılında şabazit ve natrolit zeolitlerinin tuz çözeltileri ile iyon değişim özelliği H. Eichorn tarafından araştırılmıştır [55].

St. Claire Deville 1862 yılında ilk kez laboratuvarında hidrotermal yöntemle zeolit, levinit, sentezlemiştir [56]. 1896 yılında zeolitlerin gözenekli bir yapıya sahip olduğu, bazı organik maddeleri ve gazları adsorpladığı tespit edilmiştir [57].

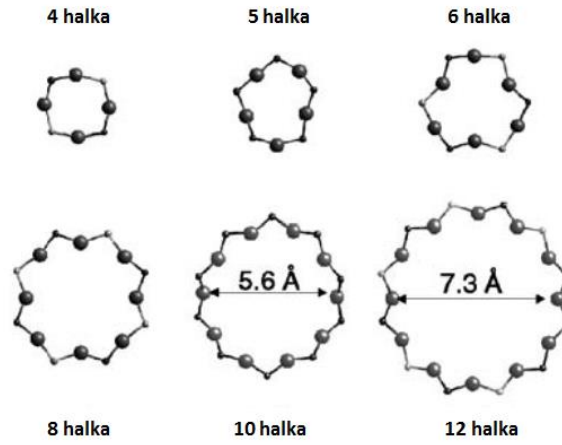
1930 yılında ilk kez X-ışınları tekniği kullanılarak analsimin kristal yapı analizi L. Pauling ve W. H. Taylor tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada zeolit yapısında yük dengesini sağlayan katyonlar, su molekülleri tarafından doldurulan boşluklar ve 3-10 Å arasında değişen kanallar tespit edilmiştir [58]. James W. McBain 1932 yılında porlu katı mineraller olan zeolitleri gaz moleküllerine karşı seçici geçirgen özelliklerinden dolayı “moleküler elek” olarak adlandırmıştır [59].

Richard Barrer 1940’lı yılların başlarında bilinen mineral (leusit ve analsim) fazların dönüşümünü kuvvetli tuz çözeltilerinin etkisi altında oldukça yüksek sıcaklıklarda (170-270°C) araştırmıştır. R. Barrer bu yaklaşımı kullanarak 1948 yılında modernite sentezlemiştir [56].

Robert Milton 1949 yılında Union-Carbide (ABD) firmasının Linde laboratuvarlarında daha reaktif başlangıç malzemeleri kullanarak ılımlı reaksiyon koşullarında sentez çalışmalarına başlamıştır. Yılın sonunda, zeolit A, şu anda zeolit Na-P olarak bilinen zeolit B ve zeolit C (hidroksi sodalit) elde edilmiştir. 1950 yılında saf zeolit X ve sentetik şabazit elde edilmiştir. Milton ve çalışma arkadaşları tarafından 1953 yılında 20 çeşit zeolit sentezlenmiştir [56]. 1955 yılında T.B. Reed ve D.W. Breck zeolit A’ nın yapısını raporlamışlardır [60]. Zeolit A ve zeolit X için patent başvurusu aynı yıl yapılmakla birlikte 1959 yılında yayınlanmıştır [55].

1960’lı yıllarda yeni keşifler ve sentez prosesini anlamaya yönelik araştırmalar açısından pek çok önemli gelişme görülmüştür. Kerr ve Kokotailo [61], ZK-4 olarak isimlendirilen zeolit A’nın silis açısından zengin bir çeşidini 1961 yılında

büyük gözenekli zeolitler olarak bilinmektedir [65]. Zeolit iskeletinin yapısında bulunan katyonların ve su moleküllerinin yer aldığı kanallar ve boşluklar zeolit hacimce % 50'sine kadarını oluşturabilir. 8-halkalı, 10-halkalı ve 12-halkalı kanallar sırasıyla ~ 4.0 Å, ~ 5.6 Å ve ~ 7.3 Å serbest çapa sahip olduğu için yaklaşık bu boyuttaki misafir moleküller kanal açıklığından geçebilmektedir (Şekil 3.2). Misafir moleküller iskelette bulunan oksijen atomları ile Van der Waals etkileşiminde bulunurlar. Ayrıca, moleküller diğer misafir moleküllerle ve ekstra iskelet katyonları ile dolaylı olarak etkileşim kurabilirler [65]. Fakat serbest çap por boyutunu belirlemede yaklaşık bir ölçümü ifade etmektedir. Kanalların asıl boyutu zeolit özel yapı ve bileşimine bağlı olarak değişmektedir. Kanal pencerelerinde bulunan katyonlar kanal açıklığının etkin boyutunu azaltmaktadır [70].



Şekil 3. 2 Zeolit iskeletlerinde yaygın olarak görülen n halkalar [65]

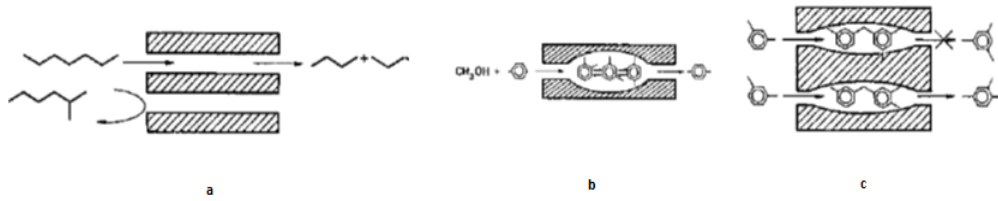
3.1.3 Zeolitlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Zeolit kristal birim hücreye dayanan yapısal formülü " $M_{x/n} [(AlO_2)_x (SiO_2)_y \cdot wH_2O]$ " şeklinde ifade edilebilir. Burada M metal katyonu (Ba, Ca, K, Li, Mg, Na, Sr), n katyon değerliğini, w birim hücre başına düşen su sayısını, x ve y ise birim hücre başına düşen toplam tetrahedral sayısını göstermektedir [71]. Genellikle, y/x oranı 1-5 arasında olmakla beraber 10'dan 100'e kadar değişebilmektedir [72].

Birincil yapı birimlerinden olan $[SiO_4]^{4-}$ 'ün yerinde $[AlO_4]^{5-}$ tetrahedralinin olması durumunda net negatif yük oluşur ve yapının kararlı hale gelmesi için ek bir artı yüke ihtiyaç duyulmaktadır. İskeletteki net negatif yük ve kanallarda ve boşluklarda yer alan alkali (K, Li ve Na) ve toprak alkali (Ba, Ca, Mg ve Sr) katyonlar ile dengelenmektedir [64]. Aynı zamanda bu katyonlar sistemin serbest enerjisini azaltmaktadır [73]. Ayrıca

Be, Cs, Cu, Fe, Li, Pb ve Sr zeolitlerde alt katyonik grup olarak bulunabilmektedir. Genellikle Na ve Ca zeolitlerde baskın olarak bulunan katyonlardır [74]. Boşluklarda ve kanallarda bulunan katyonlar zayıf bağlarla tutunmuş halde olduğu için seçiciliği daha yüksek olan ve yüksek değerlikteki iyonlarla yer değiştirebilmektedir.

Aktif karbon, alümina ve silika jel gibi diğer porlu malzemelerle kıyaslandığında zeolitlerin gözenek boyutu dağılımı homojen olduğu için zeolitler kataliz ve sorpsiyon işlemlerinde yüksek seçicilik özelliği sergilemektedirler [75]. Bu yüzden zeolitler “moleküler elek” olarak adlandırılmaktadır [76]. Zeolitlerin gözenek açıklığına bağlı olarak kanallardan geçebilecek olan küçük moleküller adsorplanırken daha büyük moleküller zeolit kanallarına geçememektedir (Şekil 3.3). Örneğin; zeolit NaA (gözenek açıklığı $\sim 4 \text{ \AA}$) CO_2 'nin CH_4 'ten ayrılmasında kullanılırken, zeolit KA (gözenek açıklığı $\sim 3 \text{ \AA}$) H_2O 'nun alkol ve alkanlardan ayrılmasında kullanılmaktadır. zeolit CaA'dan (gözenek açıklığı $\sim 4.7 \text{ \AA}$) n-alkanlar geçebilirken, dallı alkanlar dışarıda kalmaktadır [52].



Şekil 3.3 Zeolitlerin moleküler elek özelliği a) reaktan seçiciliği b)ürün seçiciliği c)seçici geçirgenlik [52]

Tetrahedral kafes yapısına sahip olan zeolitler yapısal olarak kararlıdır. Zeolitlerin sıvı faz ile temasa geçmesi ile hidratasyon olayı gerçekleşirken tetrahedral yapısında herhangi bir değişiklik görülmemektedir [74].

Zeolitler yüksek ya da düşük silika içeriğine sahip olmak üzere farklı bileşimlerde sentezlenebilmektedir. Yüksek silika zeolitlerin asit katalitik aktivitesi daha güçlüdür, hidrotermal kararlılığı ve adsorban olarak hidrofobisitesi daha yüksektir. Düşük silika zeolitlerin ise katyon değişim kapasitesi ve polar molekülleri adsorplama kapasitesi daha yüksektir [10].

Zeolitlerin termal karrarlılığı geniş bir sıcaklık aralığında değişmektedir. Düşük silika zeolitlerin ayrışma sıcaklığı $\sim 700^\circ\text{C}$ iken silikalit gibi zeolitler 1300°C 'e kadar

kararlıdır. Düşük silika zeolitler asidik çözeltilerde kararsızken, yüksek silika zeolitler bazik çözeltilerde kararsızdır[52].

Zeolitler genellikle beyaz ya da renksiz oldukları için deterjan endüstrisinde ve kâğıt dolgu maddesi olarak kullanılmaktadır. Ayrıca zeolitler yapılarında hematit ve markasit gibi demir oksit/hidroksitler gibi safsızlıklar bulunduğunda kahverengi, kırmızı veya sarı olabilirler [74].

3.1.4 Zeolitlerin sınıflandırılması

Zeolitlerin sınıflandırılması morfolojik özellikleri [77], kristal yapıları [78], [80], [81], kimyasal bileşimi [82], etkili gözenek çapı temel alınarak ve doğal ya da sentetik oluşuna göre yapılmaktadır [83].

Zeolit terminolojisi ile ilgili olarak Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği tarafından oluşturulan kurallar çerçevesinde Uluslararası Zeolit Derneği (IZA) zeolitlere iskelet yapılarına göre üç harfli kodlar vermektedir [84]. IZA tarafından tanımlanan 213 zeolitin üç kodlu ismi IZA'nın web sistesinde (<http://www.iza-structure.org/databases/>) yer almaktadır [85].

Zeolitler morfolojik özelliklerine göre lifli, lamelli ve iskelet yapıları olarak Bragg [77] tarafından sınıflandırılmıştır. Bu sınıflandırma Meirer ve Olsan [80] tarafından ikincil yapı birimlerine göre yapısal ve fizikokimyasal özellikleri temel alınarak değiştirilmiştir. Breck tarafından oluşturulan zeolitlerin ikincil yapı birimlerine göre yedi grupta sınıflandırılması Çizelge 3.1' de verilmektedir.

Çizelge 3.1 Zeolitlerin ikincil yapı birimlerine göre sınıflandırılması [86]

Sınıf	İkincil Yapı Birimi	Zeolit Adı
1	Tek Dörtlü Halkalı(S4R)	Analsim, filipsit, gismondin, harmatom, lömantit, paulingit, yugaveralit
2	Tek Altılı Halkalı (S6R)	Eriyonit, levinit, ofretit, sodalit,
3	Çift Dörtlü Halkalı (D4R)	Zeolit A, Zeolit ZK-4
4	Çift Altılı Halkalı (D6R)	Fajusit, şabazit, gmelinit, zeolit L, zeolit X, zeolit Y, zeolit ZK-5
5	Kompleks 4-1 (T ₅ O ₁₀)	Edingtonit, gonnardit, mezolit, natrolit, skolesit, tomsonit
6	Kompleks 5-1 (T ₈ O ₁₆)	Bikitait, dakiardit, epistilbit, ferrierit, modernit
7	Kompleks 4-4-1 (T ₁₀ O ₂₀)	Brewsterit, hölandit, klinoptiloid, stilbit

Zeolitlerin kimyasal bileşimine göre sınıflandırılması Si/Al oranına göre yapılmaktadır. Zeolitlerin kimyasal bileşimine göre sınıflandırılması Çizelge 3.2’ de gösterilmektedir.

Çizelge 3. 2 Zeolitlerin kimyasal bileşimine göre sınıflandırılması [55]

Sınıf	Si/Al	Örnek
Düşük silika zeolitler	1-1.5	Zeolit A, zeolit X
Orta silika zeolitler	2-5.0	Doğal zeolitler: Eriyonit, şabazit, klinoptilolit, mordenit Sentetik zeolitler: zeolit L, zeolit Y, zeolit omega (Ω), büyük gözenekli modernit
Yüksek silika zeolitler	10-100	ZSM-5, ZSM-11, EU-1, EU-2, zeolit β
Silika moleküler elekler	100- ∞	Silikalit

Zeolitlerin gözenek boyutuna göre sınıflandırılması Çizelge 3.3’de özetlenmektedir.

Çizelge 3.3 Zeolitlerin gözenek boyutuna göre sınıflandırılması [87], [88]

Sınıf	Halkada bulunan oksijen atomu sayısı	Por çapı (Å)	Örnek
Küçük gözenekli	8	3-5	Eriyonit, ITQ-3, zeolit A
Orta gözenekli	10	5-6	ZSM-5, ZSM-11, ITQ-1
Büyük gözenekli	12	6-9	Zeolit X, zeolit Y, zeolit β , zeolit Ω , mordenit, ITQ-7, ITQ-21
Çok büyük gözenekli	18	20>	MCM-9, VIP-5, ITQ-33

3.1.5 Doğal zeolitler

Cronsted tarafından ilk kez stilbitin bulunmasından bu yana yaklaşık 50 doğal zeolit bulunmuştur [54]. Doğal zeolitlerin bazaltik ve volkanik kayaların oyuklarında ve çatlaklarında minör bileşenler olarak olduğu bilinmektedir. Doğada bulunan zeolitlerin mineral içeriği basınç, pH, sıcaklık ve suda çözünmüş iyon derişimine bağlı olarak değişmektedir [89]. Doğada bulunan önemli zeolit mineralleri; analsim, erionit, ferrierit, filipsit, klinoptilolit, lömontit, modernit, şabazit ve warakittir. Bu zeolitler arasında silika bakımından zengin olan klinoptilolit ve modernit endüstriyel öneme sahiptir [90]. Doğal zeolitler bol miktarda bulunan ucuz hammaddeler olmasına rağmen genellikle değişken mineral bileşime ve düşük saflığa sahip oldukları için sentetik zeolitlerle kıyaslandığında pazarda tam olarak yerini bulamamıştır [91].

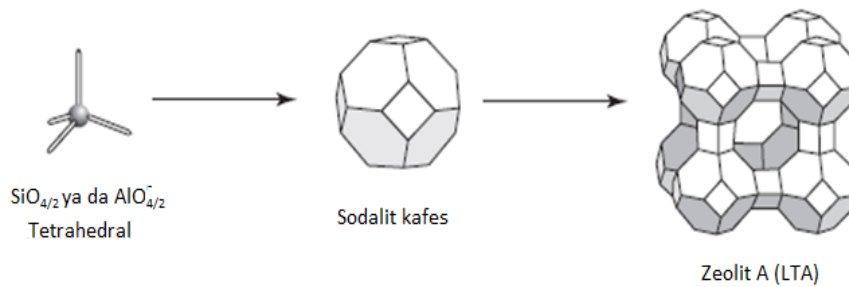
3.1.6 Sentetik zeolitler

Sentetik zeolitler, genellikle laboratuvarlarda silisyum ve alüminyum oksitini, alkali ve toprak alkali hidroksitler ya da metal tuzları ile uygun şartlar (pH, sıcaklık, süre vs.) altında hidrotermal şartlar altında sentezlenmesiyle elde edilmektedir [76]. Günümüzde, sentetik zeolitler daha saf ve parçacık boyutu dağılımı düzgün olduğu için doğal zeolitlere göre ticari açıdan daha yaygın olarak kullanılmaktadır [72]. Sentetik zeolitlerin sayısı günden güne artmakla beraber IZA tarafından 213 eşsiz zeolit iskelet yapısı tanımlanmıştır [85].

Ticari öneme sahip sentetik zeolitler zeolit A, zeolit X, zeolit Y ve ZSM-5'tir.

3.1.6.1 Zeolit A

Zeolit A endüstriyel olarak büyük öneme sahip olan ve doğal eşi bulunmayan zeolitlerden biridir. Zeolit A iskeleti sodalit birimlerinin kuadratik yüzlerinden bağlanmasıyla oluşmaktadır (Şekil 3.4). Sekiz adet sodalit kafesin (ya da β kafes) birleşmesiyle birim hücrenin merkezinde oluşan bu yapı α -kafesi olarak adlandırılmaktadır. Ayrıca, α -kafesi serbest çapı 0.41 nm olan 6 adet sekiz halkalı pencere içermektedir [92]. Üç boyutlu por sistemine sahip olan zeolit A'nın pencere çapı yaklaşık 3-10 Å arasında değişmektedir. Genellikle, sodyum formunda sentezlenen zeolit A'nın diğer katyon formları iyon değiştirme yöntemi ile elde edilir [69]. Zeolit A gözenek boyutuna göre "A" harfinin yanına sayı ilave edilerek isimlendirilir. Zeolit A'nın sodyum formu olan zeolit 4A'nın gözenek çapı yaklaşık 4.0 Å iken zeolit 5A olarak isimlendirilen kalsiyum formunun gözenek çapı 5.0 Å civarındadır [93].



Şekil 3. 4 Zeolit A iskeletinin temel yapısı [92]

Uluslararası Zeolit Derneği tarafından Zeolit A için LTA (Linde Tip A) üç harfli kodu tanımlanmıştır. Aynı zamanda zeolit A, zeolit NaA olarak da adlandırılmaktadır. Zeolit

A düşük silika ($\text{Si}/\text{Al} \approx 1$) zeolitler sınıfındadır. Endüstriyel üreticilerden elde edilen hidrat zeolit A'nın birim hücre formülü " $\text{Na}_{12}[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}] \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ " şeklindedir [65]. Farklı zeolit türleri $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ sisteminde $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ve $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ oranları değiştirilerek sentezlenmektedir. Yüksek saflıkta zeolit A üretmek için $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ve $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ oranları sırasıyla 0.8-3.0, 0.5-2.5 ve 35-200 aralığında değişen bir sistem hazırlanmalıdır [3], [11].

3.1.7 Zeolit sentezi

Sentetik zeolitler geleneksel olarak alüminat ve silikat çözeltilerinin alkali hidroksitlerin ve/veya organik bazların varlığında karıştırılması ile hidrotermal kristalizasyon sonucunda sentezlenmektedir. Kristalizasyon işlemi kapalı hidrotermal bir sistemde otojen basınç altında, farklı sıcaklıklarda ve sürelerde gerçekleştirilmektedir [72]. Kontrollü bir sentez prosesi farklı uygulamalarda kullanılacak olan zeolitlerin istenen bileşimde ve özelliklerde üretilmesi için büyük önem taşımaktadır.

Zeolit sentez prosesini etkileyen reaktan kaynakları, Si/Al oranı, alkalinite, H_2O miktarı, inorganik katyonlar, organik maddeler, çözücüler, kristalizasyon süresi, reaksiyon sıcaklığı ve basıncı gibi pek çok parametre vardır [94].

Zeolitlerin sentezinde reaktan olarak genellikle silisyum ve alüminyum kaynağı olarak saf kimyasallar kullanılmaktadır. Silisyum kaynağı olarak koloidal silika, dumanlı silika, tetrametil ortosilikat ve tetraetil ortosilikat yaygın olarak kullanılmaktadır. Her bir silika kaynağının reaktivitesi ve çözünürlüğü farklıdır. Bu yüzden silika kaynağı zeolitlerin çekirdeklenme ve kristallenmesinde etkin role sahiptir [94]. Zeolit A sentezinde farklı yüzey alanına sahip silika kaynaklarının kristalleşme hızı, kristal boyutu ve parçacık boyutu dağılımını etkilediği tespit edilmiştir. Yüksek yüzey alanına sahip olan silika bazık ortamda daha hızlı çözündüğü için çekirdeklenme hızlanır ve daha küçük kristaller oluşur [95]. Alüminyum kaynağı olarak ise sodyum alüminat, alüminyum oksihidroksit, alüminyum hidroksit, alüminyum izopropoksit, alüminyum nitrat ve alüminyum sülfat yaygın olarak kullanılmaktadır.

Kristalize ürünün bileşimini ve yapısını etkileyen önemli parametrelerden biri de Si/Al oranıdır [72]. Bu oran 1'den (fajusit X) sonsuza (silikalit) kadar değişebilir [88]. Zeolit A, zeolit X ve hidroksisodalit düşük Si/Al oranına ($\text{Si}/\text{Al} \leq 5$) sahipken, zeolit β , ZSM-11 ve ZSM-5 yüksek silika ($\text{Si}/\text{Al} \geq 5$) içerikli zeolitlerdir. Fakat reaksiyon karışımında

başlangıçta bulunan Si/Al oranı ile son ürün arasında nicel bir ilişki yoktur. İstenilen Si/Al oranına sahip ürün elde etmek için reaksiyon koşulları optimize edilmelidir [94].

Zeolit sentezinde önemli role sahip parametrelerden biri de alkalinitedir. Çoğu zeolitin sentezlendiği $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ temel sisteminde alkalinite OH^-/Si ya da $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ oranı olarak ifade edilmektedir. Alkalinitedeki artış ile silika ve alüminyum kaynaklarının çözünürlüğü artar, zeolit çekirdeklenme süresi azalır ve kristalleşme hızı artar [94].

İlk kez 1961 yılında organik bir katyon olan tetrametilamonyumun zeolit sentezinde kullanılması ile daha yüksek Si/Al oranına sahip zeolitlerin üretimine başlanmıştır [96]. O zamandan beri tetra propil amonyum bromid, etanol tripropil amonyum ve dietil dipropil amonyum, n-propil amin, pirrolidin, neopentilamin gibi pek çok organik katyon zeolit sentezinde kullanılmıştır.

Sentez ortamına florür eklenmesi ile bilinen moleküler elek yapıların daha mükemmel ve daha büyük kristaller şeklinde eldesini sağlarken yeni yapıların ve bileşimlerin eldesine de öncülük etmiştir [55]. Bu sayede, elde edilen zeolitlerin daha düşük iskelet yoğunluğuna ve daha mikroporlu bir yapıya sahip olduğu tespit edilmiştir [94].

Zeolit oluşumunda reaksiyon sıcaklığının etkisi çok büyüktür çünkü çekirdeklenme ve kristal büyümesini etkilemektedir. Kristalizasyon sıcaklığının artması ile çekirdeklenme ve kristal büyüme hızı artmaktadır. Bu yüzden daha yüksek büyüme hızı ve daha büyük kristaller yüksek sıcaklıklarda elde edilmektedir [94].

Zeolit kristalizasyonuna etki eden bir diğer parametre de karıştırma işlemidir. Reaksiyon karışımının karıştırılması ile kütle transferi hızlandığı için daha küçük parçacıklı zeolitler elde edilmektedir [97].

Zeolit sentezinde kristalizasyon süresinin etkisi de araştırmacılar tarafından incelenmiş ve sürenin zeolitin kristal yapısı, parçacık boyutu ve şekli üzerinde rol oynadığı tespit edilmiştir [98].

Hidrotermal senteze alternatif olarak solvotermal sentetik sentez [99], iyano termal sentetik sentez [100], florür sentetik sentez [101], mikrodalga destekli hidrotermal sentez [102], mikroemülsiyon ortamında hidrotermal sentetik sentez [103] ve kuru jel dönüşümü sentetik sentez [104] gibi pek çok yeni sentez metodu geliştirilmiştir. Yine de

zeolit sentezinde kristalizasyon mekanizmasının tam olarak anlaşılması için yeni yöntem ve teknikler geliştirilmelidir [94].

3.1.8 Zeolitlerin kullanım alanları

Zeolitlere olan ilgi her geçen gün artmaktadır. 2010 yılında yaklaşık 4 milyon ton zeolit çeşitli uygulamalarda kullanılmıştır [30]. Moleküler elek olarak da adlandırılan zeolitler üç boyutlu iskelet yapıları ile deterjan endüstrisi, kuyumculuk, tarım ve bahçecilik gibi farklı alanlarda kullanılmaktadır. Zeolitler yakıt kimyası, petrokimya endüstrisi ve çeşitli kimyasalların üretiminde kullanılan katalitik maddeler arasında ekonomik açıdan en önemli gruplarından biri olarak kabul edilmektedir [105]. Ayrıca zeolitler polar maddeleri adsorplamada doğal yeteneğe sahip olduğundan dolayı gaz ayırma ve saflaştırma işlemlerinde mükemmel adaylar olarak karşımıza çıkmaktadır [91]. 1950’li yıllardan bu yana yeni zeolitlerin keşfi ile mevcut zeolit uygulamaları geliştirilmiştir [106]. Günümüzde zeolitler eşsiz fizikokimyasal özellikleri ve geliştirilen yapıları ile kataliz, ayırma ve iyon değişimi işlemlerindeki geleneksel uygulamalarının yanısıra biyomedikal uygulamalar başta olmak üzere pek çok yeni uygulama alanı bulmuştur [107]. Zeolitlerin değerlendirildiği başlıca uygulamalar Çizelge 3.4’te verilmektedir.

Çizelge 3. 4 Zeolitlerin değerlendirildiği başlıca uygulamalar

Proses	Uygulama Alanı	Zeolit Türü	Kaynak
Adsorpsiyon	Alkolsüz bira üretimi	Zeolit β , MFI	[108]
	Baca gazlarının temizlenmesi	Zeolit 13X, zeolit Y	[109],[110]
	Gıdaların dondurularak kurutulması	Klinoptilolit, zeolit 3A, zeolit 5A	[111]
	Hidrojen depolama	Zeolit A, zeolit Y, zeolit X, ZSM-5, mordenit, şabazit, sodalit, gismondin, thomsonite	[107],[112],[113]
	Metan depolama	Zeolit A, zeolit 13 X	[114],[115]
	Petrol sızıntılarının temizlenmesi	Zeolit X	[116]
	Toprak düzenleyici	Klinoptilolit	[117],[118]
	Üremik atıkların giderimi (Hemodiyaliz filtre)	MFI, silikalit	[119],[120]

Çizelge 3. 4 Zeolitlerin değerlendirildiği başlıca uygulamalar (devamı)

İyon değişimi	Ağır metal giderimi	Analsim, erionit, [121],[122], hidroksisodalit, [123],[124], klinoptilolit, şabazit, [125],[126], modernit, zeolit A, [127],[128], zeolit 3A, zeolit 4A, [129],[130], zeolit 5A, zeolit 13A, [131] zeolit P, zeolit X, zeolit 13 X, ZSM-5
	NH ₄ giderimi	Filipsit, klinoptilolit, şabazit, zeolit 13X
	Deterjan katkı maddesi	Zeolit 4A, zeolit 13 X [132],[133],[134]
Kataliz	Dehidrojenasyon	Fajusit, ZSM-5, zeolit L [135],[136],[137]
	Hidrojenasyon	ITQ-2, modernit, zeolit Y [138],[139],[140]
	İzomerizasyon	MCM-22, ZSM-5, [141],[142],[143] zeolit β
	Petrol arıtımı (Hidrokraking, katalitik ayırma)	Modernit, zeolit Y, [144] ZSM-5
Diğer uygulamalar	Antibakteriyel ajanlar	Hölandit-klinoptilolit, [145],[146],[147] MTW, zeolit 4A, zeolit β
	Biyosensör	Zeolit Y [148]
	Hayvan yemi katkı maddesi	Zeolit A [149]
	Isı depolama	Zeolit A, zeolit X, [150] zeolit Y
	Yavaş salınan ilaçlarda taşıyıcı	Zeolit A, zeolit X, [151],[152],[153] zeolit Y

3.1.9 Zeolit rezervleri

Dünya’da zeolit rezervleri 1950’li yıllarda keşfedilmeye başlanmıştır. Ticari uygulanabilirliği olan zeolit yatakları Amerika Birleşik Devletleri, Avustralya, Bulgaristan, İtalya, Japonya, Kanada, Küba, Macaristan, Meksika, Romanya, Rusya, Sırbistan, Slovakya, Türkiye ve Ukrayna’da bulunmaktadır [54]. Bu ülkeler arasında Küba zeolit üretiminde yaklaşık %60’lık pay ile birinci sırada yer almaktadır [154]. Ayrıca Almanya, Angola, Arjantin, Botswana, Burundi, Guetemala, Güney Afrika Cumhuriyeti, Filipinler, Fransa, İran, İspanya, Kenya, Kongo, Kore, Mısır, Pakistan, Panama, Şili ve Tanzanya’da zeolit yataklarının bulunduğu bilinmektedir [54]. Analsim, filipsit, şabazit, hölandit, lamontit, natrolit, stilbit, eriyonit ve klinoptilolit doğada en

çok rastlanan zeolit mineralleridir [155]. Dünya zeolit üretiminin 2.8-3.3 milyon metrik ton aralığında olduğu tahmin edilmektedir [156].

Türkiye zeolit rezervi bakımından zengin bir ülkedir. Türkiye’de zeolit varlığı ilk kez Gölpazarı- Göynük civarında 1971 yılında tespit edilmiştir [157]. Ülkemizdeki zeolit oluşumları ağırlıklı olarak analsim, klinoptilolit ve hōlandit minerallerinden oluşmaktadır [155]. Ülkemizde bulunan diğer zeolit mineralleri ve bulunduğu yataklar Çizelge 3. 5’ de verilmiştir. Türkiye’nin ekonomik potansiyele sahip yatakları yaklaşık 345 milyon ton rezerv ile Balıkesir-Bigadiç bölgesinde bulunmaktadır [158].

Çizelge 3. 5 Türkiye’de görülen zeolit minerallerinin bulunduğu yataklar [159]

Zeolit Minerali	Zeolit Yatağı
Analsim	Beypazarı, Ankara; Bigadiç, Balıkesir; Emet, Kütahya; Gediz, Kütahya; Gördes, Manisa; Kalecik, Ankara; Sandıklı, Afyon; Urla, İzmir; Ürgüp, Nevşehir
Dakiardit	Bigadiç, Balıkesir
Eriyonit	Beypazarı, Ankara; Bigadiç, Balıkesir; Çeşme, İzmir; Foça, İzmir; Gölcük, Isparta; Gördes, Manisa; Ürgüp, Nevşehir
Filipsit	Kırka, Eskişehir
Hōlandit	Bigadiç, Balıkesir; Çeşme, İzmir; Foça, İzmir; Gölcük, Isparta; Gördes, Manisa; Kırka, Eskişehir; Mustafakemalpaşa, Bursa; Yağmurlu, Manisa
Kalsit	Yağmurlu, Manisa
Klinoptilolit	Beypazarı, Ankara; Bigadiç, Balıkesir; Çeşme, İzmir; Emet, Kütahya; Foça, İzmir; Gediz, Kütahya; Gelibolu, Çanakkale; Gölcük, Isparta; Gördes, Manisa; Karamürsel, Yalova; Keşan, Enez, Edirne; Keşan, Uzunköprü, Edirne; Kırka, Eskişehir; Mustafakemalpaşa, Bursa; Sandıklı, Afyon; Şaphane, Kütahya; Ürgüp, Nevşehir; Yağmurlu, Manisa
Kuvarts	Bigadiç, Balıkesir; Gördes, Manisa; Yağmurlu, Manisa
Mikroclin	Foça, İzmir; Gölcük, Isparta
Mordenit	Çeşme, İzmir; Foça, İzmir; Gördes, Manisa; Keşan, Enez, Edirne; Şile, İstanbul
Muskovit	Bigadiç, Balıkesir; Gördes, Manisa
Şabazit	Beypazarı, Ankara; Bigadiç, Balıkesir; Foça, İzmir; Sandıklı, Afyon; Ürgüp, Nevşehir

3.1.10 Zeolitlerin modifikasyonu

Zeolitlerin yapısal ve kimyasal özellikleri adsorpsiyon karakteristiklerini belirler. Ayırma performanslarını arttırmak için zeolitlerin özellikleri fiziksel, kimyasal veya ısı uygulamalarıyla değiştirilebilir. Zeolitlerin hidrofobik/hidrofilik özelliklerini değiştirerek

çeşitli organik kirleticilerin ve iyonların adsorpsiyonunda kullanmak için asit/baz ya da yüzey aktif madde ile modifikasyonu yaygın olarak kullanılan uygulamalardır [160].

3.1.10.1 Asit/baz ile muamele

Asit/baz ile muamele genellikle doğal zeolitlere uygulanmaktadır. Temel amaç gözenekleri tıkayan safsızlıkları uzaklaştırmaktır. Bu uygulama sonrasında zeolitlerin por hacimlerinde ve yüzey alanlarında artış gözlemlenmektedir [161].

Yüksek silikalı ve moleküler elek özelliğine sahip zeolitler, derişik asit çözeltisi ile muamele sonucunda kafes yapısındaki alüminyumun azaltılması ve böylece anyon değişim kapasitesinin artmasıyla elde edilmektedir [160].

Zeolitin mezogözenek yapısını değiştirmek için kafes yapısından silika ekstraksiyonu genellikle NaOH, KOH, LiOH, NH₄OH ve Na₂CO₃ gibi bazlar kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Baz ile muamele sonucunda zeolitin yapısında bulunan amorf kirlilikler giderilmektedir [162].

3.1.10.2 Yüzey aktif madde ile modifikasyon

Bir sıvının yüzey gerilimini hava-sıvı ara yüzeyinde adsorplanarak azaltan maddelere yüzey aktif maddeler denir. Yüzey gerilimindeki düşmenin sebebi arayüzeye bazı su moleküllerinin hidrokarbon veya polar olmayan gruplar ile yer değiştirmesi sonucunda su molekülleri arasındaki etkileşim kuvvetinin azalması ile açıklanmaktadır [163]. Sürfaktan olarak da adlandırılan yüzey aktif maddeler hidrofilik bir baş ve hidrofobik bir kuyruk olmak üzere iki kısımdan oluşmaktadır (Şekil 3.5). Polar yapıda olan hidrofobik kısımlar sulu fazdan uzaklaşmaya, apolar yapıda olan hidrofilik kısımlar ise sulu faza yönelmeye meyillidirler [164]. Hidrofobik kısımlar genellikle 12 ya da daha fazla karbon atomu içeren uzun hidrokarbon zincirlerinden oluşmakla birlikte alkil benzen grupları, alkil naftalin grupları, dallanmış zincirli uzun alkil grupları, düz zincir halindeki uzun alkil grupları, lignin türevleri, polisiloksan grupları, uzun zincirli reçine türevleri, uzun zincirli perfloroalkil grupları ve yüksek molekül ağırlıklı propilen oksit polimerlerinden de oluşabilir [165]. Hidrofilik kısımlar ise genellikle fosfonat, sülfat ve sülfonat gibi gruplar içerir.

Baş (Polar)

Kuyruk (Apolar)



Şekil 3. 5 Yüzey aktif madde molekülünün yapısı

Yüzey aktif maddeler polar baş grupların yapısına bağlı olarak anyonik, katyonik, iyonik olmayan ve amfoterik olmak üzere dört grupta sınıflandırılmaktadır (Çizelge 3.6). Polar baş grubu negatif olarak yüklenmiş yüzey aktif maddeler anyonik, pozitif olarak yüklenmiş olanlar katyonik, hem pozitif hem negatif olarak yüklenmiş olanlar amfoterik ve yüksüz olanlar ise iyonik olmayan olarak adlandırılmaktadır.

Çizelge 3.6 Yüzey aktif maddelerin sınıflandırılması [166]

Sınıf	Örnek	Yapısı
Anyonik	Sodyum stearat	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COO}^-\text{Na}^+$
	Sodyum dodesil sülfat	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_4^-\text{Na}^+$
	Sodyum dodesil benzen sülfonat	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-\text{Na}^+$
Katyonik	Lavrilamin hidroklorür	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{NH}_3^+\text{Cl}^-$
	Trimetil dodesil amonyum klorür	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$
	Setil trimetilamonyum bromür	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$
İyonik olmayan	Polioksietilen alkol	$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_m\text{OH}$
	Alkilfenol etoksilat	$\text{C}_9\text{H}_{19}-\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$
Amfoterik	Dodesil betain	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COO}^-$
	Lauramidopropil betain	$\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COO}^-$

Zeolitlerin kristal örgüleri net negatif yüklü olduğu için organik ve anyonik kirleticilere ya çok az ilgi duymaktadırlar ya da hiç ilgi duymamaktadırlar. Zeolitlerin yüzey özelliklerini değiştirmek için organik yüzey aktif maddelerle modifikasyon yaygın olarak uygulanmaktadır. Zeolitlerin yüzey aktif maddelerle modifikasyonunda genellikle kullanılan yüzey aktif maddeler tetrametilamonyum, setiltrimetilamonyum, heksadesiltrimetilamonyum, oktadesildimetilbenzil amonyum, n-setilpiridinyum, benzil tetradecil amonyum, stearildimetilbenzilamonyum ve poliheksametilen-guanidindir [160].

Zeolit kristal yapılarında bulunan negatif yükler, zeolitlerin katyonik yüzey aktif maddelerle ile modifikasyonuna olanak sağlayarak organik, inorganik ve ağır metal gibi kirleticiler için daha iyi özelliklere sahip adsorban üretimine olanak sağlar [167], [168]. Modifikasyon işlemi sonucunda zeolit yüzeyi ile yüzey aktif maddenin katyonu arasında güçlü iyonik bir bağ oluşmaktadır. Yüzey aktif madde ile modifikasyonun, yüzey aktif maddenin zeolit yüzeyine adsorpsiyon derecesine dayandığı bulunmuştur. İyonik yüzey aktif maddenin katı bir yüzeye sorpsiyonunda genel modellerden biri yüzey aktif maddenin kritik misel konsantrasyonunda kuvvetli iyonik bağlarla katı-sıvı arayüzeyinde tek tabaka oluşturmasıdır. Eğer çözeltideki yüzey aktif madde konsantrasyonu kritik misel konsantrasyonunu geçerse, yüzey aktif maddenin hidrofobik kuyrukları iki tabaka oluşturmak üzere bir araya gelmektedir [160].

Zeolitlerin adsorpsiyon kapasitelerini arttırarak krom [169], [170] , arsenik [171], fosfat [172], nitrat [173], [174], [175], fenol [176], 4-klorofenol [176], uçucu petrol hidrokarbonları [177], bisfenol A [178], fulvik asit [179], humik asit [180], tanik asit [181] ve sodyum dodesil benzen sülfonat [182] gibi çeşitli kirleticilerin giderimi için katyonik yüzey aktif maddelerle modifikasyonuna yönelik pek çok çalışma yapılmıştır.

3.2 Aerojel

Aerojeller şeffaf, oldukça gözenekli ve düşük yoğunluklu malzemelerdir. Aerojeller düşük ısı iletkenliği, kırılma indeksi, ses hızı ve dielektrik sabiti gibi üstün fiziksel özelliklerinden dolayı pek çok alanda kullanılmaktadır [183]. Aerojel kullanımı, pek çok alanda bilimsel ve teknolojik problemlerin çözümüne yardımcı olduğundan dolayı aerojellere olan ilgi gün geçtikçe artmaktadır.

3.2.1 Aerojellerin tarihçesi

İlk kez Stefan Kistler tarafından 1931 yılında aerojel üretilmiştir [183]. Kistler aerojel üzerindeki çalışmalarına devam etmiş ve 1950'li yıllarda Santocel Milled ticari ismi ile üretilen silika aerojel boyalarda koyulaştırıcı olarak ve ısı yalıtım maddesi olarak piyasada denenmiştir [184]. 1980'li yıllarda aerojeller üzerindeki araştırmalar artmıştır. Bilim adamları aerojellerin farklı fiziksel özelliklerini ve mikroyapsını araştırmıştır. Bunun yanı sıra yeni üretim süreçleri geliştirilmiştir. 1985 yılında ilk kez aerojeller ile ilgili uluslararası sempozyum Almanya'da gerçekleştirilmiştir. 1990'lı yıllarda ise

günümüzde NASA'nın da kullandığı aerogeller Lawrence Livermore ulusal laboratuvarı tarafından üretilmiştir [183].

3.2.2 Aerogellerin sınıflandırılması

Aerogeller; silika, birkaç ana grup metal oksitler (kalay oksit vb.), metal oksit geçişlerinin çoğu (demir oksit vb.), lantanit ve aktinit metal oksitler, yarı iletken nano yapılar, karbon, metaller (bakır ve altın vb.), biyolojik ve organik polimerler gibi farklı maddelerden elde edilebilirler. Aerogeller, organik ve inorganik olmak üzere iki ana sınıfa ayrılmaktadır.

3.2.2.1 Organik aerogeller

Organik aerogeller resorsinolün (1,3 dihidrokso benzen) formaldehit ile katalizör varlığında sol- jel polimerizasyonu ile elde edilmektedir [185]. Ayrıca organik aerogeller fenol formaldehid, melamin formaldehid, kresol formaldehid, fenol furfuril alkol, poli akrilamidler, poli akrilonitriller, poli akrilatlar, poli siyanüratlar, poli furfural alkol, poliimidler, poli stirenler, poli üreanlar, poli vinil alkol, dialdehid, epoksi, agar agar, agaroz gibi bir çok hammaddeden elde edilebilir.

3.2.2.2 İnorganik aerogeller

Metal alkoksitlerin polikondenzasyonu ile sentezlenen çapraz bağlı ve şeffaf hidrojelardan üretilen aerogeller geleneksel aerogeller olarak da bilinen inorganik aerogellerdir. Silika aerogeller en yaygın kullanıma sahip inorganik aerogellerdir.

Silika aerogellerin özellikleri:

Silika aerogeller kataliz, adsorpsiyon, ısı yalıtımı ve ilaç salınım sistemleri gibi birçok alanda büyük yüzey alanı, geniş gözenek hacmi, düşük yığın yoğunluğu ve düşük ısıl iletkenlik gibi benzersiz özelliklerinden dolayı ilgi görmüştür [186]. Silika aerogellerin temel özellikleri Çizelge 3.7'de verilmektedir.

Çizelge 3.7 Silika aerojellerin genel özellikleri [187], [188]

Özellik	Değeri
Dielektrik sabiti	≈ 1.1
Gözeneklilik (%)	80-99.8
Gözenek çapı (nm)	5-150
Isıl iletkenlik ($\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$)	0.017-0.021
Isıl genleşme katsayısı	$2.0-4.0 \times 10^{-6}$
Kırılma indeksi	1-1.05
Primer parçacık çapı (nm)	2-5
Ses hızı (m s^{-1})	100
Yoğunluk (g cm^{-3})	≈ 0.003
Yüzey Alanı ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	500-1000

Silika aerojellerin gözenek yapısı incelendiğinde mikropor, mezopor ve makropor olmak üzere üç tip gözenek boyutunda gözeneğe sahip olabileceği fakat gözeneklerin çoğunun mezopor aralığında olduğu bilinmektedir. Silika aerogel, gözenek ağının en önemli özelliği açık gözenek yapısında olmasıdır. Bu özelliği ile silika aerojeller filtrelerde ve atık depolama gibi alanlarda kullanılmaktadır [187].

Silika aerojellerdeki katı silika miktarı çok düşük olduğu için aerojeller düşük termal iletim katsayısına sahiptir ve düşük termal enerji iletimi göstermektedir. Bunun nedeni gözenekli yapısı ve nano gözenek boyutudur [187].

Silika aerojeller sentez koşuluna göre hidrofobik veya hidrofilik yapıda olabilmektedir. Aerogel yapısındaki polar grup (silanol, Si-OH) suyu adsorplama eğiliminde olduğu için hidrofiliklik kaynağıdır. Genellikle kurutma işlemi karbondioksit ile düşük sıcaklıkta gerçekleştirildiğinde hidrofilik, süper kritik şartlarda yüksek sıcaklıkta gerçekleştirildiğinde hidrofobik özellikte aerojeller elde edilir. Bu farklılık kurutma prosesi esnasında farklı yüzey gruplarının oluşmasından kaynaklanmaktadır. Jelleşme

veya kurutma basamağında ortama ajan eklemek, kurutma işleminden sonra aerojele yüzey modifikasyon işlemi uygulamak gibi çeşitli işlemlerle aerogelin hidrofobikliği artırılabilir [187].

Silika aerogel sentezi:

Silika aerogel sentezi jelin hazırlanması, yaşlandırılması ve kurutulması olmak üzere üç ana basamakta gerçekleşmektedir. Silika aerogel sol-jel prosesi ile hazırlanır. Sol silika kaynak çözeltisine katalizör eklenerek hazırlanır ve jelleşme gerçekleşir. Hazırlanan jel ana çözeltide yaşlandırılır. Yaşlanma sürecinde jel güçlenir. Kurutma aşamasında ise jelin gözeneklerinde bulunan su uzaklaştırılır. Jel yapısının çökmemesi için kurutma işleminin özel koşullar altında gerçekleştirilmesi gerekmektedir [187].

Silika aerogellerin hazırlanması için genellikle tetrametoksisilan (TMOS), tetraetil ortosilikat (TEOS) ve poliethoksidisiloksanlar gibi pahalı ve zararlı hammaddeler kullanılmaktadır. Özellikle imalat maliyetini azaltılması ve silika aerogellerin ticari olarak üretilmesi için daha ucuz silika kaynaklarının kullanılması gerekmektedir. Bu yüzden, endüstriyel cam suyu, uçucu kül, pirinç kabuğu ve küspe gibi biyokütle külleri düşük maliyetleri ile silika aerogel üretiminde silika kaynağı olarak kullanılabilecek potansiyel adaylar olarak kabul edilmektedir [16], [187]. Ayrıca üretim maliyetini düşürmek için kurutma işlemi süperkritik şartlar yerine subkritik şartlarda ya da ortam basıncında kurutma metotları üzerindeki araştırmalar sürmektedir [187].

3.2.3 Aerojellerin kullanım alanları

Aerogeller diğer malzemelere göre sahip oldukları eşsiz özelliklerinden dolayı çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Aerogellerin özelliklerine göre kullanıldığı alanlar Çizelge 3.8’de verilmektedir. Silika aerogeller termal ve ses yalıtım malzemesi, boyalar için dolgu malzemesi, adsorban, katalizör taşıyıcısı, enjeksiyon ajanı, ince filmler üzerinde nem sensörü, eczacılık ve tarımda taşıyıcı malzeme, akustik bariyer, süperkapasitör, elektronik sistemlerde izolatör, sensör malzemesi, pigment taşıyıcı olmak üzere pek çok alanda kullanılmaktadır [51].

Çizelge 3.8 Aerojellerin özelliklerine göre kullanım alanları [189]

Özellik	Uygulama
Isıl İletkenlik (Şeffaf, yüksek sıcaklık, düşük ağırlık)	Mimari ve cihaz yalıtımı, taşınabilir soğutucular, ulaşım araçları, borular, kriyojenik, uzay araçları ve sondalar, döküm kalıpları
Yoğunluk/gözeneklilik (En hafif sentetik katı, homojen, yüksek yüzey alanı)	Katalizörler, absorban, sensörler, yakıt depolama, iyon değişimi, X-ışını lazerler
Optik (Düşük refraktif indeks, şeffaf)	Cherenkov dedektörleri, hafif optikler, ışık kılavuzları, özel efekt optikleri
Akustik (Düşük ses hızı)	Transdüserler için empedans eşleştirici, aralık bulucu, hoparlörler
Mekanik (Elastik, düşük ağırlık)	Enerji absorplayıcı, hiper hız parçacık tuzağı
Elektriksel (Düşük dielektrik sabiti, yüksek dielektrik dayanımı, yüksek yüzey alanı)	Entegre devre için dielektrikler, vakum elektrotları, kapasitörler

4.1 Kurşun ve Özellikleri

Kurşun insanlar tarafından keşfedilen ilk metallerden biridir [190]. Yeryüzünde rastlanan elementler arasında 34. sırayı alan kurşun periyodik cetvelin (IVA) grubunda olup, atom numarası 82, atom ağırlığı 207.19 olan grimsi yumuşak bir metaldir [191], [192].

Kurşunun bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 4.1’de verilmektedir. Kurşun yumuşaklık, süneklik, düşük erime noktası (327.46°C), kolayca şekillendirilebilme, kısa dalga ışınları geçirmeme ve korozyona karşı direnç gibi eşsiz özelliklere sahip olduğu için endüstride çeşitli alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır [190].

Kurşun en dayanıklısı PbO olmak üzere 5 tipte oksitli bileşik (Pb_2O_3 , PbO_4 , PbO_2 ve Pb_2O) oluşturur. Kurşun bileşiklerinin +2 ve +4 olmak üzere iki oksidasyon basamağı olsa da inorganik bileşiklerde kurşunun oksidasyon basamağı genellikle +2’dir. Çoğu inorganik Pb(II) tuzu suda az çözünür [191].

Çizelge 4. 1 Kurşunun fiziksel ve kimyasal özellikleri [191],[192]

Atomik yarıçap	0.18 nm
Kristal yapısı	Yüzey merkezli kübik
Elektron konfirügasyonu	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^2$
Sembolü	Pb
Valans değeri	2 veya 4
Yoğunluk	11,34 g cm ⁻³
Ergime noktası	327.46°C
Kaynama noktası(1 atm)	1525°C
Elektrik direnci	208 nΩ·m (20°C’de)

4.2 Doğal ve Antropojenik Kaynakları

Kurşun çeşitli mineral kaynaklarına bağlı olarak farklı oranlarda bulunan doğal olarak meydana gelen kararlı dört çeşit izotopa (²⁰⁴Pb, ²⁰⁶Pb, ²⁰⁷Pb and ²⁰⁸Pb) sahiptir [191], [193].

Doğada kurşun genellikle galen (PbS) gibi sülfür minerali ve onun oksitlenmiş ürünleri olan serüsit (PbCO₃) ve anglezit (PbSO₄) mineralleri ile birlikte bulunmaktadır. Bununla birlikte maden atıklarında kalkopirit (FeCuS₂) ve sfalerit (ZnS) gibi sülfür minerallerde kurşuna rastlanmaktadır [194]. Diğer önemli kurşun mineralleri jamesonit (Pb₂Sb₂S₅), jordanit (Pb₄As₂S₇), bulanjerit (Pb₃Sb₂S₆), piromorfit (Pb₅Cl(PO₄)₃), mimemit (Pb₁₀Cl₂(AsO₄)₆) ve vulfenit (PbMoO₄)’dir [192].

Dünya ve Türkiye toplam kurşun rezervi sırasıyla 140 milyon ton ve 3250 ton civarındadır [192].

Kurşun, doğal ve özellikle antropojenik faaliyetler sonucunda açığa çıkarak suda bulunan en toksik kimyasal kirleticiler arasında yer almaktadır [195]. Kurşun madenciliği ve metalurjisi dünya çapında büyük bir sanayi kolu olup yıllık kurşun tüketimi yaklaşık 3 milyon tondur [192], [197]. Kurşun kirliliği depolama pillerinin üretimi, yeraltı haberleşme kablolarının kurşunla izolasyonu, asit metal kaplama, baskı, boyama, pigmentler, kurşunlu seramik ve cam, mühimmat gibi birçok sanayinin atık sularında bulunmaktadır. Endüstriyel atıksular genellikle asidiktir ($\text{pH} = 1.5-6$) ve bu nedenle, geniş bir konsantrasyon aralığı içinde çözünür Pb^{2+} içerir [197]. Atık sanayi sularında bulunan tipik kurşun konsantrasyonlarına bazı örnekler metal kaplama sanayi ($0.02-42 \text{ mg L}^{-1}$) [197], madencilik (15 mg L^{-1}) [198], depolama sızıntı suları ($2-5 \text{ mg L}^{-1}$) [199], ergitme ve rafinasyon ile çeşitli metal üretimi ($0.02-53 \text{ mg L}^{-1}$) [197] ve akü sanayi ($7-2000 \text{ mg L}^{-1}$)'dir [197]. Bu gibi kaynaklardan açığa çıkan yüksek kurşun derişimine sahip atık sular yer altı ve yüzey sularına yani doğaya karışmaktadır [200]. Gıdalar da toprakta doğal olarak bulunan kurşun ile ya da atmosferik serpinti ve pişirme için kullanılan su gibi kurşun kaynakları ile kontamine olmaktadır [197]. Bu nedenle, atık suların boşaltılmadan önce ağır metallerin uzaklaştırılması için arıtım kritik öneme sahip bir sorundur [201]. Amerikan Çevre Koruma Örgütü'ne göre atık sulardaki toksisite eşiği seviyesi 5.0 Pb mg L^{-1} 'dir [198].

4.3 Çevre ve İnsan Sağlığına Etkileri

Arsenik de dahil olmak üzere belki de hiçbir metal kurşun kadar toksik olmadığı için kurşun toksikolojisi yoğun bir şekilde çalışılmıştır [197]. Ağır metallerin çoğu gibi inorganik kurşun atmosferde partiküller halinde bulunan genel bir metabolik zehir ve enzim inhibitörüdür. Organik kurşun ise inorganik kurşundan daha fazla canlı yaşamına etki etmektedir çünkü organik kurşun uçucu olup çoğunlukla gıda maddeleri ve içme suyuna karışmaktadır [202].

Kurşunun vücutta bilinen bir biyolojik işlevi yoktur ve vücuda girdiğinde, geri dönülemez ciddi sağlık sorunlarına neden olduğu bilinmektedir [190]. Kurşun inhalasyon, sindirim, dermal temas (özellikle mesleki maruziyet sonucu) ya da plasenta ile transfer sonucunda absorplanmaktadır [197]. Yetişkinler tarafından yenilen kurşunun %10'u absorplanırken bu oran çocuklarda %53'lere kadar çıkmaktadır [197]. Kurşun absorplandığında ya hızlı bir şekilde biyolojik havuza girerek yumuşak dokularda (akciğer, böbrek, dalak, kan, karaciğer ve kemik iliği) dağılır ya da yavaş bir şekilde

iskelette birikmektedir [203]. Kurşun hematopoietik, renal, sinir ve kardiyovasküler sistemler gibi vücudun hemen hemen tüm büyük organ sistemlerini etkilemekte, yorgunluk, uykusuzluk, asabiyet, eklem ve baş ağrısı, mide bağırsak semptomları gibi kronik semptomlara yol açmaktadır [190], [204]. Dünya Sağlık Örgütü raporuna göre kanda kurşun düzeyinde $10 \mu\text{g dL}^{-1}$ 'lik artış IQ'da 2 puanlık düşmeye yol açmaktadır ve nörotoksik bir metal olarak kabul edilmektedir [205]. Kurşunun biyolojik yarı ömrü kanda 16-40 gün, kemiklerde ise 17-27 yıldır [203]. Amerikan Çevre Koruma Örgütü'ne göre atık sulardaki maksimum kurşun konsantrasyonu 0.006 mg L^{-1} 'dir [206]. Dünya Sağlık Örgütü'ne göre içme suyunda kurşun limiti 0.01 mg L^{-1} 'dir [207].

4.4 Giderim Yöntemleri

Kurşun iyonlarının atık sulardan giderimi için uygulanan geleneksel yöntemler solvent ekstraksiyonu [208], kimyasal çöktürme [209], iyon değişimi [210] ve katı sorbentler ile adsorpsiyondur [211], [212], [213], [214].

Bu metotlar arasında adsorpsiyon maliyet açısından uygun olduğu ve yüksek verimde atık sulardan ağır metal giderimi sağladığı için daha etkili bulunmuştur. Adsorpsiyonun diğer avantajları arasında adsorbanın düşük maliyeti, endüstriyel, biyolojik ve evsel atıkların adsorban olarak kullanımı, diğer metotlara göre kolay kullanılabilirliği, düşük işletme maliyeti, rejenerasyondan sonra adsorbanın yeniden kullanılması, geniş bir pH aralığı içinde ağır metal iyonlarını giderme kapasitesi, çevre dostu oluşu ve teknik olarak uygulanabilirliği sayılmaktadır [207].

ADSORPSİYON

Adsorpsiyon bir ara yüzeyde bir veya birden fazla bileşenin birikmesi ve derişimlerinin artmasıdır. Adsorpsiyon işlemi sıvı-gaz, sıvı-katı, sıvı-sıvı ve katı-gaz gibi herhangi iki ara yüzeyde gerçekleşebilmektedir [215], [216], [217]. Adsorpsiyon işlemi sadece adsorbanın yüzeyinde gerçekleşmektedir. Adsorplanan madde adsorbanın yapısına nüfuz etmez [218]. Sorpsiyon terimi; absorpsiyon ve adsorpsiyonun aynı anda oluştuğu veya birbirlerinden ayırt edilemediği zamanlarda kullanılmaktadır [217]. Adsorpsiyon işleminin tersi yani tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılması “desorpsiyon” olarak adlandırılır [218].

Adsorpsiyon işleminde adsorpsiyonun gerçekleştiği katı yüzey “adsorban”, yüzeyde adsorplanan madde “adsorbat”olarak adlandırılır [215].

Alümina, aktif kömür, bentonit, magnezyum silikat, magnezyum oksit, kaolin, kil mineralleri, salisilik asit, silikajeller, zeolitler gibi geniş gözenekli yüzeye sahip olan adsorbanların adsorplama gücü yüksektir. Adsorban madde, ucuz olmalı, bol miktarda bulunabilmeli, rejenere edilerek tekrar tekrar kullanılabilirmeli, kimyasal reaksiyonlara girmemeli, adsorpsiyon kapasitesi yüksek olmalı ve bir karışımdan belirli bir veya birkaç maddenin ayrılması isteniyorsa bu maddelere karşı seçicilik özelliği göstermelidir [219].

Adsorpsiyon fiziksel adsorsiyon (fizisorpsiyon), kimyasal adsorpsiyon(kemisorpsiyon) ve değişim adsorpsiyonu olmak üzere üç çeşittir. Adsorpsiyondan sorumlu olan çekim kuvvetleri moleküller arası Van der Waals bağları şeklinde ise fiziksel adsorpsiyon, elektrostatik çekim meydana geliyorsa değişim adsorpsiyonu, kimyasal affinite şeklinde ise kimyasal adsorpsiyon gerçekleşir. Fiziksel adsorpsiyon termodinamik olarak

tersiniridir yani adsorplanan moleküllerin adsorban yüzeyinden desorpsiyonu gerçekleşebilir. Bu tip adsorpsiyonda entalpi değişimi çok küçüktür ($5-40 \text{ kJ mol}^{-1}$) yani düşük adsorpsiyon enerjili bir prosesdir [218], [220].

Fiziksel adsorpsiyonun aksine kimyasal adsorpsiyonda adsorbat ile adsorbanın yüzeyinde genellikle kovalent bağ gibi daha güçlü çekim kuvvetleri etkindir [218]. Adsorpsiyon tek tabakalı olarak gerçekleşir ve adsorpsiyon yüzeyde moleküllerin bağlanacağı aktif noktalar bitince sonlanır [219]. Entalpi değişimi fiziksel adsorpsiyona göre daha büyüktür ($40-800 \text{ kJ mol}^{-1}$) [218]. Kimyasal adsorpsiyonun meydana gelmesi için ilave bir aktivasyon enerjisi gerekmektedir. Kimyasal adsorpsiyonda sıcaklık arttıkça adsorpsiyon hızı da artmaktadır.

Değişim adsorpsiyonunda ise zıt elektrik yüklerine sahip adsorplanan madde ile adsorban yüzeyi arasında elektriksel çekim meydana gelmektedir. Küçük çaplı ve elektrik yükü fazla olan iyonlar daha iyi adsorblanırlar [162].

5.1 Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon izotermi; sabit sıcaklıkta adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı veya denge konsantrasyonu arasındaki bağıntıdır [221]. Genellikle adsorpsiyon izotermi; adsorpsiyon enerjisi, adsorbanın kapasitesi ve adsorpsiyonun ne türde olduğu adsorbanın verilen atık suyun arıtımında kullanımının ekonomik olup olmayacağı, adsorblayıcı içindeki adsorbanın ömrü gibi bilgilerin tahmin edilmesini sağlar [222], [223].

Birçok araştırmacı Jaeger ve Erdös tarafından oluşturulan genel bir formülden yola çıkarak farklı izoterm denklemleri geliştirmişlerdir [219]. Adsorpsiyon denge verilerini değerlendirmek üzere en yaygın olarak kullanılan modeller Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich ve Temkin izoterm modelleridir.

5.1.1 Langmuir izotermi

Langmuir adsorpsiyon izotermi, Irving Langmuir tarafından 1916 yılında aktif karbon ile ilgili çalışmalarında katı yüzeyindeki gaz adsorpsiyon fazını tanımlamak üzere türetilmiştir [224]. Langmuir izotermi, adsorbant üzerinde aynı enerjiye sahip sabit sayıda aktif bölge mevcut olup, her aktif bölgenin sadece bir partikül adsorplayacağı kabulüne dayanır. Bu nedenle, adsorpsiyon tek tabakada gerçekleşmekte ve bu

tabakanın doygunluğa ulaşması ile maksimum adsorpsiyonun olacağı kabul edilmektedir [İleri 1993]. Bunun yanı sıra adsorpsiyon dengesi dinamiktir ve yüzeye tutunmuş moleküller arasında etkileşim olmamaktadır [225], [226].

Langmuir adsorpsiyon izotermi model denklemi,

$$q_e = \frac{Q \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (5.1)$$

şeklinde [224]. Burada; b,entalpi ile ilgili Langmuir izotermi sabiti; C_e , adsorpsiyon tamamlandıktan sonra çözeltide kalan madde konsantrasyonunu (mg L^{-1}); q_e , birim adsorban kütlesi başına adsorplanan madde miktarını (mg veya g); Q,maksimum kapasite (Langmuir izoterm sabiti) ifade etmektedir.

Denklem 5.1'deki eşitliğin doğrusallaştırılmasıyla;

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q \cdot b} + \frac{C_e}{Q} \quad (5.2)$$

elde edilir. Deneysel olarak elde edilmiş C_e 'e karşı C_e / q_e değerleri grafiğe geçirildiğinde bir doğru veriyorsa, adsorpsiyonun Langmuir modeline uyduğu söylenebilir. Bu doğrunun eğimi ve eksen kesim noktası Langmuir izoterm sabitlerini (Q, b) vermektedir.

Langmuir izoterminin esas karakteristiğini bulmak için boyutsuz denge sabiti olarak bilinen ayırma faktörü olan (R_L) Webber ve Chakravorti tarafından ifade edilmiştir [227].

$$R_L = \frac{1}{1 + b \cdot C_i} \quad (5.3)$$

Burada; b Langmuir sabitini (L mg^{-1}) ve C_i başlangıç adsorbat konsantrasyonunu (mg L^{-1}) ifade etmektedir. R_L değeri adsorpsiyonun elverişsiz ($R_L > 1$), doğrusal ($R_L = 1$), elverişli ($0 < R_L < 1$) veya tersinmez ($R_L = 0$) olup olmadığını göstermektedir.

5.1.2 Freundlich izotermi

Langmuir adsorpsiyon eşiliğinin dayandığı tek tabaka modelinin aksine çok tabakalı yüzey, heterojen adsorpsiyon ısı ve heterojen yüzey temellerine dayanan Freundlich model denklemi Alman fizikokimyacı Helbert Max Finlay Freundlich tarafından türetilmiştir [228].

Freundlich model denklemi,

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (5.4)$$

şeklindedir. Burada; K_F ve n sırasıyla adsorpsiyon kapasitesini ve şiddetini gösteren sıcaklığa bağlı Freundlich sabitleridir.

Denklem 5.4'deki eşitliğin doğrusallaştırılmasıyla;

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (5.5)$$

elde edilir. Deneysel olarak $\ln C_e$ değerlerine karşı $\ln q_e$ değerleri grafiğe geçirildiğinde bir doğru veriyorsa, adsorpsiyonun Freundlich modeline uyduğu söylenebilir. Bu doğrunun eğim ve kayma değerlerinden sırasıyla n ve K_F değerleri belirlenir. Eğimden hesaplanan $1/n$ değerinin 0-1 arasında olması adsorpsiyon olayının istemli olduğunu göstermektedir. $1/n$ değeri sıfıra yaklaştıkça adsorplayıcı yüzeyinin heterojenliği artmaktadır. Bu değer 1'den küçükse kimyasal sorpsiyon ve 1'den büyükse sorpsiyonda adsorbat moleküllerinin birbirleri ile etkileşim içinde olduğunu ifade etmektedir [229]. Bunun yanı sıra $1/n$ değerinin 1'e çok yakın olması Langmuir izoterm modeline de uyumlu olduğunu işaret eder [230].

5.1.3 Dubinin Radushkevich izotermi

Dubinin Radushkevich (D-R) izotermi homojen yüzey veya sabit sorpsiyon potansiyelinden ise heterojen yüzeyi esas alan, Langmuir izoterm modelinden daha genel bir varsayımdır [231]. Bu izoterm modeli [232],

$$q_e = q_m \cdot e^{-\beta \varepsilon^2} \quad (5.6)$$

$$\varepsilon = R \cdot T \ln (1 + 1/C_e) \quad (5.7)$$

şeklindedir.

Bu eşitlikte; T , mutlak sıcaklık (K); q_e , birim adsorban başına adsorplanan madde miktarını (mg g^{-1}); q_m , 1 g adsorban tarafından adsorplanan madde miktarını (mg g^{-1}); R , gaz sabitini ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$); ε , Polonyi potansiyelini; β , afinite katsayısını (adsorpsiyon enerji sabiti) ifade etmektedir.

Denklem 5.6'daki eşitliğin doğrusallaştırılmasıyla;

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2 \quad (5.8)$$

elde edilir.

Deneyisel olarak $\ln q_e$ değerlerine karşı $\mathcal{E}^2$ değerleri grafiğe geçirildiğinde bir doğru veriyorsa, adsorpsiyonun D-R modeline uyduğu söylenebilir. Bu doğrunun eğim ve kayma değerlerinden sırasıyla β ve q_m değerleri belirlenir.

Ayrıca ortalama adsorpsiyon enerji değeri,

$$E = \frac{1}{(2\beta)^{\frac{1}{2}}} \quad (5.9)$$

şeklinde de ifade edilebilir. Burada E adsorpsiyon enerjisini (kJ mol^{-1}) ifade etmektedir. D-R modelinde hesaplanan adsorpsiyon enerjisi (E), bir mol iyonun çözeltide adsorban yüzeyine geçişi sırasındaki serbest enerji değişimidir. E'nin büyüklüğü, adsorpsiyon mekanizmasının türünü tahmin etmek için kullanılır [233]. Eğer bu değer 8'den küçük ise adsorpsiyonun fiziksel olarak, $8-16 \text{ kJ mol}^{-1}$ arasında ise adsorpsiyonun kimyasal iyon değişimi ile gerçekleştiği söylenebilir [234].

D-R izotermi kolay uygulanma, fiziksel parametrelere dayanma, sıcaklığın etkisini kapsama ve geniş bir konsantrasyon aralığında deneyisel verileri değerlendirmede oldukça yeterli tahminlerde bulunması gibi avantajlara sahiptir [235]. D-R izotermi Gaussian enerji dağılımıyla adsorpsiyon mekanizmasını belirlemektedir fakat düşük basınçlarda Henry kanununa uymamaktadır [236].

5.1.4 Sips İzotermi

Sips izotermi, Freundlich denkleminde artan konsantrasyon ve basınçla adsorplanan miktarın artması ile ilgili problemin fark edilmesiyle Langmuir ve Freundlich izotermlerinin kombinasyonu olarak heterojen yüzeylerdeki adsorpsiyonu tarif etmek için türetilmiştir [237], [238]. Sips izoterm modeli; yüksek adsorbat konsantrasyonlarında tek tabaka adsorpsiyon kapasitesini tahmin ederek Langmuir izoterm modelini, düşük adsorbat konsantrasyonlarında Freundlich izoterm modelinin karakteristik özelliklerini yansıtmaktadır [238].

Sips model denklemi,

$$q_e = \frac{q_{ms} \cdot K_s \cdot C_e^{ms}}{1 + K_s C_e^{ms}} \quad (5.10)$$

şeklinde [239]. Burada; C_e , denge konsantrasyonunu (mg L^{-1}); K_s , Sips izoterm modeli sabitini (L g^{-1}); ms , model katsayısını; q_{ms} , Sips maksimum sorpsiyon

kapasitesini (mg g⁻¹); q_e , birim adsorban kütlesi başına adsorplanan madde miktarını (mg g⁻¹) ifade etmektedir.

5.1.5 Redlich-Peterson (R-P) izotermi

Redlich-Peterson izotermi; Langmuir ve Freundlich izotermilerinin karakteristik özelliklerini yansıtan, düşük konsantrasyonlarda Langmuir izotermi ve yüksek konsantrasyonlarda Freundlich izotermi gibi davranan izoterm tipidir [238]. Redlich-Peterson izotermi,

$$q_e = \frac{K_{RP}C_e}{1 + \alpha_{RP}C_e^{\beta_{RP}}} \quad (5.11)$$

şeklinde ifade edilir [240]. Burada, α_{RP} ve K_{RP} Redlich Peterson izoterm sabitleri, β_{RP} ise 0-1 arasında değişen model parametresidir.

5.1.6 Toth izotermi

Toth izoterm modeli, Langmuir izoterm modelini iyileştirmek için geliştirilen bir ampirik modeldir [241] ve şu şekilde ifade edilir:

$$q_e = \frac{q_{mT}.C_e}{\left(\frac{1}{K_T} + C_e^{mT}\right)^{\frac{1}{mT}}} \quad (5.12)$$

Burada; K_T , Toth model sabitini; m_T , Toth model katsayısını; q_{mT} , Toth maksimum adsorpsiyon kapasitesini (mg g⁻¹); C_e , denge konsantrasyonunu (mg L⁻¹); q_e , birim adsorban kütlesi başına adsorplanan madde miktarını (mg g⁻¹) ifade etmektedir.

5.2 Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyon termodinamiği, yaygın olarak adsorpsiyon ile ısı etkilerinin analizi için kullanılmaktadır.

5.2.1 Gibbs serbest enerjisi (ΔG°), entalpi (ΔH°) ve entropi (ΔS°) hesaplamaları

Termodinamik tahminler, adsorpsiyon prosesinin kendiliğinden gerçekleşip gerçekleşmediğini ve endotermik ya da ekzotermik olduğunu anlamak için gereklidir. Bu amaçla Gibbs serbest enerjisi (ΔG°), entalpi (ΔH°) ve entropi (ΔS°) hesaplamaları yapılmaktadır. Adsorpsiyon entalpisi, adsorpsiyon termodinamiğinde adsorbat molekülleri ile adsorban yüzeyi arasındaki bağın kuvvetini açıklayan önemli bir

parametre olarak karşımıza çıkmaktadır [242]. Bir reaksiyon sabit basınç altında gerçekleşiyorsa entalpi değeri adsorpladığı ısıya eşittir. Entalpi değişimi pozitif işaretli ise reaksiyon endotermik, negatif işaretli ise reaksiyon ekzotermiktir [243], [244].

Entropi bir sistemin kaos derecesi olarak tanımlanır [245]. Entropi değişimi adsorbanın adsorbata karşı afinitesi ile ilgili bilgi verir. Entropi değişiminin pozitif değeri adsorbata bazı yapısal değişikliklerin olduğunu ve katı/sıvı arayüzeyinde adsorpsiyon süresinde düzensizliğin arttığını gösterir [246].

Gibbs serbest enerjisi reaksiyonun kendiliğinden gerçekleşebilirliğinin tespitinde kullanılan termodinamik parametredir. Reaksiyondaki itici güç olan Gibbs serbest enerjisi (ΔG°), pozitif işaretli ise reaksiyon endotermik, negatif işaretli ise reaksiyon ekzotermiktir [242].

Termodinamik parametreler olan Gibbs serbest enerjisi (ΔG°), entalpi (ΔH°) ve entropi (ΔS°) aşağıdaki eşitlikler kullanılarak hesaplanır:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (5.13)$$

$$K = \frac{(C_i - C_e)}{C_e m} V \quad (5.14)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (5.15)$$

K değeri Langmuir denkleminde elde edilen adsorpsiyon katsayısıdır ve adsorbatın çözelti-adsorban fazlarındaki denge konsantrasyonlarını ifade eder [234]. Denklemden (5.13); C_i başlangıç konsantrasyonunu (mg L^{-1}); C_e , denge konsantrasyonunu (mg L^{-1}); m, adsorban miktarını (mg) ve V, çözelti hacmini (mL) gösterir.

Denklemden (5.12); T, mutlak sıcaklığı (K); R, gaz sabitini ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) ve ΔG° ($\text{kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) Gibbs serbest enerjisi değişimini ifade eder.

Eşitlikte (5.14); ΔH° , standart entalpi (kJ mol^{-1}) ve ΔS° ise standart entropi ($\text{kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) değişimini ifade eder.

Standart entalpi ve entropi eşitlik 5.13 ve 5.15'in birleştirilmesiyle elde edilen Van't Hoff denkleminde (6.15) hesaplanır:

$$\ln K = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (5.16)$$

Adsorpsiyon prosesinin standart entalpi değişimi ve standart entropi değişimi değerleri $1/T$ 'ye karşı çizilen $\ln K$ grafiğinden elde edilen doğrunun sırasıyla eğimi ve kesim noktasından hesaplanabilir.

5.2.2 Aktivasyon enerjisi

Genelde kimyasal reaksiyonların hızı sıcaklıktaki artış ile artmaktadır. Belli bir aralıkta hız sabitlerinin sıcaklığa bağlı değişimi Arrhenius bağıntısı ile hesaplanır [247]:

$$k = A_0 e^{-E_a / RT} \quad (5.17)$$

Denklemden (5.17); A_0 reaksiyon için frekans faktörünü; E_a aktivasyon enerjisini ($J \text{ mol}^{-1}$); k , adsorpsiyon hız sabitini; T , mutlak sıcaklığı (K) ve R , gaz sabitini ($8.314 J \text{ mol}^{-1} K^{-1}$) göstermektedir.

Bir reaksiyonun başlayabilmesi için reaksiyona giren bileşenlerin sahip olması gereken minimum enerji miktarı olan aktivasyon enerjisi [248] 5.17 nolu denklemin logaritmik formu kullanılarak hesaplanabilir:

$$\ln k = \ln A_0 - \frac{E_a}{RT} \quad (5.18)$$

Aktivasyon enerjisi, $1/T$ değerlerine karşı çizilen $\ln k$ değerleriyle elde edilen doğrunun eğiminden hesaplanır. Aktivasyon enerjisinin büyüklüğü adsorpsiyonun fiziksel ya da kimyasal adsorpsiyon şeklinde gerçekleştiğinin göstergesidir. Fiziksel adsorpsiyonda enerji ihtiyacı küçük olduğu için E_a 5-40 kJ mol^{-1} 'den daha büyük değildir [249]. Eğer aktivasyon enerji değeri 17-21 kJ mol^{-1} arasında ise reaksiyon film difüzyonu, 21-42 kJ mol^{-1} aralığında ise partikül içi difüzyonu hakimdir [250]. Kimyasal adsorpsiyonda ise E_a 40-800 kJ mol^{-1} arasındadır [249].

5.2.3 İzosterik adsorpsiyon ısısı

İzosterik adsorpsiyon ısısı; sabit miktarda adsorplanan adsorbat için belirlenen adsorpsiyon ısısı olarak tanımlanmaktadır. Adsorpsiyon prosesinin karakterizasyonu ve optimizasyonu için gerekli parametrelerin başında gelir. Ayrıca yüzey enerjik heterojenliği hakkında bilgi verir [251]. İzosterik adsorpsiyon ısısı Clausius-Clapeyron eşitliği kullanılarak hesaplanır:

$$\frac{d(\ln C_e)}{dT} = \frac{\Delta H_x}{RT^2} \quad (5.19)$$

Denklemden; C_e , çözeltideki adsorbat denge konsantrasyonunu (mg L^{-1}); ΔH_x izosterik adsorpsiyon ısısını (kJ mol^{-1}); T , mutlak sıcaklığı (K) ve R , gaz sabitini ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) göstermektedir.

Denklemin 5.19 nolu denklemin logaritmik formu:

$$\ln C_e = -\left(\frac{\Delta H_x}{R}\right) \frac{1}{T} + K \quad (5.20)$$

şeklindedir. İzosterik adsorpsiyon ısısı, birim miktarda adsorplanan adsorbat miktarları için $1/T$ 'ye karşı çizilen $\ln C_e$ grafiğinin eğiminden hesaplanır. İzosterik adsorpsiyon ısısının büyüklüğü adsorpsiyonun türü hakkında bilgi verir. Fiziksel adsorpsiyonda ΔH_x 80 kJ mol^{-1} 'ün altında iken; kimyasal adsorpsiyonda bu değer $80\text{-}400 \text{ kJ mol}^{-1}$ arasında değişir [251].

5.3 Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiği, adsorbanın performansını değerlendirmek ve adsorpsiyon mekanizmasını anlamak için büyük öneme sahiptir. Adsorpsiyon reaksiyonlarını ve difüzyon prosesini anlamak için geliştirilen birçok matematiksel model deneysel verilere uygulanmaktadır [252].

5.3.1 Yalancı birinci dereceden adsorpsiyon kinetiği

Adsorpsiyon hızı ile adsorpsiyon kapasitesi arasında ilişki kuran ilk model olarak bilinen yalancı (pseudo) birinci dereceden hız bağıntısı Lagergren (1898) tarafından türetilmiştir. Bu bağıntı :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 \cdot (q_e - q_t) \quad (5.21)$$

şeklindedir. Burada; q_e , denge anındaki kapasiteyi (mg g^{-1}); q_t , t anındaki kapasiteyi (mg g^{-1}); k_1 , birinci derece hız sabitini (dk^{-1}) göstermektedir [252]. Eşitlik (5.21) sınır koşullarına göre ($t=0$ 'da $q_t=0$ ve $t=t$ 'de $q_t=q_t$) integre edilirse:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \left(\frac{k_1}{2.303}\right) \cdot t \quad (5.22)$$

elde edilir. Yalancı birinci derece hız sabiti (k_1), t 'ye karşı çizilen $\log(q_e - q_t)$ grafiğinin eğiminden hesaplanır.

5.3.2 Yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon kinetiği

Ho ve McKay tarafından 1995 yılında tanımlanan yalancı ikinci dereceden kinetik modeli adsorban ile adsorbat molekülleri arasında kimyasal sorpsiyonun gerçekleştiğini varsayar [253]. Bu bağıntı:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 \cdot (q_e - q_t)^2 \quad (5.23)$$

şeklinde ifade edilmektedir. Eşitlikte; k_2 , ikinci dereceden hız sabitini ($g \text{ mg}^{-1} \text{ dk}^{-1}$) göstermektedir. Eşitlik (5.23) sınır koşullarına göre ($t=0$ 'da $q_t=0$ ve $t=t$ 'de $q_t=q_t$) integre edilirse:

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 \cdot t \quad (5.24)$$

bağıntısı elde edilir. Denklem lineer hale getirildiğinde;

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (5.25)$$

şeklinde yazılır. İkinci mertebeden adsorpsiyon hız sabitini belirlemek için, (5.25) eşitliğinden yararlanılarak zamana karşı t/q_t değerleri grafiğe geçirilerek elde edilen doğrunun eğimi $1/q_e$ i, y ekseninin kesim noktası $1/(k_2 \cdot q_e^2)$ i verir. Başlangıç sorpsiyon hız sabiti ($h, \text{mg g}^{-1} \text{ dk}^{-1}$) değeri aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanır:

$$h = k_2 q_e^2 \quad (5.26)$$

5.3.3 Partikül içi difüzyon modeli (Weber- Morris modeli)

Weber ve Morris tarafından geliştirilen partikül içi difüzyon modeli aşağıdaki gibi ifade edilmektedir:

$$q_t = k_i t^{0.5} + C \quad (5.27)$$

Bu eşitlikte; k_i , hücre içi difüzyon hız sabitini ($\text{mg g}^{-1} \text{ dak}^{-0.5}$); C, adsorban ile adsorbat arasında oluşan tabakanın kalınlığı hakkında bilgi veren bir sabiti ifade etmektedir [254]. Hücre içi difüzyon hız sabiti (k_i), q_t 'nin $t^{0.5}$ 'e karşı çizilen grafiğinin eğiminden hesaplanır. Sınır tabakası kalınlığı (C) ise kesim noktası değerine eşittir. Partikül içi difüzyon katsayısı ($D, \text{m}^2 \text{ dk}^{-1}$) Fick kanunu kullanılarak hesaplanır:

$$F(t) = \left[1 - \exp \left(- \frac{\pi^2 D^2 t}{r_o^2} \right) \right]^{0.5} \quad (5.28)$$

Eşitlikte; $F(t)$, $(C_i - C_t)/(C_i - C_e)$ oranını ve r , partikül yarıçapını göstermektedir [255].

5.3.4 Elovich modeli

Zeldowitsch tarafından 1934 yılında kimyasal adsorpsiyonu açıklamak için geliştirilen Elovich kinetik modeli:

$$\frac{dq}{dt} = \alpha e^{-\beta q_t} \quad (5.29)$$

şeklindedir [256]. Eşitlikte; α , başlangıç sorpsiyon hızını ($\text{mg g}^{-1} \text{dk}^{-1}$); β , kimyasal sorpsiyon için gerekli yüzey aktivasyon enerjisini (g mg^{-1}) göstermektedir. Eşitlik (5.29) sınır koşullarına göre ($t=0$ 'da $q_t=0$ ve $t=t$ 'de $q_t=q_t$) düzenlenirse:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (5.30)$$

bağıntısı elde edilir. β ve α sabitleri $\ln(t)$ 'e karşı çizilen q_t doğrusunun sırasıyla eğim ve kesim noktasından elde edilir [250].

KONU İLE İLGİLİ LİTERATÜR İNCELEMESİ**6.1 Doğal Silika Kaynaklarından Zeolit NaA Üretimi**

Tan vd. [257], pirinç kabuğu külünden ekstrakte ettikleri silikayı kullanarak geleneksel hidrotermal yöntem ile zeolit NaA ve NaY'yi başarılı bir şekilde üretmişlerdir. Pirinç kabuğunun 750°C sıcaklıkta 6 saat süre ile yakılması ile %92 silika içeriğine sahip kül elde edilmiştir. Bu çalışmada pirinç kabuğu külünün ucuz bir silika kaynağı olarak ticari kimyasal maddeler yerine zeolit sentezinde kullanılabileceği belirtilmiştir.

Azizi ve Yousefpour [8], İran'ın Fajr bölgesinden topladıkları pirinç kabuklarını 600°C sıcaklıkta yakarak elde ettikleri külden %97 saflıkta silika ekstrakte etmişlerdir. Bu silikayı kullanarak geleneksel ve mikrodalga destekli hidrotermal yöntem ile zeolit NaA ve analsim üretmişlerdir. Farklı yöntemler kullanılarak gerçekleştirilen üretimlerde elde edilen zeolitlerin XRD piklerinin aynı olduğunu fakat mikrodalga destekli hidrotermal yöntem kullanıldığında zeolitlerin parçacık boyutlarının geleneksel yöntem ile elde edilenlere göre daha küçük olduğunu tespit etmişlerdir.

Petkowicz vd. [9], hidrotermal yöntem ile $3.1\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : 1.9 \text{SiO}_2 : 128 \text{H}_2\text{O}$ kompozisyonuna sahip zeolit NaA sentezlemek için doğal silika kaynakları olan krisotil ve pirinç kabuğu maddelerini kullanmışlardır. Pirinç kabuklarını; asit ile muamele etmeden ve %3 (v/v) HCl çözeltisi ile 2 saat boyunca 100°C sıcaklıkta muamele ettikten sonra 100°C sıcaklıkta kurutup 600°C sıcaklıkta kalsinasyon işlemi uygulayarak kullanmışlardır. Asit ile muamele ettikleri pirinç kabuğundan ürettikleri zeolit A'nın yüzey alanı $9.5 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, işlem görmemiş pirinç kabuğundan elde edilen zeolit A'nın yüzey alanı $3.6 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ olarak tespit edilmiştir. Ayrıca ticari pirojenik silika kullanılarak

üretilen zeolit A'nın yüzey alanı $10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ olarak saptanmıştır. Doğal silika kaynakları kullanılarak üretilen zeolitlerin yüzey alanlarının daha küçük oluşunun yapılarında bulunan az miktardaki demir gibi safsızlıkların zeolit oluşumu sırasında reaksiyonları yeniden düzenleyerek etkileyebileceğinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Elde edilen zeolitlerin %98-100 oranında kristal yapıda oldukları tespit edilmiştir.

Shoumkova ve Stoyanova [4], pirinç kabuğundan direk ekstrakte ettikleri silikayı kullanarak zeolit NaA sentezlemişlerdir. Pirinç kabuklarından silika ekstraksiyonu, refluks sistemi kullanılarak 7 saat boyunca %10 sodyum hidroksit çözeltisi ile kaynatılarak gerçekleştirilmiştir. Böylelikle pirinç kabuğunun yakılarak pirinç kabuğu külüne dönüştürme basamağına gerek kalmamıştır. Sentezlenen zeolit NaA örneklerinin yüksek oranda kristalin, saf ve beyaz oldukları tespit edilmiştir.

Azizi vd. [1], arpa kabuğu külünden %80 saflıkta silika ekstrakte ederek, düşük sıcaklıkta herhangi bir organik katkı maddesi kullanmadan nanozeolit LTA üretmişlerdir. Zeolit kristalizasyonuna ısıtma süresi (14-20 saat), reaksiyon sıcaklığı ($30 - 70^\circ\text{C}$), $x\text{Na}_2\text{O}/y\text{SiO}_2/1\text{Al}_2\text{O}_3/200\text{H}_2\text{O}$ kompozisyonunda x; 9'dan 12'e ve y; 1'den 2'ye değişirken $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ve $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ mol oranlarının etkisi araştırılmıştır. Reaksiyon sıcaklığı arttıkça, zeolit kristallerinin parçacık boyutunda artış gerçekleştiği gözlenmiştir. Parçacık boyutu en küçük olacak şekilde nanozeolit elde etmek için optimum değerlerin sırasıyla 18 saat, 40°C , 1.5 ve 6 şeklinde olması gerektiği bulunmuştur. Bu şartlar altında sentezlenen zeolitın spesifik yüzey alanının $59.85 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ve parçacık boyutunun 54 nm olduğu tespit edilmiştir.

Gougazeh ve Buhl [258], hammadde olarak %53.86 silika içeriğine sahip doğal Ürdün kaolin mineralini kullanarak 100°C 'de 20 saat süre ile hidrotermal transformasyonla zeolit NaA sentezlemişlerdir. Sentezlenen zeolit numuneleri XRD ile incelendiğinde doğal kaolinden gelen quartz fazda safsızlıkların bulunduğu ve zeolitın ana bileşen olarak zeolit NaA, minor bileşen olarak hidroksisodalit ve quartzdan oluştuğu tespit edilmiştir. Bu çalışmada, kaolinin endüstriyel zeolit NaA üretiminde ucuz ve uygulanabilir bir hammadde olarak kullanılabileceği bildirilmiştir.

6.2 Doğal Silika Kaynaklarından Silika Aerojel Üretimi

Li ve Wang [13], pirinç kabuğu külü silikası kullanarak sol-jel yöntemini takiben atmosferik kurutma işlemi uygulayarak silika aerojel üretmişlerdir. Silika aerojel sentezi

sırasında ortama az miktarda tetraetil ortosilikat eklenmiştir. Silika aerogelin gözenek yapısının eklenen tetraetil ortosilikat miktarına bağlı olarak değiştiği tespit edilmiştir. Elde edilen silika aerogelin mezoporlu olduğu, gözeneklerin 5-60 nm aralığında değiştiği, BET yüzey alanının $500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, gözenek hacminin $3.31 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ olduğu tespit edilmiştir.

Tadjarodi vd. [15], pirinç kabuğu külünden nanogözenekli silika aerogel elde etmişlerdir. Ortama az miktarda tetraetil ortosilikat ekledikten sonra distile suyun ardından etanol ile yıkama işlemi uygulayarak atmosferik kurutma işlemi ile son ürün elde edilmiştir. Silika aerogelin yüzey alanı $315 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, gözenek hacmi $0.78 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, ortalama gözenek boyutu 9.8 nm, yığın yoğunluğu 0.32 g cm^{-3} olarak saptanmıştır.

Nayak ve Bera [259], pirinç kabuğu külü silikası kullanarak sol-jel yöntemini takiben atmosferik kurutma işlemi uygulayarak silika aerogel elde etmişlerdir. Alkali şartlarda pirinç kabuğu külünden sodyum silikat çözeltisini nitrik asit ile nötralize ederek silika jel oluşturduktan sonra aerogel elde etmek için gözeneklerde bulunan su etanol ile uzaklaştırılmıştır. Ardından elde edilen alkojel tetraetil ortosilikat/etanol çözeltisi içinde yaşlandırılmıştır. Kurutma işleminden önce tetraetil ortosilikat/etanol çözeltisi, n-heptan ile değiştirilmiştir. Silika aerogelin özellikleri incelendiğinde düşük yoğunluklu (0.67 g cm^{-3}), yüksek oranda gözenekli (%80), toplam gözenek hacminin $3.1 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ve yüzey alanının $273 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ olduğu tespit edilmiştir.

Nazriati vd. [16], küspe külü silikası kullanarak silika aerogel üretmişlerdir. Silika aerogelin yüzey özelliklerindeki değişime yaşlanma sırasında kullanılan çözücünün tipi ve silanlama ajanı ile silika kaynağının karışma zamanı olmak üzere çeşitli proses parametrelerinin etkisi incelenmiştir. Yaşlandırma işlemi sırasında hekzan yerine su kullanıldığında daha yüksek yüzey alanına sahip silika aerojeller elde edilmiştir. En yüksek yüzey alanına ($1114 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) sahip silika aerogel su ortamında yaşlandırılarak ve 1:0.03:0.06 oranında silisik asit: trimetilklorosilan: heksametildisilazan kullanılarak elde edilmiştir.

6.3 Zeolit ile Kurşun Giderimi

Rasouli vd. [260], yaklaşık 10 nm parçacık boyutuna sahip nano zeolit X ile kesikli sistemde kurşun giderimini incelemişlerdir. Adsorban miktarı, başlangıç çözeltisinin pH'sı, temas süresi, başlangıç kurşun konsantrasyonu ve sıcaklık gibi parametrelerin

zeolit üzerine kurşun adsorpsiyonuna etkisini araştırmışlardır. Maksimum adsorpsiyon verimi için gerekli koşulların 100 dakikada, pH 3.5-5, adsorban miktarı 1.5 g L^{-1} , adsorbat konsantrasyonu 15 mg L^{-1} ve 318 K sıcaklık şeklinde olduğu tespit edilmiştir. Deneysel verilerin en iyi yalancı ikinci dereceden model ile korelasyon sağladığı ve dengeye ulaşma zamanının 100 dakika olduğu belirtilmiştir. Optimum şartlarda zeolit X'in Pb^{2+} adsorpsiyon kapasitesi 909.09 mg g^{-1} olarak bulunmuştur.

Ali vd. [7], yaptıkları çalışmada hidrotermal koşullar altında pirinç kabuğu külünden zeolit ZSM-5 sentezlemişlerdir. Sentezlen ZSM-5'i tetrapropilamonyum bromür, n-propil amin, tetrabütillamonyum bromür ve setiltrimetil amonyum bromür yüzey aktif maddelerini kullanarak modifiye etmişlerdir. Tetrapropilamonyum bromür ile modifiye edilen zeolit modifiye edilmeyen ve diğer yüzey aktif maddelerle modifiye edilen zeolite göre daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu tespit etmişlerdir. Tetrapropilamonyum bromür ile modifiye edilen zeolit sulu süspansiyon (10 g L^{-1}) içinde 50-140 ppm kurşun içeren çözeltilerden kurşunu %85'e kadar adsorplamıştır.

Payne ve Abdel-Fattah [261], adsorban olarak aktif karbon, doğal zeolit (klinoptilolit ve şabazit) ve sentetik zeolit (fajusit ve linde tip A) kullanarak sulu çözeltilerden kurşun giderimini çalışmışlardır. Adsorpsiyonun önemli ölçüde pH'dan etkilendiği tespit edilmiştir. Zeolit reaksiyonlarının spontan ve endotermik olduğu belirlenmiştir. Kurşun iyonu adsorpsiyonunda en iyi adsorbanın fajusit olduğu tespit edilmiştir. Diğer adsorbanların adsorpsiyon kapasitesi ise şabazit > klinoptilolit > linde tip A > aktif karbon şeklindedir.

Zou vd. [262], manganez oksit kaplı zeolit ile kesikli sistemde sentetik çözeltilerden bakır ve kurşun giderimi üzerine pH, temas süresi, sıcaklık ve başlangıç konsantrasyonu gibi deney koşullarının etkisini araştırmışlardır. Zeolitin manganez oksit ile kaplandıktan sonra yüzey alanının 24.87 'den 28.23 'e m^2g^{-1} 'e yükseldiği Pb(II) adsorpsiyonu sonrasında ise $27.56 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 'e düştüğü tespit edilmiştir. Cu(II) adsorpsiyonu pH 2'den 6.5'e doğru arttıkça, Pb(II) adsorpsiyonu ise pH 1.75'den 3.5'e doğru arttıkça artmıştır. Adsorban miktarı 1 gL^{-1} 'den 8 gL^{-1} 'e doğru arttıkça Cu(II) ve Pb(II) adsorpsiyonun sırasıyla %30'dan %85'e ve %50'den %100'e çıktığı saptanmıştır. Cu (II) ve Pb (II) denge adsorpsiyon kapasitelerinin 288-318 K sıcaklık aralığında artan sıcaklık ile arttığı için adsorpsiyon prosesinin endotermik olduğu belirlenmiştir. Cu (II)

ve Pb (II) iyonlarının adsorpsiyon davranışının yaklaşık olarak Langmuir ve Redlich-Peterson denklemleri ile açıklanabileceği belirtilmiştir.

Uçucu külden farklı zeolitler (fajusit, sodalit ve zeolit A) üreterek asit maden drenajı atık suyundan civa ve kurşun giderimi Somerset vd. [263] tarafından araştırılmıştır. Yapılan çalışmada, atık suya eklenen sentezlenen zeolitlerin dozunun 5–20 g L⁻¹'e doğru arttıkça, kurşun ve civa giderim miktarlarının arttığı tespit edilmiştir. Sentezlenen zeolitlerin atık sudaki kurşun ve civa konsantrasyonunu sırasıyla %95 ve %30 oranında azalttığı belirlenmiştir.

Rios vd. [264], doğal klinker, uçucu kül, doğal klinker ve uçucu külden sentezlenen zeolitleri (fajusit ve filipsit) kullanarak asit maden drenajından bakır, kurşun, çinko, nikel, krom, demir ve arsenik adsorpsiyonunu incelemiştir. Bu çalışmada pH'nın kontaminantların gideriminde çok önemli bir rol oynadığı belirlenmiştir. En etkili adsorbanın doğal klinkerden elde edilen fajusit olduğu ve metal gideriminde Fe > As > Pb > Zn > Cu > Ni > Cr şeklinde seçici olduğu tespit edilmiştir. Ancak, adsorbanların asit maden drenajının temizlenmesinde daha etkin kullanımı için biraz daha ayrıntılı deneylerin tasarlanması ve yürütülmesinin gerekli olduğu belirtilmiştir.

Bışkup ve Subotić [265], sodyum klorür ile modifiye ettikleri zeolit 4A (1.087 Na₂O·Al₂O₃·1.99 SiO₂·4.56 H₂O) ile kurşun iyonlarının giderimi üzerine farklı faktörlerin etkisini araştırmışlardır. İncelenen tüm durumlarda, değişim dengesine 30 dakikadan az sürede ulaşılmıştır. Termodinamik denge sabit değeri K_a(Pb)'in sıcaklığa bağlı olmadığı saptanmıştır. Fiziksel anlamda Gibbs serbest enerjisinin negatif oluşunun ve artan sıcaklık ile azalmasının zeolit A'nın kurşun iyonuna yüksek afinite göstermesi ile ilgili olduğu belirtilmiştir.

Uçucu külden sentezlenen kankrinit tipi zeolit ile sudan kurşun, bakır, nikel, kobalt, demir ve çinko adsorpsiyon mekanizması, dengesi ve kinetiği Qiu ve Zheng [266] tarafından incelenmiştir. Sentezlenen zeolit maksimum değişim seviyesi Pb²⁺ (2.530 mmol g⁻¹) > Cu²⁺ (2.081 mmol g⁻¹) > Zn²⁺ (1.532 mmol g⁻¹) > Co²⁺ (1.242 mmol g⁻¹) > Zn²⁺ (1.154 mmol g⁻¹) şeklinde olduğu görülmüştür. Literatürdeki diğer çalışmalarla karşılaştırıldığında sentezlenen zeolit doğal ve zeolit NaP1, zeolit NaY, zeolit A gibi sentetik zeolitlerden daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu tespit edilmiştir. Bunun da kankrinit tipi zeolit yüksek katyon değiştirme kapasitesi ve uygun gözenek boyutu ile ilişkili olduğu şeklinden belirtilmiştir. Yalancı birinci

dereceden kinetik denklğine uyduğu için iyon değişim süreçlerinin difüzyon kontrollü olduğu anlaşılmıştır.

6.4 Silika Aerojel ile Kurşun Giderimi

Pouretedal ve Kazemi [31], sodyum silikat çözeltisi ($\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 1:3.3$) kullanarak elde ettikleri silika arojeli merkaptopropil trimetoksisilan ile modifiye ederek sulu çözeltiden Cu^{2+} , Cd^{2+} ve Pb^{2+} iyonlarının gideriminde kullanmışlardır. Modifiye edilen silika arojelin yüzey alanının $387.9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, gözenek hacminin $0.4561 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ve ortalama gözenek çapının 3.89 nm olduğu tespit edilmiştir. Kurşun giderimi için optimum şartlar 30 dk adsorpsiyon süresi, 0.05 g adsorban miktarı ve çözelti pH'sı 6 olarak belirlenmiştir. Denge verilerinin Langmuir ve Freundlich izoterm modeline uyduğu ve kurşun adsorpsiyon kapasitesinin 250.0 mg g^{-1} olduğu saptanmıştır.

Amino propil trietoksisilan ile modifiye edilen silika arojellerin kurşun ve kadminyum iyonlarının adsorpsiyonuna pH, temas süresi, adsorbat konsantrasyonu ve adsorban dozu gibi parametrelerin etkisi Faghihian vd. [32] tarafından araştırılmıştır. Kurşun için 48 saat sonunda pH 6'da maksimum adsorpsiyon kapasitesine (45.45 mg g^{-1}) ulaşılmıştır. Adsorpsiyon izotermi silika arojeller ile metal iyonlarının adsorpsiyonunun Langmuir ve Freundlich izoterm modeline uyduğunu göstermektedir.

ZEOLİT ÜRETİM DENEYLERİ

7.1 Hammadde

Zeolit NaA ve silika aerogel üretiminde silika kaynağı olarak Marmara Bölgesi'ndeki Doruk Marmara Un Sanayi A.Ş.'den alınan buğdaykabukları kullanıldı.

7.2 Kimyasal Maddeler

Bu çalışmada, Sigma-Aldrich markalı (Steinheim, Almanya), analitik saflıkta hidroklorik asit (HCl), hidroflorik asit (HF), kurşun (II) nitrat, nitrik asit (HNO₃), sodyum aluminat, sodyum hidroksit (NaOH), sodyum klorür (NaCl) ve sülfürik asit (H₂SO₄), Merck markalı etanol, n-heptan ve tetraetil ortosilikat (TEOS) kullanıldı.

Üretilen zeolit numunesinin yapısal ve fonksiyonel özelliklerini karşılaştırmak amacıyla, ticari aktif zeolit A numunesi kullanıldı.

7.3 Cihazlar

Üretim ve karakterizasyon çalışmalarında aşağıda belirtilen laboratuvar ekipmanları ve analiz cihazları kullanıldı.

- Atomik absorpsiyon spektrofotometresi (Agilent 240FS AA Fast Sequential)
- Azot adsorpsiyonu yüzey karakterizasyon cihazı (NOVA 2200e Quantachrome)
- Etüv (BINDER FD 240, Almanya)
- FT-IR (SHIMADZU IR Prestige 21, Amerika)
- Hassas terazi (Sartorius MSA224S-000-DA)
- Havalı kurutucu (Elektromag M420P)

- ICP (Perkin Elmer Optical Emission Spectrometer Optima 2100 DV, Amerika)
- Kül fırını (Nüve 120, Türkiye)
- Manyetik karıştırıcı (IKA C-MAG HS7)
- Mikrodalga çözme (CEM MARS5)
- Otomatik pipet (Eppendorf Research Plus, Almanya)
- pH metre (METTLER TOLEDO Seven Multi)
- Saf su cihazı (Millipore Elix Advantage A10, Fransa)
- Santrifüj (Eppendorf 5810 R)
- Taramalı elektron mikroskobu (JEOL JSM-7600 F)
- XRD (X'Pert PRO PANalytical, Hollanda)
- XRF (PANalytical Minipal 4, Hollanda)
- Yüzey kaplama (Emitech K 550X Sputter Coater)

7.4 Buğday Kabuğunun Safsızlıklarının Uzaklaştırılması

Buğday kabukları kum, toz gibi safsızlıkların uzaklaştırılması amacıyla birkaç kez saf su ile yıkandı ve ortam şartlarında kurutuldu.

Kısmen saflaştırılmış buğday kabukları minor safsızlıklardan kurtulmak amacıyla 1M HCl çözeltisiyle 6 saat boyunca manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak kaynatıldı. Daha sonra buğday kabukları süzülerek asitten arındırılana kadar saf su ile defalarca yıkandı. Yıkama işlemi sonrasında buğday kabukları 105°C etüvde bir gece boyunca kurumaya bırakıldı. Aynı işlem 3M HCl çözeltisi kullanılarak da gerçekleştirildi.

7.5 Buğday Kabuğu Külü Eldesi

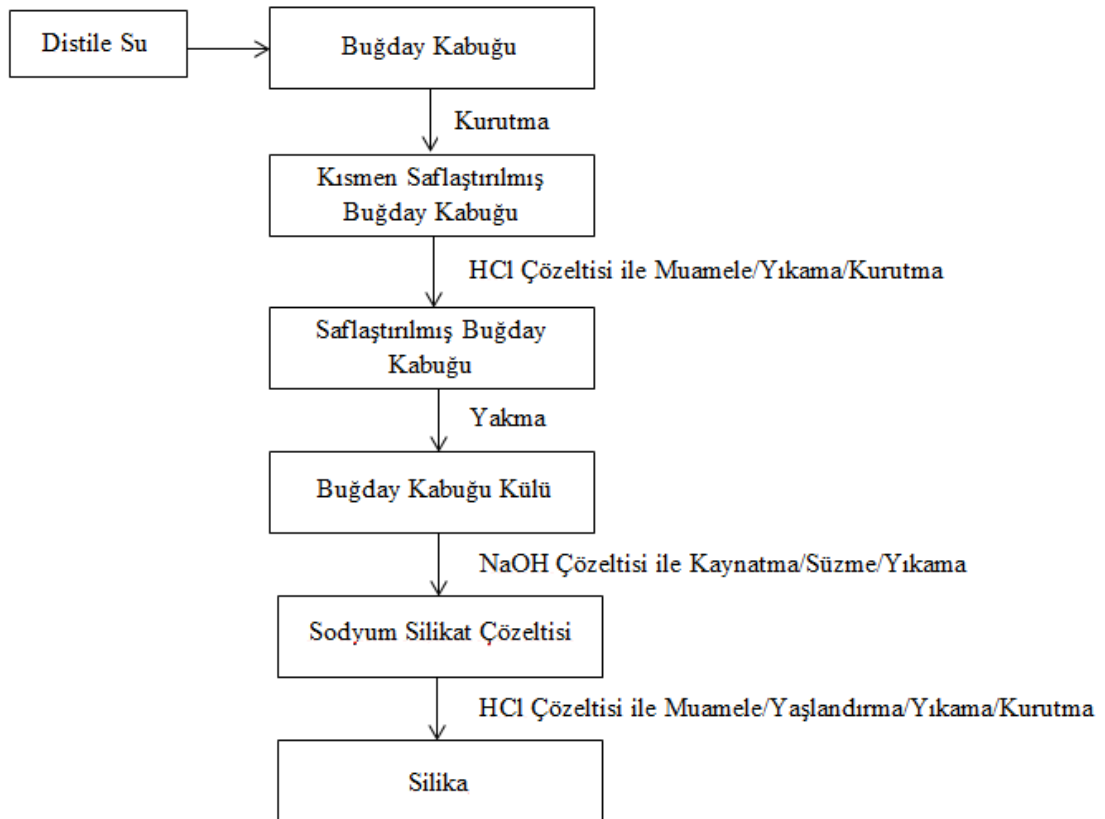
Ön işlemlerden geçirilen buğday kabukları 750°C sıcaklıkta, 6 saat boyunca kül fırınında yakılarak buğday kabuğu külü elde edildi. Buğday kabuğu külü soğuduktan sonra ağzı kapaklı polipropilen kaplarda kullanılana kadar saklandı.

7.6 Buğday Kabuğu Külünden Silika Üretimi

Buğday kabuğu külünden silikanın ekstraksiyonu için buğday kabuğu külü (20 gram) üzerine 250 mL 1 M NaOH çözeltisi ilave edildi. Karışım ısıtıcılı bir manyetik karıştırıcı üzerinde sabit karıştırma hızı ile karıştırılarak 2 saat süre ile kaynatıldı ve soğumaya bırakıldı. Elde edilen karışımdan sodyum silikat çözeltisini ayırmak için adi

süzgeç kağıdı ve nuçe erleni kullanılarak vakum altında süzöldü. Süzgeç kağıdının üstünde kalan kısım 250 mL sıcak distile su ile yıkandı. Elde edilen sodyum silikat çözeltisi oda sıcaklığına soğutuldu ve polipropilen kaplarda kullanılarına kadar saklandı.

Sodyum silikat çözeltisinden silika eldesi için sodyum silikat çözeltisine sabit karıştırma altında pH 9 olana kadar 1 M HCl çözeltisi ilave edildi. Bu aşamada jelleşme gerçekleşti. Oluşan silika jel 18 saat süre ile yaşlandırıldı. Silika jele 3000 mL distile su eklendi ve baget ile bulamaç haline gelene kadar karıştırıldı. Elde edilen bulamaç 2500 rpm’de 15 dakika santrifüj edildi. Süpernatant atıldı ve yıkama işlemi 3 kez tekrarlandı. Yıkanan silika jel 80°C’de 12 saat kurutuldu ve sonrasında havanda öğütöldü. Öğütme işlemi sonrasında elde edilen toz silika 1000 mL distile su ile 3 kez yıkandı ve tekrar 80°C’de 12 saat kurutuldu. Kurutulan silika ağzı kapaklı polipropilen kaplarda saklandı [47]. Buğday kabuğundan silika üretimi akım şeması Şekil 7.1’de verilmektedir.

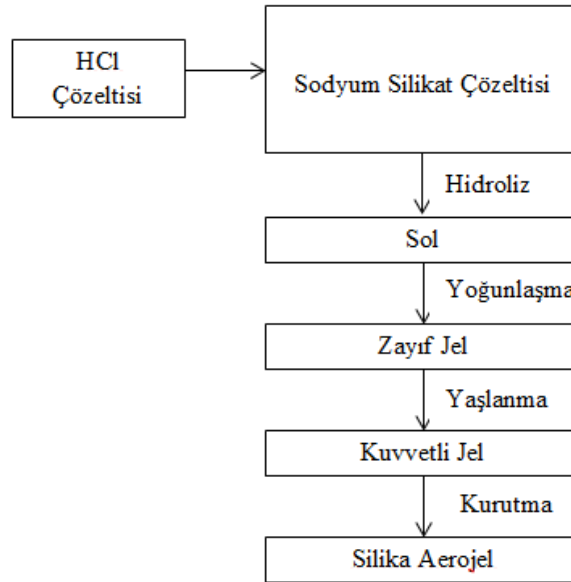


Şekil 7.1 Buğday kabuğundan silika üretimi akım şeması

7.7 Buğday Kabuğu Külü Silikası Kullanarak Silika Aerojel Üretimi

Buğday kabuğu külünden elde edilmiş olan sodyum silikat çözeltisine 1 M HCl çözeltisi ilave edilerek pH 6'ya ayarlandı. Oluşan jel 1 gün boyunca oda sıcaklığında yaşlanmaya bırakıldı. Yaşlanan jel santrifüjlendi ve daha sonra NaCl'den arındırılmak üzere distile su ile yıkanarak santrifüjlendi. Bu işlem üç kez tekrarlandı. Distile su ile yıkanan jel hacimce %20 H₂O/EtOH çözeltisi içerisine konularak oda sıcaklığında 24 saat bekletildi. 24 saat sonunda jel santrifüjlendi. Jel hacimce %70 TEOS/EtOH çözeltisi içerisine konularak 17 saat oda sıcaklığında üzeri kapatılarak yaşlandırıldı. 17 saat sonunda 4 saat etüvde 70°C'de yeniden yaşlandırıldı. Yaşlanma işleminden sonra jel 3 kez n-heptan ile yıkandı ve n-heptan içerisinde 24 saat bekletildi. Ertesi gün jeller santrifüjlenerek yenilenen n-heptan içerisinde yeniden yaşlandırıldı. Yaşlandırma sonrası yeniden santrifüjlendi ve 6'şar saat süre ile havalı kurutucuda kademeli olarak 60°C, 70°C ve 80°C'de kurumaya bırakıldı [259].

Ayrıca silika aerojel sentezine pH'nın etkisini araştırmak için sodyum silikat çözeltisinin pH'sı 7 ve 9'a ayarlanarak silika aerojel sentezi gerçekleştirildi. Silika aerojel üretimi akış şeması Şekil 7.2'de verilmektedir.

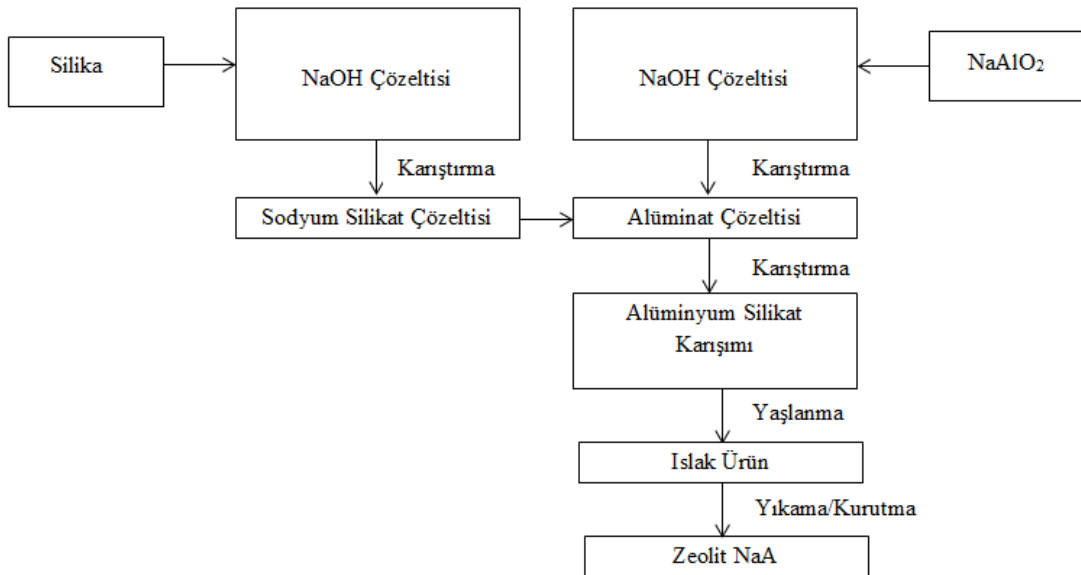


Şekil 7.2 Silika aerojel üretimi akım şeması

7.8 Buğday Kabuğu Külü Silikası Kullanarak Zeolit NaA Üretimi

NaA zeoliti hidrotermal kristalizasyon ile sentezlendi. $3\text{Na}_2\text{O}:0.5\text{Al}_2\text{O}_3:1.0\text{SiO}_2:120\text{H}_2\text{O}$ başlangıç bileşimine sahip karışım homojen alüminyum ve silika çözeltilerinin karıştırılması ile hazırlandı. 6.76 gram NaOH 78.84 gram saf suda çözüldü. Bu çözeltinin yarısında 2.5 gram buğday kabuğu külü silikası diğer yarısında ise 3.5 gram NaAlO_2 şeffaf çözelti elde edilene kadar manyetik karıştırıcıda ağzı sıkı kapaklı polietilen kaplarda 100°C sıcaklıkta karıştırıldı. Silikat çözeltisi oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra yavaşça alüminat çözeltisinin üzerine iyice karıştırılırken eklendi, ağzı sıkıca kapatılarak 2 saat boyunca 100°C sıcaklıkta karıştırıldı. Sonrasında etüvde 1 gün boyunca 100°C sıcaklıkta bekletildi. Ürünler 4000 rpm'de 15 dakika boyunca santrifüj işlemi uygulanarak ayrıldı ve filtrat pH'sı 8 olana kadar saf su ile yıkama işlemi tekrar edildi. Zeolit NaA etüvde 100°C sıcaklıkta bir gece boyunca kurutulduktan sonra 600°C 'de 6 saat boyunca kalsinasyon işlemi gerçekleştirildi [1], [2]. Zeolit sentezinde sürenin etkisini belirlemek için sentez işlemi 1-4 gün olarak belirlendi.

Ayrıca zeolit NaA sentezine sıcaklığın etkisini araştırmak için etüvde 40°C , 70°C ve 100°C sıcaklıkta 1 gün boyunca zeolit sentezi gerçekleştirildi. Zeolit NaA üretimi akış şeması Şekil 7.3'de verilmektedir.



Şekil 7.3 Zeolit NaA üretimi akış şeması

7.9 Zeolit NaA Numunesinin Modifikasyonu

Farklı sıcaklık ve farklı sürelerde sentezlenen zeolit NaA numuneleri karakterize edilerek adsorpsiyon işlemi için uygun zeolit NaA örneği 100°C sıcaklıkta 4 gün boyunca sentezlenen zeolit olarak belirlendi. Zeolit numunesinin ön yüzey işlemi için 10 g örnek 100 mL, 1 M NaCl çözeltisi ile 25°C’de 24 saat 150 devir dk⁻¹ hızıyla çalkalandı. Karışım 4000 rpm’de 15 dakika boyunca santrifüj işlemi uygulanarak ayrıldı ve filtrat pH’sı 7 olana kadar saf su ile yıkama işlemi tekrar edildi. Elde edilen zeolitler 105°C sıcaklıkta bir gece boyunca kurutuldu. Farklı sentez koşullarında elde edilen zeolit numunelerine ait adlandırma Çizelge 7.1’de verilmektedir.

Zeolit ile gerçekleştirilen adsorpsiyon proseslerinde ağır metaller zeolit yapılarında bulunan Na⁺, K⁺, Ca²⁺ gibi iyonlarla yer değiştirir [267]. Zeolitlerin NaCl ile muamele görmesi sonucunda zeolit yapısında gerçekleşecek olan Na⁺ konsantrasyonundaki artış ile zeolit katyon değişim kapasitesi artmaktadır [268]. Ayrıca NaCl ekonomik olarak ucuz olduğu ve herhangi bir ciddi çevresel soruna yol açmadığı için yaygın olarak zeolit modifikasyonunda tercih edilmektedir [269]. Zeolit NaCl ile modifikasyonunda gerçekleşebilecek reaksiyonlar aşağıdaki eşitliklerde verilmiştir [269].

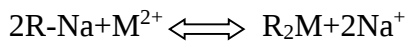
(S=Si,Al)



Net negatif yük değiştirilebilir katyonlarla dengelenir.



Sodyum ile modifiye edilmiş zeolit ile metal iyonunun dengesi aşağıdaki gibidir.



Çizelge 7.1 Zeolit NaA'ların adlandırılması

Sembolik Zeolit Adı	Sentez Koşulları
Z ₄₀	40°C sıcaklıkta 1 günde sentezlenen zeolit
Z ₇₀	70 °C sıcaklıkta 1 günde sentezlenen zeolit
Z1	100 °C sıcaklıkta 1 günde sentezlenen zeolit
Z2	100 °C sıcaklıkta 2 günde sentezlenen zeolit
Z3	100°C sıcaklıkta 3 günde sentezlenen zeolit
Z4	100°C sıcaklıkta 4 günde sentezlenen zeolit
ZN	NaCl çözeltisi ile modifiye edilmiş zeolit
ZT	Ticari zeolit NaA

7.10 Numunelerin Karakterizasyonu

7.10.1 X-Işını Floresans (XRF) spektroskopisi ölçümleri

Buğday kabuğunun ve asit ile muamele edilen buğday kabuklarının majör ve eser element dağılımları X-Işını Floresans spektrometresi (Panalytical Minapal 4, Hollanda) kullanılarak belirlendi. Numuneler toz halde numune kabına boşaltılarak Ca-U elementleri aralığında analiz edildi. Her numune 3 kez analiz edildi ve ortalama sonuçlar rapor edildi.

7.10.2 İndüktif eşleşmiş plazma-optik emisyon spektrometresi (ICP-OES) ölçümleri

Üretilen silikanın oksit içeriği ICP-OES (Perkin Elmer, Optima 2100 DV, Amerika) cihazı kullanılarak belirlendi. Silikanın, ICP-OES cihazında analizini yapabilmek için öncelikle mikrodalga çözme sisteminde (CEM MARS5, Amerika) çözümlendirme işlemi uygulandı. Bu amaçla 0.2 g silika teflon kaba alınarak, üzerine 8 mL HNO₃ (%65), 3 mL HF (%40) ve 3 mL HCl (%40) asit çözeltisi eklenerek üç aşamalı olarak

400W, %100 güçte 1 dk 105°C’de, 1 dk 150°C’de ve 1 dk 200°C’de tutularak mikrodalga sisteminde çözümlendirme işlemi gerçekleştirildi. Çözümlendirme işlemi tamamlandığında, teflon kaplar cihazdan çıkarılarak soğumaya bırakıldı. Elde edilen çözelti gerekli hacme ultra saf su ile seyreltilip ICP-OES cihazında ölçümler alınarak silikanın kimyasal bileşimi elde edildi. Başka bir teflon kapta şahit çözelti aynı miktarda asit eklenerek ve aynı yöntem kullanılarak hazırlandı.

Elde edilen analiz sonuçları kullanılarak elementin numunedeki ağırlıkça yüzdesi aşağıdaki formülle hesaplandı.

$$\% \text{ Element} = \frac{\text{Analiz sonucu(ppm)} \times \text{Çözelti hacmi (Lt)}}{\text{Numune miktarı (mg)}} \times 100 \quad (7.3)$$

Silikada bulunan oksitlerin yüzde olarak tanımlanması için elementin numunedeki ağırlıkça yüzde içeriği kullanılarak sitokiyometrik hesaplama yapıldı.

Numunelerin kızdırma kaybı SIRIM prosedürüne göre gerçekleştirildi (ISO 3262-1975). Bunun için yaklaşık 1 g kuru ekstrakte edilmiş silika platinyum potaya yerleştirilerek kül fırınında 1000°C’de 30 dakika sabit tartıma gelmesi için bekletildi ve sonrasında desikatörde soğutuldu. Aşağıda belirtilen eşitlik (7.3) yardımı ile kızdırma kaybı hesaplandı.

$$\% \text{ Kızdırma kaybı} = \frac{\text{Numune miktarı (g)} - \text{Kızdırma sonrası numune miktarı (g)}}{\text{Numune miktarı (g)}} \times 100 \quad (7.4)$$

7.10.3 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FT-IR) spektroskopisi ölçümleri

Buğday kabuğu külünden elde edilen silika, silika aerojel ve zeolit NaA numunelerinin (Z_{40} , Z_{70} , $Z1-Z4$, ZN ve ZT) yapısında bulunan fonksiyonel grupların absorptans değerlerini belirlemek ve yapı aydınlatma çalışmalarını gerçekleştirmek amacıyla FT-IR spektrumları 500-4000 cm^{-1} aralığında SHIMADZU, IR Prestige 21 (Amerika) FT-IR spektrometresi kullanılarak elde edildi.

7.10.4 X-Işını Difraktometresi (XRD) spektroskopisi ölçümleri

Buğday kabuğu külünden elde edilen silika ve zeolit NaA numunelerinin (Z_{40} , Z_{70} , $Z1-Z4$, ZN ve ZT) kristal yapısı, X ışınlarının 45 kV ve 40 mA değerlerinde $\text{CuK}\alpha$ tüpünde üretildiği X-Işını Difraktometresi (PhilipsPanalytical X’Pert Pro, Hollanda) ile

incelendi. 2θ adım sayısı 0.03° olarak belirlendi ve spektrumlar $5-90^\circ$ 2θ aralığında alındı.

7.10.5 Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) analizi

Buğday kabuğu külü, silika, silika aerojel ve zeolitNaA numunelerinin (Z_{40} , Z_{70} , $Z1-Z4$, ZN ve ZT) yüzey özelliklerini belirlemek için SEM mikroyapı görüntüleri JEOL JSM 7600F (Japonya) cihazı kullanılarak elde edildi. Analiz öncesinde numuneler Emitech K 550X Sputter Coater cihazı kullanılarak 3 dakika altın ile kaplandı.

Ayrıca adsorpsiyonda kullanılan silika aerojel (pH 6), $Z4$, ZN ve ZT adsorbanlarının adsorpsiyon öncesinde ve sonrasında yüzey elementel analizleri EDX (Enerji Dağılımlı X-Işını) analizi ile belirlendi.

7.10.6 Yüzey alanı ve gözeneklilik tayini

Numunelerin (silika, silika aerojel, Z_{40} , Z_{70} , $Z1-Z4$, ZN ve ZT) çok noktalı BET (Brunauer, Emet ve Teller) yüzey alanları ve gözenek hacimleri yüzey alanı analiz (Quantha Qrome, 2200E) cihazında 120°C 'de 4 saat gaz giderme işlemi gerçekleştirildikten sonra belirlendi. Analizler iki kez tekrarlandı ve ortalama değerleri verildi. Belirlenen BET yüzey alanları ölçüm değişimi $\pm \% 10$ olarak hesaplandı.

7.11 Sorpsiyon Deneyleri

7.11.1 Pb(II) analizi ve kapasite tayini

Pb(II) analizi, alev sisteminde standart kurşun çözeltisi ile kalibrasyon grafiği oluşturularak yapıldı. Analiz için atomik absorpsiyon spektrofotometresi çalışma koşulları Çizelge 7.2'de verildi.

Çizelge 7. 2 Kurşun analizi için atomik absorpsiyon spektrofotometresi çalışma koşulları

Dalga Boyu (nm)	Alev Tipi	Gaz Akış Hızı (L dak ⁻¹)
217 nm	Hava/Asetilen	2.00/13.50

Sorpsiyon kapasiteleri;

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (7.5)$$

bağıntısıyla hesaplandı. Burada q_e , denge Pb(II) sorpsiyon kapasitesini (mg g^{-1}); C_0 , başlangıç konsantrasyonunu (mg L^{-1}); C_e , denge konsantrasyonunu (mg L^{-1}), V ve m ise sırasıyla çözelti hacmi (L) ve adsorban miktarını (g) ifade etmektedir.

7.11.2 Zeolit ile Pb(II) sorpsiyonunun deneysel tasarım ile incelenmesi

Z4, ZN ve ZT zeolitleri ile Pb(II) sorpsiyon kapasitesine sıcaklık ($25-65^\circ\text{C}$), zaman (40-120 dk) ve Pb(II) başlangıç konsantrasyonunun ($150-350 \text{ mg L}^{-1}$) etkisi yanıt yüzey yöntemlerinden biri olan Box-Behnken metodu kullanılarak incelendi. 13 adet deney ve merkez noktada 2 tekrar ile toplam 15 adet deneyden oluşan 2^3 tam faktöriyel tasarım, deneysel hataları gözlemlemek için merkez noktada 2 adet tekrar deneyi ilave edilerek 17 adet deney ile gerçekleştirildi. Bu deneyler için belirlenen parametreler ve deney koşulları Çizelge 7.3 ve Çizelge 7.4'de verildi. Deney parametreleri yapılan ön sorpsiyon çalışmaları sonucunda belirlendi.

Box-Behnken tasarımı için ikinci dereceden polinom (kuadratik) model denklemi kullanılarak her bir faktör değerlendirildi. Üç faktör için düzenlenen ikinci dereceden polinom model (7.6) eşitliği ile verilmektedir.

$$Y_i = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + \beta_{33} x_3^2 \quad (7.6)$$

Bu eşitlikte; Y_i sistemin cevabını, β_0 sabit sayıyı, $\beta_1, \beta_2, \beta_3$ faktörün doğrusal etkisini, $\beta_{11}, \beta_{22}, \beta_{33}$ faktörün logaritmik etkisini, β_{13}, β_{23} iki faktörün birlikte doğrusal etkisini, x_1 ve x_1^2 vb. bağımsız değişkenleri göstermektedir [270].

Box-Behnken istatistiksel metodu ile cevap yüzeylerinin oluşturulması için bilgisayar yazılım programı olarak Design Expert 7.0 trial versiyonu kullanılarak gerçekleştirildi. İlk aşamada deneysel veriler doğrusal, polinom, interaktif (2FI) ve kübik modellere uygulanarak uyum eksikliği (Lack of fit) testi yapılarak olasılık (p) değeri 0.05 değerine eşit veya daha yüksek olan model uygun seçildi.

Çizelge 7. 3 Optimizasyon çalışması için proses faktörlerinin seviye değerleri

Faktör	Birim	Sembol	Seviye		
			-1	0	+1
Sıcaklık	°C	x_1	25	45	65
Zaman	Dakika	x_2	40	80	120
Pb(II) başlangıç konsantrasyonu	mg L ⁻¹	x_3	150	250	350

Çizelge 7. 4 Pb(II) adsorpsiyon prosesi optimizasyonu için bağımsız değişkenlere göre deney planı

(x_1)	(x_2)	(x_3)	(x_1)	(x_2)	(x_3)	Deney sayısı
25	40	250	-1	-1	0	1
25	120	250	-1	1	0	1
25	80	150	-1	0	-1	1
25	80	350	-1	0	1	1
45	40	150	0	-1	-1	1
45	120	150	0	1	-1	1
45	40	350	0	-1	1	1
45	120	350	0	1	1	1
45	80	250	0	0	0	5
65	40	250	1	-1	0	1
65	120	250	1	1	0	1
65	80	150	1	0	-1	1
65	80	350	1	0	1	1
Toplam						17

Daha sonra önerilen fonksiyonların hangisinin en iyi modelleme yaptığını belirlemek için varyans analizi (ANOVA) yapıldı. Design Expert yazılım programına veriler analiz ettirilerek hangi fonksiyonun önerildiği tespit edildi. Bu belirleme yapılırken; her bir fonksiyon için uyum eksikliği testi yapıldı. Her bir fonksiyon için standart sapma (Standard deviation), R^2 (R-squared), ayarlanmış R^2 (adjusted R squared) ve öngörülen R^2 (predicted R-squared) değerleri hesaplandı. Yazılım programı bu değerleri karşılaştırarak önerilen fonksiyonu kendisi belirtmektedir.

Desing Expert sayısal optimizasyon, grafik optimizasyonu ve nokta tahmini olmak üzere üç farklı optimizasyon gerçekleştirebilen bir programdır. Burada amaç istenilen cevabın bulunmasını sağlayacak parametrelerin kesin değerlerinin belirlenmesini sağlamaktır. Yapılan çalışmada sayısal optimizasyon (numerical optimization) kullanılmış ve optimizasyon kriterleri olarak tüm adsorbanlar için; sıcaklık, zaman ve Pb(II) başlangıç konsantrasyonu aralığında (in range) ; sorpsiyon kapasitesi maksimuma çıkarma (maximize) olarak seçilerek çözümler istendi. En iyi çalışma koşullarını tespit için çözüm belirlenirken de önerilen çözümler içinde çekiciliği 1'e en yakın olan (desirability~1) çözüm seçildi.

7.11.3 Sorpsiyon deneyleri

Sorpsiyon öncesi Pb(II) çözeltileri $Pb(NO_3)_2$ kullanılarak önce 1000 mg L⁻¹ Pb(II) ana stok çözeltisi hazırlandı. Belirlenen konsantrasyonlardaki çözeltiler ana stok çözeltisinden seyreltilerek hazırlandı.

Zeolit NaA ile gerçekleştirilen deneyler:

Tüm kesikli sorpsiyon deneyleri 0.10 g adsorban ve 100 mL Pb(II) çözeltisi kullanılarak, pH 5.5'te, su banyosunda 160 vuruş dk⁻¹ hızla çalkalanarak gerçekleştirildi. Karışımların pH'ları 1M HCl ve 1M NaOH çözeltileri kullanılarak ayarlandı.

Sorpsiyon için uygun çözelti pH'sının belirlenmesi için pH 3-8 aralığında ön sorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Çözelti pH'sının 5.5 olarak belirlenme sebebi zeolitin çözünmesini önlemek için yeterince yüksek ve aynı zamanda metal iyonlarının hidrolizini önlemek için yeterince düşük bir pH oluşundandır.

Deney sonunda çözeltiler, şırınga ucu PTFE filtreden (0.45 µm) süzülerek Pb(II) konsantrasyonları AAS cihazında ölçüldü.

Sıcaklığın sorpsiyon kapasitesi üzerine etkisini incelemek ve termodinamik parametreleri belirlemek üzere 25°C, 45°C ve 65°C olmak üzere üç farklı sıcaklıkta, başlangıç konsantrasyonu 250 mg L⁻¹ ve pH 5.5'te Z4, ZN ve ZT adsorbanları ile çalışıldı.

Silika aerojel ile gerçekleştirilen deneyler:

En yüksek yüzey alanına sahip silika aerojel ile Pb(II) sorpsiyon kapasitesine pH (2-6), adsorban miktarı (0.025-0.125 g), zaman (10-90 dk) ve Pb(II) başlangıç konsantrasyonunun (50-87.5 mg L⁻¹) etkisi incelendi.

Deney sonunda çözeltiler, şırınga ucu PTFE filtreden (0.45 µm) süzülerek Pb(II) konsantrasyonları AAS cihazında ölçüldü.

7.11.4 Deneyisel verilerin adsorpsiyon izoterm modellerine uygulanması

Üç farklı zeolit ile Pb(II) sorpsiyon sonucu elde edilen deneyisel veriler Bölüm 5.1'de verilen iki parametrelili Langmuir, Freundlich, Dubinin-Raduskevich adsorpsiyon izoterm modellerine lineer olarak Microsoft Excel 2010 programı kullanılarak uygulandı. Her bir model için teorik kapasite, ilgili katsayılar ve sabitler eşitlikler (5.1-5.7) kullanılarak hesaplandı.

Deneyisel veriler ile model tarafından hesaplanan değerlerin birbirine yakınlığını belirlemek amacıyla Ki kare (χ^2) değeri 7.7 bağıntısı kullanılarak hesaplandı.

$$\chi^2 = \sum \frac{(q_{exp} - q_{cal})^2}{q_{cal}} \quad (7.7)$$

Denklemden; q_{cal} , model tarafından hesaplanan sorpsiyon kapasitesini (mg g⁻¹) ve q_{exp} , deneyisel sorpsiyon kapasitesini (mg g⁻¹) ifade etmektedir.

7.11.5 Kinetik çalışmalar

Pb(II)'nin zeolit numunelerinin üzerine sorpsiyonunun kinetik incelemesi 250 mg L⁻¹ Pb(II) başlangıç konsantrasyonunda gerçekleştirildi. Seçilen adsorban miktarı 250 mg L⁻¹ Pb(II) içeren çözeltideki Pb(II)'nin %99'unun uzaklaştırılması gereken miktar olarak belirlendi. Bu değerler, her bir zeolit için kesikli sorpsiyon deneyleri sonucu elde edilen

verilerden hesaplandı. Kinetik çalışma 160 vuruş dk⁻¹ hızla su banyosunda çalkalanmakta olan zeolit çözelti karışımından belirli zaman aralıklarıyla örnekler alınarak gerçekleştirildi. Alınan örnekler süzüldü ve süzüntülerdeki Pb(II) konsantrasyonları AAS’de ölçülerek belirlendi. Deneyler 25°C, 45°C ve 65°C sıcaklıklarda tekrarlandı.

Pb (II)’nin silika aerojel numunesi üzerine sorpsiyonunun kinetik incelemesi 25°C sıcaklıkta 50 mg L⁻¹ Pb(II) başlangıç konsantrasyonunda gerçekleştirildi.

7.11.6 Termodinamik çalışmalar

Pb(II)’nin zeolitler üzerine adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi Bölüm 5.2’de verilen denklemler kullanılarak incelendi. Her bir zeolite ait Gibbs serbest enerjisi, entalpi, entropi değerleri hesaplandı.

7.11.7 Rejenerasyon çalışmaları

Zeolit numuneleri rejenerasyon öncesinde, pH’sı 5.5 olan 150 mg L⁻¹ başlangıç konsantrasyonundaki Pb(II) çözeltileriyle (100 mL) 24 saat boyunca muamele edilerek doyuruldu. Numuneler, şırınga ucu PTFE filtreden (0.45 µm) süzüldükten sonra çözeltilerde kurşun analizi yapıldı.

Zeolit numunelerinin rejenerasyon deneylerinde rejenerasyon çözeltisi olarak %5 NaCl, %10 NaCl ve %15 NaCl çözeltileri kullanıldı.

Doygun numuneler destile su ile nötr pH’ya yıkandıktan sonra 50 mL rejenerant çözeltisi ile 24 saat boyunca 160 vuruş dk⁻¹ hızla çalkalanarak rejenere edildi. Süre sonunda çözeltiler şırınga ucu PTFE filtrelerden süzülerek süzüntüde kurşun analizi yapıldı. Rejenerasyon yüzdelik değerleri (7.8) hesaplandı. Desorpsiyon çalışmalarına %10 NaCl çözeltisi ile dört döngü boyunca devam edildi.

$$\%Desorpsiyon = \frac{C_{desorbe}}{C_{adsorbe}} \times 100 \quad (7.8)$$

Eşitlikte, $C_{desorbe}$ ve $C_{adsorbe}$ sırasıyla rejenerant ve adsorpsiyon çözeltisindeki kurşun konsantrasyonlarını (mg L⁻¹) ifade etmektedir.

Rejenere edilen zeolit numuneleri nötr pH’ya kadar destile su ile yıkandı ve Pb(II) tutma kapasite performansını saptamak amacı ile yeniden sorpsiyon işlemine tabi tutuldu. Her bir döngü için kurşun tutma kapasiteleri (7.9) hesaplandı.

$$q_d = \frac{C_{desorbe}}{m} \chi v \quad (7.9)$$

Burada q_d modifiye zeolit üzerinden desorbe edilen Pb(II) miktarını, m adsorban miktarını ve v rejenerant çözelti hacmini ifade etmektedir [271].

Silika arojel numunesi rejenerasyon öncesinde, pH'sı 5.5 olan 50 mg L⁻¹ başlangıç konsantrasyonundaki Pb(II) çözeltileriyle (25 mL) 24 saat boyunca muamele edilerek doyuruldu. Numuneler, şırınga ucu PTFE filtreden (0.45 µm) süzildükten sonra çözeltide kurşun analizi yapıldı.

Silika arojel numunesinin rejenerasyon deneylerinde rejenerasyon çözeltisi olarak %5, %10 ve %15 HNO₃ çözeltileri kullanılarak zeolite numunelerine uygulanan işlemlere göre rejenere edildi.

DENEYSEL ÇALIŞMALARIN DEĞERLENDİRİMESİ

8.1 Karakterizasyon Sonuçları

8.1.1 XRF spektroskopisi ölçümleri

Ham buğday kabuğundan 750°C sıcaklıkta ve 6 saat boyunca kül fırınında yakılarak elde edilen külün, buğday kabuğunun 1 M ve 3M HCl çözeltisi ile muamelesi sonucunda elde edilen kül ile karşılaştırılmalı olarak kimyasal bileşiminde meydana gelen değişimleri belirlemek için XRF cihazından elde edilen sonuçlar Çizelge 8.1’de gösterilmektedir.

XRF cihazında elde edilen sonuçlar incelendiğinde asit ile muamele edilen buğday kabuğu küllerinin oldukça yüksek saflıkta (%99.20-99.30) silis içerdiği tespit edildi. Ayrıca asit ile muamele işlemi ile K_2O , CaO , TiO_2 , MnO , Fe_2O_3 ve CuO gibi diğer minör safsızlıkların da asit molaritesinden bağımsız olarak hemen hemen aynı oranda giderildiği tespit edildi. 1M ve 3 M HCl çözeltisi ile muamele edilen buğday kabuğu küllerinin silis içerikleri birbirine yakın bulunduğu için asit sarfiyatını azaltmak adına çalışmalara 1M HCl çözeltisi kullanılarak devam edildi.

Çizelge 8.1 Buğday kabuğu ve buğday kabuğu külünün kimyasal bileşimi

Bileşen (%)	Kül fırınında 750°C sıcaklıkta ve 6 saat boyunca yakılarak elde edilen		
	Buğday Kabuğu Külü	1M HCL ile Muamele Edilmiş Buğday Kabuğu Külü	3M HCL ile Muamele Edilmiş Buğday Kabuğu Külü
SiO ₂	92.30	99.30	99.20
K ₂ O	2.60	0.14	0.10
CaO	4.17	0.29	0.26
TiO ₂	0.074	-	0.04
MnO	0.12	0.044	0.054
Fe ₂ O ₃	0.647	0.021	0.028
CuO	0.052	0.045	0.043
Kızdırma kaybı	0.037	0.160	0.027

8.1.2 ICP-OES ölçümleri

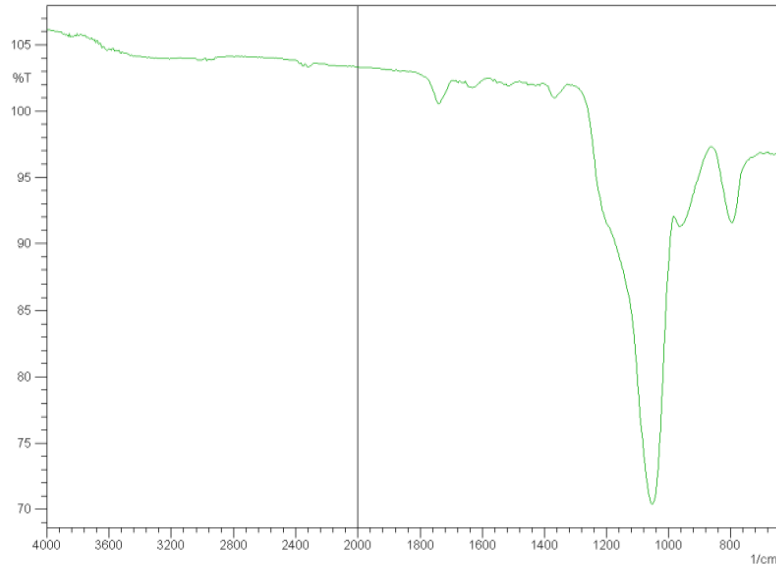
1 M HCl ile muamele edilen buğday kabuğunun 750°C sıcaklık ve 6 saat boyunca kül fırınında yakılması ile elde edilen buğday kabuğu külünden ekstrakte edilen silikanın ICP-OES cihazı ile tespit edilen kimyasal kompozisyonu Çizelge 8.2’de gösterilmektedir. Buğday kabuğu külünden yaklaşık %88 saflıkta silika üretildi. Ayrıca, silikada bulunan minör bileşenlerden en büyük payın %2.19 ile sodyum oksite ait olduğu saptandı. Diğer minör safsızlıkları ise alüminyum oksit, kalsiyum oksit, demir (III) oksit, potasyum oksit ve magnezyum oksit oluşturmaktadır.

Çizelge 8.2 Buğday kabuğu külünden üretilen silikanın oksit içeriği

Bileşen (%)	Silika
SiO ₂	87.77
Al ₂ O ₃	0.04
Na ₂ O	2.19
CaO	0.03
Fe ₂ O ₃	0.01
K ₂ O	0.02
MgO	0.04
Kızdırma kaybı	9.89

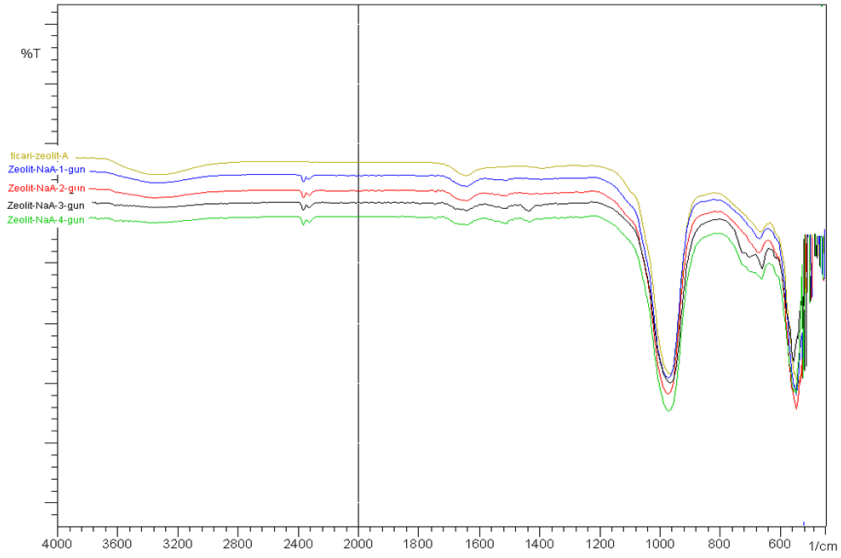
8.1.3 FT-IR spektroskopisi ölçümleri

Buğday kabuğu külünden üretilen silikanın FT-IR spektrumu Şekil 8.1’de gösterilmektedir. 795 cm^{-1} ’de görülen pik Si-O-Si simetrik gerilmesine, 1052 cm^{-1} ’de ise Si-O-Si asimetrik gerilmesine aittir. 964 cm^{-1} ’deki pik Si – OH gerilme titreşimlerini ve 1630 cm^{-1} civarında görülen küçük pik ise adsorplanan su molekülündeki H-OH bükülme titreşimlerini göstermektedir.



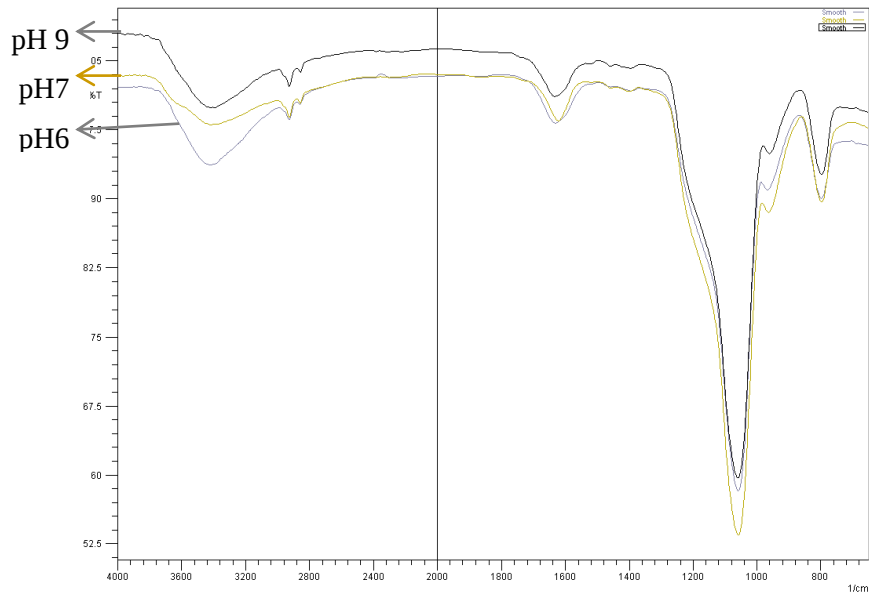
Şekil 8.1 Buğday kabuğu külünden üretilen silikanın FT-IR spektrumu

Farklı sentez sürelerinde elde edilen Zeolit NaA numunelerine ait FT-IR spektrumları Şekil 8.2’de gösterilmektedir. Z₄₀, Z₇₀ ve ZN numunelerine ait FT-IR spektrumları EK B’de verilmektedir. Şekillerden de görüldüğü üzere buğday kabuğu külü silikası kullanılarak üretilen zeolit NaA numunelerinin (Z1-Z4, Z₄₀, Z₇₀) FT-IR spektrumu ticari zeolit NaA ile bire bir örtüşmektedir. 555 ve 671 cm^{-1} ’de yer alan çift halka titreşimleri NaA fazının oluştuğunu göstermektedir [272]. 998 cm^{-1} ’de yer alan pik NaA (Si,Al)O₄ tetrahedralindeki asimetrik titreşimlere bağlıdır [1]. 1647 cm^{-1} ’de yer alan pik su deformatsiyonunu temsil etmektedir [272]. 3340 cm^{-1} civarında yer alan geniş pik hidroksil gruplarını (hidrojen bağlanmış Si-OH gruplarını) yani zeolitik suyu temsil etmektedir [1], [273].



Şekil 8.2 Zeolit NaA(Z1-Z4) numunelerinin FT-IR spektrumu

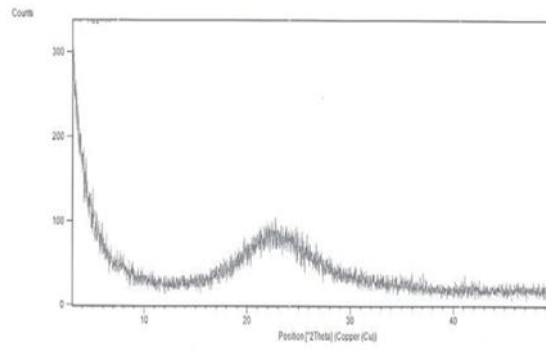
Buğday kabuğu külünden üretilen sodyum silikat çözeltisi kullanılarak farklı pH koşullarında elde edilen silika aerogel numunelerine ait FT-IR spektrumları Şekil 8.3’de gösterilmektedir. 1059 cm^{-1} ’de görülen büyük pik ve 796 cm^{-1} ’de görülen pik sırasıyla Si-O-Si asimetrik ve simetrik gerilmesine aittir. Yaklaşık 2926 cm^{-1} ’de ve 2858 cm^{-1} ’de görülen pikler $-\text{OC}_2\text{H}_5$ terminal grupları ile ilişkili olabilir [259]. 3417 cm^{-1} civarında yer alan geniş bant ve 1632 cm^{-1} ’de yer alan pik yüzeyde adsorblanan hidroksil gruplarını göstermektedir.



Şekil 8.3 Silika aerogel numunelerinin FT-IR spektrumu

8.1.4 XRD spektroskopisi ölçümleri

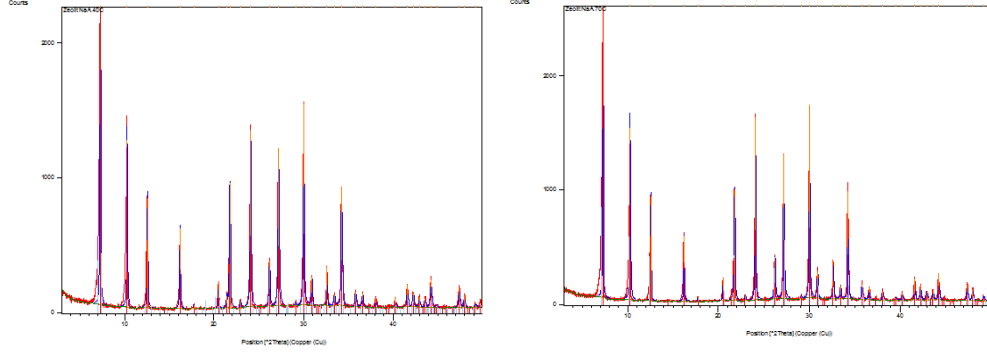
Buğday kabuğu külünden ekstrakte edilen silikanın XRD paterni incelendiğinde, herhangi bir keskin pikin olmayışı ve $2\theta = 22^\circ$ merkezli geniş pik silikanın tamamen amorf yapıda olduğunu göstermektedir (Şekil 8.4). Benzer sonuçlar pirinç kabuğu külü silikası için Kalapathy vd. [47] tarafından elde edilmiştir. Zeolit sentezi için silikanın amorf fazda bulunması uygundur çünkü buğday kabuğunda bulunan amorf yapıdaki silika kolay bir şekilde sodyum hidroksit ile ekstrakte edilebilir [1].



Şekil 8.4 Buğday kabuğu külünden ekstrakte edilen silikanın XRD paterni

Buğday kabuğu külü silikası kullanılarak elde edilen zeolit NaA numuneleri XRD metodu kullanılarak analiz edildi. Her bir numune için indeksli çizgilerin bağıl yoğunluğu cihazın hafızasında bulunan referans örnek ile karşılaştırıldı.

Buğday kabuğu külü silikası kullanılarak Z_{40} ve Z_{70} numunelerine ait XRD paternleri Şekil 8.5’de gösterilmektedir. Elde edilen zeolit NaA numunelerinin XRD paterni incelendiğinde 7.10° , 10.19° ve 12.49° ’de tespit edilen 2θ değerlerinin zeolit A ($\text{Na}_{92.71}(\text{Si}_{96.96}\text{Al}_{95.04}\text{O}_{384})(\text{H}_2\text{O})_{254.64}$)’a ait karakteristik pikler olduğu ve elde edilen numunenin zeolit A (Referans numarası 01-089-5423) ile örtüştüğü belirlendi. Z_{40} ve Z_{70} numunelerinin sırasıyla %95 ve %99 oranında kristal yapıda olduğu tespit edildi. XRD sonuçları incelendiğinde sıcaklık arttıkça kristallığın de arttığının görülmesi yüksek sıcaklıklarda çekirdeklenmenin büyümesi için yeterli enerji sağlandığı için kristalizasyon prosesinin de hızlandığını göstermektedir [274].



Şekil 8.5 Farklı sentez sıcaklıklarında üretilen zeolitlerin XRD paternleri a) Z₄₀ b) Z₇₀

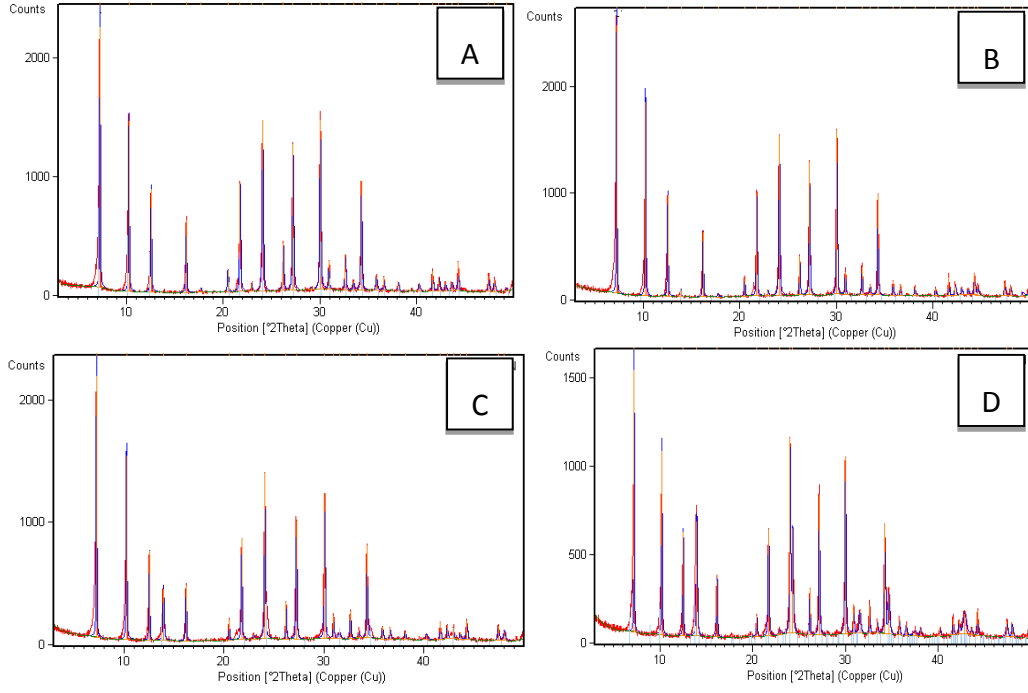
Buğday kabuğu külü silikası kullanılarak farklı sentez sürelerinde (1-4 gün) elde edilen zeolit NaA numunelerine (Z1-Z4) ait XRD paternleri Şekil 8.6'da gösterilmektedir.

Z1-Z2 numunelerinin XRD paternleri incelendiğinde zeolit A'nın karakteristik pikleri 7.10°, 10.19° ve 12.49° difraksiyon derecelerinde tespit edildi ve böylece zeolit A saf fazının üretildiği belirlendi [272]. Z1 ve Z2 numunelerinin XRD paternleri XRD cihazı kütüphanesinin zeolit A örneği ile eşleştiği ve sırasıyla %96 ve %99 oranında kristal yapıda olduğu tespit edildi. Literatürde de genellikle kristallığın zamanla arttığı belirtilmektedir [272].

Z3 ve Z4 numunelerinin XRD paternleri XRD cihazı kütüphanesinde ağırlıklı olarak zeolit A ve az da olsa sodyum alüminyum silikat hidrat (Referans numarası 01-072-2329) örneği ile eşleştiği belirlendi. Z3 ve Z4 numunelerinin %99 oranında kristal yapıda oldukları tespit edildi.

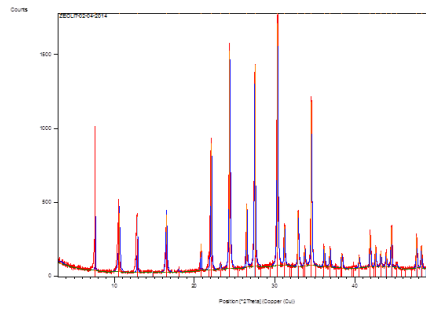
Zeolit A'nın yanısıra sodyum alüminyum silikat hidratın oluşumu zeolit NaA fazının metastabilitesi dikkate alınarak açıklanabilir. Reaksiyon süresindeki artış ile NaA zeolitler yavaş yavaş çözünür, sıvı faz alümina silikat anyonlarla aşırı doygun hale gelir ve daha kararlı bir kristal faz olan sodyum alüminyum silikat çekirdeğinin oluşumunu mümkün kılar. Bu yüzden 1 ya da 2 günlük kristalizasyon süresi iyi kristallığe sahip zeolit NaA sentezlenmesi için uygundur [274], [275].

XRD sonuçları zeolit NaA üretiminin başarılı bir şekilde gerçekleştiğini ortaya koymaktadır.



Şekil 8.6 Farklı sentez sürelerinde üretilen zeolitlerin XRD paternleri a) Z1 b)Z2 c)Z3 d)Z4

NaCl ile modifiye edilen zeolit NaA (ZN) numunesinin XRD paterni incelendiğinde zeolit A (Referans numarası 01-089-5423) ile eşleştiği ve %88 oranında kristal yapıda olduğu tespit edildi (Şekil 8.7). ZN numunesine ait XRD paterni Z4 numunesi ile karşılaştırıldığında yeni bir pik oluşmadığı fakat pik yoğunluklarında değişimler meydana geldiği gözlenmektedir. Bu da NaCl ile ön işlem sonrasında zeolit kristal iskelet yapısının bozulmadığını göstermektedir. Benzer sonuçlara literatürde de rastlanmaktadır [276], [277].

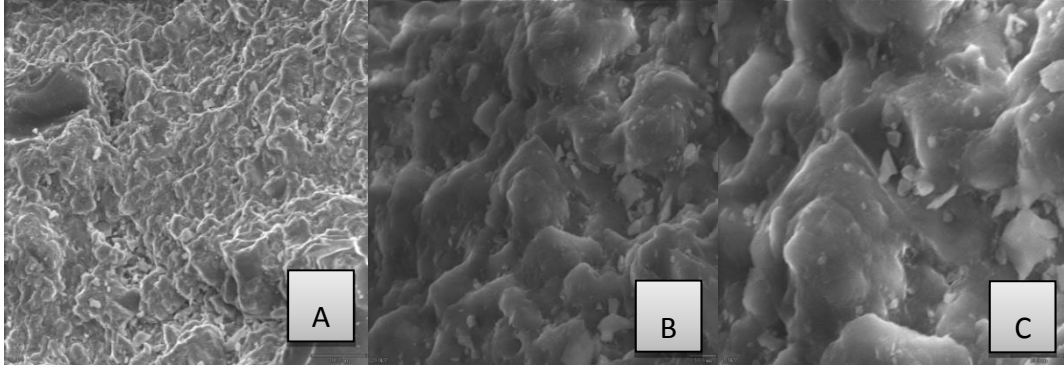


Şekil 8.7 NaCl ile modifiye edilen zeolit XRD paterni

8.1.5 SEM analizi

8.1.5.1 Buğday kabuğu silikasının SEM analizi

Buğday kabuğu külünden üretilen silikanın farklı büyütme ölçeklerinde alınan SEM görüntüsü Şekil 8.8’de gösterilmektedir. Aglomere olan silika taneciklerinin genel olarak üniform bir yapıda dağılım göstermediği ve mikron boyutlu olduğu tespit edildi.



Şekil 8.8 Buğday kabuğu külünden üretilen silikanın SEM görüntüsü A)200x B)1000x C)2000x

8.1.5.2 Zeolit NaA numunelerinin SEM analizi

Buğday kabuğu külü silikası kullanılarak üretilen ve modifiye edilen zeolitlere ait mikro yapı analiz sonuçları 100, 1500, 6000 ve 10000 kat büyütme ölçeklerinde Şekil 8.9-8.12’de verildi.

Z₄₀ numunesine ait SEM görüntüleri incelendiğinde ağırlıklı olarak kübik kristallerden oluştuğu tespit edildi (Şekil 8.9). Z₄₀ numunesi kristal boyutunun mikrometre ölçeğinde ve 10000 büyütme ölçüm sonuçlarına göre parçacık boyutlarının yaklaşık olarak 1.0 - 2.8 µm arasında olduğu tespit edildi.

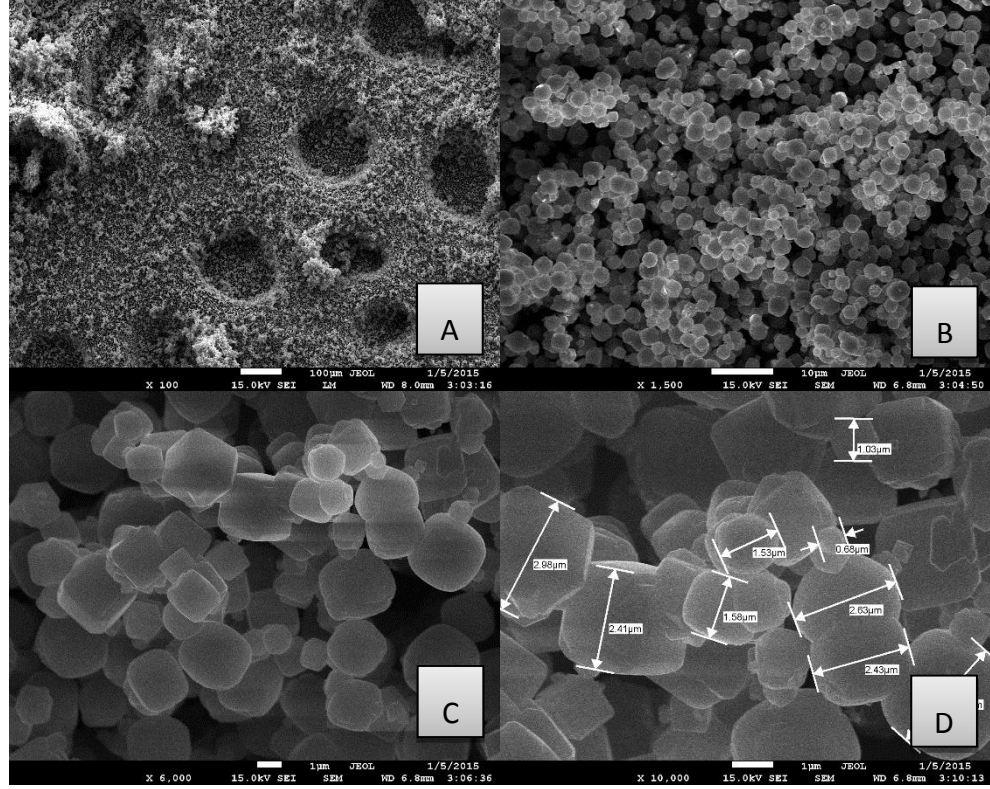
Z₇₀ numunesine ait SEM görüntüleri incelendiğinde kristal boyutunun mikrometre ölçeğinde ve 10000 büyütme ölçüm sonuçlarına göre yaklaşık olarak 1.0-2.85 µm arasında olduğu tespit edildi (Şekil 8.10).

Z₁ numunesine ait SEM görüntüleri incelendiğinde kübik ve altıgenimsi kristallerden oluştuğu, kristal boyutunun mikrometre ölçeğinde ve 10000 büyütme ölçüm sonuçlarına göre yaklaşık olarak 1.2-3.0 µm arasında olduğu tespit edildi (Şekil 8.11).

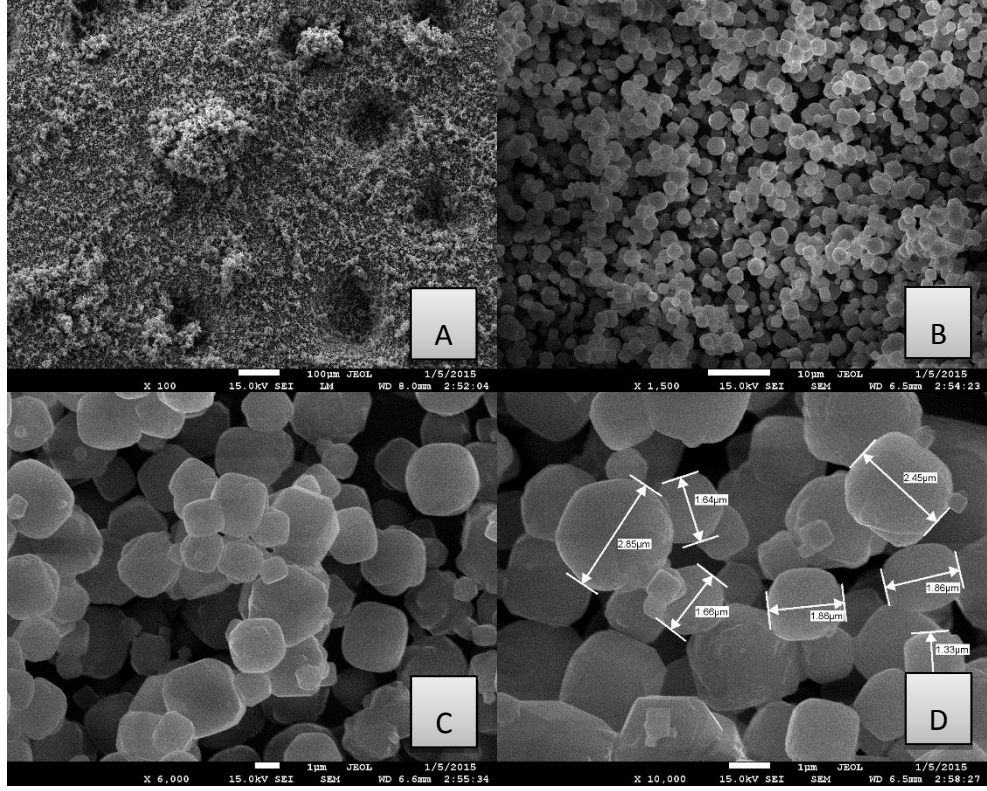
Z₂ numunesine ait SEM görüntüleri incelendiğinde heterojen bir dağılım olduğu, kübik ve küresel kristallerden oluştuğu, kristal boyutunun mikrometre ölçeğinde ve 10000

büyütmeli ölçüm sonuçlarına göre yaklaşık olarak 1.3-3.0 μm arasında olduğu tespit edildi (Şekil 8.12).

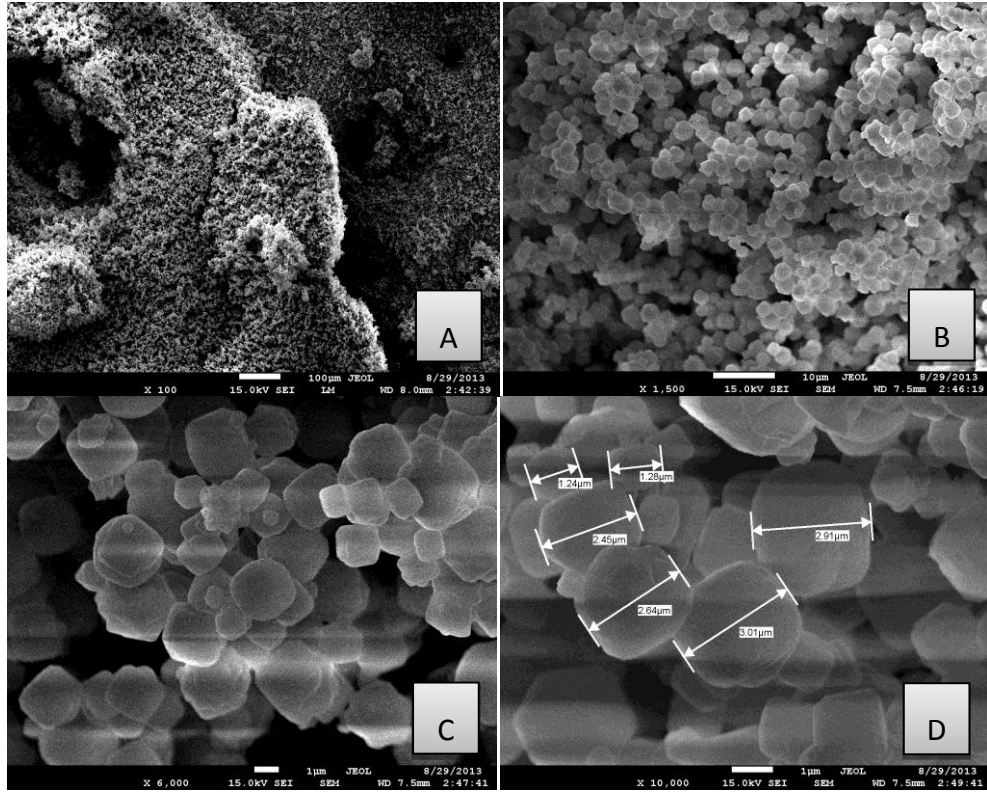
Genellikle, zeolit NaA'nın hidrotermal sentezi düşük sıcaklıklarda gerçekleştirildiğinde kristalizasyon oranında önemli bir azalma meydana gelerek daha küçük parçacık boyutlarının oluşmasına yol açar [272]. Bu çalışmada da kristalizasyon sıcaklığının artması sonucunda parçacık boyutlarının az miktarda da olsa arttığı tespit edildi.



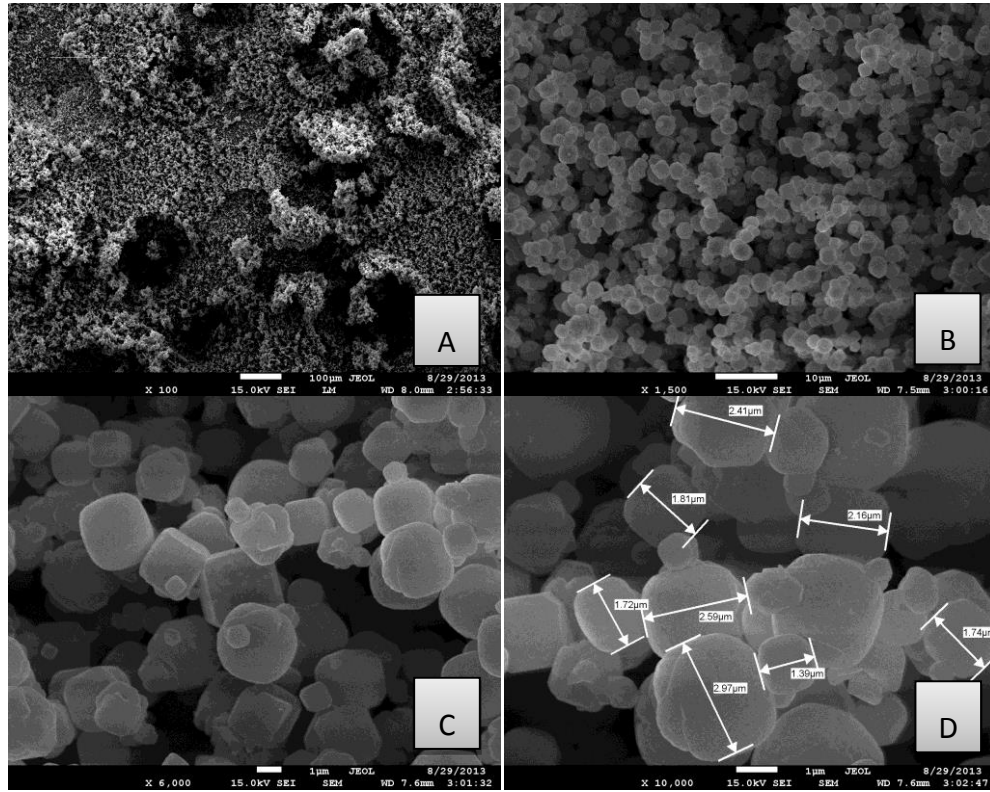
Şekil 8.9 Z₄₀ numunesinin SEM görüntüleri (a) X 100, (b) X 1500, (c) X 6000, (d) X 10000



Şekil 8.10 Z₇₀ numunesinin SEM görüntüleri (a) X 100, (b) X 1500, (c) X 6000, (d) X 10000



Şekil 8.11 Z₁ numunesinin SEM görüntüleri (a) X 100, (b) X 1500, (c) X 6000, (d) X 10000



Şekil 8.12 Z2 numunesinin SEM görüntüleri, (a) X 100, (b) X 1500, (c) X 6000, (d) X 10000

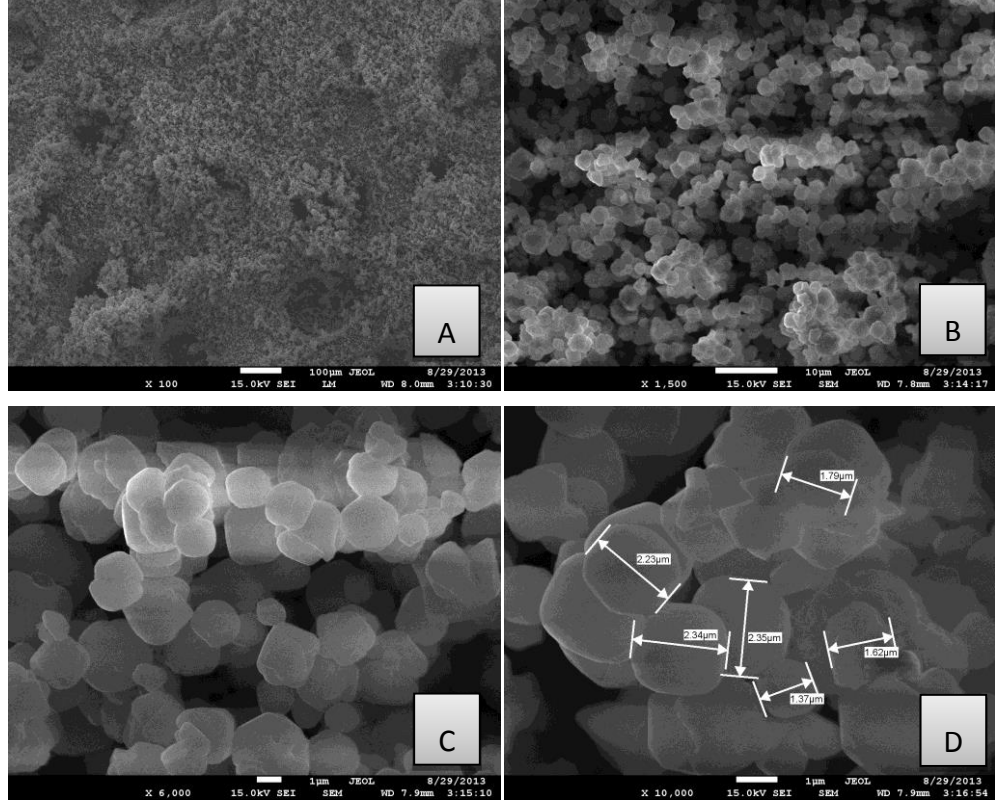
Sentez süresi arttıkça zeolit parçacıklarının keskin kenarlı kübik yapılarının yerini daha yuvarlak yapıya hale bıraktığı görüldü (Şekil 8.13-8.14). Kristallerin toplanarak bir araya geldiği görüldü (Şekil 8.13b). Bu sonuçlar son ürün morfolojisi üzerinde özellikle kristalizasyon süresinin etkili olduğunu göstermektedir [274].

Z3 numunesine ait SEM görüntüleri incelendiğinde kristal boyutunun mikrometre ölçeğinde ve 10000 büyütme ölçeği sonuçlarına göre ağırlıklı olarak 1.37-2.35 μm arasında olduğu tespit edildi (Şekil 8.13).

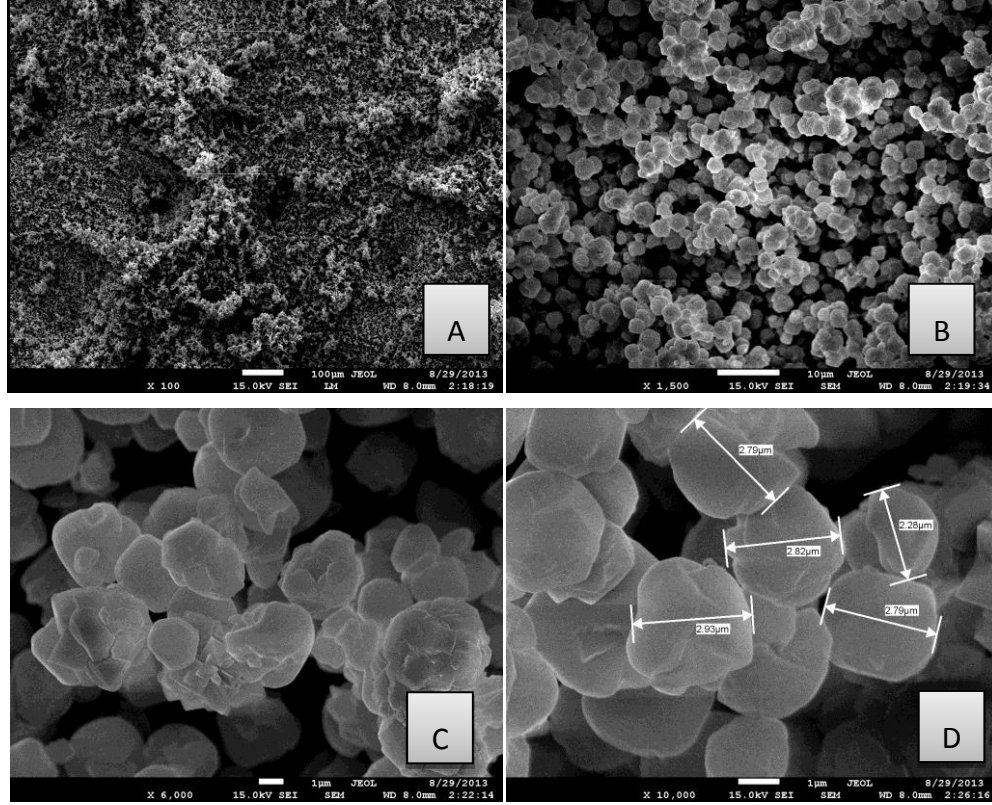
Z4 numunesine ait SEM görüntüleri incelendiğinde kristal boyutunun mikrometre ölçeğinde ve 10000 büyütme ölçeği sonuçlarına göre ağırlıklı olarak 2.28-2.93 μm arasında olduğu tespit edildi (Şekil 8.14).

Benzer sonuçlar Katsuki ve Komarneni [278] tarafından elde edilmiştir. Pirinç kabuğu külünün 600°C’de karbonizasyonu sonucunda NaOH ile ekstrakte edilen silika ve sodyum alüminat (NaAlO_2) kullanılarak hidrotermal şartlar altında 90°C’de 3 saat süre

ile elde edilen zeolit NaA örneklerine ait kristal boyutlarının 1.0–4.0 μm arasında olduğu belirlenmiştir.

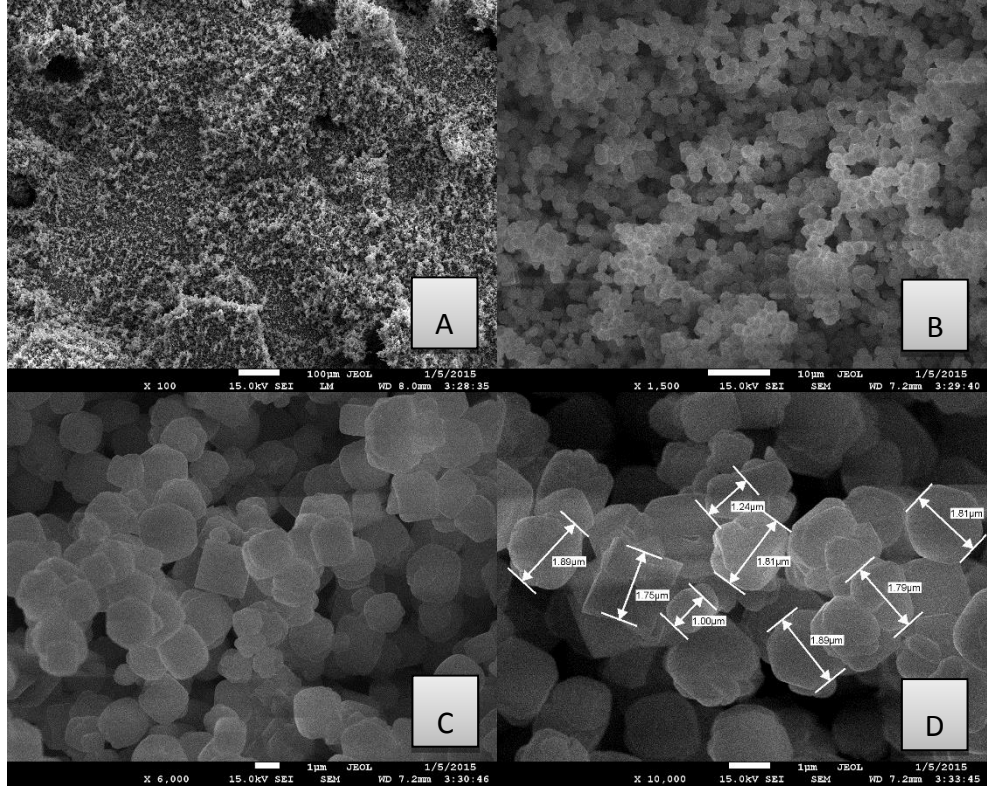


Şekil 8.13 Z3 numunesinin SEM görüntüleri, (a) X 100, (b) X 1500, (c) X 6000, (d) X 10000



Şekil 8.14 Z4 numunesinin SEM görüntüleri, (a) X 100, (b) X 1500, (c) X 6000, (d) X 10000

ZN numunesine ait SEM görüntüleri incelendiğinde NaCl ile modifikasyon sonucunda parçacık boyutlarının küçüldüğü tespit edildi. ZN numunesine ait kristal boyutunun mikrometre ölçeğinde ve 10000 büyütme ölçüm sonuçlarına göre ağırlıklı olarak 1.0-1.89 μm arasında olduğu tespit edildi (Şekil 8.15).



Şekil 8.15 ZN numunesinin SEM görüntüleri, (a) X 100, (b) X 1500, (c) X 6000, (d) X 10000

Bununla beraber, zeolit numunelerinin elementel analizi SEM-EDX tekniği kullanılarak da incelendi. Elde edilen sonuçlar Çizelge 8.3’de verilmektedir.

Farklı sentez koşullarında üretilen zeolitlerin silisyum: alüminyum oranları 1:1.03 ile 1:1.08 arasında değişiklik göstermekte olduğu tespit edildi. Teorik olarak Zeolit NaA’a ait silisyum: alüminyum oranına (1:1) uyduğu belirlendi. Ayrıca bu oranlar, Shoumkova ve Stayonova [4] tarafından yapılan çalışmada üretilen zeolit NaA örneği için bulunan silisyum:alüminyum oranına benzerlik göstermektedir. Bütün numunelerde Si içeriğinin teorik değerinden bir miktar fazla (%7.7-14.8) olduğu belirlendi. Shoumkova ve Stayonova [4], silisyumun teorik değerden fazla olmasını zeolitın kation değişim kapasitesinde bir miktar azalmaya yol açabileceği şeklinde açıklamışlardır [4]. Çünkü zeolitlerde Si/Al oranı arttıkça bağ kuvveti ve termal dayanımda artış meydana geldiği için iyon değişim kapasitesi azalır.

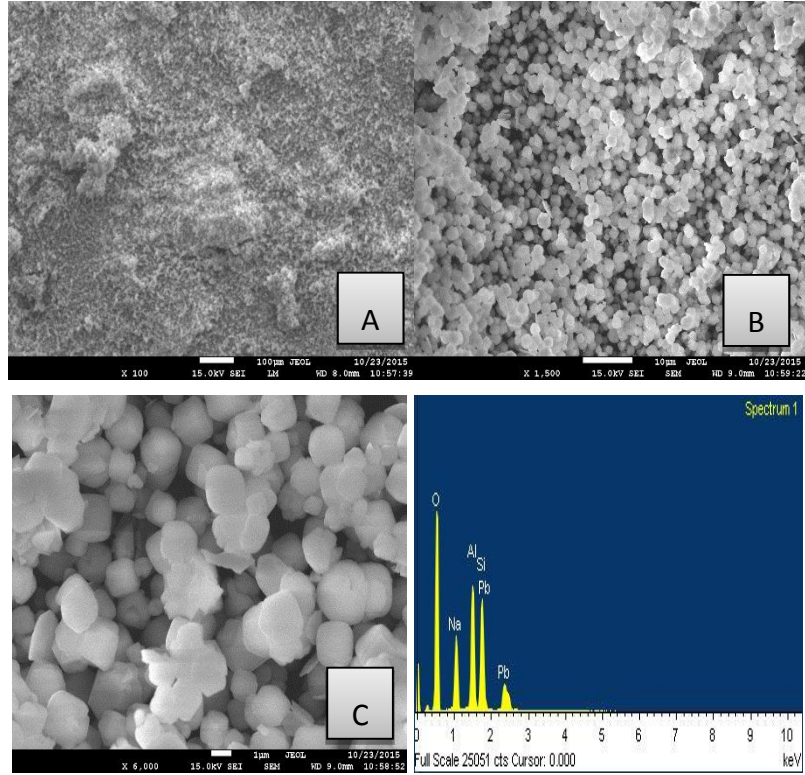
NaCl ile muamele sonucunda elde edilen ZN numunesinin sodyum içeriğinin Z4 numunesinin sodyum içeriğinde %16.35 daha fazla olduğu tespit edildi.

Çizelge 8.3 Farklı sentez koşullarında üretilen zeolit NaA'ların EDX analizi sonucunda belirlenen elementel bileşimi

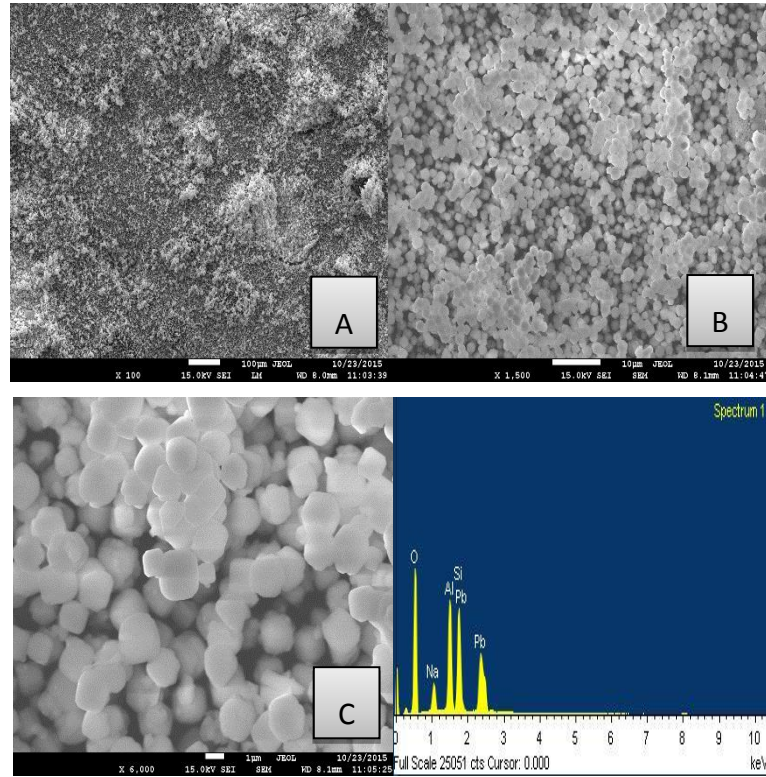
Element (at.%)	Z ₄₀	Z ₇₀	Z1	Z2	Z3	Z4	ZN	Zeolit NaA [4]	Zeolit NaA ^a
Si	12.29	12.40	12.38	11.63	11.95	11.91	11.50	11.60	10.80
Al	11.36	12.05	11.50	11.12	11.37	11.16	10.84	10.50	10.80
Na	12.00	12.05	11.32	11.61	12.26	12.11	14.09	10.60	10.80
O	63.69	63.08	63.63	64.58	63.71	64.49	63.22	67.30	67.60
Au	0.66	0.43	1.17	1.06	0.70	0.33	0.35	-	-
Si/Al	1.08	1.03	1.07	1.04	1.05	1.06	1.06	1.10	1.00

^aZeolit NaA'nın kimyasal formülünden hesaplanan teorik bileşimi

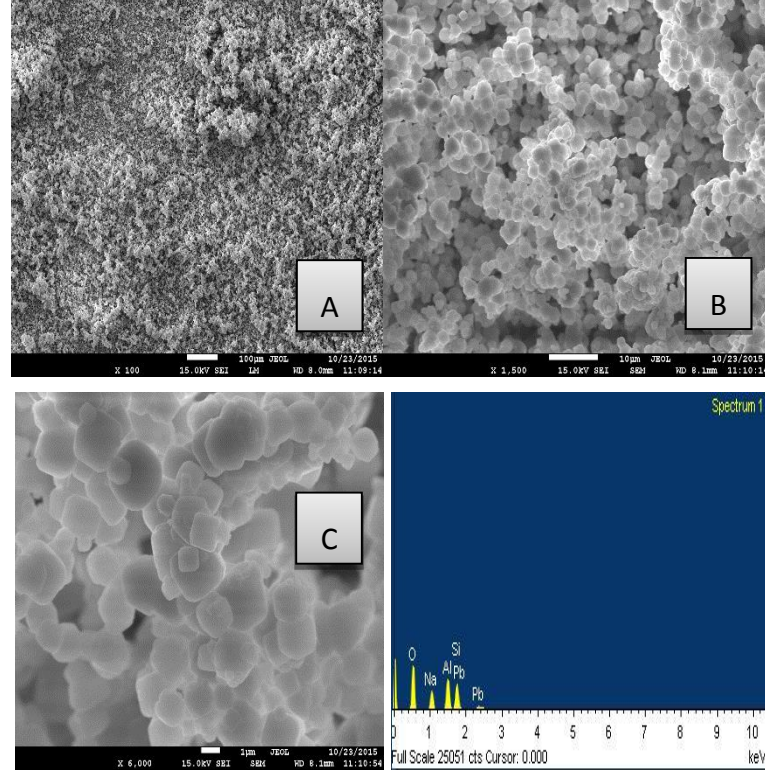
Sorpsiyon sonrası Z4, ZN ve ZT numunesine ait SEM görüntüleri incelendiğinde (Şekil 8.16-8.18) kurşun iyonlarının zeolitlerin yüzey ve gözenekleri içine dağıldığı kanısına varıldı. Özellikle adsorpsiyon öncesi ve sonrası 100 kat büyütme SEM görüntüleri kıyaslandığında yüzeylerde pürüzlülüğün arttığı ve gözeneklerin kapandığı görüldü. Sorpsiyon sonrası EDX analizi ile elde edilen sonuçlar Çizelge 8.4'de verilmektedir. EDX analiz sonuçlarına göre Pb(II) iyonlarının yüzeye %0.78-3.55 oranında tutulduğu tespit edildi. Zeolitlerin yapısında bulunan Na iyonlarında adsorpsiyon sonrası meydana gelen düşüş Na iyonları ile Pb iyonlarının yer değiştirdiğini göstermektedir.



Şekil 8.16 Adsorpsiyon sonrası Z4 numunesinin SEM görüntüleri ve EDX analizi, (a) X 100, (b) X 1500, (c) X 6000



Şekil 8.17 Adsorpsiyon sonrası ZN numunesinin SEM görüntüleri ve EDX analizi, (a) X 100, (b) X 1500, (c) X 6000



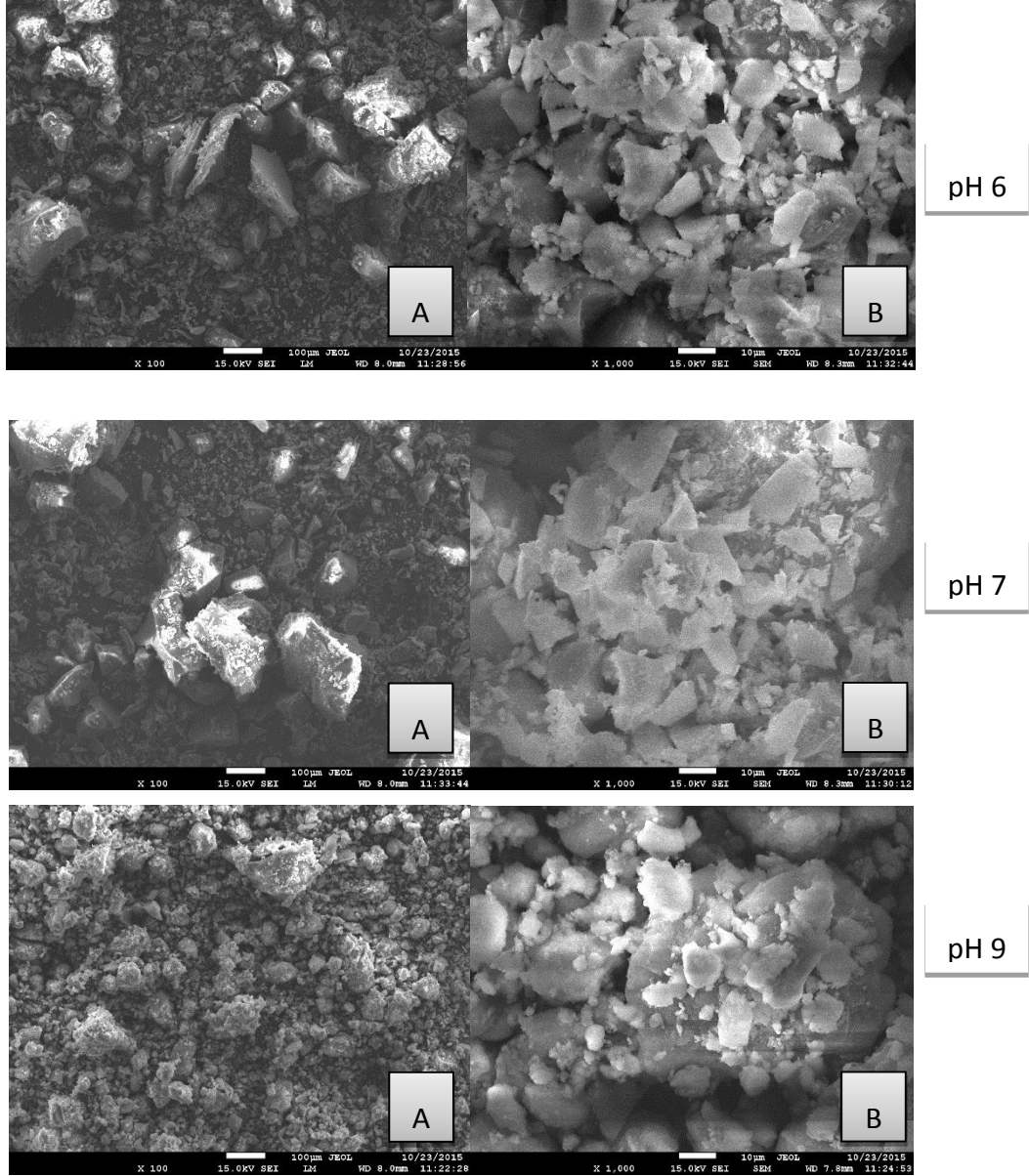
Şekil 8.18 Adsorpsiyon sonrası ZT numunesinin SEM görüntüleri ve EDX analizi, (a) X 100, (b) X 1500, (c) X 6000

Çizelge 8.4 Adsorpsiyon öncesi ve sonrasında zeolit NaA'ların EDX analizi sonucunda belirlenen elementel bileşimi

	Sorpisyon Öncesi			Sorpisyon Sonrası		
Element (at. %)	Z4	ZN	ZT	Z4	ZN	ZT
Si	11.91	11.50	11.1	11.01	11.83	11.34
Al	11.16	10.84	10.90	10.52	11.11	11.63
Na	12.11	14.09	11.00	9.41	4.53	10.66
O	64.49	63.22	67.00	67.71	68.98	65.58
Pb	-	-	-	1.35	3.55	0.78
Au	0.33	-	-	-	-	-

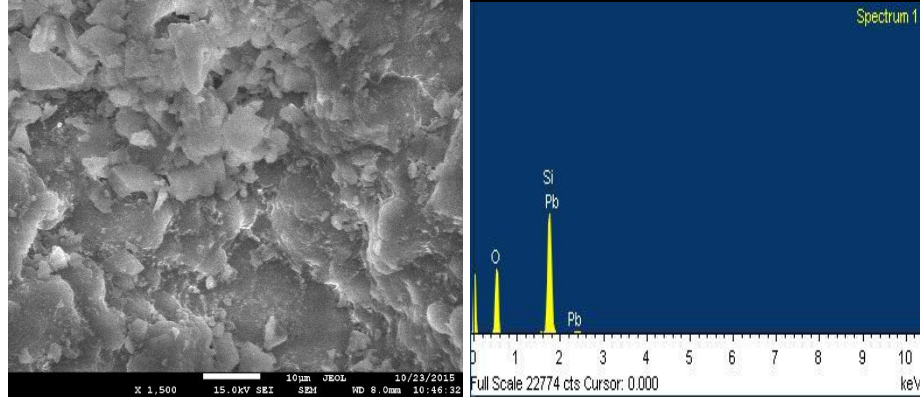
8.1.5.3 Silika aerjel numunelerinin SEM analizi

Buğday kabuğu külü silikası kullanılarak üretilen silika aerjellere ait mikro yapı analiz sonuçları 100 ve 1000 kat büyötmeli olarak Şekil 8.19'da verildi. Silika aerjel parçacıklarının üniform bir yapılarının olmadığı tespit edildi.



Şekil 8.19 Silika aerjel numunelerinin SEM görüntüleri, (a) X 100, (b) X 1000

Sorpsiyon sonrası silika aerjel numunesine ait SEM görüntüsü incelendiğinde (Şekil 8.20) kurşun iyonlarının zeolitlerin yüzey ve gözenekleri içine dağıldığı kanısına varıldı. EDX analiz sonuçlarına göre Pb(II) iyonlarının yüzeye %0.26 oranında tutulduğu tespit edildi.



Şekil 8.20 Adsorpsiyon sonrası silika aerogel numunesinin SEM görüntüsü ve EDX analizi (X 1500)

8.1.6 Yüzey alanı ve gözeneklilik tayini

Buğday kabuğu külünden ekstrakte edilen silika ve farklı pH'larda üretilen silika aerogel örneklerine ait yüzey alanı ve gözeneklilik değerleri Çizelge 8.4'de verilmektedir. Buğday kabuğu külü kullanılarak farklı sol pH'larında elde edilen silika aerogel numunelerinin BET yüzey alanının $161.42 - 328.88 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ aralığında değiştiği tespit edildi (Çizelge 8.5). En yüksek yüzey alanına sahip silika aerogel sol pH'sı 6'da iken elde edildi. Sol pH'sının artması ile yüzey alanında azalma meydana geldiği tespit edildi. Lee vd. [279] tarafından gerçekleştirilen çalışmada da cam suyundan farklı pH koşullarında silika aerogel üretimi esnasında pH'nın 3'ten 5'e artması ile yüzey alanında azalma meydana geldiği tespit edilmiştir [279].

Uluslararası Saf ve Uygulamalı Kimya Birliği (IUPAC) tarafından yapılan sınıflandırmaya göre gözenek boyutları; çapı 2 nm'den küçük olan malzemeler mikrogözenekli, 2-50 nm arasında olanlar mezogözenekli ve 50 nm'den büyük olanlar makrogözeneklidir. Ayrıca, son yıllarda nanogözenek tabiri kullanılmaya başlanmıştır ve gözenek boyutları 1-100 nm arasında olan malzemelere nanogözenekli denmektedir (ISO/TS 80004-1:2010). Bu yüzden nanogözenekli terimi hem mikrogözenekli hem de mezogözenekli malzemeleri kapsamaktadır. Bu çalışmada elde edilen silika ve silika aerogel örneklerinin BJH adsorpsiyon metodu kullanılarak belirlenen ortalama por çapları incelendiğinde 10.12-38.20 nm aralığında değiştiği ve nanogözenekli yapıda olduğu tespit edildi.

Silika aerogel numunelerinin mikrogözenek hacimlerinin $0.007-0.01 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ aralığında değiştiği belirlendi. Yapıya katılan mikrogözeneklerin toplam gözenek hacminde belirgin bir etki oluşturmadığı tespit edildi.

Çizelge 8. 5 Silika ve silika aerjel numunelerinin yüzey alanı ve gözeneklilik değerleri

Numune	BET yüzey alanı ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Mikrogözenek yüzey alanı ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Toplam gözenek hacmi ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	Mikrogözenek hacmi ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	Ortalama gözenek çapı (nm)
Silika (pH 9)	139.87	17.30	0.499	0.007	14.85
Silika Aerjel (pH 6)	328.88	24.61	0.968	0.010	10.12
Silika Aerjel (pH 7)	161.42	21.35	0.703	0.009	38.20
Silika Aerjel (pH 9)	195.14	22.60	1.090	0.010	22.72

Buğday kabuğundan ekstrakte edilen silikanın BET yüzey alanı $139.87 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ olarak bulundu. Buğday kabuğu külü silikası kullanılarak farklı sentez koşullarında elde edilen zeolit NaA numunelerinin BET yüzey alanının $0.48\text{-}2.75 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ aralığında değiştiği tespit edildi (Çizelge 8.5).

Katsuki ve Komarneni [278] tarafından yapılan çalışmada silika kaynağı olarak pirinç kabuğu külü kullanılarak $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2$, $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 40$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 2.7$ molar bileşimine sahip zeolit NaA üretimi 90°C sıcaklıkta 3 saat boyunca ve $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1.9$, $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 33$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 3.3$ molar bileşimine sahip zeolit NaX üretimi 90°C sıcaklıkta 6 saat boyunca hidrotermal şartlarda gerçekleştirilmiştir. Üretilen zeolit NaX'in BET yüzey alanı $553 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ olarak bulunurken zeolit NaA'nın BET yüzey alanı $3 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Beklenildiği gibi zeolit NaA'nın yüzey alanının zeolit NaX'inkinden daha düşük oluşunu $0.375\text{-}0.378 \text{ nm}$ molekül çapına sahip azot molekülünün zeolit NaA'nın küçük gözeneklerinden giremediği, halbuki zeolit NaX'in azot molekülünün girişine izin verecek büyük gözeneklere sahip olduğu için yüzey alanının bu kadar büyük olduğu şeklinde açıklamışlardır.

Bu çalışmada elde edilen tüm zeolitlerin ve ticari zeolitın BJH adsorpsiyon metodu kullanılarak belirlenen ortalama por çapları incelendiğinde 3.26-45.75 nm aralığında değiştiği ve nanogözenekli yapıda olduğu tespit edildi.

Ayrıca, zeolit numunelerinin mikrogözenek hacimleri sıfır (Z_{40} , Z_{70} ve $Z1$, $0 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$) veya sıfıra yakın hesaplandı. Yapıya katılan mikrogözeneklerin toplam gözenek hacminde belirgin bir etki oluşturmadığı belirlendi [280].

Z4 numunesinin BET yüzey alanının (%113.45), toplam gözenek hacminin (%88.88) ve por çapının (%159.06) NaCl ile modifikasyonu sonucunda önemli ölçüde arttığı tespit edildi. Lin vd. [276] tarafından yapılan çalışmada da NaCl ile modifiye edilen doğal zeolitın yüzey alanının $14.33 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 'dan $60.83 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 'a ve toplam por hacminin $0.044 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ 'dan $0.065 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ 'a yükseldiği tespit edilmiştir.

Çizelge 8.6 Zeolit numunelerinin yüzey alanı ve gözeneklilik değerleri

Numune	BET yüzey alanı ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	Mikrogözenek yüzey alanı ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	Toplam gözenek hacmi (cm^3g^{-1})	Mikrogözenek hacmi (cm^3g^{-1})	Ortalama gözenek çapı (nm)
Z_{40}	0.48	-	0.007		7.59
Z_{70}	0.50	-	0.003	-	8.75
Z1	1.02	-	0.003	-	3.26
Z2	1.05	0.70	0.002	0.00016	3.26
Z3	1.21	0.57	0.002	0.00014	18.06
Z4	2.75	2.65	0.002	0.00084	17.66
ZN	5.87	-	0.018	0.00109	45.75
ZT	1.24	-	0.007	0.00010	15.84

Çizelge 8.6'da adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan zeolitlerin bazı fizikokimyasal özellikleri verilmektedir.

Çizelge 8.7 Z4, ZN ve ZT numunelerinin bazı fizikokimyasal özellikleri

	Z4	ZN	ZT
Görünüm	Beyaz	Beyaz	Beyaz
Ortalama parçacık boyutu (μm)	2.28-2.93	1.00-1.89	-
Kristal faz	Zeolit A Sodyum Alüminyum Silikat Hidrat	Zeolit A	Zeolit A
Kristallik (%)	99	88	-
BET yüzey alanı ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	2.75	5.87	1.24

Zeolitlerin çekirdeklenmesi ve kristallenmesi polisilikat türleri ve bunların dağılımlarının doğasına bağlı olarak zeolitlerin son kristal boyutlarını kontrol edebilir [94]. Bu faktör zeolit NaA'nın kristalizasyon kinetiğinde önemli bir faktördür. Ayrıca zeolitlerin kristalit boyutunun sentez koşulları değiştirilerek modifiye edilebileceği literatürde belirtilmiştir [272], [281]. Farklı silika kaynaklarının kullanımı ve sentez koşullarındaki değişim kristalizasyon prosesini önemli ölçüde etkilediği ve değiştirdiği bilinmektedir [282]. Bu çalışmada da sentez koşullarının ve modifikasyon yöntemlerinin zeolit kristal boyutu ve yüzey alanına etki ettiği belirlendi.

8.1.7 Ürün verimi

Her 100 g buğday kabuğundan yaklaşık 10 g kül ve 250 mL sodyum silikat çözeltisi elde edildi. 100 g buğday kabuğu külünden yaklaşık 130 g silika arojel üretildi.

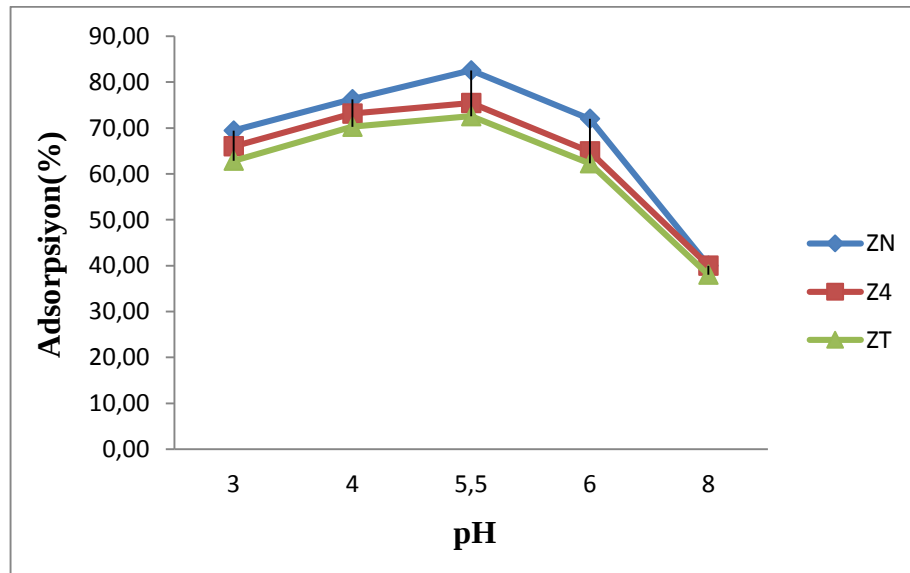
Her 100 g buğday kabuğundan yaklaşık 5.60 g silika ve 10 g kül elde edildi. 100 g buğday kabuğu külünden yaklaşık 101 g zeolit NaA üretildi. Literatürde Shoumkova and Stayonova [4] pirinç kabuğu külü ve alüminyum teneke kutulardan zeolit NaA üretimi üzerine yaptıkları çalışmada 100 g pirinç kabuğundan 16.60 g pirinç kabuğu külü ve 65 g zeolit NaA elde etmişlerdir. Bu çalışmada, buğday kabuğu külünden zeolit eldesi verimin daha fazla olduğu görülmektedir.

Zeolit oluşumunun özellikle silika kaynağı olmak üzere reaktanların özelliğine oldukça duyarlı olduğu saptanmıştır [283]. Farklı silika kaynakları ile zeolit oluşumu arasında ilişkilendirilen bu olay silikaların reaktivite ve çözünürlüklerindeki farklılık ile açıklanmaktadır [94].

8.2 Zeolit NaA ile Yapılan Sorpsiyon Çalışmalarının Değerlendirilmesi

8.2.1 Ön sorpsiyon çalışmaları

Çözelti pH'ı metal iyonlarının sulu çözeltiden adsorpsiyonuna etki eden önemli parametrelerden biridir. Çözelti pH'sının fonksiyonu olarak zeolit A üzerine Pb(II) adsorpsiyonu Şekil 8.21'de verildi. Çözelti pH'sı 3'ten 5.5'e kadar arttıkça zeolitlerin adsorpsiyon kapasitesi artarken daha yüksek pH'larda adsorpsiyon kapasitelerinde düşüş gözlemlendi. Bu durum, zıt yüklü adsorbat ile adsorban arasındaki elektrostatik kuvvetlerdeki çekimin zayıflaması ile ilişkilendirilebilir. Bunun yanı sıra, artan pH ile sorbentin net pozitif yüzey potansiyelindeki azalma adsorbat ile adsorban arasındaki elektrostatik kuvvetlerin zayıflamasına yol açar. Ayrıca, yüksek pH'larda kurşun iyonlarının çökmesine bağlı olarak kurşun adsorpsiyonunda azalma meydana gelmektedir [260].



Şekil 8.21 Farklı pH'larda numunelerin giderim yüzdeleri

8.2.2 Deneyisel tasarım ile Pb(II) adsorpsiyonunun incelenmesi

8.2.2.1 Uygun model denkleminin belirlenmesi

Box-Behnken istatistiksel metodu ile cevap yüzeylerinin oluşturulması gerçekleştirilen 17 deneye ait kapasite verileri doğrusal, polinom, interaktif (2FI) ve kübik modellere uygulanarak uyum eksikliği (Lack of fit) testi ile olasılık (p) değeri esas alınarak uygun model belirlendi. Çizelge 8.7- 8.9'da Z4, ZN ve ZT adsorbanları Pb(II) sorpsiyonu sonucunda elde edilen deneyel verilerin Box-Behnken ile farklı modellere ait istatistiksel olarak hesaplanan korelasyon katsayı değerleri ve uyum eksikliği değerleri verildi.

Çizelge 8.7-8.9 incelendiğinde tüm adsorbanlar için en uygun modelin polinom (kuadratik) modeli olduğu belirlendi. R^2 değerlerinin 1'e yakın oluşu yöntemin doğruluğuna işaret etmektedir. Korelasyon katsayı değerlerine göre polinom model deneyel verilere %99.92-99.99 oranında uygunluk göstermektedir. Bu sonuçlar toplam değişimin yalnız %0.01-0.08'inin yöntemle ifade edilemediğini göstermektedir. Kübik modelin R^2 ve R_{Adj}^2 değerleri 1 olmasına rağmen katsayıların hesaplanması için gerekli noktalar yetersiz olduğu için model tarafından tavsiye edilmemektedir.

Polinom modelde tüm adsorbanlar için R^2 ve R_{Adj}^2 değerleri birbirine çok yakın bulunmuş olması sonuçların güvenilirliğini ve doğruluğunu göstermektedir [284]. Bu yüzden deneyel tasarım çalışmalarına polinom model seçilerek devam edilmiştir.

Çizelge 8.8 Z4 numunesine ait deneysel verilerin doğrusal, polinom, interaktif (2FI) ve kübik modellere uygunluğunun Box-Behnken metodu ile test edilmesi

Uyum eksikliği testleri					
	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi (df)	Ortalama Kare	F Değeri	p Değeri
Doğrusal	858.86	9	95.43	1946.73	< 0.0001
2FI	787.13	6	131.19	2676.24	< 0.0001
Polinom	7.02	3	2.34	47.74	0.0014
Kübik	0.000	0			
Saf hata	0.20	4	0.049		
İstatistikler					
	R^2	R_{Adj}^2			
Doğrusal	0.9826	0.9786			
2FI	0.9841	0.9745			
Polinom	0.9999	0.9997			
Kübik	1.0000	1.0000			

Çizelge 8.9 ZN numunesine ait deneysel verilerin doğrusal, polinom, interaktif (2FI) ve kübik modellere uygunluğunun Box-Behnken metodu ile test edilmesi

Uyum eksikliği testleri					
	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi (df)	Ortalama Kare	F Değeri	p Değeri
Doğrusal	1805.95	9	200.66	2678.34	< 0.0001
2FI	1507.83	6	251.30	3354.31	< 0.0001
Polinom	7.26	3	2.42	32.32	0.0029
Kübik	0.000	0			
Saf hata	0.30	4	0.075		
İstatistikler					
	R^2	R_{Adj}^2			
Doğrusal	0.9647	0.9565			
2FI	0.9705	0.9528			
Polinom	0.9999	0.9997			
Kübik	1.0000	1.0000			

Çizelge 8.10 ZT numunesine ait deneysel verilerin doğrusal, polinom, interaktif (2FI) ve kübik modellere uygunluğunun Box-Behnken metodu ile test edilmesi

Uyum eksikliği testleri					
	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi (df)	Ortalama Kare	F Değeri	p Değeri
Doğrusal	928.07	9	103.12	802.98	< 0.0001
2FI	891.40	6	148.57	1156.88	< 0.0001
Polinom	37.93	3	12.64	98.44	0.0003
Kübik	0.000	0			
Saf hata	0.51	4	0.13		
İstatistikler					
	R ²	R _{Adj} ²			
Doğrusal	0.9800	0.9754			
2FI	0.9808	0.9693			
Polinom	0.9992	0.9981			
Kübik	1.0000	1.0000			

Zeolit numunelerinin Pb(II) adsorpsiyon kapasitesine ait deneysel ve Box-Behnken model değerleri Çizelge 8.11’de verilmektedir. Box-Behnken metodu uygulanarak elde edilen model kapasite değerleri ile deneysel olarak elde edilen değerler birbirine yakın bulunmuştur (Çizelge 8.11). Zeolit numuneleri için kapasite değerleri 106.20-321.33 mg g⁻¹ arasında değişmektedir. Tüm adsorbanlar için 17 deney sonrasında elde edilen kapasite değerleri incelendiğinde Pb(II) adsorpsiyon kapasiteleri ZN>Z4>ZT şeklinde sıralanmaktadır.

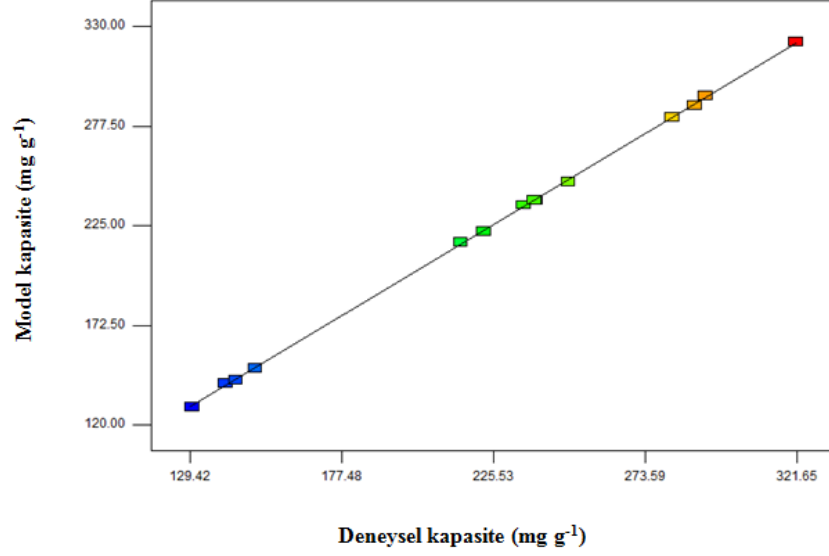
Çizelge 8.11 Zeolit numunelerinin Pb(II) adsorpsiyon kapasitesi (mg g⁻¹) deneysel ve Box-Behnken model değerleri

Deney	Bağımsız Değişkeler			Pb(II) Adsorpsiyon Kapasitesi (mg g ⁻¹)					
	Sıcaklık (x ₁)	Zaman (x ₂)	Konsant. (x ₃)	ZN		Z4		ZT	
				D*	M**	D*	M**	D*	M**
1	25	40	250	215.16	216.25	192.25	192.67	182.04	182.03
2	65	40	250	235.03	235.80	217.01	215.84	206.65	204.18
3	25	120	250	222.43	221.67	199.89	201.06	188.60	191.07
4	65	120	250	249.13	248.04	220.98	220.57	208.80	208.81
5	25	80	150	143.89	143.57	118.13	117.66	106.20	103.67
6	65	80	150	149.99	150.00	129.65	130.77	118.90	118.83
7	25	80	350	282.15	282.14	264.87	263.75	248.13	248.20
8	65	80	350	321.33	321.65	292.85	293.32	270.40	272.93
9	45	40	150	130.19	129.42	122.98	123.04	112.55	115.09
10	45	120	150	140.76	141.84	131.09	130.39	118.87	118.93
11	45	40	350	289.20	288.12	277.45	278.15	261.49	261.43
12	45	120	350	292.59	293.36	283.98	283.92	273.78	271.24
13	45	80	250	238.31	238.52	218.24	218.38	204.98	204.70
14	45	80	250	238.45	238.52	218.65	218.38	204.88	204.70
15	45	80	250	238.99	238.52	218.32	218.38	204.18	204.70
16	45	80	250	238.35	238.52	218.12	218.38	204.48	204.70
17	45	80	250	238.45	238.52	218.65	218.38	204.99	204.70

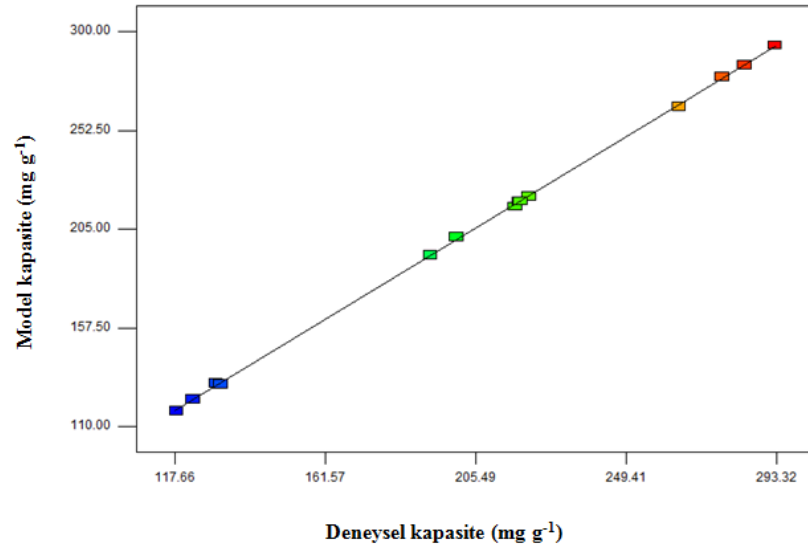
*D:deneysel veriler

**M:modelden elde edilen veriler

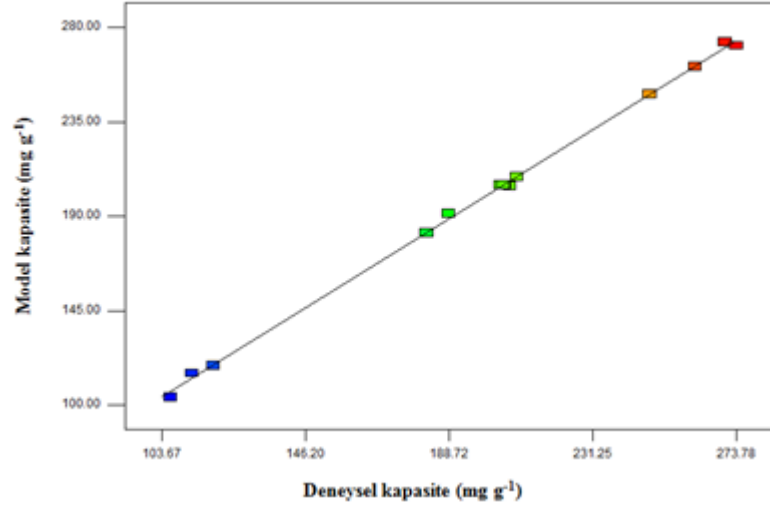
Zeolit numuneleri için deneysel kapasiteye karşı çizilen model kapasite değerlerine ait grafikler incelendiğinde elde edilen noktaların doğrudan fazla sapmadığı tespit edildi (Şekil 8.22-8.24).



Şekil 8.22 ZN numunesi ile Pb(II) sorpsiyonu sonrası elde edilen deneysel ve model adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması



Şekil 8.23 Z4 numunesi ile Pb(II) sorpsiyonu sonrası elde edilen deneysel ve model adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması



Şekil 8.24 ZT numunesi ile Pb(II) sorpsiyonu sonrası elde edilen deneysel ve model adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması

8.2.2.2 Model denklemleri ve model denklemlerinin uygunluğunun incelenmesi

Z4 adsorbanı ile Pb(II) giderimi için sistemi modelleyen fonksiyon;

$$q_{Z4} = 218.37800 + 10.66875 x_1 + 3.28125 x_2 + 77.16250 x_3 - 0.91750 x_1 x_2 + 4.11500 x_1 x_3 - 0.39500 x_2 x_3 - 6.67275 x_1^2 - 4.17275 x_2^2 - 10.33025 x_3^2 \quad (8.1)$$

şeklindedir.

ZN adsorbanı ile Pb(II) giderimi için sistemi modelleyen fonksiyon;

$$q_{ZN} = 238.51800 + 11.48125 x_1 + 4.41625 x_2 + 77.55500 x_3 + 1.70750 x_1 x_2 + 8.27000 x_1 x_3 - 1.79500 x_2 x_3 + 1.53725 x_1^2 - 9.61775 x_2^2 - 15.71525 x_3^2 \quad (8.2)$$

şeklindedir.

ZT ile Pb(II) giderimi için sistemi modelleyen fonksiyonda $x_1 x_2$, $x_2 x_3$ ve x_2^2 faktörlerinin etkin olmadığı görülmüş ($p > 0.05$) ve ihmal edilerek regresyon katsayıları programa tekrar hesaplatılmıştır. Elde edilen denklem;

$$q_{ZT} = 214.19368 + 9.97250 x_1 + 3.41500 x_2 + 74.66000 x_3 + 2.39250 x_1 x_3 - 7.03579 x_1^2 - 11.88579 x_3^2 \quad (8.3)$$

şeklindedir.

Tasarım sonucunda elde edilen model denklemde pozitif ve negatif işaretli katsayılar, ilgili parametrenin sistemi hangi yönde etkileyeceğini göstermektedir. 8.1 ve 8.2 eşitlikleri incelendiğinde Z4 ve ZN adsorbanları için bağımsız değişkenler olan zaman,

sıcaklık ve konsantrasyonun lineer artışıyla Pb(II) adsorpsiyon kapasitesinin artacağı; bu faktörlerin logaritmik artışlarının ise Pb(II) adsorpsiyon kapasitesini düşüreceği gözlemlenmektedir. Çünkü nanogözenekli malzemelerde belli bir sıcaklık değerinden sonra kafes yapılarında çökme meydana geldiği için sıcaklığın logaritmik artışı ile adsorbanın adsorpsiyon kapasitesinde düşme meydana gelmektedir. Ayrıca çok yüksek sıcaklıklarda adsorpsiyon prosesi ters yönde etkilenmekte ve desorpsiyon gerçekleşmektedir.

Çizelge 8.12-8.14’de ANOVA analizi sonuçları verilmektedir. Çizelgeler incelendiğinde polinom model denklemlerine ait p değerlerinin 0.05’den küçük oluşu ve F değerlerinin büyük olması Pb(II) adsorpsiyonu için geliştirilen modellerin istatistiksel olarak anlamlı olduğunu ve güvenilirlik seviyesinin %95’in üzerinde olduğunu göstermektedir.

Ayrıca model katsayısı (R^2) değerlerinin 1’e yakın oluşu elde edilen ikinci dereceden model denkleminin istatistiksel olarak uygunluğunun olduğunu ve doğruluğunu göstermektedir. R_{adj}^2 değerinin 1’e çok yakın olması ise yanıt ve faktör düzeyleri arasındaki ilişkinin çok yüksek olduğunu göstermektedir.

Bunun yanı sıra yeterli hassasiyetin (Adeq. Precision) 4’ten büyük olması ve optimizasyondaki hataların standart sapmasının (Std. Dev.) %10’dan fazla olmaması modelin uygun olduğunu göstermektedir [285].

Çizelge 8.12 Z4 adsorbanı ile Pb(II) sorpsiyonuna ait varyans analiz (ANOVA) sonuçları

Faktör	Kareler Toplamı	df	Ortalama kare	F değeri	p değeri
Model	49480.96	9	5497.88	5333.27	< 0.0001
x_1	910.58	1	910.58	883.31	< 0.0001
x_2	86.13	1	86.13	83.55	< 0.0001
x_3	47632.41	1	47632.41	46206.26	< 0.0001
$x_1 x_2$	3.37	1	3.37	3.27	0.1137
$x_1 x_3$	67.73	1	67.73	65.70	< 0.0001
$x_2 x_3$	0.62	1	0.62	0.61	0.4620
x_1^2	187.48	1	187.48	181.86	< 0.0001
x_2^2	73.31	1	73.31	71.12	< 0.0001
x_3^2	449.32	1	449.32	435.87	< 0.0001
Arta kalan (Residual)	7.22	7	1.03		
Uyum eksikliği	7.02	3	2.34	47.74	0.0014
Saf hata	0.20	4	0.049		
Düzeltilmiş toplam	49488.18	16			
R^2	0.9999				
R_{Adj}^2	0.9997				
R_{Pred}^2	0.9977				
Yeterli hassasiyet	225.581				
Standart sapma	1.02				

Çizelge 8.13 ZN adsorbanı ile Pb(II) sorpsiyonuna ait varyans analiz (ANOVA) sonuçları

Faktör	Kareler Toplamı	df	Ortalama kare	F değeri	p değeri
Model	51127.49	9	5680.83	5257.66	< 0.0001
x_1	1054.55	1	1054.55	976.00	< 0.0001
x_2	156.03	1	156.03	144.40	< 0.0001
x_3	48118.22	1	48118.22	44533.85	< 0.0001
$x_1 x_2$	11.66	1	11.66	10.79	0.0134
$x_1 x_3$	273.57	1	273.57	253.19	< 0.0001
$x_2 x_3$	12.89	1	12.89	11.93	0.0106
x_1^2	9.95	1	9.95	9.21	0.0190
x_2^2	389.48	1	389.48	360.47	< 0.0001
x_3^2	1039.87	1	1039.87	962.41	< 0.0001
Arta kalan (Residual)	7.56	7	1.08		
Uyum eksikliği	7.26	3	2.42	32.32	0.0029
Saf hata	0.30	4	0.075		
Düzeltilmiş toplam	51135.05	16			
R^2	0.9999				
R_{Adj}^2	0.9997				
R_{Pred}^2	0.9977				
Yeterli hassasiyet	241.118				
Standart sapma	1.04				

Cizelge 8.14 ZT adsorbanı ile Pb(II) sorpsiyonuna ait varyans analiz (ANOVA) sonuçları

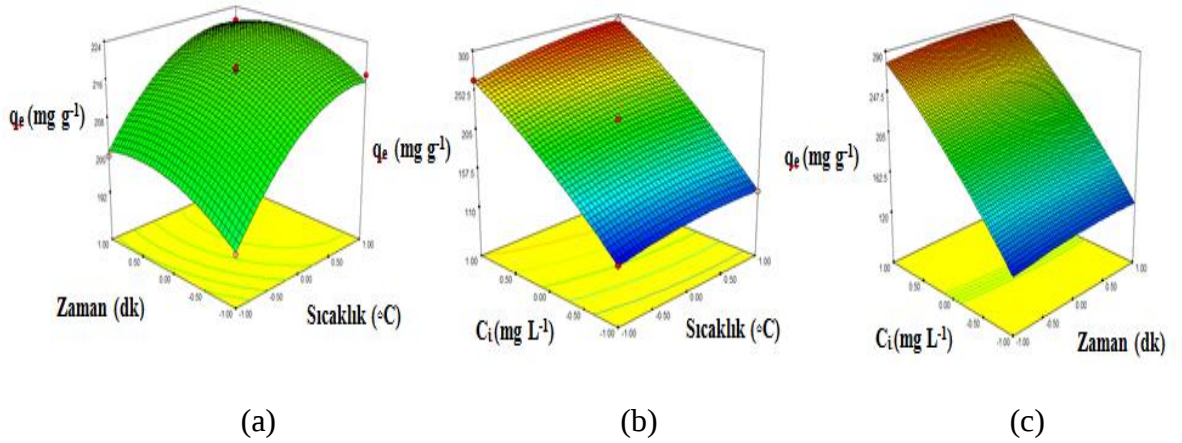
Faktör	Kareler Toplamı	df	Ortalama kare	F değeri	p değeri
Model	46352.06	6	7725.34	1323.99	< 0.0001
x_1	795.61	1	795.61	136.35	< 0.0001
x_2	93.30	1	93.30	15.99	0.0025
x_3	44592.92	1	44592.92	7642.44	< 0.0001
$x_1 x_3$	22.90	1	22.90	3.92	0.0758
x_1^2	209.01	1	209.01	35.82	0.0001
x_3^2	596.48	1	596.48	102.23	< 0.0001
Arta kalan (Residual)	58.35	10	5.83		
Uyum eksikliği	57.84	6	9.64	75.06	0.0005
Saf hata	0.51	4	0.13		
Düzeltilmiş toplam	46410.41	16			
R^2	0.9987				
R_{Adj}^2	0.9980				
R_{Pred}^2	0.9940				
Yeterli hassasiyet	109.201				
Standart sapma	2.42				

8.2.2.3 Cevap yüzey ve pertürbasyon grafikleri

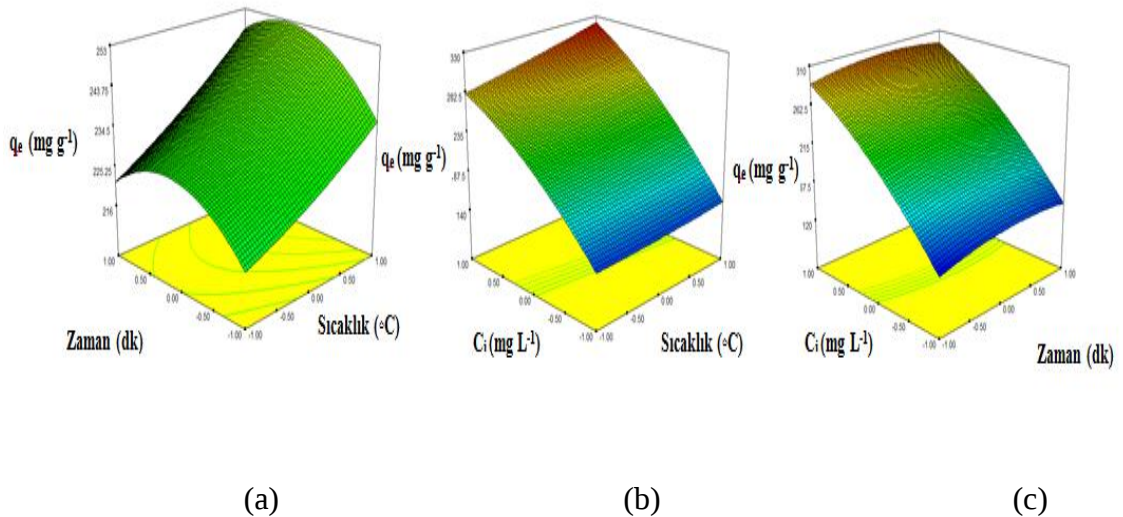
Üç boyutlu (3D) cevap yüzey grafikleri üç değişken arasındaki potansiyel ilişkiyi anlamak için kullanılan eğrilerdir. Bu grafiklerde bir değişken sabit tutularak diğer iki değişken arasındaki etkileşim ve sistem cevabı üzerindeki etkisi gösterilmektedir. Z4, ZN ve ZT adsorbanlarının Pb(II) adsorpsiyon kapasitesi ile bağımsız değişkenler

(sıcaklık, zaman ve konsantrasyon) arasındaki etkileşimi gösteren cevap yüzey grafikleri Şekil 8.25-8.27’de gösterilmektedir.

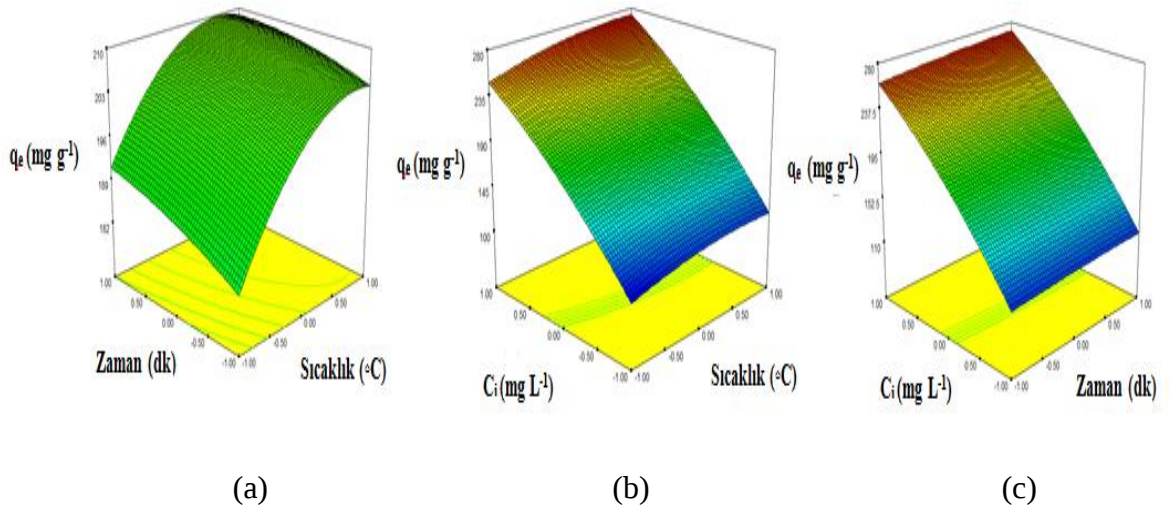
Elde edilen grafiklerin eğimlerinin doğrusal olmayışı bağımsız değişkenler ile Pb(II) adsorpsiyon kapasitesi arasında önemli etkileşimlerin olduğunu göstermektedir. Şekil 8.25-8.27 (a)’da sıcaklık ve zamanın Pb(II) giderimi kapasitesi üzerindeki etkisini göstermektedir. Tüm adsorbanlar için sıcaklık (x_1), zaman (x_2) ve konsantrasyon (x_3) arttıkça giderim kapasitesinin arttığı görüldü. Sıcaklık, zaman ve konsantrasyon değişkenlerine ait denklem katsayılarının pozitif oluşu da bunu doğrulamaktadır.



Şekil 8.25 Z4 adsorbantı ile Pb(II) giderim kapasitesine parametrelerin etkisine ait cevap yüzey grafikleri (a) sıcaklık ve zaman etkisi (b) sıcaklık ve konsantrasyon (c) zaman ve konsantrasyon

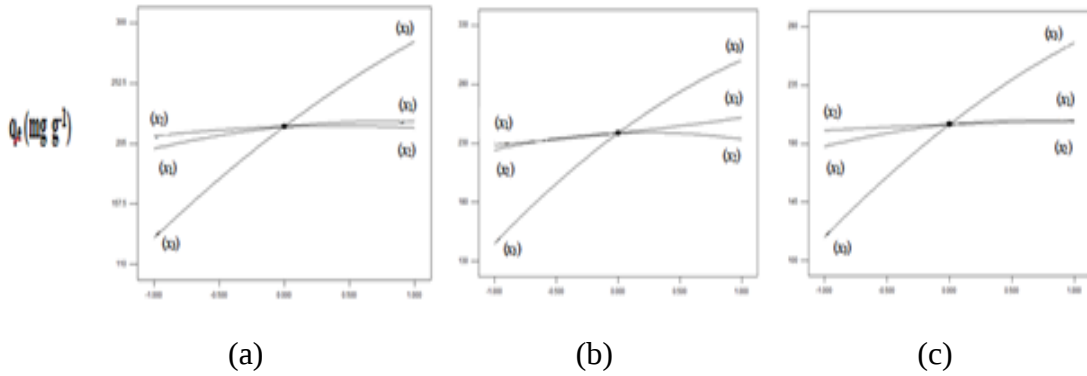


Şekil 8.26 ZN adsorbantı ile Pb(II) giderim kapasitesine parametrelerin etkisine ait cevap yüzey grafikleri (a) sıcaklık ve zaman etkisi (b) sıcaklık ve konsantrasyon (c) zaman ve konsantrasyon



Şekil 8.27 ZT adsorbantı ile Pb(II) giderim kapasitesine parametrelerin etkisine ait cevap yüzey grafikleri (a) sıcaklık ve zaman etkisi (b) sıcaklık ve konsantrasyon (c) zaman ve konsantrasyon

Pertürbasyon grafikleri diğer iki değişken optimum seviyede iken üçüncü değişkenin cevaba etkisini gösterir. Şekil 8.28’de her bir adsorbana ait pertürbasyon grafiği verilmektedir. Grafikler incelendiğinde tüm adsorbantlar ile kurşun gideriminde adsorpsiyon kapasitesi üzerinde en etkili parametrenin konsantrasyon olduğu tespit edildi.



Şekil 8.28 Tüm değişkenlerin pertürbasyon grafikleri (a) Z4 (b) ZN (c) ZT

8.2.2.4 Proses parametrelerinin optimizasyonu

Box-Behnken programında Pb(II) adsorpsiyon kapasitesi maksimum olacak şekilde sayısal analiz yapılarak Pb(II) giderimi için optimum proses parametreleri

belirlenmiştir. Tüm adsorbanlar için optimum konsantrasyon ve sıcaklık maksimum değerlerde elde edilirken, optimum zaman farklılık göstermektedir.

Çizelge 8. 15 Model tarafından önerilen optimum proses parametreleri

Numune	Sıcaklık (°C)	Zaman (dk)	C _i (mg L ⁻¹)	Kapasite (mg g ⁻¹)		
				Model	Deneyssel	x ²
Z4	64.40	90.80	350	293.377	292.98±0.10	0.0005
ZN	64.80	90.80	350	321.848	320.54±0.21	0.0053
ZT	65.00	98.88	350	273.840	272.42±0.15	0.0074

Belirlenen en uygun koşullarda gerçekleştirilen kontrol deney sonuçları ve model denkleminde hesaplanan kapasite değerleri Çizelge 8.14’de verildi. Ortalama kapasite değeri, kontrol değerleri üç kez tekrarlanarak hesaplandı. Model ve kontrol kapasite değerleri birbirine çok yakın bulundu. Model denkleminin güvenilir ve uygun olduğu söylenebilir çünkü Ki kare testi sonucunda elde edilen x² değerleri sıfıra yakındır.

8.2.3 Adsorpsiyon deneyleri

8.2.3.1 Sıcaklığın etkisi

Box-behnken deneysel tasarımı için gerçekleştirilen deneyler incelendiğinde tüm adsorbanlar için Pb(II) giderim kapasitesinin sıcaklıkla arttığı tespit edildi. Z4 adsorbanının 25°C’de adsorpsiyon kapasitesi 192.25 mg g⁻¹ (Deney#1) olarak elde edilirken 65°C’de bu değer 217.01 mg g⁻¹’a yükselmiştir (Deney#2). ZN adsorbanının ise 25°C’de adsorpsiyon kapasitesi 215.16 mg g⁻¹ (Deney#1) olarak elde edilirken 65°C’de bu değer 235.03 mg g⁻¹’a yükselmiştir (Deney#2).

Buasri vd.[286], tarafından klinoptilolit ile sulu çözeltilerden Pb(II) giderimi için yapılan çalışmada sıcaklığın 30 °C’den 60°C’e yükselmesi ile adsorpsiyon kapasitesinin 50’den 58 mg g⁻¹’a yükseldiği tespit edilmiştir. Doğal zeolite ait en yüksek adsorpsiyon kapasitesi 58.75 mg g⁻¹ olarak 75°C’de elde edilmiştir. Sonuç olarak, artan sıcaklık ile sorpsiyon kapasitesinin arttığı tespit edilmiştir. Sıcaklık artışıyla elektrostatik çekim

gücünün azaldığı [286]; bunun yerine kimyasal etkileşim (Lewis asit-baz) ya da indirgenme reaksiyonları gerçekleştiği belirtilmiştir.

Difüzyon olayı endotermik bir proses olduğu için, artan çözelti sıcaklığının sulu bir çözeltiden Pb (II) iyonlarının gideriminin artmasına neden olması beklenmektedir [287]. Artan sıcaklık ile aktif difüzyona bağlı olarak mikrogözenekler genişler [288] ve zeolit yüzeyinde aktif sorpsiyon bölgeleri atar. Yani adsorpsiyon için daha fazla yüzey oluşması ile zeolitın giderim kapasitesi artar. Ayrıca, düşük sıcaklıklarda PbO moleküllerinin kinetik enerjisi düşük olduğu için PbO ile zeolit aktif bölgeleri arasında etkileşimin yetersizliği adsorpsiyon veriminde azalmaya yol açmaktadır [260].

Z4, ZN ve ZT adsorbanları ile yapılan çalışmada adsorpsiyon prosesinin endotermik olduğu tespit edildi. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar genel olarak önceden aktif karbon, karbon aerogel, doğal zeolit gibi çeşitli adsorbanlar ile kurşun (II) iyonlarının giderimi için yapılan çalışmalardaki sonuçlar ile benzerlik göstermektedir [286], [287], [288].

8.2.3.2 Zamanın etkisi

Z4, ZN ve ZT adsorbanları için sorpsiyon zamanı arttıkça adsorpsiyon oranının arttığı görüldü. Z4, ZN ve ZT adsorbanları için 40 dk işlem süresi sonunda Pb (II) giderim yüzdeleri sırasıyla %76.90, %86.06 ve %76.82 (Çizelge 8.11 deney 1) olarak hesaplanırken 120 dk işlem süresi sonunda %79.96, %88.97 ve %79.44'e (Çizelge 8.11 deney 3) yükselmiştir. İlk 40 dk'da adsorpsiyon oranının yüksek olduğu, 120 dk'ya kadar adsorpsiyon kapasitesinin arttığı saptandı.

Huang ve arkadaşları [289], kağıt endüstrisi yan atıkları olan sülfonatlı lignini magnezyum ve alüminyum ile modifiye ederek kurşun gideriminde adsorban olarak değerlendirmişlerdir. Yapılan çalışmada ilk 120 dk'da adsorpsiyon oranının yüksek olduğu 120 dk'dan sonra adsorpsiyon kapasitesinde hafif bir artış gerçekleşerek sabitlendiği tespit edilmiştir. Benzer sonuçlar Salem ve Sene [290], zeolit-kaolin-bentonit karışımını ile kurşun giderimini inceledikleri çalışmada elde edilmiştir. Adsorpsiyon süresinin artmasıyla adsorbanın Pb(II) sorpsiyon kapasitesinin arttığı, yaklaşık 4 saat sonra dengeye ulaşarak nispeten sabit kaldığı ve Pb(II) başlangıç konsantrasyonundan bağımsız olduğu gözlemlenmiştir.

8.2.3.3 Konsantrasyonun etkisi

Z4, ZN ve ZT adsorbanları için Pb(II) başlangıç konsantrasyonu değeri arttıkça adsorbanların sorpsiyon kapasitelerinin arttığı görüldü.

Başlangıç konsantrasyonu 150 mg L^{-1} 'den 250 mg L^{-1} 'e çıkıldığında ZN adsorbanı için Pb(II) giderim kapasitesinin 143.89 mg g^{-1} 'den (Çizelge 8.11 deney 5) 215.16 mg g^{-1} 'e (Çizelge 8.11 deney 1) yükselmesi zeolit yüzeyine difüzyonun kolaylaştığını göstermektedir. 350 mg L^{-1} 'e çıkıldığında kapasite değeri 282.15 mg g^{-1} 'e (Çizelge 8.11 deney 7) yükseldi. Sorpsiyon kapasiteleri artarken giderim yüzdeleri düştü ve sırasıyla, %95.93, %86.06 ve %80.61 olarak hesaplandı. Z4 numunesi için benzer sonuçlar elde edildi; 150, 250 ve 350 mg L^{-1} başlangıç konsantrasyonlarında giderim kapasiteleri sırasıyla 118.13 mg g^{-1} (%78.75), 192.25 mg g^{-1} (%76.90) ve 264.87 mg g^{-1} (%75.68) olarak hesaplandı. Ticari zeolit A numunesi için ise 150, 250 ve 350 mg L^{-1} başlangıç konsantrasyonlarında giderim kapasiteleri sırasıyla 106.20 mg g^{-1} (%70.80), 182.04 mg g^{-1} (%72.81) ve 248.13 mg g^{-1} (%70.89) olarak bulundu. Giderim yüzdelerinin azalma sebebi kurşun başlangıç konsantrasyonundaki artış ile zeolit-çözelti arayüzeyinde gerilim ve itici kuvvetlerin oluşması ile açıklanabilir.

Rasouli vd. [260], nano zeolit X ile Pb(II) sorpsiyonunda başlangıç konsantrasyonunun etkisini araştırmışlardır. Kurşun başlangıç konsantrasyonu 10-100 ppm arasında artarken giderim yüzdesi %99.80'den %77.40'e düşmüştür. Bu durumu bütün adsorbanların sınırlı sayıda aktif bölgeye sahip olması ve belli bir konsantrasyonun üzerine çıkıldığında aktif bölgelerin doyunlağa ulaşması ile açıklamışlardır. Benzer sonuçlar Shinzato ve arkadaşları [291], tarafından doğal zeolitler ile Pb(II) gideriminde elde edilmiş ve kurşun başlangıç konsantrasyonu 50-100 ppm arasında giderim yüzdesi %100 civarında iken 100 ppm'den 400 ppm'e çıkıldıkça giderim yüzdesinin giderek düştüğü tespit edilmiştir.

8.2.4 Adsorpsiyon İzoterm Modelleri

Adsorpsiyon denge ölçümleri adsorbanın maksimum kapasitesini belirlemek amacıyla yapılmaktadır. Bir yüzeye adsorbe olan adsorbat için denge şartları adsorpsiyon izoterm modelleri ile formüle edilerek gösterilir. En yaygın olarak kullanılan izoterm modelleri Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich izotermidir. Z4, ZT ve ZN adsorbanları ile yapılan Pb(II) sorpsiyon deneyleri sonucu elde edilen veriler bu izoterm

modellerine lineer olarak uygulandı. Çizelge 8.15’de tüm adsorbanlara ait izoterm parametreleri verildi.

Z4, ZT ve ZN adsorbanları için tüm izoterm modellerine ait korelasyon katsayılarının yüksek (>0.960) olduğu saptandı. Bu yüzden uygulanan lineerleştirilmiş izoterm modellerinin uygun olduğu saptandı.

Langmuir modeli incelendiğinde ayırma faktörü değerleri ($0 < R_L < 1$) Z4, ZT ve ZN numunelerinin Pb(II) giderimi için uygun adsorbanlar olduğunu göstermektedir.

Tüm adsorbanlar için Freudlich modeli incelendiğinde $1/n$ değerinin 1’den küçük olduğu yani n değerinin 1’den büyük olduğu tespit edildi. Bu durum, adsorpsiyonun yüksek konsantrasyonlarda daha elverişli olduğunu göstermektedir. Ayrıca bu sonuç zeolit numuneleri üzerindeki sorpsiyon bölgelerinin heterojen olduğunu göstermektedir. Bu izoterme göre sorbat ile sorbent arasında doyumluk meydana gelmez, adsorpsiyonun yüzeyde çok katmanlı olarak gerçekleştiği söylenebilir. Literatürde yapılan Zeolit A ile ağır metal giderimi çalışmalarında da benzer bulgular elde edilmiştir [292]. Z4 ve ZN numuneleri için deneysel verilerin Langmuir ve Dubinin-Radushkevich denkleminden çok Freudlich denklemine daha iyi uyum sağladığı belirlendi.

Dubinin-Radushkevich modeli sıcaklıktan bağımsız, Langmuir ve Freudlich modellerine göre daha genel bir modeldir. Dubinin-Radushkevich modeline ait sonuçlar incelendiğinde sorpsiyon enerjisi (E) değerinin pozitif oluşu adsorpsiyonun endotermik olduğunu ve yüksek çözelti sıcaklıklarında sorpsiyon prosesinin daha elverişli olduğunu göstermektedir [292]. Bunun yanısıra E değerlerinin 8 kJ mol^{-1} ’den küçük oluşu adsorpsiyonun doğada fiziksel olarak gerçekleştiğini ve bu çalışmadaki ağır metal sorpsiyon mekanizmasında elektrostatik kuvvet gibi fiziksel araçların rol aldığını göstermektedir. Literatürde de uçucu külden üretilen zeolit X ile Pb(II) adsorpsiyonunda E değeri 2.55 kJ mol^{-1} olarak hesaplanmış ve adsorpsiyonda fiziksel araçların etkin olduğu belirtilmiştir [293].

Çizelge 8.16 Z4, ZT ve ZN adsorbanına ait izoterm parametreleri

	Adsorban		
	Z4	ZT	ZN
Langmuir sabitleri			
Q (mmol g ⁻¹)	4.83	9.66	1.50
b (L g ⁻¹)	0.004	0.002	0.104
R ²	0.990	0.963	0.987
R _L (250 mg L ⁻¹ için)	0.500	0.999	0.037
Freundlich sabitleri			
K _F (L g ⁻¹)	6.820	2.590	86.608
1/n	0.825	0.997	0.276
R ²	0.998	0.955	0.996
Dubinin-Radushkevich sabitleri			
q _m (mmol g ⁻¹)	2.03	2.21	1.45
β (mmol ² J ⁻²)x 10 ⁻⁸	5	8	1
E (kJ mol ⁻¹)	3.16	2.50	7.07
R ²	0.997	0.985	0.966

Z4 ve ZN numunelerinin adsorpsiyon kapasitesi diğer adsorbanlar ile karşılaştırılmalı olarak Çizelge 8.16 'da verilmektedir. Diğer adsorbanlar ile karşılaştırıldığında Z4 ve ZN numunelerinin adsorpsiyon kapasitesinin daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu yüzden, buğday kabuğu gibi düşük maliyetli bir hammadde kullanılarak elde edilen zeolit NaA atıksulardan Pb(II) gideriminde alternatif adsorban olarak kullanılabilir.

Çizelge 8.17 Farklı adsorbanların maksimum adsorpsiyon kapasiteleri

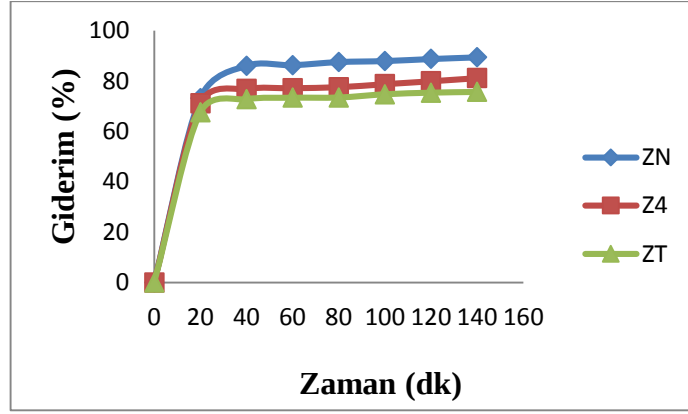
Adsorban	q_m (mmol g ⁻¹)	Kaynak
Doğal zeolit (filipsit)	0.50	[294]
Doğal zeolit (klinoptilolit)	0.43	[295]
2M NaCl çözeltisi ile muamele edilmiş klinoptilolit	0.78	[295]
Zeolit Na-P1	1.29	[296]
Zeolit X	2.03	[293]
Z4	2.03	Bu çalışma
ZT	2.21	Bu çalışma
ZN	1.45	Bu çalışma

8.2.5 Pb(II) Sorpsiyonunun Kinetik Açidan İncelenmesi

Ağır metal giderim prosesinde adsorpsiyon kinetik modellerinin belirlenmesi önemlidir. Bu çalışmada, yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve elovich kinetik modelleri kullanılmıştır.

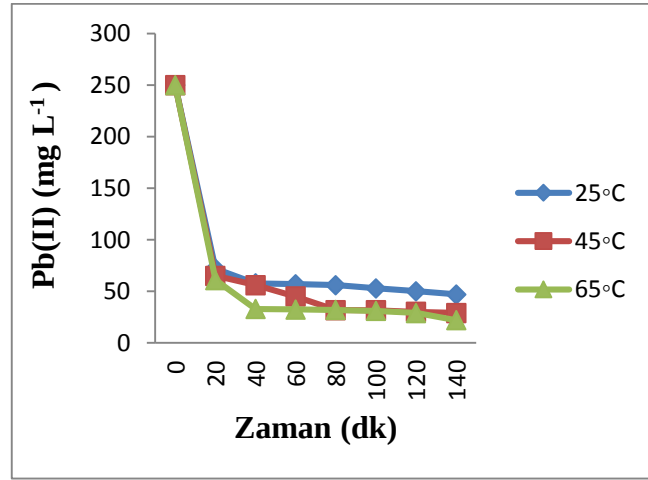
Z4, ZN ve ZT adsorbanları ile Pb (II) iyonu adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi Şekil 8.29’da gösterilmektedir. İlk 40 dakika içerisinde Pb (II) giderim hızı oldukça yüksektir ve 40 dakikadan sonra az miktarda artış göstermektedir. Bu artış ilk 80 dakikaya kadar sürmekte bundan sonra ise hemen hemen sabit kalmaktadır. İlk 80 dakika içerisinde Z4, ZN ve ZT numunelerinin giderim yüzdeleri sırası ile %77.60 , %73.50 ve %87.60 olarak hesaplandı. Yaklaşık 100 dakika sonra Pb(II) giderim yüzdesinin maksimuma ulaştığı ve sonraki süreçte önemli herhangi bir değişiklik olmadığı gözlemlendi. 140 dakikalık adsorpsiyon süresi sonunda ZN adsorbanı çözeltideki Pb(II)’nin %89.50’ini uzaklaştırırken; Z4 ve ZT adsorbanları belirtilen süre içinde sırasıyla %81.20 ve %75.70 giderim sağlamıştır.

Benzer sonuçlar Jamil vd. [297] tarafından kaolinden elde edilen zeolit A örneğinin kurşun adsorpsiyonunda kullanıldığı çalışmada raporlanmıştır. Zeolit A numunesi ile Pb(II) gideriminde ilk 30 dakikada reaksiyonun hızlandığı ve 120 dakika ile 24 saatlik giderim yüzdeleri karşılaştırıldığında yaklaşık %0.1’ lik bir artış meydana geldiği belirlenmiştir.

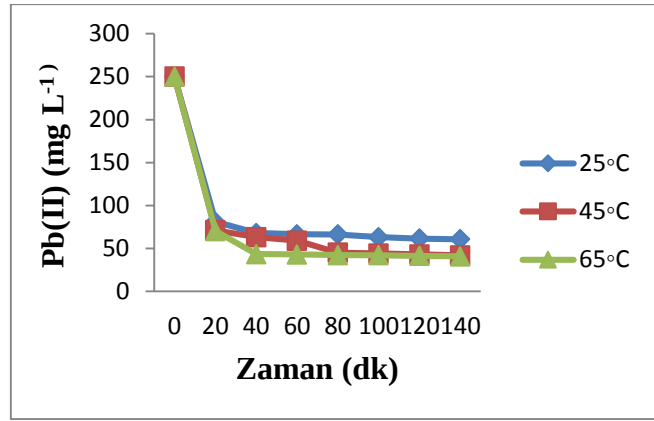


Şekil 8.29 Z4,ZT ve ZN adsorbanları ile Pb(II) giderim yüzdesinin zamana göre değişimi (T=25°C)

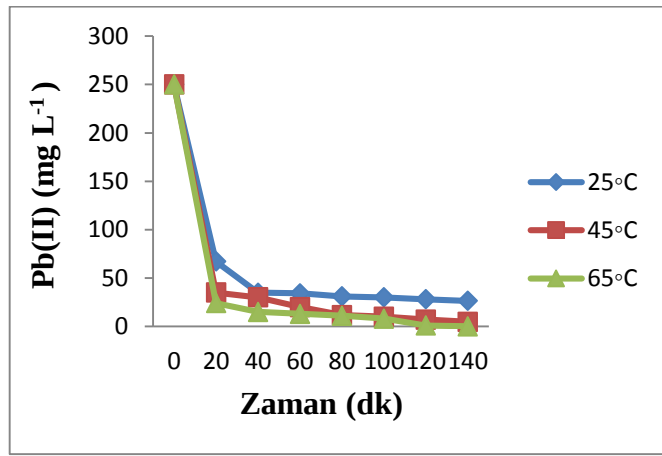
Z4, ZT ve ZN adsorbanları ile farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen kinetik deneyleri sonucunda Pb (II) konsantrasyonunda meydana gelen değişimler Şekil 8.30-8.32'de gösterildi. Sonuçlar sıcaklık arttıkça tüm adsorbanların sorpsiyon hızının arttığını göstermektedir. Bu da prosesin endotermik olduğunu göstermektedir. 140 dakikalık işlem süresi sonunda Z4, ZT ve ZN adsorbanları 45°C'de çözeltideki Pb(II)'nin sırasıyla %88.40, %83.25 ve %98.10'unu uzaklaştırırken; 65°C'de sırasıyla %91.19, %83.73 ve %99.99'unu uzaklaştırdı.



Şekil 8.30 Z4 adsorbanı ile Pb(II) sorpsiyon hızına sıcaklığın etkisi



Şekil 8.31 ZT adsorbanı ile Pb(II) sorpsiyon hızına sıcaklığın etkisi



Şekil 8.32 ZN adsorbanı ile Pb(II) sorpsiyon hızına sıcaklığın etkisi

Zeolit ile Pb(II) adsorpsiyon mekanizmasını incelemek için kinetik sorpsiyon deney verileri yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve Elovich kinetik modellerine uygulanmıştır. Farklı sıcaklıklarda (25-65°C) Z4, ZT ve ZN adsorbanları için hesaplanan kinetik model sabitleri Çizelge 8.18-20'de, kinetik model grafikleri EK-C'de verilmiştir.

Z4 adsorbanı üzerinde Pb(II) sorpsiyonu için Lagergen birinci derece kinetik modeline uymadığı çünkü korelasyon katsayılarının düşük (0.715- 0.866) olduğu tespit edildi. Çizelge 8.18 incelendiğinde yalancı ikinci derece kinetik model için hesaplanan korelasyon katsayılarının yüksek ($R^2 = 0.998-0.999$) ve x^2 değerlerinin düşük (0.089-0.573) bulunması Z4 adsorbanı üzerinde Pb(II) sorpsiyon kinetiğinin ikinci derece modele uyduğunu göstermektedir. Ayrıca ikinci derece modelden hesaplanan teorik adsorpsiyon kapasitesinin ($q_e = 208.33 \text{ mg g}^{-1}$, 25°C) deneysel kapasiteye ($q_e = 202.98 \text{ mg g}^{-1}$, 25°C) yakın bulunması modelin adsorpsiyonu iyi bir şekilde tanımladığını

göstermektedir. Deneysel verilerin yalancı ikinci dereceden modele uygun oluşu Z4 ile Pb(II) iyonları arasında elektrostatik çekim ile beraber kimyasal sorpsiyon mekanizmasının da gerçekleştiğini göstermektedir. Zeolitin negatif yüklü grupları (Si O⁻, Al O⁻) ve pozitif yüklü metal iyonu (Pb²⁺) arasındaki etkileşimin sonucu olarak yüzey reaksiyonu adsorpsiyon mekanizması gerçekleşebileceği gibi, zeolit yüzeyi üzerindeki kenar -OH gruplarının hidrojeni ile Pb²⁺ iyonları arasında kimyasal iyon değişim mekanizması da gerçekleşebilir [298].

Çizelge 8.18 Z4 adsorbantı için farklı sıcaklıklarda adsorpsiyon kinetik model sabitleri

Sıcaklık (°C)	25	45	65
q _{deneyisel} (mg g ⁻¹)	202.98	221.00	227.98
Y.Birinci Dereceden			
q _e (mg g ⁻¹)	70.31	69.63	53.08
k ₁ (Ldk ⁻¹) x10 ⁻²	0.29	0.72	0.60
R ²	0.866	0.881	0.715
x ²	250.33	329.06	576.30
Y.İkinci Dereceden			
q _e (mg g ⁻¹)	208.33	232.55	232.55
k ₂ (g mg ⁻¹ dk ⁻¹) x10 ⁻³	1.259	0.682	1.051
h (mg g ⁻¹ dk ⁻¹)	54.64	36.90	56.82
R ²	0.999	0.999	0.998
x ²	0.137	0.573	0.089
Elovich			
β (g mg ⁻¹)	0.088	0.048	0.062
α (mg g ⁻¹ dk ⁻¹) x10 ⁴	15.48	0.811	15.79
R ²	0.924	0.947	0.797

Çizelge 8.19 incelendiğinde yalancı ikinci derece kinetik model için hesaplanan R² değerlerinin 0.999 olarak bulunması ZT adsorbantı için yalancı ikinci derece modelin Pb(II) sorpsiyon kinetiğini tanımladığını göstermektedir.

Çizelge 8.19 ZT adsorbanı için farklı sıcaklıklarda adsorpsiyon kinetik model sabitleri

Sıcaklık (°C)	25	45	65
$Q_{\text{deneysel}} \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	189.32	208.12	209.32
Y.Birinci Dereceden			
$q_e \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	77.93	74.88	58.21
$k_1 \text{ (Ldk}^{-1}\text{) } \times 10^{-2}$	0.20	0.47	0.31
R^2	0.789	0.888	0.486
χ^2	159.21	237.08	392.27
Y.İkinci Dereceden			
$q_e \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	192.31	217.39	212.77
$k_2 \text{ (g mg}^{-1} \text{ dk}^{-1}\text{) } \times 10^{-3}$	1.779	0.814	1.990
$h \text{ (mg g}^{-1} \text{ dk}^{-1}\text{)}$	65.78	38.46	90.09
R^2	0.999	0.999	0.999
χ^2	0.046	0.395	0.055
Elovich			
$\beta \text{ (g mg}^{-1}\text{)}$	0.104	0.060	0.076
$\alpha \text{ (mg g}^{-1} \text{ dk}^{-1}\text{) } \times 10^4$	96.51	0.078	3.25
R^2	0.911	0.933	0.695

ZN adsorbanı için elde edilen Pb(II) kinetik model sabitleri incelendiğinde (Çizelge 8.20); diğer adsorbanlarda elde edildiği gibi yalancı ikinci dereceden kinetik modelin sorpsiyon kinetiğini açıkladığı belirlendi.

Çizelge 8.20 ZN adsorbanı için farklı sıcaklıklarda adsorpsiyon kinetik model sabitleri

Sıcaklık (°C)	25	45	65
$q_{\text{deneysel}} \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	223.68	245.27	249.99
Y.Birinci Dereceden			
$q_e \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	55.31	52.69	54.29
$k_1 \text{ (Ldk}^{-1}\text{) } \times 10^{-2}$	0.60	1.7	2.66
R^2	0.689	0.978	0.724
χ^2	512.53	703.87	705.44
Y.İkinci Dereceden			
$q_e \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	232.56	250	250
$k_2 \text{ (g mg}^{-1} \text{ dk}^{-1}\text{) } \times 10^{-3}$	1.04	0.80	1.27
$h \text{ (mg g}^{-1} \text{ dk}^{-1}\text{)}$	56.50	50.25	79.37
R^2	0.999	0.999	0.999
χ^2	0.339	0.089	0.4×10^{-6}
Elovich			
$\beta \text{ (g mg}^{-1}\text{)}$	0.054	0.059	0.084
$\alpha \text{ (mg g}^{-1} \text{ dk}^{-1}\text{) } \times 10^4$	0.058	2.552	11964.02
R^2	0.803	0.962	0.935

Genel olarak tüm adsorbanlar ile Pb(II) sorpsiyonuna ait deneysel verilerin kinetik modele uygunluğu Yalancı ikinci derece>Elovich>Yalancı birinci derece şeklinde sıralanabilir.

8.2.6 Pb (II) Sorpsiyonunun Termodinamik Açidan İncelenmesi

Tüm adsorbanlar ile kurşun adsorpsiyonu için hesaplanan termodinamik parametrelere ait değerler Çizelge 8.21’de verilmektedir.

Çizelge 8.21 Z4, ZN ve ZT adsorbanları ile Pb(II) adsorpsiyonuna ait termodinamik parametre değerleri

Numune	Sıcaklık (°C)	ΔG° (kJ mol ⁻¹)	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)	R ²
Z4	25	-3.62			
	45	-4.61	18.40	0.074	0.981
	65	-5.31			
ZN	25	-5.30	165.06	0.56	0.887
	45	-10.44			
	65	-28.46			
ZT	25	-2.82	10.64	0.045	0.830
	45	-4.24			
	65	-4.60			

Çizelge 8.21 incelendiğinde Z4, ZT ve ZN numunelerine ait Gibbs serbest enerji değerlerinin, ΔG° , negatif olduğu görülmektedir. Bu durum adsorpsiyonun spontane yani kendiliğinden gerçekleştiğini ve ΔG° değerinin negatifliğindeki artış sıcaklık arttıkça zeolit adsorbanları ile Pb(II) sorpsiyonunun daha spontane hal aldığını göstermektedir [299]. Buna ek olarak, ZN adsorbanı için ΔG° değerinin Z4 adsorbanından daha negatif oluşu kurşun iyonlarının ZN ile adsorpsiyonunun daha uygun olduğunu göstermektedir. Entalpi değerlerinin pozitif oluşu tüm adsorbanlar üzerine kurşun adsorpsiyonunun endotermik olduğunu göstermektedir.

Standart entropi değişiminin (ΔS°) pozitif olması adsorbanların Pb(II)'e karşı afinitesi olduğunu ve aynı zamanda adsorpsiyon sırasında katı-çözelti arayüzeyinde düzensizliğin arttığını göstermektedir [300]. ΔS° değerinin pozitif olması adsorbat ve adsorban arasındaki enerjinin yeniden dağılması sonucu meydana gelir. Adsorpsiyonun başlarında, adsorban yüzeyinin yanındaki kurşun iyonları daha sonraki adsorbe duruma göre düzenli halde bulunur ve serbest ağır metal iyonlarının, adsorbent ile etkileşim halinde olan iyonlara oranı adsorbe haldekinden daha yüksek olacaktır. Artan

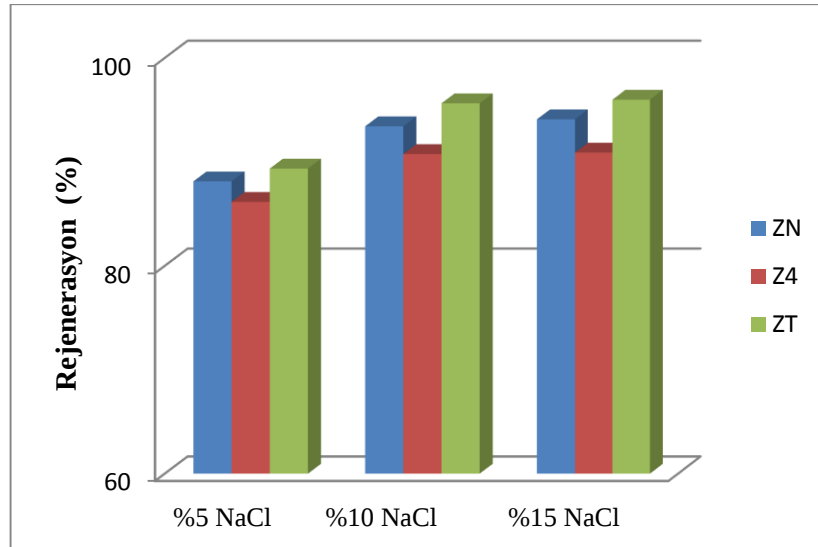
adsorpsiyon ile az sayıdaki moleküller arasında dönme ve öteleme enerji dağılımında bir artış meydana gelerek katı çözelti ara yüzeyinde düzensizliğin artmasına neden olmaktadır [301].

Rasouli vd. [260], nano zeolit X ile Pb(II) sorpsiyonunda başlangıç konsantrasyonunun etkisini araştırdıkları çalışmada; 25-45°C arasında ΔH° değerini 1.845 kJ mol⁻¹ ve ΔG° -1.496 kJ mol⁻¹ olarak tespit etmişlerdir. Doğada Pb(II) giderimin endotermik olduğunu belirtmişlerdir.

Bektaş vd. [302], doğal bir kil minerali olan sepiyolit ile Pb(II) adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisini incelemişler; negatif ΔG° , pozitif ΔH° ve ΔS° değerleri elde etmişlerdir. Sepiyolit ile Pb(II) giderimin sıcaklık arttıkça arttığını, endotermik olduğunu ve adsorpsiyon süresince düzensizliğin arttığını belirtmişlerdir. Benzer sonuçlar, Mihajlovic' vd. [303], tarafından kurşun gideriminde doğal zeolit ve Fe(III)-modifiye zeolitin kullanımının karşılaştırmalı olarak verildiği çalışmada elde edilmiştir.

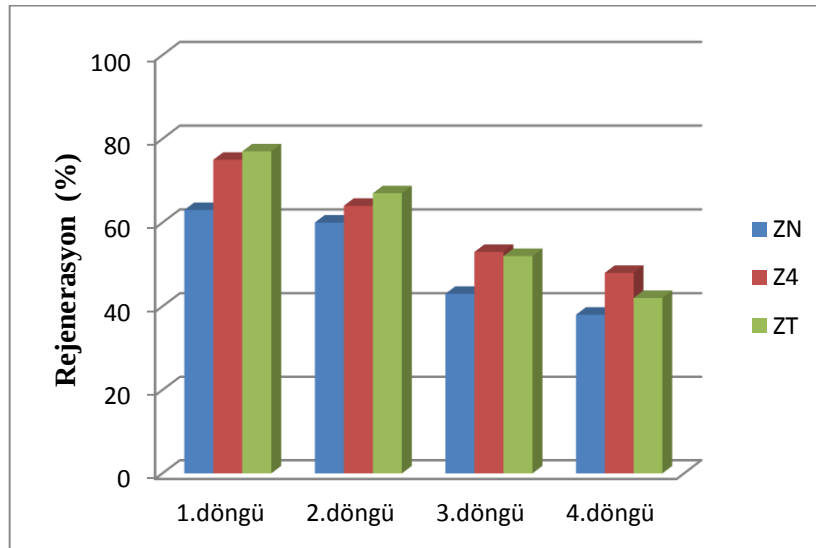
8.2.7 Rejenerasyon Deneylerinin Değerlendirilmesi

Zeolit numunelerinin rejenerasyon verimini belirlemek amacıyla %5, %10 ve %15 NaCl çözeltisi rejeneran olarak kullanıldı. Zeolitlere ait rejenerasyon verimleri Şekil 8.33'de verildi. En başarılı sonuçlar %10 ve %15 NaCl çözeltisinin kullanıldığı rejenerasyon ile elde edildi. ZN, Z4 ve ZT adsorbanları için %5 NaCl çözeltisi kullanıldığında sırasıyla %88.12, %86.15 ve %89.35 Pb(II) desorbe olurken, %10 NaCl çözeltisi kullanıldığında sırasıyla %93.42, %90.75 ve %95.63 rejenerasyon verimi elde edildi. Rejenerant olarak %10 NaCl ve %15 NaCl çözeltisi kullanılması ile elde edilen rejenerasyon verimleri arasında büyük fark olmadığı için desorpsiyon çalışmalarına %10 NaCl çözeltisi kullanılarak devam edildi.



Şekil 8.33 Zeolit numunelerinin farklı rejenerant oranlarına göre rejenerasyon verimleri

Tüm adsorbanlar için Pb(II) sorpsiyon kapasitelerinde ilk döngü sonunda belirgin bir düşüş gözlemlendi ve diğer döngülerde bu düşüş azalan bir ivme ile devam etti. İlk döngü sonunda Z4, ZT ve ZN adsorbanları sırasıyla %75, %77 ve %63 kapasite ile çalışırken dördüncü döngü sonunda kapasiteleri sırasıyla %48, %42 ve %38'e düştü (Şekil 8.34).



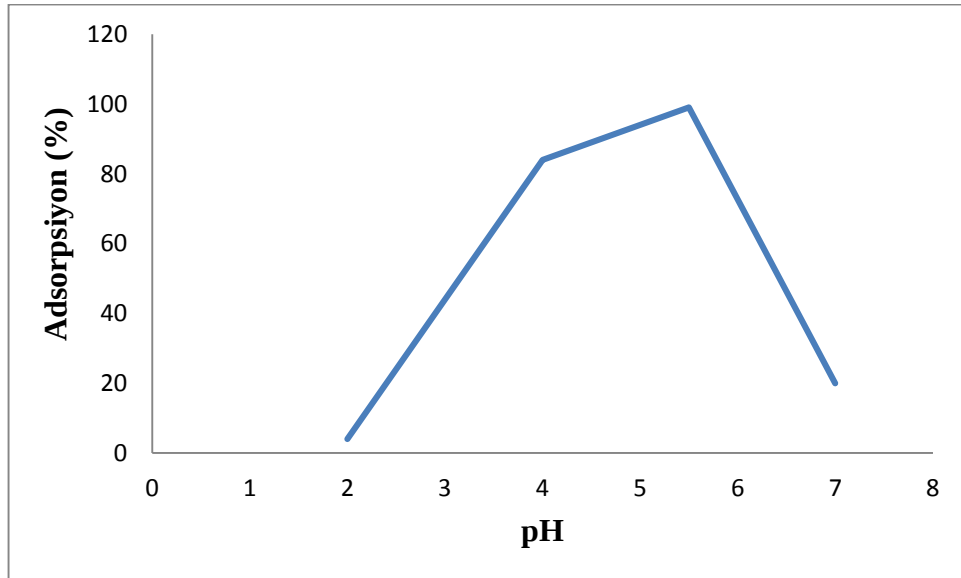
Şekil 8.34 Zeolit numunelerinin rejenerasyon yüzdeleri

8.3 Silika Aerojel ile Yapılan Sorpsiyon Çalışmalarının Değerlendirilmesi

8.3.1 Sorpsiyona pH'ın etkisi

Silika aerojel ile Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonuna pH'ın etkisini belirlemek için 2-7 pH aralığında giderim çalışmaları yapıldı. Bu amaçla 0.1 g adsorban 25 mL 50 mg mL⁻¹

Pb(II) iyonu içeren çözeltiye eklenerek 25°C’de 1 saat boyunca çalkalanarak adsorpsiyon işlemi gerçekleştirildi. Silika aerogel ile kurşun iyonlarının giderimine pH’ın etkisine ait deneysel veriler Şekil 8.35’de verildi. Şekil 8.35 incelendiğinde 2’den 5.5’e kadar artan pH ile birlikte giderim yüzdesinin %4’ten %99’a kadar arttığı tespit edildi. Bu durum silika aerogel üzerindeki negatif yükün artması ile zıt yüklü adsorbat ile adsorban arasındaki elektrostatik kuvvetlerin lehine işlemesi ile ilişkilendirilebilir. pH 2 gibi düşük asidik koşullarda silika aerogelin yüzeyi tamamen H⁺ iyonları ile kaplandığı için kurşun iyonları adsorpsiyon bölgelerine ulaşamamaktadır [304]. pH 6’dan daha yüksek pH’larda ise Pb(II) iyonları çökmektedir. Optimum adsorpsiyon %99 giderim ile pH 5.5’de gerçekleşmiştir. Benzer açıklamalar daha önce yapılan farklı adsorbanlar ile kurşun giderimi çalışmalarında öne sürülmüştür [301],[305].

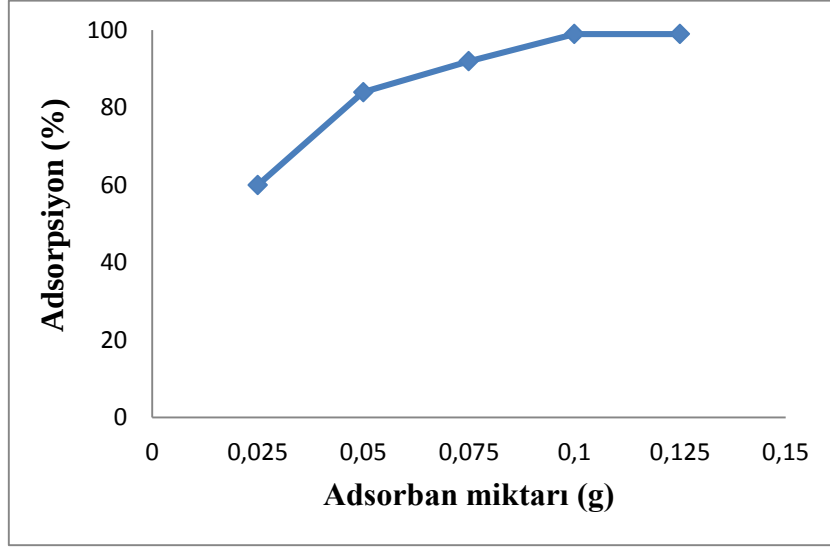


Şekil 8.35 Farklı pH’larda silika aerogelin kurşun giderim yüzdesi

8.3.2 Sorpsiyona adsorban miktarının etkisi

Adsorban miktarının adsorpsiyona etkisini belirlemek amacıyla her bir deneyde 0.025 mg ile 0.125 mg arasında değişen miktarlarda adsorban kullanılarak çalışmalar gerçekleştirildi. Belirlenen miktarda adsorban 25 mL 50 mg mL⁻¹ Pb(II) iyonu içeren çözeltiye eklenerek 25°C’de 1 saat boyunca çalkalanarak adsorpsiyon işlemi gerçekleştirildi. Silika aerogel ile kurşun iyonlarının giderimine adsorban miktarının etkisine ait deneysel veriler Şekil 8.36’da verildi. Adsorban miktarının 0.025 g’dan 0.1 g’a arttığında giderim yüzdesinin %60’tan %99’a kadar arttığı ve maksimuma ulaştığı tespit edildi. Bu durum artan adsorban miktarı ile daha fazla yüzey alanının ve daha

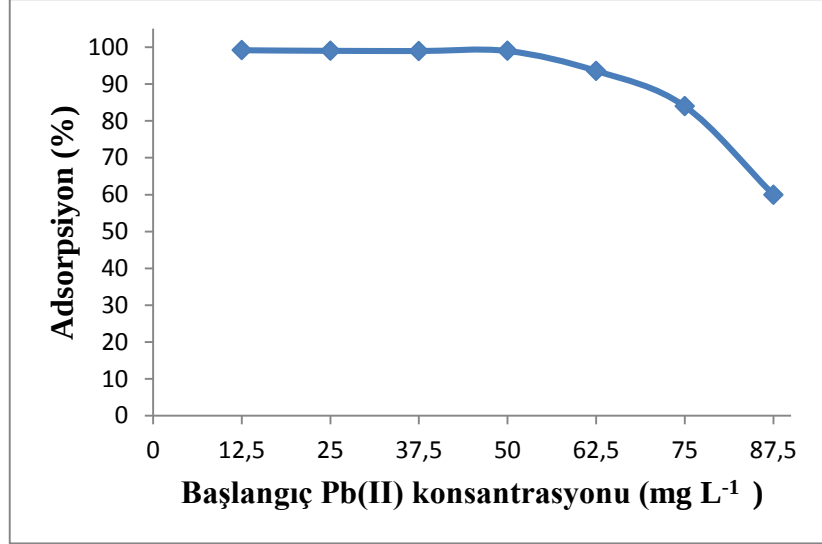
fazla adsorpsiyon bölgesinin oluşmasından dolayıdır [306]. Adsorban miktarının daha fazla artırılmasının önemli bir değişikliğe sebep olmadığı belirlendi.



Şekil 8.36 Farklı adsorban miktarlarında kurşun giderim yüzdesi

8.3.3 Sorpsiyona başlangıç Pb(II) konsantrasyonunun etkisi

Başlangıç kurşun iyon konsantrasyonunun adsorpsiyona etkisini incelemek amacıyla 12.5 mg L^{-1} ile 75 mg L^{-1} arasında değişen konsantrasyonlarda hazırlanan 25 mL çözeltiye 0.1 g adsorban eklenerek 25°C 'de 1 saat boyunca adsorpsiyon işlemi gerçekleştirildi. Silika aerojel ile kurşun iyonlarının giderimine başlangıç kurşun konsantrasyonunun etkisine ait deneysel veriler Şekil 8.37'de verildi. Başlangıç kurşun konsantrasyonunun 12.5 mg L^{-1} 'dan 87.5 mg L^{-1} 'a arttığında giderim yüzdesinin %99.20'den %60.00'a azaldığı tespit edildi. Düşük metal konsantrasyonlarında toplam metal iyonuna yüzey aktif bölgelerin oranı daha yüksek olduğu için tüm metal iyonları adsorbanla etkileşime girerek çözüldüden uzaklaşmaktadır [306].



Şekil 8.37 Başlangıç Pb(II) konsantrasyonunun adsorpsiyona etkisi

8.3.4 Adsorpsiyon İzoterm Modelleri

Silika aerogel adsorbanı ile yapılan Pb(II) sorpsiyon deneyleri sonucu elde edilen veriler Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich izoterm modellerine lineer olarak uygulandı. Çizelge 8.22’de tüm adsorbanlara ait izoterm parametreleri verildi.

Silika aerogel adsorbanı için Langmuir izoterm modellerine ait korelasyon katsayısının yüksek (>0.995) olduğu saptandı. Langmuir modeli incelendiğinde ayırma faktörü değeri ($0 < R_L < 1$) silika aerogelin Pb(II) giderimi için uygun bir adsorban olduğunu göstermektedir.

Silika aerogel için Freundlich modeli incelendiğinde $1/n$ değerinin 1’den küçük olduğu yani n değerinin 1’den büyük olduğu tespit edildi. Bu durum, adsorpsiyonun yüksek konsantrasyonlarda daha elverişli olduğunu göstermektedir. Ayrıca bu sonuç zeolit numune üzerindeki sorpsiyon bölgelerinin heterojen olduğunu göstermektedir.

Dubinin-Radushkevich modeline ait sonuçlar incelendiğinde sorpsiyon enerjisi (E) değerinin pozitif oluşu adsorpsiyonun endotermik olduğunu ve yüksek çözelti sıcaklıklarında sorpsiyon prosesinin daha elverişli olduğunu göstermektedir [292].

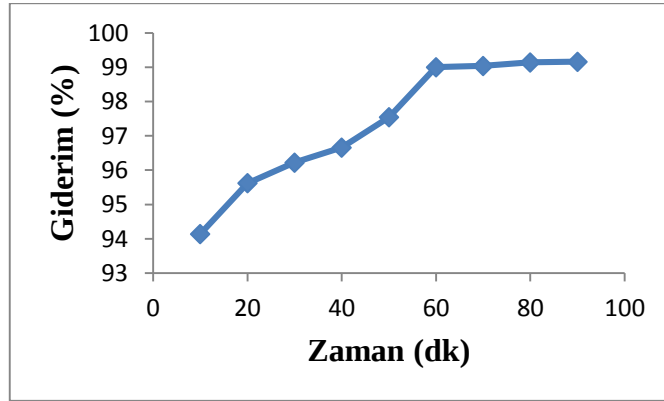
Pouretedal ve Kazemi [31], merkaptopropil trimetoksi silan ile modifiye ettikleri silika aerogeli ile kurşun giderimini incelemişlerdir. Silika aerogel adsorbanı için Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine ait korelasyon katsayıları sırasıyla 0.997 ve 0.883 olarak bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar bu çalışma ile benzerlik göstermektedir.

Çizelge 8.22 Silika aerogel adsorbanına ait izoterm parametreleri

Langmuir sabitleri		Freudlich sabitleri		Dubinin-Radushkevich sabitleri	
Q (mmol g ⁻¹)	0.760	K _F (L g ⁻¹)	109.110	q _m (mmol g ⁻¹)	1.59
b (L g ⁻¹)	0.301	1/n	0.391	β (mmol ² J ⁻²)x 10 ⁻⁹	6.00
R ²	0.995	R ²	0.743	E (kJ mol ⁻¹)	0.280
R _L (50 mg L ⁻¹ için)	0.060			R ²	0.827

8.3.5 Pb(II) Sorpsiyonunun Kinetik Açısından İncelenmesi

Silika aerogel ile Pb(II) iyonu adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi Şekil 8.38’de gösterilmektedir. İlk 30 dakika içerisinde Pb(II) giderim hızı oldukça yüksektir ve 30 dakikadan sonra az miktarda artış göstermektedir. Bu artış ilk 60 dakikaya kadar sürmekte bundan sonra ise hemen hemen sabit kalmaktadır. İlk 60 dakika içerisinde silika aerogelin giderim yüzdesi %99 olarak bulundu. 90 dakikalık adsorpsiyon süresi sonunda silika aerogel adsorbanı çözeltideki Pb(II)’nin %99.16’sını uzaklaştırdığı tespit edildi.



Şekil 8.38 Silika aerogel ile Pb(II) giderim yüzdesinin zamana göre değişimi (T=25°C)

Silika aerogel ile Pb(II) adsorpsiyon mekanizmasını incelemek için kinetik sorpsiyon deney verileri yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve Elovich kinetik modellerine uygulanmıştır. Silika aerogel ile 25°C sıcaklıkta gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmaları için hesaplanan kinetik model sabitleri Çizelge 8.23’de, kinetik model grafikleri EK-C’de verilmiştir.

Genel olarak silika arojel ile Pb(II) sorpsiyonuna ait deneysel verilerin kinetik modele uygunluğu Yalancı ikinci derece>Yalancı birinci derece>Elovich şeklinde sıralanabilir.

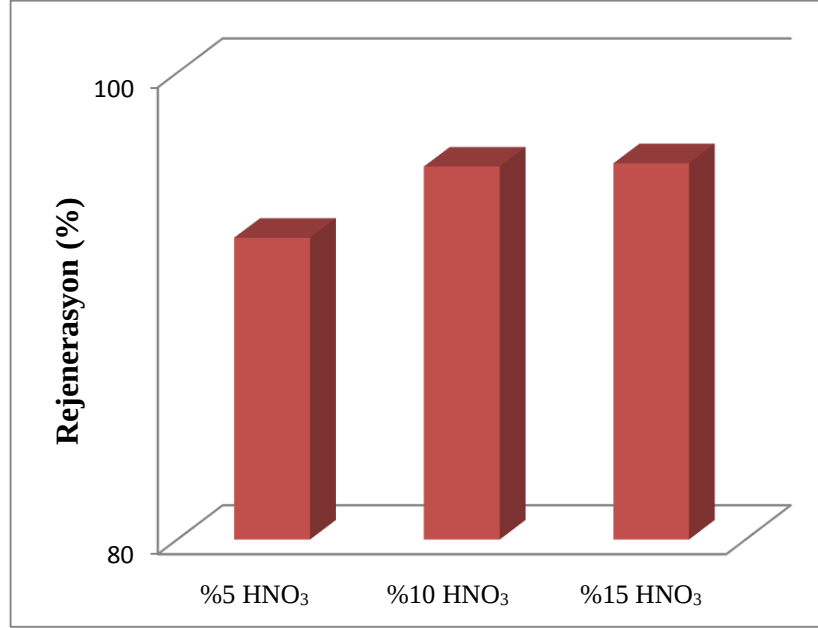
Çizelge 8.23 Silika arojel adsorbanı için adsorpsiyon kinetik model sabitleri

Sıcaklık (°C)	25
$q_{\text{deneysel}} \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	0.5
Y.Birinci Dereceden	
$q_e \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	46.75
$k_1 \text{ (Ldk}^{-1}\text{)} \times 10^{-2}$	0.20
R^2	0.965
χ^2	45.75
Y.İkinci Dereceden	
$q_e \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	1.28
$k_2 \text{ (g mg}^{-1} \text{ dk}^{-1}\text{)}$	0.05
$h \text{ (mg g}^{-1} \text{ dk}^{-1}\text{)}$	0.085
R^2	0.931
χ^2	0.47
Elovich	
$\beta \text{ (g mg}^{-1}\text{)}$	0.83
$\alpha \text{ (mg g}^{-1} \text{ dk}^{-1}\text{)} \times 10^2$	1.31
R^2	0.914

8.3.6 Rejenerasyon Deneylerinin Değerlendirilmesi

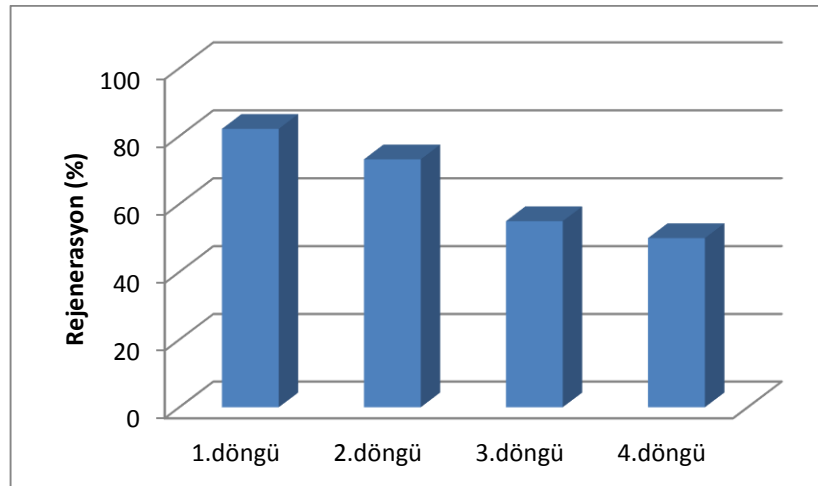
Silika arojel numunesinin rejenerasyon verimini belirlemek amacıyla %5, %10 ve %15 HNO₃ çözeltisi rejeneran olarak kullanıldı. Zeolitlere ait rejenerasyon verimleri Şekil 8.39’da verildi. En başarılı sonuçlar %10 ve %15 HNO₃ çözeltisinin kullanıldığı rejenerasyon ile elde edildi. Silika arojel için %5, %10 ve %15 HNO₃ çözeltisi kullanıldığında sırasıyla %92.93, %95.98 ve %96.12 rejenerasyon verimi elde edildi. Rejenerant olarak %10 ve %15 HNO₃ çözeltisi kullanılması ile elde edilen rejenerasyon

verimleri arasında büyük fark olmadığı için desorpsiyon çalışmalarına %10 HNO_3 çözeltisi kullanılarak devam edildi.



Şekil 8.39 Silika aerjel numunesinin farklı rejenerant oranlarına göre rejenerasyon verimleri

Silika aerjel için Pb(II) sorpsiyon kapasitelerinde ilk döngü sonunda belirgin bir düşüş gözlemlendi ve diğer döngülerde bu düşüş azalan bir ivme ile devam etti. İlk döngü sonunda silika aerjel %82.13 kapasite ile çalışırken dördüncü döngü sonunda kapasitesi %49.98'e düştü (Şekil 8.40).



Şekil 8.40 Silika aerjel numunesinin rejenerasyon yüzdeleri

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, (i) buğday kabuğundan saf silika eldesi ve karakterizasyonu (ii) buğday kabuğu silikası kullanılarak farklı sentez koşullarında silika aerojel ve zeolit NaA sentezi (iii) sentezlenen zeolit NaA'nın modifikasyonu (iv) sentezlenen silika aerojel ve zeolitlerin karakterizasyonu (v) sentezlenen adsorbanlar ile sulu çözeltiden Pb(II) giderimi kesikli sistemde gerçekleştirildi.

Tez çalışması sonunda aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir:

- ✓ Buğday kabuğu külünün minör safsızlıklarının giderilmesinde 1 M HCl çözeltisi ile muamale işleminin uygun olduğu belirlendi.
- ✓ Buğday kabuğunun 750°C sıcaklıkta ve 6 saat boyunca yakılması ile elde edilen külün kimyasal bileşimi incelendiğinde %92.30 SiO₂ içerdiği ve kabuğun asit ile muamelesi sonucunda elde edilen külün %99.30 SiO₂ içerdiği saptandı.
- ✓ Buğday kabuğu külünün eser miktarda Ca, Cu, Fe, K, Mn ve Ti elementlerini içerdiği tespit edildi.
- ✓ Buğday kabuğu külünden %87.77 saflıkta silika eldesi gerçekleştirildi ve silikanın amorf yapıda olduğu belirlendi.
- ✓ Silikanın BET yüzey alanı 139.87 m² g⁻¹ ve ortalama gözenek çapı 14.85 nm olarak belirlendi.
- ✓ Silikanın ve silika arojelin FT-IR spektrumları incelendiğinde yaklaşık 795 cm⁻¹'de Si-O-Si simetrik gerilme, 964 cm⁻¹'de Si -OH gerilme titreşim ve 1052 cm⁻¹'de ise Si-O-Si asimetrik gerilme pikleri görüldü.

- ✓ Buğday kabuğu külünden ekstrakte edilen sodyum silikat çözeltisi kullanılarak sol pH'ı 6, 7 ve 9 iken elde edilen silika aerogel numunelerinin BET yüzey alanları sırasıyla $328.88 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $161.42 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ve $195.14 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ olarak bulundu.
- ✓ Silika ve silika aerogel örneklerinin BJH adsorpsiyon metodu kullanılarak belirlenen ortalama por çapları incelendiğinde 10.12-38.20 nm aralığında değiştiği ve nanogözenekli yapıda olduğu tespit edildi.
- ✓ Her 100 g buğday kabuğundan yaklaşık 10 g kül ve 250 mL sodyum silikat çözeltisi elde edildi. 100 g buğday kabuğu külünden yaklaşık 130 g silika aerogel üretildi.
- ✓ Buğday kabuğu külü silikası kullanılarak sentezlenen zeolit NaA numunelerine ait FT-IR spekturumu incelendiğinde 555 ve 671 cm^{-1} 'de yer alan çift halka titreşimleri NaA'a ait karakteristik pikler olduğu için NaA fazının oluştuğunu tespit edildi.
- ✓ Zeolitlerin XRD analizinde, Z₄₀, Z₇₀, Z1 ve Z2 numunelerinin XRD cihazı kütüphanesinde zeolit A (Referans numarası 01-089-5423) ile örtüştüğü belirlendi. Z3 ve Z4 numunelerinin ise ana bileşen olarak zeolit A'dan ve minör bileşen olarak sodyum alüminyum silikat hidrattan oluştuğu belirlendi.
- ✓ Zeolit numunelerine ait SEM görüntüleri incelendiğinde kristal boyutunun mikrometre ölçeğinde ve 1.00-3.00 μm arasında olduğu tespit edildi.
- ✓ Sentez süresi arttıkça zeolit parçacıklarının keskin kenarlı kübik yapılarının yerini daha yuvarlak yapıya hale bıraktığı belirlendi.
- ✓ SEM-EDX analizinde sentezlenen zeolitlerin silisyum: alüminyum oranlarının teorik olarak zeolit NaA'a ait silisyum: alüminyum oranına (1:1) uyduğu ve 1:1.03 ile 1:1.08 arasında değişiklik göstermekte olduğu tespit edildi.
- ✓ XRD, FT-IR ve SEM-EDX analiz sonuçları buğday kabuğu külü silikasıdan zeolit NaA'ın başarılı bir şekilde sentezlendiğini gösterdi.
- ✓ Buğday kabuğu külü silikası kullanılarak farklı sentez koşullarında elde edilen zeolit NaA numunelerinin BET yüzey alanının ve BJH adsorpsiyon metodu kullanılarak belirlenen ortalama por çaplarının sırasıyla $0.48 - 2.75 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ve 3.26-45.75 nm aralığında değiştiği tespit edildi. Zeolit NaA numunelerinin

nanogözenekli olduğu tespit edildi. Sentez sıcaklığı ve süresi arttıkça BET yüzey alanının arttığı belirlendi.

- ✓ NaCl ile modifiye edilen Z4 numunesinin BET yüzey alanının (%113.45), toplam gözenek hacmi (%88.88) ve por çapının (%159.06) arttığı tespit edildi.
- ✓ NaCl ile modifiye edilen zeolit NaA numunesinin XRD paterni incelendiğinde zeolit A ile eşleştiği ve %88 oranında kristal yapıda olduğu belirlendi. NaCl ile ön işlem sonrasında zeolit kristal iskelet yapısının bozulmadığı tespit edildi.
- ✓ Her 100 g buğday kabuğundan yaklaşık 5.6 g silika ve 10 g kül elde edildi. 100 g buğday kabuğu külünden yaklaşık 101 g zeolit NaA üretildi.
- ✓ Sorpsiyon sonrası SEM-EDX sonuçları incelendiğinde Pb(II) iyonlarının zeolit ve silika aerogel yüzeyine dağıldığı tespit edildi.
- ✓ En yüksek yüzey alanına sahip silika aerogel, Z4 ve ZN numuneleri ile adsorpsiyon çalışmalarına devam edildi. Zeolit numunelerinin Pb(II) adsorpsiyon kapasitesi daha yüksek olduğu için sorpsiyona parametrelerin etkisi deneysel tasarım yöntemi ile incelendi.
- ✓ Z4, ZN ve ZT numuneleri için en uygun modelin polinom (kuadratik) modeli olduğu belirlendi. Korelasyon katsayı değerlerine göre polinom model deneysel verilere %99.54-99.99 oranında uygunluk göstermektedir.
- ✓ Tüm adsorbanlar için elde edilen kapasite değerleri incelendiğinde Pb(II) adsorpsiyon kapasiteleri $ZN > Z4 > ZT$ şeklinde sıralanmaktadır.
- ✓ Tüm adsorbanlar ile Pb(II) gideriminde sıcaklık, zaman ve konsantrasyon arttıkça giderim kapasitesinin arttığı görüldü. Adsorpsiyon kapasitesi üzerinde en etkili parametrenin konsantrasyon olduğu tespit edildi.
- ✓ Pb(II) başlangıç konsantrasyon değeri arttıkça Z4, ZN ve ZT adsorbanlarının sorpsiyon kapasitelerinin arttığı, giderim yüzdelerinin ise düştüğü gözlemlendi.
- ✓ Sıcaklık arttıkça zeolitlerin giderim kapasitesinin arttığı ve adsorpsiyon prosesinin endotermik olduğu tespit edildi.
- ✓ Z4, ZN ve ZT numuneleri ile Pb(II) gideriminde model tarafından önerilen proses parametreleri Z4 numunesi için en yüksek adsorpsiyon kapasitesine ($293.377 \text{ mg g}^{-1}$) proses parametreleri $64.40 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 90.80 dk , 350 mg L^{-1} iken; ZN

numunesi için en yüksek adsorpsiyon kapasitesine (321.848 mg g⁻¹) proses parametreleri 64.80 °C, 90.80 dk, 350 mg L⁻¹ iken ve ZT numunesi için en yüksek adsorpsiyon kapasitesine (273.840 mg g⁻¹) proses parametreleri 65.00 °C, 98.88 dk, 350 mg L⁻¹ iken ulaşılabileceği belirlendi.

- ✓ Z4, ZN ve ZT adsorbanları ile Pb(II) adsorpsiyonuna ait deneysel verilerin Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich izotermine uyum sağladığı belirlendi. Freundlich modelinin Z4 ve ZN numuneleri üzerine Pb(II) sorpsiyonunu daha iyi yansıttığı sonucuna varıldı.
- ✓ Z4, ZN ve ZT adsorbanları ile Pb(II) sorpsiyon kinetiği model uygunluğu Yalancı ikinci derece>Elovich>Yalancı birinci derece şeklinde sıralandı.
- ✓ Z4, ZT ve ZN numunelerine ait Gibbs serbest enerji değerlerinin negatif olduğu görüldü. ZN adsorbanı için ΔG° değerinin Z4 adsorbanından daha negatif oluşu kurşun iyonlarının ZN ile adsorpsiyonunun daha uygun olduğunu göstermektedir.
- ✓ Z4, ZT ve ZN numunelerine ait entalpi değerlerinin pozitif oluşu tüm adsorbanlar üzerine kurşun adsorpsiyonunun endotermik olduğunu ve sıcaklık arttıkça adsorbanların kurşun adsorpsiyon kapasitesinin arttığını göstermektedir.
- ✓ Zeolit numunelerinin rejenerasyonu için %10 NaCl çözeltisinin uygun olduğu ve en yüksek rejenerasyon yüzdesinin en düşük Pb(II) sorpsiyon kapasitesine sahip ZT numunesine ait olduğu belirlendi.
- ✓ Silika aerojel ile Pb(II) gideriminin optimum koşulları pH 5.5, adsorban miktarı 0.1 g, başlangıç konsantrasyonu 50 mg L⁻¹ ve temas süresi 1 saat olarak belirlendi.
- ✓ Silika aerojel ile Pb(II) adsorpsiyonuna ait deneysel verilerin en iyi Langmuir izoterm modeline uyduğu belirlendi.
- ✓ Silika aerojel ile Pb(II) gideriminde farklı zaman aralıklarında alınan örneklerden elde edilen deneysel veriler sürecin yalancı ikinci dereceden kinetik modele göre gerçekleştiğini gösterdi.
- ✓ Silika aerojelin nitrik asit ile rejenerasyonunda ortamın asiditesinin artmasının rejener edilen Pb(II) miktarında da artışa yol açtığı gözlemlendi. Rejenerasyon

alışmalarında dng sayısı arttıkk adsorban üzerindeki aktif gruplar ile kurşun iyonları arasındaki etkileşimin devam ettiği gözlendi.

Literatürde buğday kabuğu biyosilikası kullanılarak silika arojel ve zeolit NaA sentezlenmesine yönelik herhangi bir çalışma bulunmamaktadır. Her yıl yaklaşık 10^6 ton silika endüstriyel olarak üretilerek pek çok alanda kullanılmaktadır. Bu tez çalışmasında buğday kabuğu gibi her yıl fazla miktarda açığa çıkan bir atığın ucuz bir silika kaynağı olarak değerlendirilerek silika temelli ürünlerin sentezinde kullanılabileceği saptandı. Sonuç olarak, buğday kabuğu silikası kullanılarak sulardan Pb(II) iyonlarının giderimi için yüksek kapasiteye sahip zeolit NaA ve silika arojel eldesi geliştirildi. Sentez prosedürünün optimizasyonunun üretim ekonomik olarak gerçekleştirilmesinin yanısıra son ürün kalitesi üzerinde önemli bir etken olduğu tespit edildi. Tarımsal bir atık olan buğday kabuğunun nanogözenekli silika malzemelere dönüştürülmesi ile hem evre kirliliği azaltılarak atık yönetimine katkı sağlanacak hem de endüstride pek çok alanda kullanılan malzemelerin yerli kaynaklardan eldesi ile ülkemiz ekonomisine önemli katkı sağlanacaktır. Ayrıca, buğday kabuğu silikasının üretimi geleneksel kuartz kumundan silika üretimine göre daha düşük enerji gerektiren bir yöntem olduğu için ciddi bir enerji tasarrufu sağlanarak üretim maliyeti de düşürülmüş olacaktır.

Bundan sonra yapılacak bilimsel araştırmalarda buğday kabuğu silikasının diğer gözenekli silika malzemelerin üretiminde kullanılması, zeolit NaA ve silika arojel adsorbanlarının metal oksitler ve yüzey aktif maddeler ile modifikasyonunun gerçekleştirilerek yüzey özelliklerinin geliştirilmesi ve organik, inorganik kirliliklerin giderilmesinde adsorpsiyon kapasitelerinin belirlenmesine yönelik çalışmaların sürdürülmesi önerilmektedir.

- [1] Azizi, S.N., Dehnavi, A.R. ve Joorabdoozha, A., (2013). “Synthesis and characterization of LTA nano zeolite using barley husk silica: Mercury removal from standard and real solutions”, *Materials Research Bulletin*, 48: 1753–1759.
- [2] Nibou, D., Mekatel, H., Amokrane, S., Barkat, M. Ve Trari, M., (2010). “Adsorption of Zn^{2+} ions onto NaA and NaX zeolites: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies”, *Journal of Hazardous Materials*, 173: 637–646.
- [3] Yusof, A.M., Nizam, N.A. ve Rashid, N.A.A., (2010). “Hydrothermal conversion of rice husk ash to faujasite-types and NaA-type of zeolites”, *Journal of Porous Materials*, 17:39–47.
- [4] Shoumkova, A. ve Stoyanova, V., (2013). “SEM–EDX and XRD characterization of zeolite NaA, synthesized from rice husk and aluminium scrap by different procedures for preparation of the initial hydrogel”, *Journal of Porous Materials*, 20: 249–255.
- [5] Machado, N.R.C.F. ve Miotto, D.M.M., (2005). “Synthesis of Na-A and -X zeolites from oil shale ash, *Fuel*”, 84: 2289-2294.
- [6] Wu, D., Zhang, B., Yan, L., Kong, H. ve Wang, X., (2006). “Effect of some additives on synthesis of zeolite from coal fly ash”, *International Journal of Miner. Process.*, 80: 266-272.
- [7] Ali , I. O., Hassan, A. M., Shaaban, S. M. ve Soliman, K. S., (2011). “Synthesis and characterization of ZSM-5 zeolite from rice husk ash and their adsorption of Pb^{2+} onto unmodified and surfactant-modified zeolite”, *Separation and Purification Technology*, 83: 38–44.
- [8] Azizi, S.N. ve Yousefpour, M., (2010). “Synthesis of zeolites NaA and analcime using rice husk ash as silica source without using organic template”, *Journal of Materials Science*, 45: 5692–5697.
- [9] Petkowicz, D.I., Rigo, R.T., Radtke, C., Pergher, S.B. ve Dos Santos, J.H.Z., (2008). “Zeolite NaA from Brazilian chrysotile and rice husk”, *Microporous Mesoporous Materials*, 116: 548–554.

- [10] Sherman, J.D., (1999). "Synthetic zeolites and other microporous oxide molecular sieves", *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 96: 3471–3478.
- [11] Milton, R.M., (1959). "Molecular sieve adsorbents, US patent No. 2, 882, 243.
- [12] Scherer, G.W. (1998). "Characterization of aerogels", *Advances in Colloid and Interface Science*, 321:76–77.
- [13] Li, T. ve Wang, T. (2008). "Preparation of silica aerogel from rice hull ash by drying at atmospheric pressure", *Materials Chemistry and Physics*, 112: 398–401.
- [14] Schwertfeger, F., Frank, D. ve Schmidt, M., (1998). "Hydrophobic Water-Glass-Based Aerogels Without Solvent Solvent Exchange or Supercritical Drying", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 225: 24.
- [15] Tadjarodi, A., Haghverdi, M. ve Mohammadi, V., (2012). "Preparation and characterization of nano-porous silica aerogel from rice husk ash by drying at atmospheric pressure", *Materials Research Bulletin*, 47:2584–2589.
- [16] Nazriati, N., Setyawan, H., Affandi, S., Yuwana, M. ve Winardi S., (2014). "Using bagasse ash as a silica source when preparing silica aerogels via ambient pressure drying", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 400:6–11.
- [17] Moradi, O., Aghaie, M., Zare, K., Monajjemi, M. ve Aghaie, H., (2009). "The study of adsorption characteristics Cu^{2+} and Pb^{2+} ions onto PHEMA and P(MMAHEMA) surfaces from aqueous single solution", *Journal of Hazardous Materials*, 170: 673–679.
- [18] Shukla, S.R., Pai, R.S. ve Shendarkar, A.D., (2006). "Adsorption of Ni(II), Zn(II) and Fe(II) on modified coir fibres", *Separation and Purification Technology*, 47: 141–147.
- [19] Ghiaci, M., Kia, R., Abbaspur, A. ve Seyedeyn-Azad, F., (2004). "Adsorption of chromate by surfactant-modified zeolites and MCM-41 molecular sieve", *Separation and Purification Technology*, 40: 285–295.
- [20] Kaya, A. ve Oren, A.H., (2006). "Factors affecting adsorption characteristics of Zn^{2+} on two natural zeolites", *Journal of Hazardous Materials*, B131: 59–65.
- [21] Ho, Y.S., Porter, J.F. ve McKay, G., (2002). "Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: Cu, Ni, and Pb single component systems", *Water Air Soil Pollution*, 141: 1–33.
- [22] Bekta, N. ve Kara, S., (2004). "Removal of lead from aqueous solutions by natural clinoptilolite: equilibrium and kinetic studies", *Separation and Purification Technology*, 39: 189–200.
- [23] Saltali, K. ve Sari, A., (2007). "Removal of ammonium ion from aqueous solution by natural Turkish (Yildizeli) zeolite for environmental quality", *Journal of Hazardous Materials*, 141: 258–263.
- [24] Azzouz, A. ve Nibou, D., (1991). "Hydrocarbons conversions over Y-Zeolite used in uranium wastes treatment. Activity and selectivity of Y-faujasite modified by uranylions in the catalytic disproportionation of toluene", *Applied Catalysis A: General*, 79(1): 19-28.

- [25] Dumitriu, E., Bilba, N., Lupascu, M., Azzouz, A., Hulea, V., Cirje G. ve Nibou, D., (1994). "Vapor phase condensation of formaldehyde and acetaldehyde into acroleinover zeolites", *Journal of Catalysis*, 147: 133-139.
- [26] Nibou, D. ve Amokrane, S., (2005). "Dependence between the activity and selectivity of NaLaY and NaCeY catalysts in the catalytic disproportionation of toluene", *Studies in Surface Science and Catalysis Series*, 158 B: 1645-1652.
- [27] Kuronen, M., Harjula, R., Jernstrom, J., Vestenius, M. ve Lehto, J., (2000). "Effect of the framework charge density on zeolite ion exchange selectivities", *Physical Chemistry*, 2: 2655-2659.
- [28] Kuronen, M., Weller, M., Townsend, R. ve Harjula, R., (2006). "Ion exchange selectivity and structural changes in highly aluminous zeolithes", *Reactive and Functional Polymers*, 66: 1350-1361.
- [29] Karadag, D., Koc, Y. ve Turan, M., (2007). "A comparative study of linear and non-linear regression analysis for ammonium exchange by clinoptilolite zeolite", *Journal of Hazardous Materials*, 144: 432-437.
- [30] Shoumkova A., (2011). "Zeolites for water and wastewater treatment: An overview", *Australian Institute of High Energetic Materials*, ABN: 68 126 426 917.
- [31] Pouretedal, H.R. ve Kazemi, M., (2012). "Characterization of modified silica aerogel using sodium silicate precursor and its application as adsorbent of Cu^{2+} , Cd^{2+} , and Pb^{2+} ions", *International Journal of Industrial Chemistry*, 3:20.
- [32] Faghihian, H., Nourmoradi, H. ve Shokouhi, M., (2012). "Performance of silica aerogels modified with amino functional groups in PB(II) and CD(II) removal from aqueous solutions", *Polish Journal of Chemical Technology*, 14 (1):50-56.
- [33] Gül, H., (2007). Mısır ve Buğday Kepeğinin Hamur ve Ekmek Nitelikleri Üzerindeki Etkilerinin incelenmesi, Doktora Tezi, Gıda Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Çukurova Üniversitesi, Adana.
- [34] Giambanelli, E., Ferioli, F., Koçaoglu, B., Jorjadze, M., Alexieva, I., Darbinyan, N. ve D'Antuono, L. F., (2013). "A comparative study of bioactive compounds in primitive wheat populations from Italy, Turkey, Georgia, Bulgaria and Armenia", *Journal of Science Food Agriculture*, 93: 3490-3501.
- [35] Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü, Hasat Beklentileri ve Gıda Durumu, <http://www.fao.org/docrep/017/al998e/al998e.pdf>, 7, 2 Aralık 2014.
- [36] Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü, Tahıl Arz ve Talep Özeti, <http://www.fao.org/worldfoodsituation/csdb/en/>, 6, 2 Aralık 2014.
- [37] Hosney, C.R. (1994). "Principles of Cereals-Science and Technology", Second Edition, AACCC, St. Paul, Minnesota, USA.
- [38] Robinson Kütüphanesi, Buğday, <http://www.robinsonlibrary.com/agriculture/plant/field/wheat.htm>, 6 Şubat 2014.

- [39] Bledzki, A. K., Mamuna, A. A. ve Volk, J. (2010). "Physical, Chemical and Surface Properties of Wheat Husk, Rye Husk and Soft Wood and Their Polypropylene Composites", *Composites: Part A*, 41: 480-488.
- [40] Mirjalili, M., Tabatabai M. B. ve Karimi, L. (2011). "Novel herbal adsorbent based on wheat husk for reactive dye removal from aqueous solutions," *Afr. Journal of Biotechnology*, 10 (65): 14478-14484.
- [41] Motojima, S., Hori, Y., Gakei, S. ve Iwanaga, H. (1995). "Preparation of Si_3N_4 Whiskers by Reaction of Wheat Husks with NH_3 ", *Journal of Materials Science*, 30: 3888-3892.
- [42] Gupta, V. K., Jain, R., Varshney, S. ve Saini, V.K. (2007). "Removal of Reactofix Navy Blue 2 GFN from aqueous solutions using adsorption techniques", *Journal of Colloid Interface Science*, 307: 326-332.
- [43] Gupta, V. K., Jain, R. ve Varshney, S. (2007). "Removal of Reactofix golden yellow 3 RFN from aqueous solution using wheat husk-An agricultural waste", *Journal of Hazardous Materials*, 142: 443-448.
- [44] Chandrasekhar, S., Satyanarayana, K.G. ve Pramada, P. N. (2003). "Processing, Properties and Applications of Reactive Silica from Rice Husk-An Overview", *Journal of Materials Science*, 38: 3159 – 3168.
- [45] Terzioğlu, P., Yücel, S., Rababah, T. ve Özçimen, D. (2013). "Characterization of Wheat Hull and Wheat Hull Ash as a Potential Source of SiO_2 ", *Bioresources*, 8(3): 4406-4420.
- [46] Thuadaj, N. ve Nuntiya, A. (2008). "Preparation of Nanosilica Powder from Rice Husk Ash by Precipitation Method", *Chiang Mai Journal of Science*, 35 (1): 206-211.
- [47] Kalapathy, U., Proctor, A. ve Shultz, J., (2000). "A simple method for production of pure silica from rice hull ash", *Bioresearch Technology*, 73: 257-262.
- [48] Terzioğlu, P. ve Yücel, S., (2012). "Synthesis of Magnesium Silicate from Wheat Husk Ash: Effects of Parameters on Structural and Surface Properties", *Bioresources*, 7(4): 5435-5447.
- [49] Terzioğlu P., Yücel S. ve Özçimen D. (2013). "The Utilization of Wheat Hull Ash For The Production Of Barium And Calcium Silicates, *Latin American Applied Research*, 43(4): 319-324.
- [50] Fericiãna, F., Schlett, Z. ve Jadaneant, I. (2002). "Short communication Synthesis of barium silicates by glow discharge electron gun neant," *Ceramics International*, 28: 463-466.
- [51] Afriyie, E. T., (2013). Preparation and Evaluation of New Nanoporous Silica Materials for Molecular Filtration and for Core Materials in Vacuum Insulation Panels, Doktora Tezi, Royal Teknoloji Enstitüsü (KTH).
- [52] Payra, P. ve Dutta, P.K., (2003). "Zeolites: A Primer, in *Handbook of Zeolite*", Science and Technology Ed. Scott M. Auerbach, Kathleen A. Carrado, and Prabir K. Dutta CRC Press ISBN: 978-0-8247-4020-7.

- [53] Mumpton, F. A., (1999). "La roca magica: Uses of natural zeolites in agriculture and industry", *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 96: 3463-3470.
- [54] Roque-Malherbe, R., (2001). *Applications of Natural Zeolites in Pollution Abatement and Industry*, *Handbook of Surfaces and Interfaces of Materials*, editor: Hari Singh Nalwa, Academic Press, San Diego, ABD.
- [55] Flanigen, M., Robert W., Broach, ve Stephen T., (2010). *Introduction, Zeolites in Industrial Separation and Catalysis*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, ISBN: 978-3-527-32505-4.
- [56] Cundy, C. S. ve Cox, P. A., (2003). "The Hydrothermal Synthesis of Zeolites: History and Development from the Earliest Days to the Present Time", *Chemical Reviews*, 103: 663-701.
- [57] Masters A.F. ve Mascheyer, T., (2011). "Zeolites from curiosity to cornerstone", *Microporous and Mesoporous Materials*, 142: 423-438.
- [58] Hey, M.H., (1930). "Studies on the Zeolites", Part I: General Review, 422-435.
- [59] McBain, J.W., (1932). *The Sorption of Gases and Vapors by Solids*, Rutledge and Sons, London.
- [60] Reed, T.B. ve Breck, D.W. (1956). "Crystalline zeolites. II. Crystal structure of synthetic zeolite, type A. ", *Journal of the American Chemical Society*, 78: 5972-5977.
- [61] Kerr, G. T., (1961). "Sodium zeolite ZK-4, a new synthetic crystalline aluminosilicate", *Journal of The American Chemical Society*, 83(22):4675.
- [62] Wadlinger, R. L., Kerr, G. T. ve Rosinski, E. J., (1967). "Catalytic composition of a crystalline zeolite", U.S. Patent 3, 308,069, Mobil Oil Corp.
- [63] Szostak, R., (1998). *Molecular Sieves - Principles of Synthesis and Identification*, First Edition, Van Nostrand Reinhold, New York.
- [64] Byrappa, K. ve Yoshimura, M., (2001). *Hydrothermal Synthesis and Growth of Zeolites*, *Handbook of Hydrothermal Technology*, Noyes Publications, Norwich, NY, ABD.
- [65] Lobo, R.F., (2003). *Introduction to the structural chemistry of zeolites*, *Handbook of Zeolite Science and Technology*, CRC Press, ISBN: 978-0-8247-4020-7.
- [66] Yoshikawa, M., Wagner, P., Lovallo, M., Tsuji, K., Takewaki, T., Chen, C.Y., Beck, L., Jones, C. Tsapatsis, M., Zones, S.I. ve Davis. M.E., (1998). "Synthesis, Characterization, and Structure Solution of CIT-5, a New, High-Silica, Extra-Large-Pore Molecular Sieve", *The Journal of Physical Chemistry B*, 102:7139-7147.
- [67] Wessels, T., Baerlocher, C.H., McCusker L.B. ve Creighton E.J., (1999). "An ordered form of the extra-large-pore zeolite UTD-1: synthesis and structure analysis from powder diffraction data", *Journal of the American Chemical Society*, 121: 6242-6247.

- [68] Estermann, M., McCusker, L.B., Baerlocher, C.H., Merrouche, A. ve Kessler, H., (1991). "A synthetic gallophosphate molecular sieve with a 20-tetrahedral-atom pore opening", *Nature*, 352: 320-323.
- [69] Breck, D.W., (1974). *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use*, Wiley and Sons, London.
- [70] Corbin, D.R., Abrams, L., Jones, G.A., Smith, M.L., Dybowski, C.R., Hriljac, J.A. ve Parise, J.B., (1993). "Entrapment and Controlled-Release of Xenon in Cd²⁺-Exchanged Zeolite Rho", *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1027-1029.
- [71] Breek, D.W. ve Anderson, R.A., (1981). *Molecular sieves*. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Third Edition, 15:638-669, John Wiley & Sons, New York.
- [72] Georgiev, D., Bogdanov, B., Angelova, K., Markovska, I. ve Hristov, Y., (2009). *Synthetic Zeolites - Structure, Classification, Current Trends In Zeolite Synthesis Review 4th*, Stara Zagora, BULGARIA International Science Conference Economics and Society Development on The Base of Knowledge.
- [73] Barrer, R.M. ve Peterson, D.L., (1964). "Kinetics of n-Paraffin Sorption in the Natural Zeolite Erionite", *Journal of Physical Chemistry*, 68(11): 3427-3429.
- [74] Passaglia, E. ve Sheppard, R.A., (2001). *The Crystal Chemistry of Zeolites, Natural zeolites: Occurrence, Properties, Applications*, 45: 69-78.
- [75] Corsaro, C., Crupi, V., Longo, F., Majolino, D., Venuti V. ve Wanderlingh, U., (2005). "Mobility of water in Linde type A synthetic zeolites: an inelastic neutron scattering study", *Journal of Physics: Condensed Matter*, 17: 7925-7934.
- [76] Flanigen, M., (2001). *Zeolites and Molecular Sieves: An Historical Perspective, Introduction to Zeolite, Science and Practice 2nd Completely Revised and Expanded Edition*, 11-21.
- [77] Bragg, W.L., (1983). "The atomic structure of Minerals", Cornell University press, Ithaca, NY.
- [78] Lok, B.M., Cannen, T.R. ve Messina, C.A., (1983). *Zeolites*, 3: 282.
- [79] Meier, W.M. ve Olson, D.H., (1978). "Atlas of zeolite structure types", Structure Commission of the International Zeolite Association.
- [80] Meier, W.M., (1968). *Molecular sieves*, Society of Chemical Industry, London, 10-27.
- [81] Barrer, R.M., (1982). *Hydrothermal Chemistry of zeolites*, Academic Press, London.
- [82] Flanigen, E.M., (1980). *Molecular Sieve Zeolite Technology: The first twenty five years*, Proceedings of the fifth International Conference on zeolites, Heyden and Sons, London.
- [83] Jacob, B., (1998). *A comparative study of medium and large pore zeolites in alkylation reactions*, Doktora Tezi, Uygulamalı Kimya Bölümü, Cochin Bilim ve Teknoloji Üniversitesi, Kerala.

- [84] McCusker, L.B. ve Baerlocher, C., (2007). Zeolite Structures, Introduction to the Zeolite Science and Practice, Elsevier B.V.
- [85] Uluslararası Zeolit Derneği, <http://www.iza-structure.org/>, 21 Ocak 2014.
- [86] Gunter, M.E. ve Armbruster, T., (2001). Crystal Structures of Natural Zeolites, Natural zeolites: Occurrence, Properties, Applications, 45:1-5.
- [87] Chica, A., (2013). "Zeolites: Promised Materials for the Sustainable Production of Hydrogen", Hindawi Publishing Corporation, ISRN Chemical Engineering, Article ID 907425, 1-19.
- [88] Garcia, H. ve Roth, H.D., (2002). "Generation and Reactions of Organic Radical Cations in Zeolites", Chemical Reviews, 102: 3947-4007.
- [89] Sheppard, R.A. ve Hay, R.L., (2001) Formation of Zeolites in Open Hydrologic Systems, Natural zeolites: Occurrence, Properties, Applications, 45:69-78.
- [90] Englert, A.H. ve Rubio, J., (2005). "Characterization and environmental application of a Chilean natural zeolite", International Journal of Minerals Processing, 75: 21- 29.
- [91] Ackley, M.W., Rege, S.U. ve Saxena, H., (2003). "Application of natural zeolites in the purification and separation of gases", Microporous and Mesoporous Materials, 61: 25-42.
- [92] Weitkamp, J., (2009). Zeolites, Fuels – Hydrogen Storage, 497-503, Elsevier.
- [93] Farag, I.H. ve Zhang, J., (2012). "Simulation of Synthetic Zeolites-4A and 5A Manufacturing for Green Processing", IRACST – Engineering Science and Technology: An International Journal (ESTIJ),2.
- [94] Yu, J., (2007). Synthesis of Zeolites, Introduction to the Zeolite Science and Practice, 168(39): 103,Elsevier B.V.
- [95] Meise, W., Schwochow, F.E., Meier, W.M., (1973). Molecular Sieves, ACS Advance Chemical Series, 121: 169.
- [96] Barrer R.M. ve Denny, P.J., (1961). "Hydrothermal chemistry of the silicates", Part IX. Nitrogenous aluminosilicates, Journal of Chemical Society, 971-982.
- [97] Hanif, N., Anderson, M.W., Alfredsson V. ve Terasaki, O., (2000). "The Effect of String on the Synthesis of Intergrowths of Zeolite Y Polymorphs", Chemical Physics, 2, 3349.
- [98] Mohamed, R. M., Fouad, O. A., Ismail, A. A. ve Ibrahim, I.A., (2005). "Influence of crystallization times on the synthesis of nanosized ZSM-5", Materials Letters, 59: 3441-3444.
- [99] Ni, Z. ve Masel, R. I., (2006). "Rapid Production of Metal-Organic Frameworks via Microwave-Assisted Solvothermal Synthesis", Journal of the American Chemical Society, 128: 12394-12395.
- [100] Cai, R., Sun, M., Chen, Z., Munoz, R., O'Neill, C., Beving, D. E. ve Yan, Y., (2008). "Ionothermal Synthesis of Oriented Zeolite AEL Films and Their Application as Corrosion-Resistant Coatings", Angewandte Chemie International Edition, 47: 525-528.

- [101] Cambor, M.A., Corma A. ve Valencia, S., (1998). "Synthesis in fluoride media and characterisation of aluminosilicate zeolite beta", *Journal of Materials Chemistry*, 8: 2137-2145.
- [102] Hu, Y., Liu, C., Zhang, Y., Ren, N. ve Tang, Y., (2009). "Microwave-assisted hydrothermal synthesis of nanozeolites with controllable size", *Microporous and Mesoporous Materials*, 119: 306-314.
- [103] Lin, J.C. ve Yates, M.Z., (2005). "Altering the Crystal Morphology of Silicalite-1 through Microemulsion-Based Synthesis", *Langmuir*, 21: 2117-2120.
- [104] Zhou, H., Gu, J., Wu, Y. ve Wang, J., (2013). "Synthesis of SUZ-4 zeolite by a dry gel conversion method", *Journal of Porous Materials*, 20: 523-530.
- [105] Wahlen, J., Wuyts, S., Dams, M., Jacobs P. ve De Vos, D., (2005). New perspectives for zeolites in fine chemical synthesis, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 158: 1213-1222, Elsevier B.V.
- [106] Maesen, T., (2007). *The Zeolite Scene- An Overview, Introduction to the Zeolite Science and Practice*, Elsevier B.V.
- [107] Bein, T. ve Mintova, S., (2005). Advanced applications of zeolites, *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier B.V.
- [108] Anglerot, D., (1994). Process of making alcohol-free beer and beer aroma concentrates, US Patent 5(308): 631 A.
- [109] Zhao, H., Wu, T., He, J., Kingman, S. , Shi, K., Shen, D. ve Zhang, Y., (2013). "Simultaneous Removal of SO_x and NO_x in Flue Gas at Power Stations over a Cu/Na-13X Zeolite Catalyst", *Advanced Materials Research*, 650:125-129.
- [110] Velu, S., Ma, X. ve Song, C., (2002). "Zeolite-Based Adsorbents for Desulfurization of Jet Fuel by Selective Adsorption", *Fuel Chemistry Division Preprints*, 47(2):447-448.
- [111] Takasaka, A. ve Matsuda, Y., (1992). "Vacuum freeze drying of food using natural zeolite", *Material Science*, 1041.
- [112] Takagi, H., Hatori, H., Soneda, Y., Yoshizawa, N. ve Yamada, Y., (2004). "Adsorptive hydrogen storage in carbon and porous materials", *Materials Science Engineering B*, 108: 143-147.
- [113] Jhung, S.H., Yoon, J.W., Lee, J.S. ve Chang, J.S., (2007). "Low-Temperature Adsorption/Storage of Hydrogen on FAU, MFI, and MOR Zeolites with Various Si/Al Ratios: Effect of Electrostatic Fields and Pore Structures", *Chemistry*, 13: 6502-6507.
- [114] Cavenati, S., Grande, C.A. ve Rodrigues, A.E., (2004). "Adsorption Equilibrium of Methane, Carbon Dioxide, and Nitrogen on Zeolite 13X at High Pressures", *Journal of Chemical Engineering*, 49: 1095-1101.
- [115] Ghorai, P.K., Sluiter, M., Yashonath, S. ve Kawazoe, Y., (2003). "Adsorption Isotherm and Other Properties of Methane in Zeolite A from an Intermolecular Potential Derived from ab Initio Calculations", *Journal of American Chemical Society*, 125: 16192-16193.

- [116] Sakthivel, T., Reid, D.L., Goldstein, I., Hench, L. ve Seal, S., (2013). "Hydrophobic High Surface Area Zeolites Derived from Fly Ash for Oil Spill Remediation", *Environmental Science and Technology*, 47(11): 5843-5850.
- [117] Polat, E., Karaca, M., Demir, H. ve Onus, A. N., (2004). "Use of Natural Zeolite (Clinoptilolite) In Agriculture", *Journal of Fruit and Ornamental Plant Research*, 12: 184-189.
- [118] Milosevic, T. ve Milosevic, N., (2009). "The effect of zeolite, organic and inorganic fertilizers on soil chemical properties, growth and biomass yield of apple trees", *Plant Soil and Environment*, 55,(12): 528-535.
- [119] Bergé-Lefranc, D., Pizzala, H., Paillaud, J.L., Schäf, O., Vagner, C., Boulet, P., Kuchta, B. ve Denoyel, R., (2008). "Adsorption of small uremic toxin molecules on MFI type zeolites from aqueous solution", *Adsorption*, 14(2-3): 377-387.
- [120] Wernert, V., Schäf, O., Faure, V., Brunet, P., Dou, L., Berland, Y., Boulet, P., Kuchta, B. ve Denoyel, R., (2006). "Adsorption of the uremic toxin p-cresol onto hemodialysis membranes and microporous adsorbent zeolite silicalite", *Journal of Biotechnology*, 123 (2): 164-173.
- [121] Lihareva, N., Dimova, L., Petrov, O. ve Tzvetanova, Y., (2010). "Ag⁺ sorption on natural and Na-exchanged clinoptilolite from Eastern Rhodopes, Bulgaria", *Microporous Mesoporous Materials*, 130: 32-37.
- [122] Pitcher, S.K., Slade, R.C.T. ve Ward, N.I., (2004). "Heavy metal removal from motorway stormwater using zeolites", *Science of the Total Environment*, 334-335, 161-166.
- [123] Lee, M.G., Yi, G., Ahn, B.J. ve Roddick, F., (2000). "Conversion of coal fly ash into zeolite and heavy metal removal characteristics of the product", *Korean Journal of Chemical Engineering*, 17: 325-331.
- [124] García-Sosa I. ve Solache-Ríos, M., (1997). "Sorption of cobalt and cadmium by Mexican erionite", *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 218: 77-80.
- [125] García-Sosa, I., Solache-Ríos, M., Olguín, M.T. ve Jiménez-Becerril, J., (2003). "Preparation and characterization of a Mexican organo clinoptilolite-heulandite mineral and its evaluation for the sorption with cadmium and cobalt", *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 256: 273-277.
- [126] Hashemian, S., Hossein, S., Salehifar, H.H. ve Salari, K., (2013). "Adsorption of Fe(III) from Aqueous Solution by Linde Type-A Zeolite, *American Journal of Analytical Chemistry*, 4: 123-126.
- [127] Maria, A.S.D., Barros, E.A., Silva, P.A., Arroyo, C.R.G., Tavares, R.M., Schneider, M., Suszek, E.F. ve Sousa-Aguiar, (2004). "Removal of Cr(III) in the fixed bed column and batch reactors using as adsorbent zeolite NaX", *Chemical Engineering Science*, 59(24): 5959-5966.
- [128] Ciambelli, P., Corbo, P., Porcelli, C. ve Rimoli, A., (1985). "Ammonia removal from wastewater by natural zeolites., I. Ammonium ion exchange properties of an Italian phillipsite tuff, *Zeolites*", 5 (3): 184-187.

- [129] Rahmani, A.R., Mahvi, A.H., Mesdaghinia, A.R. ve Nasser, S., (2004). "Investigation of ammonia removal from polluted waters by Clinoptilolite zeolite", *International Journal of Environmental Science and Technology*, 1 (2): 125-133.
- [130] Passaglia, E. ve Laurora, A., (2013). "NH₄ exchange in chabazite, heulandite-clinoptilolite, and phillipsite", *Rendiconti Lincei*, 24(4): 369-376.
- [131] Arslan, A. ve Veli, S., (2012). "Zeolite 13X for adsorption of ammonium ions from aqueous solutions and hen slaughterhouse wastewaters", *Journal of Taiwan Institute of Chem Engineers*, 43(3): 393-398.
- [132] De Lucas, A., Uguina, M.A., Covian, I. ve Rodriguez, L., (1992). "Synthesis of 13X zeolite from calcined kaolins and sodium silicate for use in detergents", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 31(9): 2134-2140.
- [133] Hui, K.S. ve Chao, C.Y.H., (2006). "Pure, single phase, high crystalline, chamfered-edge zeolite 4A synthesized from coal fly ash for use as a builder in detergents", *Journal of Hazardous Materials*, 137(1): 401-409.
- [134] Costa, E., De Lucas, A., Uguina, M.A. ve Ruiz, J.C., (1988). "Synthesis of 4A zeolite from calcined kaolins for use in detergents", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 27(7): 1291-1296.
- [135] Wang, L., Tao, L., Xie, M., Xu, G., Huang, J. ve Xu, Y., (1993). "Dehydrogenation and aromatization of methane under non-oxidizing conditions", *Catalysis Letters*, 21(1-2):35-41.
- [136] Cortright, R.D. ve Dumesic, J.A., (1995). "L-zeolite-supported platinum and platinum/tin catalysts for isobutene dehydrogenation", *Applied Catalysis A: General*, 129: 101-115.
- [137] Jeong, B. H., Sotowa, K. I. ve Kusakabe, K., (2003). "Catalytic dehydrogenation of cyclohexane in an FAU-type zeolite membrane reactor", *Journal of Membrane Science*, 224(1-2):151-158.
- [138] Gallezot, P., Giroir-Fendler, A. ve Richard, D., (1990). "Chemoselectivity in cinnamaldehyde hydrogenation induced by shape selectivity effects in Pt-Y zeolite catalysts", *Catalysis Letters*, 5(2):169-174.
- [139] Schmitz, A. D., Bowers, G. ve Song, C., (1996). "Shape-selective hydrogenation of naphthalene over zeolite-supported Pt and Pd catalysts", *Catalysis Today*, 31(1-2): 45-56.
- [140] Corma, A., Martínez, A. ve Martínez-Soria, V., (2001). "Catalytic Performance of the New Delaminated ITQ-2 Zeolite for Mild Hydrocracking and Aromatic Hydrogenation Processes", *Journal of Catalysis*, 200(2):259-269.
- [141] Asensi, M.A., Corma, A. ve Martinez, A. (1996). "Skeletal Isomerization of 1-Butene on MCM-22 Zeolite Catalyst", *Journal of Catalysis*, 158: 561-569.
- [142] Collins, D. J., Medina, R. J. ve Davis, B. H., (1983). "Xylene isomerization by ZSM-5 zeolite catalyst", *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 61(1):29-35.

- [143] Leu, L.J., Hou, L.Y., Kang, B. C., Li, C., Wu, S. T. ve Wu, J. C., (1991). "Synthesis of zeolite β and catalytic isomerization of n-hexane over Pt/H- β catalysts", *Applied Catalysis*, 69 (1): 49-63.
- [144] Sutarno, S. ve Arryanto, Y., (2007). "Synthesis of Faujasite from Fly Ash and its Applications for Hydrocracking of Petroleum Distillates", *Bulletin of Chemical Reaction Engineering and Catalysis*, 2 (2-3): 45-51.
- [145] Çınar, Ç., Ulusu, T., Özçelik, B., Karamüftüoğlu, N. ve Yücel, H., (2009). "Antibacterial Effect of Silver-Zeolite Containing Root-Canal Filling Material", *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, 90(2): 592-595.
- [146] Saint-Cricq, P., Kamimura, Y.K., Itabashi, A., Sugawara-Narutaki, A., Shimojima, ve Okubo, T., (2012). "Antibacterial Activity of Silver-Loaded "Green Zeolites"", *European Journal of Inorganic Chemistry*, 3398-3402.
- [147] Rivera-Garza, M., Olgoın, M.T., Garcia-Sosa, I., Alcantara, D. ve Rodriguez-Fuentes, G., (2000). "Silver supported on natural Mexican zeolite as an antibacterial Material", *Microporous and Mesoporous Materials*, 39: 431-444.
- [148] Liu, B., Yan, F., Kong, J. ve Deng, J., (1999). "A reagentless amperometric biosensor based on the coimmobilization of horseradish peroxidase and methylene green in a modified zeolite matrix", *Analytica Chimica Acta*, (386, 1-2):9, 31-39.
- [149] Johnson, M.A., Sweeney, T.F. ve Muller, L.D., (1988). "Effects of Feeding Synthetic Zeolite A and Sodium Bicarbonate on Milk Production Nutrient Digestion, and Rate of Digesta Passage in Dairy Cows", *Journal of Dairy Science*, 71, 4: 946-953.
- [150] Jänchen, J., Ackermann, D., Stach, H. ve Brösicke, W., (2004). "Studies of the water adsorption on Zeolites and modified mesoporous materials for seasonal storage of solar heat", *Solar Energy*, 76, 1-3, 339-344.
- [151] Zhang, H., Kim, Y. ve Dutta, P.K., (2006). "Controlled release of paraquat from surface-modified zeolite Y", *Microporous and Mesoporous Materials*, 88 (1-3):312-318.
- [152] Horcajada, P., Márquez-Alvarez, C., Rámila, A., Pérez-Pariente, J. ve Vallet-Regí, M., (2006). "Controlled release of Ibuprofen from dealuminated faujasites", *Solid State Sciences*, 8 (12): 1459-1465.
- [153] Rimoli, M.G., Rabaioli, M.R., Melisi, D., Curcio, A., Mondello, S., Mirabelli, R. ve Abignente, E., (2007). "Synthetic zeolites as a new tool for drug delivery", *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 87A(1):156-164.
- [154] Gülen, J., Zorbay, F. Ve Arslan, S., (2012). "Zeolitler ve Kullanım Alanları", *Karaelmas Fen ve Mühendislik Dergisi*, 2 (1): 63-68.
- [155] Köktürk, U., (1995). "Zeolit Madenciliği ve Çevre Sağlığına Etkileri", *Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu*, Dokuz Eylül Üniversitesi, 21-22 Nisan, İzmir, Türkiye.
- [156] Virta, R. L., (2012). "Zeolites [Advance Release]", *Minerals Yearbook*, 1: 3-83.

- [157] Ayan, S., (2001). “Bitki Yetiştirme Ortami Olarak Zeolitin Kullanilabilirliği”, Doğu Akdeniz Ormancilik Araştırma M¼d¼rl¼đ¼ DOA Dergisi, 7: 97-111.
- [158] Maden Tetkik Arama Genel M¼d¼rl¼đ¼, T¼rkiye Maden Rezervleri, http://www.mta.gov.tr/v2.0/default.php?id=maden_rezervleri, 29 Kasım 2014.
- [159] Devlet Planlama Teşkilatı, (2001). “Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı: Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu End¼striyel Hammaddeler Alt Komisyonu Genel End¼stri Mineralleri II (Mika-Zeolit-L¼letası)” Çalışma Grubu Raporu, Ankara.
- [160] Wang, S. ve Peng, Y., (2010). “Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment”, Chemical Engineering Journal, 156: 11–24.
- [161] Kurama, H., Zimmer, A. ve Reschetilowski, T., (2002). “Chemical modification effect on the sorption capacities of natural clinoptilolite”, Chemical Engineering and Technology, 25: 301–305.
- [162] Bilgin-şimşek, E., (2013). Y¼zey Özellikleri Geliştirilen Zeolit ile İçme Sularının İyileştirilmesi, Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstit¼s¼, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- [163] Geçgel, Ü., (2008). Polimer-Surfaktant Etkileşimi, Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstit¼s¼, Doktora Tezi, Edirne.
- [164] Çeltikli, D.O., (2013). Anyonik ve Katyonik Y¼zey Aktif Maddelerin Toprak Ortamında Parçalanabilirliklerinin Tarla Koşullarında Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Namık Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstit¼s¼, Çevre M¼hendisliđi Ana Bilim Dalı, Tekirdağ.
- [165] Kodal, S. P., (2010). Değişik Biyosorbentlerle Tekli ve İekli Y¼zey Aktif Madde ve Boyarmadde Biyosorpsiyonunun İncelenmesi ve Y¼zey Aktif Maddenin Boyarmadde Biyosorpsiyonu Üzerine Etkilerinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstit¼s¼, Kimya M¼hendisliđi Anabilim Dalı, Ankara.
- [166] Schramm, L.L., Stasiuk, E.N. ve Marangoni, D. G., (2003). “Surfactants and their applications”, Annual Reports on the Progress of Chemistry, Section C, 99:3–48.
- [167] Bowman, B.S., (2003). “Applications of surfactant-modified zeolites to environmental remediation. Review”, Microporous Mesoporous Materials., 6: 43-56.
- [168] Haggerty, G.M. ve Bowman, R.S., (1994). “Sorption of chromate and other inorganic anions by organo-zeolite”, Environmental Science and Technology, 28: 452-458.
- [169] Li, Z. ve Hong, H.L., (2009). “Retardation of chromate through packed columns of surfactantmodified zeolite”, Journal of Hazardous Materials, 162: 1487–1493.
- [170] Li, Z. ve Bowman, R.S., (1997). “Counterion effects on the sorption of cationic surfactant and chromate on natural clinoptilolite”, Environmental Science and Technology, 31: 2407–2412.

- [171] Chutia, P., Kato, S., Kojima, V. ve Satokawa, S., (2009). "Adsorption of As(V) on surfactant modified natural zeolites", *Journal of Hazardous Materials*, 162: 204–211.
- [172] Hrenovic, J., Rozic, M., Sekovanic, L. ve Anic-Vucinic, A., (2008). "Interaction of surfactant modified zeolites and phosphate accumulating bacteria", *Journal of Hazardous Materials*, 156: 576–582.
- [173] Guan, H., Bestland, E., Zhu, C.Y., Zhu, H.L., Albertsdottir, D., Hutson, J., Simmons, C.T., Ginic-Markovic, M., Tao, X. ve Ellis, A.V., (2010). "Variation in performance of surfactant loading and resulting nitrate removal among four selected natural zeolites", *Journal of Hazardous Materials*, 183: 616–621.
- [174] Schick, J., Caullet, P., Paillaud, J., Patarin, J. ve Mangold-Callarec, C., (2011). "Nitrate sorption from water on a surfactant-modified zeolite. Fixed-bed column experiments", *Microporous Mesoporous Materials*, 142: 549–556.
- [175] Schick, J., Caullet, P., Paillaud, J., Patarin, J. ve Mangold-Callarec, C., (2011). "Batch-wise nitrate removal from water on a surfactant-modified zeolite", *Microporous Mesoporous Materials*, 132: 395–400.
- [176] Kuleyin, A., (2007). "Removal of phenol and 4-chlorophenol by surfactant-modified natural zeolite", *Journal of Hazardous Materials*, 144: 307–315.
- [177] Simpson, J.A. ve Bowman, R.S., (2009). "Nonequilibrium sorption and transport of volatile petroleum hydrocarbons in surfactant-modified zeolite", *Journal of Contaminant Hydrology*, 108: 1–11.
- [178] Dong, Y., Wu, D., Chen, X. ve Lin, Y., (2010). "Adsorption of bisphenol A from water by surfactant-modified zeolite", *Journal of Colloid and Interface Science*, 348: 585–590.
- [179] Wang, S.G., Gong, W.X., Liu, X.W., Gao, B.Y. ve Yue, Q.Y., (2006). "Removal of fulvic acids using the surfactant modified zeolite in a fixed-bed reactor", *Separation and Purification Technology*, 51: 367–373.
- [180] Zhan, Y.H., Lin, J.W., Qiu, Y.L., Gao, N.Y. ve Zhu, Z.L., (2011). "Adsorption of humic acid from aqueous solution on bilayer hexadecyl trimethyl ammonium bromide modified zeolite", *Frontiers of Environmental Science and Engineering China*, 5: 65–75.
- [181] Lin, J., Zhan, Y., Zhu, Z. ve Xing, Y., (2011). "Adsorption of tannic acid from aqueous solution onto surfactant-modified zeolite", *Journal of Hazardous Materials*, 193: 102–111.
- [182] Taffarel, S.R. ve Rubio, J., (2010). "Adsorption of sodium dodecyl benzene sulfonate from aqueous solution using a modified natural zeolite with CTAB", *Mineral Engineering*, 23: 771–779.
- [183] Fricke, J. ve Tillotson, T., (1997). "Aerogels: production, characterization, and applications", *Thin Solid Films*, 297: 212–223.
- [184] Smith, D.M., Stein, D., Anderson, J.M. ve Ackerman, W., (1995). "Preparation of low-density aerogels at ambient pressure", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 186: 104–112.

- [185] Pekala, R.W., Alviso, C.T. ve LeMay, J.D., (1990). “Organic aerogels: microstructural dependence of mechanical properties in compression”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 125 :67-75.
- [186] Shi,F., Liu, J.X., Song, K. ve Wang, Z.Y., (2010). “Cost-effective synthesis of silica aerogels from fly ash via ambient pressure drying”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 356:2241–2246.
- [187] Dorcheh, A.S. ve Abbasi, M.H., (2008) . “Silica aerogel; synthesis, properties and characterization”, *Journal of MaterialsProcess. Technology*, 199:10–26.
- [188] Yılmaz, Y., (2013). Farklı Başlangıç Maddeleri Kullanılarak Sol-Jel Yöntemiyle Monolitik Silika Aerojel ve Silika Aerojel Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [189] Hrubesh, L., W., (1998). “Aerogel Applications”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 225:335-342.
- [190] Flora, G., Gupta, D. ve Tiwari, A., (2012). “Toxicity of lead: A review with recent updates”, *Interdiscipliner Toxicology*, 5(2): 47–58.
- [191] Ziemackı, G., Viviano, G. ve Merli, F., (1989). “Heavy Metals: Sources and Environmental Presence”, *Ann Ist Super Sanita*, 25(3): 531-536.
- [192] Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Metal Madenler Alt Komisyonu Kurşun-Çinko-Kadmiyum Çalışma Grubu Raporu, Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Ankara 2001, ISBN 975 – 19 – 2858 – 3.
- [193] Marguí, E., Iglesias, M., Queralt, I. ve Hidalgo, M., (2006). “Lead isotope ratio measurements by ICP-QMS to identify metal accumulation in vegetation specimens growing in mining environments”, *Science Total Environment*, 367: 988–998.
- [194] Aykol, A., Budakoğlu, M., Kumral, M., Gültekin, A.H., Turhan, M., Esenli, V., Yavuz, F. ve Orgun Y., (2003). “ Heavy metal pollution and acid drainage from abandoned Balya Pb-Zn sulfite mine, NW Anatolia, Turkey”, *Environmental Geology*, 45: 198-208.
- [195] Sardella, F., Gimenez, M., Navas, C., Morandi, C., Deiana, C. ve Sapag, K., (2015). “Conversion of viticultural industry wastes into activated carbons for removal of lead and cadmium”, *Journal of Environmental and Chemical Engineering*, 3: 253–260.
- [196] Naja, G. M. ve Volesky, B., (2009). Toxicity and Sources of Pb, Cd, Hg, Cr, As, and Radionuclides in the Environment, *Heavy Metals in the Environment*, 3, 2,CRC Press.
- [197] Wang, L.K., Hung, Y.T. ve Shammas, N.K., (2010). *Handbook of Advanced Industrial and Hazardous Wastes Treatment*, CRC Press, Taylor & Fancis Group, Boca Raton, New York.
- [198] Arpa, C., Basyılmaz, E., Bektas, S., Genc, O. ve Yurum, Y., (2000). “Cation exchange properties of low rank Turkish coals: removal of Hg, Cd and Pb from waste water”, *Fuel Processing Technology*, 68:111–120.

- [199] Linde, K. ve Jonsson, A.S., (1995). "Nanofiltration of salt solutions and landfill leachate", *Desalination*, 103 (3): 223–232.
- [200] Bhat, A., Megeri, G.B., Thomas, C., Bhargava, H., Jeevitha, C., Chandrashekar, S. ve Madhu, G.M., (2015). "Adsorption and optimization studies of lead from aqueous solution using g-Alumina", *Journal of Environmental and Chemical Engineering*, 3: 30–39.
- [201] Gherasim, C. V., Krivcik, J. ve Mikulašek, P., (2014). "Investigation of batch electrodialysis process for removal of lead ions from aqueous solutions", *Chemical Engineering Journal*, 256:324–334.
- [202] Okcu, M., Tozlu, E., Kumlay, A.M. ve Pehlivan, M., (2009). "Ağır Metallerin Bitkiler Üzerine Etkileri, Alinteri ", 17 (B): 14-26.
- [203] Rabinowitz, M.B., Wetherill, G.W. ve Kopple, J.D. ,(1976). "Kinetic analysis of lead metabolism in healthy humans", *Journal of Clinical Investigation*, 58: 260–270.
- [204] Gray, N.F., (1994). *Drinking Water Quality- Problems and Solutions*, Press Second Edition, Cambridge University.
- [205] World Health Organization (WHO) 2006. *Environmental Health Criteria*, 234. *Elemental Speciation in Health Risk Assessment*. Geneva. <http://www.who.int/ipcs/publications/ehc/ehc234.pdf> , 20.03.2012.
- [206] Babel, S. ve Kurniawan, T.A., (2003). "Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review", *Journal of Hazardous Materials*., B97:219–243.
- [207] Zahra, N. (2012). "Lead Removal from Water by Low Cost Adsorbents: A Review", *Pakistan Journal of Analytical and Environmental Chemistry*, 13(1):01-08.
- [208] Lee, J.H. ve Nam, S.J., (1990). "Equilibrium in the extraction of Pb(II) by D2EHPA and dithizone", *Hwahak Konghak*, 28:264–270.
- [209] Du Pont, A., (1987). "Lime treatment of liquid waste containing heavy metals", *Pollution Engineering*, 4:84–88.
- [210] Pehlivan, E. ve Altun, T. ,(2007). "Ion exchange of Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , and Ni^{2+} ions from aqueous solution by Lewatit CNP 80", *Journal of Hazardous Materials*, 140: 299-307.
- [211] Dinu, M.V., Dragan, E.S. ve Trochimczuk, A.W., (2009). "Sorption of Pb(II), Cd(II) and Zn(II) by iminodiacetate chelate resins in non-competitive and competitive conditions", *Desalination*, 249:374-379.
- [212] Erdem, M. ve Ozverdi, A., (2005). "Lead adsorption from aqueous solution onto siderite", *Separation and Purification Technology*, 42:1292-1296.
- [213] Gherasim, C.V. , Bourceanu, G. ve Timpu, D., (2011). "Experimental and modeling studies of lead (II) sorption onto a polyvinyl-chloride inclusion membrane", *Chemical Engineering Journal*, 172:817-824.
- [214] Al-Rashdi, B., Somerfield, C. ve Hilal, N., (2011). "Heavy metals removal using adsorption and nanofiltration techniques", *Separation and Purification Technology*, 40(3):209-259.

- [215] Rouquerol, F., Rouquerol, J. ve Sing, K., (1999). Adsorption of Powder & Porous Solids, Academic Press, San Diego, ABD.
- [216] Sposito, G., (2004). The surface Chemistry of Natural Particles, New York, ABD.
- [217] Dabrowski, A., (2001). "Adsorption from Theory to Practice", Advances in Colloid and Interface Science, 93:135-224.
- [218] Artioli, Y., (2008). Adsorption, Ecological Processes, Adsorption, Elsevier B.V.
- [219] Kaynar, Ü.H., (2011). İnorganik Ve Organik Katyonlarla Modifiye Edilen Kula Volkanitlerinin Uranyum Adsorpsiyonlarının İncelenmesi, Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ege Üniversitesi, İzmir.
- [220] Berk, Z., (2009). Adsorption and Ion Exchange Food Process Engineering and Technology, ISBN: 978-0-12-373660-4, Elsevier Inc.
- [221] Berkem, A.R. ve Baykut, S., (1984). Fizikokimya, İstanbul Üniversitesi Yayınları, 3217, Fatih Yayınevi Matbaası, İstanbul.
- [222] Kertmen, M., (2006). Fabrika Atıklarının Neden Olduğu Boyar Madde Kirliliklerinin Biyolojik Adsorbent Kullanılarak Sulu Ortamdan Adsorpsiyon Tekniği İle Uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş.
- [223] Yılmaz, N., (2007). Doğal Kil Minareli Bentonit ile Boyar Maddelerin Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Sivas.
- [224] Langmuir, I., (1916). "The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids", Journal of American Chemical Society, 38(11): 2221-2295.
- [225] Langmuir, I., (1918). "The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum", Journal of American Chemical Society, 40: 1361-1403.
- [226] Do, D.D., (1998). Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics, Imperial College Press, Singapur.
- [227] Webber, T.W. ve Chakravorti, R.K., (1974). "Pore and Solid Diffusion Models for Fixed-Bed Adsorbers", AIChE Journal, 20: 228-238.
- [228] Foo, K.Y. ve Hameed, B.H., (2010). "Insights into the modeling of adsorption isotherm systems", Chemical Engineering Journal, 156: 2-10.
- [229] Haghseresht, F. ve Lu, G., (1998). "Adsorption Characteristics of Phenolic Compounds onto Coal-Reject-Derived Adsorbents", Energy Fuels, 12: 1100-1107.
- [230] Hong, S., Wena, C., Hea, J., Gana, F. ve Ho, Y.S., (2009). "Adsorption thermodynamics of Methylene Blue onto bentonite", Journal of Hazardous Materials, 167 (1-3): 630-633.
- [231] Toth, J., (2002). Adsorption Theory Modeling and Analysis, Marcel Dekker, New York.

- [232] Dubinin, M.M., (1960). “The potential theory of adsorption of gases and vapors for adsorbents with energetically non-uniform surface”, *Chemical Reviews*, 60: 235–266.
- [233] Gunay, A., Arslankaya, E. ve Tosun, I., (2007). “Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated clinoptilolite: Adsorption equilibrium and kinetics”, *Journal of Hazardous Materials*, 146: 362–371.
- [234] Helfferich, F., (1962). *Ion-Exchange*, McGraw-Hill, New-York, NY.
- [235] Dubinin, M.M., (1966). “Modern state of the theory of gas and vapour adsorption by microporous adsorbents”, *Pure and Applied Chemistry*, 10: 309-321.
- [236] Altın, O., Özbelge, H.Ö. ve Doğu, T., (1998). “Use of General Purpose Adsorption Isotherms for Heavy Metal–Clay Mineral Interactions”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 198: 130–140.
- [237] Yang, R.T., (2003). *Adsorbents: Fundamentals and Applications*, John Wiley&Sons, New Jersey.
- [238] Günay, A., Dikmen, S., Ersoy, B. ve Evcin, A., (2014). “Bazik Mavi-16 Boyarmaddesinin Kil Üzerine Adsorpsiyonu”, *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 1(2): 29-38.
- [239] Sips, R., (1948). “On the structure of a catalyst surface”, *Journal of Chemical Physics*, 16(5): 490-495.
- [240] Redlich, O.J. ve Peterson, D.L., (1959). “A useful adsorption isotherm”, *Journal of Physical Chemistry*, 63: 1024-1026.
- [241] Toth, J., (1971). “State equations of the solid gas interface layer”, *Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae*, 69: 311–317.
- [242] Erkey, C., (2011). “Thermodynamics and Dynamics of Adsorption of Metal Complexes on Surfaces from Supercritical Solutions”, *Supercritical Fluid Science and Technology*, 1: 41-77.
- [243] Smith, J.M. ve Van Ness, H.C., (1987). *Introduction to chemical engineering thermodynamics*, Fourth Edition, McGraw-Hill, Singapur.
- [244] Hill, C.G., (1977). *An Introduction to Chemical Engineering Kinetics & Reactor Design*, John Wiley & Sons, New York.
- [245] He, J., Hong, S., Zhang, L., Gan, F. ve Ho, Y.S., (2010). “Equilibrium and Thermodynamic Parameters of Adsorption of Methylene Blue onto Rectorite”, *Fresenius Environmental Bulletin*, 19: 11a.
- [246] Gupta, V.K., (1998). “Equilibrium uptake, sorption dynamics, process development, and column operations for the removal of copper and nickel from aqueous solution and wastewater using activated slag, a low-cost adsorbent”, *Industrial and Engineering Chemical Research*, 37: 192-202.
- [247] Laidler, K.J., Meiser, J.H. ve Sanctuary, B.C., (2003). *Physical Chemistry*, Houghton Mifflin, Boston.
- [248] Fogler, H.S., (1999). *Elements of Chemical Reaction Engineering*, Prentice-Hall, New Jersey.

- [249] Nollet, H., Roels, M., Lutgen, P., Meeren, P.V. ve Verstraete, W., (2003). "Removal of PCBs from wastewater using fly ash", *Chemosphere*, 53: 655-665.
- [250] Sparks, D.L., (1999). *Kinetics of sorption/release reactions at the soil mineral/water interface*, Soil Physical Chemistry, Second Edition, CRC Press, Boca Raton, FL.
- [251] Saha, P. ve Chowdhury, S., (2011). *Insight Into Adsorption Thermodynamics*, Thermodynamics, ISBN: 978-953-307-544-0, InTech.
- [252] Qiu, H., Lu L.V., Pan, B., Zhang, Q., Zhang, W. ve Zhang, Q., (2009). "Critical review in adsorption kinetic models, *Journal of Zhejiang University Science A*, 10(5): 716-724.
- [253] Ho, Y.S. ve McKay, G., (1998). "Sorption of dye from aqueoussolution by peat", *Chemical Engineering Journal*, 70(2): 115-124.
- [254] Weber, J.W.J. ve Morris, J.C., (1963). "Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution", *Journal of Journal of the Sanitary Engineering Division, Proceedings of the American Society of Civil Engineers*, 89: 31-60.
- [255] Hajjaji, M., Kacim, S., Alami, A., El Bouadili, A. ve El Mountassir, M., (2001). "Chemical and mineralogical characterization of a clay taken from the Moroccan Meseta and a study of the interaction between its fine fraction and methylene blue", *Applied Clay Science*, 20(1–2):1-12.
- [256] Zeldowitsch, J., (1934). "Über den mechanismus der katalytischen oxidation von CO an MnO_2 ", *Acta Physicochimica, URSS*, 1: 364–449.
- [257] Tan, W.C., Yap, S.Y., Matsumoto, A., Othman, R. ve Yeoh, F., (2011). "Synthesis and characterization of zeolites NaA and NaY from rice husk ash", *Adsorption*, 17:863–868.
- [258] Gougazeh, M. ve Buhl, J.C., (2014). "Synthesis and characterization of zeolite A byhydrothermal transformation of natural Jordanian kaolin", *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences*, 35-42.
- [259] Nayak J. P. ve Bera, J., (2009). "Preparation of Silica Aerogel by Ambient Pressure Drying Process using Rice Husk Ash as Raw Material", *Transactions of the Indian Ceramic Society*, 68(2):1-4
- [260] Rasouli, M., Yaghobi, N., Hafezi, M. ve Rasouli, M., (2012). "Adsorption of divalent lead ions from aqueous solution using low silica nano-zeolite X", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 18:1970–1976.
- [261] Payne, K. B. ve Abdel-Fattah, T. M., (2004). "Adsorption of Divalent Lead Ions by Zeolites and Activated Carbon: Effects of pH, Temperature, and Ionic Strength", *Journal Of Environmental Science And Health Part A-Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, A39(9):2275–2291.
- [262] Zou, W., Han, R., Chen, Z., Shi, J. ve Hongmin, L. (2006). "Characterization and Properties of Manganese Oxide Coated Zeolite as Adsorbent for Removal of Copper(II) and Lead(II) Ions from Solution", *Journal of Chemical Engineering Data*, 51:534-541.

- [263] Somerset, V. ,Petrik, L. ve Iwuoh, E. (2008). “Alkaline hydrothermal conversion of fly ash precipitates into zeolites 3: The removal of mercury and lead ions from wastewater”, *Journal of Environmental Management*, 87:125-131.
- [264] Rios, C.A., Williams, C.D. ve Roberts, C.L., (2008). “Removal of heavy metals from acid mine drainage (AMD) using coal fly ash, natural clinker and synthetic zeolites”, *Journal of Hazardous Materials*, 156:23–35.
- [265] Biškup, B. ve Subotić, B., (2000). “Removal of Heavy–Metal Ions from Solutions by Means of Zeolites. II. Thermodynamics of the Exchange Processes Between Zinc and Lead Ions from Solutions and Sodium Ions from Zeolite A”, *Separation Science and Technology*, 35(14): 2311–2326,
- [266] Qiu, W. ve Zheng, Y., (2009). “Removal of lead, copper, nickel, cobalt, and zinc from water by a cancrinite-type zeolite synthesized from fly ash”, *Chemical Engineering Journal*, 145:483–488.
- [267] Stefanovic, C., Zabukovec Logar, S., Margeta, N., Novak Tusar, K.N., Arcon, I., Maver, K., Kovac, J. ve Kaucic, V., (2007). “Structural investigation of Zn^{2+} sorption on clinoptilolite tuff from the Vranjska Banja deposit in Serbia”, *Microporous and Mesoporous Materials*, 105: 251–259.
- [268] Panayatova, M.I., (2001). “Kinetics and Thermodynamics of Copper Ions Removal from Wastewater by Use of Zeolite”, *Waste Management*, 21:671-676.
- [269] Ye, C., Yang, H., Lin, J., Zeng, H. ve Yu, F., (2011). “Study on ion exchange property of removing Mn^{2+} and Fe^{2+} in groundwater by modified zeolite”, *Desalination and Water Treatment*, 30: 114–121.
- [270] Myers, R.H. ve Montgomery, D.C. (1995). *Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments*. New York: John Wiley & Sons, ABD.
- [271] Katsou, E., Malamis, S., Tzanoudaki, M., Haralambous, K.J. ve Loizidou, M., (2011). “Regeneration of Natural Zeolite Polluted by Lead and Zinc in Wastewater Treatment Systems”, *Journal of Hazardous Materials*, 189:773-786.
- [272] Ghasemi, Z. ve Younesi, H., (2012). “Preparation of Free-Template Nanometer-Sized Na–A and –X Zeolites From Rice Husk Ash”, *Waste Biomass Valorization*, 3: 61–74.
- [273] Pedrosa, A., Souza, M., Melo, D. ve Araujo, A., (2006). “Cobalt and nickel supported on HY zeolite: synthesis, characterization and catalytic properties”, *Materials Research Bulletin*, 41(6): 1105–1111.
- [274] Xing-dong, L., Yi-pin, W., Xue-min, C., Yan, H. ve Jin, M., (2013). “Influence of synthesis parameters on NaA zeolite crystals”, *Powder Technology*, 243: 184–193.
- [275] Torres Sanchez, R.M., Basaldella, E.I. ve Tara, J.C., (2001). “Zeolites surface reactions pointed out by charge parameters”, *Materials Letters* 50:138–144.

- [276] Lin, L., Lei, Z., Wang, L., Liu, X., Zhang, Y., Wan, C., Lee, D.J. ve Tay, J.H., (2013). “Adsorption mechanisms of high-levels of ammonium onto natural and NaCl-modified zeolites”, *Separation and Purification Technology*, 103: 15–20.
- [277] Baskan, M.B. ve Pala, A., (2011). “Removal of arsenic from drinking water using modified natural zeolite”, *Desalination*, 281: 396–403.
- [278] Katsuki, H. ve Komarneni, S., (2009). “Synthesis of Na-A and/or Na-X zeolite/porous carbon composites from carbonized rice husk”, *Journal of Solid State Chemistry*, 182:1749–1753.
- [279] Lee, S., Cha, Y. C., Hwang, H. J., Moon, J.W. ve Han, I. S. (2007). “The effect of pH on the physicochemical properties of silica aerogels prepared by an ambient pressure drying method”, *Materials Letters*, 61:3130–3133.
- [280] Orolinova Z. ve Mockovciakova,A., (2009). “Structural Study of Bentonite/Iron Oxide Composites”,*Materials Chemistry and Physics*, 114:956-961.
- [281] Zhan, B.Z., White, M.A., Lumsden, M., Mueller-Neuhaus, J., Robertson, K.N., Cameron, T.S. ve Gharghouri, M., (2002). “Control of particle size and surface properties of crystals of NaX zeolite”, *Chemistry of Materials*, 14: 3636-3642.
- [282] Hamilton, K.E., Coker, E.N., Sacco, A., Dixon, A.G. ve Thompson, R.W., (1993). “The effects of silica source on the crystallization of zeolite NaX”, *Zeolites*, 13(8): 645-653.
- [283] Valtchev, V.P., Tosheva, L. ve Bozhilov, K.N., (2005). “Synthesis of zeolite nanocrystals at room temperature”, *Langmiur*, 21(23): 10724-10729.
- [284] Montgomery, D.C., (2008). *Design and Analysis of Experiments*, 7th Edition, John Wiley & Sons, ABD.
- [285] Aygün, A., 2012. *Tekstil Endüstrisi Reakrif ve Dispers Boya Banyo Atıksularının Elektrokoagülasyon Prosesi ile Arıtımı: Yanıt Yüzey Yöntemi ile Optimizasyon*, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- [286] Buasri, A., Chaiyut, N., Phattarasirichot, K., Yongbut, P. ve Nammueg, L., (2008). “Use of Natural Clinoptilolite for the Removal of Lead (II) from Wastewater in Batch Experiment”, *Chiang Mai Journal of Science*, 35(3): 447-456.
- [287] Goel, J., Kadirvelu, K., Rajagopal, C. ve Garg, V. K., (2005). “Removal of Lead(II) from Aqueous Solution by Adsorption on Carbon Aerogel Using a Response Surface Methodological Approach”, *Industrial and Engineering Chemical Research*, 44:1987-1994.
- [288] Mengistie, A. A., Rao, T. S., Rao, A.V. P. ve Singanan, M. (2008). “Removal Of Lead(II) Ions From Aqueous Solutions Using Activated Carbon From Militia Ferruginea Plant Leaves”, *Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia*, 22(3):349-360.
- [289] Huang, G., Wang, D., Ma, S., Chen, J., Jiang, L. ve Wang, P., (2015). “A new, low-cost adsorbent: Preparation, characterization, and adsorption behavior of Pb(II) and Cu(II) ”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 445: 294–302.

- [290] Salem, A. ve Sene, R. A., (2011). "Removal of lead from solution by combination of natural zeolite–kaolin–bentonite as a new low-cost adsorbent", *Chemical Engineering Journal*,174:619–628.
- [291] Shinzato, M. C., Montanheiro, T. J., Janasi, V. A., Andrade , S. ve Yamamoto, J. K., (2012). "Removal of Pb^{2+} from aqueous solutions using two Brazilian rocks containing zeolites", *Environmental Earth Science*, 66:363–370.
- [292] Ibrahim, H. S., Jamil, T. S. ve Hegazy, E. Z., (2010). "Application of zeolite prepared from Egyptian kaolin for the removal of heavy metals: II. Isotherm models", *Journal of Hazardous Materials*, 182:842–847.
- [293] Apiratikul, R. ve Pavasant, P., (2008). "Sorption of Cu^{2+} , Cd^{2+} , and Pb^{2+} using modified zeolite from coal fly ash", *Chemical Engineering Journal*,144:245–258.
- [294] Ali, A.H.H. ve El-Bishtawi, R., (1997). "Removal of lead and nickel ions using zeolite tuff", *Journal of Chemical Technology Biotechnology*, 69:27–34.
- [295] Günay, A., Arslankaya, E. ve Tosun, I., (2007). "Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated clinoptilolite: Adsorption equilibrium and kinetics", *Journal of Hazardous Materials*, 146:362–371.
- [296] Lee, M.G., Yi, G., Ahn, B.J. ve Roddick, F., (2000). "Conversion of coal fly ash into zeolite and heavy metal removal characteristics of the products", *Korean Journal of Chemical Engineering*, 17(3):325–331.
- [297] Jamil, T. S., Ibrahim, H.S. , Abd El-Maksoud, I.H. ve El-Wakeel, S.T., (2010). "Application of zeolite prepared from Egyptian kaolin for removal of heavy metals: I. Optimum conditions", *Desalination*, 258:34–40.
- [298] Sari, A., Tuzen, M., Citak, D. ve Soylak, M., (2007). "Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of adsorption of Pb(II) from aqueous solution onto Turkish kaolinite clay", *Journal of Hazardous Materials*, 149:283–291.
- [299] Aly, Z., Graulet, A., Scales, N. ve Hanley, T., (2014). "Removal of aluminium from aqueous solutions using PAN-based adsorbents: characterisation, kinetics, equilibrium and thermodynamic studies", *Environmental Science and Pollution Research*, 21:3972–3986.
- [300] Aly, Z. ve Luca V., (2013). "Uranium extraction from aqueous solution using dried and pyrolyzed tea and coffee wastes", *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 295(2):889–900.
- [301] Karatas, M., (2012). "Removal of Pb(II) from water by natural zeolitic tuff: Kinetics and thermodynamics", *Journal of Hazardous Materials*, 199-200:383-389.
- [302] Bektaş, N., Akman Ağım, B. ve Kara, S., (2004). "Kinetic and equilibrium studies in removing lead ions from aqueous solutions by natural sepiolite", *Journal of Hazardous Materials*, B112:115–122.
- [303] Mihajlovic, M. T., Lazarevic, S. S., Jankovic'-Castvan , I. M., Kovac , J., Jokic, B. M., Janackovic, D.T. ve Petrovic, R. D., (2015). "Kinetics, thermodynamics, and structural investigations on the removal of Pb^{2+} , Cd^{2+} , and Zn^{2+} from multicomponent solutions onto natural and Fe(III)-modified zeolites", *Clean Technology Environmental Policy*, 17:407–419.

- [304] Tadayon, F., Motahar, S. ve Hosseini, M., (2012). "Application of Taguchi Method for Optimizing The Adsorption of Lead Ions on Nanocomposite Silica Aerogel Activated Carbon", Academic Research International, 2:2.
- [305] Feng, Q., Lin, Q., Gong, F., Sugita, S. ve Shoya, M., (2004). "Adsorption of lead and mercury by rice husk ash", Journal of Colloid Interface Science, 278:1–8.
- [306] Tadayon, F., Motahar, S. ve Hosseini, M., (2012). "Nanocomposite Silica Aerogel Activated Carbon: Preparation, Characterization and Application to Remove Lead (II) from Aqueous Solutions", Journal of The Chinese Chemical Society, 59:1578-1583.

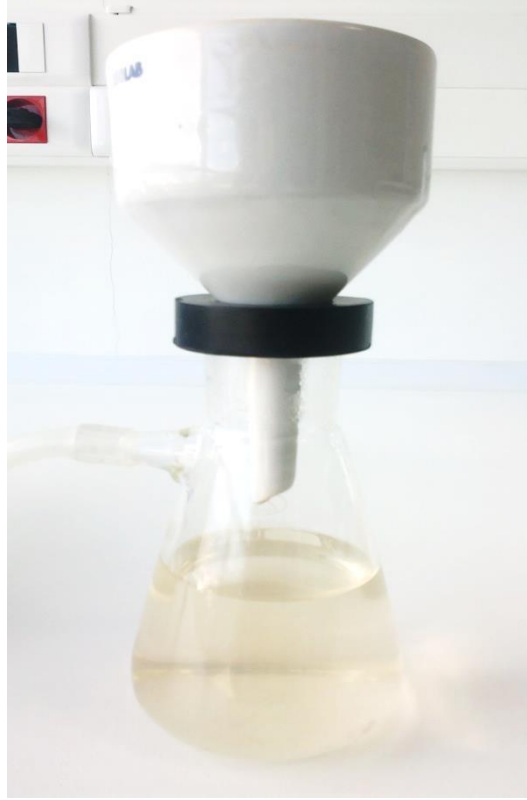
**BUĞDAY KABUĞU, BUĞDAY KABUĞU KÜLÜ ve SENTEZLENEN
ÜRÜNLERİN FOTOĞRAFLARI**



Şekil A. 7 Asit ile muamele edilmiş buğday kabuğu



Şekil A. 8 Buğday kabuğu külü



Şekil A. 9 Buğday kabuğu külünden elde edilen sodyum silikat çözeltisi



Şekil A. 10 Buğday kabuğu külü silikası

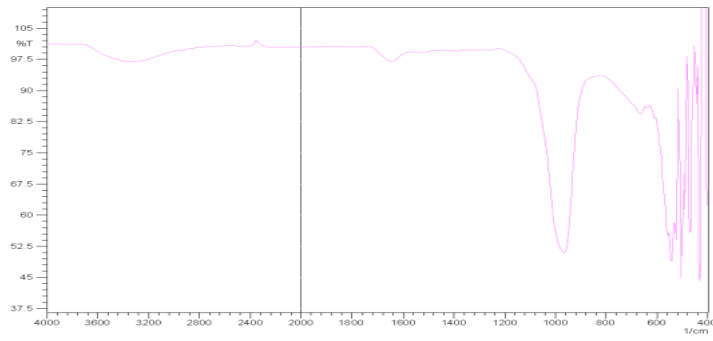


Şekil A. 11 Buğday kabuğu külü silikası ile sentezlenen zeolit NaA (Z4)

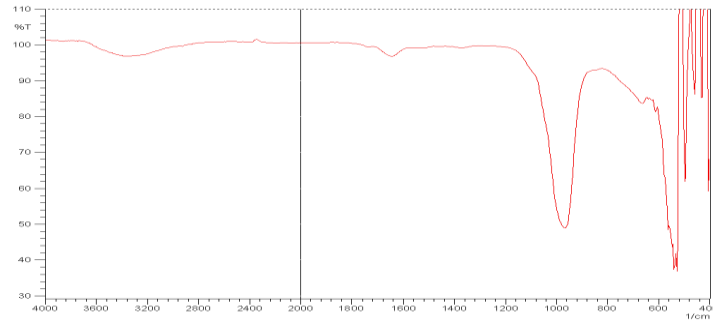


Şekil A. 12 Buğday kabuğu külü sodyum silikat çözeltisi ile sentezlenen silika aerjel (pH 6)

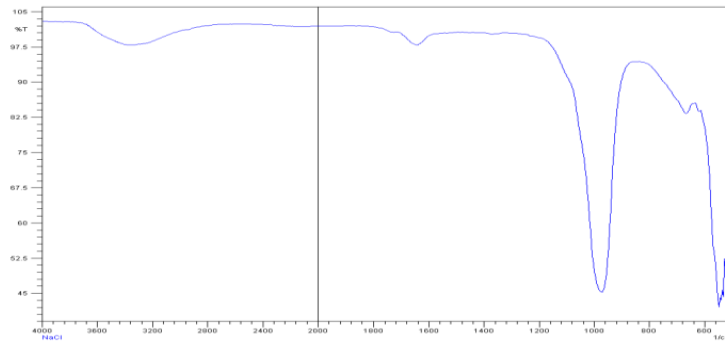
FT-IR SPEKTRUMLARI



(a)



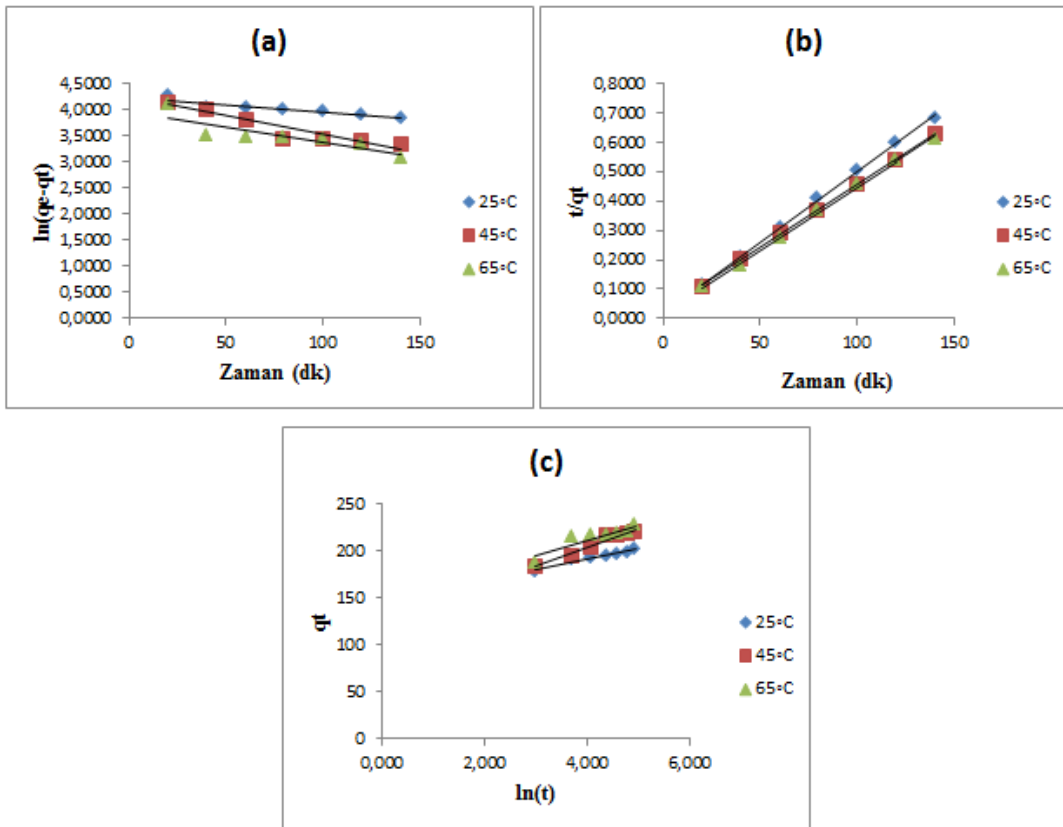
(b)



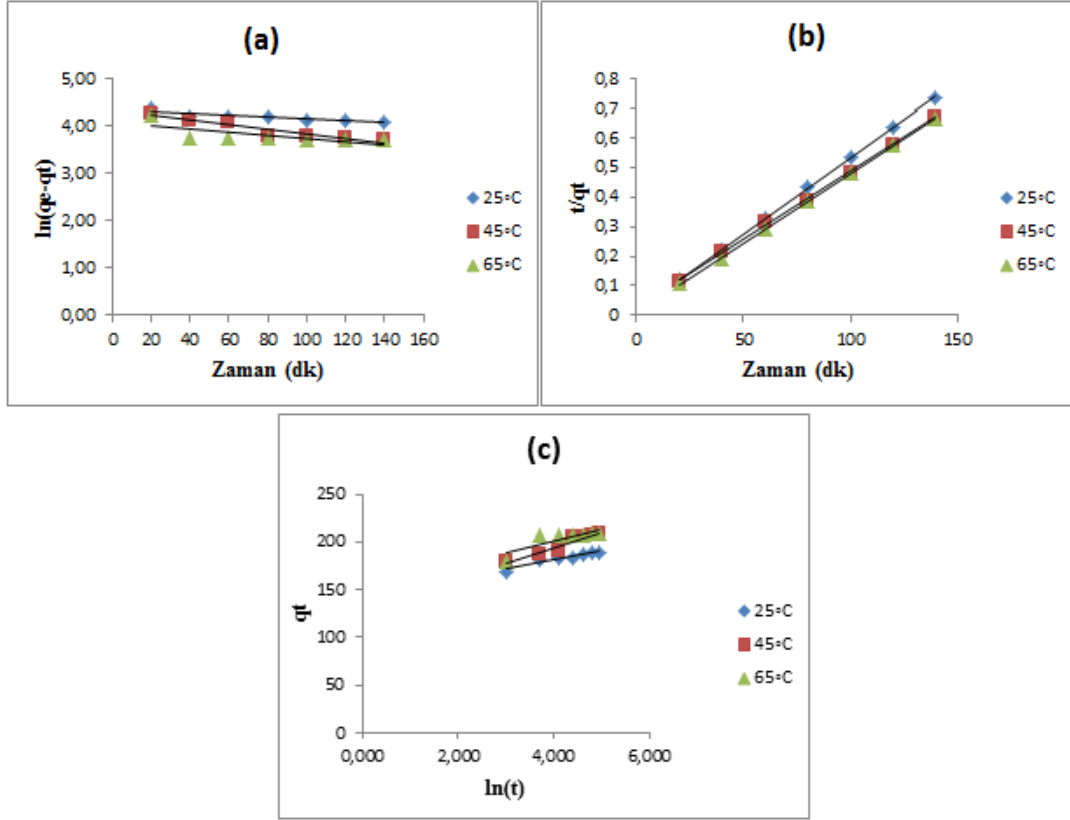
(c)

Şekil B. 1 Zeolit NaA numunelerinin FT-IR spektrumu a) Z₄₀ b) Z₇₀ c) ZN

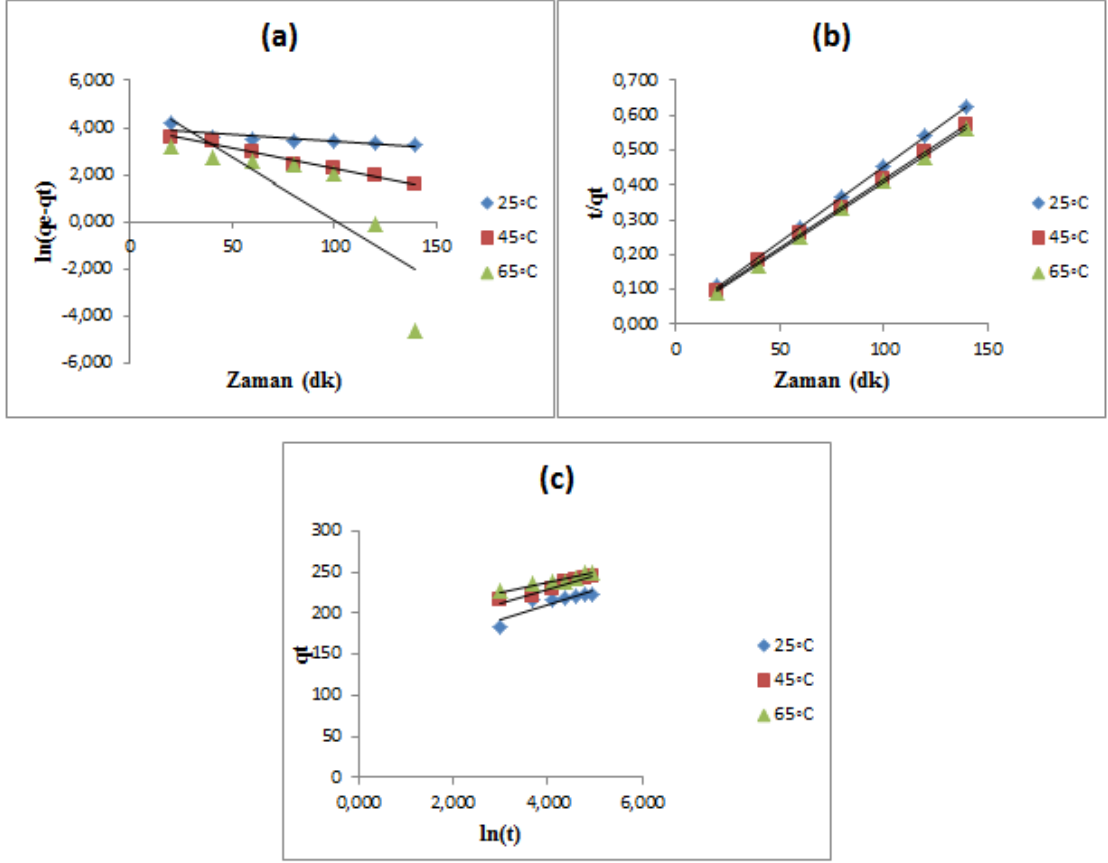
ADSORPSİYON KİNETİK MODELLERİ



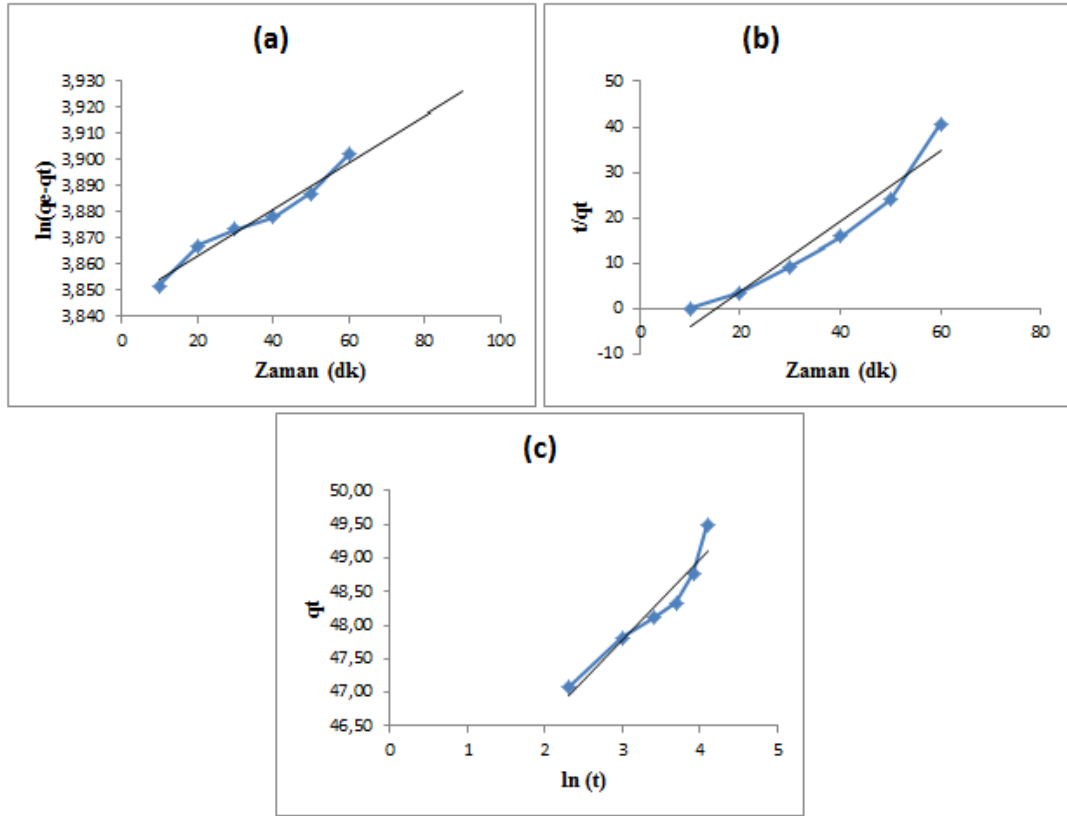
Şekil C. 1 Z4 numunesi ile Pb(II) adsorpsiyon kinetik modelleri (a) yalancı- birinci derece (b) yalancı-ikinci derece (c) Elovich



Şekil C. 2 ZT numunesi ile Pb(II) adsorpsiyon kinetik modelleri (a) yalancı- birinci derece (b) yalancı-ikinci derece (c) Elovich



Şekil C. 3 ZN numunesi ile Pb(II) adsorpsiyon kinetik modelleri (a) yalancı- birinci derece (b) yalancı-ikinci derece (c) Elovich



Şekil C. 4 Silika aerojel numunesi ile Pb(II) adsorpsiyon kinetik modelleri (a) yalancı-birinci derece (b) yalancı-ikinci derece (c) Elovich

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Pınar TERZİOĞLU
Doğum Tarihi ve Yeri : 20.01.1986 /ERZURUM
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : pinarterzioglu86@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	Biyomühendislik	Yıldız Teknik Üniversitesi	2010
Lisans	Kimya Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2008
Lise	Fen Bilimleri	Bursa Milli Piyango Anadolu Lisesi	2004

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2011/-	Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi	Uzman

YAYINLARI

Makale

1. Terzioğlu, P., Yücel,S., Synthesis of Magnesium Silicate From Wheat Husk Ash: Effects of Parameters on Structural and Surface Properties, *Bioresources*, 7(4), 5435-5447, 2012.
2. Terzioğlu, P., Yücel,S., Rababah, T., Özçimen,D., Characterization of Wheat Hull and Wheat Hull Ash as a Potential Source of SiO₂ , *Bioresources*, 8(3), 4406-4420, 2013.
3. Terzioğlu, P., Yücel,S., Özçimen,D., The Utilization of Wheat Hull Ash for The Production of Barium and Calcium Silicates, *Latin American Applied Research*, 43, 319-324, 2013.
4. Kesgin, C., Yücel,S., Özçimen,D., Terzioğlu, P., Attar, A., Transesterification of Hazelnut Oil by Ultrasonic Irradiation, *International Journal of Green Energy*, DOI:10.1080/15435075.2014.952427.
5. Yücel S., Özçimen D., Terzioğlu P., Acar S., Yaman C., Preparation of Melt Derived 45S5 Bioactive Glass from Rice Hull Ash and Its Characterization *Adv. Science. Lett.* 19, 3477-3481, 2013.
6. Ozcimen,D., Terzioğlu, P., Yücel,S., Human Health Effects of Air Conditioners, *Sigma Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, 30(1):56-65,Mart 2012.
7. Terzioğlu, P., Ozturk, M., Yücel, S., Duru, M.E., Aromalı Zeytinyağları, *Z&Z Akdeniz Kültürü Dergisi*,7(31), 89-96,2014.
8. Yücel,S., Terzioğlu, P., Aydın Sinirlioğlu, Z., Tekerek, B.S., Elalmıs, Y.B., Synthesis, Characterization, In Vitro Degradability and Bioactivity of Strontium Substituted Rice Hull Ash Silica Based Melt Derived 45S5 Bioactive Glass *Sigma Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, 33(1),:23-32, Mart 2015.
9. Yücel,S., Terzioğlu, P., Ozcimen,D., Zeytinyağının Kalitesine Etki Eden Faktörler, *Food Sektör Dergisi*, Mart-Nisan 2012.

Bildiri

1. Aydin,I., Yucel,S., Terzioglu, P., Ergin,M.F., Ozcimen,D., Machi,A., Mastalerz,M., Effects of Inorganic Additives on Mechanical Properties of a Bone Substitute Composed of Polymethylmethacrylate and α -Tricalcium Phosphate, World Academy of Science, Engineering and Technology, 64:720-721, Roma, ITALY, April 2010.
2. Yucel,S., Rahmanlar,İ., Terzioglu, P., Microwave Assisted Methanolysis of Sunflower Oil, 101st AOCS Annual Meeting & Expo,Phoenix, 82, Arizona, USA, May 16-19,2010.
3. Ozcimen,D., Yucel,S., Terzioglu, P., Utilization of Ash from Buildings, ISBS - International Sustainable Buildings Symposium, p.830-832, Ankara, Turkey, 26 - 28 May 2010.
4. Ozcimen,D., Yucel,S., Terzioglu, P., Human Health Effects of Base Stations Near Buildings, ISBS - International Sustainable Buildings Symposium, p.786-788, Ankara,Turkey, 26 – 28 May 2010.
5. Ozcimen,D., Yucel,S., Terzioglu, P., New Advances in Biodiesel Production, 5th International Ege Energy Symposium and Exhibition (IEESE-5), Denizli, Turkey, June 27-30,2010.
6. Terzioglu, P., Ozcimen,D., Yucel,S., A Novel renewable silica source: wheat hull and wheat hull ash, Second International Symposium on Green Chemistry for Environment and Health, Mykonos, Greece,September 27-29,2010.
7. Aydin, I., Yücel, S., Ergin, M. F., Özçimen, D., Terzioğlu, P., An Overview on the Bio inorganic Nanohybrids for use as Bone Replacement Materials, 16TH International Biomedical Science & Technology Symposium, p.86, Istanbul, Turkey, 28 September-2 October , 2010.
8. Yucel,S., Terzioglu, P., Ozcimen,D., Wheat husk ash as a bleaching agent, 451, 9th Euro Fed Lipid Congress, 18-21 September 2011, Rotterdam, The Netherlands.

9. Yucel,S., Ozcimen,D., Terzioglu, P., The potential and usage areas of agricultural grain wastes of Turkey, EurAsia Waste Management Symposium, 14-16 November 2011, 714-720, İstanbul/Türkiye.
10. Yucel,S., Ozcimen,D., Terzioglu, P., Kesgin C., Purification of Waste Frying Oil For Biodiesel Production, EurAsia Waste Management Symposium, 14-16 November 2011,708-713, İstanbul/Türkiye.
11. Yucel,S., Ozcimen,D., Terzioglu, P., The usage of cereal waste products for bleaching of oil, EurAsia Waste Management Symposium, 14-16 November 2011,990-994, İstanbul/Türkiye.
12. Yucel,S., Terzioglu, P., Cetintas, Y., Colak, D., Ozturk, M., Duru, M.E., Antioxidant Activity of the Essential Oil and Methanol Extract of Seeds of *Rumex patientia* L., 104th AOCS Annual Meeting & Expo, 28 April-1 May 2013, Montreal, Quebec, Canada.
13. Yucel,S., Ozdemir, Z. O., Kesgin, C., Terzioglu, P., Unlu, S., Erdogan, Y., Pusat, K., Swelling Behavior and Cytotoxicity of Maleic Acid Grafted Chitosan, ICBB 2013: International Conference on Bioinformatics and Bioengineering, June 13-14 2013,Copenhagen,Denmark.
14. Terzioglu, P., Yucel,S., Ozturk, M., Synthesis and Characterization of ZSM-5 Zeolite from Wheat Hull Ash, International Porous and Powder Materials Symposium and Exhibition, September 3-6, 2013, İzmir,Turkey.
15. Yucel,S., Colak, D., Allahverdiyev, A. M., Bagirova, M., Kivrak, Ş., Abamor, E. S., Terzioglu, P., Antibacterial Activity of a Medicinial Plant *Rumex patientia* L. Seed Methanol Extract, 11th Euro Fed Lipid Congress, 27-30 October 2013,Antalya,Turkey.
16. Terzioglu, P., Yucel,S., Ozturk, M., Preparation of NaA-Type of Zeolite from Wheat Hull Ash Silica, EurAsia Waste Management Symposium, 28-30 April 2014, 753-757, İstanbul, Turkey.
17. Terzioglu, P., Elalmıs, Y.B., Yucel,S.,Karakuzu,B.,Metin,M., Cereal Wastes as

an Alternative Low Cost Adsorbents, EurAsia Waste Management Symposium, 28-30 April 2014, 758-766, İstanbul, Turkey.

18. Yucel,S., Terzioglu, P., Attar,A.,Gurlek, S., Preparation of Silver Loaded Zeolite NaA from Wheat Husk Silica as An Antibacterial Agent, 20th International Symposium on Biomedical Science and Technology” - BIOMED 2014 - ,23-26 August 2014, 64, Mugla, Turkey. – 2014.
19. Yucel, S., Ozarslan, A.C., Oduncu, B.S., Terzioglu, P., Fabrication Of Scaffolds From Different Silica Based Bioactive Glass and Investigation Of Bioactivity and Biodegradation Behaviors, Summer Biomechanics, Bioengineering and Biotransport Conference, Snowbird Utah, June 17-20, 2015
20. Karakuzu, B., Temel, T. M., Metin, M., Terzioglu, P., Yucel, S., Adsorption of Heavy Metals in Sunflower Oil with Metal Doped Nanoporous Silica, 13th Euro Fed Lipid Congress, Fats, Oils and Lipids: New Challenges in Technology, Quality Control and Health, 27-30 September 2015, Florence, Italy.
21. Terzioglu, P., Yucel, S.,Karakuzu, B., Temel, T. M., Metin, M., Nanoparticles For Encapsulation Of Essential Oils, 13th Euro Fed Lipid Congress "Fats, Oils and Lipids: New Challenges in Technology, Quality Control and Health" 27-30 September 2015, Florence, Italy.
22. Terzioglu, P., Karakuzu, B., Tiryaki, E., Yucel, S., Controlled Release of L-ascorbic Acid from Nanoporous Zeolites, İVEK 2nd International Convention of Pharmaceuticals and Pharmacies, 27-29 November 2015,İstanbul,Turkey.
23. Ozcimen,D., Terzioglu, P., Yucel,S., Biyodizel Üretimine Enzimatik Yöntem Yaklaşımı, VIII. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu Bildiri Kitabı, 611-618, Bursa, Türkiye, UTES’10, 1-3 Aralık 2010.
24. Terzioglu, P., Yucel,S., Ozcimen,D., Pirinç Kabuğu Külünden Baryum Silikat Üretimi, s.137,25.Ulusal Kimya Kongresi, , Erzurum, Türkiye, 27 Haziran-2 Temmuz 2011.

25. Terzioğlu, P., Yücel,S., Özcimen,D., Tahıl Atığından Elde Edilen Magnezyum Silikat İle Ham Ayçiçeği Yağından Renk Giderimi,s.136, 25.Ulusal Kimya Kongresi, Erzurum, Türkiye, 27 Haziran-2 Temmuz 2011.
26. Kesgin, C., Yücel,S., Özcimen,D., Terzioğlu,P., Bitkisel Yağ Karışımından Ultrasonik Yöntemle Biyodizel Üretimi, 89, 25.Ulusal Kimya Kongresi, Erzurum, Türkiye, 27 Haziran-2 Temmuz 2011.
27. Yücel,S., Terzioğlu,P., Ülker,B., Ayçekirdeği yağının ayçekirdeği kabuklarından elde edilen biyoadsorbanlar ile saflaştırılması,1.Bitkisel Yağ Bilim Kongresi, 12-14 Nisan 2012.
28. Terzioğlu,P., Yücel,S., Özcimen,D., Tatlı,A., Kızartma yağlarının saflaştırılmasında tarımsal atıkların değerlendirilmesi,1.Bitkisel Yağ Bilim Kongresi, 12-14 Nisan 2012.
29. Yücel S., Özçimen D., Terzioğlu P., Acar S., Yaman C., Pirinç Kabuğu Külünden Eritme Yöntemiyle 45S5 Biyoaktif Cam Hazırlanması ve Karakterizasyonu, 26. Uluslararası Katılımlı Ulusal Kimya Kongresi, Muğla, Türkiye, 1-6 Ekim 2012.
30. Terzioğlu, P.,Yücel,S.,Ekstraksiyon Yöntemlerinin Zeytinyağı Antioksidan Bileşimine Etkileri, Türkiye 2. Zeytin ve Zeytinyağı Kongresi, 02-06 Ekim 2012, Şanlıurfa, Türkiye.
31. Yücel S., Terzioğlu P., Zeytin Ağacı Odununun Değerlendirildiği Alanlar, Türkiye 2. Zeytin ve Zeytinyağı Kongresi, 02-06 Ekim 2012, Şanlıurfa,Türkiye.
32. Yücel S., Terzioğlu P., Tatlı A., Zeytin Karasuyunda Bulunan Biyoaktif Bileşenlerin Geri Kazanımı, Türkiye 2. Zeytin ve Zeytinyağı Kongresi, 02-06 Ekim 2012, Şanlıurfa, Türkiye.
33. Terzioğlu, P., Yücel,S., Tatlı A., Zeytinyağı Endüstrisi Katı Atıklarının Değerlendirildiği Alanlar, Türkiye 2. Zeytin ve Zeytinyağı Kongresi, 02-06 Ekim 2012, Şanlıurfa, Türkiye.

34. Ozcimen,D., Yucel,S.,Terzioglu, P., Tatlı A., Zeytinyağının Kolesterol Üzerine Etkileri, Türkiye 2. Zeytin ve Zeytinyağı Kongresi, 02-06 Ekim 2012, Şanlıurfa, Türkiye.
35. Temel, T., M., Karakuzu, B., Yucel,S., Terzioglu, P., Metal Katkılı Silikaların Kanola Yağının Rafinasyonunda Kullanılması, YABİTED II. Bitkisel Yağ Kongresi, 7-9 Mayıs 2015 , Tekirdağ, Türkiye.

Kitap

1. Yucel,S.,Terzioglu,P.,Ozcimen,D., (2012). Lipase Applications in Biodiesel Production, Biodiesel - Feedstocks, Production and Applications, Zhen Fang (Ed.), ISBN: 978-953-51-0910-5, InTech.
2. Yucel,S.,Terzioglu,P., (2013). An alternative fatty acid alkyl esters production method: In situ transesterification, Recent Research Devel. Lipids, 9, Transworld Research Network, Kerala, India, ISBN: 978-81-7895-575-9.
3. Öztürk, M., Tel, G., Muhammad, A., Terzioğlu, P., Duru , M.E., Mushrooms: A Source of Exciting Bioactive Compounds, Studies in Natural Products Chemistry, Atta-ur-Rahman (Ed.), Elsevier Company, Amsterdam, The Netherlands, vol 45.,chapter 10, pp. 363-451, ISBN: 978-0-444-63473-3, 2015.
4. Yucel,S., Ozcimen,D., Terzioglu, P., Zeytinyağında Kızartma Sonrası Meydana Gelen Değişimler, Zeytin ve Zeytinyağı Sektöründe Ortak Akıl ve Güçbirliği 2010,Bölüm 4,165-168, ISBN:978-60589436 1-2, Eylül 2010, Lazer Ofset, Ankara, Türkiye.

Proje

1. Yenilenebilir biyomalzemelerden biyodizel saflaştırmasında kullanılan magnezyum silikat üretimi (29-07-04-YL05), YTÜ Bilimsel Araştırma Projesi, Projede Araştırmacı, 01.06.2009-01.06.2010.
2. Buğday Kabuğu Külünden Zeolit Sentezi ve Karakterizasyonu, Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi (12/135), Projede Araştırmacı, 30.10.2012- 2014.

3. Buğday Kabuğu Külünden Zeolit Üretilmesi ve Adsorpsiyon Performansının İncelenmesi , (29-07-04-YL05), YTÜ Bilimsel Araştırma Projesi, Projede Araştırmacı, 01.06.2014-01.06.2015.
4. Nanogözenekli Aerojellerin Biyosilika Kullanılarak Farklı pH, Asit, Yaşlandırma Koşullarında Üretimi ve Ayçiçek Yağında Adsorpsiyon Performansının İncelenmesi, YTÜ Bilimsel Araştırma Projesi (2015-07-04-KAP-05), Projede Araştırmacı.
5. Chlorella Mikroalg Türlerine Baca Gazının Etkisi Ve Üretilen Mikroalglerin Biyodizel Olarak Kullanımı, YTÜ Bilimsel Araştırma Projesi (2015-07-04-KAP-0), Projede Araştırmacı.
6. Pişirmenin etkisinin Tricholoma terreum yenilebilir mantar türünün biyoaktivitesinde ve kimyasal içeriğinde değişiminin farklı yöntemlerle araştırılması, Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi (15/116), Projede Araştırmacı.

Ödülleri

1. TÜBİTAK Uluslararası Bilimsel Yayınları Teşvik Programı Ödülü
2. Sıtkı Koçman Vakfı Araştırma Ödülü