

Manyetik Alünit ile Sulu Çözeltilerden Bazı Ağır Metal İyonlarının Giderimi

Yasemin Balk

**DOKTORA TEZİ**

Kimya Anabilim Dalı

Ağustos 2020

Removal of Some Heavy Metal Ions from Aqueous Solutions with Magnetic Alunite

Yasemin Balk

**DOCTORAL DISSERTATION**

Department of Chemistry

August 2020

Manyetik Alünit ile Sulu Çözeltilerden Bazı Ağır Metal İyonlarının Giderimi

Yasemin Balk

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca

Kimya Anabilim Dalı

Analitik Kimya Bilim Dalında

DOKTORA TEZİ

Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Prof. Dr. Sibel Akar

Ağustos 2020

## ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Prof. Dr. Sibel Akar danışmanlığında hazırlamış olduğum “Manyetik Alünit ile Sulu Çözeltilerden Bazı Ağır Metal İyonlarının Giderimi” başlıklı DOKTORA tezimin özgün bir çalışma olduğunu, tez çalışmamın tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; tezimde verdiğim bilgileri, verileri akademik ve bilimsel etik ilke ve kurallara uygun olarak elde ettiğimi; tez çalışmamda yararlandığım eserlerin tümüne atıf yaptığımı ve kaynak gösterdiğimi ve bilgi, belge ve sonuçları bilimsel etik ilke ve kurallara göre sunduğumu beyan ederim. 11/08/2020

Yasemin BALK

## ÖZET

Bu çalışmada doğal bir sorbent olan alünit minerali manyetik olarak modifiye edilmiş ve manyetik alünitin sulu çözeltilerden  $Pb^{+2}$  ve  $Cu^{+2}$  iyonlarının gideriminde adsorban olarak kullanılabilirliği incelenmiştir. Bu amaçla, kesikli ve sürekli sistemde adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. pH, sıcaklığa bağlı etkileşim süresi, adsorban ve başlangıç metal iyonu derişimi, iyonik şiddet ve yabancı iyon etkileri kesikli sistemde incelenmiştir.

Çalışmada elde edilen deneysel verilere bazı kinetik modeller uygulanmıştır. Adsorban, zeta potansiyeli, BET, DTA/TG, VSM, IR, SEM ve EDS analizleri ile karakterize edilmiştir. Son olarak, manyetik alünitin gerçek atıksu ortamındaki adsorpsiyon performansı değerlendirilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** AAS,  $Cu^{+2}$ , karakterizasyon, manyetik alünit, metal adsorpsiyonu,  $Pb^{+2}$

## SUMMARY

In this study, a natural sorbent, alunite mineral was magnetically modified and the usability of the magnetic alunite in the removal of  $\text{Pb}^{+2}$  and  $\text{Cu}^{+2}$  metal ions from aqueous solutions as adsorbent was investigated. For this aim, adsorption studies were conducted in batch and continuous systems. The effects of pH, contact time depends on temperature, adsorbent and initial metal ion concentration, ionic strength and co-ion were investigated in batch system.

Some kinetic models were applied to obtained experimental data in this work. The adsorbent was characterized by zeta potential, BET, DTA/TG, VSM, IR, SEM and EDS analysis. Finally, adsorption performance of the magnetic alunite was evaluated in the real wastewater medium.

**Keywords:** AAS,  $\text{Cu}^{+2}$ , characterization, magnetic alunite, metal adsorption,  $\text{Pb}^{+2}$

## TEŞEKKÜR

Bu çalışmayı 201319A202 kodlu ve “Manyetik Alünit ile Sulu Çözeltilerden Bazı Ağır Metal İyonlarının Giderimi” başlıklı bilimsel araştırma projesi olarak destekleyen ESOGÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu’na

Lisansüstü eğitimim süresince bilgi ve tecrübesi ile bana her zaman yol göstermiş olan Sayın Hocam Prof. Dr. Tefvik GEDİKBEY’e

Lisansüstü eğitimim süresince danışmanlığımı üstlenen, her türlü yardımı esirgemeyen, bilgisi ve tecrübeleriyle çalışmalarına yön veren, her zaman güvenini ve desteğini yanımda hissettiğim, en iyiyi başarma yönündeki tutumuyla örnek aldığım değerli Danışman Hocam Sayın Prof. Dr. Sibel AKAR’a

Hayatım boyunca her konuda beni destekleyen, hiçbir fedakârlıktan kaçınmayarak benim bu günlere gelmemi sağlayan, her zaman yanımda olan, AİLEM’e

Desteğini her zaman hissettiğim, çalışmalarım sırasında da yanımda olup, kendimi iyi hissetmemi sağlayan sevgili kuzenim Melike MUTLU’ya

Lisansüstü eğitim sürecini benimle birlikte birebir yaşayan, tüm süreç boyunca her zaman yanımda olup motivasyonumu yükselten, desteklerini her zaman hissettiren sevgili EŞİM Erkan ve OĞLUM Mehmet’e

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Yasemin BALK

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
<b>ÖZET</b> .....	<b>vi</b>
<b>SUMMARY</b> .....	<b>vii</b>
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	<b>viii</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>ix</b>
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....	<b>xiv</b>
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b> .....	<b>xviii</b>
<b>SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ</b> .....	<b>xix</b>
<b>1. GİRİŞ VE AMAÇ</b> .....	<b>1</b>
<b>2. ALÜNİT MİNERALİ</b> .....	<b>3</b>
2.1. Alünitin Yapısı.....	3
2.1.1. Alünitin fiziksel ve kimyasal özellikleri .....	5
2.1.2. Alünit mineralinin çözünürlüğü .....	5
2.1.3. Alünitin termal bozunması.....	7
2.2. Dünyadaki ve Türkiye'deki Alünit Rezervleri .....	8
2.2.1. Dünyadaki alünit rezervleri.....	8
2.2.2. Türkiye'deki alünit rezervleri.....	8
2.3. Alünitten Elde Edilen Ürünler .....	9
2.3.1. Alüminyum sülfat .....	9
2.3.2. Şap.....	10
2.3.3. Alümina.....	10
2.3.4. Potasyum sülfat .....	11
2.3.5. Alünit mineralinin endüstrideki diğer kullanım alanları .....	11
<b>3. AĞIR METALLER</b> .....	<b>13</b>
3.1. Civa(Hg).....	14
3.2. Kadmiyum (Cd) .....	15
3.3. Krom (Cr).....	15
3.4. Nikel (Ni) .....	15
3.5. Çinko (Zn).....	16
3.6. Kurşun (Pb).....	16
3.6.1. Kurşunun sanayideki önemi ve kullanım alanları .....	16
3.6.2. Kurşunun insan sağlığına etkileri.....	17
3.7. Bakır (Cu) .....	17



## İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
3.7.1. Bakırın sanayideki önemi ve kullanım alanları .....	17
3.7.2. Bakırın insan sağlığına etkileri .....	18
3.3. Ağır Metal Gideriminin Önemi .....	18
<b>4. ADSORPSİYON.....</b>	<b>19</b>
4.1. Adsorpsiyonun Tanımı.....	19
4.2. Adsorpsiyonun Sınıflandırılması .....	20
4.2.1. Fiziksel adsorpsiyon .....	20
4.2.2. Kimyasal adsorpsiyon .....	20
4.2.3. İyon değişimi.....	21
4.3. Çözültiden Adsorpsiyon.....	21
4.4. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler .....	21
4.5. Adsorpsiyon Kinetiği .....	22
4.5.1. Yalancı-birinci-dereceden kinetik modeli.....	23
4.5.2. Yalancı-ikinci-dereceden kinetik modeli .....	23
4.5.3. Tanecik içi difüzyon modeli.....	24
4.6. Adsorpsiyon Termodinamiği .....	25
4.7. Adsorpsiyon İzotermi.....	26
4.7.1. Langmuir adsorpsiyon izotermi .....	26
4.7.2. Freundlich adsorpsiyon izotermi.....	27
4.7.3. Brunauer-Emmett-Teller (BET) izotermi .....	28
4.7.4. Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermi.....	28
<b>5. SU KİRLİLİĞİ.....</b>	<b>30</b>
5.1. Kirliliklerine Göre Su Çeşitleri .....	30
5.1.1. $\alpha$ -mesosaprob sular .....	30
5.1.2. $\beta$ -mesosaprob sular .....	30
5.1.3. Oligosaprob sular .....	31
5.1.4. Polisaprob sular.....	31
5.2. Su Kalite Parametreleri .....	31
5.2.1. Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) .....	31
5.2.2. Biyolojik oksijen ihtiyacı (BOİ) .....	31
5.2.3. Çözünmüş oksijen (ÇO).....	32
5.2.4. pH.....	32

## İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
5.2.5. Bulanıklık.....	32
5.2.6. Koku ve tat.....	32
5.2.7. Renk.....	33
5.2.8. Sertlik.....	33
5.2.9. Elektriksel iletkenlik.....	33
5.3. Atıksuların Arıtımında Kullanılan Yöntemler.....	33
5.3.1. Fiziksel arıtım yöntemleri.....	34
5.3.1.1. <u>Membran filtrasyon yöntemi</u> .....	34
5.3.1.2. <u>Adsorpsiyon yöntemi</u> .....	34
5.3.1.3. <u>İyon değişim yöntemi</u> .....	34
5.3.2. Kimyasal arıtım yöntemleri.....	35
5.3.2.1. <u>Oksidasyon yöntemi</u> .....	35
5.3.2.2. <u>Koagülasyon / Flokülasyon yöntemi</u> .....	35
5.3.2.3. <u>Fotokimyasal yöntemi</u> .....	35
5.3.2.4. <u>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Fe<sup>2+</sup> tuzları (fenton reaktifi) yöntemi</u> .....	35
5.3.2.5. <u>Ozonlama yöntemi</u> .....	36
5.3.2.6. <u>Klor ile renk giderimi yöntemi</u> .....	36
5.3.2. Biyolojik arıtım yöntemleri.....	36
5.3.2.1. <u>Aerobik yöntem</u> .....	36
5.3.2.2. <u>Anaerobik yöntem</u> .....	36
<b>6. ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ (AAS).....</b>	<b>37</b>
6.1. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinin Temel Kuralları.....	37
6.2. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometreleri.....	39
6.2.1. Işın kaynakları.....	40
6.2.1.1. <u>Oyuk katot lambaları (OKL)</u> .....	40
6.2.1.2. <u>Buhar boşalım lambaları</u> .....	41
6.2.1.3. <u>Elektrotsuz boşalım lambaları (EBL)</u> .....	41
6.2.1.4. <u>Sürekli ışın kaynakları</u> .....	42
6.2.2. Atomlaştırıcılar.....	42
6.2.2.1. <u>Alevli atomlaştırıcılar</u> .....	42
6.2.2.2. <u>Alevsiz (Elektrotermal) atomlaştırıcılar</u> .....	45
6.2.3. Monokromatör.....	46

## İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
6.2.4. Dedektör.....	46
6.3. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Girişimler .....	46
6.3.1. Fiziksel girişimler.....	47
6.3.2. Kimyasal girişimler .....	47
6.3.3. İyonlaşma girişimi.....	48
6.3.4. Zemin girişimi .....	49
<b>7. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI.....</b>	<b>50</b>
<b>8. MATERYAL VE YÖNTEM.....</b>	<b>55</b>
8.1. Materyal .....	55
8.1.1. Adsorbanın hazırlanması.....	55
8.1.2. Çözeltilerin hazırlanması.....	56
8.2. Kullanılan Cihazlar .....	56
8.2.1. pH metre.....	56
8.2.2. Analitik terazi.....	56
8.2.3. Deiyonize su cihazı .....	56
8.2.4. Etüv .....	56
8.2.5. Peristaltik pompa.....	57
8.2.6. Orbital çalkalayıcı .....	57
8.2.7. Atomik absorpsiyon spektrometresi (AAS) .....	57
8.2.8. FTIR spektrofotometresi .....	57
8.2.9. Yüzey alanı analiz cihazı (BET) .....	57
8.2.10. Termal analiz cihazı .....	57
8.2.11. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) .....	58
8.2.12. Zeta potansiyometre .....	58
8.2.13. Titreşimli örnek magnetometresi (VSM) .....	58
8.3. Adsorpsiyon Çalışmaları.....	58
8.4. Atıksu Ortamında Adsorpsiyon Çalışmaları .....	59
8.5. Desorpsiyon ve Tekrar Kullanılabilirlik .....	60
8.6. Karakterizasyon Çalışmaları .....	60
8.7. Verilerin Değerlendirilmesi .....	60
<b>9. BULGULAR VE TARTIŞMA .....</b>	<b>62</b>
9.1. MagA ile Kesikli Sistemde Pb <sup>2+</sup> ve Cu <sup>2+</sup> Adsorpsiyonu .....	62

## İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
9.1.1. Pb <sup>2+</sup> ve Cu <sup>2+</sup> adsorpsiyonuna pH etkisi .....	62
9.1.2. Adsorban miktarının etkisi.....	65
9.1.3. Adsorpsiyona karıştırma süresi ve sıcaklığın etkisi .....	66
9.1.4. Adsorpsiyon izotermleri.....	73
9.1.5. İyonik şiddet (tuz) etkisi .....	79
9.1.6. Yabancı iyon etkisi .....	80
9.1.7. Atıksu uygulamaları.....	81
9.2. MagA ile Sürekli Sistemde Pb <sup>2+</sup> ve Cu <sup>2+</sup> Adsorpsiyonu .....	82
9.2.1. Adsorban miktarının etkisi.....	82
9.2.2. Akış hızının etkisi .....	84
9.2.3. Desorpsiyon çalışması .....	85
9.3. Adsorban Karakterizasyonu .....	91
9.3.1. BET yüzey alanı ölçümü.....	91
9.3.2. DTA/TG analizi .....	92
9.3.3. VSM analizi .....	94
9.3.4. IR analizleri.....	94
9.3.5. SEM analizleri .....	97
9.3.6. EDS analizleri .....	98
<b>10. SONUÇ VE ÖNERİLER.....</b>	<b>102</b>
<b>KAYNAKLAR DİZİNİ.....</b>	<b>104</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>121</b>

## ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. a) Alünitin polihedral koordinasyonu. b) Alüminyum oktahedral bağ uzunlukları ve açıları .....	4
2.2. Alünitin kalsinasyon sıcaklığına bağlı olarak sıcak sudaki çözünürlük eğrisi .....	6
2.3. Kalsine alünitin suda ve H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisindeki çözünürlüğü.....	6
6.1. Atomik absorpsiyon spektrometresinin sematik gösterilişi .....	39
6.2. Oyuk katot lambasının şematik görünüşü .....	40
6.3. Ön-karıştırmasız alev başlığının şematik görünüşü .....	44
6.4. Ön-karıştırmalı alev başlığının şematik görünüşü.....	44
6.5. Grafit fırınlı atomlaştırıcının şematik görünüşü .....	45
8.1. Manyetik alünit eldesi .....	55
9.1. MagA ile Pb <sup>2+</sup> adsorpsiyonuna başlangıç pH'ının etkisi (C <sub>0</sub> :100 mg L <sup>-1</sup> ; m:0,025g L <sup>-1</sup> ; V:25 mL; t: 60 dk; T: 25°C). .....	62
9.2. MagA ile Cu <sup>2+</sup> adsorpsiyonuna başlangıç pH'ının etkisi (C <sub>0</sub> :100 mg L <sup>-1</sup> ; m:0,025g L <sup>-1</sup> ; V:25 mL; t: 60 dk; T: 25°C). .....	63
9.3. Alünit ve MagA'nın farklı pH'lardaki Pb <sup>2+</sup> çözeltisindeki zeta potansiyeli değerleri .	64
9.4. Alünit ve MagA'nın farklı pH'lardaki Cu <sup>2+</sup> çözeltisindeki zeta potansiyeli değerleri.	64
9.5. DA ve MagA ile Pb <sup>2+</sup> adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi .....	65
9.6. DA ve MagA ile Cu <sup>2+</sup> adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi .....	66
9.7. Zamanın bir fonksiyonu olarak MagA ile Pb <sup>2+</sup> adsorpsiyonu .....	67
9.8. Zamanın bir fonksiyonu olarak MagA ile Cu <sup>2+</sup> adsorpsiyonu .....	67
9.9. MagA ile Pb <sup>2+</sup> adsorpsiyon verimine temas süresinin etkisi .....	68
9.10. MagA ile Cu <sup>2+</sup> adsorpsiyon verimine temas süresinin etkisi .....	68
9.11. MagA ile Pb <sup>2+</sup> adsorpsiyonunun yalancı birinci dereceden kinetik grafiği.....	70
9.12. MagA ile Pb <sup>2+</sup> adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden kinetik grafiği.....	71
9.13. MagA ile Pb <sup>2+</sup> adsorpsiyonunun tanecik içi difüzyon grafiği .....	71
9.14. MagA ile Cu <sup>2+</sup> adsorpsiyonunun yalancı birinci dereceden kinetik grafiği .....	72
9.15. MagA ile Cu <sup>2+</sup> adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden kinetik grafiği .....	72
9.16. MagA ile Cu <sup>2+</sup> adsorpsiyonunun tanecik içi difüzyon grafiği.....	73
9.17. MagA ile Pb <sup>2+</sup> adsorpsiyonuna başlangıç Pb <sup>2+</sup> iyonu derişiminin etkisi.....	74

## ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
9.18. MagA ile $Cu^{2+}$ adsorpsiyonuna başlangıç $Cu^{2+}$ iyonu derişiminin etkisi.....	74
9.19. Adsorban sistemi ile kesikli sistemde $Pb^{2+}$ adsorpsiyonu için Langmuir izoterm grafiği .....	76
9.20. Adsorban sistemi ile kesikli sistemde $Pb^{2+}$ adsorpsiyonu için Freundlich izoterm grafiği .....	76
9.21. Adsorban sistemi ile kesikli sistemde $Pb^{2+}$ adsorpsiyonu için D-R izoterm grafiği ..	77
9.22. Adsorban sistemi ile kesikli sistemde $Cu^{2+}$ adsorpsiyonu için Langmuir izoterm grafiği .....	77
9.23. Adsorban sistemi ile kesikli sistemde $Cu^{2+}$ adsorpsiyonu için Freundlich izoterm grafiği.....	78
9.24. Adsorban sistemi ile kesikli sistemde $Cu^{2+}$ adsorpsiyonu için D-R izoterm grafiği ..	78
9.25. MagA ile $Pb^{2+}$ adsorpsiyonuna iyonik Şiddetin etkisi .....	79
9.26. MagA ile $Cu^{2+}$ adsorpsiyonuna iyonik Şiddetin etkisi.....	79
9.27. MagA ile $Pb^{2+}$ adsorpsiyon verimine yabancı iyon etkisi .....	80
9.28. MagA ile $Cu^{2+}$ adsorpsiyon verimine yabancı iyon etkisi.....	81
9.29. MagA ile sürekli sistemde $Pb^{2+}$ adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi .....	83
9.30. MagA ile sürekli sistemde $Cu^{2+}$ adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi.....	83
9.31. MagA ile sürekli sistemde $Pb^{2+}$ adsorpsiyonuna akış hızının etkisi.....	84
9.32. MagA ile sürekli sistemde $Cu^{2+}$ adsorpsiyonuna akış hızının etkisi .....	85
9.33. MagA ile $Pb^{2+}$ adsorpsiyonu için 0,01 M HCl ile adsorpsiyon/desorpsiyon döngüsü	85
9.34. MagA ile $Pb^{2+}$ adsorpsiyonu için 0,05 M HCl ile adsorpsiyon/desorpsiyon döngüsü	86
9.35. MagA ile $Pb^{2+}$ adsorpsiyonu için 0,1 M HCl ile adsorpsiyon/desorpsiyon döngüsü.	86
9.36. MagA ile $Pb^{2+}$ adsorpsiyonu için 0,01 M EDTA (pH=8,0) ile adsorpsiyon / desorpsiyon döngüsü.....	86
9.37. MagA ile $Pb^{2+}$ adsorpsiyonu için 0,05 M EDTA (pH=8,0) ile adsorpsiyon / desorpsiyon döngüsü.....	87
9.38. MagA ile $Pb^{2+}$ adsorpsiyonu için 0,1 M EDTA (pH=8,0) ile adsorpsiyon / desorpsiyon döngüsü.....	87

## ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
9.39. MagA ile Pb <sup>2+</sup> adsorpsiyonu için 0,1 M EDTA (pH=3,6) ile adsorpsiyon / desorpsiyon döngüsü.....	88
9.40. MagA ile Cu <sup>2+</sup> adsorpsiyonu için 0,01 M HCl ile adsorpsiyon/desorpsiyon döngüsü.....	88
9.41. MagA ile Cu <sup>2+</sup> adsorpsiyonu için 0,05 M HCl ile adsorpsiyon/desorpsiyon döngüsü.....	88
9.42. MagA ile Cu <sup>2+</sup> adsorpsiyonu için 0,1 M HCl ile adsorpsiyon/desorpsiyon döngüsü	89
9.43. MagA ile Cu <sup>2+</sup> adsorpsiyonu için 0,01 M EDTA (pH=8,0) ile adsorpsiyon / desorpsiyon döngüsü .....	89
9.44. MagA ile Cu <sup>2+</sup> adsorpsiyonu için 0,05 M EDTA (pH=8,0) ile adsorpsiyon / desorpsiyon döngüsü .....	89
9.45. MagA ile Cu <sup>2+</sup> adsorpsiyonu için 0,01 M EDTA (pH=8,0) ile adsorpsiyon / desorpsiyon döngüsü .....	90
9.46. MagA ile Cu <sup>2+</sup> adsorpsiyonu için 0,01 M EDTA (pH=3,6) ile adsorpsiyon / desorpsiyon döngüsü .....	90
9.47. DA'e ait DTA\TG eğrileri .....	92
9.48. Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 'e ait DTA\TG eğrileri .....	92
9.49. MagA'e ait DTA\TG eğrileri.....	93
9.50. DA, Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ve MagA için histerezis eğrileri .....	94
9.51. DA'e ait IR spektrumu .....	95
9.52. Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 'e ait IR spektrumu.....	96
9.53. MagA'e ait IR spektrumu .....	96
9.54. DA'e ait SEM görüntüsü .....	97
9.55. Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 'e ait SEM görüntüsü .....	97
9.56. MagA'e ait SEM görüntüsü.....	97
9.57. Cu <sup>2+</sup> yüklü MagA'e ait SEM görüntüsü .....	98
9.58. Pb <sup>2+</sup> yüklü MagA'e ait SEM görüntüsü .....	98
9.59. DA'e ait EDS spektrumu.....	99
9.60. Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 'e ait EDS spektrumu .....	99

**ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)****Sekil****Sayfa**

9.61. MagA'e ait EDS Spektumu .....	100
9.62. Cu <sup>2+</sup> yüklü MagA'e ait EDS Spektrumları .....	100
9.63. Pb <sup>2+</sup> yüklü MagA'e ait EDS Spektrumları .....	101





## ÇİZELGELER DİZİNİ

<b><u>Cizelge</u></b>	<b><u>Sayfa</u></b>
3.1. Bazı ağır metallere ait toksik etkiler.....	14
6.1. AAS yönteminde kullanılan bazı alev türleri ve özellikleri .....	43
9.1. MagA ile Pb <sup>2+</sup> ve Cu <sup>2+</sup> adsorpsiyonuna ait kinetik parametreler .....	69
9.2. MagA ile Pb <sup>2+</sup> ve Cu <sup>2+</sup> adsorpsiyonuna ait izoterm parametreleri .....	75
9.3. Gerçek atıksu ortamında MagA ile Pb <sup>2+</sup> ve Cu <sup>2+</sup> adsorpsiyonu .....	82
9.4. DA ve MagA için BET yüzey alanı analiz sonuçları .....	90



## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<b><u>Simgeler</u></b>	<b><u>Acıklama</u></b>
$^{\circ}\text{C}$	Santigrat derece
$\text{\AA}$	Angstrom
$C_0$	Çözeltideki başlangıç adsorbat derişimi
$C_d$	Dengede çözeltide kalan maddenin derişimi
$C_e$	Dengede çözeltide kalan sorbat derişimi
$\text{cm}^3$	Santimetreküp
$E$	Adsorpsiyonun ortalama serbest enerjisi
$G$	Gibss serbest enerjisi
$k_1$	Yalancı-birinci-dereceden hız sabiti
$k_2$	Yalancı-ikinci-dereceden hız sabiti
$K_L$	Langmuir izoterm sabiti
$\text{km}$	kilometre
$\text{km}^2$	Kilometre kare
$k_p$	Tanecik içi difüzyon hız sabiti
$m$	Kütle
$n$	Freundlich izoterm sabiti
$\text{pH}$	Çözeltideki hidrojen iyonu molar derişiminin eksi logaritması
$q_d$	Denge zamanında adsorplanan madde miktarı
$q_e$	Dengedeki sorpsiyon kapasitesi
$q_m$	Teorik doygunluk kapasitesi
$q_{\text{mak}}$	Maksimum tek tabakalı adsorpsiyon kapasitesi
$q_t$	Farklı $t$ zamanlarında adsorplanan madde miktarı
$R$	İdeal gaz sabiti
$R_L$	Ayırma faktörü
$T$	Sıcaklık
$t$	Zaman
$V$	Hacim
$\beta$	Ortalama serbest enerjile ilgili D-R sabiti
$\varepsilon$	Polanyi potansiyeli

**SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)**

<b><u>Kısaltmalar</u></b>	<b><u>Açıklama</u></b>
µm	Mikrometre
BET	Brunauer-Emmett-Teller
dk	Dakika
DA	Doğal Alünit
D-R	Dubinin-Radushkevich
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
EDS	Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi
EPA	United States Environmental Protection Agency
EPD	Environmental Protection Department
g	Gram
IR	Infrared
L	Litre
MagA	Manyetik Alünit
mg	Miligram
mL	Mililitre
mm	Milimetre
nm	Nanometre
SEM	Scanning Electron Microscope
TG	Termogravimetri
UV	Ultraviyole
VSM	Vibrating Sample Magnetometer
WHO	World Health Organization

## 1. GİRİŞ VE AMAÇ

Tarımsal üretimin yoğunlaşması, nüfusun ve endüstriyel faaliyetlerin artışı ve suyun eğlence amaçlı kullanımı gibi faktörler su kaynaklarının kirlenmesine neden olmaktadır. Kirleticiler arasında toksik özellikleri, parçalanamama, besin zincirindeki biyo-artış ve birikme eğiliminden dolayı ağır metaller, su kaynaklarının kirlenmesinde ciddi bir rol oynamaktadır (Sternberg ve Dorn, 2002; Sun vd., 2014; Boamah vd., 2015). Ağır metaller; deniz, toprak, sanayi, hatta işlenmiş atık sularda inorganik kirleticiler olarak bulunmaktadır (Mahvi, 2008). Bakır, çinko, selenyum gibi bazı ağır metaller insan hayatı ve sağlığı için zorunlu olsa bile, aşırı şekilde alımları zararlı etkilere neden olmaktadır (Nuhoglu vd., 2002). Ağır metallerin sulu ortamdan ayrılması amacıyla; filtrasyon, diyaliz, iyon değişimi, adsorpsiyon ve çöktürme gibi birçok yöntem kullanılmaktadır (Bhattacharyya ve Gupta, 2008; Mahvi, 2008; Pillai vd., 2013; Zhou vd., 2014). Bu yöntemler arasında adsorpsiyon, hem inorganik, hem de organik kirleticilerin giderilmesi açısından elverişli olması nedeniyle, yaygın bir kullanım alanına sahiptir (Ahmed ve Theydan, 2012; Bhatnagar ve Sillanpää, 2009; Chen vd., 2013; Trakulsujaritchok vd., 2011; Yagub vd., 2014). Bu yöntemde adsorban olarak doğal ve sentetik materyallerin kullanımının yanısıra, son yıllarda özellikle manyetik özellikli adsorbanlar, çevresel problemlerin çözülmesinde dikkatleri üzerine toplamıştır. Manyetik ayırma prosesi, yüksek duyarlılığa sahip olması, hızlı ve kolay bir işlem olması gibi avantajları ile ön plana çıkmaktadır (Lin vd., 2012). Manyetik özellikli materyaller, sıvı ya da gaz atıklarından kirleticileri adsorplamada kullanılabilir. Adsorpsiyon prosesi tamamlandığında, adsorban basit bir manyetik işlem ile ortamdan ayrılabilir (Oliveira vd., 2002).

Bu çalışmada; doğal bir mineral olan alünite manyetik özellik kazandırılarak, sulu çözeltilerden bazı ağır metal iyonlarının ( $Pb^{2+}$  ve  $Cu^{2+}$ ) gideriminde adsorban olarak kullanılabilirliği amaçlanmıştır.

Bu amaçla, kesikli ve sürekli sistemde adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. pH, sıcaklık, etkileşim süresi, adsorban miktarı ve başlangıç metal iyonu derişimi etkileri, iyonik şiddet ve yabancı iyon etkileri kesikli sistemde incelenmiştir. Çalışmada elde edilen deneysel verilere bazı kinetik ve izoterm modelleri uygulanmıştır. Adsorbanın karakterizasyonu zeta

potansiyeli ölçümü, BET, DTA/TG, VSM, IR, SEM ve EDS analizleri ile gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, adsorbanın gerçek atıksu ortamlarındaki adsorpsiyon performansları ve tekrar kullanılabilirlik potansiyeli değerlendirilmiştir.



## 2. ALÜNİT MİNERALİ

### 2.1. Alünitin Yapısı

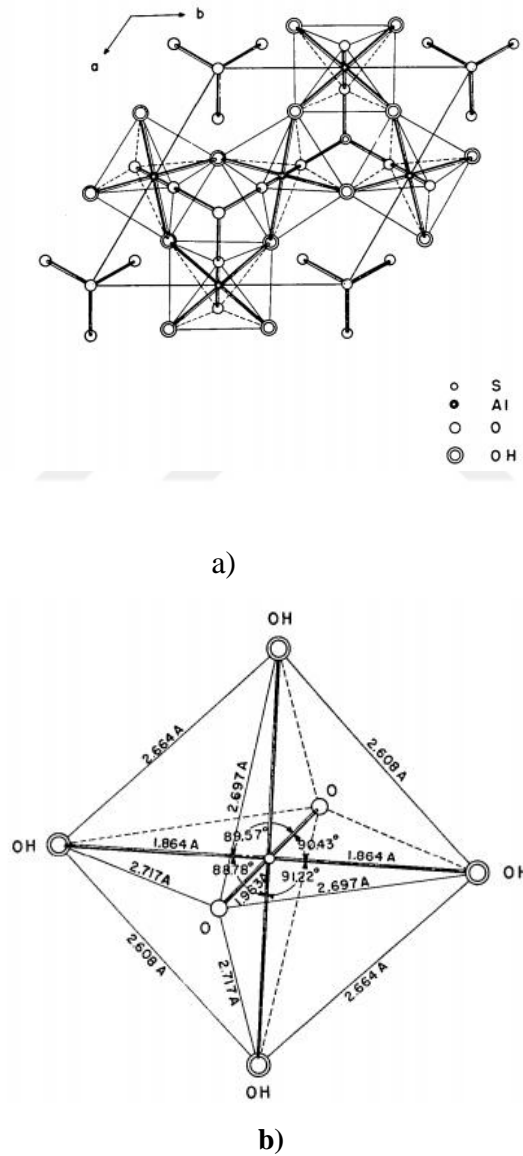
Alünit (Şap taşı),  $AB_3(XO_4)_2(OH)_6$  genel formülüne sahiptir ve Jarosit mineral grubuna girer (Gülensoy, 1968; Tunalı, 1999). Formülünde yer alan A harfi bir katyon olup,  $K^+$  veya  $Na^+$  gibi tek değerlikli bir iyonu, B harfi de genellikle  $Al^{3+}$  veya  $Fe^{3+}$  iyonlarını ifade etmektedir. Formülünde bulunan  $(XO_4)^{2-}$  anyonu ise çoğunlukla  $(SO_4)^{2-}$  iyonunu gösterir. Formülde iki adet olan bu anyondan birinin yerine başka bir anyon da geçebilmektedir. Buna göre alünit, kimyasal formülü  $KA1_3(SO_4)_2(OH)_6$  veya  $K_2SO_4.A1_2(SO_4)_3.4Al(OH)_3$  şeklinde ifade edilebilen bir mineraldir.

Jarosit grubu minerallerinden bazıları aşağıdaki formüllerle gösterilmektedir (Mindat, 2020).

Alünit	$KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$
Ammonioalunite	$(NH_4)Al_3(SO_4)_2(OH)_6$
Ammoniajarosit	$NH_4Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$
Arjentojarosit	$AgFe_3(SO_4)_2(OH)_6$
Natroalunite	$NaAl_3(SO_4)_2(OH)_6$
Natrojarosit	$NaFe_3(SO_4)_2(OH)_6$
Jarosit	$KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$
Hydroniumjarosite	$(H_3O)Fe_3^{+3}(SO_4)_2(OH)_6$
Plumbojarosit	$PbFe_6(SO_4)_4(OH)_2$
Crandallite	$CaAl_3(OH)_6PO_3(O_{1/2}(OH)_{1/2})_2$

Doğada bol miktarda bulunan potasyum ve sodyum alünitlerinin IR analizleri sonucunda, sülfat grubunun, alüminyum ve sodyum (veya potasyum) katyonlarıyla koordinasyon yaptığı anlaşılmıştır. Ayrıca, potasyum alünitin kristal suyu ve yapı suyu içerdiği, sodyum alünitin ise sadece kristal suyu içerdiği bilinmektedir. Alünitteki  $(OH^-)$  grupları ile  $(SO_4^{2-})$  grupları, yapısındaki oksijen atomları vasıtasıyla birbirine bağlanmaktadır.

Alünit, doğada kristal halinde bulunur ve hegzagonal sistemde, rombohedral biçimde kristallenir. İlk defa 1937 yılında Hendricks (1937), alünitin kristal yapısını analiz ederek, rombohedral yapıda olduğunu (Şekil 2.1.a) bulmuş ve 1947’de Pabst (1947) alünitin hegzagonal hücre boyutlarını (Şekil 2.1.b) belirlemiştir (Tunalı, 1999). Wang ve çalışma arkadaşları, X-ışını difraksiyonu sayesinde, daha önce belirlenmiş olan bağ uzunlukları ve bağ açılarını düzelterek, alünitin kristal boyutlarını bugün kabul gören haliyle belirlemiştir (Wang vd., 1965).



**Şekil 2.1. a)** Alünitin polihedral koordinasyonu. **b)** Alüminyum oktahedral bağ uzunlukları ve açıları

### 2.1.1. Alünitin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Doğal şap minerali olarak bilinen ve aslında renksiz olan alünit, doğadaki saflık derecesine göre grimsi, beyaz, sarımsak ve kırmızımsı renklerde bulunmaktadır. Orijinine bağlı olarak alünitin bileşiminde eser miktarlarda Mn, Pb, Ga, Ti, V, Cu, Cr, Ba ve Ni gibi elementler bulunmaktadır (Gülensoy, 1968; Gülensoy ve Şengil, 1989). Renkli alünitler yapıya giren bu safsızlıklardan kaynaklanmaktadır (Gedikbey, 1985).

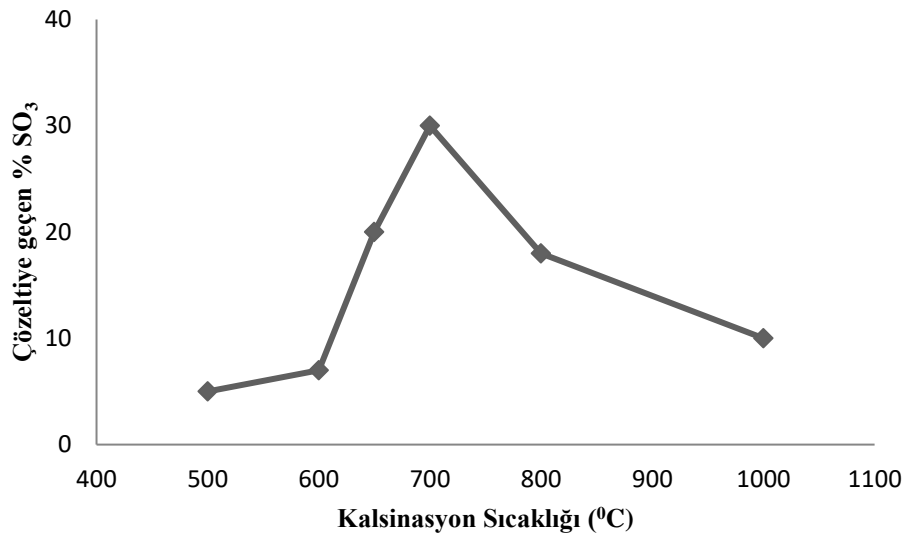
Alünit, doğada potasyum veya sodyum bulunduran (jarosit veya natrojarosit) yapıda veya her ikisinin izomorfik karışımı halinde bulunur (Gülensoy ve Şengil, 1989a). Alünit minerali, çoğu zaman kaolin ve kil ile birlikte masif trakit kayaların düzensiz damarları içinde bulunduğu, bileşimi orijinine bağlı olarak farklılık göstermektedir. Özellikle silis oranı %5–10 ile %50–60 arasında değişmektedir. Ülkemizdeki alünitler genellikle yüksek oranda silis içermektedir. Alünitin yoğunluğu  $2,6-2,8 \text{ g cm}^{-3}$ , sertliği 3,5–4 mohs, bölünüm sertliği 0,001, kırılma indisi ise 1,56–1,61'dir (Bozkurt, 1985). Kobalt nitrat çözeltisi ile ısıtıldığında koyu mavi renk verir.

### 2.1.2. Alünit mineralinin çözünürlüğü

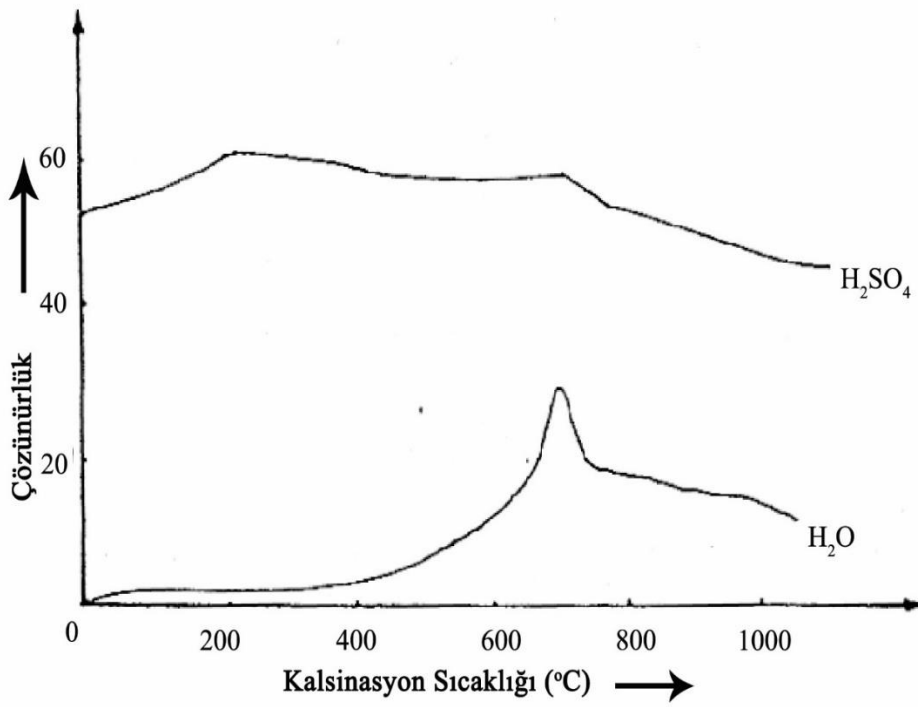
Alünit orijinal halde suda ve asit çözeltilerinde çözünmezken, 500 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda kalsine edildiğinde suda ve asit çözeltilerinde çözünmektedir (Gülensoy, 1968). Yüksek sıcaklıklara çıkıldığında yapısındaki alüminyum hidroksit bozunmakta, yapı suyu tamamen uzaklaşmakta ve sudaki çözünürlüğü 700 °C'de maksimum (Şekil 2.3) olmaktadır (Gülensoy, 1968).

Kalsinasyon sıcaklığı 700 °C'yi geçtiğinde, mineraldeki alüminyum sülfat, bozunmaya uğrar (Şekil 2.2) ve sudaki çözünürlük azalmaya başlar. 950 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda kalsinasyon sonucunda sulu ekstraksiyon sonuç vermez.





Şekil 2.2. Alüinitin kalsinasyon sıcaklığına bağlı olarak sıcak sudaki çözünürlük eğrisi



Şekil 2.3. Kalsine alüinitin suda ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisindeki çözünürlüğü

### 2.1.3. Alüinitin termal bozunması

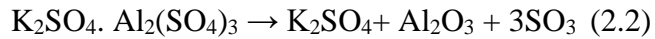
Alüinit mineralinden kalsinasyon işlemiyle potasyum sülfat, alüminyum sülfat ve alüminyum oksit gibi bileşikler elde edilmektedir. Kalsinasyon işleminden sonra suda çözünebilen bileşenler çözünür hale gelmektedir. Orijini farklı olan alüinitlere uygulanan kalsinasyon işlemi, kimyasal bileşimlerinin ve özellikle içerdikleri silis miktarının farklı olmasından dolayı farklı sonuçlar verebilmektedir.

Alüinitin termal özelliklerinin incelenmesi amacıyla yapılan DTA çalışmaları sonucunda, 1000 °C'ye kadar bir ekzotermik ve iki endotermik pikin ortaya çıktığı belirlenmiştir.

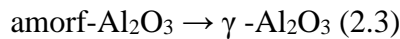
Endotermik piklerden birincisi 490-550 °C 'de alüinitten yapı suyunun ayrılıp, şap ve amorf alümina oluşmasını (Eşitlik 2.1) göstermektedir.



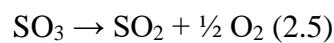
İkinci endotermik pik ise 760-820 °C 'de alüminyum sülfatın, alümina ve kükürt triokside bozunmasına aittir (Eşitlik 2.2).



735-740 °C'de gözlenen ekzotermik pik amorf alüminanın  $\gamma$ -alüminaya dönüşmesi sonucu gözlenir (Eşitlik 2.3).



Alüinit, 1100-1250 °C'de potasyum sülfat, potasyum oksit ve kükürt triokside bozunmaktadır (Eşitlik 2.4, Eşitlik 2.5).



1200 °C'den sonra elde edilen yapı, potasyum oksit, potasyum silikat ve potasyum alüminattan oluşmaktadır (Gülensoy, 1971; Gülensoy ve Şengil, 1989b).

## 2.2. Dünyadaki ve Türkiye'deki Alünit Rezervleri

### 2.2.1. Dünyadaki alünit rezervleri

Dünyadaki en büyük iki alünit yatağı, Amerika Birleşik Devletleri'nde bulunmaktadır. Bu yataklardan ilki Utah'ın güney-batısında yer almaktadır. Rezervinin 118 milyon ton,  $Al_2O_3$  tenörünün ise % 10'dan fazla olduğu düşünülmektedir. İkinci yatak ise Colorado'da olup her iki yatakta % 9-15  $Al_2O_3$  tenörlü olduğu tahmin edilmektedir. Toplamda ortalama 20 milyon ton alüminyum rezervi olduğu varsayılmaktadır. Bunlar dışında bilinen en önemli alünit yatakları, Kafkasya, Özbekistan, Azerbeycan, Kazakistan, Fransa, Macaristan, İtalya, Çin, Japonya, İspanya, Avustralya ve Türkiye'dedir (Kocausta, 2018; Gülensoy, 1968; Kılınç Aksay vd., 2004). Avustralya'daki mineral rezervleri ise genellikle göllerde oluşmaktadır (Yeşil, 2007).

### 2.2.2. Türkiye'deki alünit rezervleri

Türkiye'deki alünit rezervleri Kütahya-Şaphane, Giresun-Şebinkarahisar ve İzmir-Foça bölgelerinde bulunmaktadır (Özacar ve Şengil, 2003, Gedikbey vd, 1989). Bu yataklar 7.826.000 ton (görünür+muhtemel) rezervli ve % 1,67  $K_2O$  tenörlü Giresun – Şebinkarahisar 'da, 4.000.000 ton (görünür+muhtemel) rezervli ve % 7,54  $K_2O$  tenörlü Kütahya – Gediz'de, 5.400.000 ton (muhtemel) rezervli İzmir – Foça'da bulunur (Kocausta, 2018; Kılınç Aksay, 2004).

**Giresun-Şebinkarahisar bölgesi:** Bu bölge yatakları, Giresun'un 118 km güneyinde, deniz seviyesinden 1400 m yükseklikteki Şebinkarahisar ilçesinde ve bu ilçeye 10-20 km'lik mesafelerde, 100-120  $km^2$  'lik bir alanı kapsamaktadır (Tunalı, 1999; Yeşil, 2007).

**Kütahya-Şaphane bölgesi:** Bu bölgedeki alünit yatakları 15-20  $km^2$ 'lik bir alana yayılmıştır. Şaphane kazasının 1-2 km kadar kuzey-batısında bulunmaktadır. Alünit

yatağında, silisleşme ve alüinitleşmenin yanı sıra kil mineralleşmesi (kaolenleşme) de gözlenmektedir. Bölge volkanik kayaların, sonradan iki defa silisleşmeye uğradığı görülmektedir. Silisleşmeyi sağlayan sülfürik asitli sular, aynı zamanda alüinit mineralinin oluşmasına neden olmuştur. Böylece bir taraftan 3-10 cm kalınlığında saf, balmumu renginde sarı rombohedral alüinit filonları olduğu gibi ayrıca alkali feldspat içeren masif ve kirli gri renkte alüinitli bölgeler de oluşmuştur (Genç, 1989; Tunalı, 1999).

**İzmir-Foça bölgesi:** Foça alüinit yatakları İzmir'in kuzey-batısında, İzmir'e 45-50 km mesafede, Yeni Foça limanının 2,5 km kuzey-doğusunda, Şaphane Dağı'nın doğu ve kuzey yamacında 350-400 m rakımları arasında yer almaktadır (Yeşil, 2007; Tunalı, 1999)

### 2.3. Alüinitten Elde Edilen Ürünler

Alüinit mineralinden çeşitli ürünler elde edilmektedir. Bunlar;

- 1- Alüminyum sülfat ( $Al_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O$ )
- 2- Şap ( $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ )
- 3- Potasyum sülfat ( $K_2SO_4$ )
- 4- Alümina ( $Al_2O_3$ )

#### 2.3.1. Alüminyum sülfat

Alüminyum sülfat;  $Al_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O$  kimyasal formülü ile gösterilmektedir. Yapısındaki kristal suyu 14 ile 18 mol arasında değişmekte olup havadan nem çeken bir maddedir. Isıtıldığında önce kristal suyunu kaybeder, 700–800 °C'de bozularak  $SO_3$  ve  $Al_2O_3$ 'e dönüşür.

$Al_2(SO_4)_3$  üretiminde en çok kullanılan yöntem, boksitten  $Al_2(SO_4)_3$  elde edilen 'Dorr Yöntemi'dir. Bu yöntemde boksit minerali öğütülerek,  $H_2SO_4$  ile reaksiyona sokulur. Ortamdaki demiri çöktürmek üzere  $BaSO_4$  eklenir ve çökelen demir ayrılır. Safsızlıklardan temizlenen  $Al_2(SO_4)_3$  çözeltisi deriştirilir ve kristallendirilerek  $Al_2(SO_4)_3$  elde edilir.

Alüminyum sülfat, Türkiye’de şap ile birlikte üretilmektedir. Üretiminde alünit minerali kullanılmaktadır. Alünit minerali kalsine edildikten sonra, belli bir sıcaklıktaki  $H_2SO_4$  çözeltisi ile muamele edilerek potasyum ve alüminyum çözünür duruma getirilmiş olur. Alünit mineralinden ara ürün olarak  $Al(OH)_3$  veya  $Al_2O_3$  üretilerek buradan  $Al_2(SO_4)_3$  üretimine geçilir (Yeşil, 2007; Tunalı, 1999).

### 2.3.2. Şap

Şap; genel formülü  $A_2(SO_4).B_2(SO_4)_3.24H_2O$  şeklinde olan, A yerine potasyum, sodyum, amonyum, rubidyum ve sezyum; B yerine alüminyum, krom, demir elementlerinden biri bulunan bileşiklere verilen isimdir. Şaplar, genellikle  $37\text{ }^\circ\text{C}$ ’de kendi kristal suyunda çözünmeye başlar ve  $100\text{ }^\circ\text{C}$ ’de kristal sularını uzaklaştırırlar.

Alünit; suda çözünmemesinden dolayı en ekonomik doğal şap kaynağını oluşturur. Türkiye’de boksit, kaolin, kil, mika kırıntısı ve alünit gibi şap hammaddeleri bol miktarda bulunmaktadır.

Türkiye’de, 1975’ten beri Şaphane’deki alünit mineralinden şap üretilmektedir. Belirli bir tane boyutuna öğütülen mineral, tavlalı bir fırında  $680\text{--}720\text{ }^\circ\text{C}$ ’de 30 dakika kalsine edilip,  $80\text{ }^\circ\text{C}$ ’ye soğutulmaktadır. Soğutulan mineral, bilyalı bir değirmende 40–60 meshe kadar öğütülmekte,  $80\text{--}90\text{ }^\circ\text{C}$ ’deki reaktörde yaklaşık % 2,5’lik  $H_2SO_4$  çözeltisiyle reaksiyona sokulmaktadır. Reaksiyon sonunda  $SiO_2$  çöktürülüp, süzülerek çözeltiden ayrılmaktadır. Çözeltideki şap, santrifüjlerde hava akımıyla kristallendirilmektedir (Yeşil, 2007; Tunalı, 1999).

### 2.3.3. Alümina

Doğada saf halde bulunan alümina, korendon olarak bilinmekte ve  $Al_2O_3$  formülü ile gösterilmektedir. Alüminanın  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  gibi birçok kristal şekli vardır. Alüminyum hidroksitin  $500\text{ }^\circ\text{C}$ ’ye kadar kalsinasyonu ile  $\alpha$ -alümina,  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ ’nin üzerinde kalsinasyonu ile  $\gamma$ -alümina elde edilmektedir.  $\beta$ -alümina ise yüksek sıcaklıkta kalsine edilmiş, safsızlık bulunduran alüminanın kristal şeklidir (Singer ve Shin, 1963; Marsteller, 1978). Elmaşan sonra en sert mineral olan korendon kristal halinde alümina içeren bir mineraldir.

Alüminanın ticari şekli % 5 oranında safsızlık içeren beyaz, toz halinde bir mineraldir. Suda çözünmeyen alümina, asitlerde alüminyum tuzlarını, bazlarda ise alüminatları oluşturarak çözünür.

Genellikle dünyada alümina üretiminde kullanılan tek mineral boksittir. Boksit, silis, demir oksitler ve titanyum oksit birlikte bulunur (Aydoğan vd., 1980). Alümina üretimi için yeterli boksit rezervlerine sahip olmayan çoğu ülkelerde kaolinit, alünit, muscovit, leucid, nephelit vs. gibi diğer alümina kaynaklarına başvurulmaktadır. Bu minerallerden alünit,  $K_2SO_4$  gibi önemli bir bileşeni de içermesi açısından avantajlıdır (Gedikbey vd., 1989). Alünit mineralinden alümina üretiminde, mineral 600–650 °C'de kalsine edildikten sonra asidik çözüdümlerle önce alüminyum tuzu ve bunun kalsinasyonu da alümina elde edilir (Tunalı, 1999).

#### 2.3.4. Potasyum sülfat

$K_2SO_4$  kimyasal formülü ile gösterilen  $K_2SO_4$ , renksiz ve toz halindedir. Yoğunluğu 2,76 g/cm<sup>3</sup>, erime noktası 588 °C'dir. Alünitte  $K_2SO_4$  üretimine ait çalışmalar, asidik çözünürleştirme, bazik çözünürleştirme, indirgen atmosferde bozundurma, alkali metal sülfür ve kömür eritişi, NaCl veya KCl ile kalsinasyon gibi yöntemlere dayanmaktadır (Gülensoy ve Şengil, 1989). 950 °C'de alünitin 12 saat kalsine edilip suda çözündürülmesiyle % 92 verimle  $K_2SO_4$  ve geride kalan karışımın  $H_2SO_4$  ile çözündürülmesiyle % 96,5 verimle  $Al_2(SO_4)_3$  üretilmiştir (Gülensoy, 1971).

#### 2.3.5. Alünit mineralinin endüstrideki diğer kullanım alanları

- Atık Su Arıtma Endüstrisi: Alüminyum sülfat ilave edildiği sistem içerisinde sıvı yoğunluğunu düşürmekte ve yoğunluğu fazla olan ağır atık maddelerin dibe çökmesini sağlamaktadır. Alüminyum sülfat, içme sularında ve kullanıldığı her dalda fonksiyonunu tamamladıktan sonra geriye atık madde bırakmaz ve bünyesine girdiği maddenin temel yapısına zarar vermez.
- Çimento Endüstrisi: Çimentonun dayanıklılığını artırmak amacıyla hem çimento üretimi sırasında hem de üretilmiş çimentoya katılarak kullanılmaktadır.

- Metalurji Endüstrisi: Alünitte elde edilen alümina, alüminyum üretiminin hammaddesi olarak endüstride kullanım alanı bulmuştur.
- Refrakter Endüstrisi: Alünit minerali ile kil karışımlarından refrakter maddeler üretilmektedir. Killere alünit minerali karıştırıldığında elde edilen maddelerin mekanik mukavemetlerinin, çekme kuvvetlerinin, yumuşama noktalarının ve yoğunluklarının arttığı tespit edilmiştir.
- Gübre Endüstrisi: Gübre endüstrisinde ham madde olarak alünit, mamul madde olarak potasyum alüminyum sülfat çok kullanılmaktadır.
- Seramik Endüstrisi: Alüminyum sülfat çözeltisi, kil minerallerinin dinamik pıhtılaşmasını hızlandırması ve şekil vermeye uygun hale getirmesi sebebiyle seramik endüstrisinde kullanılmaktadır.
- Elektronik-Haberleşme Endüstrisi: Alüminyum sülfat çözeltisi, titanyum soğutucuların anot korumalarının yapımında kullanılmaktadır.
- Dokuma endüstrisi: Alüminyum sülfat ve potasyum alüminyum sülfat ürünleri, beze boya sabitlenmesinde, atık suların temizlenmesinde ve parlak kumaşların eldesinde kullanılırlar.
- Koruma Tarım Endüstrisi: Sulu potasyum alüminyum sülfat çözeltisinin ağaç gövdelerine püskürtülmesiyle, ağaçların uzun süre yaşaması sağlanmaktadır. Ayrıca büyük gövdeli ağaçların, yangından ve ağaç kurtlarından korunmasında da kullanılmaktadır.
- Cam Endüstrisi: Elektrolit cam eldesinde potasyum alüminyum sülfat ve alüminyum sülfat kullanılmaktadır.
- Kâğıt Endüstrisi: Kağıt hamurunun işlenmesinde, atık suların temizlenmesinde, sabit kalem, mürekkep, ozalit ve benzeri özel kağıtların eldesinde potasyum alüminyum sülfat ve alüminyum sülfat kullanılmaktadır.

### 3. AĞIR METALLER

Atom ağırlıkları 63,5 ile 200,6 g mol<sup>-1</sup> arasında ve özgül ağırlığı 5'ten büyük olan elementler ağır metaller olarak adlandırılır (Srivastava ve Majumder, 2008; Carolin vd., 2017). Doğada kendiliğinden bulunan ağır metaller yüksek yoğunluğa sahip olmakla birlikte, düşük konsantrasyonlarda bile insan sağlığı ve ekosistem için büyük risk taşımalarından dolayı, çevre için önemli bir problem oluşturmaktadır. Canlı dokularda birikme özellikleri ve biyolojik olarak parçalanamamaları, buldukları ortamdan giderimlerini zorlaştırmaktadır (Peligro vd., 2016; Raval vd.,2016).

İnsan sağlığı ve diğer biyolojik sistemler için toksik ve zararlı olan ağır metaller, biyodegradasyona uğramasalar bile daha az zararlı maddelere dönüşümleri sağlanabilir (Carolin vd., 2017). Bazı ağır metaller, metabolik aktiviteler için gerekli bileşikler oluştururlar. Fakat fazla miktarda ağır metale maruz kalmak, insanlarda, tedavi edilemeyecek kadar toksik etkiye neden olabilmektedir (Koedrith vd., 2013; Han vd., 2016; Raval vd.,2016). Su kaynaklarında bulunan ağır metaller iyonlarına dönüşüp metal atomlarından daha zehirli hale gelerek sucül yaşamın son bulmasına ve oksijen yetersizliğine neden olmaktadır. Bu iyonlar, ayrıca enzimatik işleyişe engel olmaktadır. Dünya Sağlık Örgütü (WHO) ve Çevre Koruma Ajansı (EPA), su kirliliği seviyesini kısıtlamak amacıyla çevreye ağır metal salınımını daha kabul edilebilir bir seviyeye indirgemıştır. Çevreye, izin verilen seviyeden daha fazla ağır metal salınımı yapılması, insan sağlığı ve çevre problemlerine neden olmaktadır (Carolin vd., 2017).

Arsenik (As), nikel (Ni), krom (Cr), kobalt (Co), kadmiyum (Cd), antimon (Sb), vb. ağır metaller canlılar için tehlikeli ve zehirli etkilere sebep olmaktadır. Hg<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Pb<sup>2+</sup> ve As<sup>3+</sup> gibi ağır metal iyonları vücuttaki biyopartiküllerle toksik bileşikler oluşturmaktadır. Ligand ve oksidasyon durumu, ağır metallerin biyoyararlılığı konusunda hayati rol oynamaktadır. Ağır metalin konsantrasyonu izin verilebilir seviyeyi aştığında, hücrenin metabolik faaliyetlerine engel oluyorsa, ağır metal toksik metaldir (Madu vd., 2011). Metallerin toksik etkileri insan vücudunda; beyin ve sinir fonksiyonlarında azalma, kan bileşenleri, akciğerler, böbrekler ve diğer organlarda hasar, halsizlik, hafıza kaybı, alerjik reaksiyonlarda çoğalma, kan basıncında yükselme gibi belirtilerle ortaya çıkmaktadır.



Serbest radikal oluşumu hücre ölümlerine neden olmakla birlikte oksidatif stresin de sebebidir (Krystofova vd., 2009). Çizelge 3.1.'de bazı toksik metallere kaynaklı sağlık problemleri verilmektedir.

**Çizelge 3.1.** Bazı ağır metallere ait toksik etkiler

<b>Ağır Metal</b>	<b>Toksik etkiler</b>
Krom (Cr)	Genotoksik, saç dökülmesi
Bakır (Cu)	Karaciğer rahatsızlığı, solunum yollarında kanser, kansızlık, bağırsak ve mide tahrişi
Nikel (Ni)	Akciğer kanseri, saç dökülmesi, kırmızı kan hücrelerinin yıkımı, anafilaksi, karaciğer rahatsızlığı, nefrotoksik
Kurşun (Pb)	Gelişmekte olan infansta beyin hasarı, böbrek yetmezliği, organlar ve dolaşım sisteminin düzenini etkileme, istemli kaslarda fonksiyon kaybı
Kadmiyum (Cd)	Kemik zayıflaması, itai-itai hastalığı, kansızlık, böbrek yetmezliği, osteomalazi, solunum rahatsızlığı, biyolojik sistemlerde kalsiyum kontrolünü engelleme, kanserojen madde
Civa (Hg)	Böbrek hastalığı, kas hareketlerini etkileme, ölüm, düşük, görmeyi etkileme, insanda deri hücresi kaybı, insan vücudunda eklemleri etkileme, bilinçsizlik
Çinko (Zn)	Sersemlik

### 3.1. Civa (Hg)

Çok toksik bir metal olan civa,  $Hg^0$ ,  $Hg^{2+}$  ve  $Hg_2^{2+}$  formlarında bulunabilmektedir (Kumari ve Chauhan, 2014). Civa, sulu sistemlere geçebildiği gibi, ekosistemde de birikebilmektedir (Windham-Myers vd., 2014; Malar vd., 2015). Civanın oluşturduğu bileşiklerden metilciva; enzim sistemlerine zarar vermekle birlikte protein sentezini de etkilemektedir (Carolin vd., 2017). Çoğunlukla kâğıt ve plastik endüstrisi, kloro-alkali endüstrisi, ilaç endüstrisi ve yağ rafinerilerinde kullanılmakta olan (Miretzky ve Cirelli, 2009; Parham vd., 2012) civaya maruz kalmak, böbrek, beyin, solunum ve üreme sistemlerinde hasara neden olabilmektedir (Carolin vd., 2017).

### 3.2. Kadmiyum (Cd)

Kadmiyum endüstriyel atıklarda görülen en toksik ağır metaldir. Endüstride, kaplama, kadmiyum-nikel pili, fosfatlı gübre üretimi, alaşımlar ve stabilizatör üretimi gibi birçok kullanım alanına sahiptir. Düşük konsantrasyonlarda bile çok zararlı olan kadmiyum, “Itai-Itai” hastalığına sebep olmaktadır. Bu hastalık, insanlarda kemik erimesi ve daha sonra kemik kırılmalarına neden olmaktadır (Bhatnagar ve Sillanpaa, 2009). Kan zehirlenmesi, akciğer kanseri, solunum sistemi, böbrek, karaciğer ve üreme organlarındaki hastalıklar da kadmiyuma maruz kalmanın sonucu olarak görülebilmektedir (Demim vd., 2013; Filipič, 2012).

### 3.3. Krom (Cr)

Krom doğada,  $FeCr_2O_4$  (Demir (II) dikromat),  $PbCrO_4$  (Kurşun (II) kromat) gibi formlarda bulunmaktadır. Tabaklama, elektrokaplama, tekstil gibi endüstrilerde kullanılan krom; Cr(VI) ve Cr(III) şeklinde atık olarak doğaya salınmaktadır. Hayvanlar, bitkiler ve organizmalar için Cr(VI), Cr(III)’e göre daha zararlıdır (Vaiopoulou ve Gikas, 2012). Krom; deri iltihabı, kusma, ülser oluşumu, karaciğer ve böbrek hasarı, akciğer tıkanıklığı gibi hastalıklara yol açabilmektedir (Miretzky ve Cirelli, 2010; Hu vd., 2009). Bu sebeple, doğaya atık olarak salınmadan önce atıklarda bulunan krom giderilmeli ya da daha az toksik bir forma dönüştürülmelidir.

### 3.4. Nikel (Ni)

Sert ve gümüş rengine sahip olan nikel; biyodegradasyona uğramayan bir ağır metaldir. Matbaacılık, elektrokaplama, pil üretimi ve alaşım üretimi gibi endüstrilerde kullanılmaktadır (Yang vd., 2009; Mobasherpour vd., 2012). Fazla miktarda nikel maruz kalmak insanlarda, kuru öksürük, göğüs ağrısı, bulantı, ishal, pulmoner fibroz, deri kabarması, böbrek ödemi, gastrointestinal ağrı gibi şikayetlere neden olmaktadır (Carolin vd., 2017; Demim vd., 2013; Yang vd., 2009).

### 3.5. Çinko (Zn)

Biyokimyasal mekanizmaların kontrolü ve canlı dokulardaki fizyolojik olayların kontrolünde önemli bir rolü olan (Carolin vd., 2017; Ennigrou vd., 2014) çinko, diğer metaller için koruyucu ve dekoratif bir tabaka olarak davranır. Örneğin, çeliğe çinko eklendiği zaman korozyona engel olur. Çinko, çelik üretiminde, elektrokaplama işlemlerinde, kâğıt ve kağıt hamuru endüstrisinde, madencilik ve kömür yanma işlemlerinde kullanılmaktadır. İnsanlar için gerekli olmasına rağmen ağrı, kusma, ateş, kansızlık ve deri iltihabına neden olmaktadır (Petcu vd., 2015; Carolin vd., 2017).

### 3.6. Kurşun (Pb)

Gri renkli metalik parlaklığa sahip olan kurşunun atom numarası 82, atom ağırlığı 207,21 g mol<sup>-1</sup>'dir. Kaynama noktası 1 atmosfer basınçta 1525 °C, ergime noktası 327 °C'dir. Kolayca şekillendirilebilir ve korozyona dayanıklıdır. PbO, PbO<sub>2</sub>, PbO<sub>4</sub>, Pb<sub>2</sub>O ve Pb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> olmak üzere beş tipte oksitli bileşik oluşturabilir. Bu oksitli bileşikler arasında en dayanıklı olanı PbO'dur. Anglezit (PbSO<sub>4</sub>), bulanjerit (Pb<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>S<sub>6</sub>), galen (PbS), jamesonit (Pb<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>S<sub>5</sub>), jordanit (Pb<sub>4</sub>As<sub>2</sub>S<sub>7</sub>), serüzit (PbCO<sub>3</sub>), piromorfit (Pb<sub>5</sub>Cl(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>), mimemit (Pb<sub>10</sub>Cl<sub>2</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>) ve vulfenit (PbMoO<sub>4</sub>) önemli kurşun minerallerindedir. Bu minerallerden galen; ekonomik olarak işletilen yataklarda en çok bulunanıdır (Acharya vd., 2009)

#### 3.6.1. Kurşunun sanayideki önemi ve kullanım alanları

Kurşun, yumuşak olması nedeniyle işlenme kolaylığına sahiptir. Yüksek kaynama noktası, düşük erime noktası, korozyona karşı dirençli oluşu, kısa dalga boylu ışınları geçirmeme özelliği gibi niteliklere sahip olması, sanayide kullanımını yaygın hale getirmiştir. Kurşunun büyük bir bölümü akümülatör ve cephane üretiminde kullanılmaktadır. Endüstrideki diğer kullanım alanları kalıp, lehim ve kaplama şeklindedir (Johnson, 1998). Ayrıca akümülatör ve otomobil üretiminde, kaplama, kurşun boru ve tesisat malzemesi yapımında, mermi çekirdeği ve silah imalatında, kabloların kaplanması, kalıp ve matbaa harfleri imalatında, kimya sanayiinde; kurşun kromat, kurşun oksit, kurşun borosilikat, bazik kromat üretiminde kullanılmaktadır (Carolin vd., 2017).

### 3.6.2. Kurşunun insan sağlığına etkileri

Kurşun, endüstriyel kaynaklardaki ağır metal kirliliğine sebep olan metallerden biri olmakla birlikte, civa ve kadmiyum ile “üç büyük metal” olarak bilinen en yüksek toksisite potansiyeline sahip metallerdendir (Volesky, 1990). Kurşuna maruz kalmış insanlarda, baş ağrısı, kas zayıflığı, depresyon, kramp, periferik motor sinirlerinde felç, anemi, karaciğer hasarı, damar dejenerasyonu ve beyin hasarı gibi bazı işlev bozukları gözlemlenebilir (Chisolm, 1971; Hammond, 1977; Johnson, 1998). Bununla birlikte kurşun, bitki ve hayvanların yaşamlarında da risk oluşturmaktadır (Carolin vd., 2017).

### 3.7. Bakır (Cu)

Bakır yüksek elektrik iletkenliğine sahip, korozyona dayanıklı, kırmızımsı renkli, dövülerek şekillendirilen ve manyetik duyarlılığı olmayan bir metaldir. Atom numarası 29 ve atom ağırlığı  $63,54 \text{ g mol}^{-1}$ 'dir. Ergime ısısı  $1083-1084 \text{ }^\circ\text{C}$ 'dir. Bakır;  $\text{Cu}^0$ ,  $\text{Cu}^+$  ve  $\text{Cu}^{2+}$  formlarında bulunmakla beraber, bunlardan  $\text{Cu}^{2+}$  doğada en çok bulunan ve en toksik olanıdır (Awual vd., 2014). Bakır çeşitli metallerle; parlak, ısıl işlemlere ve şekillendirmeye uygun, aşınmaya karşı yüksek direnç ve gerilim direncine sahip alaşımlar oluşturabilir (pirinç, bronz, kupro-nikel, nikel-gümüş gibi).

#### 3.7.1. Bakırın sanayideki önemi ve kullanım alanları

Bakırın aşınmaya karşı dirençli oluşu, inşaatlarda çatı kaplaması ve dekorasyon işlerinde kullanımını artırmaktadır. Ayrıca; elektronik, elektroteknik, haberleşme, elektrik üretim ve dağıtımı, uçak, ev cihazları, ölçü aletleri, motor, kimya ve savaş sanayiinde de bakır ve bakır alaşımları kullanılmaktadır. Elektrik üretim ve dağıtımında, yer altı kablolarında bakır büyük miktarda kullanılmaktadır. Bakırın yüksek ısı iletkenliği soğutma, havalandırma ve temizleme işlemlerinde kullanılan makinelerin yapımında kullanılmasını sağlamaktadır. Otomobil endüstrisinde ise havalandırma ve elektrik donanımı, karbüratör, yağ boruları ve radyatör gibi parçaların üretiminde kullanılmaktadır.

Bakırın endüstriyel atıklardaki potansiyel kaynağı, metal temizliği ve kaplama banyoları, kâğıt fabrikaları ve gübre endüstrisinden kaynaklanan atıklardır (Solmaz vd., 2000; Guolin vd., 2009).

### 3.7.2. Bakırın insan sağlığına etkileri

İnsanlar için enzim sentezlerinde, kemik gelişiminde ve dokularda hayati bir role sahip olan bakır, yüksek konsantrasyonlarda çok zararlı bir metaldir (Akar vd., 2009; Ding vd., 2014). Fazla miktarda bakıra maruz kalmak karaciğerde bakır birikimiyle sonuçlanırken, bakırın karaciğer, beyin ve pankreasta birikimi ölüme yol açabilmektedir (Zhou vd., 2009). Bakırın diğer etkileri ise; saç dökülmesi, böbrek hasarı, kansızlık ve baş ağrısı şeklindedir (Tang vd., 2014). Ayrıca doğal su kaynaklarındaki akuatik organizmalar için çok küçük miktardaki bakır derişimi dahi toksiktir (Ngah vd., 2002; Guolin vd., 2009).

### 3.3. Ağır Metal Gideriminin Önemi

Ağır metal kirliliği genellikle kâğıt üretimi, elektroliz, plastik üretimi, gübre, pigment, madencilik ve metalurjik işlemlerden kaynaklanmaktadır. (Zouboulis vd., 2004). Atıkların içerisinde bulunan kirleticiler, organik ve inorganik kirleticiler olmak üzere iki şekilde sınıflandırılmaktadır. Her iki kirletici türünün de toksik seviyesi farklı olmakla birlikte biyolojik, fiziksel ve kimyasal arıtım yöntemleri kullanılarak buldukları ortamdan giderilebilirler. İnorganik kirleticilerden olan ağır metallerin çözünebilir olmaları, indirgenme-yükseltgenme özellikleri ve kompleks oluşturabilmeleri gibi nedenlerden dolayı, buldukları ortamdan giderilmeleri büyük önem taşımaktadır (Lee ve Dhar, 2012).

Ağır metaller, kolayca birikmekle birlikte, insanlar ve çevre için oldukça zararlı olup buldukları ortamdan giderimleri bir hayli zordur. Çok düşük konsantrasyonlarda bile su ortamını etkileyebilmekte, doğal bozunma sürecine engel olmaktadır. Ayrıca atık kaynaklarında bulunan mikroorganizmaların aktivitelerini yavaşlatmaktadırlar. (Mishra, 2018).

## 4. ADSORPSİYON

### 4.1. Adsorpsiyonun Tanımı

Adsorpsiyon, gaz ya da sıvı çözeltilerde çözülmüş halde bulunan maddelerin, bir katı yüzeyindeki konsantrasyonlarının artması işlemi olarak tanımlanabilir (Gupta ve Suhas, 2009). Adsorpsiyon prosesinde adsorbe eden katı yüzeye adsorban, yüzeye tutunan maddeye ise adsorbat adı verilir (Noll vd. 1992). Adsorpsiyon sürecinin tersi olarak bilinen desorpsiyon ise, adsorban yüzeyinde adsorbatı tutan kuvvetin ortadan kalkmasıyla, adsorbanın katı yüzeyinden ayrılmasıdır. Desorpsiyon olayı, kimyasal adsorpsiyon sürecinde gözlenmez.

Adsorpsiyon olayı, adsorban üzerinde bulunan aktif bölgelerle adsorbat iyonları/molekülleri arasındaki etkileşim sonucu gerçekleşir. Adsorban üzerindeki bu aktif bölgeler adsorbat iyonların/molekülleri tarafından doyuruldukça yeni iyonları/moleküllerin adsorpsiyonu için daha az yer kalır. Yani her adsorbanın bir adsorplama kapasitesi vardır. Adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı ( $q_d$ ) Eşitlik 4.1'de belirtildiği gibi hesaplanabilir.

$$q_d = \frac{(C_o - C_d) V}{m} \quad (4.1)$$

Denklemdaki;

$q_d$ : Dengede adsorplanan madde miktarı ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$C_o$ : Çözeltinin başlangıçtaki adsorbat derişimi ( $\text{mg L}^{-1}$ )

$C_d$ : Çözeltinin dengedeki adsorbat derişimi ( $\text{mg L}^{-1}$ ) şeklinde ifade edilir.

Adsorbana kaybettiği adsorplama özelliğinin yeniden kazandırılmasına *rejenerasyon* denir ve etkili bir adsorbanda aranan önemli özelliklerden bir tanesidir. Ayrıca; adsorplama kapasitesinin yüksek olması, bol miktarda ve ucuz olması, fiziksel dayanıklılığa sahip olması, çözücü ile kimyasal reaksiyona girmemesi ve adsorplanması istenen maddeye karşı

seçiciliğinin bulunması gibi özellikler iyi bir adsorbanda bulunması gereken özelliklerdendir.

## **4.2. Adsorpsiyonun Sınıflandırılması**

### **4.2.1. Fiziksel adsorpsiyon**

Adsorban ve adsorbat arasındaki etkileşim fiziksel ise, bu olay fiziksel adsorpsiyon olarak tanımlanır. Genel olarak fiziksel adsorpsiyonda, katı yüzey ile adsorplanmış iyon/moleküller arasındaki etkileşim Van der Waals kuvvetleridir. Fiziksel adsorpsiyonda adsorplanan maddenin desorpsiyonu mümkündür (Gupta ve Suhas, 2009).

Fiziksel adsorpsiyon ekzotermik bir süreç olmakla birlikte, tek ya da çok tabakalı olarak gerçekleşebilir. Fiziksel adsorpsiyonda aktivasyon enerjisi 5-40 kJ mol<sup>-1</sup> arasındadır. Bununla birlikte entalpi değişimi de 40 kJ mol<sup>-1</sup>'den daha küçük değerler almaktadır (Sarıkaya 2000; Berkem ve Baykut 1980).

### **4.2.2. Kimyasal adsorpsiyon**

Kimyasal adsorpsiyon sürecinde, adsorban ve adsorplanan moleküller arasında kimyasal bağlanma söz konusu olduğundan bu olay kemisorpsiyon olarak adlandırılır. Kimyasal adsorpsiyon işlemi kemisorplanan türlerin katı yüzeyinden ayrılması çok zordur (Gupta ve Suhas, 2009). Bu yüzden kemisorpsiyon süreci tersinmez olarak gerçekleşir.

Kimyasal adsorpsiyonda, adsorplanmış moleküller tek tabaka halindedir. Genel olarak ekzotermik bir süreç olan kimyasal adsorpsiyon, fiziksel adsorpsiyona göre daha yavaş gerçekleşmektedir. Kimyasal adsorpsiyonda aktivasyon enerjisi 40-800 kJ mol<sup>-1</sup> arasında değerler almırken, adsorpsiyon reaksiyonunun hızını aktivasyon enerjisi belirlemektedir (Sarıkaya 2000; Berkem ve Baykut 1980).

### 4.2.3. İyon değişimi

İyon değişimi adsorban yüzeyindeki yüklü bölgelerin, elektrostatik kuvvet etkisi ile çözeltideki iyonik karakterlerin birbirlerine çekilmeleri sonucu oluşur. Burada, zıt elektrik yüklerine sahip adsorban yüzeyi ile, adsorplanan maddenin birbirini çekmesi önem kazanmaktadır. Adsorban yüzeyine tutunan iyonik türler daha büyük elektron ilgisine sahip iyonlarla yer değiştirir. Bu durum, iyon değişimi olarak adlandırılır. Elektrik yükü fazla olan iyonların ve küçük çaplı iyonların daha iyi adsorbe oldukları bilinmektedir. Eş yüke sahip iyonların adsorpsiyonunda küçük iyonun adsorpsiyonu öncelikli gerçekleşir. Adsorpsiyon işleminde çoğu durumda, fiziksel, kimyasal ve iyonik adsorpsiyon arasında kesin bir ayırım yapılamaz ve kimi zaman birlikte, kimi zaman ard arda meydana gelirler (Kara, 2012; Anonim, 2016).

### 4.3. Çözeltiden Adsorpsiyon

Çözeltiden bir maddenin adsorpsiyonunda, elektrostatik etkileşimler gibi bağlanma kuvvetlerinin yanında, yüzey gerilimindeki değişikliklerin de etkisi vardır. Çözeltiden adsorpsiyonda çözücü de adsorplanabilir. Çözücü, çözünen maddeden daha fazla adsorplanırsa negatif adsorpsiyon olur.

Çözeltide bir maddenin adsorpsiyonu çözücünün yüksek ya da düşük yüzey gerilimli olmasına da bağlıdır. Düşük yüzey gerilimli çözücülerde yüksek yüzey gerilimli çözücülere göre daha az şiddetli adsorpsiyon olmaktadır. Çözelti içerisindeki çözünmüş maddenin dağılımı, yüzeyde ve sıvının içerisinde farklıdır. Sıvının yüzey gerilimini düşüren maddelerin sınır yüzeyindeki derişimleri, sıvı içerisinde daha yüksek olduğundan adsorpsiyon pozitifdir. Sıvının yüzey gerilimini artıran maddelerin ise sınır yüzeyindeki derişimleri, sıvı içerisindeki derişimlerine göre daha düşük olduğundan adsorpsiyon negatifdir (Kara, 2012; Erdem, 2010).

### 4.4. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

Adsorbat ve adsorbanın fiziksel ve kimyasal özellikleri, adsorpsiyon olayının etkili bir şekilde gerçekleşmesini etkileyen etmenlerdendir. Adsorpsiyon yüzeyde gerçekleşen bir



olay olduğundan, adsorbanın yüzey alanı genişledikçe adsorpsiyon kapasitesi de artmaktadır. Bu durumda öğütme vb. işlemler yapılarak adsorbanın yüzey alanı artırılabilir. Aynı zamanda adsorbanın gözenek hacmi de adsorpsiyonu etkilemektedir (Öncü, 2006).

Adsorpsiyonun gerçekleştiği ortamın pH değeri, adsorpsiyonu etkileyen önemli faktörlerdendir. Ortamın asidik olması durumunda, adsorban yüzeyinin pozitif yüklü olma ihtimali vardır. Bu durum negatif yüklü iyonların daha iyi adsorplanmasını yol açar. Ortamın bazik olması halinde ise, adsorbanın yüzeyinin negatif yüklü olma ihtimali söz konusu olduğundan, pozitif yüklü iyonların adsorplanmasında artış beklenir.

Sıcaklık adsorpsiyon prosesini endotermik ya da ekzotermik oluşuna göre etkilemektedir. Endotermik bir adsorpsiyon sürecinde sıcaklıktaki artış ile adsorbanın adsorpsiyon kapasitesinde bir artış beklenir. Ekzotermik bir adsorpsiyon işleminde ise sıcaklıktaki bir artış, adsorpsiyon kapasitesinde azalmaya neden olur.

#### **4.5. Adsorpsiyon Kinetiği**

Adsorpsiyon mekanizmasını anlayabilmek, kütle transferi ve kimyasal reaksiyon prosesleri gibi adımları incelemek amacıyla çeşitli kinetik modellemeler önerilmiştir (Ho ve Mckay, 1998). Genel olarak bir adsorpsiyon prosesi aşağıdaki 4 basamağı içermektedir.

1. Kütle transferi,
2. Kütleden sıvı film içerisine difüzyon (veya sınır tabakasından), partiküllerin yüzeyinin sarılması ( film difüzyonu ya da dış kütle transferi),
3. İyon ya da moleküllerin sorbat ya da partikülden difüzyonu,
4. Matrikse bağlı fonksiyonel gruplar ile etkileşim.

Çoğunlukla ilk iki basamak tanecik içi difüzyon ve yüzey üzerine bağlanma reaksiyonlarına göre daha hızlı gerçekleşir (Alberti vd., 2012).

#### 4.5.1. Yalancı-birinci-dereceden kinetik modeli

Lagergren (Lagegren, 1898) tarafından önerilen yalancı-birinci-dereceden kinetik modeli aşağıdaki denklem kullanılarak ifade edilmektedir:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_d - q_t) \quad (4.2)$$

Eşitlik 4.2' de yer alan;

$q_d$ : Denge zamanında adsorplanan madde miktarı ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$q_t$ : Farklı  $t$  zamanlarında adsorplanan madde miktarı ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$t$ : Süre (dk)

$k_1$ : Lagergren-birinci-dereceden hız sabitini ( $\text{dk}^{-1}$ ) ifade etmektedir.

Eşitlik 4.2'de  $t = 0$ 'dan  $t = t$ 'ye ve  $q_t = 0$ 'dan  $q_t = q_t$ 'ye sınır koşulları uygulanıp integrasyonu gerçekleştirildikten sonra Eşitlik 4.3 elde edilir.

$$\ln(q_d - q_t) = \ln q_d - k_1 t \quad (4.3)$$

Eşitlik 4.3'ten yararlanarak  $t$ 'ye karşı  $\ln(q_d - q_t)$  grafiği çizilerek elde edilen doğrunun eğimi  $-k_1$ , ordinat eksenini kesim noktası ise  $\ln q_d$ 'yi verir (Ho ve McKay, 1999).

#### 4.5.2. Yalancı-ikinci-dereceden kinetik modeli

Yalancı-ikinci-dereceden hız denklemi aşağıdaki gibi (Eşitlik 4.4) ifade edilmektedir:

$$\frac{dq_t}{dt} = k (q_d - q_t)^2 \quad (4.4)$$

$q_d$ : Denge zamanında adsorplanan maksimum madde miktarı ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$q_t$ : Farklı  $t$  zamanlarında adsorplanan madde miktarı ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$t$ : Süre (dk)

$k_2$ : Yalancı ikinci dereceden hız sabitidir ( $\text{g mg}^{-1} \text{dk}^{-1}$ ).

Eşitlik 4.4'te  $t = 0$ 'dan  $t = t$ 'ye ve  $q_t = 0$ 'dan  $q_t = q_t$ 'ye sınır koşulları için denklemin integrasyonu gerçekleştirildiğinde Eşitlik 4.5 elde edilir.

$$\frac{1}{q_d - q_t} = \frac{1}{q_d} + k_2 t \quad (4.5)$$

Gerekli düzenlemeler yapıldığında Eşitlik 4.6'daki denklem elde edilir.

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_d^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (4.6)$$

Eşitlik 4.6'dan yola çıkılarak çizilen  $t$ 'ye karşılık  $t/q_t$  grafiğinde, eğim  $1/q_d$ , ordinat eksenini kesim noktası ise  $1/k_2 q_d^2$  'dir (Ho ve McKay, 1999).

#### 4.5.3. Tanecik içi difüzyon modeli

Weber ve Morriss tarafından önerilen tanecik içi difüzyon modeli (Eşitlik 4.7) (Weber and Morriss, 1963);

$$q_t = k_p t^{1/2} + C \quad (4.7)$$

eşitliği ile ifade edilir. Eşitlikteki;

$q_t$  :  $t$  zamanında birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$k_p$ : Tanecik içi difüzyon hız sabitini ( $\text{mg g}^{-1} \text{dk}^{-1/2}$ ),

$C$  : Sabiti ifade eder.

Eşitlik 4.7 kullanılarak çizilen  $q_t$ 'ye karşı  $t^{1/2}$  grafiğinden elde edilen doğrunun eğiminden  $k_p$  ve ordinat eksenini kesim noktasından  $C$  sabiti hesaplanabilir.

#### 4.6. Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyon prosesinin işleyişini anlayabilmek için termodinamik parametrelerin de incelenmesi gerekir. Standart Gibbs serbest enerji değişimi ( $\Delta G^\circ$ ) ile adsorpsiyon denge sabiti arasındaki ilişki aşağıdaki gibidir (Eşitlik 4.8).

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad (4.8)$$

Burada  $R$ , ideal gaz sabitini ( $8,314 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ),  $T$  (K) ise ortam sıcaklığını ifade etmektedir.  $\Delta G^\circ$  ile standart entropi değişimi ( $\Delta S^\circ$ ) ve standart entalpi değişimi ( $\Delta H^\circ$ ) arasındaki bağlantı;

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (4.9)$$

şeklindedir. Eşitlik 4.8, Eşitlik 4.9'da yerine konulup düzenlendiğinde 4.10'da yer alan Van't Hoff eşitliği elde edilir.

$$\ln K_d = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (4.10)$$

Eşitlik 4.10 kullanılarak  $1/T$ 'ye karşı  $\ln K_d$  grafiği çizilerek elde edilen doğrunun eğiminden  $\Delta H^\circ$  ve ordinat eksenini kesim noktasından  $\Delta S^\circ$  değeri hesaplanabilir. Adsorpsiyon sürecinin kendiliğinden gerçekleşebilmesi için  $\Delta G^\circ < 0$  olması gerekir. Bu durumda  $\Delta S^\circ < 0$  ve  $\Delta H^\circ < 0$  olmalıdır.  $\Delta G^\circ$  değerinin 0'a eşit olması sistemin dengede olduğunu göstergesidir. Genel bir değerlendirme yapıldığında  $\Delta G^\circ$  değerinin  $-80 \text{ kJ mol}^{-1}$  ile  $-400 \text{ kJ mol}^{-1}$  arasında olması kimyasal adsorpsiyona,  $-20 \text{ kJ mol}^{-1}$  ile  $0 \text{ kJ mol}^{-1}$  arasında olması fiziksel adsorpsiyon prosesine işaret etmektedir.  $\Delta H^\circ < 0$  ve  $\Delta G^\circ$  değerinin  $40 \text{ kJ mol}^{-1}$ 'den daha küçük bir değere sahip olması adsorpsiyon sürecinin fiziksel ve ekzotermik bir süreç olduğunu işaret eder. Bununla birlikte  $\Delta S^\circ > 0$  olması durumunda katı-çözeltili arayüzeyinde, adsorpsiyon sürecinde düzensizliğin arttığının göstergesidir.  $\Delta S^\circ < 0$  olması bulunduğu ortamda (gaz veya sıvı) düzensiz olan taneciklerin katı yüzeyine tutunarak düzenli hale geldiğini işaret etmektedir (Erdem, 2010).

## 4.7. Adsorpsiyon İzotermi

Genel olarak adsorpsiyon izotermi, sabit sıcaklıkta bir maddenin sulu ortamdan bir katı faza tutunması (ya da salınması) açıklamaktadır (Allen vd. 2004; Limousin vd., 2007). Adsorpsiyon prosesinin anlaşılmasında Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich (D-R), Brunauer-Emmett-Teller (BET), Temkin modeli gibi birçok izoterm modeli kullanılmıştır.

### 4.7.1. Langmuir adsorpsiyon izotermi

Langmuir adsorpsiyon izotermi, tek tabakalı homojen adsorpsiyona dayanır. Yani her molekül sabit bir entalpi ve sorpsiyon aktivasyon enerjisine sahiptir. Adsorpsiyon, birbirinin benzeri ve eşiti, sabit sayıda, belirli merkezler üzerinde gerçekleşir. Bu merkezlerin tamamı, adsorbat için eşit afiniteye sahiptir (Kundu ve Gupta, 2006; Vijayaraghavan vd., 2006).

Langmuir adsorpsiyon izotermine ait doğrusallaştırılmış form Eşitlik 4.11'de verilmiştir (Langmuir, 1916).

$$\frac{1}{q_d} = \frac{1}{q_{mak}} + \left( \frac{1}{q_{mak} K_L} \right) \frac{1}{C_d} \quad (4.11)$$

Bu eşitlikte;

$q_d$ : Dengedeki birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı ( $\text{mg g}^{-1}$ ),

$q_{mak}$ : Maksimum tek tabakalı adsorpsiyon kapasitesi ( $\text{mg g}^{-1}$ ),

$C_d$ : Dengede çözültide kalan maddenin derişimi ( $\text{mg L}^{-1}$ )

$K_L$ : Langmuir izoterm sabitidir ( $\text{L mg}^{-1}$ )

Webber ve Chakravorti tarafından birimsiz bir sabit olarak önerilen ayırma faktörü ( $R_L$ ) aşağıdaki formülasyonla (Eşitlik 4.12) gösterilmektedir (Webber ve Chakravorti, 1974):

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (4.12)$$

Eşitlik 4.12’de belirtilen  $R_L$  değeri, adsorpsiyon prosesi yorumlanmasında oldukça yararlıdır. Eğer  $R_L > 1$  ise adsorpsiyon işlemi istemsiz,  $R_L = 1$  doğrusal,  $0 < R_L < 1$  ise istemli ve  $R_L = 0$  durumunda ise adsorpsiyon işlemi tersinmezdir (Foo ve Hameed, 2010).

#### 4.7.2. Freundlich adsorpsiyon izotermi

Freundlich izotermi; ideal olmayan, geri dönüşümlü adsorpsiyonu tanımlayan ve tek tabaka oluşumuyla sınırlı olmayan bir izotermdir. Bu deneysel model, heterojen yüzey üzerine çok tabakalı, düzensiz dağılımlı adsorpsiyonu açıklamaktadır (Freundlich, 1906; Adamson ve Gast, 1997). Adsorbe edilen miktar, tüm bölgelerdeki adsorpsiyon toplamı olup, adsorpsiyon tamamlandığında, adsorpsiyon enerjisi katlanarak azalır (Zeldowitsch, 1934).

Freundlich izotermine ait doğrusal olmayan eşitlik aşağıdaki gibidir (Eşitlik 4.13).

$$q_d = K_F C_d^{1/n} \quad (4.13)$$

Eşitlik 4.13 üzerinde yapılan uyarlamalar sonucu Eşitlik 4.14’deki doğrusal form elde edilir.

$$\ln q_d = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_d \quad (4.14)$$

Bu eşitliklerde yer alan  $K_F$  ( $L g^{-1}$ ) ve  $n$  (birimsiz) Freundlich izoterm sabitlerini ifade etmektedir.

### 4.7.3. Brunauer-Emmett-Teller (BET) izotermi

Brunauer–Emmett–Teller (BET) izotermi (Brunauer vd., 1938) daha çok gaz-katı denge sistemlerinde kullanılan teorik bir eşitliktir. Kısmi basınç aralıkları 0,05 ile 0,30 arasında olan çok katmanlı adsorpsiyon sistemlerini türetmek için geliştirilmiş bir izotermdir. Bu izoterme ait sıvı-katı arayüzeyi için kullanılan eşitlik (Eşitlik 4.15);

$$q_d = \frac{q_s C_{BET} C_d}{(C_s - C_d)[1+(C_{BET} - 1)(C_d / C_s)]} \quad (4.15)$$

şeklindedir.  $q_s$ ; teorik izoterm doyma kapasitesi ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $C_s$ ; adsorbatın tek tabakalı doyma konsantrasyonu ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $C_{BET}$ ; BET adsorpsiyon izoterm sabitini ( $\text{L mg}^{-1}$ ) ifade etmektedir (Foo ve Hameed, 2010).

### 4.7.4. Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermi

Dubinin-Radushkevich (D-R) adsorpsiyon izotermi, Dubinin (1947) tarafından, daha çok gözenekli katılarda organik bileşiklerin gaz fazındaki adsorpsiyon dengesinin yorumlanmasında kullanılmak için geliştirilmiş bir izoterm modelidir. Ancak, pek çok çalışmada çözelti fazından adsorpsiyon için de uygulanmıştır. D-R izoterm modelinde, adsorpsiyonun homojen bir yüzeyde veya sabit adsorpsiyon potansiyeliyle gerçekleştiği düşünülmez. Adsorpsiyon sürecinin fiziksel veya kimyasal olduğu hakkında bilgi vermektedir (Dubinin ve Radushkevich, 1947; Çelik, 2018).

İzoterm eşitliği (Eşitlik 4.16);

$$\ln q_d = \ln q_m - \beta \varepsilon^2 \quad (4.16)$$

Burada;

$q_d$  : Dengede adsorplanan madde miktarı ( $\text{mol g}^{-1}$ )

$\beta$  : Adsorbatın 1 molü basına adsorpsiyonun ortalama serbest enerjisiyle ilgili sabit ( $\text{mol}^2 \text{J}^{-2}$ )

$q_m$  : Teorik doyumluk kapasitesi ( $\text{mol g}^{-1}$ )

$\varepsilon$  : Polanyi potansiyelidir.

$\beta$ , adsorbatın 1 molü başına gerçekleşen adsorpsiyonun ortalama serbest enerjisi  $E$  ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) ile ilgilidir. Bunlar arasındaki ilişki aşağıdaki eşitlikle (Eşitlik 4.17) ifade edilir.

$$E = \frac{1}{(2\beta)^{1/2}} \quad (4.17)$$

Bu parametre adsorpsiyonda kimyasal iyon değişimi ya da fiziksel adsorpsiyon mekanizmalarından hangisinin etkili olduğu hakkında bilgi verir.  $E$ 'nin  $8\text{-}16 \text{ kJ mol}^{-1}$  arasında bir değer alması, kimyasal bir iyon-değişim sürecine,  $8 \text{ kJ mol}^{-1}$ 'den daha küçük bir değer alması ise fiziksel adsorpsiyona karşılık gelmektedir (Şahin, 2007).



## 5. SU KİRLİLİĞİ

Şehirleşme, endüstriyel ve tarımsal faaliyetler gibi nedenlerden dolayı su kaynaklarının kirletilmesi, hastalıklara ve çevre problemlerine neden olmaktadır. Bundan dolayı araştırmacılar atıksuların arıtımı amacıyla, yeni ve kullanışlı teknolojilere yönelmiştir.

Genel olarak atıksular, evsel ve endüstriyel atıksular olarak sınıflandırılabilir. Evsel atıksular; lağım suları, bakteriler, virüsler, toksik ve toksik olmayan organizmalar, çöpler, deterjanlar gibi katı ve sıvı atıkları içerebilirler. Fakat arıtılmadan su kaynaklarına salınan endüstriyel atıksular, su kirliliğinin asıl sebebidir. Endüstriyel atıkların ilk salınımında, atıksular (tarımsal ilaçlar, boyarmaddeler, aromatik hidrokarbonlar, ağır metaller vb.) organik ve inorganik kirleticileri birlikte içerebilir. (Carolin vd., 2017).

### 5.1. Kirliliklerine Göre Su Çeşitleri

#### 5.1.1. $\alpha$ -mesosaprob sular

Bu tür sularda oksijen tüketimi % 50'nin üzerinde olup kirlilik yüzünden koku oluşmaz. Oksidasyon olayları fazladır ve protein parçalanmasından dolayı ortamda aminoasit birikmesi olmaktadır (Kara, 2012).

#### 5.1.2. $\beta$ - mesosaprob sular

Bu gruba giren sularda oksijen tüketimi % 50'nin altındadır. Oksidasyon ilerlemiş ve bakteri yoğunluğu fazladır. Bu tür sularda yüksek su bitkilerine, yeşil alglere ve küçük yengeçlere rastlanır (Kara, 2012).

### 5.1.3. Oligosaprob sular

Organik kısım tamamıyla parçalanmış ve bakteri sayısı oldukça azalmıştır. Bu sular oksijence zengin ve duru sulardır. Az miktarda da olsa kırmızı, mavi ve yeşil alglere rastlanır (Kara, 2012).

### 5.1.4. Polisaprob sular

Oksijen tüketimi çok yüksektir. Çünkü kolay parçalanabilen organik maddeler bu sularda fazladır. Koku oluşumuna neden olan amonyak ve kükürtlü hidrojen oluşumu yoğun olarak görülebilir (Kara, 2012).

## 5.2. Su Kalite Parametreleri

Suyun kalitesini belirleyen parametreler kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), biyolojik oksijen ihtiyacı (BOİ), çözülmüş oksijen (ÇO), pH, bulanıklık, koku ve tat, renk, sertlik ve elektriksel iletkenlik gibi özelliklerdir.

### 5.2.1. Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ)

Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), belirli bir miktardaki organik maddenin kimyasal oksidasyonu için gerekli oksijen miktarıdır (Eldem, 1998; Duran, 1997).

### 5.2.2. Biyolojik oksijen ihtiyacı (BOİ)

Organik maddelerin bakterilerce aerobik şartlarda parçalanarak kararlı bir hale getirilmesi sırasında, parçalama işlemini gerçekleştiren bakterilerin ihtiyaç duyduğu oksijen miktarı *Biyolojik oksijen ihtiyacı (BOİ)* olarak adlandırılır (Eldem, 1998; Duran, 1997).

### 5.2.3. Çözülmüş oksijen (ÇO)

Çözülmüş Oksijen (ÇO), su içerisinde bulunan çözülmüş haldeki oksijen derişimidir. Sudaki çözülmüş oksijen miktarı; su içerisindeki canlılara, minerallere, basınca

ve sıcaklığa bağlıdır. Sudaki en yüksek çözünmüş oksijen miktarı normal sıcaklıklarda 9 mg dm<sup>-3</sup> olup, bu seviyenin 1—2 mg dm<sup>-3</sup>'ün altına düşmesi suda yaşayan canlı türler için hayati tehlike oluşturmaktadır (Eldem, 1998).

#### **5.2.4. pH**

Bir çözeltilerde çözünmüş halde bulunan hidronyum iyonlarının (H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>) aktivitesi olan pH, o çözeltilenin asidik ya da bazik karakterde olduğunu belirleyen bir parametredir. Su ve atıksu arıtımının her aşamasında; asit-baz nötralizasyonu, çökeltme, koagülasyon, dezenfeksiyon, suyun yumuşatılması ve korozyon kontrolünde pH bağlayıcı bir özelliktir (Eldem, 1998; Duran, 1997; Çiçek, 2006).

#### **5.2.5. Bulanıklık**

Sudaki bulanıklığın kaynağı parçalanmış organik ve inorganik maddeler, kil, planktonlar, çözünmüş renkli bileşikler, mikroskobik organizmaların meydana getirdiği askıdaki katı maddelerden kaynaklanır. Bulanıklık suyun optik özelliğini etkiler. Yani suyun ışığı dağıtarak ve absorbe ederek doğrudan geçirmemesine neden olur (Eldem, 1998; Duran, 1997; Çiçek, 2006).

#### **5.2.6. Koku ve tat**

Suyun kokusunda ve tadında meydana gelen değişiklikler; su içerisinde çözünmüş olarak bulunan inorganik ve organik maddeler ve gazlardan kaynaklanmaktadır. Bitkisel ve hayvansal atıklar, sülfürler, petrol ve türevleri, amonyak ve bazı mikroorganizmalar suyun kokusunu kötü yönde değiştirmektedir (Eldem, 1998; Çiçek, 2006).

#### **5.2.7. Renk**

İçilebilir su renksiz ve saydam olmalıdır. Suyun renkli olması sağlık açısından tercih edilen bir durum olmamakla birlikte bu renklilik suda bulunan yabancı maddelerden kaynaklanır. Suyun renkli olmasına neden olan maddeler organik ve inorganik olarak sınıflandırılabilir. İnorganik maddeler, boya, kâğıt, tekstil gibi endüstrilerden kaynaklı

atıksular, demir ve mangan bileşikleridir. Organik maddeler ise, topraktaki organik maddeler, çürüyen ve canlı bitkilerden kaynaklanmaktadır (Eldem, 1998; Çiçek, 2006).

### **5.2.8. Sertlik**

Suyun sertliği sabun çökeltme kapasitesinin bir ölçüsüdür. Magnezyum ve kalsiyum iyonları suda sertlik yapan diğer iyonlardan daha fazla bulunmaktadır. Suda bulunan kalsiyum ( $\text{Ca}^{2+}$ ) ve magnezyum ( $\text{Mg}^{2+}$ ) iyonları ile birlikte sabun birleşerek çöker. Bu yüzden sudaki toplam sertlik, kalsiyum ve magnezyum iyonlarının konsantrasyonlarının toplamı olarak tanımlanır (Eldem, 1998).

### **5.2.9. Elektriksel iletkenlik**

Elektriksel iletkenlik, sulu bir çözeltinin elektrik akımını iletebilme özelliğidir. İletkenlik özelliği ortamda bulunan iyonlara, bu iyonların toplam ve bağlı derişimlerine, değerliklerine ve sıcaklığa bağlıdır (Eldem, 1998).

## **5.3. Atıksuların Arıtımında Kullanılan Yöntemler**

Atıksuların çevreye olumsuz etkilerinin azaltılması ya da tamamen ortadan kaldırılması amacıyla etkili arıtım uygulamaları kullanılmaktadır. Bu amaca yönelik fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtım yöntemleri ayrı ayrı kullanılacakları gibi, kombine edilmiş sistemler olarak da tercih edilmektedir.

### **5.3.1. Fiziksel arıtım yöntemleri**

Atıksuların arıtımında kullanılan membran filtrasyonu, adsorpsiyon ve iyon değişimi yöntemleri fiziksel arıtım yöntemleri olarak sınıflandırılmaktadır.

#### **5.3.1.1. Membran filtrasyonu yöntemi**

Membran filtrasyonu atıksu arıtımında yaygın olarak kullanılmaktadır. Membran yönteminde istenmeyen maddeler fiziki bir şekilde ortamdan ayrılır. Membran sistemlerinin

çalışma prensibi, aralarında yarı geçirgen membran bulunan, farklı iyon konsantrasyonuna sahip olan iki çözeltinin osmotik basınç yardımıyla iyon konsantrasyonlarının eşitlenmesidir. Membran sistemlerinde genellikle ultrafiltrasyon, ters ozmos ve nanofiltrasyon yöntemleri tercih edilmektedir (Karagöz, 2015; Kara, 2012).

### **5.3.1.2. Adsorpsiyon yöntemi**

Adsorpsiyon yöntemi; kolay uygulanabilir olması, ekonomik ve etkili bir yöntem olması ve kaliteli su üretimi sağlaması bakımından diğer yöntemlere göre daha çok tercih edilmektedir (Tunalı Akar ve Uysal 2010).

Adsorpsiyon yönteminde en çok kullanılan adsorbanlar aktif karbon, silika jel, boksit, selüloz türevleri, zeolit, bentonit, sepiyolit, alumina, uçucu kül ve killer gibi kolay elde edilen ve ucuz olan adsorbanlardır (Kara, 2012; Karagöz, 2015).

### **5.3.1.3. İyon değişimi yöntemi**

Bu yöntemle, anyonik ve katyonik karakterli atıklar giderilebilmektedir. Yöntemin maliyeti yüksek olmasına rağmen, adsorban miktarında kayıp olmaması ve çözücüyü geri alma probleminin olmamasından dolayı avantajları da vardır (Robinson vd., 2001).

## **5.3.2. Kimyasal arıtım yöntemleri**

Kimyasal arıtma yöntemleri uzun yıllar boyunca atıksuların arıtılmasında kullanılmaktadır. Genel olarak suda çözünmüş, askıda kalan ve istenmeyen maddeleri suya kimyasal madde ekleyerek uzaklaştırma işlemidir (Karagöz, 2015; Kara, 2012).

### **5.3.2.1. Oksidasyon yöntemi**

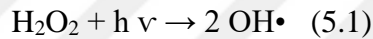
Oksidasyon yöntemi, bazı reaktif kimyasal maddeler kullanılarak arıtımın sağlandığı bir işlemdir. Yöntem, ortamdaki kimyasal türler arasındaki elektron transferine dayanır. Başlıca kullanılan kimyasal reaktifler, ozon (O<sub>3</sub>), klor (Cl<sub>2</sub>), hidrojen peroksit (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) ve potasyum permanganat (KMnO<sub>4</sub>)'tır (Robinson vd., 2001; Karagöz, 2015; Kara, 2012).

### **5.3.2.2. Koagülasyon / Flokülasyon yöntemi**

Kimyasal koagülasyon ve flokülasyon atıksu içerisine kimyasal madde ilavesiyle sağlanır. Bu kimyasal maddeler, atıksudaki çözülmüş ya da askıda kalmış katıların çöktürmeyle uzaklaştırılmasını kapsayan bir saflaştırma işlemidir. Koagülasyon işlemi için en çok kullanılan kimyasallar,  $Al_2(SO_4)_3$ ,  $FeCl_3$ ,  $FeSO_4$  ve kireç'dir.

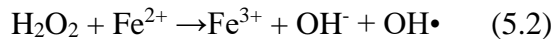
### **5.3.2.3. Fotokimyasal yöntemi**

Bu yöntemle UV radyasyonu ile  $H_2O_2$  fotokimyasal olarak parçalanarak, hidroksil radikali ( $OH\cdot$ ) oluşur ve organik molekülleri  $CO_2$  ve  $H_2O$ 'ya indirgenir (Eşitlik 5.1) (Robinson vd., 2001; Kara, 2012; Karagöz, 2015).



### **5.3.2.4. $H_2O_2$ - $Fe^{2+}$ tuzları (fenton reaktifi) yöntemi**

Fenton reaktifleri, asidik ortamda  $Fe^{2+}$  ile  $H_2O_2$ 'nin reaksiyona girmesiyle (Eşitlik 5.2) radikal üreten reaktiflerdir.



Atıksuların arıtılmasında, fenton ayırıcı ile hem renk, hem de adsorbe olan organohalojenürler giderilir. Metal bileşikleri içeren boya kaynaklı ağır metallerde, demiroksitlerle birlikte çöktürülerek ayrılır. Bu nedenle fenton ayırıcı  $H_2O_2$  ile arıtmaya göre daha avantajlıdır (Kara, 2012; Karagöz, 2015).

### **5.3.2.5. Ozonlama yöntemi**

Ozon, kararsız yapısından dolayı iyi bir yükseltgeyicidir. Ozon, oksijen molekülünün kararsız iki oksijen atomuna parçalanması ve oluşan oksijen atomlarının oksijen molekülü ile reaksiyona girmesi sonucu üretilmektedir. Ozon ile oksidasyon yardımıyla

hidrokarbonları, fenollerini, pestisitleri ve aromatik yapıları parçalayarak arıtmak mümkündür (Kara, 2012; Karagöz, 2015).

#### **5.3.2.6. Klor ile renk giderimi yöntemi**

Bu yöntem, boyarmadde içeren atıksuların, sodyum hipoklorit (NaOCI) kullanılarak arıtılmasına dayanır. Cl<sup>-</sup> iyonları, boyarmaddenin amino grubuna saldırarak, azo bağının kırılmasını sağlar. Reaksiyon sonucu oluşan toksik özellikli maddeler nedeniyle yöntemin kullanımı azaltılmıştır.

### **5.3.2. Biyolojik arıtım yöntemleri**

#### **5.3.2.1. Aerobik yöntem**

Aerobik arıtım yöntemi, mikroorganizmaların çözülmüş oksijeni kullanarak organik atıkları CO<sub>2</sub>'ye dönüştürmesine dayanır.

#### **5.3.2.1. Anaerobik yöntem**

Anaerobik arıtım yöntemi, organik atıkların oksijensiz ortamda parçalanması esasına dayanır.

## 6. ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ (AAS)

### 6.1. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinin Temel Kuralları

Atomik absorpsiyon spektroskopisi, 70 kadar metal ve yarı metalin nicel tayini için kullanılan bir yöntemdir. Yöntem, gaz fazındaki serbest atomların üzerlerine düşen ışınları absorplamasına dayanır. Işığı absorplayan atomlar, kararlı temel hal düzeyinden, kararsız uyarılmış enerji düzeylerine geçerler. Temel enerji seviyesindeki bir atom ( $E_0$ ),  $h\nu$  enerjili bir fotonu absorplarsa, uyarılmış enerji seviyesine ( $E_i$ ) geçer. Bu olaya atomun uyarılması denir ve geçişe ait enerji değeri Planck eşitliğiyle (Eşitlik 6.1) hesaplanır:

$$E_i - E_0 = h\nu = hc / \lambda \quad (6.1)$$

$E_i$  ve  $E_0$ : Uyarılmış ve temel seviyelerin enerjileri (J)

$h$ : Planck sabiti ( $6,626 \cdot 10^{-34}$  J s)

$c$ : Işık hızı ( $m s^{-1}$ )

$\nu$ : Absorplanan ışının frekansı ( $s^{-1}$ )

$\lambda$ : Absorplanan ışının dalga boyu (m)

Bir atomun absorpsiyon yapması için, temel ve uyarılmış seviyeler arasındaki enerji farkına denk enerjiye sahip bir ışın ile karşılaşması gerekir. Diğer taraftan Lambert, homojen bir ortamdan geçen ışın şiddetinin, ışınların geçtiği yöndeki ortamın kalınlığıyla üstel şekilde azaldığını, ancak ortama gelen ve geçen ışın şiddetlerinin oranının gelen ışınların şiddetinden bağımsız olduğunu (Eşitlik 6.2) bulmuştur (Mavrodineanu ve Boiteux, 1965).

$$I = I_0 e^{-k'd} \quad (6.2)$$

$I_0$  ve  $I$ : Ortama gelen ve geçen ışığın şiddeti,

$d$ : Ortamın kalınlığı (ışının ortamdan geçtiği yol),

$k'$ : Absorpsiyon katsayısı, dalga boyuna ve ortama bağlı bir katsayıdır.



Işının üzerine düştüğü ortam absorpsiyon yapan bir maddenin çözeltisi ise, absorpsiyon katsayısı (Eşitlik 6.3) derişim ile orantılıdır.

$$k' = k'' C \quad (6.3)$$

Lambert tarafından ortaya atılan ve Beer tarafından günümüzde kullanılan şekline dönüştürülen bu yasa (Eşitlik 6.4),

$$A = \log (I_0 / I) = k b C \quad (6.4)$$

şeklindedir.

A: Absorbans,

C: Absorpsiyon yapan türün derişimi ( $\text{mol L}^{-1}$ )

b: Işın yolu (cm)

k: Absorpsiyon katsayısı (Derişim molarite olarak alındığında molar absorpsiyon katsayısı,  $\epsilon$ , adını alır)

Absorpsiyon, temel haldeki atomların enerji absorplayarak, uyarılmış hale geçmeleri esasına dayandığından, absorpsiyon şiddeti temel haldeki atomların sayısı ile doğru orantılıdır. Belirli bir sıcaklıkta gaz fazında bulunan atomlardan ne kadarının uyarılmış halde olduğu Boltzmann eşitliği (Eşitlik 6.5) ile bulunur.

$$N_i = N_0 (g_i / g_0) e^{-\Delta E / k T} \quad (6.5)$$

$N_i$  ve  $N_0$  : Uyarılmış ve temel seviyedeki atomların sayısı,

$g_i$  ve  $g_0$  : Uyarılmış ve temel seviyelerin istatistik ağırlıkları,

k : Boltzmann sabiti ( $1,38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ ),

$\Delta E$  : Uyarılmış ve temel haller arasındaki enerji farkı (J),

T : Mutlak sıcaklık (K),

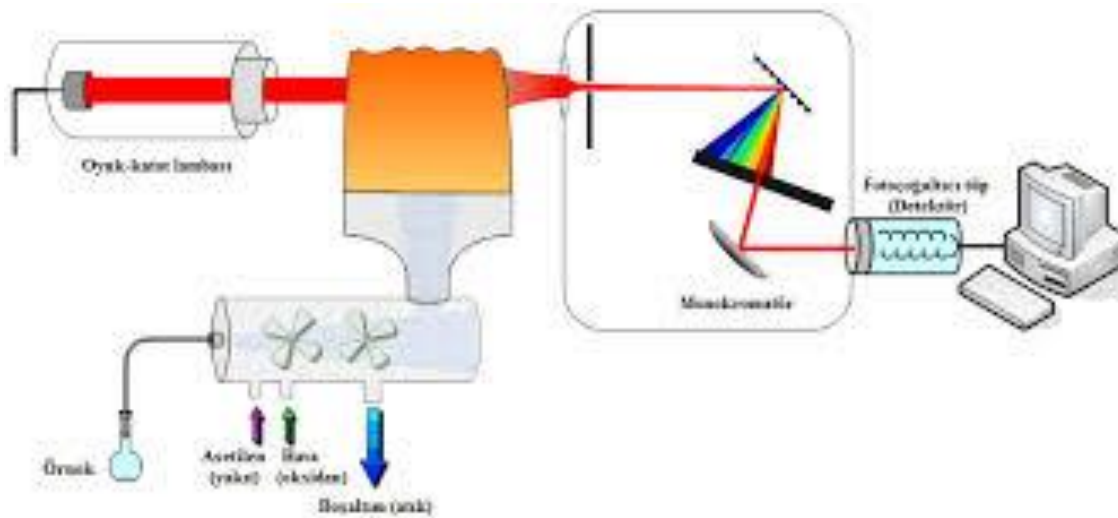
Boltzmann eşitliğine göre ortamın sıcaklığı artarsa, temel seviyedeki atom sayısı azalır. Atomik absorpsiyon spektroskopisi tekniğinde, temel seviyedeki atom sayısının fazla

olması istendiğinden, atomlaşma sıcaklığı belirlenirken, bu sıcaklığın çalışılan element atomlarını atomlaştırmasına fakat uyarmamasına dikkat edilmelidir. Genellikle, 3000 K'nin altında 500 nm'den küçük dalga boylarında, uyarılmış seviyedeki atom sayısı, temel seviyedeki atom sayısı yanında ihmal edilebilir değerlerdedir. Bu sebeple temel seviyedeki atom sayısı, ortamdaki toplam atom sayısına eşit alınabilir (Mortimer, 2004).

## 6.2. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometreleri

Atomik absorpsiyon spektrometrelerinde atomlaştırılan analiz elementi üzerine onun absorplayacağı ışın gönderilerek, atomlaştırıcıya gelen ve geçen ışın şiddetlerinin oranı ölçülür. Bu işlemler için kullanılan bütün atomik absorpsiyon spektrometreleri (Şekil 6.1) temelde aynı bileşenlere sahiptir. Bu bileşenler;

- \* Element atomunun absorplayacağı ışını yayan ışın kaynağı,
- \* Örnek çözeltisinin atomlarının oluşturduğu atomlaştırıcı,
- \* Tayin elementine özgü uygun dalga boyunu diğerlerinden ayırabilen monokromatör,
- \* Işın sinyallerini, elektrik sinyaline dönüştüren, ışın şiddetinin ölçüldüğü dedektörlerdir (Slavin ve Slavin, 1978).



Şekil 6.1. Atomik absorpsiyon spektrometresinin şematik gösterilisi

### 6.2.1. Işın Kaynakları

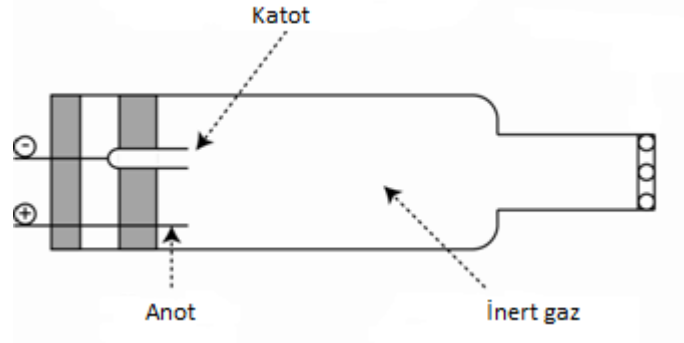
Atomik absorpsiyon spektroskopisinde ışın kaynakları, analizi yapılacak numunedeki atomların absorplayacakları ışınları yayan cihazlardır. Atomik absorpsiyon hatlarının çok dar (0,002–0,005 nm) olması ve her elementin kendisine ait elektronik geçiş enerjilerinin bulunması, atomik absorpsiyon spektroskopisi yöntemini oldukça seçici yapmaktadır. Atomik absorpsiyon çalışmalarında kullanılan ışın kaynaklarına ait emisyon hatlarının, absorpsiyon hattından daha dar olması istenir. Bu nedenle atomik absorpsiyon spektroskopisi yönteminde absorpsiyon piklerinden daha dar bant genişliği olan ışın kaynakları kullanılır.

Atomik absorpsiyon cihazlarında kullanılan ışın kaynakları:

1. Oyuk katot lambaları (OKL)
2. Buhar boşalım lambaları
3. Elektrotsuz boşalım lambaları (EBL)
4. Sürekli ışın kaynakları

#### 6.2.1.1. Oyuk katot lambaları (OKL)

Düşük basınçta neon veya argon gibi asal bir gazla doldurulmuş, bir katot ve bir de anot içeren cam silindir biçiminde lambalardır (Şekil 6.2).



Şekil 6.2. Oyuk katot lambasının şematik görünüşü

Lambada kullanılan katot, oyuk bir silindir şeklindedir ve analizi yapılacak elementten yapılmıştır. Anot ise, tungsten veya nikelden yapılmış bir teldir. Elektrotlar arasına 100-400 voltluk bir gerilim uygulandığında lamba içindeki asal gaz atomları iyonlaşır. Böylece ortamda elektronlar ve iyonlar oluşur. Yüksek hızda katoda çarpan bu iyonlar yüzeydeki metal atomlarını koparır ve uyarırlar. Uyarılan atomlar, temel enerji düzeyine dönerken katot elementine özgü karakteristik dalga boyundaki ışımaya neden olurlar. Atomik absorpsiyon spektroskopisinde, incelenen her element için, o elemente özgü ışık yayan oyuk katot lambasının spektrofotometreye yerleştirilmesi gerekir (Şahin, 2007).

### **6.2.1.2. Buhar boşalım lambaları**

Bu lambalar, civa, kadmiyum, çinko ve tantal gibi kolay buharlaşabilen uçucu metallerin tayininde kullanılır. Buhar halindeki analiz elementi içeren lambaya, gerilim verildiğinde uyarma gerçekleşir. Uygulanan akım, oyuk katot lambaya uygulanan akımdan daha fazla olduğu için self-absorpsiyon yapar. Bunu önlemek için akım düşürüldüğünde ise lambanın kararlılığı azalır (Christian ve Feldman, 1970). Günümüzde kullanılmamaktadır.

### **6.2.1.3. Elektrotsuz boşalım lambaları (EBL)**

As, Se, Sb gibi uçucu ve küçük dalga boylarında (<200 nm) absorpsiyon ve emisyon yapabilen elementler için geliştirilmişlerdir. Bu lambaların ışık şiddetleri, oyuk katot lambalarına oranla daha fazladır. Tipik bir lamba, birkaç torr basınçlı argon gibi inert bir gaz ortamında, analiz elementini metal veya bir tuzu şeklinde içeren kapalı bir kuvars borudur. Bu kaynak elektrot içermez; bunun yerine şiddetli radyo frekansı veya mikrodalga ışınının sağladığı alan ile gerekli enerji sağlanır (Skoog vd., 1998). 1-2 cm boyunda ve 5-10 mm çapındaki bir kuvars tüpe düşük basınçta argon gazı ile analiz elementinin 1-2 mg'ı yerleştirilir. Kuvars tüpün dış çeperleri ile temastaki elektrotlar arasına 2000 Watt'lık bir güç ile uyarma sağlanır (Yıldız vd., 1997).

#### **6.2.1.4. Sürekli ışın kaynakları**

İlk görünüşte atomik absorpsiyon cihazları için çok çekici ışık kaynaklarıdır. Çok iyi bir kararlılık gösterdikleri ve geniş bir dalgaboyu aralığında ışınma yaptıklarından, analizi yapılacak her element için ayrı bir oyuk katot lambası kullanma zorunluluğunu ortadan kaldırırlar. Sürekli ışın kaynağının yaydığı geniş dalgaboyu aralığındaki ışımının atomlar tarafından absorplanan miktarı ölçülemeyecek kadar küçüktür. (Yıldız vd., 1997).

#### **6.2.2. Atomlaştırıcılar**

Atomik spektroskopide atomlaştırıcılar, örnekteki iyonlardan ve moleküllerden analizi yapılacak elementin temel düzeydeki atom buharını oluştururlar. Atomik absorpsiyon spektroskopisinde analizin başarısı, atomlaştırmanın etkinliğine bağlı olduğundan, düzeneğin en önemli bileşeni atomlaştırıcılardır. Alevli ve alevsiz olmak üzere iki başlıkta incelenirler.

##### **6.2.2.1. Alevli atomlaştırıcılar**

Örnekteki analiz elementini atomlaştırmak için alevin kullanıldığı atomlaştırıcılarıdır. Örnek çözeltisi aleve pnömatik bir sisleştirici yardımı ile püskürtülür. İlk olarak çözücü buharlaşır. Çözücünün alevde buharlaşma hızı, damlacıkların büyüklüğüne ve çözücünün türüne bağlıdır. Buharlaşma sonucu alevde katı parçacıklar oluşur. Organik bileşikler yanarken, inorganik maddeler buharlaşır veya birbirleriyle ve alev gazlarıyla tepkimelere girerler. Alev içinde analiz elementinin atomlarından başka CO<sub>2</sub>, CO, C, H<sub>2</sub>O, H, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, OH, NO, N<sub>2</sub> gibi birçok yanma ürünleri de meydana gelir. Bu nedenle alevdeki olaylar son derece karmaşıktır. Alev spektroskopisinde gerçekleşen işlemler arasında atomlaştırma en kritik basamaktır. Yöntemin kesinliği atomlaştırma basamağında belirlenir (Yıldız vd., 1997; Skoog vd., 1998).

Analiz elementini atomlaştırmak için uygun alev başlıklarıyla, çeşitli yanıcı ve yakıcı gazların yakılmasıyla elde edilen alev kullanılır. Genellikle yanıcı gaz C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> ve

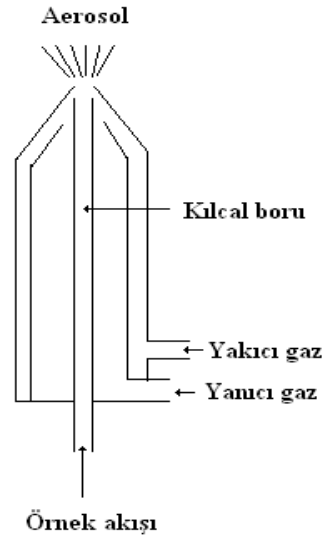
propan, yakıcı gaz olarak da hava, oksijen ve N<sub>2</sub>O gazı kullanılır. Bazı alev türleri ve özellikleri Çizelge 6.1’de verilmiştir (Haswell, 1991).

**Çizelge 6.1.** AAS yönteminde kullanılan bazı alev türleri ve özellikleri

Yanıcı Gaz	Yakıcı Gaz	Alev Sıcaklığı ( °C)	Yanma Hızı (cm s <sup>-1</sup> )
Asetilen	Hava	2300	160
Asetilen	N <sub>2</sub> O	2950	285
Asetilen	Oksijen	3180	1130
Hidrojen	Hava	2050	320
Hidrojen	N <sub>2</sub> O	2650	390
Propan	Hava	1930	45

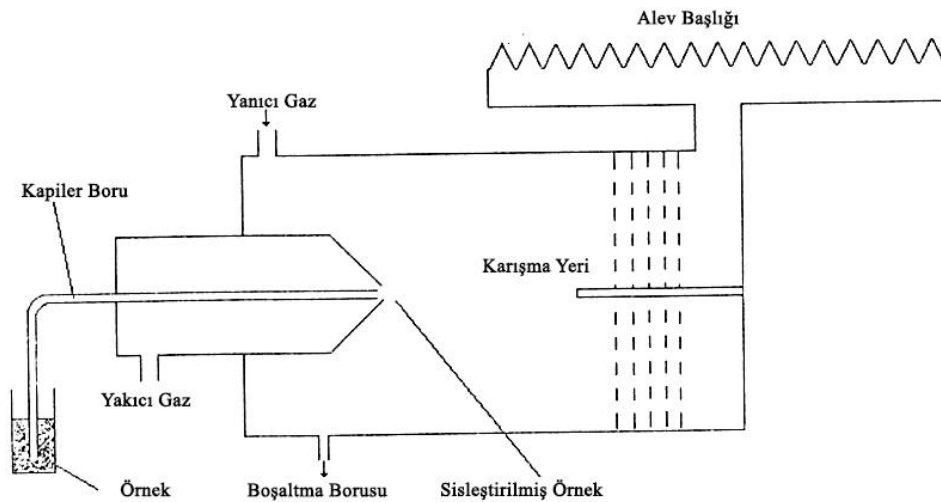
Alevli atomlaştırıcılarda ön-karıştırmalı ve ön-karıştırmaz olmak üzere iki tür alev başlığı kullanılır.

Ön-karıştırmaz tür alev başlıklarında, örnek çözeltileri, yanıcı ve yakıcı gazlar, birbirleriyle temas etmeden ayrı ayrı taşınarak alev başlığının hemen çıkışında karışırlar (Şekil 6.3). Bu başlıklar alev daha çok örnek çözeltileri gitmesini sağlar. Alev yolunun kısa olması ve bekin tıkanma ihtimalinin fazlalığı bu başlıklarda dezavantajdır. Bu atomlaştırıcılar emisyon ve floresans çalışmalarında tercih edilirken, ışık yolunun kısa olmasından dolayı absorpsiyonda kullanılmazlar (Yıldız vd., 1997; Skoog vd., 1998).



Şekil 6.3. Ön-karıştırmasız alev başlığının şematik görünüşü

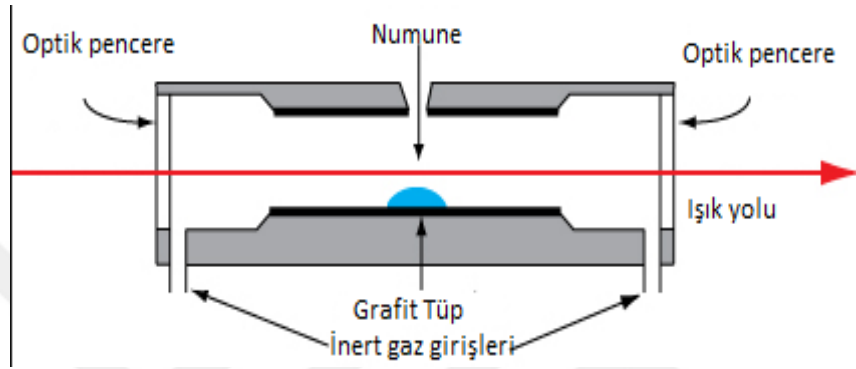
Ön-karıştırmalı tür alev başlıklarında ise, örnek çözeltisi, yakıcı gaz ile beraber bir boşluğun içine taşınır ve burada yanıcı gazla karışır. Burada bir aerosol oluşur. Bu aerosol ilerlediği yol üzerindeki levhalara çarparak çeşitli büyüklükteki damlacıklara dönüşür. Oluşan uygun büyüklükteki damlacıklar aleve taşınırken, diğer damlacıklar sistemden dışarı atılır (Şekil 6.4). Ön-karıştırmalı alev başlıklarının ışın yolları daha uzundur. Bu yüzden, duyarlık ve tekrarlanabilirlik daha iyidir. Örnek emiş hızı ve aleve taşınma oranı düşüklüğü bu başlıkların yetersizliğidir (Kendüzler, 2003).



Şekil 6.4. Ön-karıştırmalı alev başlığının şematik görünüşü

### 6.2.2.2. Alevsiz (Elektrotermal) atomlaştırıcılar

Alevsiz atomlaştırıcılarda atomlaşma süresi çok kısa ve atomların ışın yolunda kalma süreleri daha uzundur. Bundan dolayı duyarlık, alevli yöntemlerden çok daha iyidir. Elektrotermal atomlaştırıcılardan en yaygın olarak kullanılanı grafit fırınlarıdır. Grafit fırınlar genellikle 5-10 mm uzunluğunda ve 1 mm kalınlığında iki ucu açık silindir (Şekil 6.5) görünümündedir.



**Şekil 6.5.** Grafit fırınlı atomlaştırıcının şematik görünüşü

Elektrotermal atomlaştırma tekniğinde, grafit fırının ısıtılması için ayrı bir güç kaynağına ihtiyaç duyulur. Yöntem daha pahalı olmasına rağmen, alevli atomlaştırıcılara göre birçok üstünlükleri bulunmaktadır (Yıldız vd., 1997; Skoog vd., 1998). Bunlar;

- Atomlaştırıcıda oluşan serbest atom buharlarının ışın yolunda kalma süreleri alevde kalma süresinden çok fazla olduğundan, duyarlık alevli atomlaştırıcılara göre 100-105 kat daha yüksektir.
- Çok küçük örnek hacimleri tayin için yeterlidir.
- Vakum UV bölgede spektrum veren elementlerin tayinleri için de kısmen uygundur.
- Grafit fırında elde edilen atomik buhar, kimyasal ve termal olarak daha iyi kontrol edilebilir.
- Alev püskürtülmesi zor olan, viskozitesi yüksek sıvıların analizi de mümkündür.
- Örnek miktarı az olduğundan, toksik maddelerle çalışıldığında, daha az toksik buhar oluşur.
- Grafit fırınlı atomlaştırıcılarda, tekrarlanabilirliği düşük olmasına rağmen, katı numunelerin de doğrudan analizi yapılabilir.



- Otomatik örnek verme sistemi kullanılması ile sürekli ve kesintisiz analiz yapılabilir.
- Yanıcı gazlar kullanılmadığı için laboratuvar güvenliği bakımından uygundur.

Elektrotermal atomlaştırıcının bu üstünlüklerinin yanında alev göre bazı yetersizlikleri de vardır (Yıldız vd., 1997; Skoog vd., 1998). Bunlar;

- Analiz süresi daha uzundur.
- Zemin absorpsiyonu yüksek ve girişim daha çoktur.
- Kül analizi basamağında tayin elementi kaybı olabilir.
- Kesinlik zayıftır.
- Deneysel koşulların ayarlanması alev göre daha zordur.
- Pahalıdır.

### 6.2.3. Monokromatör

Atomik absorpsiyon spektrometrelerinde her elemente özgü ışık yayan oyuk katot lambaları kullanılır. Monokromatör, oyuk katot lambasının yaydığı analiz elementinin rezonans hattını diğer hatlardan ayırmak için kullanılır. Çoğunlukla 0,2 mm'lik bant genişliğinde ayırım bütün elementler için yeterlidir. Monokromatörler, prizma veya optik ağ içeren düzeneklerdir. Basit bir dalga boyu ayırıcısı olarak kullanılırlar (Yıldız vd., 1997; Skoog vd., 1998).

### 6.2.4. Dedektör

Atomik absorpsiyon spektrometrelerinde, monokromatörden gelen ışınları ışık sinyalini, elektrik sinyaline dönüştürerek, sayısal ifadelere çeviren birimdir.

## 6.3. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Girişimler

Bir örnekte tayin edilecek elementle birlikte başka elementler, moleküller ve iyonların varlığından dolayı, atomlaştırıcıda oluşan serbest atomların sayısının değişmesi ve hatların monokromatörün ayıramayacağı kadar yakın olduğunda analiz sonuçları doğru değerden sapma gösterir. Tayini yapılan örneğin fiziksel ve kimyasal özellikleri ile içinde

bulunan türlerin absorpsiyon veya emisyon hatlarından kaynaklanan bu olaylara “girişim” denir (Yıldız vd., 1997; Skoog vd., 1998).

### 6.3.1. Fiziksel girişimler

Standart ve örnek çözeltilerinin viskozite, yoğunluk ve yüzey gerilimi gibi fiziksel özelliklerinin farklı olması, birim zamanda alev taşıyan çözelti hacmini, sisleşme verimini ve alevin sıcaklığını değiştirir. Bu değişiklik, çözeltinin birim hacimdeki serbest atom sayısını değiştirir. Bu nedenle, karşılaştırılabilir sonuçlar elde edilemez.

Fiziksel girişimler, örnek ve standart çözeltilerinin fiziksel özellikleri birbirine benzetilerek azaltılabilir. Bu değişiklik, örneğin seyreltilmesi veya standart çözeltilerin aynı ortamda hazırlanması ile sağlanabilir (Yıldız vd., 1997; Skoog vd., 1998).

### 6.3.2. Kimyasal girişimler

Kimyasal girişim, zor eriyen veya buharlaşan tuz oluşumu, oluşan moleküllerin tam olarak ayrışmaması ya da serbest atomların ortamda bulunan diğer atom veya radikallerle tepkimeye girerek absorpsiyon yeteneklerini kaybetmeleri şeklinde ortaya çıkar.

Alevli atomlaştırıcılarda karşılaşılan en önemli kimyasal girişim, serbest atomların ortamda bulunan başka atom veya radikallerle kendiliğinden tepkimesidir. Serbest atomlar ile alevin yanma ürünlerinin birleşmesi sonucu, oksitler veya oksit radikalleri, hidroksitler veya hidroksit radikalleri, karbürler veya nitrürler oluşur. Bu tür girişimlerin bir sonucu olarak; lantanitler, aluminyum, silisyum, bor vb. gibi 30 kadar element hava/asetilen alevinde kararlı oksit veya zor eriyen karbür/nitrür oluşturduklarından tayin edilemezler. Oksit oluşumu, alevdeki oksijen miktarının azaltılması ile önlenir. Bunun için, hava/asetilen alevi yerine, nitrozoksit/asetilen alevi kullanmak gerekir. Kimyasal girişimi gidermenin bir başka yolu, kimyasal girişime neden olan bileşenlerden birisi ile tepkimeye girerek kararlı bileşiklerin oluşmasını önleyen bir spektroskopik tampon kullanmaktır. Bu olayda girişim yapan anyon, örnek çözeltilisine aşırı eklenen başka bir katyonla bağlanır. Kimyasal girişimi önlemenin bir diğer yolu da alev sıcaklığının yükseltilmesidir (Yıldız vd., 1997; Skoog vd., 1998).

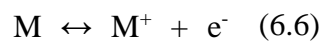
Alevsiz atomlaştırıcılarda, kimyasal olarak inert ve indirgen bir ortamda çalışıldığı için, alevin özelliklerinin neden olduğu girişimlerle karşılaşmaz. Elektrotermal atomlaştırıcılarda en çok karşılaşılan kimyasal girişimler, uçucu veya kararlı bir bileşik oluşumudur.

Bozunma basamağında örnek içindeki incelenen element, ya kullanılan yakma sıcaklığında oldukça uçucu bir bileşiği şeklinde bulunabilir ya da örnek matriksi tarafından böyle bir bileşiğe dönüştürülebilir. Bir örnekte incelenecek her element için belli bir atomlaşma sıcaklığına karşı, bozunma sıcaklıkları taranarak uygun bir bozunma sıcaklığı belirlenmelidir. Arsenik ve selenyum gibi bazı elementlerin ise kendileri ve bileşiklerinin çoğu uçucudur. Bu elementler kararlı bileşiklerine dönüştürülerek, matriks uzaklaşmaya kadar atomlaşma ortamında kalmaları sağlanmalıdır (Yıldız vd., 1997; Skoog vd., 1998).

### 6.3.3. İyonlaşma girişimi

İyonlaşma girişimi, atomlaştırıcıdaki atomların önemli bir miktarının sıcaklık etkisi ile iyonlaşması sonucu oluşur. İyonların spektral hatları, atomların spektral hatları ile aynı dalga boyunda olmadığından, iyonlaşma sonucu, beklenen absorbanstan daha küçük değerler elde edilir. İyonlaşma, çoğunlukla atomlaştırıcı sıcaklığının çok yüksek olduğu durumlarda gerçekleşir. İyonlaşma sonucunda temel düzeydeki toplam atom sayısı azalacağı için duyarlılık da azalır. Bu tür elementler için, alevli atomlaştırıcılarda hava/asetilen alevi yerine, daha soğuk olan hidrojen/hava veya propilen/hava alevi kullanılarak iyonlaşmanın analiz üzerindeki etkisi azaltılabilir. Atomlaştırıcının sıcaklığının düşürülmesi de bir çözüm olabilir. Fakat atomlaşma sıcaklığının düşürülmesi, bir çok elementin tam olarak atomlaşmasını da engelleyebileceği ve önemli kimyasal girişimler ortaya çıkabileceği için kesin bir çözüm yolu değildir.

İyonlaşma girişimini azaltmanın bir başka yolu ise, standart ve örnek çözeltilerine iyonlaşma enerjisi düşük bir başka elementin aşırısının eklenmesidir. Bu ekleme sonucu (Eşitlik 6.6) metalin iyonlaşması ile ilgili olan;



dengesi eklenen alkali metallerin iyonlaşması sonucu açığa çıkan elektronlar nedeniyle sola kayar ve böylece analizi yapılan metalin iyonlaşması önemli ölçüde önlenmiş olur (Yıldız vd., 1997; Skoog vd., 1998).

#### **6.3.4. Zemin girişimi**

Analiz sırasında ölçüm yapılan dalga boyunda atomlaştırıcıda varolabilecek molekül ve radikallerin absorpsiyon yaparak ışık kayıplarına neden olması ve atomik buhardaki küçük parçacıkların ışığı saçması olayıdır. Bu nedenle tayin elementinin dalga boyunda artış meydana gelir. Meydana gelen bu etkiler zemin absorpsiyonudur ve mutlaka düzeltilmesi gerekir. Zemin absorpsiyonunu düzeltmek için çeşitli yöntemler önerilmiştir. Tüm yöntemlerde toplam absorbans değeri ölçülür ve zemin girişiminden kaynaklanan absorbans değeri, toplam absorbans değerinden çıkartılır (Yıldız vd., 1997; Skoog vd., 1998).

Zemin girişimini düzeltme yöntemlerinden bazıları:

- Dalga boyu değiştirme,
- Sürekli ışın kaynağı kullanma (alevli AAS),
- Zeeman yöntemi (grafit fırın AAS),
- Smith-Hieftje yöntemi 'dir.

## 7. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Sulu ortamlardan  $Pb^{2+}$  ve  $Cu^{2+}$  başta olmak üzere çeşitli ağır metal iyonlarının gideriminde adsorban olarak doğal minerallerin kullanımı ile ilgili literatürde yer alan çalışmalardan bazıları aşağıda özetlenmiştir.

HCl ile aktive edilerek mikroporozitesi artırılan Aloji kili ile  $Pb^{2+}$  adsorpsiyonunun incelendiği bir çalışmada, optimum koşullar belirlenmiştir. En uygun HCl derişimi 0,5 M, sıcaklık 100 °C ve aktivasyon süresi 120 dakika olarak elde edilmiştir. Bu koşullarda,  $Pb^{2+}$  için maksimum kapasite 333,33 mg g<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur (Obayomi ve Auta, 2019).

$Pb^{2+}$  iyonlarının sulu çözeltilerden *Mucor Plumbeus*-alünit kompoziti ile uzaklaştırılmasının incelendiği çalışmada, en uygun pH, temas süresi, sorban miktarı, başlangıç  $Pb^{2+}$  iyonu derişimi ve akış hızı belirlenmiştir. Kompozit sorbanın  $Pb^{2+}$  uzaklaştırma kapasitesi *M.plumbeus*'a kıyasla, çok yüksek olduğu bulunmuştur. Tekrarlanan adsorpsiyon-desorpsiyon çalışmalarında, *M.plumbeus*-alünit kompozitin,  $Pb^{2+}$  uzaklaştırma veriminin ilk döngüden sonra azaldığı, ancak art arda dört döngüden sonra kompozitin  $Pb^{2+}$  geri kazanım veriminin yaklaşık % 90 olarak elde edildiği görülmüştür (Akar vd., 2013).

$Pb^{2+}$  iyonlarının Tunus kili ile adsorpsiyonuna ait bir çalışmada, bölgede yer alan 4 farklı kil örneği (RGC, RRC, AGC ve ARC) ile çalışılmıştır.  $Pb^{2+}$  iyonlarının adsorpsiyonu için optimum pH değeri 7,0 olarak bulunmuştur. Sıcaklığın, adsorpsiyon süreci üzerine etkisi araştırılmış ve sonuçlar adsorpsiyonun ekzotermik bir süreç olduğunu göstermiştir. Denge adsorpsiyon verileri Langmuir ve Freundlich izotermi olarak kullanılarak analiz edilmiştir. RRC, RGC, ARC ve AGC için adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla, 17,84; 25,44; 27,15 ve 40,75 mg g<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur (Eloussaief ve Benzina; 2010)

Bir diğer çalışmada, Güney Tunus'un Gabes bölgesinden toplanan doğal kilin, sulu ortamlardan  $Pb^{2+}$  iyonlarını uzaklaştırma performansı incelenmiştir. Kullanılan kil, büyük oranda silika, alümina, demir ve magnezyum oksitlerden oluşmaktadır.  $Pb^{2+}$  iyonlarının adsorpsiyon sürecinin yalancı-ikinci-dereceden kinetik modeline uygun olduğu

belirlenmiştir. Adsorpsiyon kapasitesi,  $86,4 \text{ mg g}^{-1}$  olarak bulunurken, 30 dk içinde % 95'inden fazla adsorpsiyon verimi elde edilmiştir (Sdiri vd., 2016).

Bir başka çalışmada, Bandırma bölgesinden temin edilen kaolinit kili üzerine  $\text{Pb}^{2+}$  adsorpsiyonu için en uygun pH, adsorban dozajı, temas süresi ve sıcaklık incelenmiştir. Denge verilerinin, Langmuir ve Freundlich modellerinin her ikisine de uygun olduğu bulunmuştur. Tek tabakalı adsorpsiyon kapasitesi, pH 5 ve  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de  $31,75 \text{ mg g}^{-1}$  olarak bulunmuştur. Dubinin – Radushkevich (D – R) izoterm modelinin uygulanması sonucunda, ortalama adsorpsiyon serbest enerjisi  $13,78 \text{ kJ mol}^{-1}$  olarak elde edilmiştir. Bu değer  $\text{Pb}^{2+}$ 'nin kaolinit kili üzerine adsorpsiyonunun kimyasal iyon değiştirme mekanizması yoluyla gerçekleştirilebileceğini göstermiştir. Adsorpsiyonun termodinamik parametreleri (serbest enerjisi ( $\Delta G^\circ$ ), entalpi ( $\Delta H^\circ$ ) ve entropisi ( $\Delta S^\circ$ )  $\text{Pb}^{2+}$ 'nin kaolinit kili üzerine adsorpsiyonunun uygulanabilir, ekzotermik bir süreç olduğunu göstermiştir. Ayrıca kinetik verileri tanımlamak için Lagergren-birinci-dereceden, yalancı-ikinci-dereceden ve tanecik içi difüzyon modelleri kullanılmış, en uygun modelin, yalancı-ikinci-dereceden kinetik modeli olduğunu göstermiştir (Sari vd., 2007).

Bentonit (CHB) ile immobilize edilmiş kitosan kullanılarak, sulu çözeltilerden  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  ve  $\text{Pb}^{2+}$ 'nin karşılaştırmalı ve yarışmalı adsorpsiyonu araştırılmıştır. Tekli ve ikili sistemlerin adsorpsiyon verileri,  $\text{Cu}^{2+}$  ve  $\text{Pb}^{2+}$  adsorpsiyonunun en iyi Freundlich izotermine uyduğunu,  $\text{Ni}^{2+}$  adsorpsiyonu için ise Langmuir izotermine uygun olduğunu göstermiştir. İkili sistemlerde, adsorpsiyon kapasitelerinde bir azalma gözlenirken, adsorpsiyon performansının  $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$  şeklinde arttığını göstermiştir. Tekli sistemde yapılan kinetik değerlendirmeler, yalancı-ikinci-dereceden kinetik modelin yüksek korelasyon katsayısına ( $R^2 > 0,99$ ) sahip olduğunu, standart hata aralığının ise ( $\text{SE} = 0,13\text{--}0,46$ ) olduğunu göstermiştir. Termodinamik çalışmalar  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  ve  $\text{Pb}^{2+}$  adsorpsiyonunun ekzotermik ve entropide azalmaya neden olduğunu göstermiştir.  $\text{Pb}^{2+}$  adsorpsiyonunun kendiliğinden,  $\text{Ni}^{2+}$  adsorpsiyonunun ise  $25\text{--}55 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de kendiliğinden olmadığı,  $\text{Cu}^{2+}$  adsorpsiyonunun ise sadece  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de kendiliğinden gerçekleştiği görülmüştür (Futalan vd., 2011).

Bir diğer çalışmada, kaolinit mineralinden hazırlanan kaolinit nanotüpler (KNT'ler)  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  ve  $\text{Cr}^{6+}$  iyonlarının gideriminde adsorban olarak kullanılmıştır. Denge

süreleri  $\text{Cd}^{2+}$  ve  $\text{Pb}^{2+}$  adsorpsiyonu için 360 dakika,  $\text{Cr}^{6+}$  ve  $\text{Zn}^{2+}$  adsorpsiyonu için ise sırasıyla 120 ve 240 dakika olarak elde edilmiştir. Tüm metal iyonları için, adsorpsiyonun Lagergren-birincil dereceden kinetik modeline ve Freundlich izoterm modeline ( $R^2 > 0,95$ ) uygun olduğu görülmüştür. KNT'ler yüksek yeniden kullanılabilirlik potansiyeli göstermiş ve incelenen metal iyonlarının desorpsiyon yüzdelерinin 5 döngü sonunda,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  ve  $\text{Cr}^{6+}$  için sırasıyla %20,5, % 15,12, % 22,8 ve % 23,16 oranında azaldığı görülmüştür (Abukhadra vd., 2019).

Kaolinit kullanılarak,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  ve  $\text{Cu}^{2+}$  iyonlarının sulu çözeltilerden uzaklaştırılması ile ilgili bir çalışmada, adsorpsiyonun Langmuir izoterm denkleminin doğrusal formuna uygun olduğu bulunmuştur. 25 °C'de Langmuir izoterminden elde edilen tek tabakalı adsorpsiyon kapasitesi değerleri  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  ve  $\text{Cu}^{2+}$  için sırasıyla 0,446 mg g<sup>-1</sup>, 0,919 mg g<sup>-1</sup>, 1,669 mg g<sup>-1</sup>, 10,787 mg g<sup>-1</sup> olarak elde edilmiştir. Ayrıca, entalpi ( $\Delta H^0$ ), serbest enerji ( $\Delta G^0$ ) ve entropi ( $\Delta S^0$ ) gibi termodinamik parametreler, tüm iyonların kaolinit üzerine adsorpsiyonunun endotermik bir süreç olduğunu ve yüksek sıcaklıkların adsorpsiyon lehine etki ettiğini göstermiştir (Yavuz vd., 2003).

Bentonit ve zeolitin adsorban olarak kullanıldığı bir çalışmada,  $\text{Cd}^{2+}$  ve  $\text{Pb}^{2+}$  iyonlarının adsorpsiyon ve desorpsiyon performansı araştırılmıştır.  $\text{Cd}^{2+}$  için, zeolit ve bentonit minerallerinin maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 9 ve 18 mg g<sup>-1</sup> olarak belirlenmiştir (Hamidpour vd., 2010).

Kamagatka bölgesindeki Yagodninsky yataklarındaki doğal zeolit ile  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  ve  $\text{Fe}^{2+}$  iyonlarının adsorpsiyonuna ait bir çalışmada, 0,5–3,5 mg L<sup>-1</sup> başlangıç metal iyonu konsantrasyonu aralığında çalışılmıştır. Gibbs serbest enerjisi ( $\Delta G^0$ ) değerleri sırasıyla -25,6 kJ mol<sup>-1</sup>, -23,7 kJ mol<sup>-1</sup>, -21,5 kJ mol<sup>-1</sup> ve -20,0 kJ mol<sup>-1</sup> olarak hesaplanmıştır (Belova., 2019).

Montmorillonit-KSF ve mineralin kalsiyum ve sodyum formları ile  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  ve  $\text{Cd}^{2+}$  adsorpsiyon davranışları karşılaştırılmıştır. Çalışmada kullanılan kil minerallerinin yapısal özellikleri yanında, temas süresi, başlangıç metal iyonu konsantrasyonu, adsorban miktarı ve başlangıç pH'ı optimize edilmiştir. Sorbent karakterizasyonu için XRD, SEM ve

EDS yöntemleri kullanılmıştır. Langmuir izoterm verileri,  $Pb^{2+}$  ve  $Cu^{2+}$  için Na-MT'in, Ca-MT'den daha yüksek Kd değerine sahip olduğunu göstermiştir (Abdellaoui vd., 2017).

Doğal ve aktifleştirilmiş bentonit ile  $Pb^{2+}$  iyonlarının adsorpsiyonunda doğal bentonitin adsorpsiyon kapasitesi  $19,2 \text{ mg g}^{-1}$ , aktifleştirilmiş bentonitin adsorpsiyon kapasitesi ise  $1,7 \text{ mg g}^{-1}$  olarak elde edilmiştir (Kul ve Koyuncu, 2010).

Bir diğer çalışmada, adsorban olarak doğal kaolin kullanılmış ve  $Pb^{2+}$  iyonları için adsorpsiyon kapasitesi  $165,1 \text{ mg g}^{-1}$  olarak bulunmuştur. Kaolin yapısındaki; karbonat ile  $Pb^{2+}$  iyonları arasındaki etkileşimin adsorpsiyon sürecinde rol oynadığı ve kaolini pH'dan bağımsız negatif yüzey yükünün de bu süreçte etkili olduğu belirtilmiştir (Tang vd., 2009).

$Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  ve  $Pb^{2+}$  iyonlarının iki tür turbo kömürü ile adsorpsiyonunun incelendiği bir çalışmada, en iyi adsorbe edilen ağır metal iyonunun  $Pb^{2+}$  iyonları olduğu bulunmuştur.  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  ve  $Cu^{2+}$  iyonları için maksimum adsorpsiyon kapasiteleri,  $88,7$  ile  $118,7 \text{ mg g}^{-1}$ ,  $32,0$  ile  $50,2 \text{ mg g}^{-1}$  ve  $25,4$  ile  $31,4 \text{ mg g}^{-1}$  arasında değiştiği tespit edilmiştir (Qin vd., 2006).

$Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  and  $Zn^{2+}$  iyonlarını içeren bir karışımın, düşük maliyetli mineral adsorban olan fosfat kayası ile kesikli sistemde adsorpsiyonu incelenmiştir. Başlangıç metal iyonu konsantrasyonu ve tanecik boyutu azaldıkça, ağır metal iyonlarının uzaklaştırılma yüzdesinin arttığı görülmüştür. Denge verileri Langmuir model ile incelenmiş ve oda sıcaklığında elde edilen adsorpsiyon kapasitesi değerleri  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  ve  $Zn^{2+}$  için sırasıyla,  $227,2$ ;  $769,2$  ve  $666,6 \text{ mol g}^{-1}$  olarak bulunmuştur (Prasad vd., 2008).

Bir başka çalışmada, kadmiyum, bakır, kurşun ve çinkonun sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında adsorban olarak atık kalsit çamuru kullanmıştır. 3'ten büyük pH değerlerinde maksimum metal adsorpsiyon performansı gözlenmiş ve 120 dakikalık karıştırma süresi sonunda,  $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  ve  $Zn^{2+}$  iyonları için sırasıyla % 63,7; % 95,2; % 99,9 ve % 88,2 adsorpsiyon verimi elde edilmiştir. Optimum koşullarda belirlenen adsorpsiyon kapasiteleri ise sırasıyla  $121,2$ ;  $1067,8$ ;  $566,4$  ve  $534,2 \text{ mg g}^{-1}$  şeklindedir (Merrikhpour ve Jajali, 2012).



$\text{Cu}^{2+}$  ve  $\text{Cd}^{2+}$  iyonları için adsorban olarak geotit mineralinin kullanıldığı bir çalışmada, pH 3-5, başlangıç konsantrasyonu 5-25 mg L<sup>-1</sup>, adsorban miktarı 0,2 – 1,0 g, sıcaklık ise 293-313 K arasında değiştirilerek temel deneysel parametreler optimize edilmiştir. Elde edilen optimum koşullarda  $\text{Cu}^{2+}$  ve  $\text{Cd}^{2+}$  için adsorpsiyon yüzdeleri sırasıyla % 98,00 ve % 87,50 olarak bulunmuştur (Jaiswal vd., 2013).

$\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  ve  $\text{Cd}^{2+}$  iyonlarının turmalin ile adsorpsiyon özelliklerinin incelendiği bir diğer çalışmada, adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 78,86; 154,08; 67,25 ve 66,67 mg g<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur (Jiang vd., 2006).

Kil minerali beidellit kullanılarak sulu çözeltilerden  $\text{Pb}^{2+}$  ve  $\text{Cd}^{2+}$  iyonlarının tekli ve ikili karışım çözeltilerinden adsorpsiyonu ile ilgili bir çalışmada; adsorpsiyon kapasitesinin  $\text{Pb}^{2+}$  için 83,3-86,9 mg g<sup>-1</sup> ve  $\text{Cd}^{2+}$  için farklı sıcaklıklarda 42,0-45,6 mg g<sup>-1</sup> aralığında olduğu bulunmuştur. Termodinamik çalışmalar, beidellit tarafından metal adsorpsiyonunun endotermik bir süreçle gerçekleştiğini göstermiştir (Etcı vd., 2010)

Bentonit-magnetit kompozitlerinin  $\text{Pb}^{2+}$  ve  $\text{Cu}^{2+}$  adsorpsiyonunda kullanıldığı bir çalışmada, sulu çözeltilerden  $\text{Pb}^{2+}$  ve  $\text{Cu}^{2+}$  iyonlarının giderimi kesikli sistemde incelenmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasiteleri  $\text{Pb}^{2+}$  için sırasıyla, 40,69; 37,52; 29,68 ve 33,26 mg g<sup>-1</sup>,  $\text{Cu}^{2+}$  için ise sırasıyla, 11,72; 9,94; 8,92; 8,73 mg g<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon sürecinin Langmuir izotermine daha uygun olduğu belirtilmiştir.  $\text{Pb}^{2+}$  ve  $\text{Cu}^{2+}$  iyonlarının çözeltide beraber bulunması durumunda maksimum adsorpsiyon kapasitesi  $\text{Pb}^{2+}$  için; 20,366 mg g<sup>-1</sup>,  $\text{Cu}^{2+}$  için ise; 7,209 mg g<sup>-1</sup> olarak hesaplanmıştır (Atalay., 2011).

Doğal zeolitlerin atıksudan  $\text{Pb}^{2+}$  gideriminde kullanıldığı bir çalışmada, kesikli sistemde klinoptilolit mineralinin adsorpsiyon kapasitesi 0,076 mg g<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur. Sürekli akış koşullarında klinoptilolit mineralinin kurşun tutma kapasitesi birinci döngüde 0,066 mg g<sup>-1</sup> iken, ikinci döngüde 0,114 mg g<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur (Pala., 2006).

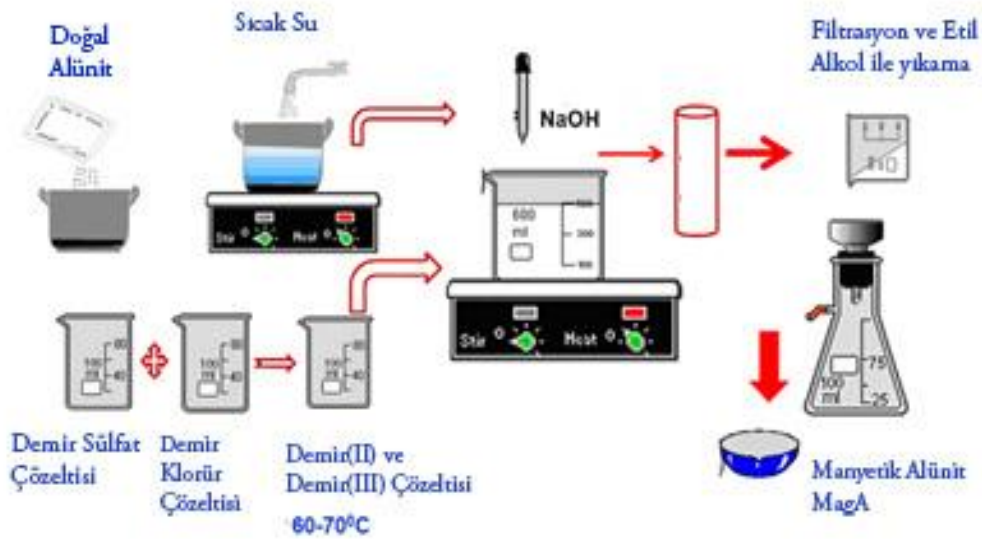
## 8. MATERYAL VE YÖNTEM

### 8.1. Materyal

#### 8.1.1. Adsorbanın hazırlanması

Çalışmalarda kullanılan alünit minerali, DOSTEL Alüminyum Sülfat A.Ş.'nin Kütahya Şaphane'deki fabrikasından alınmıştır. Mineral önce kırılıp, öğütüldükten sonra 150 µm tanecek boyutundaki elekten geçirilmiş ve manyetik adsorban eldesinde kullanılmak üzere cam şişede muhafaza edilmiştir.

Manyetik alünit (MagA) hazırlama basamakları literatürde (Nakahira vd., 2006; Mohan vd., 2011) belirtilmiş olan yöntemle gerçekleştirilmiştir (Şekil 8.1).



Şekil 8.1. Manyetik alünit eldesi

50 g doğal alünit (DA)'in 500 mL'lik sulu süspansiyonu ile ayrı bir beherde hazırlanan 18 g demir (III) klorür'ün 1300 mL'lik sulu çözeltisi ve 20 g demir (II) sülfat'ın 150 mL'lik sulu çözeltisi karıştırılmıştır. 70 °C'de karıştırıldıktan sonra, oda sıcaklığına

getirilen karışım çözeltisine eklenerek 30 dk süreyle muamele edilmiştir. Daha sonra pH 6'dan 10 olana kadar 10M NaOH çözeltisi ilave edilmiş ve bu sırada koyu kahverenginden siyaha dönüşen katı faz gözlenmiştir. 60 dk karıştırıldıktan sonra oda sıcaklığında 24 saat bekletilen karışım süzülerek, katı faz distile su ve ardından etil alkol ile birkaç kez yıkanmıştır. Elde edilen MagA 50 °C'de bir gece boyunca etüvde kurutulmuştur. Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılmak üzere şişelenerek saklanmıştır.

### **8.1.2. Çözeltilerin hazırlanması**

Çözeltiler, analitik saflıkta metal tuzları ve çözücüler kullanılarak hazırlanmıştır.  $Pb(NO_3)_2$  ve  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  tuzları kullanılarak  $1000 \text{ mg L}^{-1}$   $Pb^{2+}$  ve  $Cu^{2+}$  stok çözeltileri elde edilmiştir. Diğer derişimlerdeki metal çözeltilerin hazırlanmasında bu stok çözeltilerden yararlanılmıştır. Çözeltilerin pH'ları 0,1 M  $HNO_3$  ve 0,1 M NaOH kullanılarak istenilen değerlere ayarlanmıştır.

## **8.2. Kullanılan Cihazlar**

### **8.2.1. pH metre**

Çözeltilerin pH değerlerinin ölçülmesi için WTW Inolab 720 model dijital pH metre kullanılmıştır.

### **8.2.2. Analitik terazi**

Kullanılan kimyasalların ve adsorbanların tartımları, Sartorius BP210S model analitik terazi ile yapılmıştır.

### **8.2.3. Deiyonize su cihazı**

Deneysel çalışmalar süresince kullanılan suyun elde edilmesinde Labconco Water Pro PS model ultra saf su cihazı kullanılmıştır.

### **8.2.4. Etüv**

Çalışmada kullanılan adsorbanların kurutulmasında MMM Medcenter Ecocell model etüv kullanılmıştır.

### **8.2.5. Peristaltik pompa**

Sürekli sistem çalışmalarında, değiştirilebilen akış hızına sahip Ismatec IP 16 marka peristaltik pompa kullanılmıştır.

### **8.2.6. Orbital çalkalayıcı**

Kesikli sistem adsorpsiyon çalışmalarında Gerhardt THO 500/1 model orbital çalkalayıcı kullanılmıştır.

### **8.2.7. Atomik absorpsiyon spektrofotometresi (AAS)**

Çözeltilerdeki metal derişimlerinin tayininde Hitachi 180/70 model ve Perkin Elmer Analyst 400 model alevli atomik absorpsiyon spektrofotometre cihazları kullanılmıştır.

### **8.2.8. FTIR spektrofotometresi**

Metal iyonu ve adsorban etkileşiminin açıklanmasında adsorpsiyon öncesi ve sonrası adsorbanın IR spektrumları alınmıştır. Adsorban yüksek basınç altında KBr ile disk haline getirildikten sonra Bruker Tensor 27 model spektrofotometre ile 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  aralığında analiz gerçekleştirilmiştir.

### **8.2.9. Yüzey alanı analiz cihazı (BET)**

Adsorbanın yüzey alanı, mikro gözenek hacmi, ortalama gözenek boyutu ve toplam gözenek hacmini belirlemek amacıyla Brunauer, Emmet ve Teller (BET) metoduyla sıvı azot ortamında, azot ( $\text{N}_2$ ) gazı adsorpsiyonu tekniğine dayalı BET ölçümü gerçekleştirilmiştir. Bu ölçümde Quantachrome Instruments, Autosorb 1 model cihaz kullanılmıştır.

### **8.2.10. Termal analiz cihazı**

Adsorbanın termal özellikleri Linseis-L81 TGA/DTA termal analiz cihazı ile incelenmiştir. Analiz sıcaklık artış hızı  $10\text{ }^\circ\text{C dk}^{-1}$  olacak şekilde,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  referans maddesine karşı, hava atmosferinde gerçekleştirilmiştir.

### 8.2.11. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Adsorbanın yüzey görüntüleri, enerji saçılımlı x-ışını (EDS) bağlantılı Jeol 5600 LV marka taramalı elektron mikroskobu ile 20 kV'da elde edilmiştir.

### 8.2.12. Zeta potansiyometre

Çalışmada kullanılan adsorbanın pH'a bağlı yüzey yük yoğunluğunu belirlemek için, Malvern Zetasizer nano ZS model Zeta Potansiyometre cihazı kullanılmıştır.

### 8.2.13. Titreşimli örnek magnetometresi (VSM)

Titreşimli Örnek Magnetometresi (VSM), elektromıknatis yardımıyla titreştirilen manyetik özelliğe sahip numunelerin, sarımlarda meydana getirdiği akı değişiminin ölçülmesi prensibine dayanmaktadır. Örnek, çapı 2 mm ve kalınlığı 0,9 mm bir silindire doldurularak sıkıştırılmış ve ölçüm gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, LakeShore marka, 7407 model VSM analiz cihazı kullanılmıştır.

## 8.3. Adsorpsiyon Çalışmaları

Kesikli sistemde adsorpsiyon çalışmaları, 100 mL' lik erlenler içerisine 25 mL  $Pb^{2+}$  veya  $Cu^{2+}$  çözeltileri konularak, orbital çalkalayıcı üzerinde 120 devir  $dk^{-1}$  karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir. MagA ile  $Pb^{2+}$  ve  $Cu^{2+}$  adsorpsiyonunda en uygun kesikli sistem koşullarını belirlemek için çözeltinin başlangıç pH'sı, adsorban miktarı, sıcaklık, karıştırma süresi ve başlangıç metal iyonu derişimi parametrelerinin etkisi incelenmiştir.

Adsorpsiyona çözeltinin başlangıç pH'sının etkisi  $Pb^{2+}$  için pH 2,0 – 5,5,  $Cu^{2+}$  için ise pH 2,0 – 5,0 aralığında incelenmiştir. DA veya MagA'den 0,05'er g tartılarak  $100 \text{ mg L}^{-1}$  derişimindeki  $Pb^{2+}$  ve  $Cu^{2+}$  çözeltileri ile  $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 60 dk karıştırılmıştır. Belirtilen pH değerlerinden daha büyük değerlerde metal iyonları hidroksil formunda çökeceği için çalışmalar bu aralıkta gerçekleştirilmiştir.  $Pb^{2+}$  ve  $Cu^{2+}$  adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi, sırasıyla DA ve MagA için 10 - 80 mg, 10 - 200 mg arasında değişen miktarları en

uygun pH'ta, 100 mg L<sup>-1</sup> derişimindeki metal çözeltileri ile 25 °C'de ve 60 dk karıştırılarak incelenmiştir.

MagA ile Pb<sup>2+</sup> ve Cu<sup>2+</sup> adsorpsiyonu farklı sıcaklıklarda (20, 30 ve 40 °C), 5–60 dk arasında değişen sürelerde incelenmiştir. Başlangıç metal iyonu derişimi Pb<sup>2+</sup> için 25-900 mg L<sup>-1</sup>, Cu<sup>2+</sup> için ise 25-300 mg L<sup>-1</sup> arasında değişen derişimlerde çalışılmıştır. Adsorpsiyona iyonik şiddetin etkisi, 100 mg L<sup>-1</sup> derişimindeki Pb<sup>2+</sup> ve Cu<sup>2+</sup> çözeltilerine farklı miktarlarda NaNO<sub>3</sub> eklenerek (0,01 M - 0,1 M) gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyona yabancı iyon etkisini incelemek amacıyla 1, 5 ,25 ,50 ,100 ve 500 mg L<sup>-1</sup> içerecek şekilde Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> ve Zn<sup>2+</sup> metal iyonlarından oluşan ikili metal karışımları ile çalışılmıştır. Adsorpsiyon süreci sonunda adsorban sıvı fazdan mıknatıs ile ayrıldıktan sonra çözeltideki metal iyonu derişimleri Alevli Atomik Adsorpsiyon Spektrofotometresi ile tayin edilmiştir.

Sürekli sistem adsorpsiyon çalışmaları, 11 mm iç çaplı silindirik cam kolonlarda iki cam pamuğu arasına doldurulmuş MagA ile gerçekleştirilmiştir. 25 mL hacimde ve 100 mg L<sup>-1</sup> derişimindeki Pb<sup>2+</sup> ve Cu<sup>2+</sup> çözeltileri bir peristaltik pompa (Ismatec IP 16) yardımıyla akış yönü aşağı olacak şekilde geçirilmiştir. Kolona doldurulan modifiye adsorban miktarı 10 – 200 mg ve çözelti akış hızı 0,5-6,0 mL dk<sup>-1</sup> aralığında değiştirilerek adsorpsiyon verimleri araştırılmıştır.

#### 8.4. Atıksu Ortamında Adsorpsiyon Çalışmaları

Geliştirilen manyetik adsorbanın pratikte kullanılabilirliği hakkında fikir edinmek amacıyla, gerçek atıksu ortamında kesikli sistemde gerçekleştirilmiştir. Gerçek atıksu yerel bir fabrikanın metal işleme ünitesinden temin edilmiş ve Atomik Adsorpsiyon Spektrofotometresi kullanılarak metal içeriği belirlenmiştir. Tayin sonuçları şu şekildedir; Cd<sup>2+</sup> : 0,089 mg L<sup>-1</sup>, Ni<sup>2+</sup> : 0,020 mg L<sup>-1</sup>; Mn<sup>2+</sup> : 1,134 mg L<sup>-1</sup>; Cu<sup>2+</sup>: 4,276 mg L<sup>-1</sup>; Zn<sup>2+</sup>: 5,114 mg L<sup>-1</sup>; Pb<sup>2+</sup> : 0,508 mg L<sup>-1</sup>; toplam Fe: 0,754 mg L<sup>-1</sup>; Na<sup>+</sup> : 327,95 mg L<sup>-1</sup>; K<sup>+</sup> : 34,385 mg L<sup>-1</sup>; Ca<sup>2+</sup> : 10,11 mg L<sup>-1</sup> ve Mg<sup>2+</sup> : 77,50 mg L<sup>-1</sup> . Bu atıksu içerisine Pb<sup>2+</sup> ve Cu<sup>2+</sup> derişimi 100 mg L<sup>-1</sup> olacak şekilde metal iyonu ilave edilmiştir. Belirlenen en uygun şartlarında adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

### 8.5. Desorpsiyon ve Tekrar Kullanılabilirlik

MagA'in  $Pb^{2+}$  ve  $Cu^{2+}$  adsorpsiyon işleminden sonra, desorpsiyon ve tekrar kullanılabilirlik potansiyelini test etmek amacıyla geri alma çözeltisi olarak 0,01, 0,05 ve 0,1 mol  $L^{-1}$  HCl ve EDTA çözeltileri kullanılmış ve en uygun sürekli sistem koşullarında adsorpsiyon-desorpsiyon süreci araştırılmıştır. Bunun için kolonda gerçekleştirilen adsorpsiyon işleminden sonra, metal yüklü adsorban 25 mL HCl ve EDTA çözeltileri ile muamele edilmiş ve ardından saf su ile yıkanmıştır. Desorpsiyon ajanı olarak HCl kullanıldığında 5, EDTA kullanıldığında ise 10 ardışık döngü uygulanmıştır.

### 8.6. Karakterizasyon Çalışmaları

Hazırlanan manyetik adsorbanın yüzey özellikleri yüzey alanı ve gözenek boyutları ölçülerek incelenmiştir. Adsorban yüzeyi-kirletici etkileşim mekanizmasının açıklanabilmesi için MagA'in değişik pH değerlerindeki yüzey yükü belirlenmiştir. Bu amaçla farklı pH değerlerinde zeta potansiyeli ölçümü ile yüzey yükü belirlenmiştir.

$Pb^{2+}$  ve  $Cu^{2+}$  adsorpsiyonunda adsorban yüzeyinde etkili olabilecek fonksiyonel gruplar, IR analizi ile belirlenmiş bu amaçla adsorpsiyon öncesi ve sonrası adsorbanın IR spektrumları alınmıştır.

Manyetik alüminin yüzey görüntüsü taramalı elektron mikroskobu (JEOL 560 LV SEM) ile kaydedilmiş, ayrıca EDS analizleri ile  $Pb^{2+}$  ve  $Cu^{2+}$  adsorpsiyonu sonrasındaki değişiklikler değerlendirilmiştir.

### 8.7. Verilerin Değerlendirilmesi

Tüm adsorpsiyon deneyleri en az üç kez tekrar edilmiş ve deney sonuçları aritmetik ortalama ile sunulmuştur. Adsorbanın adsorpsiyon performansı, birim kütlesi (g) başına adsorpladığı metal iyonu miktarı (mg) adsorpsiyon kapasitesi olarak (q) ve adsorpsiyon verimi (%) cinsinden ifade edilmiştir. Bu değerler aşağıda verilen eşitlikler (Eşitlik 8.1 ve Eşitlik 8.2) kullanılarak hesaplanmıştır:

$$q = \frac{C_0 - C_e}{m} \times V \quad (8.1)$$

$$\% \text{ Adsorpsiyon verimi} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (8.2)$$

Burada;

$q$ : Adsorpsiyon kapasitesi ( $\text{mg g}^{-1}$ ),

$C_0$ : Çözeltideki başlangıç metal iyonu derişimi ( $\text{mg L}^{-1}$ )

$C_e$ : Denge de çözeltide kalan metal derişimi ( $\text{mg L}^{-1}$ )

$m$ : Adsorban miktarı (g),

$V$ : Çözelti hacmidir (L).

Deney sonuçlarının istatistiksel olarak değerlendirilmesinde SPSS 15.0, grafik çiziminde ise SigmaPlot 10.0 paket programları kullanılmıştır.

MagA ile  $\text{Pb}^{2+}$  ve  $\text{Cu}^{2+}$  giderimi için kesikli sistem çalışmalarından elde edilen veriler Lagergren'in yalancı-birinci-dereceden ve yalancı-ikinci-dereceden kinetik modelleri, Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modelleri ile değerlendirilmiştir.

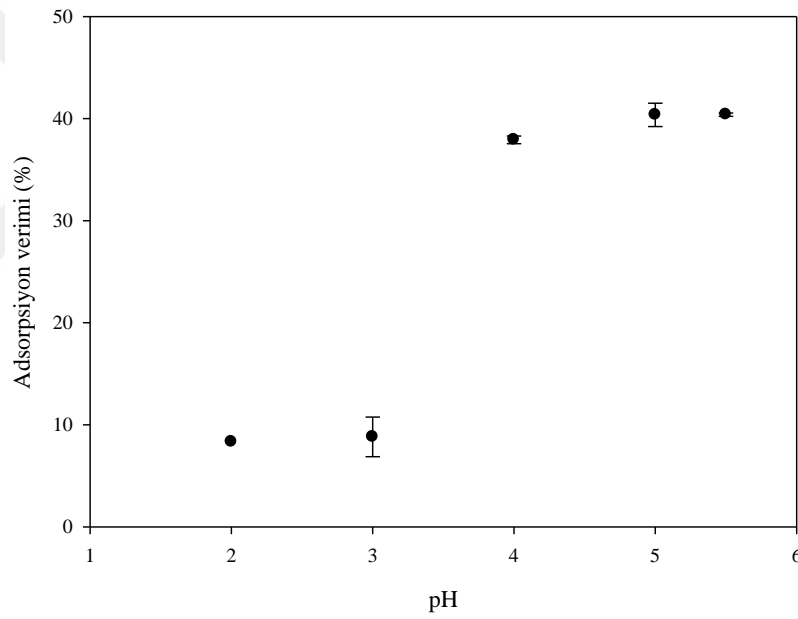


## 9. BULGULAR VE TARTIŞMA

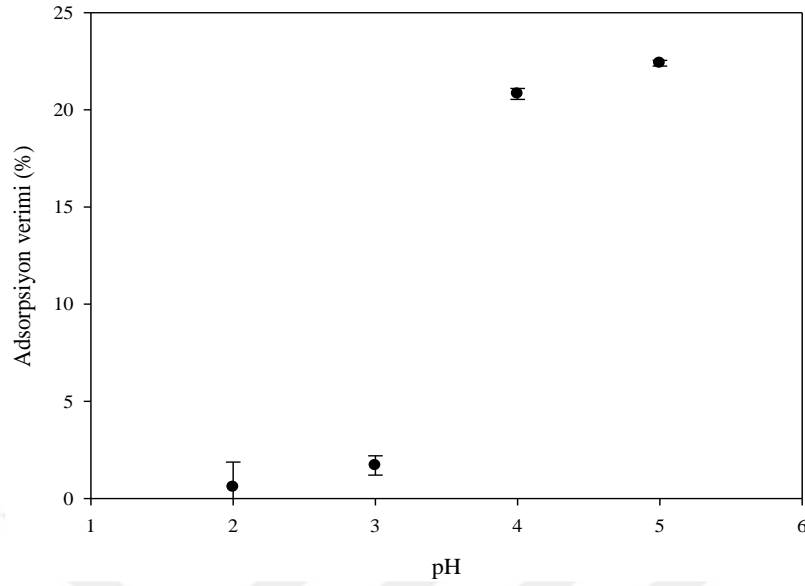
### 9.1. MagA ile Kesikli Sistemde Pb<sup>2+</sup> ve Cu<sup>2+</sup> Adsorpsiyonu

#### 9.1.1. Pb<sup>2+</sup> ve Cu<sup>2+</sup> adsorpsiyonuna pH etkisi

Adsorpsiyon ortamının başlangıç pH'ı adsorpsiyonu etkileyen önemli parametreler arasındadır. MagA ile Pb<sup>2+</sup> ve Cu<sup>2+</sup> giderimi için adsorpsiyon veriminin pH'a bağlı değişimi Şekil 9.1 ve 9.2' de görülmektedir.



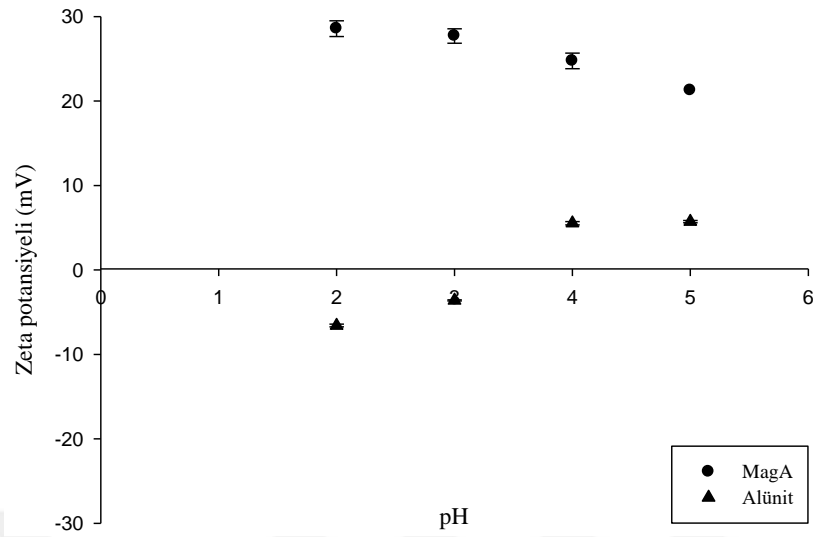
**Şekil 9.1.** MagA ile Pb<sup>2+</sup> adsorpsiyonuna başlangıç pH'ının etkisi ( $C_0$ :100 mg L<sup>-1</sup>; m:0,025g; V:25 mL; t: 60 dk; T: 25 °C).



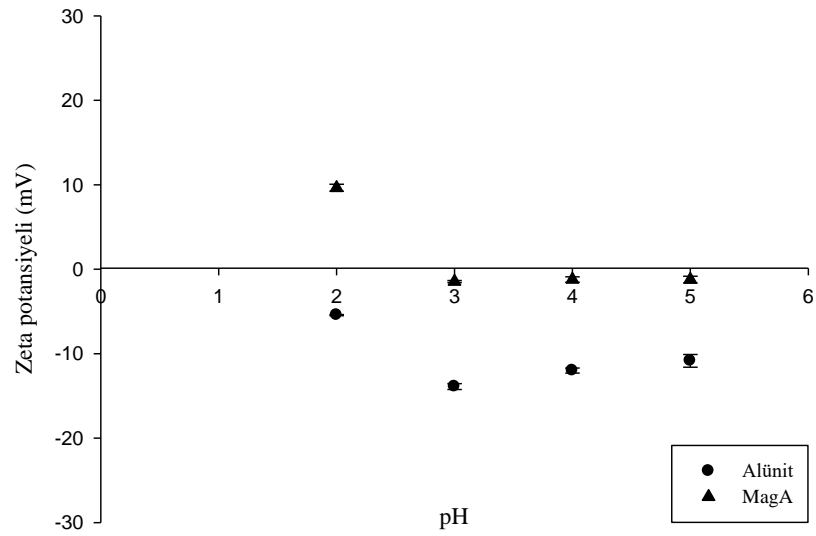
**Şekil 9.2.** MagA ile  $\text{Cu}^{2+}$  adsorpsiyonuna başlangıç pH'nın etkisi ( $C_0$ :100 mg L<sup>-1</sup>; m:0,025g; V:25 mL; t: 60 dk; T: 25 °C).

Şekil 9.1 ve 9.2 incelendiğinde, her iki metal iyonu içinde pH 4,0'a kadar adsorpsiyon veriminin arttığı, daha yüksek pH değerlerinde ise herhangi bir değişim olmadığı gözlenmiştir. En uygun pH değerlerinin bu çözeltilerin orijinal değerleri ( $\text{Pb}^{2+}$  için 4,5 ve  $\text{Cu}^{2+}$  için 4,0) olduğu görülmüştür. Çözelti ortamının pH değeri 2,0 ve 3,0 olduğu durumda ortamın yüksek asitliği nedeniyle protonlanmış adsorban yüzeyi ile metal katyonları arasında elektrostatik itme kuvvetlerinden dolayı hemen hemen hiç adsorpsiyon gözlenmemiştir. Ancak ortamın pH değeri arttıkça adsorban yüzeyinin deprotonizasyonundan dolayı negatif yük yoğunluğunun artması adsorpsiyon veriminin artmasını sağlamıştır. Bu durum, MagA ile  $\text{Pb}^{2+}$  ve  $\text{Cu}^{2+}$  adsorpsiyonunda elektrostatik etkileşim mekanizmasının etkin rol oynadığının bir göstergesi olarak düşünülmektedir.

Adsorpsiyon sürecinde pH'ya bağlı gözlenen bu değişim, adsorbanların zeta potansiyeli ölçümleri ile de doğrulanmıştır. Her iki adsorbanın, farklı pH'lardaki  $\text{Pb}^{2+}$  ve  $\text{Cu}^{2+}$  çözeltilerinde zeta potansiyel değerleri Şekil 9.3 ve 9.4'te verilmiştir.



**Şekil 9.3.** Alünit ve MagA'nın farklı pH'lardaki  $Pb^{2+}$  çözeltisindeki zeta potansiyeli değerleri



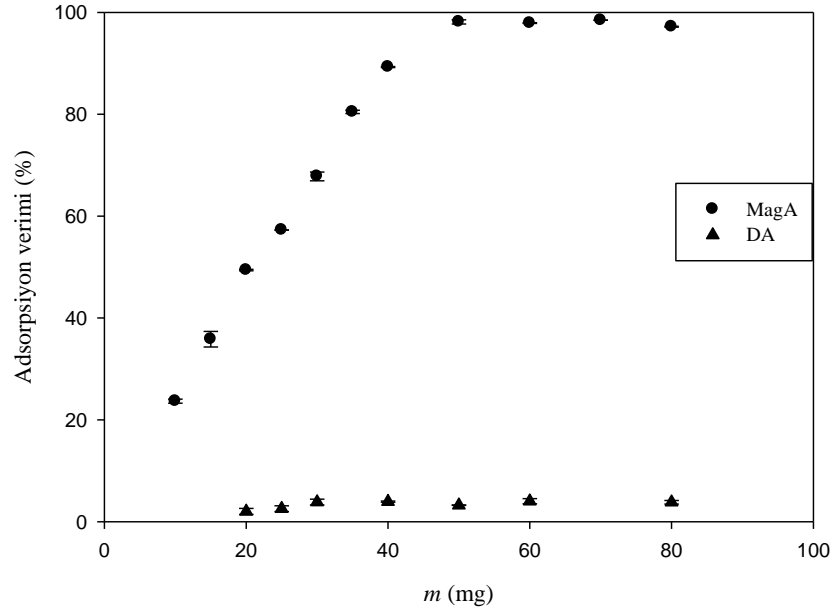
**Şekil 9.4.** Alünit ve MagA'nın farklı pH'lardaki  $Cu^{2+}$  çözeltisindeki zeta potansiyeli değerleri

Her iki adsorban için pH'ın 2,0'dan 3,0'a artmasıyla adsorbanların zeta potansiyeli değerleri negatif olarak artmış, bu pH'tan sonra önemli bir değişim gözlenmemiştir ( $p > 0,05$ ).

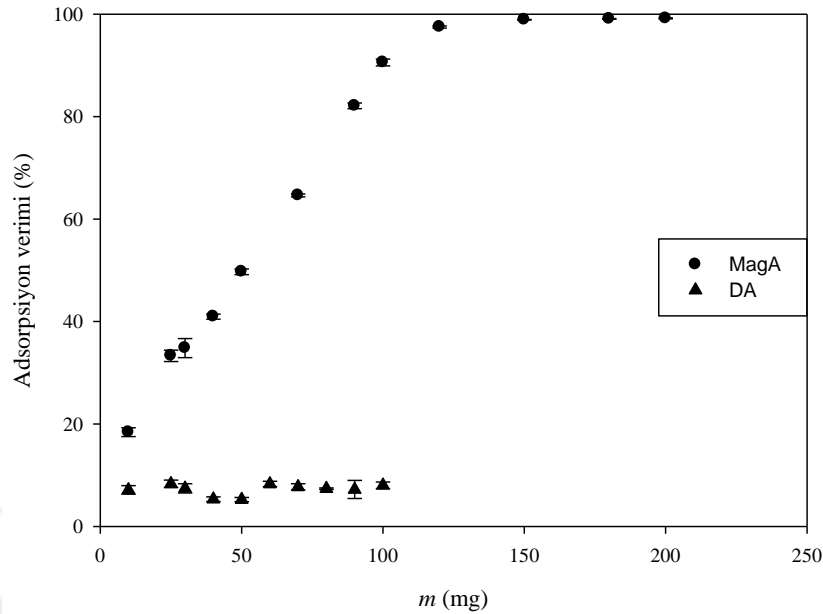
Adsorbanın negatif yüzey yükü pozitif yüklü metal iyonu ile etkileşimi mümkün kılmakta ve bu nedenle en iyi adsorpsiyon verimlerine bu pH değerlerinde ulaşılmaktadır. Bu nedenle, bundan sonraki çalışmalar çözeltilerin orijinal pH'larında ( $Pb^{2+}$  için 4,5 ve  $Cu^{2+}$  için 4,0) gerçekleştirilmiştir.

### 9.1.2. Adsorban miktarının etkisi

DA ve MagA ile  $Pb^{2+}$  ve  $Cu^{2+}$  iyonlarının adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi Şekil 9.5 ve 9.6'da sunulmaktadır.



Şekil 9.5. DA ve MagA ile  $Pb^{2+}$  adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi



**Şekil 9.6.** DA ve MagA ile  $\text{Cu}^{2+}$  adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi

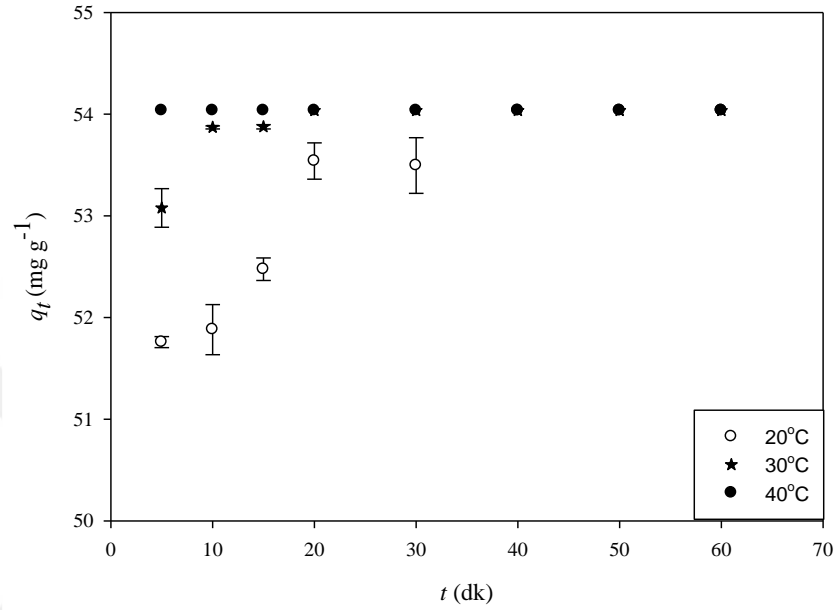
$\text{Pb}^{2+}$  ve  $\text{Cu}^{2+}$  adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisini belirlemek amacıyla DA ve MagA'in her ikisinin miktarları sırasıyla 10-80 ve 10-200 mg aralığında değiştirilmiştir. Her iki metal iyonu için de DA ile adsorpsiyon yok denecek kadar az olmakla birlikte, MagA'in adsorpsiyon verimi artan adsorban miktarı ile artış göstermiştir ( $p < 0,05$ ).

Bellirli bir noktadan sonra, adsorpsiyon verimlerinin sabit değerlere ulaştığı ve adsorban miktarındaki artışla değişmediği gözlenmiştir ( $p > 0,05$ ). Bu durum, adsorban miktarının artmasına bağlı olarak metal iyonlarının bağlanabileceği yüzey alanının artması ve daha sonra adsorban yüzeyinin doygunluğa ulaşması ile açıklanabilmektedir. Sonuç olarak, DA'in her iki iyon açısından da etkili bir adsorban değil iken, MagA ile  $\text{Pb}^{2+}$  gideriminde 50 mg ile % 98,14,  $\text{Cu}^{2+}$  gideriminde ise 120 mg ile % 97,8 verime ulaşılmıştır. Çalışmanın bundan sonraki bölümleri, belirlenen miktarlarda MagA kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

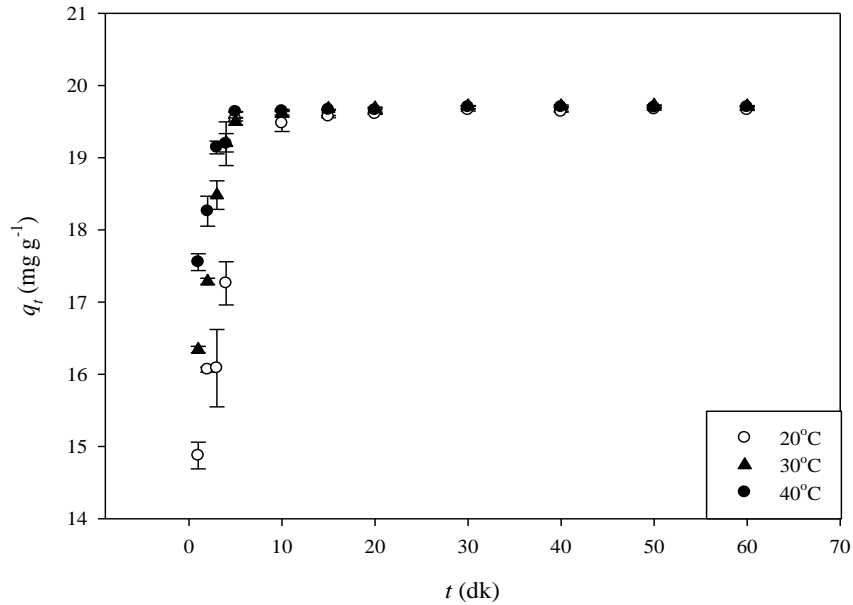
### 9.1.3. Adsorpsiyona karıştırma süresi ve sıcaklığın etkisi

Temas süresi, adsorpsiyon çalışmalarında incelenmesi gereken önemli bir parametredir. Bu nedenle, MagA ile  $\text{Pb}^{2+}$  ve  $\text{Cu}^{2+}$  adsorpsiyonu 20, 30 ve 40 °C olmak üzere üç farklı

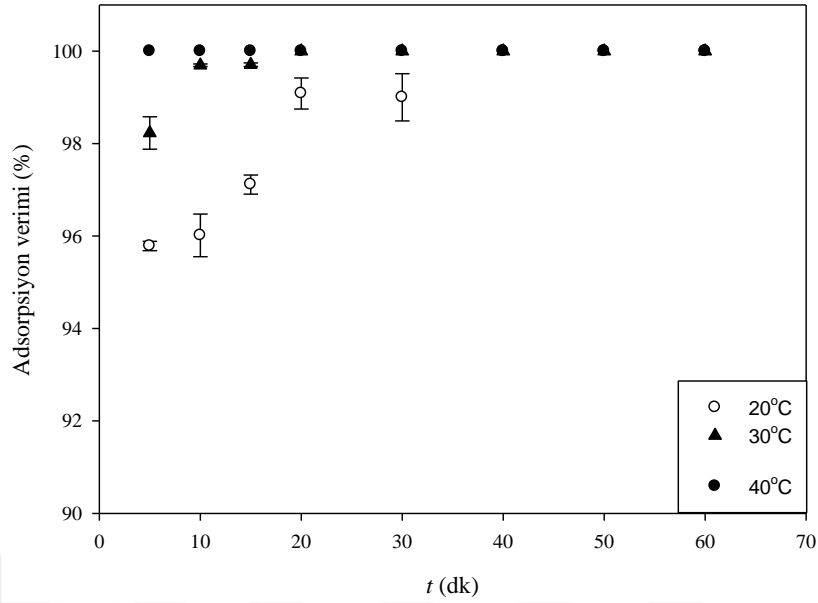
sıcaklıkta ve 5 - 60 dk zaman aralığında çalışılarak incelenmiştir. MagA ile  $Pb^{2+}$  ve  $Cu^{2+}$  iyonlarının adsorpsiyonu ile ilgili zamana bağlı veriler Şekil 9.7 ve 9.8’de adsorpsiyon kapasitesi, Şekil 9.9 ve 9.10’da adsorpsiyon veriminin bir fonksiyonu olarak gösterilmektedir.



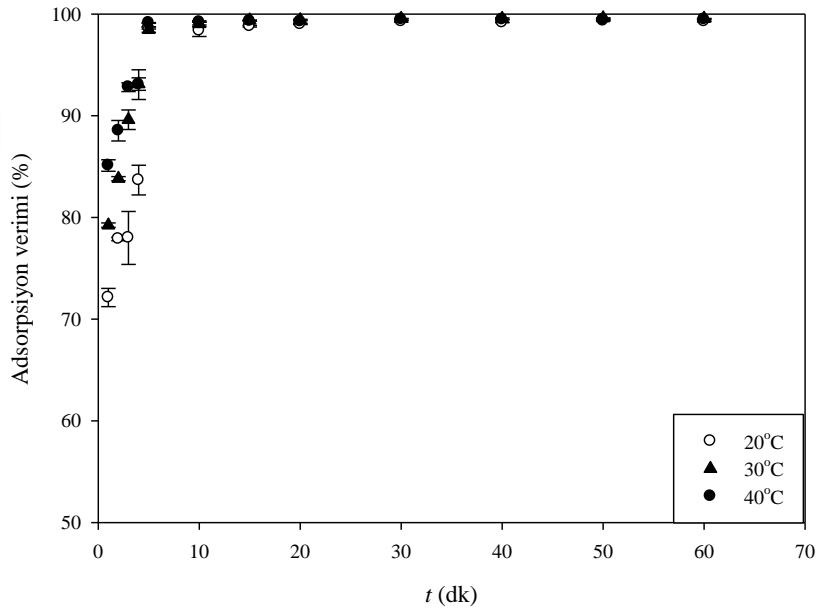
Şekil 9.7. Zamanın bir fonksiyonu olarak MagA ile  $Pb^{2+}$  adsorpsiyonu



Şekil 9.8. Zamanın bir fonksiyonu olarak MagA ile  $Cu^{2+}$  adsorpsiyonu



Şekil 9.9. MagA ile  $Pb^{2+}$  adsorpsiyon verimine temas süresinin etkisi



Şekil 9.10. MagA ile  $Cu^{2+}$  adsorpsiyon verimine temas süresinin etkisi

Şekillerden de görüldüğü gibi sıcaklığın, MagA ile  $Pb^{2+}$  ve  $Cu^{2+}$  adsorpsiyon verimi üzerinde önemli bir etkisi bulunmamaktadır. Diğer taraftan zamana bağlı veriler, her iki metal iyonu için de adsorpsiyon dengesinin kısa sayılabilecek sürelerde kurulduğunu göstermektedir.  $Pb^{2+}$  ve  $Cu^{2+}$  için denge süreleri sırasıyla 10 dk ve 5 dk olarak belirlenmiştir.

Adsorpsiyon sürecinin kontrol mekanizmasını ve dinamiğini araştırmak için elde edilen veriler Lagergren'in yalancı-birinci-derece kinetik modeli (Şekil 9.11 ve Şekil 9.14), yalancı-ikinci-derece kinetik modeli (Şekil 9.12 ve Şekil 9.15) ve tanecik içi difüzyon kinetik modeli (Şekil 9.13 ve Şekil 9.16) ile değerlendirilmiştir.

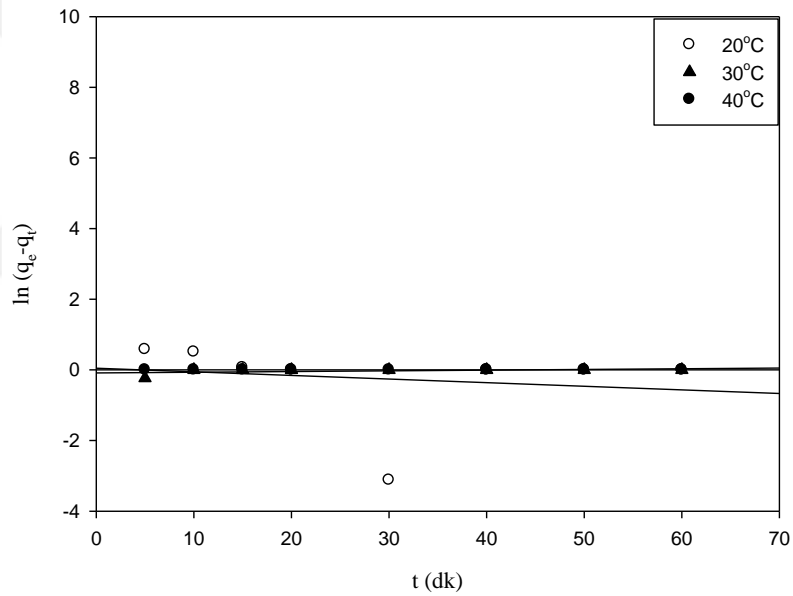
Yalancı-birinci-derece, yalancı-ikinci-derece kinetik ve tanecik içi difüzyon modellerine ait parametreler ve bu modellere ait  $R^2$  değerleri Çizelge 9.1'de sunulmaktadır.

**Çizelge 9.1.** MagA ile  $Pb^{2+}$  ve  $Cu^{2+}$  adsorpsiyonuna ait kinetik parametreler

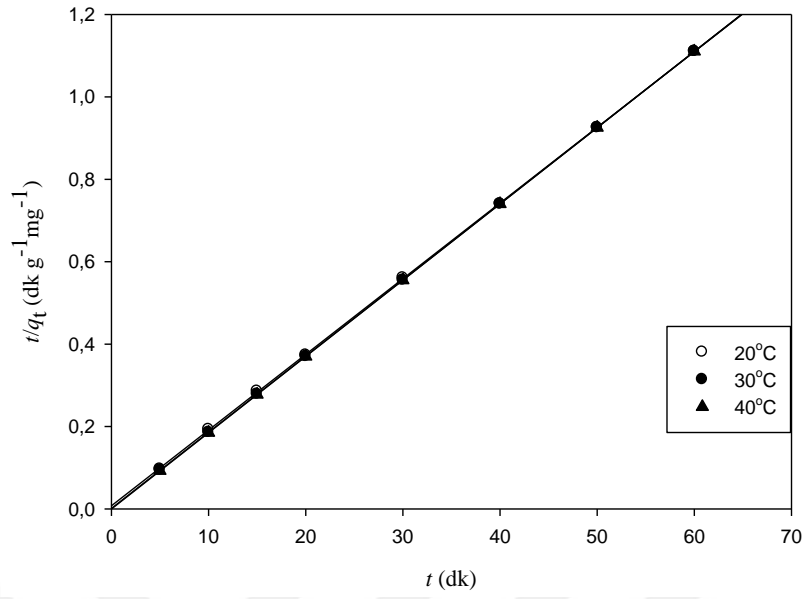
<b>Yalancı birinci derece</b>				
	<b>T</b>	<b>k<sub>1</sub></b>	<b>q<sub>e</sub></b>	<b>R<sub>1</sub><sup>2</sup></b>
	(°C)	(dk <sup>-1</sup> )	(mg g <sup>-1</sup> )	
<b>Pb<sup>2+</sup></b>	20	1,02×10 <sup>-2</sup>	1,05	0,03
	30	-0,02×10 <sup>-2</sup>	0,92	0,24
	40	0	1	0
<b>Cu<sup>2+</sup></b>	20	0,012	1,51	0,05
	30	-0,037	0,96	0,04
	40	-0,043	0,15	0,06
<b>Yalancı ikinci derece</b>				
	<b>T</b>	<b>k<sub>2</sub></b>	<b>q<sub>e</sub></b>	<b>R<sub>2</sub><sup>2</sup></b>
	(°C)	(g mg <sup>-1</sup> dk <sup>-1</sup> )	(mg g <sup>-1</sup> )	
<b>Pb<sup>2+</sup></b>	20	2,34×10 <sup>-4</sup>	55,55	0,999
	30	0,30×10 <sup>-4</sup>	54,11	0,999
	40	-0,50×10 <sup>-4</sup>	54,05	1
<b>Cu<sup>2+</sup></b>	20	1,45×10 <sup>-1</sup>	19,82	0,999
	30	3,38×10 <sup>-4</sup>	19,79	0,999
	40	5,78×10 <sup>-4</sup>	19,73	0,999
<b>Tanecik içi difüzyon</b>				
	<b>T</b>	<b>k<sub>p</sub></b>	<b>C</b>	<b>R<sub>p</sub><sup>2</sup></b>
	(°C)	(mg g <sup>-1</sup> dk <sup>-1/2</sup> )	(mg g <sup>-1</sup> )	
<b>Pb<sup>2+</sup></b>	20	0,47	50,8	0,871
	30	0,12	53,26	0,504
	40	1,24×10 <sup>-14</sup>	54,04	0,333
<b>Cu<sup>2+</sup></b>	20	0,59	16,15	0,569
	30	0,33	17,78	0,468
	40	0,2	18,52	0,453



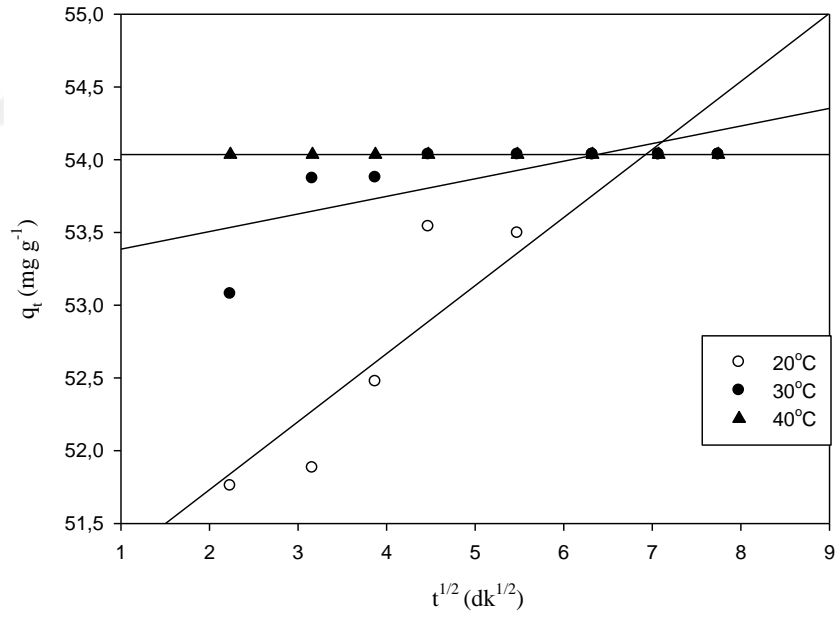
$Pb^{2+}$  ve  $Cu^{2+}$  adsorpsiyonu için Şekil 9.12 ve Şekil 9.15'te yalancı-ikinci-dereceden kinetik grafikleri verilmiştir. İncelenen kinetik modellerin  $R^2$  değerleri karşılaştırıldığında, MagA ile  $Pb^{2+}$  ve  $Cu^{2+}$  adsorpsiyonunun, 0,999  $R^2$  değeri ile yalancı-ikinci-dereceden kinetik modeline uyum sağladığı görülmektedir. Bunun yanında yalancı-ikinci-dereceden kinetik modelinden elde edilen adsorpsiyon kapasitesi değerleri de ( $Pb^{2+}$  için  $54,57 \text{ mg g}^{-1}$ ;  $Cu^{2+}$  için  $19,78 \text{ mg g}^{-1}$ ), deneysel olarak elde edilen denge adsorpsiyon kapasitesi değerleri ( $Pb^{2+}$  için  $53,82 \text{ mg g}^{-1}$ ;  $Cu^{2+}$  için  $19,56 \text{ mg g}^{-1}$ ) ile de uyumludur. Bu sonuçlar, MagA ile  $Pb^{2+}$  ve  $Cu^{2+}$  iyonlarının gideriminde kimyasal adsorpsiyonun etkin olabileceğini göstermektedir.



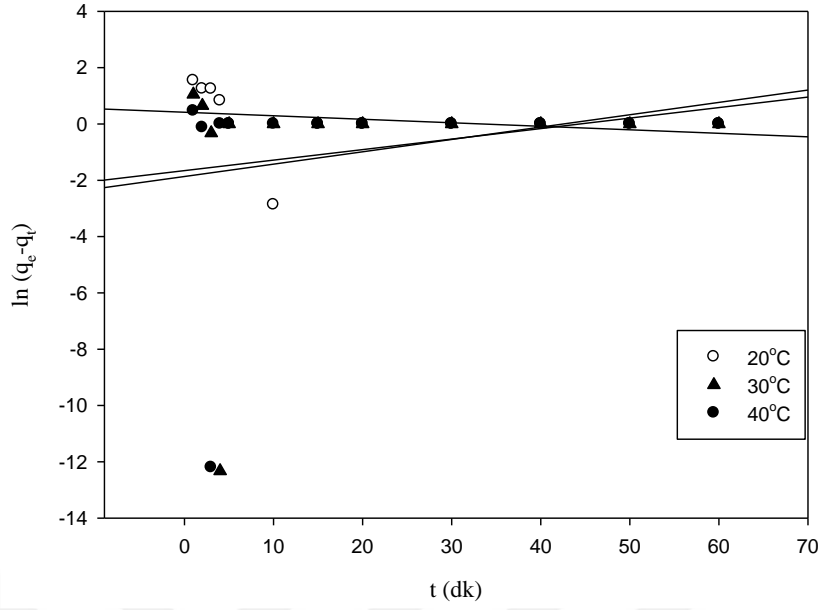
Şekil 9.11. MagA ile  $Pb^{2+}$  adsorpsiyonunun yalancı birinci dereceden kinetik grafiği



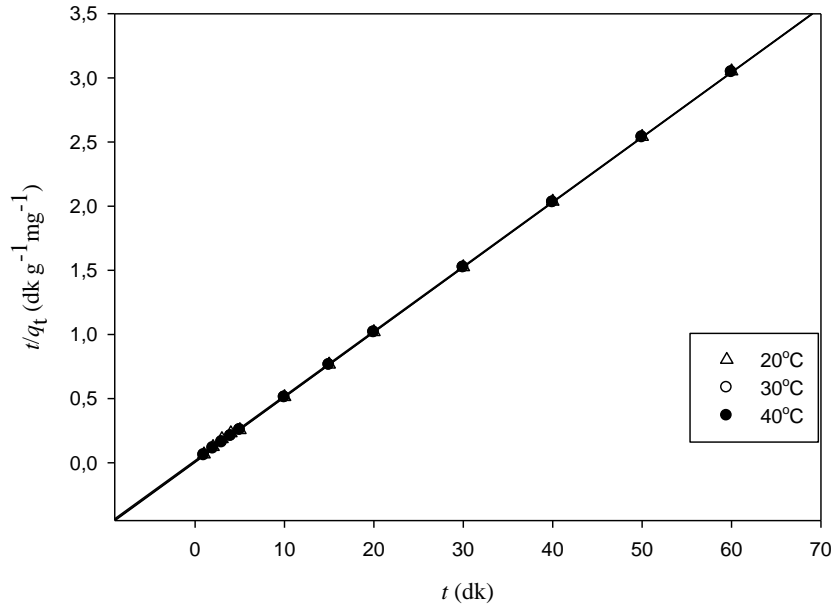
Şekil 9.12. MagA ile Pb<sup>2+</sup> adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden kinetik grafiği



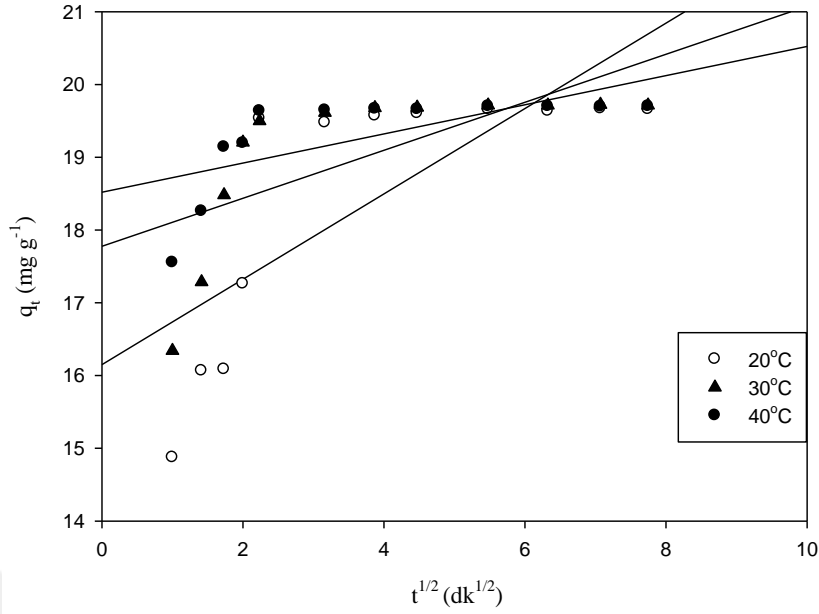
Şekil 9.13. MagA ile Pb<sup>2+</sup> adsorpsiyonunun tanecik içi difüzyon grafiği



Şekil 9.14. MagA ile  $\text{Cu}^{2+}$  adsorpsiyonunun yalancı birinci dereceden kinetik grafiği



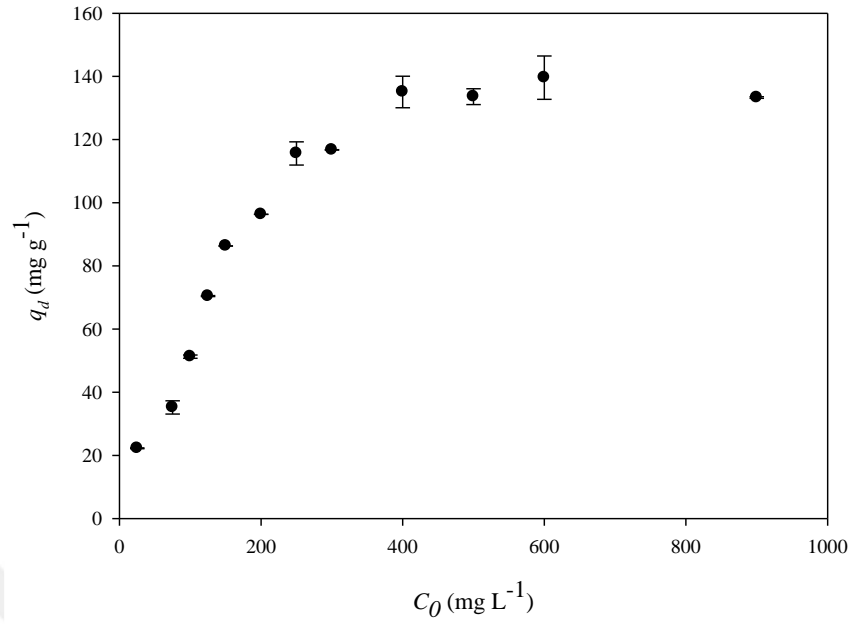
Şekil 9.15. MagA ile  $\text{Cu}^{2+}$  adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden kinetik grafiği



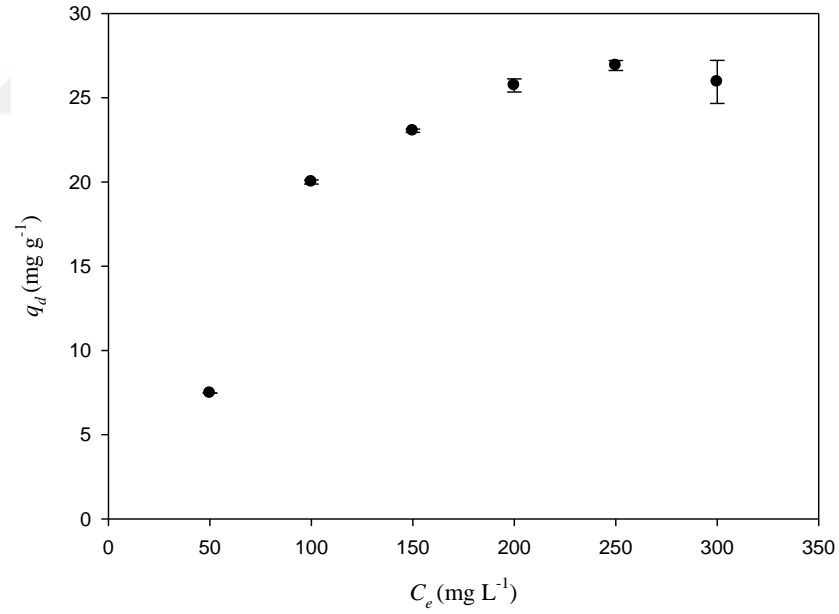
Şekil 9.16. MagA ile Cu<sup>2+</sup> adsorpsiyonunun tanecik içi difüzyon grafiği

#### 9.1.4. Adsorpsiyon İzotermi

MagA ile kesikli sistemde için Pb<sup>2+</sup> ve Cu<sup>2+</sup> adsorpsiyonu sırasıyla 25-900 mg g<sup>-1</sup> ve 50-300 mg g<sup>-1</sup> derişim aralığında incelenmiştir. Şekil 9.17 ve 9.18'de artan metal iyonu başlangıç derişimi ile MagA'in adsorpsiyon kapasitesindeki değişim görölmektedir.



Şekil 9.17. MagA ile Pb<sup>2+</sup> adsorpsiyonuna başlangıç Pb<sup>2+</sup> iyonu derişiminin etkisi



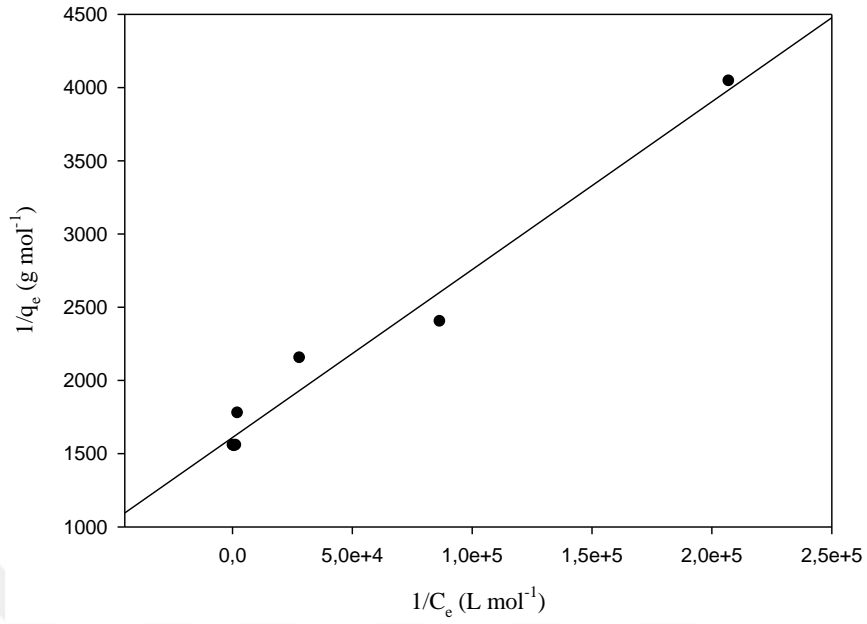
Şekil 9.18. MagA ile Cu<sup>2+</sup> adsorpsiyonuna başlangıç Cu<sup>2+</sup> iyonu derişiminin etkisi

İzoterm modellemeleri Langmuir (Şekil 9.19 ve 9.22), Freundlich (Şekil 9.20 ve 9.23) ve D-R izoterm eşitlikleri (Şekil 9.21 ve 9.24) ile yapılmış ve ilgili regresyon analizleri Çizelge 9.2'de verilmiştir.

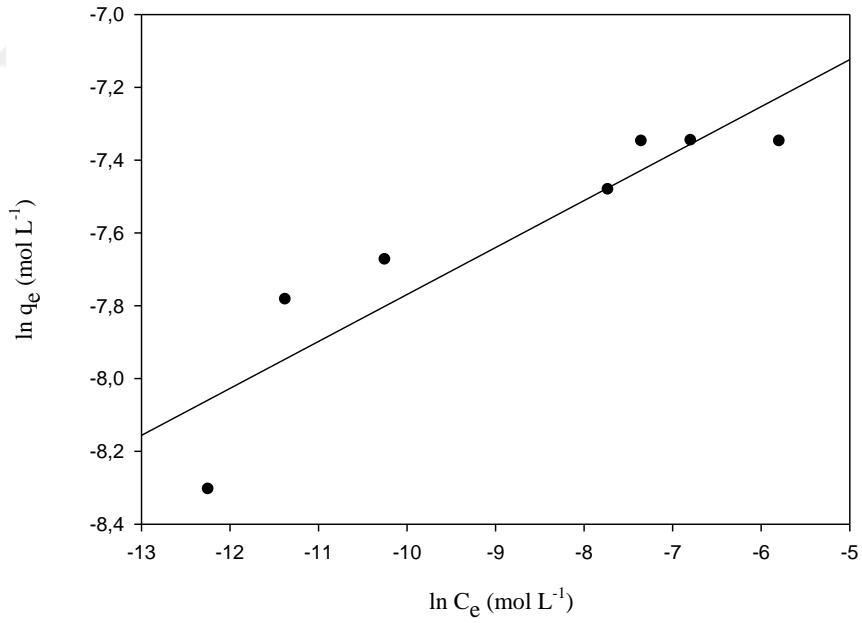
**Çizelge 9.2.** MagA ile Pb<sup>2+</sup> ve Cu<sup>2+</sup> adsorpsiyonuna ait izoterm parametreleri

<b>Langmuir izoterm modeli</b>				
	$q_{mak}$ (mol g <sup>-1</sup> )	$K_L$ (L mol <sup>-1</sup> )	$R^2_L$	$R_L$
Pb <sup>2+</sup>	6,206x10 <sup>-4</sup>	1,406x10 <sup>5</sup>	0,974	1,636x10 <sup>-3</sup>
Cu <sup>2+</sup>	4,081x10 <sup>-4</sup>	5,367x10 <sup>4</sup>	0,977	2,951x10 <sup>-3</sup>
<b>Freundlich izoterm modeli</b>				
	$n$	$K_F$ (L g <sup>-1</sup> )	$R^2_F$	
Pb <sup>2+</sup>	7,749	1,536x10 <sup>-3</sup>	0,832	
Cu <sup>2+</sup>	15,788	5,894x10 <sup>-4</sup>	0,852	
<b>Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modeli</b>				
	$q_{mak}$ (mol g <sup>-1</sup> )	$\beta$ (mol <sup>2</sup> kJ <sup>-2</sup> )	$R^2_{D-R}$	$E$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
Pb <sup>2+</sup>	8,991x10 <sup>-4</sup>	1,086x10 <sup>-3</sup>	0,874	21,453
Cu <sup>2+</sup>	4,690x10 <sup>-4</sup>	8,274x10 <sup>-4</sup>	0,88	24,583

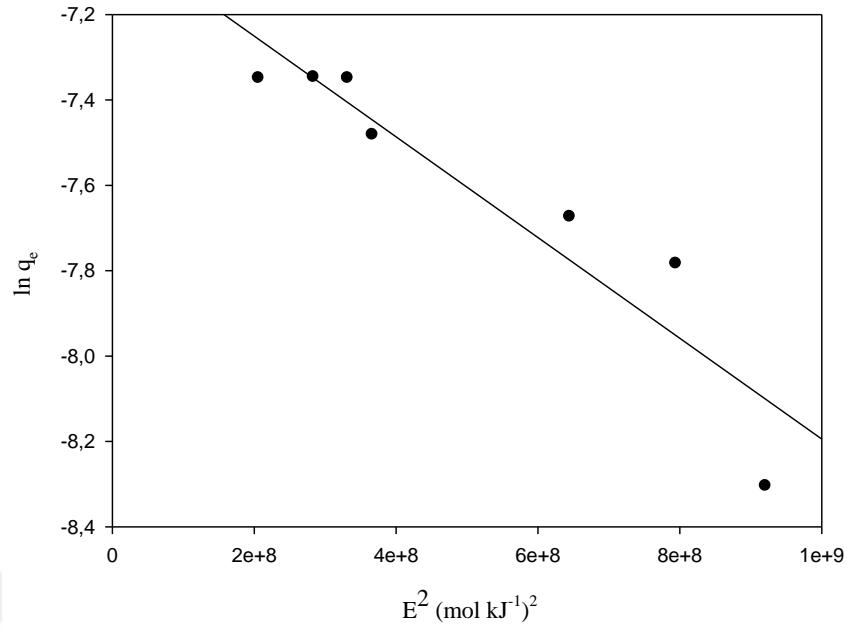
Çizelge 9.2'deki izoterm modellerinin  $R^2$  değerlerine bakıldığında, MagA ile Pb<sup>2+</sup> ve Cu<sup>2+</sup> adsorpsiyonu için Langmuir izoterminin en uygun model olduğunu söylemek mümkündür. İzoterm modellerine uygunluk sırası ise Langmuir > D-R > Freundlich şeklinde elde edilmiştir. Bu verilerden, MagA ile Pb<sup>2+</sup> ve Cu<sup>2+</sup> gideriminin tek tabakalı gerçekleştiğini söylemek mümkündür. MagA'nın maksimum tek tabakalı adsorpsiyon kapasitesi Pb<sup>2+</sup> için 6,206x10<sup>-4</sup> mol g<sup>-1</sup>, Cu<sup>2+</sup> için ise 4,081x10<sup>-4</sup> mol g<sup>-1</sup> olup, bu değerler deneysel olarak elde edilen değerler ile uyumludur. Freundlich modelinden elde edilen heterojenlik faktörü ( $n$ ) değerlerinin 1'den büyük olması adsorpsiyonun istemli olarak gerçekleştiğini desteklemektedir. Aynı zamanda, Dubinin-Radushkevich izoterm modelinden elde edilen  $E$  değerleri, Pb<sup>2+</sup> ve Cu<sup>2+</sup> için sırasıyla; 21,453 kJ mol<sup>-1</sup> ve 24,583 kJ mol<sup>-1</sup>'dir. Bu değerler, adsorpsiyon sürecinin kimyasal olduğunu desteklemektedir.



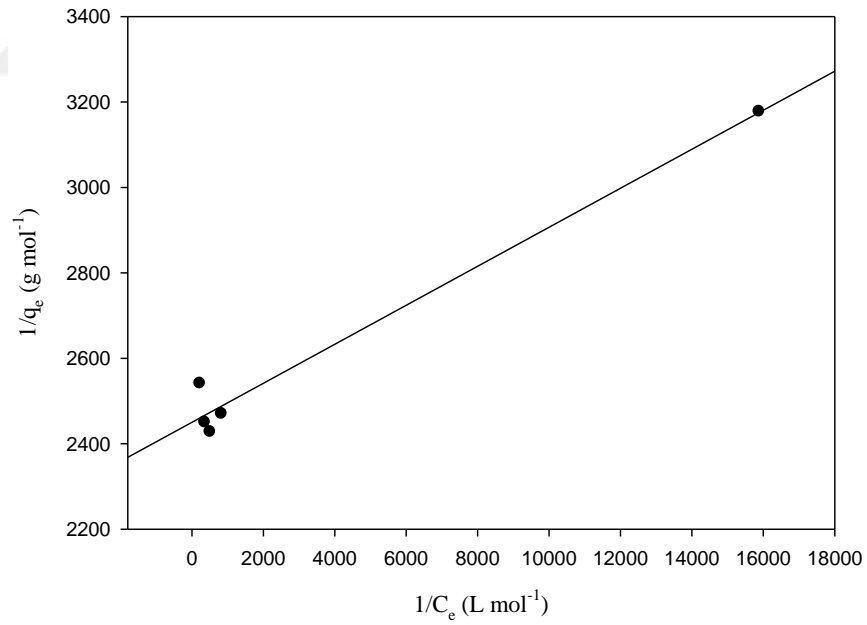
**Şekil 9.19.** Adsorban sistemi ile kesikli sistemde  $Pb^{2+}$  adsorpsiyonu için Langmuir izoterm grafiği



**Şekil 9.20.** Adsorban sistemi ile kesikli sistemde  $Pb^{2+}$  adsorpsiyonu için Freundlich izoterm grafiği

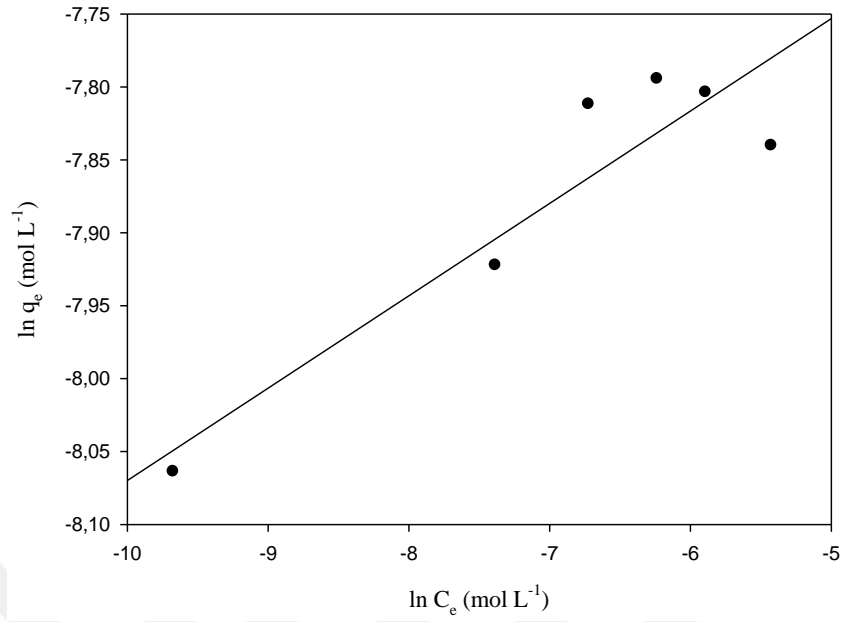


Şekil 9.21. Adsorban sistemi ile kesikli sistemde  $Pb^{2+}$  adsorpsiyonu için D-R izoterm grafiği

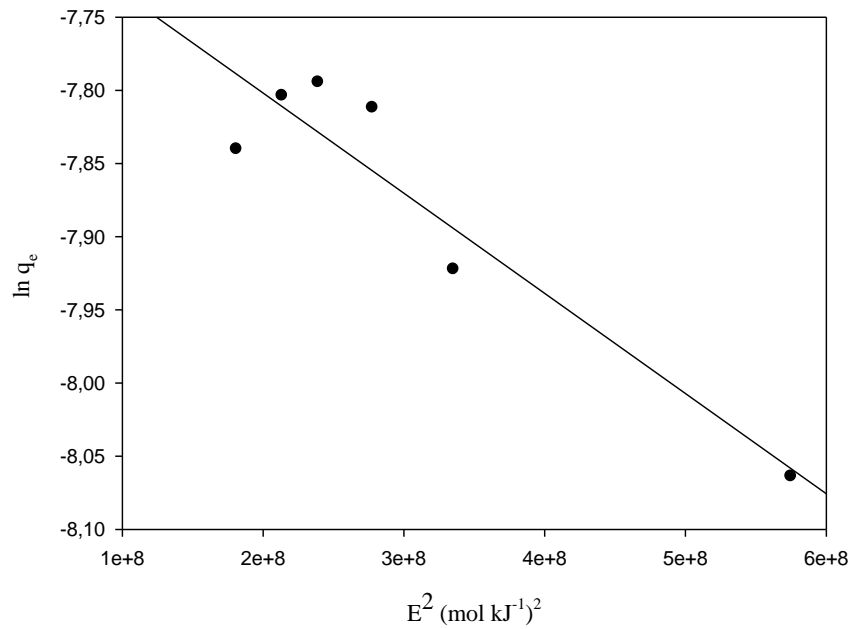


Şekil 9.22. Adsorban sistemi ile kesikli sistemde  $Cu^{2+}$  adsorpsiyonu için Langmuir izoterm grafiği





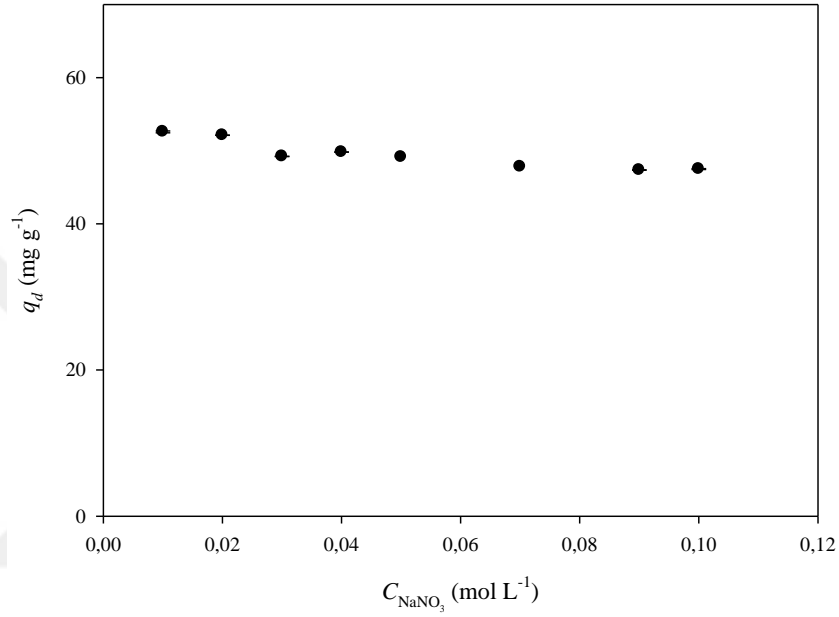
**Şekil 9.23.** Adsorban sistemi ile kesikli sistemde  $\text{Cu}^{2+}$  adsorpsiyonu için Freundlich izoterm grafiği



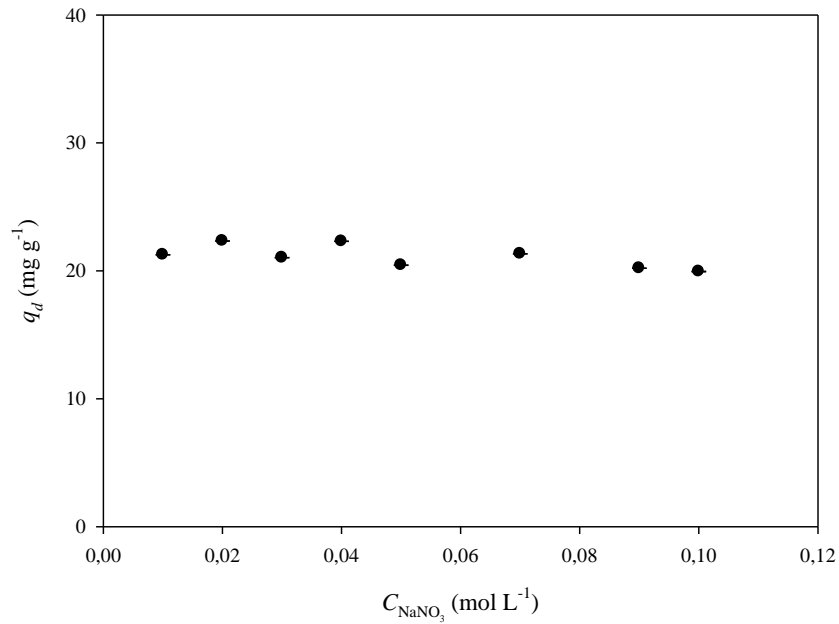
**Şekil 9.24.** Adsorban sistemi ile kesikli sistemde  $\text{Cu}^{2+}$  adsorpsiyonu için D-R izoterm grafiği

### 9.1.5. İyonik şiddet (tuz) etkisi

MagA ile  $\text{Cu}^{2+}$  ve  $\text{Pb}^{2+}$  adsorpsiyonuna iyonik şiddetin etkisi, kesikli sistem için daha önceden belirlenen optimum koşullarda araştırılmıştır. Bu amaçla, 0,01 M ile 0,1 M aralığında değişen derişimlerde  $\text{NaNO}_3$  ortama ilave edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 9.25 ve 9.26'da verilmiştir.



Şekil 9.25. MagA ile  $\text{Pb}^{2+}$  adsorpsiyonuna iyonik şiddetin etkisi

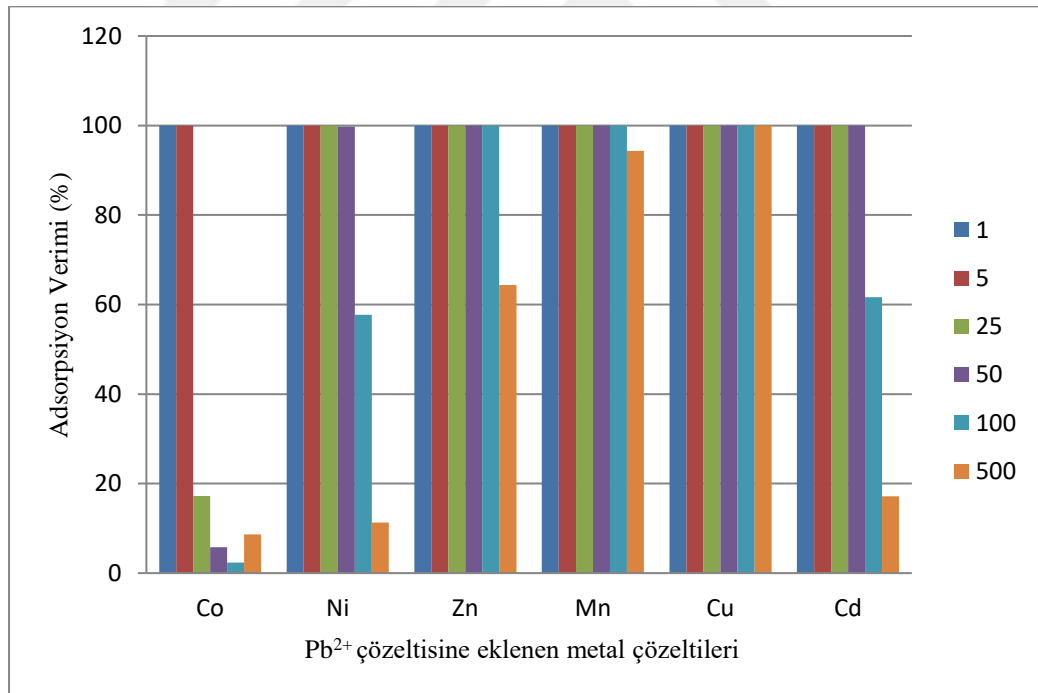


Şekil 9.26. MagA ile  $\text{Cu}^{2+}$  adsorpsiyonuna iyonik şiddetin etkisi

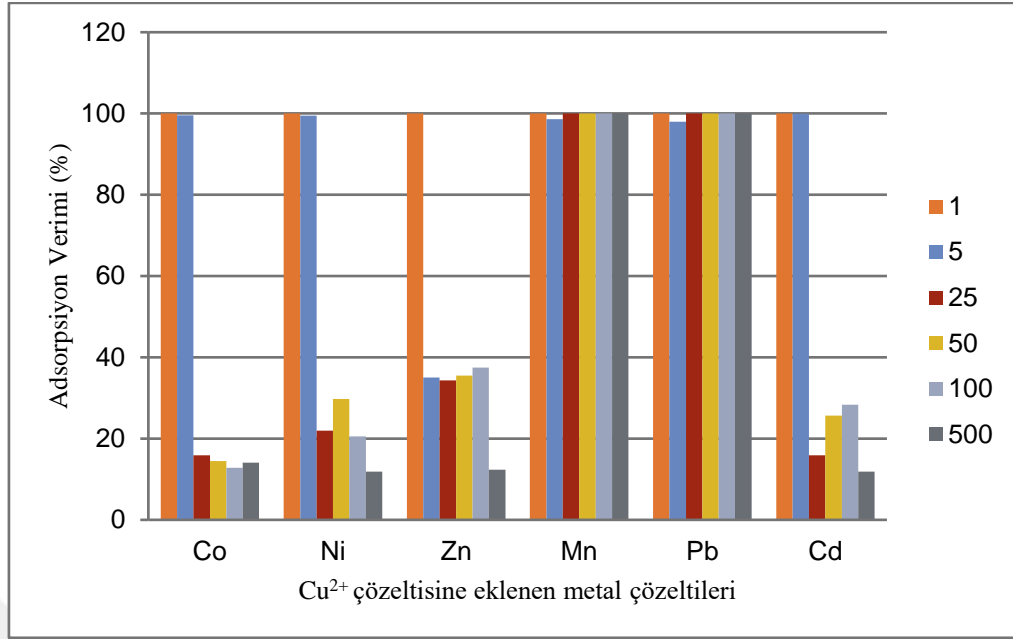
Ortamdaki  $\text{NaNO}_3$  derişimi 0,01 M'dan 0,1 M'a artırıldığında  $\text{Pb}^{2+}$  giderim kapasitesi % 52,57'den % 47,48'e,  $\text{Cu}^{2+}$  giderimi ise % 21,25'ten % 19,95'e düşmüştür. Bu verilerden, incelenen derişim aralığında, iyonik şiddetin MagA'in adsorpsiyon performansı üzerinde çok fazla etkili olmadığını söylemek mümkündür. Gerçek atıksu ortamlarının yüksek tuz içeriği dikkate alındığında bu durumun önemli bir avantaj olduğu düşünölmektedir.

### 9.1.6. Yabancı iyon etkisi

MagA'in  $\text{Pb}^{2+}$  ve  $\text{Cu}^{2+}$  adsorpsiyon verimine diğer metal iyonlarının etkisini incelemek amacıyla, her birinden 1, 5, 25, 50, 100 ve 500'er  $\text{mg L}^{-1}$  içerecek şekilde  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  ve  $\text{Pb}^{2+}$  metal iyonlarından oluşan 2'li karışım çözeltileri hazırlanmıştır. Daha önce belirlenen optimum koşullarda MagA ile  $\text{Pb}^{2+}$  ve  $\text{Cu}^{2+}$  adsorpsiyonu incelenmiş ve sonuçlar Şekil 9.27 ve 9.28'de verilmiştir.



Şekil 9.27. MagA ile  $\text{Pb}^{2+}$  adsorpsiyon verimine yabancı iyon etkisi



**Şekil 9.28.** MagA ile Cu<sup>2+</sup> adsorpsiyon verimine yabancı iyon etkisi

Şekil 9.27 ve 9.28'deki sonuçlara göre, diğer metal iyonlarının derişimi 1 mg L<sup>-1</sup>'den 500 mg L<sup>-1</sup>'ye arttırıldığında Pb<sup>2+</sup> ve Cu<sup>2+</sup> adsorpsiyon veriminin tüm karışımlarda azaldığı görülmüştür. Şekil 9.27'de Pb<sup>2+</sup> adsorpsiyon verimi Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> ve Cd<sup>2+</sup> iyonlarının 500 mg L<sup>-1</sup> derişiminde bulunduğu ikili karışımlarında sırasıyla % 91,33; % 88,71; % 35,63; % 5,69 ve % 82,87 azalırken, aynı derişimde Mn<sup>2+</sup> iyonu varlığında adsorpsiyon veriminde herhangi bir değişiklik gözlenmemiştir. Cu<sup>2+</sup> adsorpsiyon verimleri ise ikili karışımlar da sırasıyla % 85,92; % 88,17; % 87,69; % 97,98 ve % 88,16 oranında azalmıştır. Mn<sup>2+</sup> iyonunun varlığı Cu<sup>2+</sup> adsorpsiyonu üzerinde de etkili olmamıştır. İkili metal iyonu varlığında adsorpsiyon verimlerindeki bu azalma, sorban yüzeyindeki fonksiyonel gruplara bağlanmak için metal iyonlarının birbiri ile rekabet etmesinden kaynaklanmaktadır. Benzer sonuçlar literatürde de rapor edilmiştir (Liu vd., 2019; Ronda vd., 2012; Padmanabam, M., 1983).

### 9.1.7. Atıksu uygulamaları

Kesikli sistemde gerçek atıksu ortamında MagA ile Pb<sup>2+</sup> ve Cu<sup>2+</sup> adsorpsiyon performansı incelenmiştir. Bu çalışmalarda kullanılan gerçek atıksu, bir fabrikanın metal işleme ünitesinden temin edilmiştir. Atıksuyun metal içeriği AAS yöntemi kullanılarak belirlenmiş ve Cd<sup>2+</sup>: 0,71 mg L<sup>-1</sup>; Mn<sup>2+</sup>: 0,21 mg L<sup>-1</sup>; K<sup>+</sup>: 10 mg L<sup>-1</sup>; Ca<sup>2+</sup>:187,3 mg L<sup>-1</sup> ve

$Mg^{2+}$ : 35,44 mg L<sup>-1</sup> olarak belirlenmiştir. Gerçek atıksu ile gerçekleştirilen çalışmalarda,  $Pb^{2+}$  ve  $Cu^{2+}$  iyonlarının derişimi 100 mg L<sup>-1</sup> olacak şekilde ortama bu iyonlardan ilave edilmiştir.

**Çizelge 9.3.** Gerçek atıksu ortamında MagA ile  $Pb^{2+}$  ve  $Cu^{2+}$  adsorpsiyonu

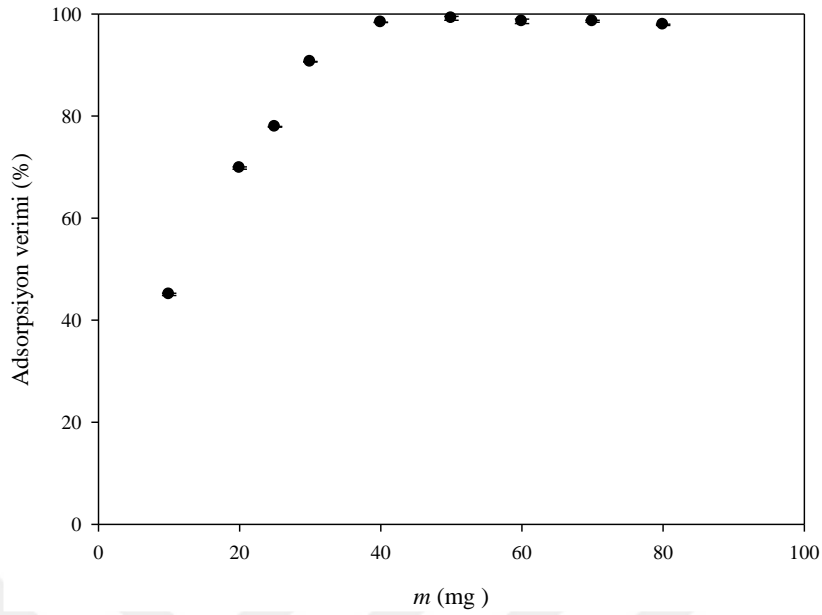
	<b>Adsorban miktarı (g)</b>	<b>Adsorpsiyon verimi (%)</b>	<b>q<sub>d</sub> (mg g<sup>-1</sup>)</b>
<b>Pb<sup>2+</sup></b>	0,05	90,09	31,82
<b>Cu<sup>2+</sup></b>	0,12	97,49	16,27

Çizelge 9.3 incelendiğinde, gerçek atıksu ortamında her iki metal iyonu için de adsorpsiyon verimlerinin neredeyse hiç değişmediği, yüksek adsorpsiyon verimlerinin elde edildiği görülmüştür. Atıksu ortamındaki diğer bileşenler,  $Pb^{2+}$  ve  $Cu^{2+}$  adsorpsiyonunu etkilememektedir. Bu durum, gerçek atıksulardaki  $Pb^{2+}$  ve  $Cu^{2+}$  iyonlarının MagA ile adsorpsiyon veriminde herhangi bir düşüş olmadan yüksek verimle ortamdan giderilebileceğini ortaya koyduğundan, çalışmanın en önemli avantajlarından biridir.

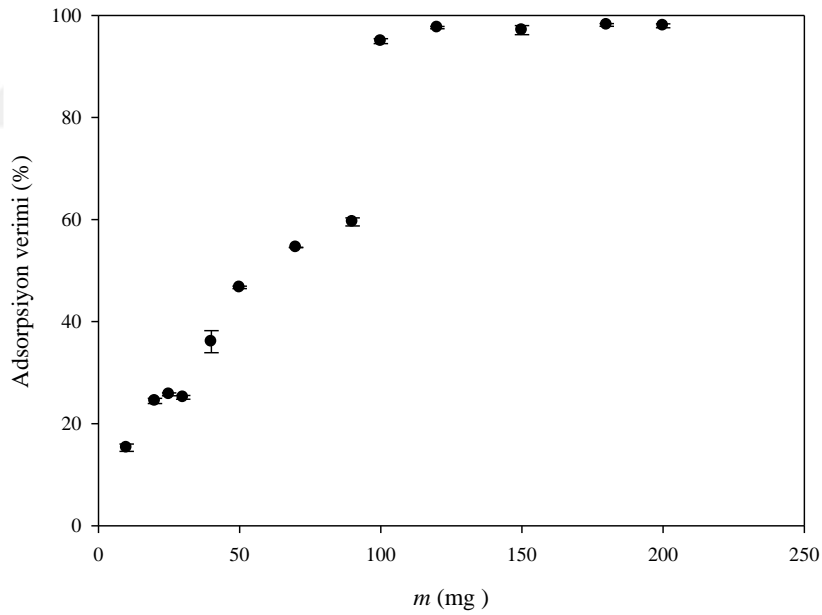
## 9.2. MagA ile Sürekli Sistemde $Pb^{2+}$ ve $Cu^{2+}$ Adsorpsiyonu

### 9.2.1. Adsorban miktarının etkisi

Kolona doldurulan adsorban miktarı 10 – 200 mg aralığında değiştirilerek, sürekli sistemde  $Pb^{2+}$  ve  $Cu^{2+}$  adsorpsiyonu incelenmiştir. Bu amaçla, 100 mg L<sup>-1</sup>  $Pb^{2+}$  ve  $Cu^{2+}$  çözeltileri 1,0 mL dk<sup>-1</sup> akış hızında 11 mm iç çaplı kolondan geçirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 9.29 ve 9.30'de sunulmuştur.



**Şekil 9.29.** MagA ile sürekli sistemde  $Pb^{2+}$  adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi



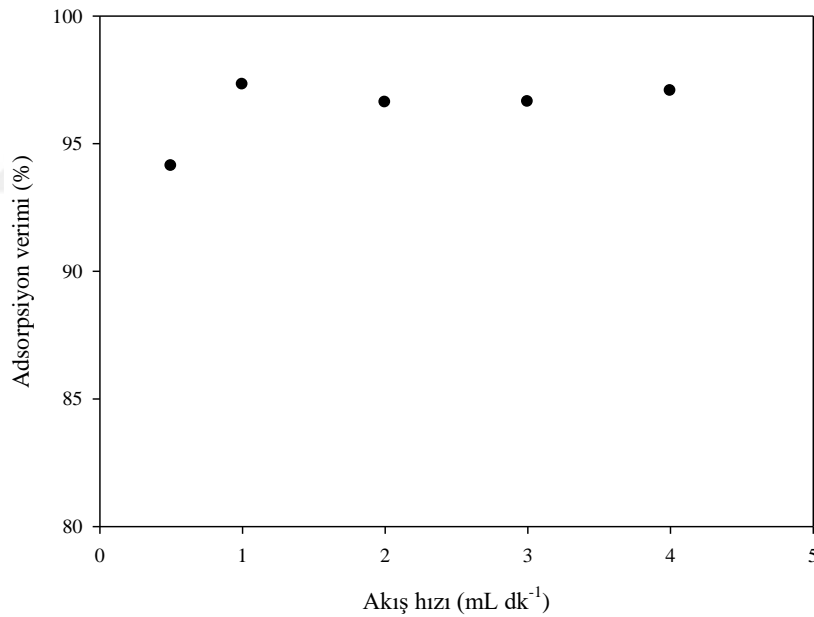
**Şekil 9.30.** MagA ile sürekli sistemde  $Cu^{2+}$  adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi

MagA miktarı arttıkça, kolonun yatak yüksekliği arttığından  $Pb^{2+}$  ve  $Cu^{2+}$  çözeltileri ile temas süresi artmakta ve böylece yüksek metal giderim verimine ulaşılmaktadır. Kolondaki adsorban miktarı 10 mg'dan 40 mg'a çıktığında, MagA'in  $Pb^{2+}$  adsorpsiyon verimi % 45,06'dan % 98,35'e ulaşmıştır.  $Cu^{2+}$  adsorpsiyonunda ise MagA miktarı 10 mg'dan 100 mg'a arttırıldığında, adsorpsiyon veriminde % 15,29'dan % 94,96'ya artış

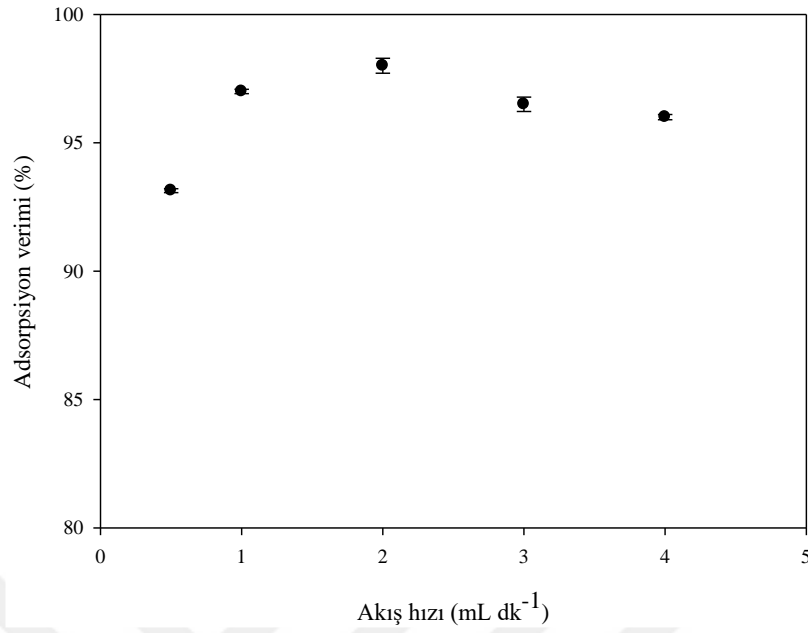
gözlenmiştir. Daha büyük miktarlarda MagA kullanımı, adsorban metal yüzeyinin  $Pb^{2+}$  ve  $Cu^{2+}$  iyonları ile doygunluğa ulaşması sonucunda adsorpsiyon veriminde herhangi bir değişikliğe neden olmamıştır ( $p>0,05$ ).

### 9.2.2. Akış hızının etkisi

Sürekli sistemde adsorpsiyon çalışmalarında, sorbat çözeltisinin akış hızı adsorpsiyon performansını etkileyen önemli bir parametredir. Bu nedenle, akış hızı  $0,5-4$   $mL\ dk^{-1}$  aralığında değiştirilerek, MagA ile  $Pb^{2+}$  ve  $Cu^{2+}$  adsorpsiyonuna akış hızının etkisi değerlendirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 9.31 ve 9.32’de gösterilmiştir. Her iki metal iyonu içinde akış hızı  $0,5\ mL\ dk^{-1}$ ’den  $1\ mL\ dk^{-1}$ ’ya çıkarıldığında adsorpsiyon veriminde az da olsa artış gözlenmiştir. Daha yüksek akış hızlarında ise önemli bir değişiklik söz konusu olmamıştır.



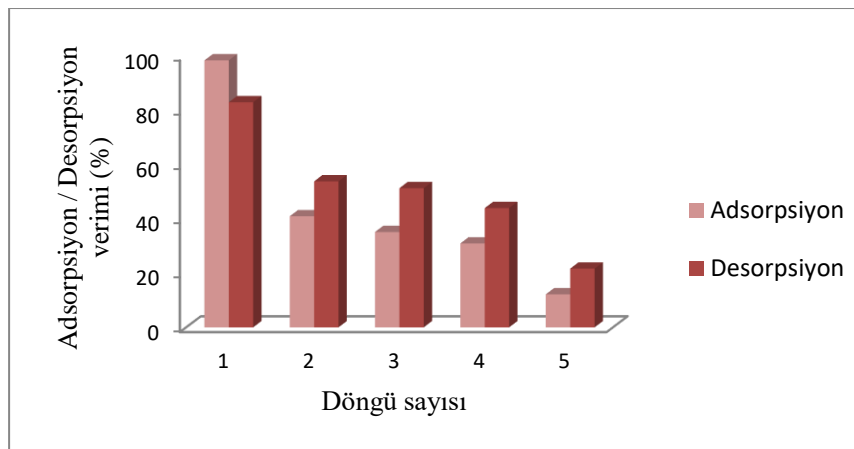
**Şekil 9.31.** MagA ile sürekli sistemde  $Pb^{2+}$  adsorpsiyonuna akış hızının etkisi



Şekil 9.32. MagA ile sürekli sistemde Cu<sup>2+</sup> adsorpsiyonuna akış hızının etkisi

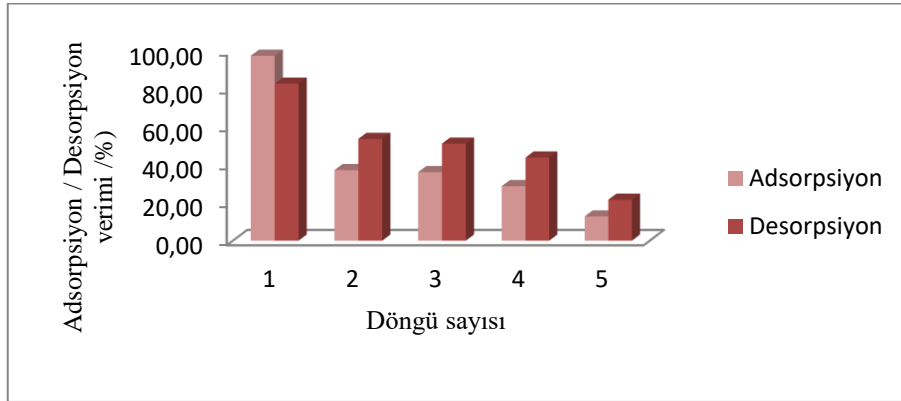
### 9.2.3. Desorpsiyon çalışması

MagA'nın Pb<sup>2+</sup> ve Cu<sup>2+</sup> adsorpsiyonundan sonra, desorpsiyon ve tekrar kullanılabilirlik performansı çeşitli geri alma çözeltileri kullanılarak incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 9.33, 9.34, 9.35, 9.36, 9.37, 9.38, 9.39, 9.40, 9.41, 9.42, 9.43, 9.44, 9.45, 9.46'da sunulmuştur.

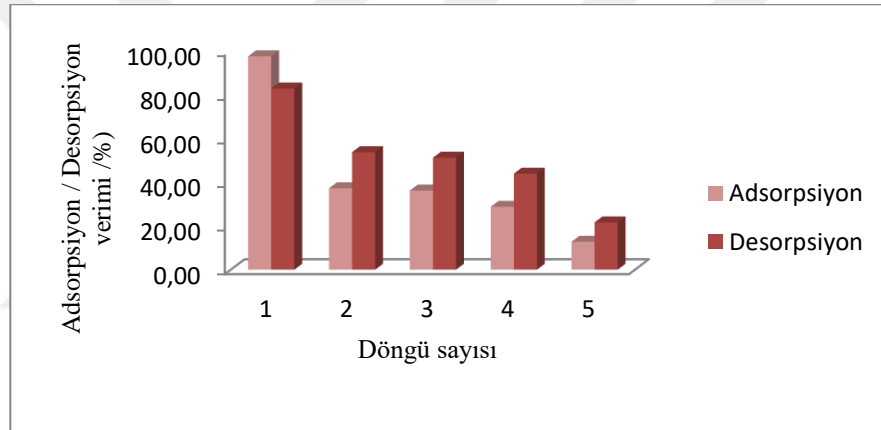


Şekil 9.33. MagA ile Pb<sup>2+</sup> adsorpsiyonu için 0,01 M HCl ile adsorpsiyon/desorpsiyon döngüsü

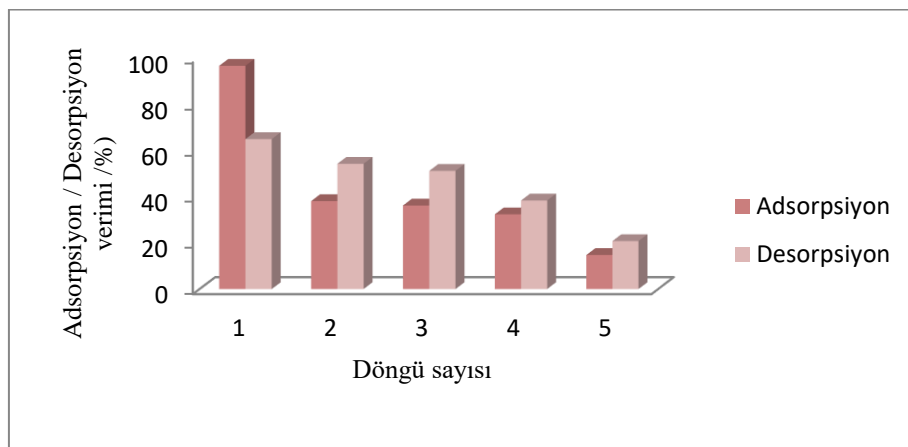




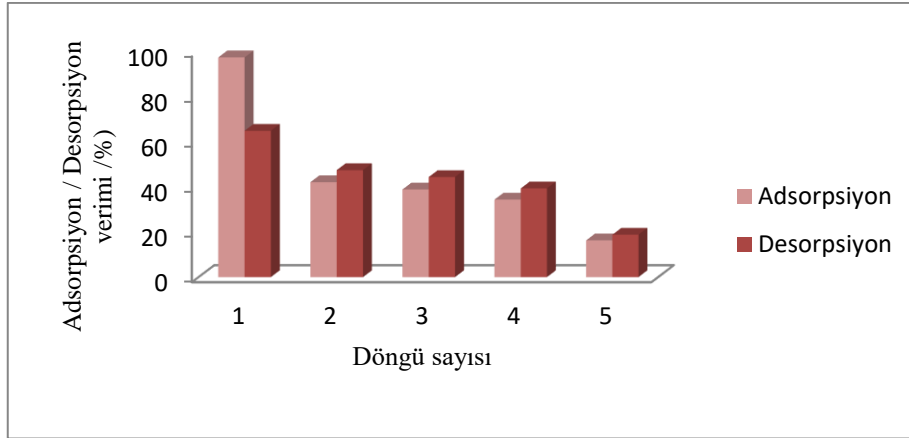
**Şekil 9.34.** MagA ile  $Pb^{2+}$  adsorpsiyonu için 0,05 M HCl ile adsorpsiyon/desorpsiyon döngüsü



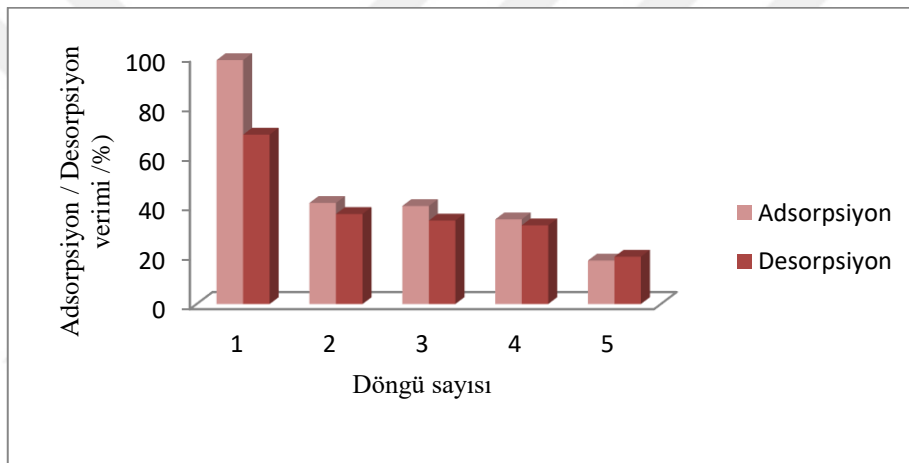
**Şekil 9.35.** MagA ile  $Pb^{2+}$  adsorpsiyonu için 0,1 M HCl ile adsorpsiyon/desorpsiyon döngüsü



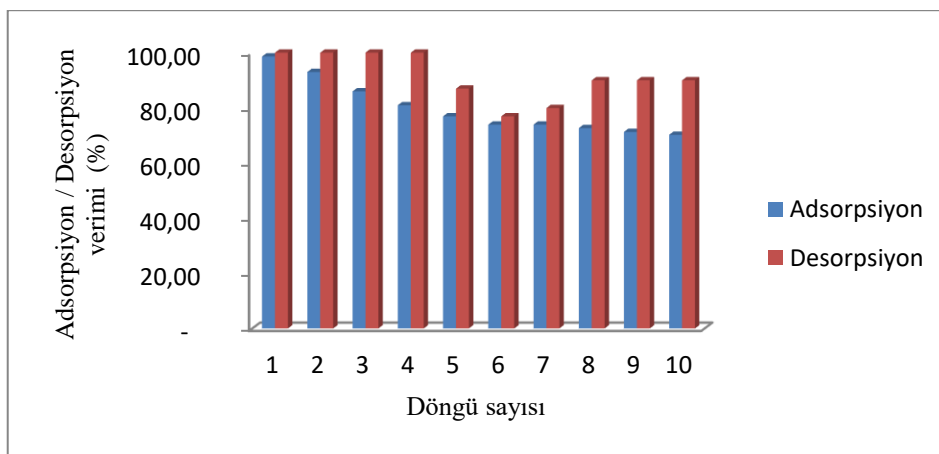
**Şekil 9.36.** MagA ile  $Pb^{2+}$  adsorpsiyonu için 0,01 M EDTA (pH=8,0) ile adsorpsiyon/desorpsiyon döngüsü



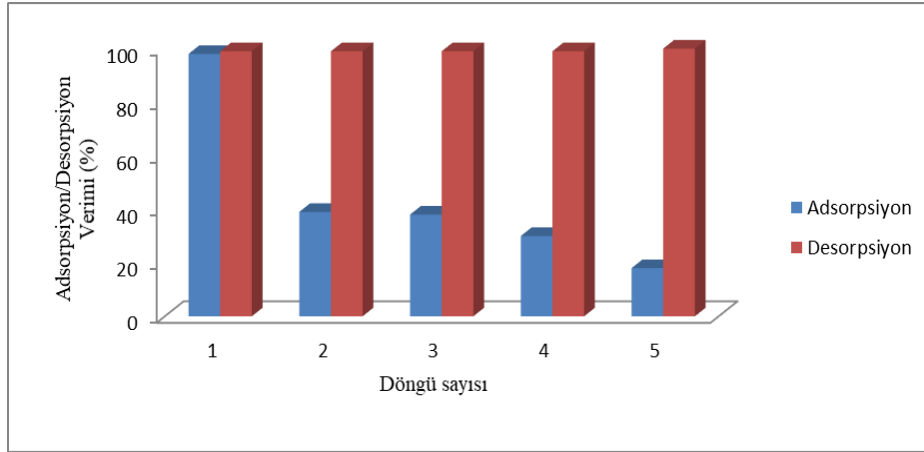
**Şekil 9.37.** MagA ile  $Pb^{2+}$  adsorpsiyonu için 0,05 M EDTA (pH=8,0) ile adsorpsiyon/desorpsiyon döngüsü



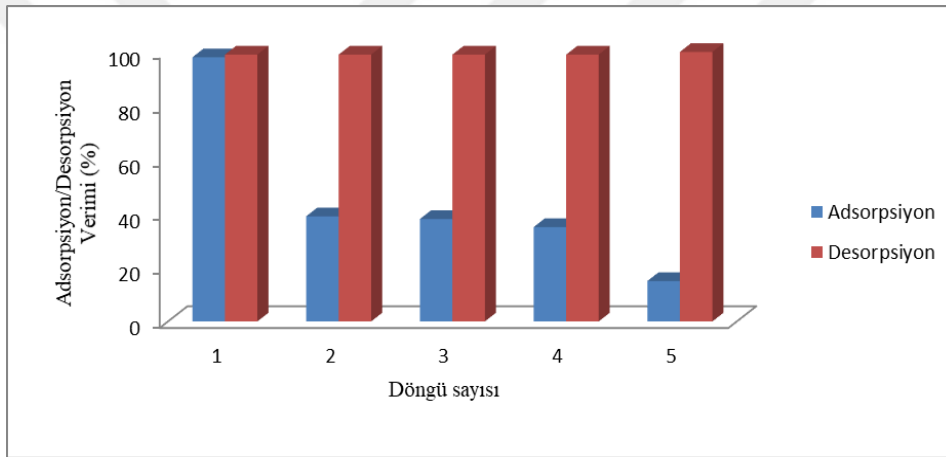
**Şekil 9.38.** MagA ile  $Pb^{2+}$  adsorpsiyonu için 0,1 M EDTA (pH=8,0) ile adsorpsiyon/desorpsiyon döngüsü



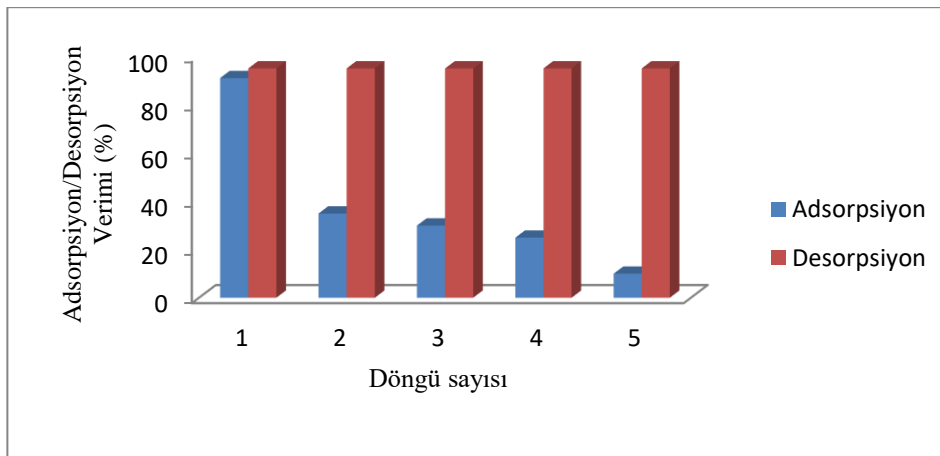
**Şekil 9.39.** MagA ile  $Pb^{2+}$  adsorpsiyonu için 0,1 M EDTA (pH=3,6) ile adsorpsiyon/desorpsiyon döngüsü



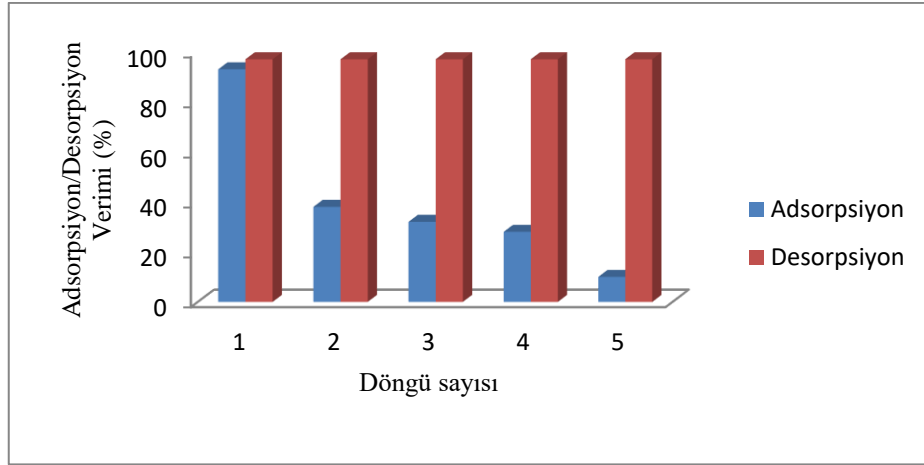
**Şekil 9.40.** MagA ile  $\text{Cu}^{2+}$  adsorpsiyonu için 0,01 M HCl ile adsorpsiyon/desorpsiyon döngüsü



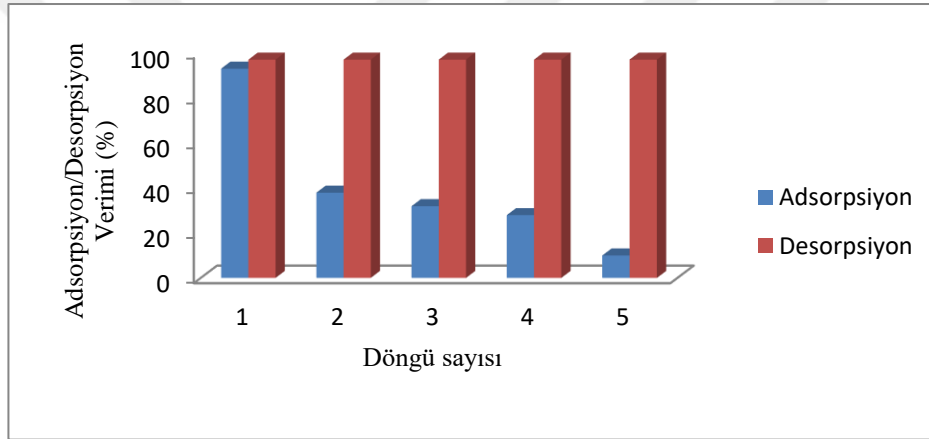
**Şekil 9.41.** MagA ile  $\text{Cu}^{2+}$  adsorpsiyonu için 0,05 M HCl ile adsorpsiyon/desorpsiyon döngüsü



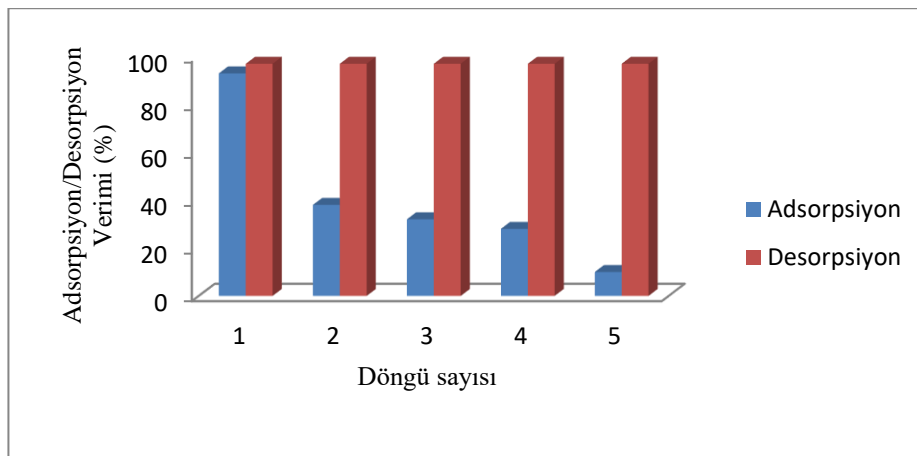
**Şekil 9.42.** MagA ile  $\text{Cu}^{2+}$  adsorpsiyonu için 0,1 M HCl ile adsorpsiyon/desorpsiyon döngüsü



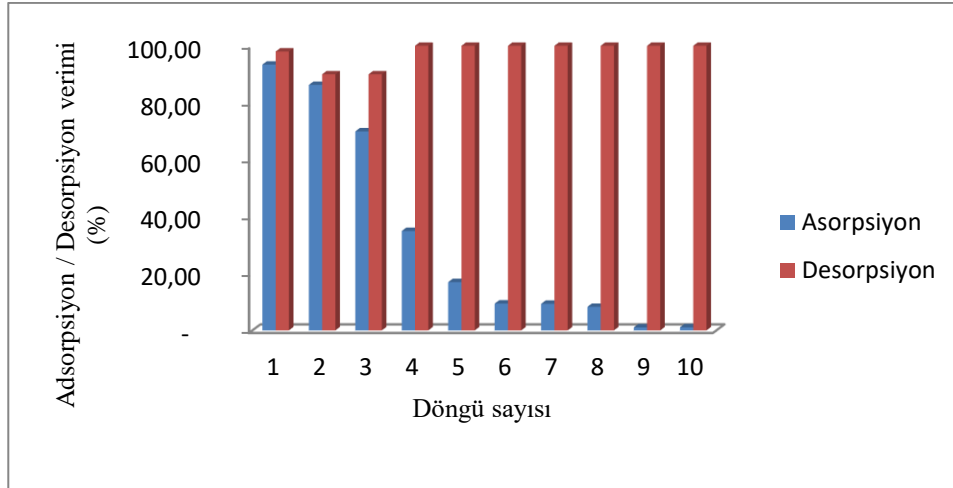
**Şekil 9.43.** MagA ile  $\text{Cu}^{2+}$  adsorpsiyonu için 0,01 M EDTA (pH=8,0) ile adsorpsiyon/desorpsiyon döngüsü



**Şekil 9.44.** MagA ile  $\text{Cu}^{2+}$  adsorpsiyonu için 0,05 M EDTA (pH=8,0) ile adsorpsiyon/desorpsiyon döngüsü



**Şekil 9.45.** MagA ile  $\text{Cu}^{2+}$  adsorpsiyonu için 0,01 M EDTA (pH=8,0) ile adsorpsiyon/desorpsiyon döngüsü



**Şekil 9.46.** MagA ile  $\text{Cu}^{2+}$  adsorpsiyonu için 0,01 M EDTA (pH=3,6) ile adsorpsiyon/desorpsiyon döngüsü

Şekil 9.33, 9.34, 9.35, 9.36, 9.37, ve 9.38’de  $\text{Pb}^{2+}$  için, Şekil 9.40, 9.41, 9.42, 9.43, 9.44 ve 9.45’te  $\text{Cu}^{2+}$  için adsorpsiyon/desorpsiyon döngüleri incelendiğinde, MagA ile her iki metal iyonunun 5 döngü boyunca adsorpsiyon verimlerinde düşüş gözlenmiş, 5. döngüden sonra,  $\text{Pb}^{2+}$  adsorpsiyon verimi % 18,  $\text{Cu}^{2+}$  adsorpsiyon verimi ise % 10 olarak kaydedilmiştir. Her iki metal iyonu için hem HCl hem de EDTA’nın 3 farklı derişimi kullanılarak gerçekleştirilen desorpsiyon işlemlerinde  $\text{Pb}^{2+}$  için % 20,  $\text{Cu}^{2+}$  için ise % 100 verim elde edilmiştir.

Şekil 9.40, 9.41, 9.42, 9.43, 9.44 ve 9.45’te MagA ile  $\text{Cu}^{2+}$  adsorpsiyonu için adsorpsiyon-desorpsiyon döngüleri incelenmiştir. 5 tur sonunda MagA’in adsorpsiyon verimlerinde yaklaşık % 90 düşüş olduğu, desorpsiyon verimlerinin ise % 100’ e yakın değerlerde olduğu görülmüştür. Şekil 9.39 ve 9.46; 0,1 M EDTA’nın pH değeri 3.6’da sabit tutulduğunda,  $\text{Pb}^{2+}$  iyonları için MagA’nın 10 döngü sonunda adsorpsiyon veriminde yaklaşık % 30,  $\text{Cu}^{2+}$  iyonları için ise, % 90 oranında azalma olduğu görülmüştür. Desorpsiyon verimlerinin ise değişmediği, 10. döngünün sonunda bile % 100’ e yakın olduğu belirlenmiştir.

### 9.3. Adsorban Karakterizasyonu

Çalışmada hazırlanan adsorbanların karakterizasyonu BET, DTA/TG, VSM, IR ve SEM/EDS analizleri ile gerçekleştirilmiştir.

#### 9.3.1. BET yüzey alanı ölçümü

DA ve MagA için BET yüzey alanı ve gözenek boyut analizi sonuçları aşağıdaki çizelgede verilmiştir.

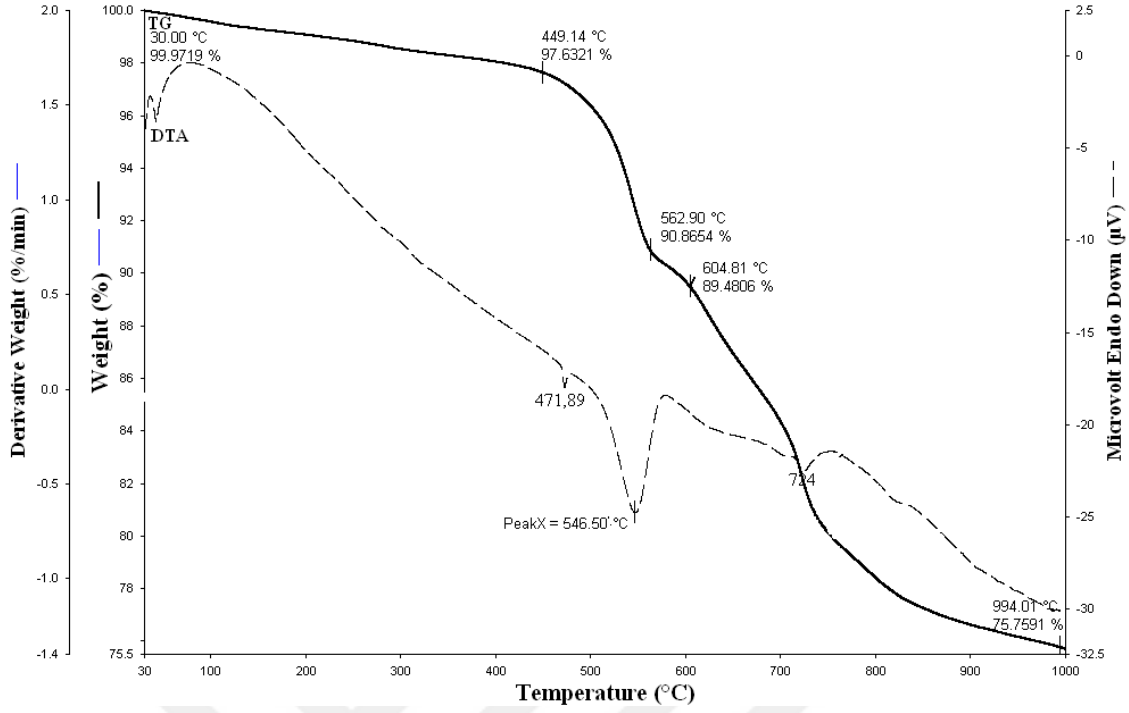
**Çizelge 9.4.** DA ve MagA için BET yüzey alanı analiz sonuçları

Adsorban	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	V <sub>mikro</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	V <sub>toplam</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	Ortalama gözenek çapı (Å)
DA	7,08	2,83x10 <sup>-3</sup>	2,59x10 <sup>-2</sup>	146
MagA	42,29	1,62x10 <sup>-2</sup>	8,84x10 <sup>-2</sup>	83,64

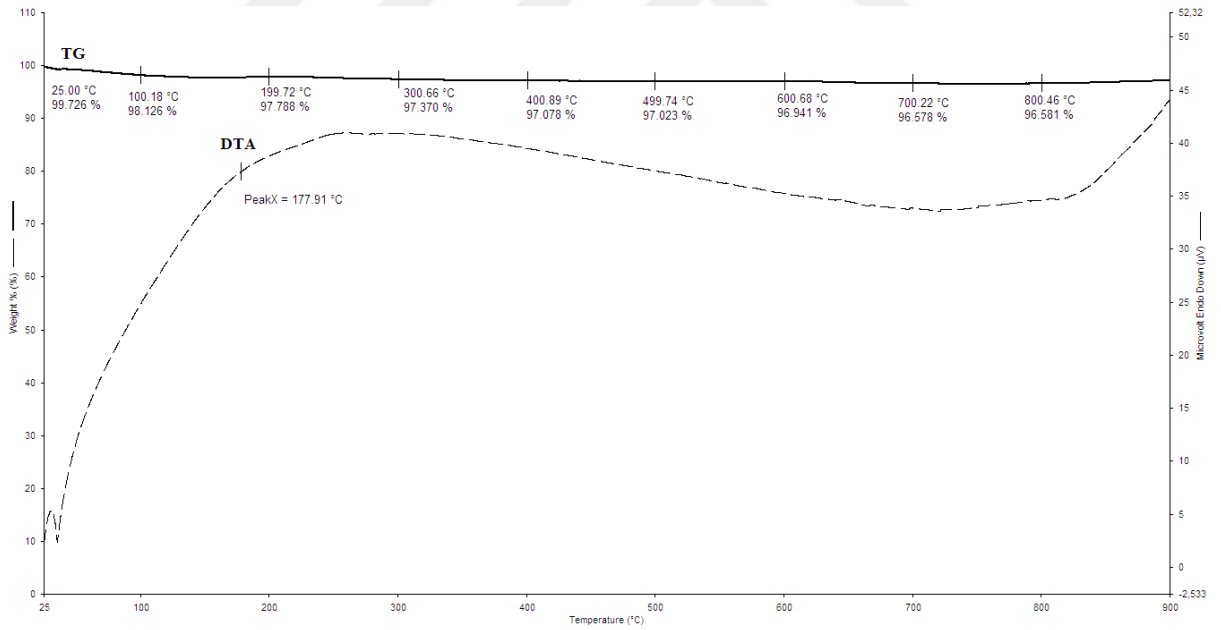
Çizelge 9.4'deki veriler incelendiğinde, alünit mineraline manyetik özellik kazandırıldıktan sonra spesifik yüzey alanında yaklaşık 6 katlık artış gözlenmiştir. Ayrıca, MagA'in mikrogözenek ve toplam gözenek hacminin DA'e göre daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Bu bulgular, MagA'in DA'e göre daha fazla Pb<sup>2+</sup> ve Cu<sup>2+</sup> uzaklaştırma potansiyelini desteklemektedir. Diğer taraftan, ortalama gözenek çapındaki azalmanın adsorpsiyon performansı üzerine herhangi olumsuz bir etkisi gözlenmemiştir.

#### 9.3.2. DTA/TG analizi

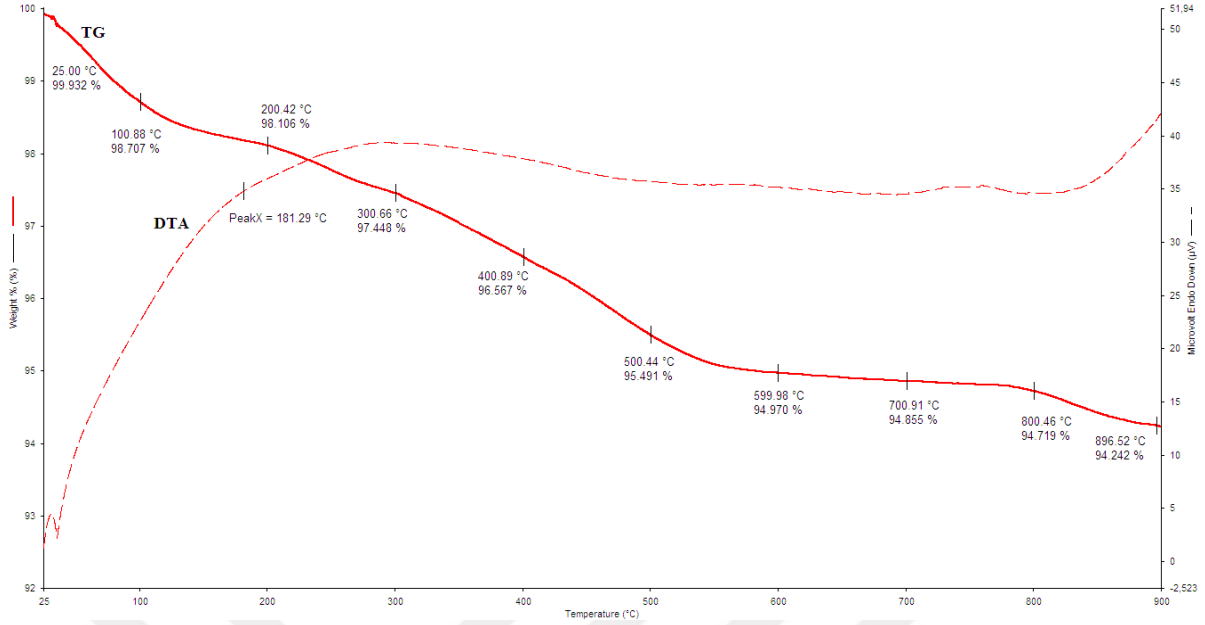
DA, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ve MagA'in termal özellikleri DTA ve TG analizleri ile incelenmiş olup, elde edilen eğriler sırasıyla Şekil 9.47, Şekil 9.48 ve Şekil 9.49'da verilmiştir.



Şekil 9.47. DA'e ait DTA\TG eğrileri



Şekil 9.48. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>'e ait DTA\TG eğrileri

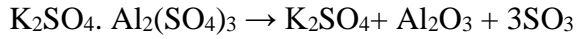


Şekil 9.49. MagA'ye ait DTA\TG eğrileri

DA DTA eğrisi incelendiğinde; 450-600 °C sıcaklık aralığında aşağıdaki bozunma reaksiyonu gereği bir endotermik pik gözlenmektedir.



Bu reaksiyon sonucu TG eğrisinde % 6,77 oranında kütle kaybı söz konusudur. İkinci aşamada ise 700-900 °C aralığında  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 'ün bozunma reaksiyonu sonucu yaklaşık % 13 oranında  $\text{SO}_3$  gazı açığa çıkmıştır. Bu reaksiyona ait endotermik pik DTA eğrisinde aynı sıcaklık aralığında gözlenmektedir.

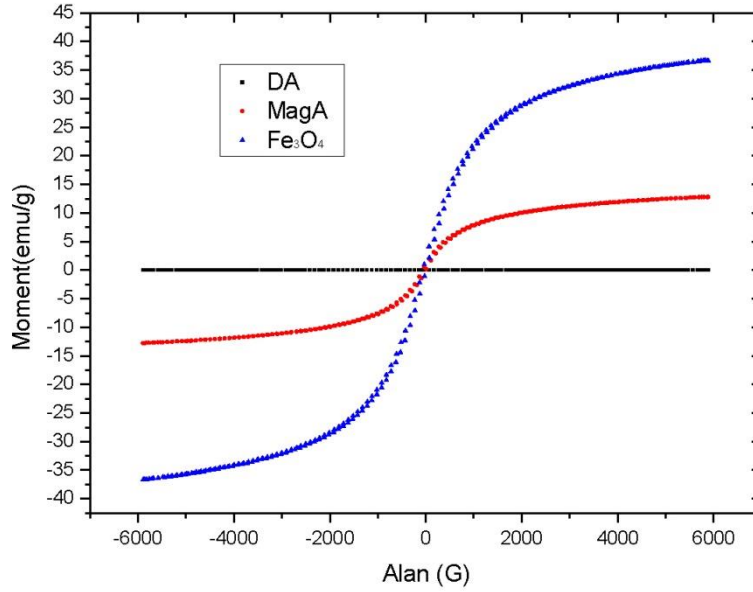


Şekil 9.48, 20-900 °C  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  yapısında herhangi bir termal bozunma söz konusu olmadığını açıkça göstermektedir. Bu durum, Şekil 9.47'deki endotermik piklerin MagA'in DTA\TG eğrilerinde (Şekil 9.49) ortaya çıktığı görülmektedir.



### 9.3.3. VSM analizi

DA, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ve MagA'nın manyetik özellikleri VSM ile incelenmiştir. Manyetik alan duyarlılıkları, Şekil 9.50'de elde edilen emu mıknatıslanma değerleri yardımıyla kıyaslanmıştır.



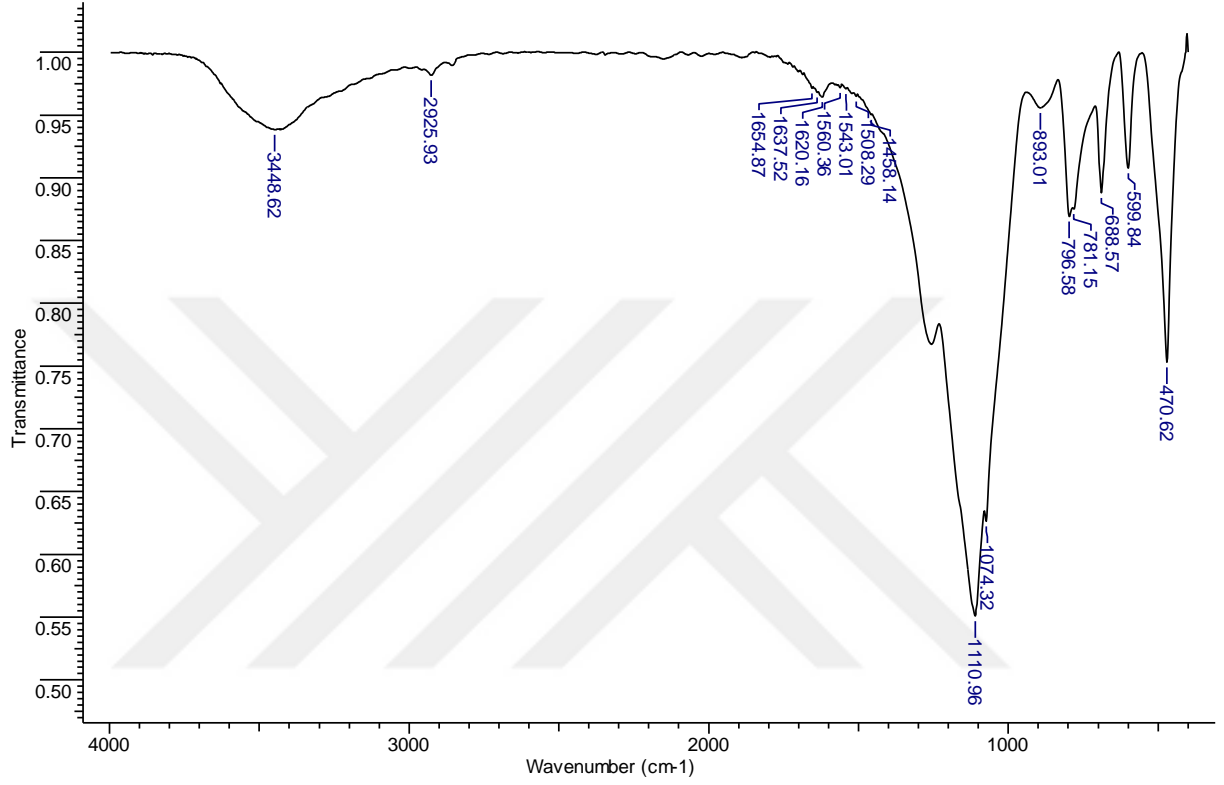
Şekil 9.50. DA, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ve MagA için histerezis eğrileri

Örneklerin histeresiz eğrileri incelendiğinde Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>'in doyum magnetizasyon değeri  $m_s=36 \text{ emu g}^{-1}$  ölçülürken, MagA için bu değer  $m_s=10 \text{ emu g}^{-1}$ 'a düşmüştür. Ancak, DA gibi hiç manyetik özelliğe sahip olmayan bir adsorbana manyetik özellik kazandırıldığı görülmektedir. Yapılan deneyler esnasında da MagA iyi derecede mıknatıslanma özelliği göstermiştir.

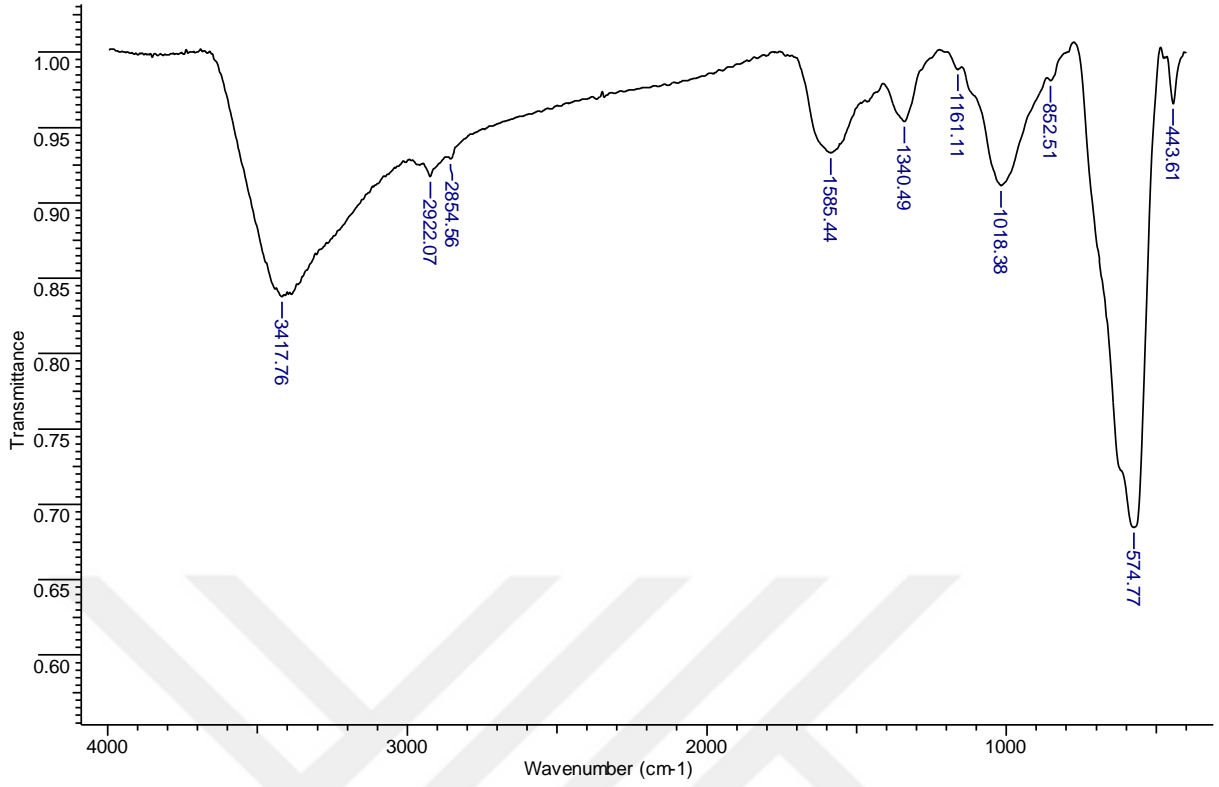
### 9.3.4. IR analizleri

Çalışmada kullanılan adsorban yüzeyindeki fonksiyonel grupların belirlenmesi amacıyla DA, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ve MagA'nın IR spektrumları alınmıştır. DA'nın IR spektrumunda (Şekil 9.51) 3435 cm<sup>-1</sup>'deki pik (Al)O-H gerilme titreşimine aittir. 1076 ve 1110 cm<sup>-1</sup>'deki adsorpsiyon bantları ise, simetrik ve asimetrik Al-OH eğilme titreşimlerini tanımlamaktadır. 794 cm<sup>-1</sup> 'deki pik tetrahedral [AlO<sub>4</sub>] yapısındaki Al-O gerilme titreşiminin bir göstergesi iken, oktahedral [AlO<sub>6</sub>] yapısındaki Al-O eğilme titreşimine ait pikler 601-690 cm<sup>-1</sup> 'de

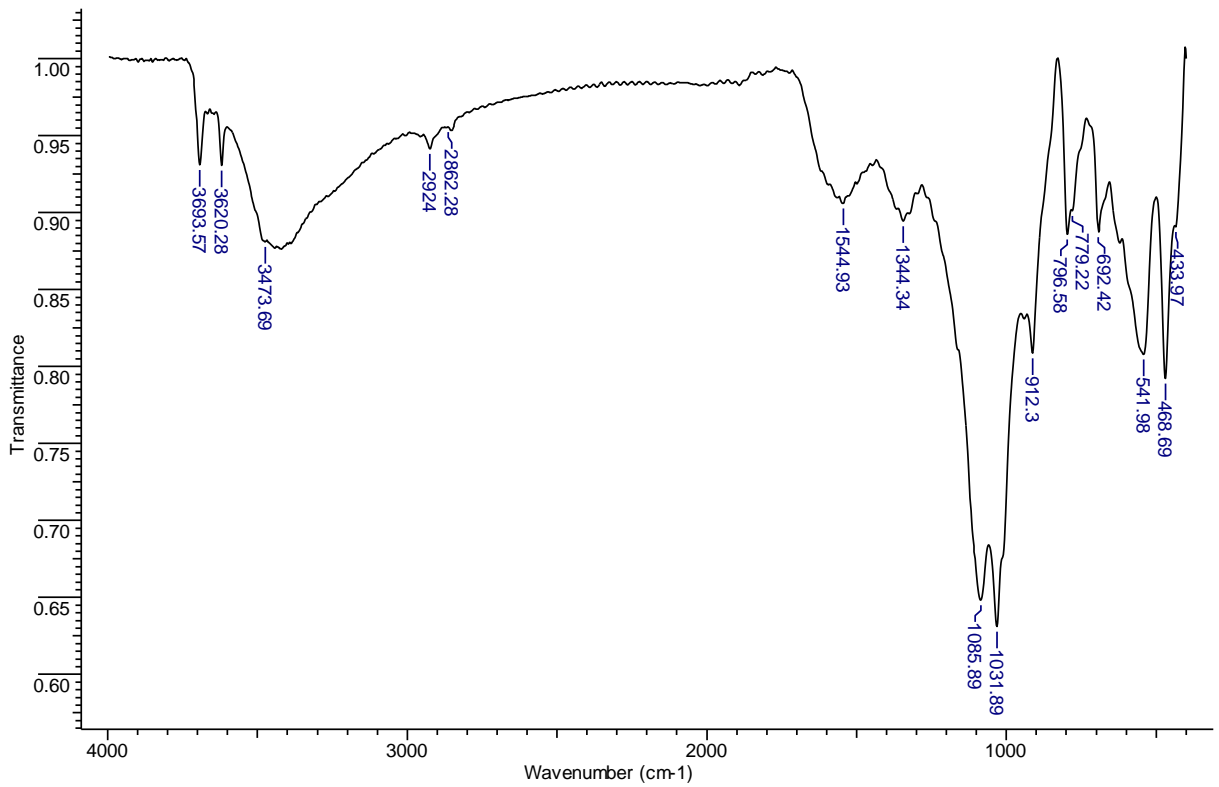
gözlenmiştir.  $\sim 1200 \text{ cm}^{-1}$  'deki absorpsiyon bandı, tetrahedral  $\text{SO}_4$  grubundaki S-O bağının eğilme titreşiminden kaynaklanmaktadır.



Şekil 9.51. DA'e ait IR spektrumu



Şekil 9.52. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>'e ait IR spektrumu

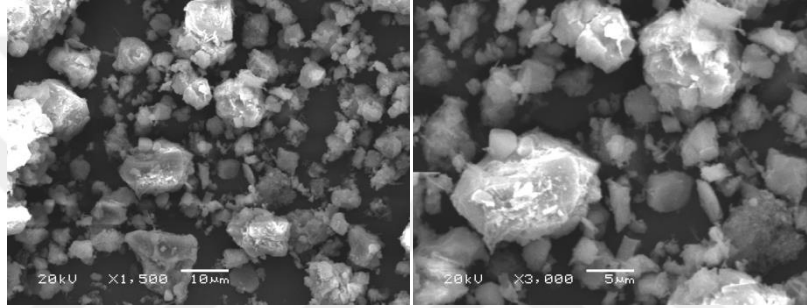


Şekil 9.53. MagA'e ait IR spektrumu

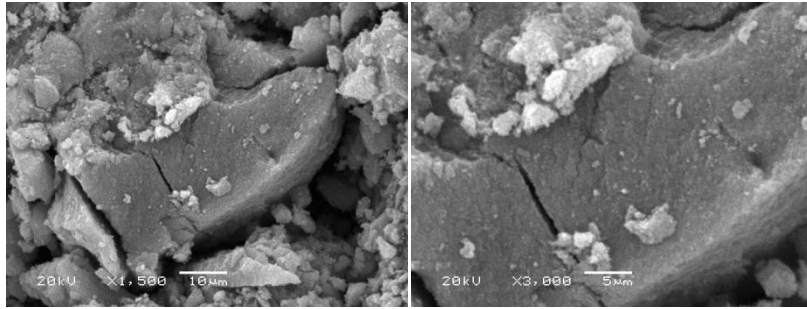
IR spektrumları karşılaştırıldığında, MagA'ye ait spektrumda (Şekil 9.53)  $541\text{ cm}^{-1}$ 'de ortaya çıkan absorpsiyon piki, DA'nın IR spektrumunda gözlenmemektedir. Bu pik Fe-O gerilme titreşimine (Şekil 9.52) aittir ve alünit yapısına katıldığına bir göstergesidir.

### 9.3.5. SEM Analizleri

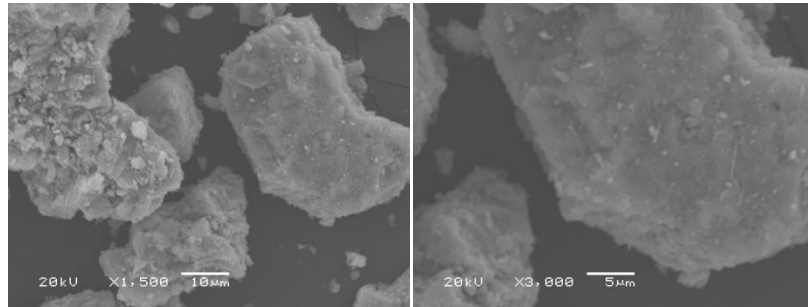
Şekil 9.54, 9.55 ve 9.56'da sırasıyla DA,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ve MagA'ye ait SEM görüntüleri verilmiştir. DA'nın gözenekli ve düzensiz yapısının,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 'ün yapıya katılması ile MagA görüntüsünde daha düzenli hale dönüştüğü görülmektedir.



Şekil 9.54. DA'ye ait SEM görüntüsü



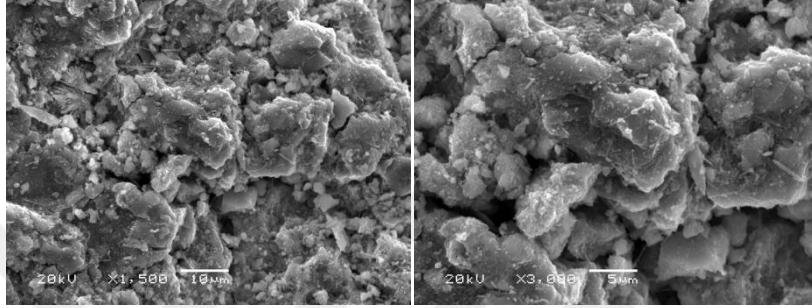
Şekil 9.55.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 'e ait SEM görüntüsü



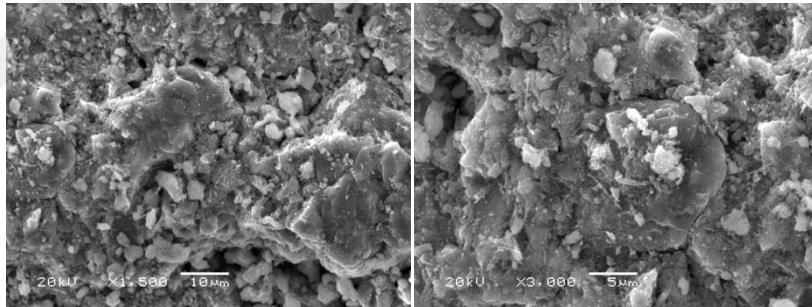
Şekil 9.56. MagA'ye ait SEM görüntüsü

Şekiller incelendiğinde DA, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ve MagA'in yüzeyinde Pb<sup>2+</sup> ve Cu<sup>2+</sup> iyonlarının bağlanabileceği pürüzlü ve gözenekli bölgeler olduğu görülmektedir. Şekil 9.56'daki MagA'in yüzey görüntüsünde, daha geniş bir yüzey oluştuğu görülmektedir.

MagA üzerine Pb<sup>2+</sup> ve Cu<sup>2+</sup> adsorpsiyonu sonrasında yüzeydeki değişikliklerin incelenmesi amacıyla metal iyonu yüklü adsorbanın da SEM görüntüleri alınmış ve sırasıyla Şekil 9.57 ve Şekil 9.58'de verilmiştir.



Şekil 9.57. Cu<sup>2+</sup> yüklü MagA'e ait SEM görüntüsü

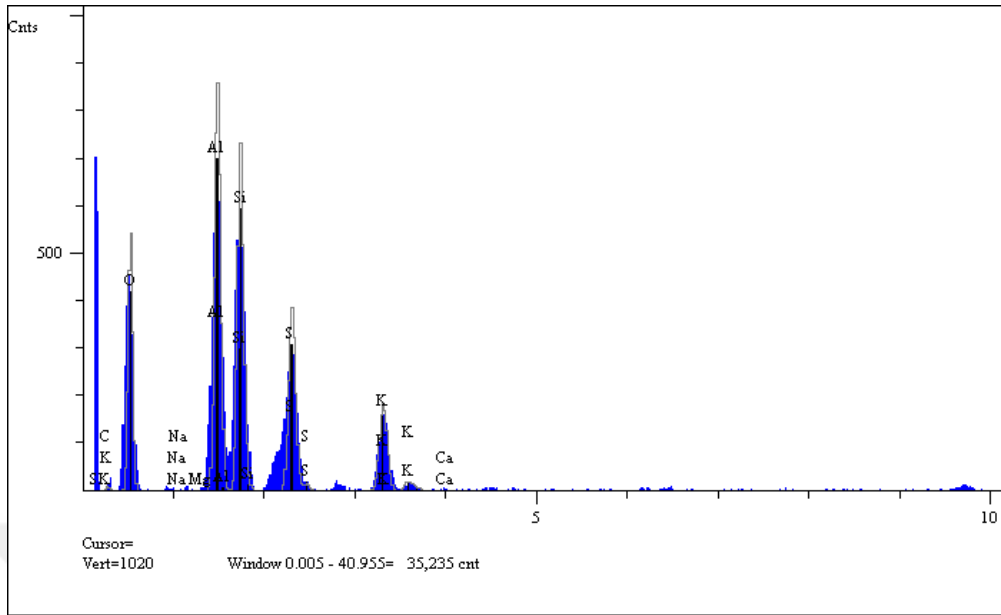


Şekil 9.58. Pb<sup>2+</sup> yüklü MagA'e ait SEM görüntüsü

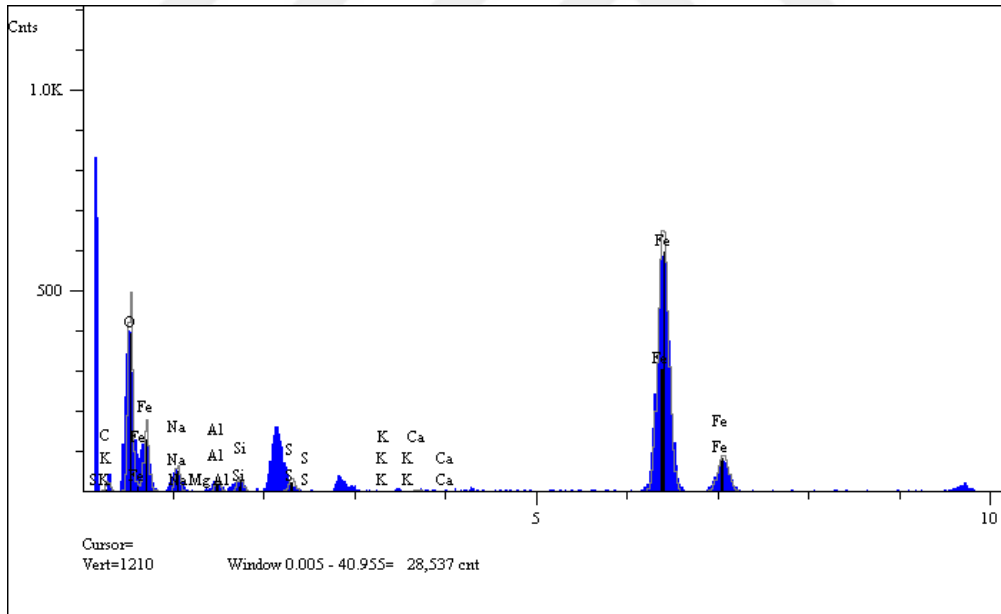
Her iki şekilde de, MagA'in bağlanma bölgelerinin büyük bir kısmının metal iyonlarıyla kaplandığı açıkça görülmektedir.

### 9.3.6. EDS analizi

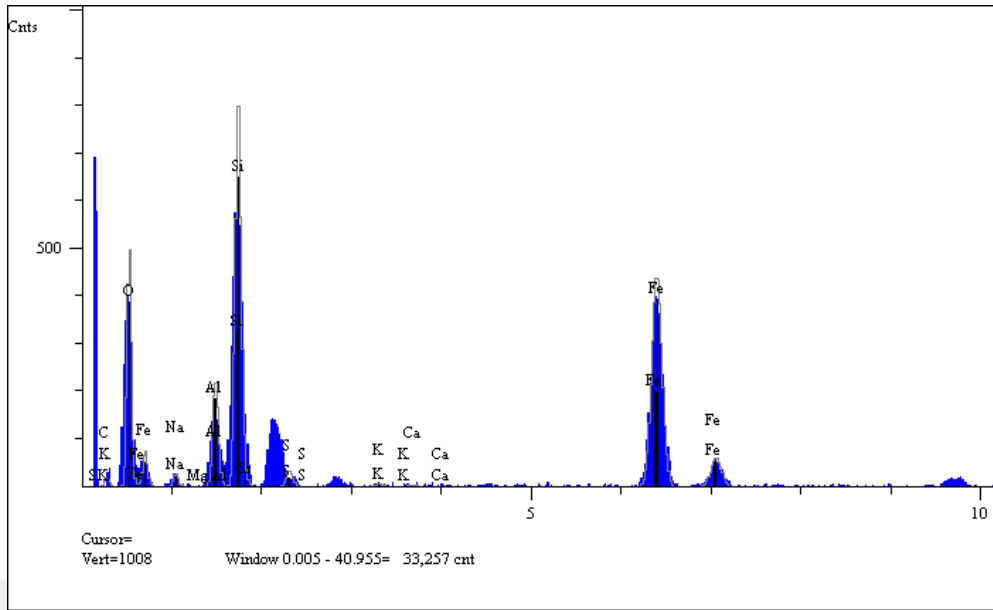
Şekil 9.59, Şekil 9.60 ve Şekil 9.61'de sırasıyla DA, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ve MagA'e ait EDS spektrumları verilmiştir. DA'e ait EDS spektrumunda, alünit yapısındaki başlıca Al ve Si pikleri yanında Na, K, Ca ve Mg'a ait pikler de görülmektedir. MagA'e ait spektrumda ise Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>'in yapıya katılmasının bir sonucu olarak bu temel piklere ilave olarak 6,5 ve 7,0 keV'de Fe pikleri ortaya çıkmıştır.



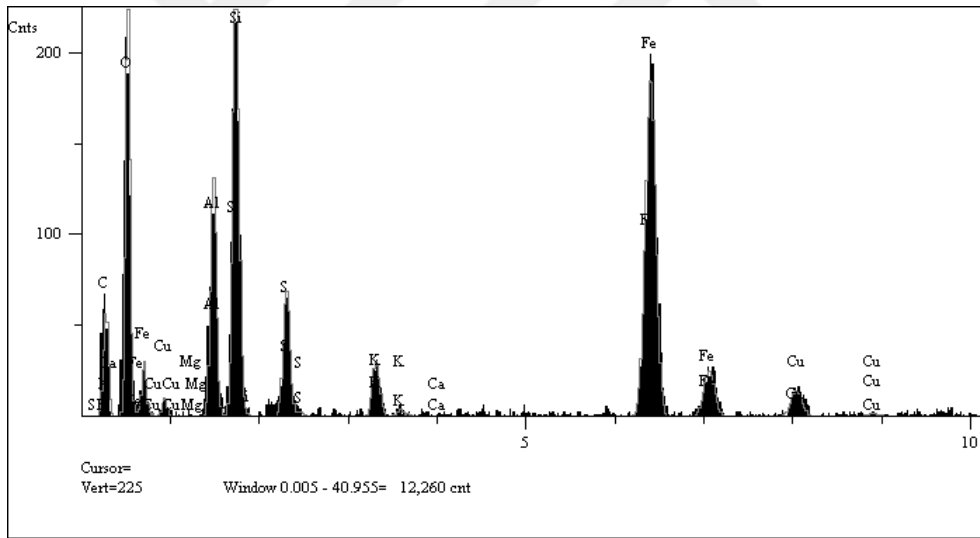
Şekil 9.59. DA'ye ait EDS spektrumu



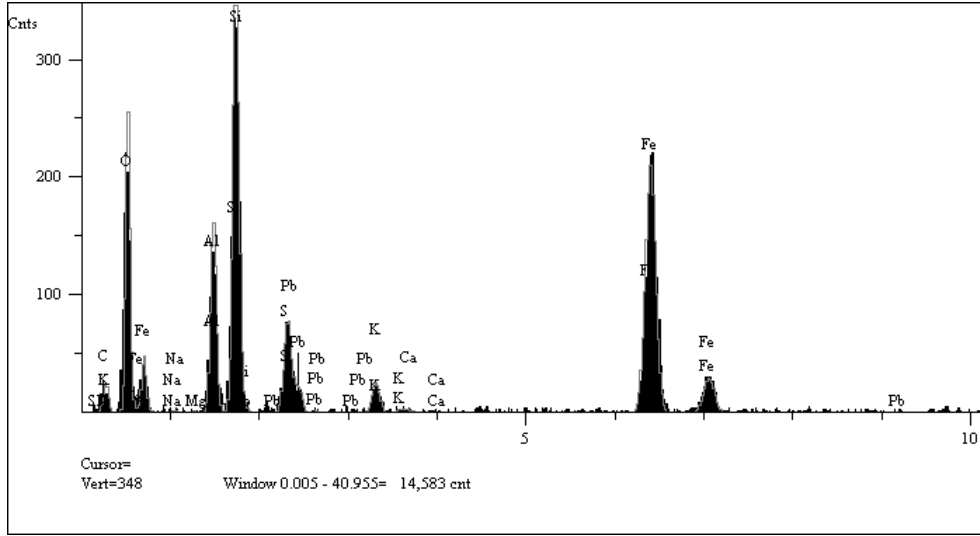
Şekil 9.60. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>'e ait EDS spektrumu



Şekil 9.61. MagA'ye ait EDS Spektumu



Şekil 9.62. Cu<sup>2+</sup> yüklü MagA'ye ait EDS Spektrumları



**Şekil 9.63.**  $Pb^{2+}$  yüklü MagA'ye ait EDS Spektrumları

MagA ile  $Cu^{2+}$  ve  $Pb^{2+}$  adsorpsiyonu sonrasında alınan EDS spektrumları ise Şekil 9.62 ve 9.63'te sunulmuştur. Şekiller incelendiğinde, adsorban yapısındaki temel pikler yanında, Şekil 9.62'de 0,9 ve 8,0 keV'da Cu, Şekil 9.63'te ise 2,5 keV'da Pb pikleri açıkça gözlenmektedir. Bu bulgular,  $Cu^{2+}$  ve  $Pb^{2+}$  iyonlarının MagA ile adsorpsiyonu için önemli bir kanıt niteliğindedir.



## 10. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada; doğal bir mineral olan alünite (DA) manyetik özellik kazandırılarak (MagA), sulu çözeltilerden  $Pb^{2+}$  ve  $Cu^{2+}$  gideriminde adsorban olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Bu amaçla, kesikli sistemde adsorpsiyona çözeltilerin başlangıç pH'ı, adsorban miktarı, sıcaklık, süre, başlangıç metal iyonu, iyonik şiddet ve yabancı iyon etkisi; sürekli sistemde ise adsorban miktarı ve akış hızı parametrelerinin etkisi araştırılmıştır. Ayrıca elde edilen MagA'nın desorpsiyonu ve gerçek atıksu ortamındaki kullanılabilirliği incelenmiştir. Kesikli sistem adsorpsiyon koşullarında her iki metal iyonu için de MagA'in doğal alünite göre daha etkin olduğu gözlenmiş ve çok daha az miktarda MagA kullanılarak adsorpsiyon süreci daha ekonomik hale getirilmiştir. Adsorpsiyonun herhangi bir pH ayarlamasına ihtiyaç duyulmadan gerçekleştirilebileceği tespit edilmiştir. Bu durum, MagA'in adsorpsiyon uygulamalarında kullanımı açısından önemli bir avantaj sağlamaktadır. MagA'in kesikli sistemdeki adsorpsiyon verimleri  $Pb^{2+}$  için % 98,14,  $Cu^{2+}$  için ise % 97,8 olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon süreci  $Pb^{2+}$  için 10 dk,  $Cu^{2+}$  için 5 dk gibi oldukça kısa sürelerde dengeye ulaşmıştır. Farklı sıcaklıklarda her iki metal iyonu için de adsorpsiyon verimlerinde kayda değer değişiklikler gözlenmemiş, her üç sıcaklıkta da adsorpsiyon çalışmalarının gerçekleştirilebileceği ortaya konmuştur. Sıcaklık seçiciliğinin olmaması da MagA'in adsorpsiyon uygulamalarında kullanılabilirliğinin bir başka avantajıdır.

MagA ile  $Pb^{2+}$  ve  $Cu^{2+}$  adsorpsiyonu Lagergren'in yalancı-birinci-dereceden, yalancı-ikinci-dereceden ve tanecik içi difüzyon kinetik modelleriyle incelenmiş olup, her iki metal iyonu için de verilerin yalancı-ikinci-dereceden kinetik modeli ile uyumlu oldukları belirlenmiştir. Ayrıca, adsorpsiyon denge verileri Langmuir, Freundlich ve D-R izoterm modelleriyle incelenmiş, Langmuir izoterm modelinin her iki metal iyonu için de en uygun model olduğu bulunmuştur. Bu modelden hesaplanan tek tabakalı maksimum adsorpsiyon kapasitesi  $Pb^{2+}$  için  $6,206 \times 10^{-4}$  mol  $g^{-1}$ ;  $Cu^{2+}$  için ise  $4,081 \times 10^{-4}$  mol  $g^{-1}$  olarak hesaplanmıştır. Adsorpsiyon sürecine iyonik şiddet etkisi incelendiğinde MagA'in  $Pb^{2+}$  ve  $Cu^{2+}$  adsorpsiyon kapasitesinde artan iyonik şiddetle çok az değişim olduğu görülmüştür. Gerçek atıksuların yüksek iyonik şiddete sahip olduğu dikkate alındığında, bu durum MagA'in önemli avantajlarından biri olarak düşünülmektedir.

MagA'in  $Pb^{2+}$  ve  $Cu^{2+}$  adsorpsiyon performansı sürekli akış sisteminde de araştırılmış,  $Pb^{2+}$  için % 98,35,  $Cu^{2+}$  için % 94,96 adsorpsiyon verimleri elde edilmiştir. Çeşitli desorpsiyon ajanları kullanılarak MagA'in desorpsiyon performansı araştırılmıştır. Ayrıca gerçek atıksu ortamında her iki metal iyonunun da yüksek adsorpsiyon verimine sahip olduğu bulunmuştur. Bu durum, atıksulardaki  $Pb^{2+}$  ve  $Cu^{2+}$  iyonlarının MagA ile yüksek verimle giderilebileceğini ortaya koymaktadır.

Sonuç olarak, ülkemizde bol miktarda bulunan ve doğal bir mineral olan alünit, manyetik özellik kazandırıldıktan sonra etkili bir adsorbana dönüştürülmüştür. MagA,  $Pb^{2+}$  ve  $Cu^{2+}$  iyonlarını içeren atıksuların arıtılmasında oldukça etkili, ekonomik, geniş bir sıcaklık aralığında kullanılabilen ve alternatif bir adsorban potansiyeli taşımaktadır. Adsorpsiyon ortamından basit bir miktarda yardımıyla ayrılabilmesi, süre ve enerji tasarrufu açısından büyük bir avantaj sağlamaktadır. Ayrıca, MagA ile  $Pb^{2+}$  ve  $Cu^{2+}$  adsorpsiyonuna yönelik elde edilen tüm verilerin, arıtma teknolojilerine yönelik geliştirilmesi hedeflenen doğal mineral temelli adsorbanlar için de önemli bir referans oluşturacağı düşünülmektedir.

## KAYNAKLAR DİZİNİ

- Abdellaoui, Y., Olguín, M. T., Abatal, M., Ali, B., Díaz Méndez, S. E., Santiago, A. A., 2017, Comparison of the divalent heavy metals (Pb, Cu and Cd) adsorption behavior by montmorillonite-KSF and their calcium- and sodium-forms, *Superlattices and Microstructures*, 127, 165-175.
- Abukhadra, M. R., Bakry, B. M., Adlii, A., Yakout, S. M., El-Zaidy, M. A., 2019, Facile conversion of kaolinite into clay nanotubes (KNTs) of enhanced adsorption properties for toxic heavy metals ( $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ , and  $Cr^{6+}$ ) from water, *Journal of Hazardous Materials*, 374, 296-308.
- Acharya, J., Sahu, J.N., Mohanty, C.R., Meikap, B.C., Removal of lead(II) from wastewater by activated carbon developed from Tamarind wood by zinc chloride activation, *Chemical Engineering Journal*, 149, 249-262.
- Adamson, A.W., Gast, A.P., 1997, *Physical Chemistry of Surfaces*, 6th edition, Wiley-Interscience, New York.
- Ahmed, M.J., Theydan, S.K., 2012, Equilibrium isotherms, kinetics and thermodynamics studies of phenolic compounds adsorption on palm-tree fruit stones. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 84, 39–45.
- Akar, S.T., Akar, T., Kaynak, Z., Anilan, B., Cabuk, A., Tabak, O., Demir, T.A., Gedikbey, T., 2009, Removal of copper(II) ions from synthetic solution and real wastewater by the combined action of dried *Trametes versicolor* cells and montmorillonite, *Hydrometallurgy*, 97, 98–104.
- Akar, T., Celik, S., Gorgulu Ari, A., Tunali Akar, S., 2013, Removal of  $Pb^{2+}$  ions from contaminated solutions by microbial composite: Combined action of a soilborne fungus *Mucor plumbeus* and alunite matrix, *Chemical Engineering Journal*, 215-216, 626–634.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Alberti, G., Amendola, V., Pesavento, M., Biesuz, R., 2012, Beyond the synthesis of novel solid phases: Review on modelling of sorption phenomena, *Coordination Chemistry Reviews*, 256, 28– 45.
- Allen, S.J., Mckay, G., Porter, J.F., 2004, Adsorption isotherm models for basic dye adsorption by peat in single and binary component systems, *Journal of Colloid and Interface Science*, 280, 322–333.
- Anonim, 2020, Mineraller hakkında veri tabanı, <https://www.mindat.org/min-2078.html>, erişim tarihi: 09.04.2020.
- Anonim, 2016, Adsorpsiyon izotermeleri, <https://cevre.erciyes.edu.tr/upload/LI6EPME6-adsorpsiyon-IzotermI.pdf>, erişim tarihi: 15.04.2020.
- Atalay, E., 2011, Bentonit-magnetit kompozitlerinin kurşun (II) ve bakır (II) adsorpsiyonunda kullanılması, Yüksek lisans tezi, Fen bilimleri enstitüsü, Yıldız teknik üniversitesi, 136 s.
- Awual, M.R., Ismael, M., Khaleque, M.A., Yaita, T., 2014, Ultra-trace copper(II) detection and removal from wastewater using novel meso-adsorbent, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20, 2332–2340.
- Aydoğan, O., Ersoy, H., Kocatepe, M., 1980, Türkiye Alüminyum Envanteri, M.T.A. Enstitüsü Yayınları, Ankara, 181, 95s.
- Belova, T. P., 2019, Adsorption of heavy metal ions ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{2+}$ ) from aqueous solutions by natural zeolite, *Heliyon*, 5, e02320.
- Berkem, A.R., Baykut, S., 1980, Fizikokimya, İstanbul Üniversitesi Yayınları, İstanbul.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Bozkurt, R., 1985, Mineral El Tanıma Kitabı, Eskişehir, 145s.
- Bhatnagar, A., Sillanpää, M., 2009, Applications of chitin- and chitosan- derivatives for the detoxification of water and wastewater — A short review, *Advances in Colloid and Interface Science*, 152, 26–38.
- Bhattacharyya, K.G., Gupta, S.S., 2008, Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review, *Advances in Colloid and Interface Science*, 140, 114–131.
- Boamah, P. O., Huang, H., Hua, M., Zhang, Q., Wu, J., Onumah, J., Sam-Amoah, L. K., 2015, Sorption of heavy metal ions onto carboxylate chitosan derivatives—A mini- review, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 116, 113–120.
- Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E., 1938, Adsorption of gases in multimolecular layers, *Journal of American Chemical Society*, 60, 309–316.
- Carolin, C. F., Kumar, P. S., Saravanan, A., Joshiba, G. J., Naushad, M., 2017, Efficient techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment: A review, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 5, 2782–2799.
- Chen, J., Hong, X., Zhao, Y., Xia, Y., Li, D., Zhang, Q., 2013, Preparation of flake-like polyaniline/montmorillonite nanocomposites and their application for removal of Cr(VI) ions in aqueous solution, *Journal of Materials Science*, 48, 7708–7717.
- Chisolm J.J.Jr., 1971, Lead poisoning. *Scientific American*, 224, 15–23.
- Christian, G.D., Feldman, F.J. 1970, *Atomic Absorption Spectrometry Applications*, JohnWiley and Sons Inc., New York.

**KAYNAKLAR DİZİN (devam)**

Çelik, S., 2018, Anyonik Hidrojel ile İmmobilize Edilmiş *Thamnidium elegans* Biyokütlesinin Kadmiyum ve Nikel Biyosorpsiyonu için Kullanımı, Doktora Tezi, Fen bilimleri Enstitüsü, Osmangazi Üniversitesi, 210 s.

Çiçek, A., 2006, Çevre Sağlığı, Anadolu Üniversitesi Açıköğretim Yayınları, 266 s.

Demim, S., Drouiche, N., Aouabed, A., Benayad, T., Dendene-Badache, O., Semsari, S., 2013, Cadmium and nickel: Assessment of the physiological effects and heavy metal removal using a response surface approach by *L. gibba*, Ecological Engineering, 61, 426–435.

Ding, Y., Shen, S.Z., Sun, H., Sun, K., Liu, F., 2014, Synthesis of L-glutathione-capped-ZnSe quantum dots for the sensitive and selective determination of copper ion in aqueous solutions, Sensors and Actuators B: Chemical, 203, 35–43.

Dubin, M., Radushkevich, L., 1947, Evaluation of microporous materials with a new isotherm, Doklady Akademii Nauk SSSR, 55, 331-334.

Duran, M., 1997, Su Arıtımında Temel İşlemler, TMMOB Çevre Mühendisleri Odası, 203s.

Eloussaief, M., Benzina, M., 2010, Efficiency of natural and acid-activated clays in the removal of Pb(II) from aqueous solutions, Journal of Hazardous Materials, 178, 753– 757.

Erdem, B., 2010, Heterohalkalı aromatik bileşiklerin doğal killere adsorpsiyonunun incelenmesi, Doktora Tezi, Fen bilimleri Enstitüsü, Anadolu Üniversitesi, 184 s.

Erdem, B., Özcan, A., Gök, Ö., Özcan, A.S., 2009, Immobilization of 2,2'-dipyridyl onto bentonite and its adsorption behavior of copper(II) ions, Journal of Hazardous Materials, 163, 418-426.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Ennigrou, D.J., Ali, M. B. S., Dhahbi, M., 2014, Copper and Zinc removal from aqueous solutions by polyacrylic acid assisted-ultrafiltration, *Desalination*, 343, 82–87.
- Etcı, Ö., Bektaş, N., Öncel, M. S., 2009, Single and binary adsorption of lead and cadmium ions from aqueous solution using the clay mineral beidellite, *Environmental Earth Sciences*, 61, 231–240.
- Febrianto, J., Kosasih, A.N., Sunarso, J., Ju, Y.H., Indraswati, N., Ismadji, S., 2009, Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies, *Journal of Hazardous Materials*, 162, 616-645.
- Filipič, M., 2012, Mechanisms of cadmium induced genomic instability. *Mutation Research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis*, 733, 69–77.
- Foo, K.Y., Hameed, B.H., 2010, Insights into the modeling of adsorption isotherm systems, *Chemical Engineering Journal*, 156, 2–10.
- Freundlich, H.M.F., 1906, Over the adsorption in solution, *The Journal of Physical Chemistry*, 57, 385–471.
- Futalan, C. M., Kan, C.-C., Dalida, M. L., Hsien, K.-J., Pascua, C., Wan, M.-W., 2011, Comparative and competitive adsorption of copper, lead, and nickel using chitosan immobilized on bentonite, *Carbohydrate Polymers*, 83, 528–536.
- Gedikbey, T., 1985, Alünit mineralinden alüminyum sülfat üretimi için optimum koşulların belirlenmesi, *Anadolu Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 2, 119– 127.
- Genç, S., 1989, Şaphane alünit cevherinin değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, 59s.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Guolin, B., Chuo, Y., Kai, Z., Jeffrey, S., 2009, Adsorptive removal of copper ions from aqueous solution using cross-linked magnetic chitosan beads, *Separation Science and Engineering*, 17, 960-966.
- Gupta, V.K., Suhas, 2009, Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review, *Journal of Environmental Management*, 90, 2313–2342.
- Gülensoy, H., 1968, Türk alünitlerinin termogravimetrik ve mikroklorimetrik metodlarla etüdü ve piroliz ürünlerinin suda ve sülfat asidindeki çözünürlüklerinin tespiti, M.T.A. Enstitüsü Yayınları, 71, 93-128.
- Gülensoy, H., 1971, Türkiye alünit cevherinin değerlendirme çalışmaları, Proje, Tübitak, MAG 122/A, 71s.
- Gülensoy, H. ve Şengil, İ.A., 1989a, Alünit cevheri oluşumu ve bulunuşu hakkında, *Kimya ve Sanayi Dergisi*, 31, 116-131, 157-158.
- Gülensoy, H. ve Şengil, İ.A., 1989b, Alünit cevherinin değerlendirilmesi hakkında, *Kimya ve Sanayi Dergisi*, 31, 67-83, 159-160.
- Hamidpour, M., Kalbasi, M., Afyuni, M., Shariatmadari, H., Holm, P. E., Hansen, H. C. B., 2010, Sorption hysteresis of Cd(II) and Pb(II) on natural zeolite and bentonite. *Journal of Hazardous Materials*, 181, 686–691.
- Hammond, P.B., 1977, Exposure of humans to lead, *Annual Review Pharmacology and Toxicology*, 17, 197–214.



**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Han, W., Fu, F., Cheng, Z., Tang, B., Wu, S., 2016, Studies on the optimum conditions using acid-washed zero-valent iron/aluminum mixtures in permeable reactive barriers for the removal of different heavy metal ions from wastewater, *Journal of Hazardous Materials*, 302, 437–446.
- Hendricks, S.B., 1937, The crystal structure of alunite and the jarosites, *American Mineralogist*, 22, 773–784.
- Ho, Y.S., McKay, G., 1998, A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents, *Process Safety and Environmental Protection*, 76, 332-340.
- Ho, Y.S., McKay, G., 1999, Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochemistry*, 34, 5, 451- 465.
- Hu, J., Chen, C., Zhu, X., Wang, X., 2009, Removal of chromium from aqueous solution by using oxidized multiwalled carbon nanotubes, *Journal Hazardous Materials*, 162, 1542–1550.
- Jaiswal, A., Banerjee, S., Mani, R., Chattopadhyaya, M. C., 2013, Synthesis, characterization and application of goethite mineral as an adsorbent, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1, 281–289.
- Jiang, K., Sun, T., Sun, L., Li, H., 2006, Adsorption characteristics of copper, lead, zinc and cadmium ions by tourmaline, *Journal of Environmental Sciences*, 18, 1221–1225.
- Johnson, F.M., 1998. The genetic effects of environmental lead, *Mutation Reseach/Review in Mutation Research*, 410, 123–140.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Kara, İ., 2012, Modifiye *S.albus* kullanarak sulu çözeltilerden Reaktif Kırmızısı 45 (RK45) boyarmaddesinin giderimi, Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, 124 s.
- Karagöz, R., 2015, Manyetik *Lactarius salmonicolor* biyokütlesi ile Reaktif Sarı 2 biyosorpsiyonunun istatistiksel tasarımı, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, 95 s.
- Kendüzler, E., 2003, Bazı eser elementlerin Ambersorb 572 ile zenginleştirilme şartlarının araştırılması ve alevli atomik absorpsiyon spektrometrik yöntemle tayini, Doktora tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 141 s.
- Kılınç Aksay E., Ünal A., Cöcen İ., Kaya E., Akar A., Alunit cevherinden potasyum ve alüminyum sülfat hammaddelerinin kazanımı, 5. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, c. 3, 13–14, 2004.
- Koedrith, P., Kim, H.L., Weon, J. II, Seo, Y.R., 2013, Toxicogenomic approaches for understanding molecular mechanisms of heavy metal mutagenicity and carcinogenicity, International Journal of Hygiene and Environmental Health, 216, 587– 598.
- Kocausta, G., Alunit cevherinin zenginleştirilmesi, Yüksek lisans tezi, Fen bilimleri enstitüsü, Hacettepe üniversitesi, 108s.
- Krystofova, O., Shestivska, V., Galiova, M., Novotny, K., Kaiser, J., Zehnalek, J., Babula, P., Opatrilova, R., Adam, V., Kizek, R., 2009, Sunflower plants as bioindicators of environmental pollution with lead (II) ions, Sensors, 9, 5040–5058.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Kul, A. R., Koyuncu, H., 2010, Adsorption of Pb(II) ions from aqueous solution by native and activated bentonite: Kinetic, equilibrium and thermodynamic study, *Journal of Hazardous Materials*, 179, 332–339.
- Kumari, S., Chauhan, G.S., 2014, New cellulose – lysine schiff –base-based sensor – adsorbent for mercury ions, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6, 5908–5917.
- Kundu, S., Gupta, A.K., 2006, Arsenic adsorption onto iron oxide-coated cement (IOCC): regression analysis of equilibrium data with several isotherm models and their optimization, *Chemical Engineering Journal*, 122, 93–106.
- Lagergren, S., 1898, Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, *Kungliga Svenska vetenskapsakademiens, Handlingar*, 24, 1–39.
- Langmuir, I., 1916, The constitution and fundamental properties of solids and liquids, *Journal of the American Chemical Society*, 38, (11), 2221–2295.
- Lee, J., Dhar, B., 2012, Bio-processing of solid wastes and secondary resources for metal extraction –A review, *Waste Management*, 32, 3–18.
- Limousin, G., Gaudet, J.P., Charlet L., Szenknect, S., Barthes, V., Krimissa, M., 2007, Sorption isotherms: a review on physical bases, modeling and measurement, *Applied Geochemistry*, 22, 249–275.
- Lin, Z., Zhang, Y., Chen, Y., Qian, H., 2012, Extraction and recycling utilization of metal ions ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  and  $\text{Ni}^{2+}$ ) with magnetic polymer beads, *Chemical Engineering Journal*, 200–202, 104–112.

**KAYNAKLAR DİZİNİ devam)**

- Liu, X., Xu, X., Dong, X., Park, J., 2020, Competitive Adsorption of Heavy Metal Ions from Aqueous Solutions onto Activated Carbon and Agricultural Waste Materials, *Polish Journal of Environmental Studies*, 29, 749-761.
- Mahvi, A.H, 2008, Application of agricultural fibers in pollution removal from aqueous solution, *International Journal of Environmental Science & Technology*, 5, 275–285.
- Marstiller, C.M., 1978, Aluminum oxide, encyclopedia of chemical technology, H.F.Mark, D.F. Othmer, C.G. Overberg, G.T. Seaborg (Eds.), A. Willey Interscience Publication, New York, 2, 218–244.
- Madu, P.C., Akpaiyo, G.D., Ikoku, I., 2011, Biosorption of Cr<sup>3+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, and Cd<sup>2+</sup> ions from aqueous solution using modified and unmodified millet chaff, *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 3, 467–477.
- Malar, S., Sahi, S.V., Favas, P.J.C., Venkatachalam, P., 2014, Mercury heavy-metal-induced physiochemical changes and genotoxic alterations in water hyacinths [*Eichhornia crassipes (Mart.)*], *Environmental Science and Pollution Research*, 22, 4597–4608.
- Mavrodineanu, R., Boiteux, H., 1965, Flame spectroscopy, Wiley, New York, 729 p.
- Merrikhpour, H., Jalali, M., 2012, Waste calcite sludge as an adsorbent for the removal of cadmium, copper, lead, and zinc from aqueous solutions, *Clean Technologies and Environmental Policy*, 14, 845–855.
- Miretzky, P., Cirelli, A.F., 2009, Hg(II) removal from water by chitosan and chitosan derivatives: a review, *Journal of Hazardous Materials*, 167, 10–23.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Miretzky, P., Cirelli, A.F., 2010, Cr(VI) and Cr(III) removal from aqueous solution by raw and modified lignocellulosic materials: a review, *Journal of Hazardous Materials*, 180, 1–19.
- Mishra, S.P., 2018, Adsorption-desorption of heavy metal ions, *Current Science Association*, 107, 601-612.
- Mobasherpour, I., Salahi, E., Ebrahimi, M., 2012, Removal of divalent nickel cations from aqueous solution by multi-walled carbon nano tubes: equilibrium and kinetic processes, *Research on Chemical Intermediates*, 38, 2205–2222.
- Mohan, D., Sarswat, A., Singh, V.K., Franco, M.A., Pittman Jr, C.U., 2011, Development of magnetic activated carbon from almond shells for trinitrophenol removal from water, *Chemical Engineering Journal*, 172, 1111– 1125.
- Mortimer, R.G., 2004, *Fizikokimya II.*, Palme yayıncılık, Ankara, 499-1014.
- Nakahira, A., Nishida, S., Fukunishi, K., 2006, Synthesis of magnetic activated carbons for removal of environmental endocrine disrupter using magnetic vector, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 114, 135–137.
- Ngah, W. S., Endud, C. S., Mayanar, R., 2002, Removal of copper(II) ions from aqueous solution onto chitosan and cross-linked chitosan beads, *Reactive and Functional Polymers*, 50 (5), 181-190.
- Nuhoglu, Y., Malkoç, E., Gürses, A., Canpolat, N., 2002, The removal of Cu(II) from aqueous solutions by *Ulothrix zonata*, *Bioresource Technology*, 85, 331–333.
- Obayomi, K. S., Auta, M., 2019, Development of microporous activated Aoloji clay for adsorption of lead (II) ions from aqueous solution, *Heliyon*, 5, e02799.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Oliveira, L. C. A., Rios, R. V. R. A., Fabris, J. D., Garg, V., Sapag, K., Lago, R. M., 2002, Activated carbon/ iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water, *Carbon*, 40, 2177–2183.
- Öncü, E.M., 2006, Killer üzerine çok halkalı organik bileşiklerin adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Anadolu Üniversitesi, 93 s.
- Pabst, A., 1947, Some computations on svanbergite, woodhouseite and alunite, *American Mineralogist*, 32, 16-30.
- Padmanabham, M., 1983, Comparative study of the adsorption-desorption behaviour of copper(II), zinc(II), cobalt(II) and lead(II) at the goethite solution interface, *Australian Journal of Soil Research*, 21, 515.
- Pala, A., 2006, Doğal zeolitlerin atıksuda kurşun gideriminde kullanılması, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Selçuk Üniversitesi, 85 s.
- Parham, H., Zargar, B., Shiralipour, R., 2012, Fast and efficient removal of mercury from water samples using magnetic iron oxide nanoparticles modified with 2-mercaptobenzothiazole, *Journal of Hazardous Materials*, 205–206, 94–100.
- Peligo, F.R., Pavlovic, I., Rojas, R., Barriga, C., 2016, Removal of heavy metals from simulated wastewater by in situ formation of layered double hydroxides, *Chemical Engineering Journal*, 306, 1035–1040.
- Petcu, C., Purcar, V., Radu, A.L., Ianchis, R., Elvira, A., Sarbu, A., Ion-Ebrasu, D., Miron, A.R., Modrojan, C., Ciobotaru, A.I., 2015, Removal of zinc ions from model wastewater system using bicopolymer membranes with fumed silica, *Journal of Water Process Engineering*, 8, 1–10.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Pillai, S.S., Deepa, B., Abraham, E., Girija, N., Geetha, P., Jacob, L., Koshy, M., 2013, Biosorption of Cd(II) from aqueous solution using xanthated nano banana cellulose: equilibrium and kinetic studies, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 98, 352–360.
- Prasad, M., Xu, H., Saxena, S., 2008, Multi-component sorption of Pb(II), Cu(II) and Zn(II) onto low-cost mineral adsorbent, *Journal of Hazardous Materials*, 154, 221–229.
- Qin, F., Wen, B., Shan, X.-Q., Xie, Y.-N., Liu, T., Zhang, S.-Z., Khan, S. U., 2006, Mechanisms of competitive adsorption of Pb, Cu, and Cd on peat, *Environmental Pollution*, 144, 669–680.
- Raval, N.P., Shah, P.U., Shah, N.K., 2016, Adsorptive removal of nickel(II) ions from aqueous environment: a review, *Journal of Environmental Management*, 179, 1–20.
- Ronda, A., Martín-Lara, M. A., Dionisio, E., Blázquez, G., Calero, M., 2013, Effect of lead in biosorption of copper by almond shell, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 44, 466–473.
- Sarıkaya, Y., 2000, *Fizikokimya*, Gazi Büro Kitabevi, Ankara, Türkiye.
- Sari, A., Tuzen, M., Citak, D., 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.
- Sdiri, A., Khairy, M., Bouaziz, S., El-Safty, S., 2016, A natural clayey adsorbent for selective removal of lead from aqueous solutions, *Applied Clay Science*, 126, 89–97.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Singer, S.S., Shin, B., 1963, Industrial ceramics, Chapman and Hall Ltd., London, 1455p.
- Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A., 1998, Enstrümental Analiz İlkeleri, Ankara: Bilim Yayıncılık.
- Slavin, M., Slavin, W., 1978, Atomic absorption spectroscopy, Wiley, New York, 193 s
- Solmaz, K., Abdülkarim, K., Adil, D., Yuda, Y., 2000, Batch removal of copper(II) and zinc(II) from aqueous solutions with low-rank Turkish coals, Separation and Purification Technology, 18 (3), 177-184.
- Srivastava, N.K., Majumder, C.B., 2008, Novel biofiltration methods for the treatment of heavy metals from industrial wastewater, Journal of Hazardous Materials, 151, 1-8.
- Sternberg, S. P., Dorn, R.W., 2002, Cadmium removal using Cladophora in batch, semi-batch and flow reactors, Bioresource Technology, 81, 249-255.
- Sun, S., Yang, J., Li, Y., Wang, K., Li, X., 2014. Optimizing adsorption of Pb(II) by modified litchi pericarp using the response surface methodology, Ecotoxicology and Environmental Safety, 108, 29-35.
- Şahin, E.N., 2007, Alünit minerali kullanılarak sulu çözeltilerden Pb(II) iyonlarının adsorpsiyon yöntemiyle uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 86s.
- Tang, W.W., Zeng, G.M., Gong, J.L., Liang, J., Xu, P., Zhang, C., Huang, B. B., 2014, Impact of humic/fulvic acid on the removal of heavy metals from aqueous solutions using nanomaterials: a review, Science of the Total Environment, 468-469, 1014-1027.



**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Tang, Q., Tang, X., Li, Z., Chen, Y., Kou, N., Sun, Z., 2009, Adsorption and desorption behaviour of Pb(II) on a natural kaolin: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 84, 1371–1380.
- Tunalı, S., 1999, Saphane bölgesi alünitlerinin kimyasal analizi ve ürünlerin özelliklerinin belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 60-61s.
- Tunalı Akar, S., Uysal, R., 2010, Untreated clay with high adsorption capacity for effective removal of C.I. Acid Red 88 from aqueous solutions: Batch and dynamic flow mode studies, *Chemical Engineering Journal*, 162, 591-598.
- Trakulsujaritchok, T., Noiphom, N., Tangtreamjitmun, N., Saeeng, R., 2011, Adsorptive features of poly(glycidyl methacrylate-co-hydroxyethyl methacrylate): effect of porogen formulation on heavy metal ion adsorption, *Journal of Materials Science*, 46, 5350–5362.
- Vaiopoulou, E., Gikas, P., 2012, Effects of chromium on activated sludge and on the performance of wastewater treatment plants: a review, *Water Research*, 46, 549–570.
- Vijayaraghavan, K., Padmesh, T.V.N., Palanivelu, K., Velan, M., 2006, Biosorption of nickel(II) ions onto *Sargassum wightii*: application of two-parameter and three parameter isotherm models, *Journal of Hazardous Materials*, 133, 304–308.
- Volesky, B., 1990, Removal and recovery of heavy metals by biosorption, *Biosorption of Heavy Metals*. CRC Press, Boca Raton, FL, pp. 3–43.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Wang, R., Bradley, W. F., Steinfink, H., 1965, The crystal structure of alunite, *Acta Crystallographica*, 18, 249-252.
- Weber, W.J., Morris, J.C., Sanit, J., 1963, Kinetics of adsorption on carbon from solutions, *Journal of the Sanitary Engineering Division, American Society of Civil Engineers*, 89, 31–60.
- Webber, T.W., Chakkravorti, R.K., 1974, Pore and solid diffusion models for fixed-bed adsorbers, *AIChE Journal*, 20, 228–238.
- Windham-Myers, L., Fleck, J.A., Ackerman, J.T., Marvin-DiPasquale, M., Stricker, C.A., Heim, W.A., Bachand, P.A.M., Eagles-Smith, C.A., Gill, G., Stephenson, M., Alpers, C.N., 2014, Mercury cycling in agricultural and managed wetlands: a synthesis of methylmercury production, hydrologic export, and bioaccumulation from an integrated field study, *The Science of the Total Environment*, 484, 221–231.
- Yagub, M.T., Sen, T.K., Afroze, S., Ang, H.M., 2014, Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review, *Advances in Colloid and Interface Science*, 209, 172–184.
- Yang, S., Li, J., Shao, D., Hu, J., Wang, X., 2009, Adsorption of Ni(II) on oxidized multiwalled carbon nanotubes: effect of contact time, pH, foreign ions and PAA, *Journal of Hazardous Materials*, 166, 109–116.
- Yavuz, Ö., Altunkaynak, Y., Güzel, F., 2003, Removal of copper, nickel, cobalt and manganese from aqueous solution by kaolinite, *Water Research*, 37, 948–952.
- Yeşil, E., 2007, Alünit cevherinin ICP-OES çalışması, Yüksek lisans tezi, Dumlupınar üniversitesi, 63s.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Yıldız, A., Genç, A., Bektaş. S., 1997, Enstrümantal Analiz Yöntemleri, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara, 506 s.
- Zeldowitsch, J., 1934, Adsorption site energy distribution, Acta Physico-Chimica Sinica, URSS 1, 961–973.
- Zhou, Y.T., Branford-White, C., Nie, H.L., Zhu, L.M., 2009, Removal of Cu<sup>2+</sup> from aqueous solution by chitosan-coated magnetic nanoparticles modified with  $\alpha$ -ketoglutaric acid, Journal of Colloid and Interface Science, 330, 29–37.
- Zhou, F., Cheng, Y., Gan, L., Chen, Z., Megharaj, M., Naidu, R., 2014, *Burkholderia vietnamiensis* C09V as the functional biomaterial used to remove crystal violet and Cu(II), Ecotoxicology and Environmental Safety, 105, 1–6.
- Zouboulis, A. I., Loukidou, M. X., Matis, K. A., 2004, Biosorption of toxic metals from aqueous solutions by bacteria strains isolated from metal-polluted soils, Process Biochemistry, 39, 909-916.

## ÖZGEÇMİŞ

1981 Eskişehir doğumlu olan Yasemin BALK, ilk, orta öğretimini Eskişehir’de tamamlamıştır. 1997 yılında Eskişehir Cumhuriyet Lisesinden mezun olmuştur. Balıkesir Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümündeki lisans eğitimini 2002 yılında tamamlayan Yasemin BALK, 2004 yılında Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Analitikimya Bilim Dalında Yüksek Lisans programını başarıyla tamamlamıştır. Yine aynı Enstitünün Kimya Anabilim Dalı, Analitikkimya Bilim Dalında doktora eğitimine 2010 yılında başlamıştır. Çalışma konuları arasında, adsorban tasarımı, geliştirilmesi karakterizasyonu ve atıksuların adsorpsiyon yöntemiyle arıtımı yer almaktadır. Konu ile ilgili SCI tarafından taranan dergide basılmış 6 adet makalesi ile ulusal ve uluslararası bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitaplarında basılan 20 adet poster bildirisi bulunmaktadır. Ayrıca 2 adet bilimsel araştırma projesinde yardımcı personel olarak görev yapmıştır.